



**Álvaro Filipe Monteiro  
Oliveira**      **Estudo dos depósitos lutíticos da orla ocidental –  
Matérias-primas minerais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT (e FSE) no  
âmbito do POCI 2010 – Medida IV.3.  
SFRH / BD / 19708 / 2004



À Rita e ao Afonso que me complementam...



## **o júri**

Presidente

Reitor da Universidade de Aveiro

## **Vogais**

**Prof. Doutor Mário Rui Machado Leite**

Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha**

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor José António Ganilho Lopes Velho**

Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Maria Isabel Prudêncio**

Investigadora principal com agregação do Instituto Tecnológico e Nuclear

**Prof. Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroado**

Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Tomar

**Prof. Doutor Pedro Alexandre Morgado Dinis**

Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Prof. Doutora Maria do Rosário Mascarenhas Almeida Azevedo**

Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

**Doutor João Manuel Farinha Ramos**

Investigador Auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia



## **agradecimentos**

Ao Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha agradeço a orientação científica, as sugestões, a troca de impressões, o acompanhamento, a sua disponibilidade e o incentivo. Agradeço, também, todos os meios que me disponibilizou, nomeadamente os diferentes laboratórios da Universidade de Aveiro.

Ao Doutor Farinha Ramos agradeço a sua orientação, sugestões e esclarecimentos prestados em todas as fases deste trabalho. O seu contributo foi, de igual modo, preponderante na realização deste estudo. Os seus ensinamentos nos diferentes temas abordados e a leitura crítica, paciente e minuciosa deste trabalho foram uma mais-valia determinante para a sua conclusão.

Ao meu sempre amigo Dr. José Grade, agradeço a transmissão dos conhecimentos nesta área das ciências. Agradeço igualmente a proposta do tema apresentado neste trabalho, assim como o apoio, a orientação e a sua total disponibilidade no esclarecimento de dúvidas, as sugestões e a leitura crítica e cuidada deste trabalho.

Ao Professor Doutor Eng. Mário Machado Leite, Vogal do Conselho Directivo do LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia), e por inerência director do Laboratório de Geologia e Minas e Interlocutor da Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral (Laboratório de S. Mamede), estou grato pelo contínuo incentivo e disponibilização de todos os meios laboratoriais e infra-estruturas da Instituição, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Maria do Rosário Azevedo agradeço as facilidades concedidas ao Laboratório Central da Universidade de Aveiro para a realização nas análises dos isótopos Rb/Sr e Sm-/Nd. Agradeço, igualmente, a sua total disponibilidade no auxílio da interpretação dos resultados e na leitura construtiva do respectivo capítulo.

À Doutora Zélia Pereira e à Gilda Lopes o meu eterno agradecimento na concepção, montagem e execução da parte gráfica desta dissertação e, ainda, da leitura cuidada do documento. Agradeço também a sua amizade constante, incentivo e apoio.

À Eng.<sup>a</sup> Maria Eugénia Moreira e ao Eng.<sup>o</sup> Rogério Calvo agradeço o empenho na realização das análises por Fluorescência de raios X, a disponibilização de bibliografia e esclarecimentos vários sobre a metodologia utilizada.



À falecida Dr<sup>a</sup>. Maria José do Canto Machado e ao Dr. Rui Santos, agradeço a disponibilidade e empenho na execução dos ensaios por ICP-MS.

À D. Helena Coelho, Sr. António Selores, Sr. Belmiro Alberto e Sr. Mário Monteiro agradeço a amizade e disponibilidade sempre demonstradas na realização dos ensaios tecnológicos.

À Eng. Fernanda Guimarães agradeço o empenhamento e total disponibilidade na realização do trabalho.

Ao Sr. Carlos Alberto Fernandes os meus agradecimentos pela sua amizade, e pelo empenho e zelo postos na execução de muitas figuras e gráficos apresentados neste trabalho.

A D. Eva Gomes agradeço a sua disponibilidade e paciência dispensadas aquando das minhas passagens na biblioteca do LNEG, para a pesquisa e recolha de muita da bibliografia consultada.

Aos meus colegas e amigos Joana Cavalheiro, Paulo Bravo, Jorge Ferreira e Rui Santos, meus amigos constantes nas pausas para café, um obrigado especial pela paciência e compreensão.

Ao Dr. Casal Moura e à Eng.<sup>a</sup> Cristina Carvalho agradeço o companheirismo e amizade, incentivo, ajuda e sugestões.

Aos meus amigos Miguel, Aurora, Alexandre, Dulce agradeço a sua amizade e constante incentivo.

À Rita agradeço o seu constante incentivo, apoio, paciência e compreensão, principalmente, nos momentos menos bons, ficando credora da minha particular atenção.

Aos meus Pais ficarei sempre devedor pela dedicação com que me acompanharam nas diversas etapas na minha vida.

Agradeço ainda a todos aqueles que de uma forma desinteressada, participaram e possibilitaram a realização deste trabalho.



**palavras-chave**

Mineralogia, Geoquímica, Elementos menores, Terras Raras, Proveniência, Coluna Tipológica, Argila Especial.

**resumo**

Neste trabalho foram efectuados estudos de natureza químico – mineralógica e tecnológica em quatro depósitos sedimentares: Vale Grande, Aguada de Cima, Anadia e Monsarros. Estes estudo permitiram o estabelecimento da coluna tipológica em cada um dos depósitos.

No jazigo de Aguada evidencia-se a existência de dois níveis argilosos: a unidade “Barro Negro” de natureza ilito-quartzo-caulinítica (argilas especiais) e a unidade “Argilas de Boialvo” com composição quartzo – ilite – caulinite (argilas comuns).

Nos jazigos de Anadia e Monsarros o enchimento argiloso é constituído por argilas compatíveis com as da unidade “Argilas de Boialvo” do jazigo de Aguada, não existindo evidências de deposição de argilas de natureza da unidade “Barro Negro”.

Em complemento, foram realizados estudos químicos (elementos menores e Terras Raras) nos diferentes depósitos lutíticos para inferir a importância dos minerais acessórios e argilosos na sua distribuição, de modo a poder determinar-se a sua proveniência.

Neste trabalho foi também realizado um estudo de pormenor, de natureza mineralógica (DRX) e química (maiores, menores e Terras Raras), das possíveis rochas-fonte.

Perante os resultados obtidos através do estudo mineralógico, químico (elementos maiores, menores e Terras Raras) e, ainda, dos estudos isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd, pode inferir-se que o Complexo Xisto-Grauváquico foi a formação geológica que mais material forneceu para a formação dos sedimentos argilosos que ocorrem nas áreas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.

Por último, apresenta-se uma definição para o conceito de argila especial cerâmica, utilizado na gama alta da indústria cerâmica, tendo em consideração o padrão químico, mineralógico e tecnológico.



**keywords**

Mineralogy, Geochemistry, trace elements, Rare Earth elements, provenance, typological column, special clays.

**abstract**

Several chemical – mineralogical and technological studies were carried out on samples from four sedimentary deposits, Vale Grande, Aguada de Cima, Anadia and Monsarros. These studies allowed the establishment of a typological column for each deposit. In Aguada's deposit occurs two clay units: the unit "Barro Negro", showing an illite-quartz-kaolinite nature (special clays) and the unit "Boialvo Clays" having a quartz-illite-kaolinite composition (common clays).

In Monsarros and Anadia's deposits, the occurring clays are similar to "Boialvo Clays" units from Aguada, showing no evidences of deposition of the unit "Barro Negro".

In addition, chemical studies (trace elements, Rare Earth elements) of different lutitic deposits were also performed to infer the significance of accessory and dominant clays' minerals on its distribution, in order to assess the provenance of these materials.

It was also carried out a detailed research of the probable source-rocks in terms of its mineralogical (XRD) and chemical nature (major, trace and Rare Earth elements).

Facing the obtained results and their incorporation in the mineralogical and chemical research (major, trace and Rare Earth elements), together with the Rb-Sr and the Sm-Nd isotopic studies, one can conclude that the Schist-metagraywacke Complex was the geological formation that most contributed to the constitution of the clay sediments occurring in Vale Grande, Aguada de Cima, Anadia and Monsarros.

Finally, a ceramic special clay definition, as used for high-standard ceramic industry, is proposed based on its chemical, mineralogical and technological patterns.



## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 Introdução e Objectivos</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 Enquadramento Geográfico e Geológico</b>	<b>5</b>
2.1 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO	5
2.2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	6
2.2.1 Evolução geodinâmica do Maciço Hespérico	7
2.2.2 Enquadramento geológico da área estudada	9
2.2.3 Enquadramento de pormenor da área em estudo	15
2.2.3.1 Área de Vale Grande	16
2.2.3.2 Sub - bacia de Aguada	17
2.2.3.3 Barreiros de Candeeira - Boialvo - Bustelo	18
2.2.3.4 Sub - bacia de Anadia	22
<b>CAPÍTULO 3 Metodologias</b>	<b>25</b>
3.1 GRANULOMETRIA	25
3.2 MINERALOGIA	26
3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	31
3.4 ICPMS (“INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY)	34
3.5 ISÓTOPOS Rb-Sr E Sm/Nd	34
3.6 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E PONDERAL	35
3.7 DILATOMETRIA	37
3.8 ENSAIOS CERÂMICOS	38
3.8.1 Conformação	38
3.8.2 Resistência mecânica à flexão	38
3.8.3 Cozedura	39
3.8.4 Absorção de água	39
3.8.5 Retracção linear: verde-seco, seco-cozido e total	40
3.8.6 Limites de consistência e índice de plasticidade	41
3.8.7 Determinação do pH	43
3.8.8 Grau de brancura	43
<b>CAPÍTULO 4 Caracterização mineralógica, química, textural e tecnológica</b>	<b>47</b>
4.1 VALE GRANDE	47
4.1.1 Composição mineralógica	47
4.1.2 Composição química	51
4.1.3 Textura	51
4.1.4 Análise térmica diferencial e ponderal	55
4.1.5 Tecnologia	55
4.1.5.1 Amostras em cru	55
4.1.5.1.1 Limites de consistência e índice de plasticidade	55
4.1.5.1.2 Resistência mecânica à flexão e retracção linear e grau de brancura	60
4.1.5.2 Características das argilas após tratamento térmico	60
4.1.5.2.1 Amostras cozidas a 950 °C, 1000 °C e 1100 °C	60
4.1.5.2.2 Dilatometria	62
4.2 SUB-BACIA DE AGUADA	63
4.2.1 Mineralogia	63

4.2.2	Química	63
4.2.3	Textura	67
4.2.4	Análise térmica diferencial e ponderal	67
4.2.5	Tecnologia	72
4.2.5.1	Amostras em cru	72
4.2.5.1.1	Limites de consistência e índice de plasticidade	72
4.2.5.1.2	Resistência mecânica à flexão	74
4.2.5.2	Características das argilas após tratamento térmico	74
4.2.5.2.1	Amostras cozidas a 950 °C	74
4.3	SUB-BACIA ANADIA	74
4.3.1	Mineralogia	74
4.3.2	Química	80
4.3.3	Textura	80
4.3.4	Análise térmica diferencial e ponderal	86
4.3.5	Tecnologia	87
4.3.5.1	Amostras em cru	87
4.3.5.1.1	Limites de consistência e índice de plasticidade	87
4.3.5.1.2	Resistência mecânica à flexão e retração linear e grau de brancura	87
4.3.5.2	Características das argilas após tratamento térmico	89
4.3.5.2.1	Amostras cozidas a 1000 °C, 1050 °C e 1200 °C	89
4.3.5.2.2	Dilatometria	91
4.4	SUB-BACIA DE MONSARROS	96
4.4.1	Mineralogia	96
4.4.2	Química	100
4.4.3	Textura	100
4.4.4	Análise térmica diferencial e ponderal	105
4.4.5	Tecnologia	110
4.4.5.1	Amostras em cru	110
4.4.5.1.1	Limites de consistência e índice de plasticidade	110
4.4.5.1.2	Resistência mecânica à flexão e retração linear e Grau de Brancura	114
4.4.5.2	Características das argilas após tratamento térmico	115
4.4.5.2.1	Amostras cozidas a 950 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C	115
4.4.5.2.2	Dilatometria	120
4.5	SÍNTESE DOS RESULTADOS - COMPARAÇÃO ENTRE OS JAZIGOS	120
4.5.1	Química	120
4.5.2	Mineralogia	125
4.5.3	Textura	125
4.5.4	Tecnologia	127
4.5.4.1	Índice de plasticidade	127
4.5.4.2	Resistência mecânica à flexão em cru	134
4.5.4.3	Resistência mecânica à flexão após secagem e cozadura	135
<b>CAPÍTULO 5 Caracterização Química (elementos maiores e menores e terras raras)</b>		<b>147</b>
5.1	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	147
5.2	DISCUSSÃO	174
5.2.1	Caracterização química e mineralógica das prováveis rocha-mãe dos sedimentos	174
5.2.1.1	Mineralogia	175
5.2.1.2	Composição química	176
5.2.1.2.1	Elementos maiores	176
5.2.1.2.2	Elementos menores	177
5.2.2	Condições de alteração	190
5.2.3	Calibração sedimentar	195
5.2.4	Estudo de proveniência	196
5.2.5	Método Rb-Sm e Sm-Nd em rocha total	201
5.2.5.1	O método Rb-Sr	201

5.2.5.2 O método Sm-Nd	206
5.2.5.3 Resultados obtidos	209
<b>CAPÍTULO 6 A Coluna Tipológica</b>	<b>215</b>
6.1 COLUNAS TIPOLOGICAS - CLASSIFICAÇÃO	216
6.1.1 A coluna tipológica na região de Aguada	217
6.1.2 A coluna tipológica na região de Vale Grande	217
6.1.3 A coluna tipológica nas regiões de Anadia e Monsarros	217
<b>CAPÍTULO 7 Conceito de Argilas Especiais Cerâmicas</b>	<b>221</b>
<b>CAPÍTULO 8 Conclusões</b>	<b>223</b>
8.1 TRABALHOS FUTURAS	231
Bibliografia	233
Anexos	247

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Localização da área estudada (Cartas topográficas do IGEoE, à escala 1:25000 , nº 197, 208 e 219).	5
<b>Figura 2.2.</b> Zonalidade do Maciço Hespérico segundo Quesada (1991 e 1992), e posição das frentes dos mantos alpinos na Península Ibérica. As iniciais CO, O, B, M, significa respectivamente, maciços do Cabo Ortegal, Ordenes, Bragança e Morais (retirado e modificado de Teixeira, 2000).	6
<b>Figura 2.3.</b> Evolução geodinâmica do NW Peninsular (Dias e Ribeiro, 1995). A- Câmbrico, B-Silúrico superior/Devónico Inferior, C-Devónico Médio/Superior, D-Carbónico Superior; 1 - Soco Precâmbrico, 2 - Crusta Oceânica, 3 - Manto Superior.	7
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de Casagrande com os campos reveladores das distintas propriedades plásticas das argilas (Gomes, 2002).	41
<b>Figura 3.2.</b> Sistema L*, a*e b* do colorímetro.	42
<b>Figura 4.1.</b> Variação da composição mineralógica da amostra global e fracção < 2 micra ao longo da sondagem 4.	49
<b>Figura 4.2.</b> Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites de Vale Grande. De acordo com Esquevin (1969): A- biotite; B- biotite+muscovite; C – fengite e D - moscovite.	48
<b>Figura 4.3.</b> Variação da composição química ao longo da sondagem 4.	52
<b>Figura 4.4.</b> Diagrama de Shepard (1954).	53
<b>Figura 4.5.</b> Curvas granulométricas cumulativas das amostras de Vale Grande.	53
<b>Figura 4.6.</b> Diagrama de Winkler das argilas de Vale Grande. 1 - tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 - telha; 4 - tijoleira.	53
<b>Figura 4.7.</b> Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 4.	54
<b>Figura 4.8.</b> Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos composicionais das argilas em estudo. A - Amostra 8293NM; B - Amostra 8296NM; C - Amostra 8302NM; D - Amostra 8303NM.	56
<b>Figura 4.9.</b> Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini (1969) para as amostras de argilas de Vale Grande.	60
<b>Figura 4.10.</b> Variações das propriedades cerâmicas após cozedura em amostras seleccionadas da área de Vale Grande.	62
<b>Figura 4.10a.</b> Curvas termodilatométricas das amostras 8296NM, 8302NM e 8303NM, representativas do comportamento dilatométrico das amostras de Vale Grande.	63
<b>Figura 4.11.</b> Diagrama de Shepard (1954).	66
<b>Figura 4.12.</b> Curvas granulométricas cumulativas das amostras de Aguada.	66
<b>Figura 4.13.</b> Diagrama de Winkler das argilas de Aguada. 1 – tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 – telha; 4 - tijoleira.	66
<b>Figura 4.14.</b> Diagrama de ATD/ATG dos principais géneros composicionais das argilas em estudo. A – Amostra 7195NM; B - Amostra 7196NM; C - 7199NM.	68
<b>Figura 4.15.</b> Carta de plasticidade das argilas de Aguada.	69
<b>Figura 4.16.</b> Variação da composição mineralógica da amostra global e fracção < 2 micra ao longo da sondagem 2.	73
<b>Figura 4.17.</b> Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites de Anadia. De acordo com Esquevin (1969): A - biotite; B - biotite+muscovite; C - fengite e D – moscovite.	75
<b>Figura 4.18.</b> Variação da composição química, elementos maiores, ao longo da sondagem 2.	77

<b>Figura 4.19.</b> Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 2.	79
<b>Figura 4.20.</b> Diagrama de Shepard (1954).	81
<b>Figura 4.21.</b> Curvas granulométricas cumulativas das amostras de Anadia.	81
<b>Figura 4.22.</b> Diagrama de Winkler das argilas de Anadia. 1 - tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 - telha; 4 - tijoleira.	81
<b>Figura 4.23.</b> Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos composicionais das argilas em estudo. A - Amostra 7025NM; B - Amostra 7036NM; C - Amostra 7046NM; D - Amostra 7047NM; E - Amostra 7048NM.	83
<b>Figura 4.24.</b> Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini (1969) para as amostras de argilas de Anadia.	87
<b>Figura 4.25.</b> Curvas termodilatométricas das amostras 7025NM, 7036NM, 7046NM e 7047NM representativas do comportamento dilatométrico das amostras de Anadia.	88
<b>Figura 4.25 a.</b> Variações das propriedades cerâmicas após cozedura em amostras seleccionadas da área de Anadia.	89
<b>Figura 4.26.</b> Variação da composição mineralógica amostra global e fracção inferior a 2 micra ao longo da sondagem 13.	94
<b>Figura 4.27.</b> Variação da composição mineralógica amostra global e fracção inferior a 2 micra ao longo da sondagem 18.	95
<b>Figura 4.28.</b> Índice de Kubler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites das sondagens 13 e 18 de Monsarros.	96
<b>Figura 4.29.</b> Variação da composição química, elementos maiores, ao longo da sondagem 13.	97
<b>Figura 4.30.</b> Variação da composição química, elementos maiores, ao longo da sondagem 18.	98
<b>Figura 4.31.</b> Curvas granulométricas cumulativas das argilas da sondagem 13.	99
<b>Figura 4.32.</b> Curvas granulométricas cumulativas das argilas da sondagem 18.	99
<b>Figura 4.33.</b> Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 13.	101
<b>Figura 4.34.</b> Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 18.	102
<b>Figura 4.35.</b> Diagrama de Shepard (1954).	103
<b>Figura 4.36.</b> Diagrama de Winker para as amostras de Monsarros. 1 - tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 - telha; 4 - tijoleira.	105
<b>Figura 4.37.</b> Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos composicionais das argilas em estudo. A – Amostra 7135NM; B - Amostra 7151NM; C - Amostra 7155NM; D- Amostra 7156NM; E – Amostra 7157NM.	107
<b>Figura 4.38.</b> Carta de plasticidades das argilas de monsarros com os domínios de Gippini (1969).	111
<b>Figura 4.39.</b> Variações das propriedades cerâmicas após cozedura em amostras seleccionadas da área de Monsarros.	118
<b>Figura 4.39a.</b> Curvas termodilatométricas das amostras 8495NM, 8496NM, 8497NM e 8499NM representativas do comportamento dilatométrico das amostras de Monsarros.	121
<b>Figura 4.40.</b> Diagrama percentagem de quartzo versus teor em SiO <sub>2</sub> (%).	122
<b>Figura 4.41.</b> Percentagem de minerais argilosos versus teor em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%).	123
<b>Figura 4.42.</b> Percentagem de Caulinite versus teor em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%).	123

<b>Figura 4.43.</b> Percentagem em ilite versus teor em $K_2O$ (%).	124
<b>Figura 4.44.</b> Percentagem de minerais argilosos versus teor de P.R.(%).	124
<b>Figura 4.45.</b> Diagrama triangular ilite-caulinite-quartzo.	125
<b>Figura 4.46.</b> Diagrama triangular argila-silte-areia.	126
<b>Figura 4.47.</b> Percentagem de minerais argilosos versus Fr. < 2 micra (%).	128
<b>Figura 4.48.</b> Teor de $Al_2O_3$ (%) versus percentagem da Fr. < 2 micra (%).	128
<b>Figura 4.49.</b> Diagrama do teor em $Al_2O_3$ (%) versus P.R.(%).	129
<b>Figura 4.50.</b> Diagrama percentagem de caulinite versus Fr. < 2 micra (%).	129
<b>Figura 4.51.</b> Diagrama percentagem de ilite versus Fr. < 2 micra (%).	130
<b>Figura 4.52.</b> Diagrama teor em $K_2O$ (%) versus Fr. 2-63 micra(%).	130
<b>Figura 4.53.</b> Diagrama percentagem de minerais “duros” versus Fr. silto-arenosa (%).	131
<b>Figura 4.54.</b> Diagrama percentagem de minerais argilosos versus Índice de Plasticidade (%).	131
<b>Figura 4.55.</b> Diagrama da percentagem da Fr. < 2 micra (%) versus Índice de Plasticidade (%).	132
<b>Figura 4.56.</b> Diagrama percentagem de caulinite (%) versus Índice de Plasticidade (%).	132
<b>Figura 4.57.</b> Diagrama percentagem de ilite (%) versus Índice de Plasticidade (%).	133
<b>Figura 4.58.</b> Diagrama percentagem de minerais “duros” (%) versus Índice de Plasticidade (%).	133
<b>Figura 4.59.</b> Diagrama percentagem de fracção silto-arenosa (%) versus Índice de Plasticidade (%).	136
<b>Figura 4.60.</b> Diagrama percentagem de minerais argilosos (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ )	136
<b>Figura 4.61.</b> Diagrama percentagem de caulinite (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	137
<b>Figura 4.62.</b> Diagrama percentagem de Fr. < 2 micra (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	137
<b>Figura 4.63.</b> Diagrama do teor em $Al_2O_3$ (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	138
<b>Figura 4.64.</b> Diagrama P.R. (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	138
<b>Figura 4.65.</b> Diagrama percentagem de minerais duros (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	139
<b>Figura 4.66.</b> Diagrama teor em $SiO_2$ (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	139
<b>Figura 4.67.</b> Diagrama percentagem de fracção silto-arenosa (%) versus resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ).	140
<b>Figura 4.68.</b> Diagrama resistência mecânica à flexão em cru ( $Kg/cm^2$ ) versus resistência mecânica à flexão em cozido ( $Kg/cm^2$ ).	140
<b>Figura 4.69.</b> Diagrama percentagem de minerais argilosos (%) versus resistência mecânica à flexão	

em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	141
<b>Figura 4.70.</b> Diagrama percentagem de caulinite (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	141
<b>Figura 4.71.</b> Diagrama percentagem fracção < 2 micra (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	142
<b>Figura 4.72.</b> Diagrama teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	142
<b>Figura 4.73.</b> Diagrama P.R. (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	143
<b>Figura 4.74.</b> Diagrama percentagem de minerais duros (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	143
<b>Figura 4.75.</b> Diagrama teor em SiO <sub>2</sub> (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	144
<b>Figura 4.76.</b> Diagrama percentagem da fracção silto-arenosa (%) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> ).	144
<b>Figura 5.1.</b> Diagramas de variação de elementos maiores para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.	150
<b>Figura 5.2.</b> Diagramas de variação de elementos traço (HFE) para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.	151
<b>Figura 5.3.</b> Diagrama teor em SiO <sub>2</sub> (%) versus Zr (ppm).	152
<b>Figura 5.4.</b> Diagrama teor em TiO <sub>2</sub> (%) versus Nd (ppm).	153
<b>Figura 5.5.</b> Diagrama teor em Y (ppm) versus Nd (ppm).	153
<b>Figura 5.6.</b> Diagramas de variação de elementos traço (LILE) para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.	154
<b>Figura 5.7.</b> Diagrama teor em Rb (ppm) versus Ba (ppm).	155
<b>Figura 5.8.</b> Diagrama teor em K <sub>2</sub> O (%) versus Rb (ppm).	155
<b>Figura 5.9.</b> Diagrama teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) versus Rb (ppm).	156
<b>Figura 5.10.</b> Diagrama teor em K <sub>2</sub> O (%) versus Ba (ppm).	156
<b>Figura 5.11.</b> Diagrama teor em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) versus Cs (ppm).	157
<b>Figura 5.12.</b> Diagramas de variação de elementos transição para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e ainda para o PAAS.	158
<b>Figura 5.13.</b> Diagrama teor em Ni (ppm) versus Cu (ppm).	159
<b>Figura 5.14.</b> Diagrama teor de Co (ppm) versus Ni (ppm).	159
<b>Figura 5.15.</b> Diagrama do valor da P.R. (%) versus Cu (ppm).	160
<b>Figura 5.16.</b> Diagramas de variação das Terras Raras para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.	161
<b>Figura 5.17.</b> Padrões de Terras Raras (TR) normalizadas para os condritos e, para o PAAS, dos jazigos de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	163
<b>Figura 5.18.</b> Padrões médios de Terras Raras normalizados para os condritos dos jazigos de	

Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	164
<b>Figura 5.19.</b> Diagrama teor em Y (ppm) versus $\Sigma$ REE (ppm).	165
<b>Figura 5.20.</b> Diagrama teor em Th (ppm) versus $\Sigma$ REE (ppm).	165
<b>Figura 5.21.</b> Diagrama teor em Th (ppm) versus Y (ppm).	166
<b>Figura 5.22.</b> Diagrama teor em SiO <sub>2</sub> (%) versus Zr (ppm).	166
<b>Figura 5.23.</b> Diagrama teor em Zr (ppm) versus REE (ppm).	167
<b>Figura 5.24.</b> Diagrama teor em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) versus REE (ppm).	167
<b>Figura 5.25.</b> Sentidos de inclinação dos feixes de estratificação oblíqua (roseta) e orientação de eixos medidos nas “Argilas e Conglomerados de Anadia” - “Argilas de Boialvo”. Com as formas canalizadas também se apresenta o sentido de drenagem sugerido por outros indicadores ou tido como mais provável (Retirado de Dinis, 2004).	168
<b>Figura 5.25a.</b> Localização da amostragem realizada sobre extracto da Carta Geológica de Portugal à escala 1.500 000 (SGP, 1992).	169
<b>Figura 5.26.</b> Variações dos elementos maiores nos xistos da ZOM, do Complexo Xisto Grauváquico e das diferentes unidades do sinclinal do Buçaco. Os dados médios obtidos são normalizados ao PAAS (Taylor e McLennan, 1985).	176
<b>Figura 5.27.</b> Variações dos elementos dos arenitos e/ou grauvaques da ZOM, do Complexo Xisto-Grauváquico e das diferentes unidades do sinclinal do Buçaco. Os dados médios obtidos são normalizados ao PAAS (Taylor e McLennan, 1985).	177
<b>Figura 5.28.</b> Variação dos elementos para as amostras classificadas como xistos das diferentes idades. Os valores são a média de cada formação, normalizados ao PAAS.	178
<b>Figura 5.29.</b> Variação dos elementos para as amostras classificadas como arenitos e/ou grauvaques de diferentes idades. Os valores são a média de cada formação, normalizados ao PAAS.	178
<b>Figura 5.30.</b> Diagrama de correlação do teor em SiO <sub>2</sub> (%) versus Zr (ppm).	179
<b>Figura 5.31.</b> Diagrama de correlação do teor em Zr (ppm) versus Y (ppm).	179
<b>Figura 5.32.</b> Diagramas de variação normalizados ao condrito das amostras classificadas de xistos (A) e de arenitos e/ou grauvaques (B) das diferentes idades.	182
<b>Figura 5.33.</b> Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus $\Sigma$ REE (ppm).	183
<b>Figura 5.34.</b> Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus $\Sigma$ LREE (ppm).	183
<b>Figura 5.35.</b> Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus $\Sigma$ MREE (ppm).	184
<b>Figura 5.36.</b> Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus $\Sigma$ HREE (ppm).	184
<b>Figura 5.37.</b> Diagrama de correlação do teor em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) versus $\Sigma$ REE (ppm). 185	
<b>Figura 5.38.</b> Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus teor em Y (ppm).	185
<b>Figura 5.39.</b> Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus $\Sigma$ REE (ppm).	186
<b>Figura 5.40.</b> Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus $\Sigma$ LREE (ppm).	186

<b>Figura 5.41.</b> Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus $\Sigma$ MREE (ppm).	187
<b>Figura 5.42.</b> Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus $\Sigma$ HREE (ppm).	187
<b>Figura 5.43.</b> Diagrama de correlação do teor em $\text{TiO}_2$ (%) versus Nb (ppm).	188
<b>Figura 5.44.</b> Diagrama de correlação do teor em $\text{TiO}_2$ (%) versus $\Sigma$ REE (ppm).	188
<b>Figura 5.45.</b> Diagrama de correlação do teor em Nb (ppm) versus $\Sigma$ REE (ppm).	189
<b>Figura 5.46.</b> Diagrama de correlação do teor em $\text{Al}_2\text{O}_3$ versus $\Sigma$ REE.	189
<b>Figura 5.47.</b> Diagrama de correlação do teor em Fe (total) versus $\Sigma$ REE.	190
<b>Figura 5.48.</b> Diagrama triangular dos feldspatos (A-CN-K) onde se projecta a composição de alguns minerais mais comuns, composição média da Crosta Continental, a composição média dos argilitos (PAAS) e, ainda, as composições de rochas das possíveis áreas-fonte, nomeadamente da Zona de Ossa Morena, do Complexo Xisto-Grauváquico, do sinclinal do Buçaco (formações do Ordovícico, Carbónico, Silúrico e do Grés do Buçaco) e os granitos sin e pós-tectónicos.	191
<b>Figura 5.49.</b> Diagrama binário Zr/Sc versus Th/Sc.	194
<b>Figura 5.50.</b> Diagrama binário Th/Sc versus La/Sc.	196
<b>Figura 5.51.</b> Diagrama binário Th/Sc versus Eu/Eu*.	197
<b>Figura 5.52.</b> Diagrama binário Th/Sc versus Zr/Sc.	198
<b>Figura 5.53.</b> Diagrama binário La/Yb versus La/Sc.	198
<b>Figura 4.54.</b> Diagrama binário Sm/Eu versus La/Yb.	199
<b>Figura 5.55.</b> Média das razões das argilas de Anadia, Aguada, Monsarros e Vale Grande normalizadas à Crosta Continental Superior, comparadas com os valores das amostras das possíveis áreas fonte (ZOM-Zona Ossa Morena, CXG -Complexo Xisto-Grauváquico; Ordovícico, Silúrico, Carbónico, Grés do Buçaco (Cretácico) e Diabase).	202
<b>Figura 5.56.</b> Comparação dos perfis de Terras Raras normalizadas ao condrito, das argilas estudadas com os das possíveis rochas-fonte (ZOM-Zona Ossa Morena, Complexo Xisto-Grauváquico, Ordovícico; Silúrico, Carbónico, Grés do Buçaco e Diabase).	205
<b>Figura 5.57.</b> Diagrama de correlação teor em Sr (ppm) versus teor em Rb (ppm) (A); percentagem de feldspato versus teor em Rb (ppm) (B); percentagem de feldspato versus teor em Sr (ppm) (C); percentagem de Ilite+Mica branca versus teor em Rb (ppm) (D);	209
<b>Figura 5.58.</b> Diagrama de correlação teor de Rb (ppm) versus razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A); percentagem de feldspato versus razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .	210
<b>Figura 5.59.</b> Composições isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras dos diferentes jazigos de argila. Apresentam-se também, os intervalos de variação das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas rochas do CXG e dos granitóides variscos (extraído de Beetsma, 1995; Medina, 1996; Vinha da Silva, 1995; Valle Aguado et al., 2005).	211
<b>Figura 5.60.</b> Composições isotópicas de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ nas amostras dos diferentes jazigos de argila. Apresentam-se também os intervalos de variação das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ nas rochas do CXG e dos granitóides variscos (extraído de Beetsma, 1995; Medina, 1996 Vinha da Silva, 1995; Valle Aguado et al., 2005)	211

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Posição dos máximos de difracção (Å) diagnósticos e poder reflector de cada espécie mineral utilizado na semi-quantificação quer em agregados não orientados (amostra global) quer agregados orientados (fracção < 2 micra).	28
<b>Tabela 3.2.</b> Critérios para estabelecimento do grau de cristalinidade da ilite pelo Índice de Kübler.	31
<b>Tabela 3.3.</b> Limites composicionais para o Índice de Esquevin (1969).	31
<b>Tabela 3.4.</b> Programas de aquecimento para as temperaturas 930 °C, 1000 °C e 1100 °C.	39
<b>Tabela 4.1.</b> Resultados mineralógicos, por difracção de raios X, das amostras globais de Vale Grande.	48
<b>Tabela 4.2.</b> Resultados mineralógicos, por difracção de raios X, da fracção < 2 micra de Vale Grande	48
<b>Tabela 4.3.</b> Análise química por FRX dos elementos maiores das argilas de Vale Grande.	50
<b>Tabela 4.4.</b> Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Vale Grande.	50
<b>Tabela 4.5.</b> Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Vale Grande.	58
<b>Tabela 4.6.</b> Resultados dos limites de consistência e índice de plasticidade das amostras de Vale Grande. LP - Limite de plasticidade; LL - Limite de liquidez; IP - índice de plasticidade.	58
<b>Tabela 4.7.</b> Resultados das propriedades cerâmicas após secagem das argilas de Vale Grande.	59
<b>Tabela 4.8.</b> Resultados dos ensaios de aptidão cerâmica das argilas de Vale Grande às temperaturas 950 °C, 1000 °C e 1100 °C. Ret Tot - retracção total (%); RMF - Resistência mecânica á flexão (Kg/cm <sup>2</sup> ); Abs - Absorção de água (%).	61
<b>Tabela 4.9.</b> Resultados mineralógicos por difracção de raios X das amostras globais da sub-bacia Aguada.	64
<b>Tabela 4.10.</b> Análise química por FRX, dos elementos maiores das argilas de Aguada.	64
<b>Tabela 4.11.</b> Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Aguada.	65
<b>Tabela 4.12.</b> Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Aguada.	70
<b>Tabela 4.13.</b> Valores de limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Aguada. LP - Limite de plasticidade; LL - Limite de liquidez; IP - Índice de plasticidade.	70
<b>Tabela 4.14.</b> Resultados das propriedades cerâmicas após secagem, das argilas de Aguada.	71
<b>Tabela 4.15.</b> Resultados das propriedades cerâmicas após cozedura a 950 °C, das argilas de Aguada.	72
<b>Tabela 4.16.</b> Análise química por FRX , dos elementos maiores das argilas de Anadia	76
<b>Tabela 4.17.</b> Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Anadia.	78
<b>Tabela 4.18.</b> Síntese do comportamento registado, durante a cozedura, nos termogramas das argilas de Anadia.	84
<b>Tabela 4.19.</b> Resultados dos limites de consistência e Índice de Plasticidade das amostras de Anadia.	86

<b>Tabela 4.20.</b> Resultados das propriedades cerâmicas após secagem das argilas de Anadia.	88
<b>Tabela 4.21.</b> Resultados dos ensaios de aptidão cerâmica das argilas de Anadia às temperaturas 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C.	90
<b>Tabela 4.22.</b> Resultados das análises químicas elementos maiores das argilas de Monsarros.	92
<b>Tabela 4.23.</b> Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Monsarros.	104
<b>Tabela 4.24.</b> Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Monsarros.	108
<b>Tabela 4.25.</b> Limites de consistência de Atterberg (%) e índices de plasticidade (%) das amostras de argilas de Monsarros.	112
<b>Tabela 4.26.</b> Resultados das propriedades cerâmicas após secagem das argilas de Monsarros.	113
<b>Tabela 4.27.</b> Resultados dos parâmetros cerâmicos obtidos para as amostras de Monsarros (sondagem 13). Após tratamento térmico às temperaturas de 950 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C (RMF - Resistência mecânica à flexão (kg/cm <sup>2</sup> ); Rt - Retração total (%); Abs - Absorção de água (%)).	116
<b>Tabela 4.28.</b> Resultados médios obtidos para os elementos maiores e P.R. das argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	120
<b>Tabela 4.29.</b> Resultados médios da composição mineralógica analisada por difracção de raios X das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	126
<b>Tabela 4.30.</b> Resultados médios da granulometria das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	126
<b>Tabela 4.31.</b> Valores médios da plasticidade das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	134
<b>Tabela 4.32.</b> Resultados médios da resistência mecânica à flexão em cru, das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	134
<b>Tabela 4.33.</b> Resultados médios da resistência mecânica à flexão em cozido (950° C) das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.	140
<b>Tabela 5.1.</b> Resultados médios obtidos elementos maiores (%), elementos menores (ppm) e Terras Raras das argilas de Vale Grande, Aguada e Anadia e Monsarros.	148
<b>Tabela 5.2.</b> Análise mineralógica (%) e química (%) das diferentes rochas analisadas e o PAAS (Taylor e McLennan, 1985). Elementos maiores (%) e elementos traço (ppm). Pc- Precâmbrico, Pc/c – Câmbrio, Or – Ordovício; Sil – Silúrico; Car – Carbónico; Qtz – quartzo; Fd – feldspato; Chl – Clorite; Ilm – Ilmenite; Hem – Hematite; Gor – Goetite; Kau – Caulinite.	172
<b>Tabela 5.3.</b> Valores médios, máximos de mínimos do índice químico de alteração dos jazigos de Anadia, Aguada, Monsarros e Vale Grande.	190
<b>Tabela 5.4.</b> Variação das razões La/Sc, Sc/Th, Cr/Th, Co/Th, Eu/Eu* de algumas razões das argilas estudadas em comparação com possíveis rochas-fonte (Complexo Xisto-Grauváquico e formações do Sinclinal do Buçaco).	200
<b>Tabela 5.5.</b> Resultados das razões isotópicas Rb/Sr e Sm/Nd para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e metassedimentos do Complexo Xisto Grauváquico.	208





## Introdução e Objectivos

A última década, por força da competitividade do mercado, colocou a Indústria Cerâmica Nacional perante novos e mais difíceis desafios que a levaram a assumir como prioridade a vertente qualidade do produto final – que torna obrigatória a elaboração de “stocks” de matéria-prima de qualidade média controlada, o que veio pôr em causa a lógica do diagnóstico de abastecimento até aí seguida. Esta lógica privilegiava um conhecimento da geometria do jazigo, manifestamente insuficiente no que respeita à protecção do explorador em relação à contingência mineralógica, materializada nas variações laterais e verticais de fácies dos sedimentos, que se traduz na grande dificuldade em atingir aquele objectivo industrial.

Com efeito, não podemos esquecer que as propriedades tecnológicas das pastas cerâmicas e dos produtos delas resultantes estão fortemente dependentes da composição mineralógica das matérias primas, suas constituintes, bem como da composição textural das mesmas, isto é, da distribuição dimensional do grão e da dimensão média deste.

Torna-se assim imperioso complementar os estudos realizados - na lógica do diagnóstico de abastecimento, como etapa indispensável à chamada exploração sustentada dos jazigos, na óptica do explorador - dotando-os da informação que permita, não só a salvaguarda das incertezas do foro mineralógico, mas também a exploração racional das reservas existentes.

A resolução desta problemática – consequência das variações de fácies que reflectem a diferen-

ciação operada pela natureza que, deste modo, transmite identidade própria a cada um dos estratos – passa por tirar partido dessas mesmas variações, o que, quanto a nós, se alcança com a utilização de colunas tipológicas, definidoras dos litofácies que vestem figurinos afins dos pontos de vista mineralógico, químico e tecnológico.

Com efeito, a coluna tipológica de determinada área mineira é uma forma de projectar todo o conhecimento disponível, quer em termos da posição espacial e temporal das matérias-primas em questão (coluna litoestratigráfica), quer em termos da variabilidade de propriedades no centro geométrico da sua área de influência, constituindo-se, assim, como instrumento fundamental para a exploração sustentada de um jazigo, agora segundo a lógica da tecnologia de processamento, na óptica do utilizador.

Em estudos anteriores (GRADE, 2000), concluiu-se, da aplicação deste conceito a formações argilosas ocorrentes, quer no Cretácico Inferior (Sinclinal de Alpedriz-Porto Carro), quer no Pliocénico Continental (área da Bidoeira), que as colunas tipológicas apresentavam inegáveis vantagens, das quais se destacam:

- Permitirem, de um modo bastante objectivo, distinguir enchimentos argilosos resultantes de fontes de alimentação diferentes e, dentro de cada enchimento, os níveis de melhor aptidão cerâmica.
- Permitirem, por um lado, considerando determinado modelo sedimentar a uma escala

alargada, a previsão das áreas mais favoráveis à ocorrência das matérias-primas indispensáveis ao fabrico de determinados produtos o que, por outras palavras, significa estarmos perante um elemento inalienável na elaboração de cartas previsoras da ocorrência de matérias-primas de qualidade e, por outro, situarmo-nos, a todo o momento no jazigo, em termos, não só espaço-temporais, mas também, com bastante segurança, no que respeita à qualidade expectável da matéria-prima em questão.

Uma vez que não é previsível o aparecimento de novos e grandes jazigos devido ao conhecimento geral do País neste domínio, será necessário complementar e abordar toda a informação até aqui obtida, de modo a permitir a racionalização dos depósitos existentes e reunindo informação para localizar novas áreas alvo, mas agora a nível de empresa.

A apresentação da carta geológica da Bacia do Cértima (Dinis, 2004) evidenciou a presença de três unidades morfoestruturais maiores: Maciço Marginal, Depressão do Cértima e o Horst Litoral. A Depressão do Cértima integra sub-bacias independentes (sub-bacias de Pampilhosa, Anadia e Aguada, separadas por estreitas faixas com levantamento relativo. Nestas bacias, foram identificadas argilas das unidades “Argilas de Boialvo”/“Barro Negro” de Aguada e ainda “Argilas e Conglomerados de Anadia”, que podem atingir os 50 m de espessura na sub-bacia Ana-

dia, susceptíveis de serem utilizadas na indústria cerâmica.

O objectivo do presente trabalho visa a aplicação do conceito de coluna tipológica aos depósitos lutíticos Pliocénicos de Vale Grande, Aguada de Cima (Águeda), Anadia e de Monsarros, com vista à definição e caracterização dos níveis argilosos fundamentais, à sua hierarquização em termos de aptidão cerâmica e ainda, à possibilidade da determinação da sua ocorrência noutras áreas próximas.

Neste trabalho apresenta-se também a composição geoquímica de um conjunto de amostras dos diferentes depósitos estudados, pretendendo-se com este estudo:

- a)** caracterizar a distribuição dos elementos maiores e menores nas amostras e a sua variação em termos verticais e horizontais.
- b)** perceber o papel dos minerais argilosos e minerais acessórios no controlo e distribuição dos elementos traço.
- c)** determinar a rocha fonte que deu origem aos depósitos.

Pretende-se ainda, contribuir para o conhecimento dos diferentes depósitos argilosos que ocorrem ao longo da bacia do Cértima, entender e explicar a variabilidade dos diferentes parâmetros estudados do ponto de vista químico, mi-

neralógico, textural e, ainda, as suas propriedades cerâmicas, com vista à aplicabilidade no sector.

Todos os resultados gerais mineralógicos, químicos e tecnológicos, obtidos neste trabalho não tratados, são apresentados nos Anexos 1 a 4.



## Enquadramento Geográfico e Geológico

### 2.1.ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO

A área de estudo (figura 2.1) corresponde à província da Beira Litoral e situa-se no distrito de Aveiro. Localizada na zona centro-oeste de

Portugal, está limitada a norte pelo distrito do Porto e a sul pelo distrito de Coimbra.

A área de estudo está coberta pelas cartas topográficas n.ºs 197, 208 e 219, à escala 1:25 000, do Instituto Geográfico do Exército.

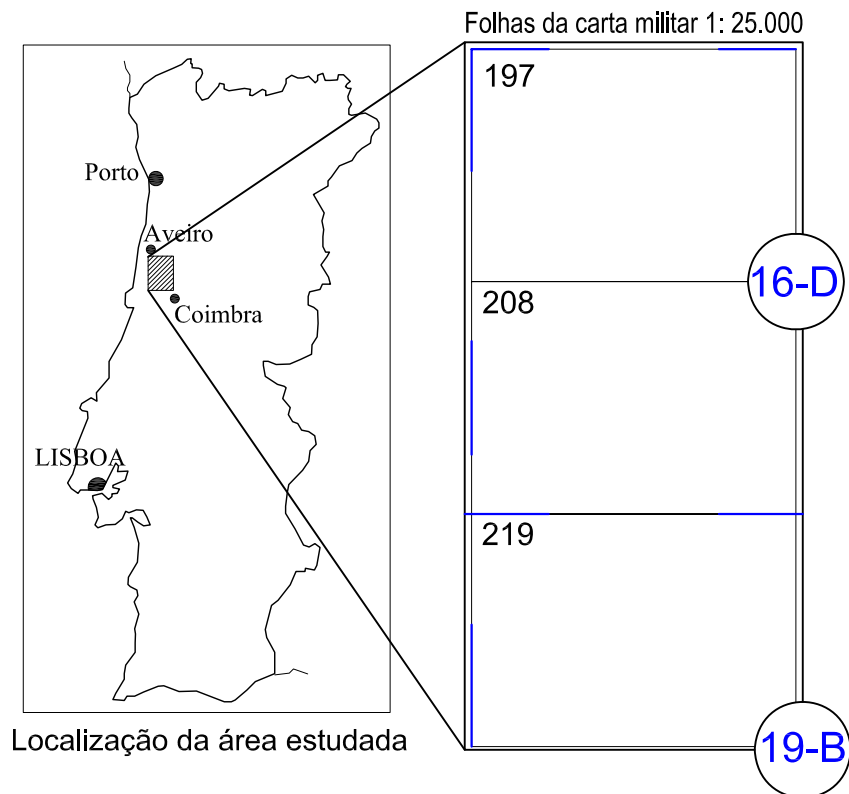
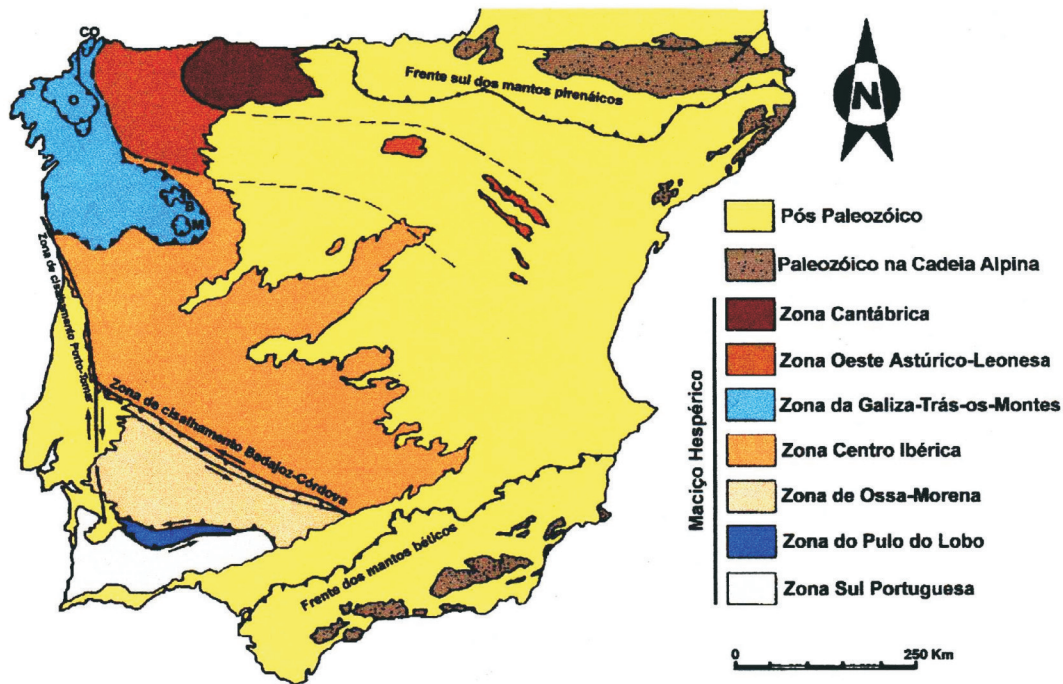


Figura 2.1. Localização da área estudada (Cartas topográficas do IGeoE, à escala 1:25 000, n.º 197, 208 e 219)



**Figura 2.2.** Zonalidade do Maciço Hespérico segundo Quesada (1991 e 1992), e posição das frentes dos mantos alpinos na Península Ibérica. As iniciais CO, O, B, M, significam, respectivamente, maciços do Cabo Ortegal, Ordenes, Bragança e Morais (retirado e modificado de Teixeira, 2000).

## 2.2 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A Península Ibérica é constituída pelo fragmento mais contínuo do Soco Hercínico Europeu (Maciço Hespérico), aflorando essencialmente na sua parte ocidental. O Maciço é constituído por rochas do Proterozóico e do Paleozóico apresentando uma zonalidade paleogeográfica, tectónica, magmática e metamórfica com características muito próprias.

Segundo A. Ribeiro et al. (1979), o Maciço Hespérico é dividido pelas seguintes unidades morfo-estruturais:

1. Bacias sedimentares (Douro, Tejo, Baixo Tejo e Sado, Ebro, Guadalquivir);
2. Orlas (Ocidental e Meridional) e Cadeias moderadamente deformadas (Ibérica e Catalã);
3. Cadeias Alpinas (Bética, Cantábrica e Pirenaica);
4. Soco Varisco e/ou Ante-Varisco (Cordilheira Central).

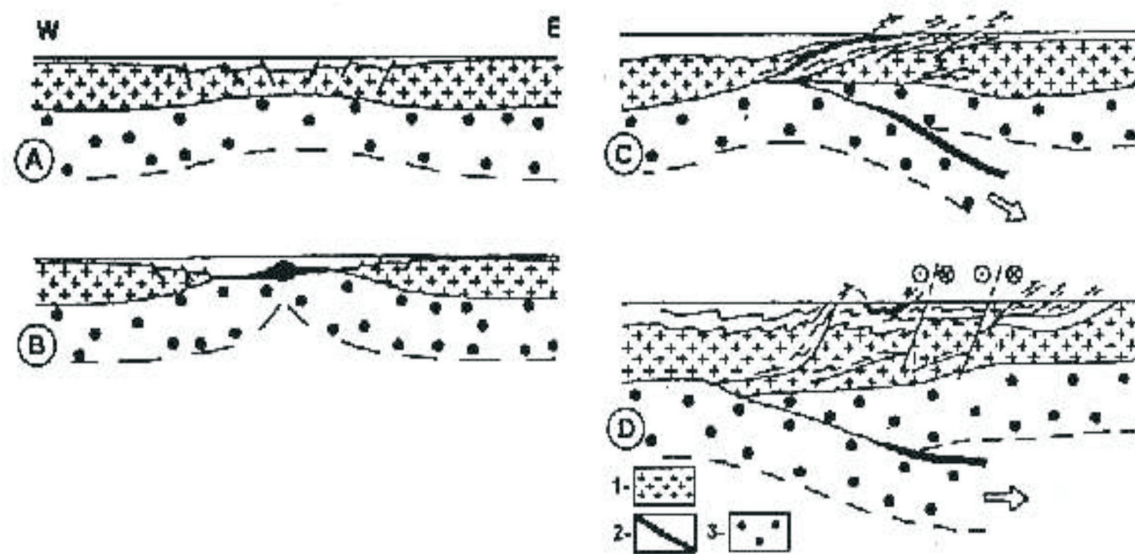
Esta zonalidade foi evidenciada pela primeira vez por Lotze, nos anos 40 (Ribeiro, *in* Ribeiro et al., 1979) que, baseando-se em critérios es-

tratigráficos, metamórficos e magmáticos, dividiu o Maciço Hespérico em Zonas. Estes critérios permitem, assim, distinguir as diferentes zonas, assim como correlacioná-las com outros sectores do orógeno.

Posteriormente, estas zonas sofreram alterações pouco significativas (Julivert et al., 1974; Farias et al., 1987; Ribeiro et al., 1987; Quesada 1991 e 1992). Estes autores propuseram a divisão do Maciço Hespérico introduzindo um novo conceito de “terrane” ou zonas tectonoestratigráficas. Estas têm, assim, um conjunto de características estratigráficas, estruturais e petrológicas singulares, com significado geodinâmico originalmente distinto, separados do ponto de vista geográfico e posteriormente amalgamados, como consequência do processo orogénico (Quesada, 1992). Estas zonas estão separadas entre si por contactos de natureza tectónica.

Segundo este autor o Maciço Hespérico está dividido nas seguintes zonas tectonoestratigráficas ou “terrane”, figura 2.2:

- Terreno Ibérico Autóctone de natureza continental, de idade Proterozóica e Paleozóica, composto por elementos imbricados que con-



**Figura 2.3.** Evolução Geodinâmica do NW Peninsular (Dias e Ribeiro, 1995); A-Câmbrico, B-Silúrico superior/Devónico Inferior, C-Devónico Médio/Superior, D-Carbónico Superior; 1-Soco Precâmbrico, 2-Crusta Oceânica, 3- Manto Superior.

stituem as Zona Cantábrica, Oeste-Astúrico-Leonesa, Zona Centro-Ibérica (ZCI) assim como, parte da Zona de Ossa Morena (ZOM) e os mantos inferiores do Ofiolítico da Zona Galiza-Trás-os Montes (ZGTM);

- Terreno Oceânico Setentrional, correspondente aos mantos de carreamento de natureza ofiolítica da Galiza-Média-Trás-os-Montes;
- Terreno Alóctone Continental Setentrional;
- Terreno Ofiolítico Beja-Acebuches;
- Terreno Pulo do Lobo;
- Terreno Sul Português.

Estes terrenos são separados por dois tipos principais de contactos (Keppie e Dallmeyer 1989, Quesada 1992):

- zona de cisalhamento Porto-Tomar e Faixa blastomilonítica Tomar-Badajoz-Cordoba;
- contacto entre Zona Sul Portuguesa e a Zona de Ossa Morena;
- zona de enraizamento dos complexos alóctones do NW Peninsular da Zona Galiza-Média-Trás-os-Montes.

### 2.2.1 Evolução Geodinâmica do Maciço Hespérico

A evolução geodinâmica do Maciço Hespérico foi objecto de inúmeros trabalhos de vários autores que, para explicar esta evolução, relacionam sempre três aspectos fundamentais:

- tipo de mecanismo causador da orogénese;
- definição dos oceanos envolvidos;
- definição de áreas continentais.

A figura 2.3 representa esquematicamente a evolução geodinâmica do Maciço Hespérico antes e durante a Orogenia Hercínica. Este ciclo é o que está mais fortemente impresso no terreno Ibérico, visto a deformação alpina ser muito moderada. A Orogenia Hercínica é definida como o conjunto de processos de natureza dinâmica mediante os quais se produziu a amalgamação dos diversos terrenos anteriormente definidos, como o resultado de um processo longo e complexo de convergência.

Segundo Quesada (1992), a evolução paleozóica Ante-Hercínica do Bloco Autóctone Ibérico foi, essencialmente, de uma ampla plataforma su-

jeita a diversos eventos extensivos de importância variável, testemunhados por fenómenos de magmatismo intraplaca, observados na zona de Ossa Morena e na unidade inferior dos Mantos Alóctones do NW Peninsular (figura 2.3-A). A existência de uma fase extensional importante, “rifting”, deu origem à formação de uma depressão ao longo do eixo da Zona Centro Ibérica, local onde, com os tempos, sedimentou uma espessa sequência de sedimentos do tipo turbiditos - Complexo Xisto-Grauváquico.

Durante o Ordovícico assiste-se a uma evolução, mais estável, caracterizada por uma sedimentação terrígena em ambiente de plataforma, com variabilidade local. Já no Ordovícico superior ocorreu uma sedimentação glácio-marinha; estes sedimentos foram também encontrados no Maciço Armoricano e no Maciço da Boémia e em vários locais do NW de África, sugerindo para este Período uma posição subpolar.

Um segundo evento extensional, de primeira ordem, afectou as margens passivas do maciço durante o Silúrico, com características diferentes de zona para zona, evoluindo para a formação de uma dorsal, com a criação de uma litosfera oceânica no Silúrico superior - Devónico Inferior (Farias et al., 1987; Ribeiro et al., 1990b; Farias 1992). Este evento teve a sua máxima expressão nas áreas marginais (ZGTM e ZOM), que apresentam um vulcanismo bimodal associado a uma evolução geoquímica, a variar desde os termos alcalinos a toleíticos (figura 2.3-B). Este regime distensivo levou à formação de uma bacia em

que se formou a crosta oceânica, representada, pelos complexos ofiolíticos do NW Peninsular. A seguir a este evento extensional voltaram a gerar-se condições para margem passiva que se manteve até à chamada onda orogénica Hercínica, durante o Devónico Médio/Superior. Foi durante este período que teve início a colisão inter-continental, após a subducção e obducção do domínio oceânico do NW Peninsular. A bacia oceânica gerada no Silúrico não era muito extensa, uma vez que a obducção que fechou o oceano foi contemporânea com a deposição dia-crónica de formações turbidíticas a oeste (idades pós-Silúricas) e a este (Devónicas Superiores a Carbónicas Inferiores) (figura 2.3-C). Na segunda fase da deformação Hercínica (D2) continua a implantação dos mantos de carreamento faseada no tempo, ocorrendo, inicialmente, para sul nos mantos superiores e, em seguida, para este e sudoeste, nos mantos inferiores. No Carbónico superior, termina a implantação dos mantos de carreamento, ocorrendo uma reactivação das estruturas tectónicas que levam à passagem de um regime essencialmente compressivo para um regime em desligamento, com desenvolvimento de zonas de cisalhamento conjugadas (figura 2.3 C e D). Com este episódio (D3) está relacionada a implantação de um grande volume de granitóides sin e pós-tectónicos (Ribeiro, 1990).

Após a Orogenia Hercínica, considera-se na Península Ibérica:

1- O período de extensão pré - Alpino, ocorrendo desde o Estefaniano D até ao Cretácico médio

a superior, (cerca de 80 milhões de anos), sendo acompanhado pela mudança do movimento relativo da placa Ibérica, em comparação com as placas Africana e Euroasiática, o que gerou o desenvolvimento de três grandes domínios sedimentares acompanhados de vulcanismo: as Bacias Lusitaniana, Cantabro-Pirenáica e Bética;

2- O período de compressão Alpino que durou cerca de 15 milhões de anos e no qual se deu a colisão entre África e Europa, resultando a formação das cadeias Pirenáica, Bética, como exemplo;

3- Por último, o período Pós-alpino, que durou desde o Miocénico inferior até ao Holocénico, tendo-se verificado a convergência das Placas Africana e Euroasiática, assim como um período extensional. Já no Neogénico, foi responsável pela abertura do Mediterrâneo ocidental.

#### **2.2.2 Enquadramento Geológico da área estudada**

Na área estudada, a Zona Centro Ibérica está representada pelo, Complexo Xisto-Grauváquico (Super Grupo Dúrico-Beirão), cuja idade, segundo Sequeira e Sousa (1993), é atribuída ao Precâmbrico final. Trata-se de uma sucessão monótona de intercalações de sedimentos pelíticos e psamíticos.

Na região Caramulo-Buçaco foram definidas quatro “unidades” informais que passam, gra-

dualmente, umas às outras, com a designação de Unidades I, II, III e IV assim definidas da base para ao topo (Medina, 1996; Dinis, 2004).

A Unidade I é constituída por xistos cinzentos e negros com intercalações de arenitos: apresentam uma espessura mínima de 1000 m.

A Unidade II é caracterizada por apresentar um predomínio de material silto-argiloso e escassos níveis arenosos. Distingue-se da unidade anterior por possuir menor proporção de material arenoso. Atinge uma espessura de 1500 m.

A Unidade III apresenta uma espessura máxima estimada na ordem de 2000 m e é caracterizada pela presença de conjuntos arenosos com extensão lateral quilométrica, separados por material silto-argiloso.

Por último, a Unidade IV apresenta um predomínio pelítico, com escassas intercalações de conjuntos arenosos, possuindo uma espessura mínima de 500 m.

Em discordância angular sobre o Super Grupo Durico-Beirão (Complexo Xisto Grauváquico (CXG)), assentam os sedimentos datados do Ordovícico e Silúrico. No que respeita aos sedimentos do Ordovícico, estes são essencialmente constituídos por quartzitos e metassedimentos pelíticos, com filádios e xistos argilosos.

No sinclinal do Buçaco foram definidas as

seguintes unidades, da base para o topo (Young, 1988; Dinis, 2004):

- Formação de Sarnelha (Flanco N)
- Formação Quartzito Armonicano - Metaconglomerados na base. Quartzitos com intercalações de metapelitos para o topo.
- Formação Brejo Fundeiro - Constituída por metapelitos com intercalações finas de metassiltitos, com 150 m de espessura.
- Formação Monte da Sombadeira - Quartzítica, com 20 m de espessura.
- Formação Fonte da Horta - Xistentá, com 40 a 60 m de espessura.
- Formação Cabril - Quartzítica, com 30-40 m de espessura.
- Formação da Carregueira - Xistentá, com espessura de até 30 m.
- Formação Louredo - Metarenitos dominantes, alternando com metapelitos.
- Formação Porto de Santa Ana - Tufos, tufitos básicos, basaltos com pillow lavas e sills de doleritos. Passa lateralmente à Formação calcárea da Ferradosa.
- Formação Ribeira Braçal - Constituída por

argilitos, siltitos e passagens a arenitos tempestíticos.

- Formação Ribeira Cimeira - Constituída por sedimentos grosseiros;
- Formação Casal Carvalhal - Organizada por metassiltitos com “dropstones” que são interpretados como sedimentos glaciogénicos marinhos.
- Formação Vale da Ursa - Com 25 m de espessura, constituída por quartzitos negros piritosos, ricos em turmalina, que passam a arenitos laminados, muito bioturbados.

#### **Zona de Ossa Morena (ZOM)**

Os terrenos da Zona de Ossa Morena afloram na área em estudo, segundo uma direcção Norte-Sul, numa estreita faixa de largura não superior a 2 km, encontrando-se muito deformados.

Na faixa entre Espinho e Albergaria-a-Velha, a ZOM está organizada em 4 unidades lito-estratigráficas da base para o topo, a saber:

- Unidade da Lourosa - constituída por ortogneisses, migmatitos, anfibolitos e micaxistos, com metamorfismo de alto grau.
- Unidade de Espinho - formada por micaxistos com granada e estauroilite com meta-

morfismo de médio grau.

- Unidade de Arada - constituída por xistos diversos quartzitos, liditos e anfibolitos, também com metamorfismo de baixo grau.

- Unidade de S. João de Ver - formada por rochas porfiróides, micaxistos, metagrau-vaques e anfibolitos que sofreram um metamorfismo de médio grau.

Ultimamente, foi definida outra unidade denominada de Albergaria - a - Velha, formada por metapelitos negros de aspecto acetinado com metamorfismo orgânico. Os estudos de micropaleontologia atribuem uma idade Devónica a esta unidade (Chaminé, 2000; Chaminé et al., 2001; Dinis, 2004).

#### **Permo-Carbónico**

No limite da Zona de Ossa Morena com a Zona Centro Ibérica desenvolve-se uma bacia datada do Carbónico (Lima, 1883) ou Pérmico (Wagner et al., 1983). Trata-se de um fosso tectónico considerado intra-montanoso com falhas profundas (Ribeiro et al, 1979; Domingos et al., 1983; Dinis, 2004).

A bacia sobrepõe-se aos terrenos da ZCI e ZOM de forma discordante, sendo localmente cavalgada por estas. O afloramento desenvolve-se em direcção norte - sul, com aproximadamente 5 km

de largura. Da base para o topo, foram definidas as seguintes unidades:

- Unidade de Algeriz - Brecha basal seguida de argilo-conglomerados formada em ambiente de leque aluvial;

- Unidade de Vale da Mó - constituída, essencialmente, por sedimentos de grão fino, formada em ambiente lacustre - palustre;

- Unidade de Monsarros - Conglomerados e arenitos depositados em ambiente fluvial.

#### **Meso-Cenozóico**

Os terrenos do Meso-Cenozóico estão bem representados na Bacia Lusitânica. Esta bacia é uma das grandes unidades tectonoestratigráficas que se individualizam no território de Portugal Continental. Ocupa mais de 20 000 km<sup>2</sup>, alongando-se por cerca de 200 km segundo a direcção aproximada NNW-SSE e por mais de 100 km na direcção NNE-SSW.

Com base em variações de fácies e espessura das unidades litoestratigráficas do Jurássico Inferior, Rocha e Soares (1984) dividiram a bacia em três sectores:

- Setentrional - localizado para Norte da falha da Nazaré;

- Central - localizado entre as falhas da Nazaré e a de Montejunto - Arrife;

- Sul ou Sector da Arrábida - localizado entre as falhas do Vale Inferior do Tejo e da Arrábida.

Os sedimentos da bacia depositaram-se em discordância angular sobre os terrenos da Zona de Ossa Morena, ZCI e do Permo-Carbónico. Assim, os sedimentos mais antigos são constituídos por arenitos de cor vermelha, de idade Triásico Superior (Reciano), micáceos, por vezes com gesso, hematite e impregnações manganíferas. São sedimentos muito compactos, com conglomerados poligénicos na base, a que se sobrepõem bancadas areníticas, com lenticulas de calhaus mal rolados tornando-se, mais finas para o topo, argilosas, por vezes com cores menos carregadas e com estratificação mais regular. Estes sedimentos afloram ao longo do limite leste da Orla-Mesocenozóica, desde Macinhata do Vouga-Angeja até Tomar, apresentando uma direcção geral Norte-Sul. Este grupo sedimentar tem a designação de Grés de Silves, sendo que, nesta região, tem equivalência com o Grés de Eírol. O grupo do Grés de Silves é constituído, na região, pelas seguintes unidades, da base para o topo (Palain, 1976; Dinis, 2004; Kullberg et al., 2006):

- Formação da Conraria - atinge cerca de 300 m de espessura, sendo constituída na base por arenitos e conglomerados poligénicos de

geometria lenticular até 2 m de espessura) e raros níveis pelíticos intercalados; para o topo observam-se arenitos/siltitos tabulares, por vezes com horizontes dolomíticos;

- Formação de Castelo Viegas - atinge uma espessura máxima de 100 m e apresenta lenticulas conglomeráticas e gresosas de espessura e cores variáveis com cimento ferruginoso na base, e silicioso /carbonatado para o topo, passando sobretudo a pelitos.

- Formação de Pereiros - é particularmente significativa pelo seu corpo superior de pelitos e dolomitos arenosos, cuja espessura é de 110 m, em Sangalhos. Nesta unidade é possível observar interestratificações de níveis gresosos, dolomitos arenosos e biodetríticos de geometria tabular. Para o topo, a unidade passa a um conjunto margoso e calco-dolomítico.

Nas zonas mais internas da bacia observam-se as Margas de Dagorda, cujas relações com as unidades do Grupo de Silves têm vindo a ser estudadas. As margas de Dagorda traduzem regimes evaporíticos complexos, perfazendo cerca de 60% das colunas sedimentares com corpos pelito-evaporíticos. A Formação de Dagorda subdivide-se em três membros, de acordo com os trabalhos desenvolvidos pela Shell Prospex Portuguese, de cima para baixo, temos (in Watkinson, 1989):

1 - Membro dolomítico, com 70 m de espe-

ssura, essencialmente dolomítico ou margo-dolomítico com pelitos vermelhos e/ou acinzentados.

**2** - Membro salífero/dolomítico - predominantemente dolomítico e/ou calco-margoso margas ricas em evaporitos (anidrite e halite)

**3** - Membro salífero, onde domina a halite com intercalações de margas dolomíticas e/ou pelitos margosos e anidrite.

Com os dados paleontológicos até agora conhecidos, pode-se atribuir ao grupo de Silves, bem como às margas da Dagorda, uma idade entre o Carniano e o Hetangiano – Sinemuriano inferior, sendo possível que o corpo inferior da formação de Conraria possa ser do Triásico médio.

Adjacente ao Grupo de Silves ocorre a Formação de Coimbra, que é constituída por um conjunto de níveis calcários, ou calco-dolomíticos, mais ou menos margosos, de idade Jurássica. Esta unidade foi subdividida em dois corpos fundamentais;

- Na base, as Camadas de Coimbra com cerca de 60 - 20 m são constituídas por dolomitos (*wackestones* a *grainstones* com estratificação entrecruzada e dolomitos com laminação paralela ou ondulada) com alternância de pelitos cinzentos a avermelhados, por vezes pseudobrechóides.

- No topo, as Camadas de S. Miguel (40 - 10m)

compreendem calcários dolomíticos e calcários interestratificados com margas cinzentas. O limite entre as duas unidades é heterócrono. A presença de um conjunto de fosseis como *Ptychariatites* sp., *Epophioceras* sp., *Oxynotíceras choffati*, *Echioceras (leptechioceras) hugi* e *E. (Paltechioceras)* cf. *nobile* leva a admitir uma idade Lotaringiana para as camadas. Para o topo, as camadas mais fossilíferas pertencem já à base do Carixiano.

Segue-se uma série mais ou menos monótona de calcários margosos e margas em bancadas, de espessuras variáveis, de idade Jurássico Inferior - o Grupo de Quiaios. A Formação de Vale das Fontes é a unidade base deste grupo e apresenta duas características fundamentais: a presença de níveis margosos negros, ricos em finos fragmentos carbonosos e fósseis piritizados e, ainda, a presença de margas grumosas que podem atingir 60% da espessura da unidade.

De seguida, ocorre a Formação de Lemedo, com 10 a 50 m de espessura, constituída por alternância de calcários margosos, compactos, com bancadas decimétricas e leitões margosos. Esta unidade constitui um horizonte de referência em toda a bacia e está datada do Domeriano superior (segundo Kullberg et al., 2006).

A Formação de S. Gião, de idade Toarciana inferior a Aaleniana inferior, corresponde a sedimentos margosos com intercalações calco-margosas, em estratos de espessura decimétrica na



**Foto 1.** Aspecto geral do afloramento da unidade “Argilas de Boialvo”, (X= 548631; Y=4489438). Observa-se um perfil com 3 metros de altura de argilas acinzentadas com laivos avermelhados. Esta unidade é cortada, para o topo, por uma unidade de areia de grão médio a grosseiro.



**Foto 2.** Outro aspecto da unidade “Argilas de Boialvo” onde é possível de se pode uma laminação fina dos sedimentos argilosos.

base passando para camadas com espessuras centimétricas com componente detrítica. Depois passa a corpos métricos e novamente decimétricos com bio-construções.

A Formação de Póvoa da Lomba (Toarciano superior-Aaleniano) só tem significado na região de Coimbra – Cantanhede, sendo correlacionável, em parte, com os calcários da Pedrulha onde afloram na região de Coimbra. É constituída por calcários margosos e margas, com micritos, biomicritos a biomicrosparitos (*packstones* a *grainstones*) para o topo.

A série Jurássica culmina com os calcários de Anã (250 ± 30 m) / calcários de Andorinha (60 m). São calcários micríticos (normalmente cinzentos e com horizontes mais ou menos ricos em nódulos de sílex) a bio-detríticos e oolíticos (*packstones* e *grainstones*) (Barbosa et al., 1988; Dinis, 2004; Kullberg et al., 2006)

### Cretácico

O Cretácico inicia-se com o grés Belasiano aflorante a norte da falha da Nazaré (sector norte da bacia) e também na parte oriental do sector central. Assenta em discordância angular sobre as formações do Cretácico Inferior, do Triásico ou mesmo do soco Hercínico. Apresenta, na base, níveis de conglomerados grosseiros com clastos de grandes dimensões, passando a arenitos grosseiros, por vezes finos, sub-arcósicos, nor-

malmente imaturos, de cor cinzenta clara, frequentemente amarelada e podendo observar-se uma cor avermelhada, constituídos por quartzo hialino, fumado, com espessura superior à centena de metros (Dinis, 1999; Dinis, 2001; Dinis, 2004; Kullberg et al., 2006).

Suprajacente a esta unidade ocorre uma formação carbonatada, os calcários de Costa d’Arnes e equivalentes, constituída por calcários margosos e/ou gresosos concrecionados ou apinhoados, com espessura reduzida (10 a 15 m), a que tem sido atribuída a idade do Cenomaniano superior (Barbosa, 1981; Dinis, 2004).

Segue-se uma unidade de carácter gresoso, com a designação de grés do Furadouro, que é constituída, na base, por arenitos finos, de cor amarelos, micáceos, que passam, para o topo, a arcoses de grão grosseiro, de idade atribuída ao Turoniano (Barbosa, 1981; Dinis, 2004).

Sucedese uma outra formação gresosa, o grés de Oiã, do Turoniano superior/Coniaciano. Trata-se de uma formação de areia de grão grosseiro a médio, com lenticulas argilosas, arcósica a sub-arcósica, imatura, acastanhada, por vezes avermelhada e arroxeadada, com quartzo, que apresenta uma espessura de cerca de 50 m. Tem características muito semelhantes à Formação Figueira da Foz. Com o atenuar das cores nos sedimentos atrás citados, que se tornam acinzentadas, passamos ao “Grés de Verba”. É litologicamente constituído por um grés grosseiro a muito



**Foto 3.** Aspecto de pormenor da passagem de argilas para areias médias a grosseiras.



**Foto 4.** Aspecto de pormenor da unidade Areias de Catraia. Trata-se de areias grosseiras constituída por elementos de quartzo, quartzito e xistos de dimensão variável no seio de matriz areno-argilosa.

grosseiro, arcósico a sub-arcósico e dolomítico tornando-se, para o topo, margoso, considerado do Coniaciano/Santoniano (Barbosa, 1981; Dinis, 2004; Kullberg et al., 2006).

A sedimentação do Cretácico termina com as argilas de Vagos. A unidade é constituída por argilas de cor esverdeada e/ou avermelhada com intercalações arenosas de cor amarela e acinzentada e outras areias mais maduras. A unidade apresenta uma espessura de cerca de 100 m na direcção NNE e 170 m para WSW. É intercalada por um corpo conglomerático (conglomerados de Mira) com fósseis marinhos de idade do Campaniano (Barbosa, 1981; Dinis, 2004; Kullberg et al., 2006).

### **Cenozóico**

O conjunto dos sedimentos Cenozóicos tem sido organizado em sequências limitadas por descontinuidades (SLD 6 a SLD 13) segundo Reis e Cunha (1989b), Cunha e Reis (1992), Cunha, (1992), Cunha (1999) e Dinis (2004). O Cenozóico inicia-se pelas argilas da Silveirinha que apresentam afinidades de fácies com as argilas de Taveiro, podendo eventualmente constituir a mesma unidade. A idade atribuída a estes sedimentos vai desde o Campaniano ao Paleocénico - Eocénico inferior (Reis et al., 1981; Dinis, 2004).

Segue-se a unidade dos Conglomerados de

Queridas (Barbosa 1986; Barbosa et al., 1988, Dinis, 2004), que é constituída por arenitos e conglomerados de tons cinzentos a esverdeados, por vezes levemente manchados de vermelho. Nestes sedimentos intercalam-se pelitos arenosos de cor vermelha, ainda que, excepcionalmente. Apresentam estruturas granocrescentes e afiguram-se como possível equivalente lateral da Formação do Bom Sucesso (Reis, 1979). No modelo preconizado por Cunha (1992), Cunha (1999), estas unidades são referidas como SLDs 7 e 8.

Dentro do mesmo modelo, seguem-se as unidades SL10 (Formação de Amor), SL11 (Argilas de Pombal) e SLD12 (Argilas de Redinha) que afloram a sul do Mondego.

Por último, apresenta-se a sequência SLD 13 atribuída ao Pliocénico superior, que tem uma expressão mais generalizada na plataforma litoral (Dinis, 2004).

### **2.2.3 Enquadramento de pormenor da área em estudo**

O local de estudo está enquadrado na depressão do rio Cértima. Esta apresenta uma atitude geral N-S e acompanha a transição da plataforma litoral para o Maciço Hespérico. Esta depressão tem forma de funil aberto para NNW, com basculamento no mesmo sentido. É limitada a leste por falhas inversas, visíveis desde Espinho até ao maciço marginal de Coimbra - Falha Marginal



**Foto 5.** Afloramento com 12 m de altura constituído na base por alternâncias de leitos de silte e areia de cor avermelhada e amarelada. Segue-se um nível de argila com 1 m de espessura de cor cinzenta esbranquiçada. Passa bruscamente para um nível de Cascalheira com cerca de 1,5 m de espessura – Unidade Cascalheira de Sangalhos.

de Conde, e a Oeste pela estrutura do Cértima. É definido por fracturas orientadas para norte, sendo cortadas por outras de direcções entre NW-SE e NE-SW. Estas fracturas oblíquas foram responsáveis pelo desenvolvimento, no seio da depressão, de sectores subsidentes, como as pequenas sub-bacias de Aguada, Anadia e Pampilhosa. Nas sub-bacias depositaram-se espessas séries sedimentares (até 70 m de espessura) com idade do Pliocénico e Quaternário.

Ainda no seio desta depressão é possível identificar áreas com levantamento relativo, cujos exemplos mais significativos são os horsts de Arcos, e Quintela das Lapas, assim como o triângulo estrutural da Vacariça. As mesmas estruturas que controlam o primeiro horst prolongam-se para NNW, para a plataforma litoral a Oeste do Cértima, vindo a condicionar o horst de Sangalhos (Dinis 2004).

#### 2.2.3.1 Área de Vale Grande

A região de Vale Grande (figura 2.4, ver em anexo), fica localizada a cerca de 1,5 km a SE de Águeda, e 3,5 km a Norte de Aguada de Cima. Esta região está enquadrada na área de Candam-Catraia. Nesta área, segundo Dinis (2004) afloram as seguintes unidades, da base para o topo: “Areias de Catraia”, “Argilas de Boialvo” e, por último, as “Casalheiras de Sangalhos” (fotos 1 a 5).

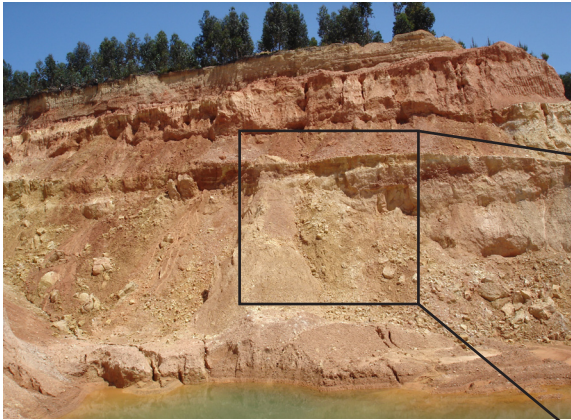
As “Areias da Catraia” são compostas por dois

conjuntos: o inferior, formado por areias grosseiras e conglomerados com intercalações de areias médias a finas. São areias mal calibradas, bimodais a polimodais com assimetria positiva. Apresentam uma componente argilosa até 15 %, do total, de cor amarela. A areia é dominada por elementos de quartzo muito anguloso a sub-arredondado e, por vezes, é muito micácea. As fracções cascalhentas do conjunto inferior englobam calhaus de metassedimentos variados, mal rolados. O conjunto superior é constituído por um nível métrico de argilas plásticas com componente arenosa, de cor cinzenta clara, com manchas vermelhas a acastanhadas e restos de vegetais.

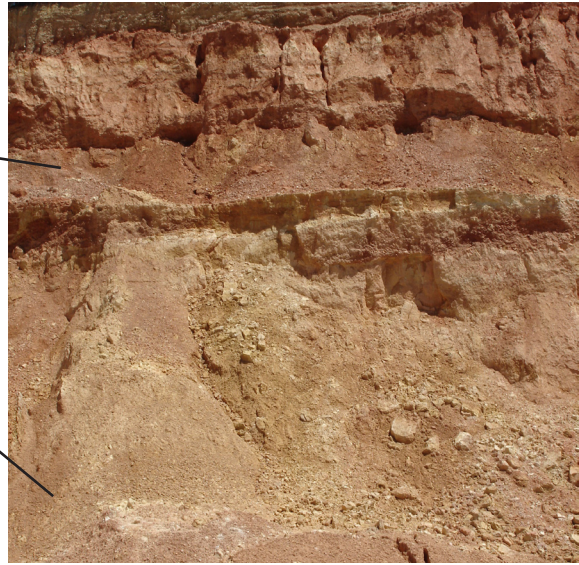
As “Argilas de Boialvo” são constituídas por níveis de arenito fino, siltitos e argilitos, com laminação horizontal de espessura variável, que passam para o topo para lutitos com pequenas lenticulas de arenitos finos intercalados. Por vezes, no topo desta unidade, observam-se areias médias a grosseiras, micáceas de tons amarelos a vermelhos.

Os corpos lenticulares apresentam base côncava com 2-3 metros de espessura e 10 a 20 metros de largura. Os eixos de canais têm direcção N-S e NW-SE. A base dos canais é constituída por areias muito grosseiras com seixo e areão. Os elementos são sub-angulosos passando, para o topo, a areias médias a finas.

As “Casalheiras de Sangalhos” são constituí-



**Foto 6.** Aspecto Geral da frente um Barreiro da Zona de Boialvo. Neste local é possível ver, de cima para baixo, a unidade de Cascalheira de Sangalhos, com cerca de 2 m de espessura. Passa bruscamente para a unidade “Argilas de Boialvo”. Esta, é constituída por uma argila de cor vermelha e amarelada com intercalações de níveis lenticulares de areias e conglomerados.



**Foto 7.** Aspecto de pormenor do nível argiloso de cor amarela.

das, essencialmente, por conglomerados clasto suportados, muito heterométricos, polimíticos e de suporte matricial silto-argiloso, de cor branca a vermelhada. São por vezes intercalados por níveis decímetros de areias finas a grosseiras, por vezes micáceas e lutitos com seixos e areia dispersos.

#### 2.2.3.2 Sub-bacia de Aguada

O jazigo sedimentar de Aguada de Cima (figura 2.4, ver em anexo), fica situado a cerca de 5Km a SE de Águeda. A Formação Aguada ocupa uma zona de afundimento tectónico, limitada a Oeste pela falha do Cértima e a Leste pelo conjunto de falhas, praticamente paralelas e de direcção N/S, que se integram na zona da “descontinuidade marginal” entre a Orla e a Meseta.

A sub-bacia de Aguada comporta no máximo 50 m de espessura de sedimentos detríticos de idade Pliocénica e Plistocénica, que, segundo Grade e Moura (1980) se divide em duas unidades: a Formação Aguada e a Formação Gandra.

Na área em estudo é possível reconhecer da base para o topo as seguintes unidades (Dinis, 2004):

- “Areias da Mala” - Constituem a unidade base do corpo argiloso, sendo constituídas por areias médias a finas, bem a moderadamente calibradas, ricas em seixo fino, quartzoso, muito bem rolado. São maduras a sub-maduras, de tons claros e com finas in-

tercalações argilosas. A passagem para a unidade lutítica é gradual.

- “Barro Negro de Aguada” - Trata-se de um nível sedimentar, francamente argiloso, constituído por argilas ricas em matéria orgânica, de cor negra a cinzento-escuro, plásticas, com a possança máxima de ≈5-6 metros. Na base podemos observar níveis centimétricos de areia fina, bem calibrada, de cor clara.

- “Argilas de Boialvo” - A passagem para esta unidade é gradual, mas pode também ser brusca. Apresenta uma forma geral lenticular, claramente silto-argilosa, que se pode considerar constituída por várias camadas distintas, por vezes com estruturas lamina-das, muito finas e paralelas à estratificação.

De cores branca-amarelada, avermelhada e acinzentada, frequentemente apresenta manchas vermelhas ferrosas, dispostas igualmente segundo a estratificação. Neste nível podem ocorrer, de forma dispersa, lenticulas de areia micácea de matriz argilosa, pequenas lenticulas de argila mais fina, eventualmente com matéria orgânica, e/ou cascalheiras essencialmente quartzosas correspondentes a figuras de canal.

- “Cascalheiras de Sangalhos” - esta unidade é constituída por calhaus heterométricos, muito angulosos, de quartzo, quartzito e xisto, com matriz areno-argilosa encerrando,



**Foto 8.** Aspecto geral da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”. Trata-se de um afloramento com cerca de 10 m de espessura, constituído por argilas de cor avermelhada a amarelada por vezes intercalados por níveis lenticulares cinzentos. Para o topo, foi possível visualizar a unidade “Casalheira de Sangalhos”, composta por elementos de quartzo e quartzito de dimensões de cerca de 10 cm, envolvidos numa matriz de areia siltosa grosseira.



**Foto 9.** Mesmo aspecto que a foto anterior.

por vezes, lentículas argilosas de espessura métrica. Estes depósitos superiores, que correspondem a acarreios de materiais transportados em regime torrencial, apresentam uma espessura máxima que ronda os 5 metros.

#### 2.2.3.3 Barreiros de Candeeira – Boialvo - Bustelo

Nesta área, nos locais de exploração, foi possível observar duas unidades, que do topo para a base (fotos 6 e 7), são as seguintes:

- “Casalheiras de Sangalhos” - constituídas por conglomerados de cor avermelhada, heterométricos, com matriz areno-argilosa e com intercalações de níveis lenticulares gresosos. Os elementos apresentam rolamento variável, sendo constituídos por quartzo, quartzito e xisto.

- “Argilas de Boialvo” - na área em estudo esta unidade pode atingir uma espessura de 30 m. É constituída por sedimentos lutíticos intercalados com estratos areno-conglomeráticos. Os sedimentos lutíticos compreendem alternâncias de argilitos e siltitos maciços, por vezes com areias e seixos dispersos.



**Foto 10.** Pormenor da passagem brusca da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” para a unidade “Casalheira de Sangalhos”.



**Foto 11.** Afloramento da unidade “Casalheira de Sangalhos”. Neste local, foi possível observar um conglomerado constituído por elementos de diversos tamanhos de quartzo e quartzito que podem atingir os 25 cm de eixo maior, envolvidos numa matriz areno siltosa, grosseira, de cor avermelhada.



**Foto 12.** Aspecto geral de um barreiro na zona de Monsarros.



**Foto 13.** Aspecto de pormenor do nível cinzento sobreposto por um nível amarelo de argila siltosa.

**Foto 14.** Aspecto do nível negro de carvão, onde é possível observar argila cinzenta com restos de material orgânico.



**Foto 15.** Aspecto do nível negro de carvão, com passagem lateral a um nível argiloso de cor acinzentada.





**Foto 16.** Nesta foto é possível observar do topo para a base de um nível de conglomerado grosseiro com cerca de 2 m de espessura, passando a um nível de argila vermelha, de cerca de 2 m de espessura, a que se segue um nível de cor amarelada de 1.5 m de espessura, passando para um nível de cor cinzenta com 2 m de espessura e por ultimo a um nível de carvão que neste local pode atingir 2 m.



**Foto 17.** Aspecto do nível negro de carvão onde é possível observar argila cinzenta com restos de material orgânico.



**Foto 18.** Aspecto geral da frente de atitude geral Oeste - Este, onde é possível observar uma inclinação das camadas de cerca de 15° para NW.



**Foto 19.** Aspecto de outro barreiro na região de Monsarros. Neste local, é possível observar, do topo para a base, as seguintes unidades: as “Casca-lheira de Sangalhos” e as “Argilas e Conglomerados de Anadia”. A primeira unidade apresenta cerca de 3 m de espessura e passa, bruscamente, para a segunda unidade, que neste local, é construída por um nível de silte com intercalações de conglomerados, que passa gradualmente, a um nível de argila cinzenta, com cerca de 2 m de espessura, a que se segue outro nível de argila amarela clara com 3 m de espessura, que transita a uma argila amarela com laivos avermelhados. Por último, aflora uma argila cinzenta com 2m de espessura.

**Foto 20.** Unidade “Areias de Vale de Grou”.



**Foto 21.** Pormenor da foto anterior onde se observam clastos de quartzo achatado de diversos calibres.



#### 2.2.3.4 Sub - bacia de Anadia

Esta sub-bacia apresenta uma direcção geral norte-sul (figura 2.4, ver em anexo). Corresponde a uma zona de afundimento relativo aos horst's de Arcos e de Quintela das Lapas, que a limitam a oeste e a este, respectivamente. O eixo Tocha - Mogofores é o limite norte. O limite sul não é fácil de definir, uma vez que se perde entre as estruturas que a limitam lateralmente e que convergem naquele sentido, definindo-se uma depressão em forma de funil, aberto para norte (Dinis, 2004).

Com base no trabalho de campo e nas sondagens realizadas na área em estudo foi possível individualizar, da base para o topo, as seguintes unidades (fotos 8 e 9), (Dinis, 2004): “Areias da Mala”, “Areias de Vale do Grou”, “Argilas e Conglomerados de Anadia” e, por último, “Conglomerados de Sangalhos”.

As Areias da Mala correspondem a areias amarelas acastanhadas, bem calibradas, por vezes micáceas, com seixos centimétricos de alta esfericidade e arredondamento. Atingem os 2 m de espessura.

Sobrepostas às “Areias de Mala” ocorrem as “Areias de Vale de Grou”. São areias médias a grosseiras, de tons claros, com laivos amarelados. São constituídas por clastos arredondados com patine de óxidos de Fe-Mn, arcólicas, com quantidades variáveis de matriz, passando para

o topo a areias finas mais micáceas. Apresentam uma espessura máxima de 20 m mas, frequentemente, têm entre 7 e 10 m. De seguida, passam a uma unidade de argilas plásticas, com intercalações arenosas, siltosas, de cor cinzenta, amarelada ou acastanhada com laivos avermelhados. Ocorrem também lentículas de argilas negras, ricas em restos vegetais e horizontes de lignito, até 1 m de espessura.

Em seguida, temos as “Argilas e Conglomerados de Anadia”. Esta unidade pode ser subdividida em 4 conjuntos sedimentares que evoluem desde os conglomerados, na base, até a argilas, por vezes com lignitos, no topo. Assim:

- Os conglomerados são constituídos por elementos pouco rolados a angulosos, heterométricos, clasto-suportados, imaturos, com uma matriz de areia argilosa de cor cinzenta. São constituídos por clastos de quartzo (quartzito), cujo eixo maior pode atingir 10 cm de comprimento.

- Os corpos argilosos são claramente silto-argilosos, podendo considerar-se constituídos por várias camadas distintas, por vezes com estruturas laminadas, muito finas e paralelas à estratificação, de cores branca-amarelada, avermelhada e acinzentada, frequentemente com manchas vermelhas, ferrosas, dispostas igualmente segundo a estratificação.

Neste nível podem ocorrer, dispersamente, lentículas de areia micácea de matriz argilosa,

pequenas lentículas de argila mais fina, eventualmente com matéria orgânica e/ou cascalheiras, essencialmente quartzosas, correspondentes a figuras de canal.

Para o topo de cada série podem também ocorrer níveis de argilas plásticas intercalados com silte e areias cinzento-negro com restos de vegetais, e ainda níveis de lutitos ricos em matéria incarbonizada e/ou lignito.

Por último, ocorre a unidade das “Cascalheiras de Sangalhos”. Trata-se de uma unidade constituída por conglomerados clasto-suportados, com elementos angulosos a sub-angulosos, de cor amarelo a castanho avermelhado. Os clastos são, essencialmente, de quartzo, quartzito e fragmentos de rocha variáveis, heterométricos.

Dentro da sub-bacia de Anadia, próximo do seu bordo sul, desenvolve-se o graben de Monsarros (figura 2.4, ver em anexo) que apresenta aproximadamente 250 m de largura. É limitado por falhas paralelas com orientação NNW-SSE, com rejeito superior a 40 m (Dinis 2004).

De acordo com o mesmo autor, nesta área foi possível identificar as seguintes unidades, da base para o topo: “Areias da Mala”, “Areias de Vale de Grou”, “Areias e Conglomerados de Carqueijo”, “Argilas e Conglomerados de Anadia” e “Cascalheiras de Sangalhos”. Estas unidades já foram anteriormente descritas.



## Metodologias

### 3.1 GRANULOMETRIA

O ensaio de granulometria tem como finalidade determinar a repartição das partículas constituintes de um material em classes. Esta característica revela-se de extrema importância, uma vez que influencia de uma forma particular as propriedades e o comportamento dos materiais, nas diferentes etapas do processo de fabrico. Permite, também, obter informação sobre a distribuição estatística da dimensão dos grãos, dos processos de sedimentação e do transporte dos sedimentos.

Numa toma de amostra de cerca de 400 g foi realizada uma peneiração, por via húmida, ao peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com a malha 354 micra. A opção por aquele peneiro e não pelo de malha 63 micra está relacionada com a optimização do funcionamento do granulómetro laser, existente na Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta. A fracção superior a 354 micra foi seca, numa estufa, à temperatura de 80 °C e após arrefecimento, foi pesada, permitindo assim a quantificação daquela fracção em todas as amostras. Nas amostras onde a percentagem da fracção superior 354 micra ultrapassa 10%, foi efectuada uma análise granulométrica por peneiração, a seco, de acordo com a norma E 239 (1970) ou a norma ASTM D422-63 (reaprovada em 2002). Segundo esta norma, seca-se o material numa estufa a uma temperatura de 40 a 110 °C e deixa-se arrefecer até à

temperatura ambiente. Posteriormente, pesa-se uma quantidade de amostra compreendida entre 100 a 150 gramas, aproximado a centigramas. Estabelece-se uma bateria de crivos que, no caso em estudo, foi assim constituída: 354, 500, 710, 1000, 1400, 2800, 4000 micra; cada peneiro foi pesado e disposto numa coluna, onde o peneiro inferior é o de menor dimensão, a que se sucede o peneiro de dimensão imediatamente seguinte, até ao peneiro de maior calibre. Sobre este, coloca-se o material previamente pesado e fecha-se a coluna. Esta é colocada no agitador de peneiros durante cerca de 20 minutos. Posteriormente, pesam-se as fracções retidas em cada peneiro e na base. A fracção retida na base é considerada como fracção global de dimensão inferior à abertura da malha do último peneiro (354 micra).

A fracção < 354 micra obtida por via húmida foi seca na estufa a uma temperatura de 80 °C, sendo a análise dimensional daquela fracção efectuada no granulómetro de raios laser de marca Coulter LS 130 na Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta. Este aparelho permite-nos realizar análises granulométricas sobre dois tipos de amostras, em seco ou em suspensão. É constituído por dois módulos: módulo de pó seco e módulo de líquidos. O primeiro permite a medição das partículas de calibres entre 0,4 micra e 900 micra, sendo essencialmente usado em materiais isentos de humidade. O outro permite a medição das partículas sob a forma

de suspensão, sendo utilizado em materiais que revelam tendência a agregar; permite uma “leitura” de 0,1 micra a 900 micra. Para o estudo das amostras da fracção <354 micra foi utilizado o módulo de líquidos, tendo-se optado pela seguinte metodologia:

- Após o corte ao peneiro de 354 micra, o material foi seco numa estufa à temperatura de 80 °C. Pesaram-se cerca de 5 g de amostra para dentro de um gobelé e com o auxílio de uma pipeta graduada adicionaram-se cerca de 5 ml de desfloculante, juntando-se água até perfazer 250 ml. A suspensão foi depois agitada com uma vareta de vidro para homogeneizar.

- Em seguida, a suspensão é colocada num frasco de vidro, e sujeita a uma agitação de 16 horas, num agitador rotativo. Após esse tempo, transferiu-se a totalidade para um gobelé de 250 ml. Posteriormente, a suspensão foi agitada vigorosamente e transferida em parte para um gobelé de 300 ml, adicionando água (para diluir) agitando de novo para homogeneizar a suspensão. Por último, o material foi introduzido na cuba do aparelho.

O equipamento emite valores de radiação laser até 0,1 micra, mas a aplicação da teoria da sedimentação granulométrica a partículas de dimensão inferior a 1 micra apresenta algumas reservas devido à existência de movimentos brownianos e à interacção entre partículas, ambas significativas.

Neste trabalho foi considerado como argila todas as partículas com grão de diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) < 2 micra; silte todo o grão de d.e.e. situado entre 2 e 63 micra e areia com d.e.e. superior a 63 micra (de acordo com a norma DIN 4022-1).

### 3.2 MINERALOGIA

O estudo por difracção de raios X permite identificar e quantificar as diferentes fases cristalinas presentes numa matéria-prima, assim como o respectivo grau de ordenação. Esta técnica revela-se de uma importância extrema, uma vez que a determinação dos constituintes de uma matéria-prima e sua proporção relativa permitem prever e explicar o seu comportamento tecnológico. Trata-se de uma técnica não destrutiva onde os raios X interagem com os minerais de forma diferente, de acordo com a sua estrutura.

Quando um cristal (reticulado cristalino) é exposto a um feixe monocromático de raios X, cada grupo de planos das células unitárias produz um efeito de difracção dos raios X. Para que tal aconteça é necessário obedecer a certas condições que satisfaçam a Lei de Bragg, que é expressa pela seguinte equação:

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

n - é um numero inteiro (1,2,3,...,n) e representa os harmónicos de  $\lambda$ ;

$\lambda$  - é o comprimento de onda da radiação incidente;

d - a distância reticular entre os planos sucessivos do cristal;

$\theta$  - ângulo de Bragg ou ângulo de incidência de Raios X com o plano reticular;

Da Lei de Bragg conclui-se que é impossível conseguir uma difracção hkl utilizando raios X de comprimento de onda  $\lambda > 2d$  (hkl).

Neste estudo foi efectuada a análise mineralógica por difracção de raios X na amostra global e também na fracção  $< 2 \mu\text{m}$ .

Para a análise da mineralogia na amostra global secaram-se as amostras numa estufa a uma temperatura  $40^\circ\text{C}$ , após o que foram moídas num moinho de ágata e passadas ao peneiro das 200 malhas ( $< 75 \mu\text{m}$ ). Cerca de 0,5g de amostra, foi introduzida num porta amostras standard de alumínio.

A fracção inferior a 2 micra (fracção argilosa) foi retirada da amostra global usando a seguinte metodologia: pesaram-se cerca de 50 g de amostra que se colocaram num frasco de 1000 ml, ao qual se adicionaram 600 ml de água destilada e 10 ml de desfloculante, de modo a obter-se uma boa dispersão. A suspensão foi submetida a uma agitação mecânica, a cerca de 20 rotações por minuto (r.p.m.), durante aproximadamente 16 horas. Após agitação do material, colocou-se uma pipeta graduada de 20 ml a uma profundidade de 5 cm e, após sedimentação durante 3h e 50 min (Lei de Stokes) procedeu-se à extracção

da fracção argilosa por sifonação. A solução obtida (aproximadamente 20 ml) foi colocada num tubo de ensaio e o material foi centrifugado a cerca de 3200 r.p.m, durante o tempo necessário à separação do resíduo sólido da parte líquida, o que não deve exceder uma hora. O aumento da velocidade de centrifugação deve ser gradual. Depois da remoção do líquido sobrenadante do tubo de ensaio e escoamento através da colocação do mesmo em posição invertida sobre um papel absorvente, foi ainda feita a limpeza das paredes do tubo com papel absorvente. Finalmente, para a preparação de duas lâminas orientadas, por amostra, procedeu-se da seguinte forma: misturou-se com uma vareta o resíduo sólido que se encontrava no fundo do tubo de ensaio e retirou-se um pouco de material, com auxílio de uma pipeta, para uma das extremidades de uma lâmina de vidro. Posteriormente, esfregou-se o resíduo com uma vareta deitada, a partir da extremidade da lâmina até cerca de 2/3 da sua superfície e acomodou-se o resíduo de modo obter uma superfície lisa e homogénea. A secagem foi efectuada-se à temperatura ambiente, de modo a favorecer a orientação dos cristais lamelares ou tabulares dos minerais argilosos, segundo os planos basais.

Segundo Mirabella (2000), o método de pipetagem apresenta as seguintes vantagens:

- É um método expedito de fácil aplicação e portanto indicado para análises de rotina para reconhecimentos e /ou confirmação das

Agregados não orientados amostra global	Minerais	Reflexão (Å)	Poder Reflector
	Esmectite (Montemorilonite)	14.00	0.5
	Ilite/Mica	9.99-10.00	1
	Caulinite	7.12-7.10	0.85
	Quartzo	4.26	0.15
	Felds K	3.21-3.20	0.15
	Felds Na	3.19-3.18	0.1
	Hematite	2.69	0.35
	Goetite	4.18	0.1
	Ilmenite	2.74	0.1
Agregados não orientados da fracção < 2 µm			
	Esmectite (Montemorilonite)	18	0.25
	Ilite/Mica	9.99-10.00	1
	Caulinite	7.12-7.10	0.5
	Quartzo	4.26	1
	Felds K	3.21-3.20	0.166
	Felds Na	3.19-3.18	0.1
	Hematite	2.69	0.25
	Goetite	4.18	1
	Lepidocrocite	6.26	1

**Tabela 3.1.** Posição dos máximos de difracção (Å) diagnósticos e poder reflector de cada espécie mineral utilizado na semi-quantificação, quer em agregados não orientados, amostras em pó, quer agregados orientados, fracção < 2 micra.

presença de minerais argilosos;

- Permite analisar quantidades exíguas de material.

Como desvantagens:

- Produz apenas uma discreta orientação preferencial e separação granulométrica das partículas, com conseqüente deposição das partículas finas à superfície da película de material;

- Não permite uma medida correcta da intensidade de difracção nos ângulos moderados a altos. Este impedimento não se revela muito importante, uma vez que a análise dos minerais é conseguida preferencialmente nos baixos ângulos.

Para efectuar uma correcta identificação de minerais argilosos, para além da utilização dos agregados orientados, foram usadas técnicas complementares de modo a permitir uma melhor identificação dos minerais envolvidos, eliminando quaisquer dúvidas.

O agregado orientado é submetido a uma análise por difracção de raios X entre 2 e 80 graus (2θ). Se o diagrama obtido não apresentar nenhum pico entre 2 ° e 10 ° (2θ) não se realiza nenhum ensaio complementar, mas, caso contrário, se forem visíveis reflexões ainda que pouco evidentes, procede-se do seguinte modo:

- Solvatação com etileno glicol (EG) que tem como objectivo provocar a expansão estrutural da esmectite, dado que esta interage com as moléculas orgânicas e modifica a dimensão da rede cristalina na direcção perpendicular ao plano basal, permitindo a sua separação dos outros minerais (clorite e vermiculite) cujo o pico (001) se posiciona também aos 14 Å. A expansão da montemorilonite desloca o pico (001) para valores de (2θ) entre 16-18 °. A lâmina é toda pulverizada com recurso a um nebulizador e depois é seca durante 16 horas e colocada num exsiccador para ficar protegida do meio ambiente, antes de se proceder à análise. Inicia-se o ensaio a 2° (2θ) até 17° (2θ). No caso dos diagramas obtidos apresentarem picos entre 2 ° e 10 ° (2θ) mesmo que estes sejam pouco pronunciados ou mal definidos terá que se aquecer a segunda

lâmina.

O aquecimento a 105-110 °C e posteriormente a 550 °C das lâminas orientadas permite, de um modo rápido e expedito, a distinção entre vermiculóides, montemorilonite, clorites e edifícios de minerais argilosos interestratificados. Assim, começa-se por aquecer a lamina numa estufa a uma temperatura compreendida entre 105 - 110 °C durante cerca de três horas.

Terminado este tempo, retira-se a lâmina da estufa e deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente. A lâmina é submetida a ensaios com a radiação de incidência entre 2° e 17° (2θ). Se o diagrama obtido apresentar picos, mesmo que mal definidos entre 2° e os 10° (2θ), ter-se-á que proceder a um novo aquecimento em mufla até a uma temperatura da ordem dos 550 °C durante aproximadamente três horas a três horas e quinze minutos. A lâmina é submetida depois a ensaios de difracção com o ângulo de incidência a variar entre 2° e 17° (2θ).

Os difractogramas dos pós das amostras orientadas foram obtidos na secção de Caracterização de Matérias-primas Cerâmicas da Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta, num espectrómetro Philips PW 1380. Este aparelho é composto por um gerador PW 1830, goniómetro PW 1820 e contador de impulsos PW 1710 (Diffractometer Control). Utilizou-se uma ampola de Cobalto de 2700 W. A diferença de potencial foi de 40 Kv

e a intensidade da corrente 30 mA. O registo e a leitura processam-se num programa PW 1877 (Automatic Powder Diffraction Versium 3.6). Os difractogramas obtidos cobrem um intervalo de 2° (2θ) a 80° (2θ).

Os diagramas de raios X foram submetidos, numa primeira fase, a uma abordagem qualitativa que corresponde a uma identificação das diferentes fases cristalinas correspondentes aos diferentes picos de difracção obtidos, quer na amostra integral, quer na fracção inferior a 2 micra. Para tal recorreu-se a consulta bibliográfica, nomeadamente Brindlley e Brown (1980) e a base de dados do International Centre for Diffraction Data.

Como é normal, existe geralmente uma ligeira discrepância entre os valores obtidos na difracção e os constantes das fichas. Tal facto, prende-se com as substituições atómicas que ocorrem nesses minerais. Segundo Moore e Reynolds (1997) a substituição do Fe por Mg em alguns minerais determina, em geral, a alteração das intensidades dos picos.

A mineralogia da fracção inferior a 2 micra foi identificada em agregados orientados, uma vez que evidencia as reflexões basais (ou 001), sabendo-se que a distância reticular ao longo do eixo dos ZZ é diferente de mineral para mineral e permite, assim, a sua identificação e distinção. Foi utilizada bibliografia própria para a identificação, nomeadamente Thorez (1976) e Moore e

Reynolds (1997).

Após uma identificação das diferentes fases cristalinas que ocorrem em cada amostra foi realizada uma estimativa da sua abundância relativa através da análise semi-quantitativa, o que torna mais clara a interpretação mineralógica dos resultados. Os valores obtidos, em percentagens, da concentração dos minerais devem ser considerados como indicativos e não como absolutos, dado o erro associado ao método. De facto, a tipologia da argila (tamanho do grão, grau de cristalinidade e a própria matriz da amostra), assim como as condições instrumentais são responsáveis pelo erro associado que, segundo alguns autores, é de cerca de 5 % (Coroado, 2000; Ferraz, 2004).

A semiquantificação das diferentes fases cristalinas tem como premissa a relação directa entre as intensidades dos máximos de difracção característicos de cada mineral e a sua abundância (Gomes, 1988). A análise semiquantitativa teve como base as áreas dos picos (considerando largura a meia altura, FWHM) e os máximos de difracção de cada mineral dividido pelos respectivos poderes reflectores. Estes, foram estimados empiricamente, com base na capacidade de cada mineral para difractar a radiação incidente, produzindo picos de difracção mais ou menos intensos (tabela 3.1).

Com programa informático apropriado define-se a linha de fundo de modo a que seja o mais lin-

ear possível, em solução de compromisso com a intensidade dos picos.

A posição dos máximos de difracção diagnósticos de cada espécie mineral, lidos nos difractogramas correspondentes às amostras estudadas, permitiu a identificação das espécies minerais presentes.

Relativamente ao quartzo, utilizou-se a reflexão 4,26 Å, para evitar a sobreposição do pico 3,33 Å do quartzo com o 3,31 Å da mica/ilite, o que poderia provocar erros na quantificação.

No estudo dos difractogramas de raios X da fracção <2 micra, foram igualmente efectuadas algumas medidas específicas, nomeadamente, o índice de cristalinidade da ilite e a relação I (002)/I (001).

O índice de cristalinidade da ilite foi determinado segundo o índice de Kübler (1964), que corresponde à largura medida em graus 2θ, a meia altura, do máximo de difracção da ilite a 10 Å, em relação ao fundo pre-determinado, em amostras secas à temperatura ambiente. Este índice originalmente desenvolvido para aplicação na exploração petrolífera, foi sugerido por Kübler e Segonzac (1969) para a distinção entre zonas de diagénese, anquizona e epizona (fácies de xistos verdes).

Neste trabalho, os critérios utilizados para a cristalinidade da ilite foram os propostos por Rocha (1993), ver tabela 3.2.

Cristalinidade da illite	Índice de Kübler
Elevada	< 0.80
Média	0.8-1.1
Baixa	>1.1

**Tabela 3.2.** Critérios para o estabelecimento do grau de cristalinidade da illite pelo Índice de Kübler.

I(002)/I(001)	<0.15	0.15-0.30	0.3-0.4	>0.4
Composições sólidas	Biotite	Biotite+Moscovite	Fengite	Moscovite
$Al_2O_3/(FeO+MgO)$	—————→			

**Tabela 3.3** Limites composicionais para o Índice de Esquevin (1969).

Os valores calculados do Índice de Kübler (IK) são fortemente dependentes da dimensão do tamanho do grão, do tipo de difractogramas utilizados e dos parâmetros experimentais. Requerem calibração com amostras padrão e sempre que ocorrem variações nas condições experimentais, os valores limite daquele índice, denunciadores de estádios de diagênese, são apenas considerados como valores relativos, indicadores de um processo dia-genético mais ou menos acentuado.

Deste modo, o Índice de Kübler não pretende ser uma medida efectiva da cristalinidade das illites, sendo neste caso utilizado para definir o arranjo estrutural das illites e para correlacionar os diferentes depósitos. A comparação é assim possível, uma vez que as amostras foram sujeitas ao mesmo procedimento laboratorial utilizando idênticas condições analíticas (Trindade, 2007).

A importância da consideração dos defeitos estruturais dos minerais argilosos deve-se à sua relação com as propriedades específicas, com interesse tecnológico dos materiais, como a plasticidade, a viscosidade, a resistência mecânica, a retracção, a refractariedade e a sinterização, para além da sua importância em estudos estratigráficos, paleogeográficos e diagenéticos.

O índice proposto por Esquevin (1969) que consiste na razão I(002)/I(001) das illites procura, de uma forma simples, explicar a razão  $Al_2O_3/(FeO+MgO)$  na folha octaédrica daquele mine-

ral. Os valores do índice de Esquevin podem ser correlacionados com o valor da razão  $Al_2O_3/(FeO+MgO)$  expressa nas composições de fase sólida, como as encontradas na biotite, na fengite e na moscovite, de acordo com a tabela 3.3.

No que respeita à cristalinidade da caulinite, a sua avaliação foi determinada pela razão entre a largura a meia altura e a altura do “pico” (001) no agregado orientado natural, sendo o grau de desordem tanto maior quando maior o valor daquela razão (Rocha, 1993).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A análise química é um ensaio imprescindível para o estudo preliminar de uma matéria-prima. Uma vez associada ao estudo da composição mineralógica, permite explicar o comportamento tecnológico das matérias-primas. Além dos teores dos elementos químicos maiores e menores, é possível com base nos resultados, obter razões como  $SiO_2/Al_2O_3$ , que dão indicações da componente quartzosa e/ou argilosa das argilas, ou  $Al_2O_3/Na_2O+K_2O$  que indica a presença de feldspatos. Permite também, determinar o teor e a natureza dos fundentes, assim como prever o comportamento das matérias-primas aos tratamentos térmicos no que respeita à cor, refractariedade, porosidade, grau de vitrificação e aptidão à termo-expansão, entre outros. Permite, ainda prever ou justificar a ocorrência de defeitos, incluindo as eflorescências, e fazer com-

parações geoquímicas entre diferentes jazigos.

A análise química por fluorescência de raios X é uma técnica baseada na possibilidade de excitação dos átomos dos elementos químicos, os quais emitem radiações características quando submetidos a radiação com energia apropriada. A intensidade da radiação emitida depende, entre outros factores, da concentração em que o elemento se encontra presente, bastando para isso, que os raios sejam dispersos por cristais adequados, de modo a que as radiações características dos elementos presentes possam ser resolvidos e captados nos detectores.

Deste modo, o espectrómetro de FRX produz um espectro no qual a intensidade do raio difractado está relacionada com o ângulo de reflexão, e também com o comprimento de onda, através da equação de Bragg. A intensidade de cada pico de raio X característico é directamente proporcional à concentração do elemento presente na amostra, na gama de concentrações entre 1 ppm e 100 %.

No entanto, esta técnica apresenta algumas dificuldades, das quais se destacam a homogeneidade da amostra e o efeito de matriz. A primeira é obviamente ultrapassada, numa primeira fase, pela moagem da amostra e, posteriormente, pela sua fusão o que favorece a distribuição homogénea dos elementos químicos, permitindo o uso de curvas de calibração simples. Na análise de rochas de composição variável, reduz os efeitos

entre elementos e elimina os efeitos imprevisíveis e difíceis de controlar inerentes à mineralogia e ao tamanho das partículas.

O efeito de matriz consiste na interferência dos picos de fluorescência de alguns elementos por acção de outros elementos presentes na amostra. A eliminação deste efeito é ultrapassada pelo uso de padrões internos. Estes permitem o estabelecimento de curvas de calibração para cada elemento químico e a sua posterior identificação. As curvas de calibração são construídas relacionando o quociente entre, por um lado, a intensidade do elemento na amostra e a intensidade do elemento como padrão interno nas amostras de referência e, por outro lado, com as quantidades conhecidas do elemento nas amostras (Gomes, 1988). Os referenciais utilizados nas rectas de calibração dos vários programas de análise são, na maior parte das vezes, os Mrcs, que podem ser padrões naturais e sintéticos preparados em laboratórios acreditados, com base em substâncias puras.

As necessárias correcções de matriz são efectuadas através de factores *alfa* para a análise de elementos maiores e factores *Compton* no que se refere à análise de elementos traço. As correcções específicas de interferências e sobreposição são também utilizadas nos programas de análise de elementos traço.

O controlo de *drift* é efectuado através de monitores, a precisão e a reprodutibilidade são con-

troladas, diariamente, através de análise de padrões de qualidade; a exactidão é controlada através dos ensaios interlaboratoriais de eficiência e intercomparação (realizados no mínimo de dois em dois anos).

A precisão é de 1 % para todos os elementos em geral; a exactidão é de 5 % para elementos maiores e mais de 10 % para os elementos traço.

As análises por fluorescência de raios X foram efectuadas na Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta, utilizando um espectrómetro por dispersão de comprimentos de onda (WFRX), da marca Panalytical – PW 2404, equipado com uma ampola de Rh (radiação primária). Um conjunto de cristais analisadores de diferente composição e “2d” específicos permitiram analisar todos os elementos químicos do Flúor ao Urânio.

As amostras analisadas sofreram dois tipos de preparação de acordo com os elementos a serem doseados:

**a)** para a análise dos elementos maiores, calcinaram-se as amostras a uma temperatura de 1050 °C e, posteriormente, fundiram-se a 1150 °C, utilizando um forno de fusão programável Perl X3 da Panalytical, visando a obtenção de uma “pérola”.

**b)** para a análise de elementos traço, ho-

mogeneizaram-se as amostras, moídas a uma granulometria adequada com um aglomerante (cera de pó fino), sendo o pó prensado numa cápsula de alumínio, utilizando uma prensa semi-automática (Hertzog HTTP-40) visando a obtenção de uma pastilha.

Para a dosagem dos elementos maiores (óxidos) SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (total), MnO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as amostras foram preparadas por fusão (pérola) após a determinação da perda ao rubro (P.R.). A temperatura de fusão foi de 1150 °C e o fundente utilizado, foi uma mistura de meta e tetraborato de lítio.

Para a dosagem de elementos traço (Rb, Sr, Y, Zr Nb, Ba, Ta, W, Sn, Th) as amostras foram prensadas (pastilha) e o aglomerante utilizado foi uma cera pó fino.

As condições instrumentais foram as seguintes:

- Ampola - Ródio (4 KW)

- Condições de excitação

Na, Mg, Al, Si, P, Ca, K, Ti	30Kv,	10mA
Mn, Fe	50Kv,	60mA

- Cristais analisadores, colimadores, detectores

Na, Mg	PX1	700 μm	Flow
Al, Si	PE002	700 μm	Flow
P	GE	700 μm	Flow
Ca, K	LiF200	700 μm	Flow
Ti	LiF200	700 μm	Duplex

Mn, Fe LiF200 700 µm Duplex

- Elementos traço

Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Nb, Th, Zr, Y, Sr, U, Rb, Pb, Br, As, Se, Bi, Ge, Ga e Zn

- Ampola de Rh; cristal analisador LiF 200; colimador 150; detector SC:

W, Ta, Cu, Hf, Ni, Co Ampola de Rh; cristal analisador LiF 200; colimador 150; detector FS;

Sm, Cr, Ce, Nd, V Ampola de Rh; cristal analisador LiF 200; colimador 300; detector FS;

La Ampola de Rh; cristal analisador LiF 200; colimador 150; detector F1;

Ba, Cs, Sc Ampola de Rh; cristal analisador LiF 200; colimador 300; detector F1.

- Meio ambiente - vácuo.

### 3.4 ICPMS ("INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY")

Os elementos menores e terras raras foram determinados na Secção de Hidroquímica no Laboratório do ICP-MS, na Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG em S. Mamede de Infesta. O aparelho utilizado foi um PQ ExCELL (thermoElemental). Para mais

pormenor sobre a metodologia ver Machado e Santos (2006).

### 3.5 ISÓTOPOS Rb-Sr E Sm/Nd

As análises isotópicas Rb-Sr e Sm-Nd de 8 amostras representativas dos jazigos de Aguada, Anadia e Monsarros e Vale Grande foram obtidas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro. A selecção das amostras baseou-se nas concentrações de Rb, Sr, Sm e Nd obtidas por ICP-MS e teve como principal objectivo cobrir o espectro de composições das argilas representadas nas áreas estudadas.

A preparação química das amostras, tanto para análise Rb-Sr como Sm-Nd, compreende em primeiro lugar a sua digestão química e, em segundo, a separação dos elementos pretendidos. Todo o material usado foi previamente descontaminado com ácido nítrico a 50 % e água ultrapura, Milli Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). No processo de digestão química das amostras utilizou-se HNO<sub>3</sub> e HF ultrapuros e HCl purificado por bi-distilação, *sub-boiling*, em destilador de quartzo.

As amostras foram inicialmente dissolvidas com 2 ml de HF e 1 ml de HNO<sub>3</sub>, ambos concentrados, em bombas de digestão (Parr Instrument Company, Illinois, EUA). Depois de bem fechadas, colocaram-se as bombas na estufa, durante três dias, a uma temperatura da ordem dos 180-

200 °C. Findo este tempo, abriram-se as cápsulas para evaporação total dos ácidos, após o que se adicionaram, aproximadamente, 10 ml de HCl (6N). As amostras permaneceram em ácido clorídrico de um dia para o outro e foram novamente evaporadas. A massa de amostra utilizada nunca excedeu os 0,05 g.

A separação dos elementos foi realizada usando as técnicas convencionais de cromatografia em colunas de troca iónica. Numa primeira etapa, dissolveram-se as amostras em HCl (2,5N) e introduziram-se as soluções em colunas primárias de quartzo, contendo uma solução aquosa de resina catiónica AG8 50W Bio-Rad, de granulometria 200-400 mesh, com a finalidade de separar os elementos Rb e Sr e as terras raras (indiferenciadamente). A separação fez-se através da adição de volumes pré-definidos de ácidos com concentrações diferentes até à individualização de cada elemento. O produto desta separação foi evaporado para posterior análise no espectrómetro de massa ou, no caso das amostras em que se pretendia analisar Nd, para prossecução do processo de individualização deste elemento.

Para individualizar o Nd, passou-se o resíduo resultante da fase anterior em colunas secundárias, de menor dimensão e preenchidas com uma resina de granulometria mais fina. O processo é semelhante ao aplicado nas colunas primárias, embora se utilizem ácidos de concentração mais baixa. A solução contendo Nd foi levada à se-

cura.

Por fim, o Sr foi depositado em filamentos de tântalo simples com  $H_3PO_4$  (1N) e o Nd em filamentos laterais de Ta de configuração tripla (Ta/Re/Ta), com HCl (2,5N). Em seguida, mediram-se as razões isotópicas, em modo dinâmico, num espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS) VG Sector 54, equipado com um sistema de detectores *Faraday* (seis colectores móveis e um central fixo) e um detector Daly, usando uma intensidade de corrente de 1-2V para o  $^{88}Sr$  e de 0,8-1,5V para o Nd.

A correcção das razões isotópicas para o fraccionamento de massa foi efectuada através da sua normalização para o valor de  $^{86}Sr/^{88}Sr = 0,1194$  e, no caso do Nd, para o valor de  $^{143}Nd/^{144}Nd$  no padrão *La Jolla* -  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0,7219$  (Thirwall, 1991). Durante este estudo, as análises do padrão NBS-987 deram um valor médio de  $^{87}Sr/^{86}Sr = 0,7102662 \pm 7$  para um grau de confiança de 0,95 % em 18 medições. Nas análises isotópicas de Nd, usou-se o padrão internacional *Nd Jndi*, tendo-se obtido um valor de  $^{143}Nd/^{144}Nd = 0,512096 \pm 6$  para um grau de confiança de 0,95 % em 14 medições.

### 3.6 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E PONDERAL

A análise térmica diferencial tem como finalidade o estudo da natureza dos constituintes de uma matéria-prima e das respectivas transforma-

ções no decurso do tratamento térmico. Coloca em evidência a quantidade de calor absorvida e libertada aquando das transformações sofridas pelos diferentes constituintes das amostras, ou seja, reacções como desidratação, combustão, oxidação-redução e recristalização.

O princípio da análise térmica diferencial baseia-se na detecção da energia necessária aquando das transformações acima referidas, para repor, a diferença de temperatura entre a amostra a analisar e o padrão de referência, quando ambos são submetidos ao mesmo ciclo de temperatura e ao mesmo ambiente controlado.

A quantidade de calor absorvido e libertado pelas amostras em estudo está dependente da sua estrutura cristalina e composição química; a cada substância corresponde uma curva específica que pode, no entanto, mostrar pequenas variações devido, por exemplo, ao grau de cristalinidade e a substituições atómicas isomórficas. As variações de energia resultam de quatro factores principais: transições de fase; decomposições de estado sólido; reacção com gases presentes e transições de segunda ordem, isto é, mudança de entropia sem entalpia.

A análise termo-gravimétrica ou termo-ponderal, põe em evidência as variações de peso, em geral as perdas sofridas, durante o aquecimento de uma amostra nas reacções de decomposição ou transformações. Permite assim determinar com precisão a amplitude e os intervalos de

temperatura em que tem lugar a libertação dos constituintes voláteis.

Este método permite complementar a identificação dos constituintes mineralógicos, sendo útil sobretudo na detecção de constituintes fracamente cristalinos ou não cristalinos, e ainda, de matéria orgânica.

Para o estudo das amostras foram utilizados cerca de 15 mg de amostra em pó crivada a 200 *mesh* e seca a uma temperatura de 40 °C. Os termogramas foram obtidos num analisador térmico diferencial e ponderal da marca *Shimadzu*, que permite obter as curvas ATD e ATG simultaneamente. O programa *Informatic Analysis* permitiu obter e tratar os registos na forma gráfica.

A taxa de aquecimento foi 10 °C/min até à temperatura de 1200 °C, em atmosfera oxidante. Foram utilizados termopares de Platina - Ródio (com 10 % de platina). O padrão de referência utilizado foi a alumina e as curvas de calibração foram efectuadas com sulfato de cálcio.

O registo termodiferencial das variações é complementado pela curva da primeira derivada em ordem ao tempo (“derivative differential scanning calorimetry” – dDSC), que nos permite observar graficamente com pormenor onde ficam os pontos de inflexão da curva ATD através das inflexões na curva dDSC.

As curvas termogravimétricas incluem a curva

correspondente à primeira derivada em ordem à temperatura (“derivate thermogravimetry” - dTG). Esta curva identifica com maior precisão as temperaturas de início e fim de cada reacção, bem como os pontos de inflexão da curva ATD, de acordo com o anteriormente referido para dDSC.

Para a identificação das reacções, recorreu-se às transformações sofridas por cada mineral de acordo como proposto por Blazek (1972) e por Mackenzie (1957).

### 3.7 DILATOMETRIA

Este ensaio tem como finalidade a determinação da variação linear das dimensões de um provete de matéria-prima submetido a um tratamento térmico até uma temperatura de 1000 °C e posterior arrefecimento. As variações podem resultar, por exemplo, da eliminação dos constituintes H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, reacções e transformações cristaloquímicas, formações de fases minerais, formação de fase líquida ou vítrea.

As variações observadas dependem da composição mineralógica da matéria-prima e ajudam a determinar com precisão as transformações que afectaram a estrutura dos minerais, registadas no ensaio de análise térmica diferencial.

Com base neste método, é possível ficar a conhecer as dimensões finais dos produtos e prever

possíveis defeitos, como fissuras, deformações ou tensões residuais. Permite igualmente a obtenção de elementos conducentes ao estabelecimento dos ciclos de cozedura cerâmica mais adequados.

As análises térmicas dilatométrica foram efectuadas num dilatómetro *Adamel Lhomargy DI.10* Mode-lo 1. Este aparelho permite o registo automático do gráfico da variação linear da maior dimensão de um provete (expressa em percentagem do seu comprimento inicial) em função da temperatura até cerca dos 980 °C. Os gráficos foram obtidos num registador HP 7040 A X-Y recorder (regulador do programa de aquecimento lógico analógico Coreci, Palcor tipo RNS2C9-P 0/5 mA.

Os provetes foram obtidos a partir das pastas através de extrusão e têm uma forma paralelepédica com secção quadrada de 5 mm de lado e comprimento entre 24 e 25 mm. Antes de se proceder ao ensaio, os provetes foram secos a temperatura da ordem dos 105 a 110 °C durante 24 horas. Terminado este período, o provete foi retirado e arrefecido à temperatura ambiente.

A velocidade de aquecimento foi de 5 °C /min durante 3 horas e 33 minutos, com um patamar de 30 minutos à temperatura máxima.

### 3.8 ENSAIOS CERÂMICOS

O conhecimento do comportamento das argilas durante as diferentes fases do processo de fabrico revela-se de extrema importância, uma vez que permite encaminhar a matéria-prima de uma forma mais adequada para os diferentes sectores da Indústria Cerâmica. Esta prática permite assim que as matérias-primas sejam aplicadas adequadamente, evitando, deste modo, a delapidação dos recursos.

#### 3.8.1 Conformação

Após moagem da argila a 60 malhas, pesaram-se cerca de 2 Kg de material. Posteriormente adicionou-se água em quantidade suficiente e misturou-se, manualmente, durante o tempo necessário até se obter uma pasta homogénea. A operação de conformação foi efectuada de modo a garantir que o teor de humidade presente na pasta evite torções e quebras ou outros defeitos que, mais tarde, se reflectissem nos provetes. Para tal, foi utilizado um extrusador, de marca *Fornocerâmica*, com uma câmara de vácuo de 0,50 bar.

O bocal de conformação de saída utilizado tinha secção rectangular, com dimensões de 15 e 20 cm, com o qual se obtiveram 10 provetes de secção rectangular com 15 cm de comprimento cada. Estes foram dispostos num tabuleiro de madeira e cortados na medida de cerca de 12 cm. Em seguida, marcaram-se com uma bi-

tola de 10 cm e numeram-se os provetes. Para cada amostra obtiveram-se 10 provetes. Os 10 provetes foram divididos em 3 lotes, sendo cada lote encami-nhado para os ensaios após secagem, após cozedura a temperatura 950 °C e por último, a cozedura a 1100 °C.

#### 3.8.2 Resistência mecânica à flexão

A avaliação deste parâmetro, quer efectuado em peças secas quer em peças cozidas, revela-se de extrema importância, uma vez que o valor obtido é determinante para o fim a que se destina.

Deste modo a avaliação da resistência à flexão, após secagem permite inferir se os produtos obtidos podem sofrer transporte durante o processo de fabrico (por intermédio de meios manuais ou mecânicos) sem sofrerem deteriorações na sua estrutura ou na sua forma.

Por outro lado, a sua avaliação após cozedura permite uma constatação dos efeitos da cozedura nos aspectos de densificação e textura dos produtos finais.

Esta propriedade está directamente relacionada com a natureza das matérias-primas usadas, com a dimensão e forma das partículas, assim como com a percentagem da componente argilosa. O ensaio foi realizado num tensómetro de marca *Zwick*, onde os provetes foram colocados sobre dois suportes distanciados 10 cm. A carga, aplicada a meio do provete foi incrementada à taxa

Estágios (°C)	Programa 1 (930°C)	Programa 2 (1000°C)	Programa 3 (1100°C)
T. A. - 60	6 minutos	6 minutos	6 minutos
60-110	10 minutos	10 minutos	10 minutos
110-580	2 horas	2 horas	2 horas
580-930	3 horas	-----	-----
930	15 minutos	-----	-----
580-1000	-----	3 horas	-----
1000	-----	15 minutos	-----
580-1100	-----	-----	4h15min
1100	-----	-----	15 minutos

**Tabela 3.4** Programas de aquecimento para as temperaturas 930 °C, 1000 °C e 1100 °C.

de 2N/min, até à ruptura.

A resistência mecânica à flexão é dada pela expressão segu

$$RMF = \frac{3 * F * l}{(B + b) * h^2}$$

F - carga à qual se deu a rotura de provete (kg);

L - distância entre os cutelos de apoio;

B - base maior junto da secção de rotura;

b - base menor junto da secção de rotura;

h - espessura junto a secção de rotura;

Os valores dos resultados são expressos em Kg/cm<sup>2</sup>, unidades S.I..

### 3.8.3 Cozedura

A cozedura cerâmica, tem como objectivo provocar transformações físicas e químicas nas matérias-primas, como resultado da acção do calor, em condições bem determinadas e avaliar os seus efeitos na cor, textura, resistência mecânica, nas dimensões e no grau de vitrificação dos provetes.

Para obter as cozeduras pretendidas foi utilizado um forno da marca *Fornocerâmica*, em atmosfera oxidante. Os provetes foram previamente secos ao ar durante 24 horas e posteriormente numa estufa à temperatura de 40 a 50 °C, pelo período de tempo de 48 horas.

As amostras foram submetidas a cozedura até às temperaturas 950 °C, 1000 °C e 1100 °C, cujos estágios dos programas utilizados estão apresentados na tabela 3.4.

### 3.8.4 Absorção de Água

A determinação da absorção de água das amostras após cozedura às diferentes temperaturas tem como finalidade a avaliação do grau de porosidade, após tratamento térmico. Deste modo, a porosidade é avaliada através da percentagem de absorção de água pelo provete, após saturação por imersão em água.

Cada amostra é constituída por um mínimo de três provetes, geralmente paralelepípedicos, submetidos a cozedura cerâmica a uma determinada temperatura. Normalmente, utilizam-se pedaços de provetes partidos no ensaio de resistência mecânica à flexão. Estes, são previamente secos numa estufa a uma temperatura compreendida entre 105-110 °C, até massa constante. Retiram-se os provetes e deixam-se arrefecer até à temperatura ambiente. De seguida, pesam-se os provetes (msec) e posteriormente são submersos em água em ebulição durante duas horas. Findo esse tempo, retiram-se os provetes da água e enxugam-se com um pano de modo a retirar a água superficial. Pesam-se novamente registando a sua massa (m sat) em gramas.

Assim, a absorção de cada provete é calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$Abs = \frac{msat - m sec}{m sec} * 100$$

Abs - Absorção de água, em % do peso

m sec - massa do provete seco, à temperatura ambiente, em gramas

m sat - massa do provete saturado, nas condições do ensaios, em gramas.

### 3.8.5 Retracção linear: verde-seco, seco-cozido e total

Este ensaio tem como objectivo a determinação da retracção linear em percentagem do comprimento inicial de provetes adequados, provocada pela operação de secagem (retracção verde-seco), e após cozedura (retracção seco-cozido) e ainda a retracção total, que é o somatório das anterio-res. A sua determinação revela-se de extrema importância, uma vez que permite o controlo dimensional da peça cerâmica permitindo, assim, garantir a qualidade do produto final.

No processo de secagem e cozedura, os corpos cerâmicos sofrem os reajustes das partículas, levando por isso a uma variação do volume.

Esta propriedade está intimamente relacionada com vários factores: velocidade da secagem e cozedura, temperatura atingida pela peça, hu-

midade atmosférica, composição mineralógica da pasta cerâmica, ordem e/ou desordem estrutural dos minerais argilosos, arranjo estrutural, dos catiões de troca, plasticidade e compactação utilizada na extrusão. Dos factores mencionados, podemos afirmar que a composição mineralógica é a que mais influencia esta propriedade.

A composição mineralógica da pasta cerâmica, nomeadamente a percentagem relativa e o tipo de minerais argilosos influencia a retracção. De facto, as argilas cauliníticas apresentam retracção superior às argilas ilíticas, enquanto que as argilas esmectíticas apresentam as maiores retracções. Merece lembrar que as argilas cauliníticas são do tipo tetraédrico - octaédrico e as ilíticas são tipo tetraédrico - octaédrico - tetraédrico.

Outra característica que influencia a retracção, dentro das argilas do mesmo tipo, é o grau de cristalinidade. De facto, quando os minerais argilosos são de baixa cristalinidade apresentam retracções mais elevadas após secagem do que as argilas de alta cristalinidade.

Para a execução deste ensaio foi seguido o método descrito pelo procedimento analítico PA104/RMIN, tendo sido obtidos provetes extrudidos que depois foram marcados com uma bitola de 10 cm da face superior.

Após secagem dos provetes a uma temperatura de 40-50 °C, numa estufa e de seguida, duran-

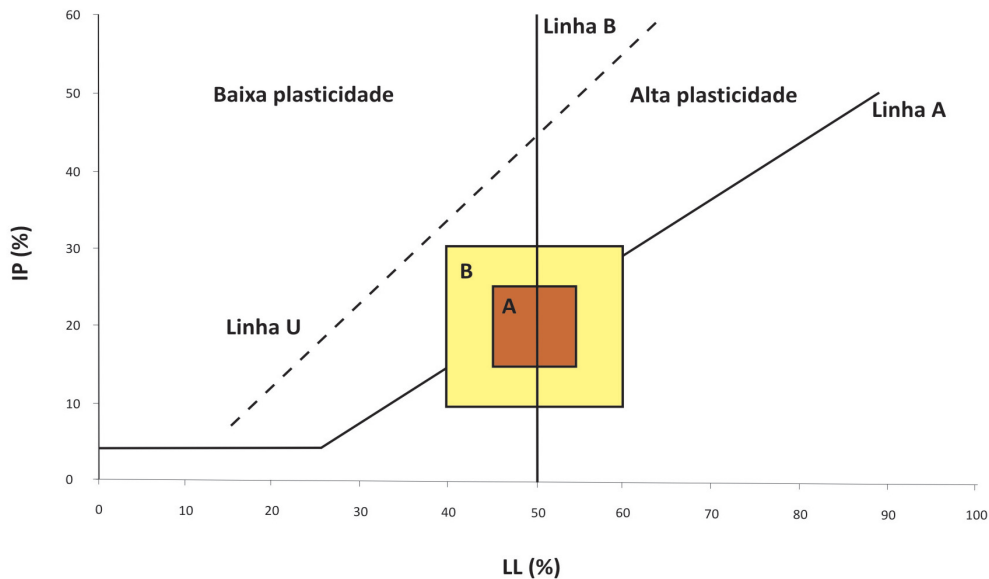


Figura 3.1. Diagrama de Casagrande com os campos reveladores das distintas propriedades plásticas das argilas (Gomes, 2002).

te cerca de 48 horas à temperatura ambiente, foram submetidos às cozeduras. A medição foi efectuada com uma craveira tendo sido calculados os diferentes parâmetros, de acordo com as seguintes fórmulas:

$$ret(v/s)\% = \frac{Ch - Cs}{Ch} * 100$$

$$ret(s/c)\% = \frac{Cs - Cc}{Cs} * 100$$

$$ret(tot)\% = ret(v/s)\% + ret(s/c)\%$$

Em que,

ret (v/s) % - percentagem de retracção verde-seco;

ret (s/c) % - percentagem de retracção seco cozido, tendo sido obtidos os valores para as temperaturas de 930°C, 1000°C e 1100°C;

ret (tot) % - percentagem de retracção total  
Ch - comprimento inicial

Cs - comprimento após secagem

Cc - comprimento após cozedura às temperaturas de 950 °C, 1000 °C e 1100 °C

Os comprimentos Cs e Cc foram obtidos através da média de pelo menos três provetes, sendo eliminados os valores aberrantes.

### 3.8.6 Limites de consistência e plasticidade

Gomes (1988, 2002) define plasticidade, como a propriedade que uma argila manifesta quando lhe é adicionada uma quantidade adequada de água. Esta definição reflecte a capacidade que um material argiloso possui em se deformar por acção de uma força, sem entrar em ruptura, mantendo assim a sua forma quando a mesma força deixa de ser exercida ou se for reduzida, abaixo dum certo valor correspondente à chamada tensão de cedência ou “yield value”. Deste modo, a plasticidade está relacionada com a trabalhabilidade ou a facilidade com que argila é moldável quando se junta uma quantidade de água dentro de certos limites.

Para a determinação da plasticidade existem vários métodos, os directos e indirectos. Os primeiros apresentam os resultados mais fiáveis e baseiam-se na determinação da deformação produzida, numa pasta com um determinado teor de humidade, quando sujeita à acção de uma força exercida em compressão, extrusão, tracção, flexão ou torção.

Os métodos indirectos avaliam a plasticidade sem entrar em linha de conta com as propriedades relacionadas com a mesma. Deste modo, quantificam a quantidade de água relacionando-a com os diferentes comportamentos da argila. Destes métodos, os mais divulgados e conhecidos são de Atterberg (1911), de Pfefferkorn (in Gomes, 2002), de Barna (1967), e de Bain

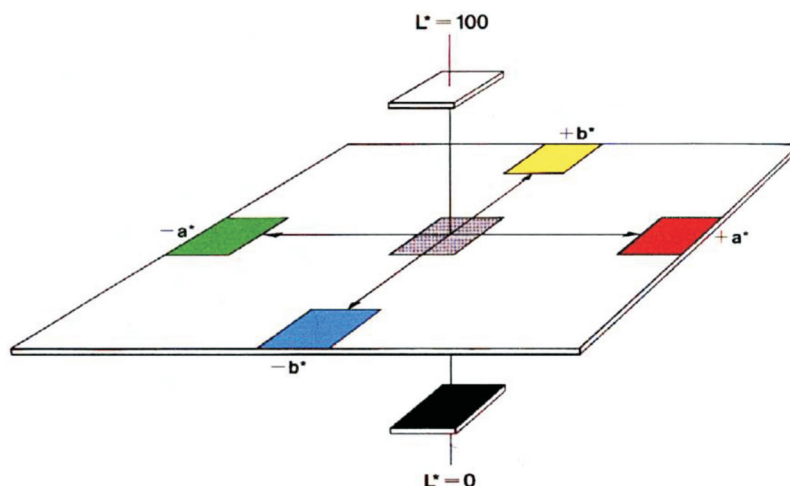


Figura 3.2. Sistema  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do colorímetro.

(1970), sendo o primeiro o método mais conhecido e mais utilizado em Portugal. Neste trabalho, optou-se pela determinação dos limites de consistência (Gomes, 2002).

O Índice de Plasticidade de Atterberg (IP) pode definir-se como a diferença entre o limite de liquidez (LL) e o limite de plasticidade (LP), o LP separa o estado semi-sólido do estado plástico, ao passo que o limite de liquidez (LL) traduz-se pelo ponto de transição entre o estado plástico e o estado fluido, por adição de uma pequena quantidade de água.

Foi Casagrande (1932) com base nas determinações de Atterberg que elaborou um diagrama LL (Limite de Liquidez) versus IP (Índice de Plasticidade) que expressa as diferentes características das argilas ou massa argilosas (figura 3.1).

Neste diagrama a linha U, a  $45^\circ$  é a ( $IP=LL$ ) e corresponde ao limite teórico acima do qual as matérias primas teriam  $LP < 0$ , ou seja, os materiais geológicos não revelam plasticidade.

A linha A corresponde a uma recta traduzida pela equação  $IP = 0,06667 \cdot LL - 13,3333$  que separa as argilas com colóides orgânicos (abaixo da linha) das sem colóides (acima da linha).

A linha B definida pela recta  $LL = 50\%$  corresponde ao limite das argilas de baixa plasticidade ( $LL < 50\%$ ). Esta área pode subdividir-se em três campos: sem plasticidade ( $0 < LL < 20$ );

baixa plasticidade ( $20 < LL < 35$ ), média plasticidade ( $35 < LL < 50$ ) e o campo da alta plasticidade ( $LL > 50\%$ ).

Gippini (1969) projectou no diagrama de Casagrande os campos A e B. O primeiro definido pelas rectas  $45 < LL < 55$  e  $15 < IP < 25$  que representa a zona com características óptimas para a extrusão. O segundo ( $40 < LL < 60$  e  $10 < IP < 30$ ) com características adequadas para extrusão.

Os limites de consistência de Atterberg foram determinados nas amostras de argilas dos jazigos de Aguada, Anadia, e Monsarros e Vale Grande. Para a sua determinação foi usada a norma NP 143 de 1969, tendo sido realizados sob o material passado ao peneiro dos 60 *mesh*.

Para a determinação do LL utilizou-se a concha de Casagrande.

O Limite de Liquidez de uma amostra é o teor de água correspondente a 25 pancadas, obtido por intersecção de uma recta que estabelece a relação entre o teor de água e o número de pancadas, em que os limites inferiores do sulco se une numa extensão de 1 cm, para cada amostra.

O Limite de Plasticidade será a média aritmética da quantidade de água de 4 provetes de amostra a ensaiar, cada um dos quais têm a quantidade de água necessária para transformar num filamento cilíndrico com 3 mm de diâmetro, obtido por rolagem com a mão numa placa de vidro sem se fragmentar.

A diferença entre o Limite de Liquidez e Limite de Plasticidade é o Índice de Plasticidade.

### 3.8.7 Determinação do pH

O pH foi determinado pelo método dos eléctrodos selectivos, de acordo com o procedimento interno na Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral - Laboratório do LNEG - S. Mamede de Infesta e tendo como base a norma do LNEC E203 (1965, 1967). Para a realização dos ensaios foram utilizados 20 g de uma amostra moída a 60 mesh, posteriormente misturada com 50 ml de água desmineralizada ( $\text{pH} \pm 7$ ), previamente fervida.

A determinação do pH revela-se de extrema importância, uma vez que influencia o ponto de desfloculação e a dispersão das barbotinas. O seu valor nas argilas naturais é muito variado, mas situa-se entre 3 e 9. A grande maioria das argilas cerâmicas possui um pH compreendido entre 4 e 6, excepto quando estão saturadas em carbonato ou bicarbonato.

As diferenças que se observam são explicadas facilmente se consideramos que:

- 1) as matérias-primas naturais são constituídas por minerais ou uma mistura de minerais diferentes; caulinite, montemorilonite, ilite e outros em que cada um possui um pH diferente;

- 2) são sobretudo os ácidos argilosos que estão mais ou menos saturados por diferentes catiões, que, no momento da sedimentação das argilas dentro das águas marinhas ou lagunares, são trocados por sais solúveis. Posteriormente, *in situ* e em contacto com águas de percolação dos sedimentos permeáveis sobrejacentes, ocorre uma permuta por sais, tal como em contacto com águas termais profundas resultam matérias-primas naturais que na realidade são constituídas por argilas químicamente neutras;

- 3) estas argilas contém impurezas sobre a forma de sais solúveis ou não ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , pirites) e de materiais orgânicos sobre a forma de linhito, ácido húmico e matérias carbonosas.

O pH das argilas é, deste modo, um valor resultante da natureza das argilas e das impurezas que lhes estão associadas. Por outro lado, poderá ser diferente, em função, das águas de circulação.

### 3.8.8 Grau de brancura

A determinação da cor numa matéria-prima cerâmica revela-se de extrema importância uma vez que pode ser um parâmetro selectivo para aplicação em determinados sectores da indústria cerâmica, nomeadamente no sector do barro branco.

A cor é uma propriedade intrínseca de todos os corpos e, no caso das matérias-primas, depende da sua composição mineralógica e química, nomeadamente o seu conteúdo em Fe e o seu estado de valência e ainda do conteúdo de outros elementos cromóforos como o Ti, Cr, Co e outros.

Além daqueles factores, a cor final de um corpo é também determinada pela sua microestrutura, pela atmosfera do forno (oxidante e redutora) e condições de cozedura e é ainda dependente da formação de novas fases.

Para o estudo dos parâmetros cromáticos das amostras de argila recorreu-se ao colorímetro Dr. Lange, modelo micro color data Station. Este colorímetro apresenta um sistema óptico de acordo com a norma DIN 5033, sendo constituído por um globo Ulbricht, que conjuga uma lâmpada de cintilação de xénon. É baseado num

sistema de medição constituído por três eixos cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . O parâmetro  $L^*$  posiciona a cor da amostra no eixo branco/preto, o  $a^*$  no eixo verde/vermelho e o  $b^*$  no eixo amarelo/azul, conforme mostra a figura 3.2.

Para avaliar as condições de funcionamento do aparelho e realizar as correcções, caso haja desvios entre os valores obtidos e os valores de referência, realiza-se uma medição prévia do padrão de referência cromática, que não é mais de que uma superfície extremamente branca (esmalte).

Para o estudo dos parâmetros cromáticos, as amostras de argila foram moídas a 200 malhas.

O pó de cada amostra foi introduzido num porta amostras, bem compactado, por forma a obter uma superfície plana e o mais regular possível.

Após cozedura cerâmica a uma temperatura compreendida entre 900 °C e 1000 °C, a cor foi determinada em pastilhas prensadas manualmente com uma placa de vidro.





## Caracterização Mineralógica, Química, Textural e Tecnológica

### 4.1 VALE GRANDE

#### 4.1.1 Composição mineralógica

Os resultados do estudo mineralógico efectuado, traduzido por uma estimativa mineralógica semi-quantitativa, por difracção de raios X, tanto da amostra global como da respectiva fracção inferior a 2 micra, estão patentes nas tabelas 4.1 e 4.2.

A mineralogia da amostra global é, essencialmente, constituída por quartzo e filossilicatos, onde a mica/ilite supera geralmente a caulinite. Como minerais acessórios identificamos o feldspato potássico e a hematite.

O quartzo apresenta teores médios de 43 %, variando entre os 14% e 73 %. Segue-se a mica/ilite com uma média de 20%, e valores mínimos e máximos de 5 e 33 %, respectivamente. Os teores de caulinite variam entre 4 % e 28 %, apresentando uma média de 20 %. Relativamente aos minerais acessórios, os teores de feldspato potássico e hematite não ultrapassam os 8 e 2 %, respectivamente.

Relativamente à mineralogia da fracção inferior a 2 micra as associações mineralógicas são dominadas pela caulinite e ilite, onde a caulinite se sobrepõe à ilite. Como acessórios ocorre o quartzo, o feldspato potássico e minerais de ferro (hematite e lepidocrocite). Em algumas amostras

identificou-se vermiculite e montemorilonite, e ainda interestratificados ilite-montemorilonite.

A caulinite representa em média 73 %, variando entre 6 % e 80 %. Segue-se a ilite com teores entre os 16 % e 25 % e média de 19 %. O quartzo apresenta-se, como mineral acessório, com valores médios de 4 % podendo atingir os 13 %. No que respeita aos minerais de ferro a lepidocrocite apresenta teores médios de 3 % e a hematite não ultrapassa os 4 %.

Com o intuito de mostrar a variação da composição mineralógica em profundidade foi seleccionada a sondagem 4, uma vez que esta sondagem intersectou a maior espessura da unidade argilas de Boialvo. Os resultados estão apresentados na figura 4.1.

Na amostra global observa-se uma certa tendência para um aumento da caulinite e uma diminuição da ilite e do quartzo para o topo da série sedimentar. Na fracção inferior a 2 micra, a ilite mantém-se constante ao longo da sondagem e observa-se uma tendência para o aumento da caulinite para o topo.

As ilites são do politipo 2M, apresentam uma cristalinidade elevada, com os valores do índice de Kübler a variar entre 0,202 e 0,415. As razões I (002)/I (001) apontam, para todas as amostras, uma composição no domínio das moscovites (figura 4.2).

Mineralogia Amostra Global						
Sondagem	Amostra	Mica/Ilite (%)	Caul. (%)	Qtz (%)	FK (%)	Hem (%)
4	8291NM	24	26	45	3	2
4	8292NM	15	19	65	Vest.	1
4	8293NM	33	28	37	1	1
4	8294NM	24	26	46	2	2
4	8296NM	15	11	69	4	1
4	8297NM	10	10	75	4	1
4	8298NM	5	5	85	4	1
11	8300NM	30	27	40	1	2
20	8302NM	26	23	47	1	0
20	8303NM	25	24	45	2	1
20	8304NM	26	17	55	1	1
20	8306NM	6	4	82	8	0

Tabela 4.1. Resultados mineralógicos, por difracção de raios X, das amostras globais de Vale Grande.

Fracção < 2 micra										
Sondagem	Amostra	Mont (%)	Ilite-Mont (%)	Ilite (%)	Caul (%)	Qtz (%)	FK (%)	Lepi (%)	Hem (%)	Vermi (%)
4	8291NM	-	-	17	80	-	-	-	2	1
4	8292NM	-	-	16	78	3	-	-	3	-
4	8293NM	-	-	16	76	1	-	5	1	1
4	8294NM	-	1	25	72	1	-	-	1	-
4	8296NM	-	-	23	72	3	-	1	1	-
4	8297NM	-	1	18	72	5	Vest.	3	1	-
4	8298NM	2	-	22	61	13	1	-	1	-
11	8300NM	-	-	20	77	Vest.	-	2	1	Vest.
20	8302NM	-	-	25	66	2	-	6	1	Vest.
20	8303NM	-	-	14	82	1	-	-	3	Vest.
20	8304NM	-	-	26	69	-	-	3	1	1
20	8306NM	1	-	27	57	7	4	-	4	-

Tabela 4.2. Resultados mineralógicos, por difracção de raios X, da fracção < 2 micra de Vale Grande.

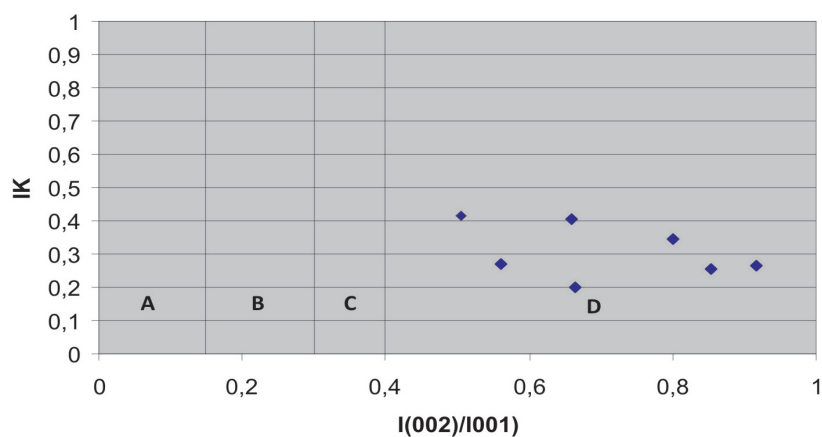
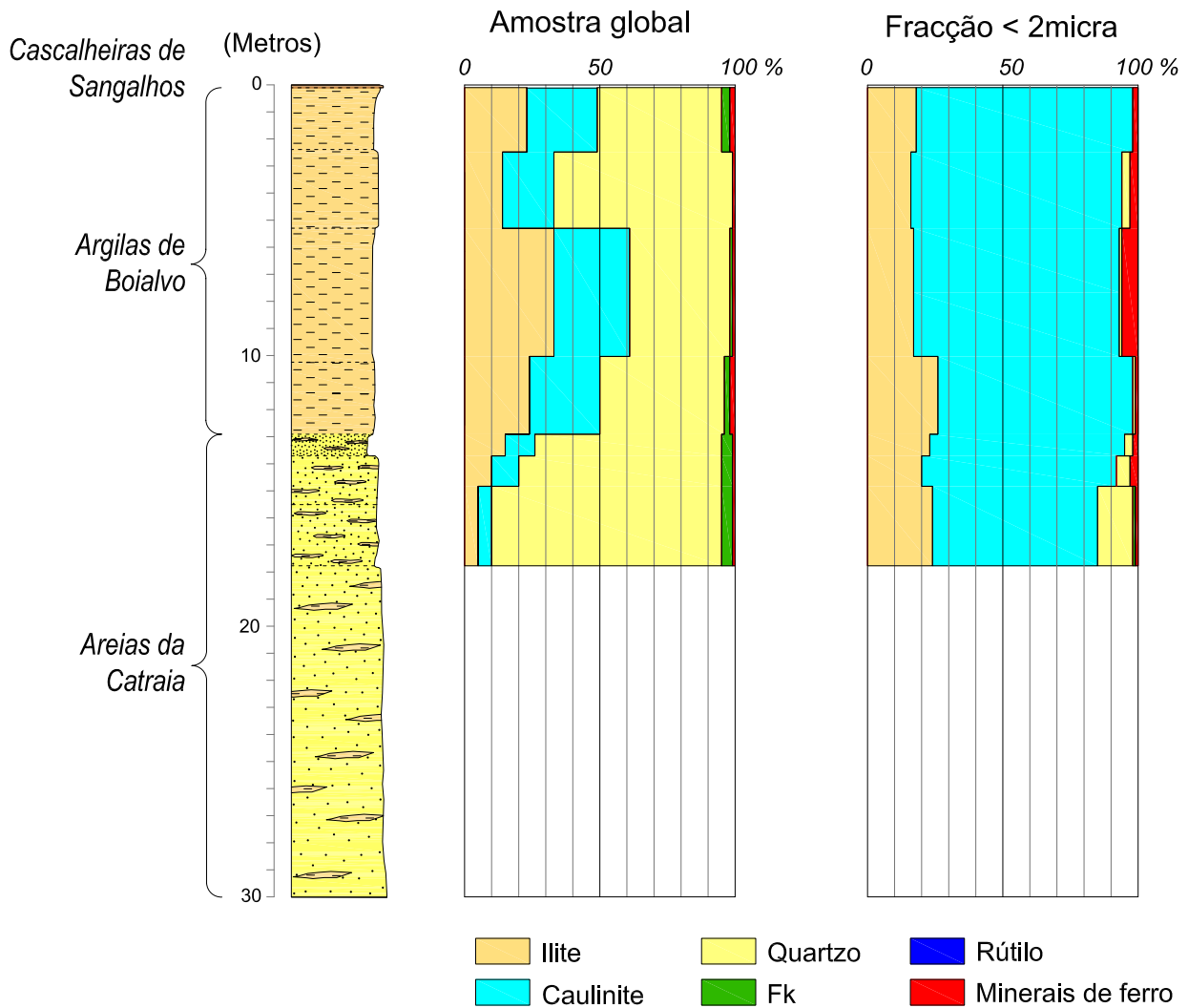


Figura 4.2. Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites de Vale Grande. De acordo com Esquevin (1969): A- biotite; B- biotite+moscovite; C – fengite D - moscovite

## SONDAGEM - 4



**Figura 4.1.** Variação da composição mineralógica da amostra global e fracção < 2 micra ao longo da sondagem 4 (Des. Carlos Fernandes).

Sondagem	Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe total (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)
4	8291NM	60.13	21.85	5.49	<0.02	0.04	0.34	0.27
4	8292NM	74.67	13.96	3.14	<0.02	0.07	0.25	0.29
4	8293NM	61.35	23.24	3.27	<0.02	0.05	0.4	0.29
4	8294NM	61.82	21.66	3.94	<0.02	0.07	0.44	0.27
4	8296NM	76.40	13.02	2.50	<0.02	0.06	0.23	0.20
4	8297NM	78.37	11.44	2.91	<0.02	0.04	0.19	0.20
4	8298NM	87.97	5.94	1.72	<0.02	0.07	0.17	<0.20
11	8300NM	60.65	22.19	4.90	<0.02	0.08	0.4	0.29
20	8302NM	68.77	17.7	3.06	<0.02	0.04	0.35	0.29
20	8303NM	65.03	19.26	4.56	<0.02	<0.04	0.30	0.25
20	8304NM	68.64	17.8	3.17	<0.02	0.04	0.38	0.3
20	8306NM	84.24	6.94	2.84	<0.02	0.06	0.27	0.22

Tabela 4.3. Análise química por FRX dos elementos maiores das argilas de Vale Grande.

(Cont. pag seguinte)>>

Sondagem	Amostra	<2 μm (%)	2-20μm (%)	>20μm (%)	2-63μm (%)	>63 μm (%)	D50 (μm)
4	8291NM	6.44	47.77	45.79	74.02	19.54	16.87
4	8292NM	3.40	19.10	77.50	35.16	61.44	35.98
4	8293NM	5.89	41.19	52.92	77.98	16.13	21.19
4	8294NM	10.25	47.47	42.28	74.87	14.88	15.21
4	8295NM	6.19	23.90	69.91	40.85	52.96	26.81
4	8296NM	6.89	25.23	67.88	43.89	49.22	37.76
4	8297NM	5.93	19.30	74.77	37.07	57.00	59.02
4	8298NM	6.84	21.28	71.88	36.16	57.00	65.00
11	8299NM	3.29	14.86	81.85	23.99	72.72	18.21
11	8300NM	7.77	49.26	42.97	71.84	20.39	6.076
11	8301NM	2.91	7.91	89.18	12.29	84.80	18.97
20	8302NM	4.86	31.65	63.49	62.36	32.78	24.9
20	8303NM	4.64	20.94	74.42	38.82	56.54	45.07
20	8304NM	5.85	37.94	56.21	68.91	25.24	21.09
20	8305NM	2.95	9.67	87.38	15.33	81.72	18.22
20	8306NM	5.45	20.30	74.25	37.00	57.55	73.8
25	8309NM	4.37	15.41	80.22	25.72	69.91	31.52
25	8310NM	3.21	7.08	89.71	19.22	77.57	22.55

Tabela 4.4. Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Vale Grande.

K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.R.
(%)	(%)	(%)	(%)
2.29	1.18	0.04	8,00
1.52	0.67	0.04	4.98
3.01	0.82	0.07	7.23
2.18	0.85	0.07	8.34
1.77	0.67	0.06	4.81
1.63	0.44	0.05	4.34
1.12	0.19	0.05	2.35
2.53	0.71	0.09	7.78
2.36	0.86	0.08	6.15
1.79	0.91	0.04	7.50
2.39	0.91	0.08	5.92
2.02	0.48	0.07	2.46

>>Tabela 4.3. Cont.

#### 4.1.2 Composição química

Na tabela 4.3 apresenta-se os resultados obtidos por FRX das amostras estudadas de Vale Grande.

As amostras apresentam teores que estão de acordo com a composição mineralógica obtida. De facto, verifica-se teores relativamente elevados de SiO<sub>2</sub> e moderados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O teor de Fe total é moderado a elevado o que reflecte a presença de minerais como a hematite. Os valores de Perda ao Rubro variam entre 2,35 % e 8,34 % reflectindo o conteúdo em minerais argilosos, nomeadamente, em caulinite. Os valores muito baixos em CaO e Na<sub>2</sub>O indicam ausência de plagioclase.

Os valores relativamente elevados de K<sub>2</sub>O indicam a presença de ilite e ainda de feldspatos potássicos. O conteúdo de TiO<sub>2</sub> será explicado pela presença de rútilo ou anatase e ou com a integração de Ti na rede cristalina das ilites.

O conteúdo em MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está abaixo ou muito próximo do limite de detecção do aparelho. A figura 4.3 apresenta os resultados da variação química ao longo da sondagem 4.

Da sua análise verifica-se uma diminuição da SiO<sub>2</sub> para o topo e um aumento geral de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e MgO. Os valores de Fe<sub>total</sub> e Na<sub>2</sub>O mantêm-se constantes ao longo da sondagem.

#### 4.1.3 Textura

Na tabela 4.4 apresentam-se, para as argilas estudadas, os parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 da área de Vale Grande.

Da análise da tabela verificamos, em geral, que as argilas têm uma granulometria no domínio do silto-arenoso registando-se, também, amostras no domínio areia siltítica. Reportam-se ainda algumas amostras no domínio das areias (figura 4.4).

Da análise das curvas granulométricas (figura 4.5) verificamos que as amostras são bastante cra, com excepção para as amostras 8291NM, 8294NM, 8300NM. Os valores medianos são bastantes elevados a variar entre 15,21 a 73,80 micra.

No que respeita à aplicação e de acordo com o diagrama ternário de Winkler (Figura 4.6) todas as amostras caem fora dos campos preconizados por aquele autor, o que indica que devem ser loteadas com argilas mais finas e plásticas de modo a serem aplicadas na indústria cerâmica pesada, essencialmente na produção de tijolo.

A figura 4.7 mostra a variação da composição granulométrica em profundidade ao longo da sondagem 4. Verifica-se para o topo uma diminuição da fracção superior a 63 micra e um

## SONDAGEM - 4

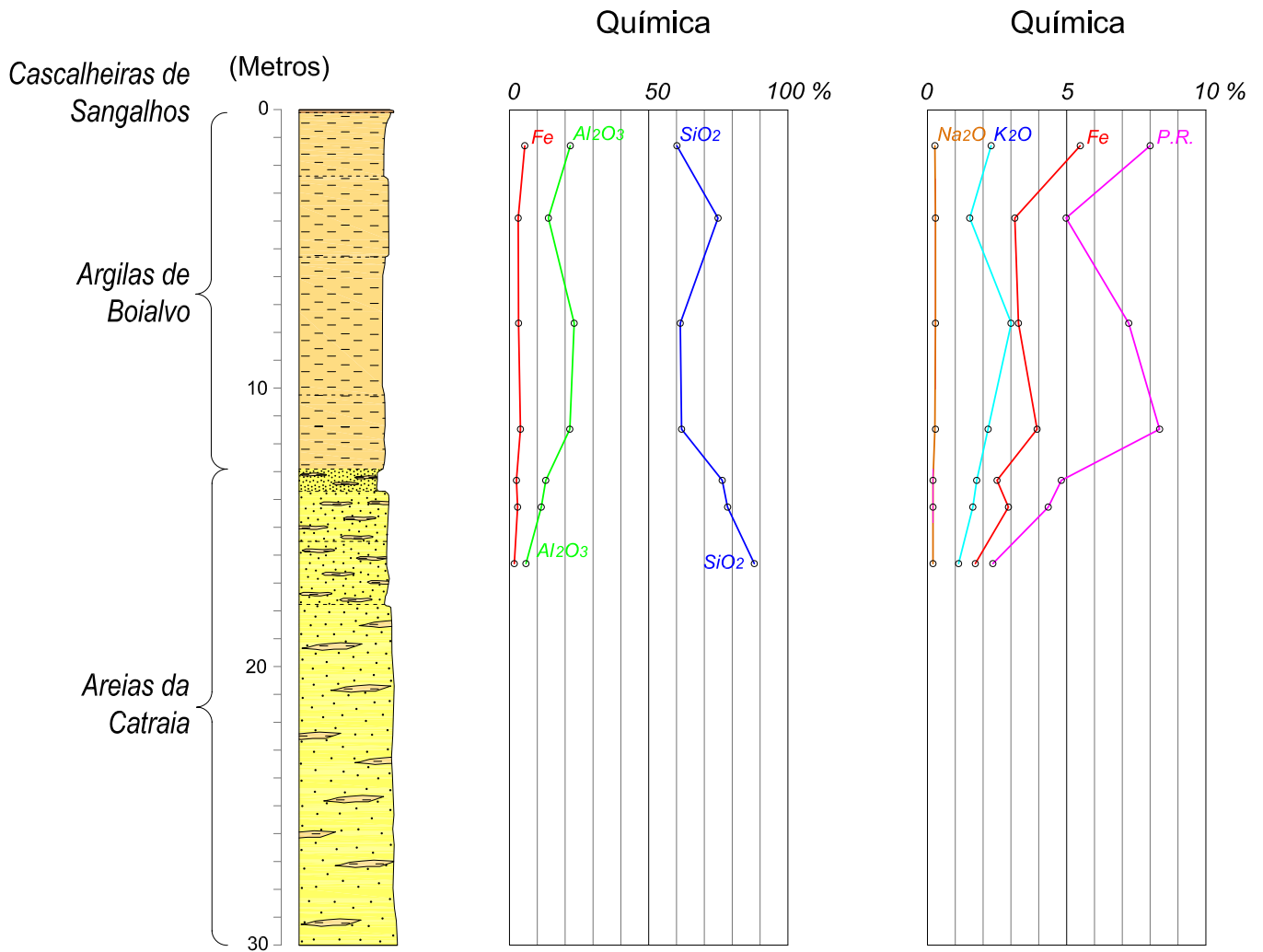


Figura 4.3. Variação da composição química ao longo da sondagem 4 (Des. Carlos Fernandes).

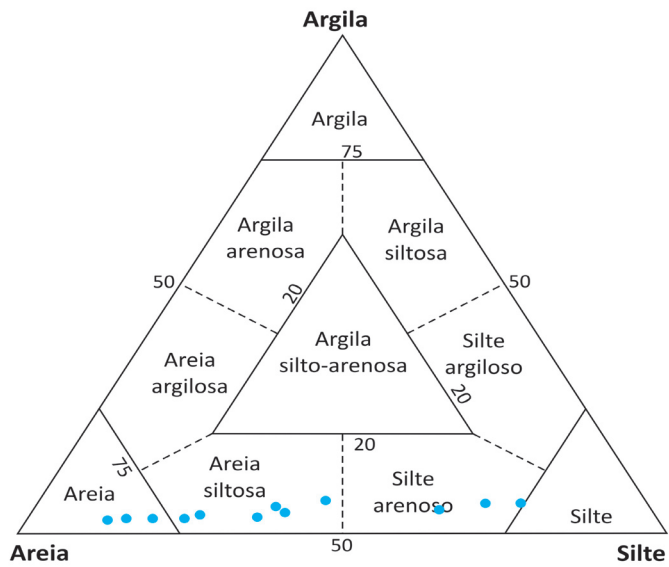


Figura 4.4. Diagrama de Shepard (1954).

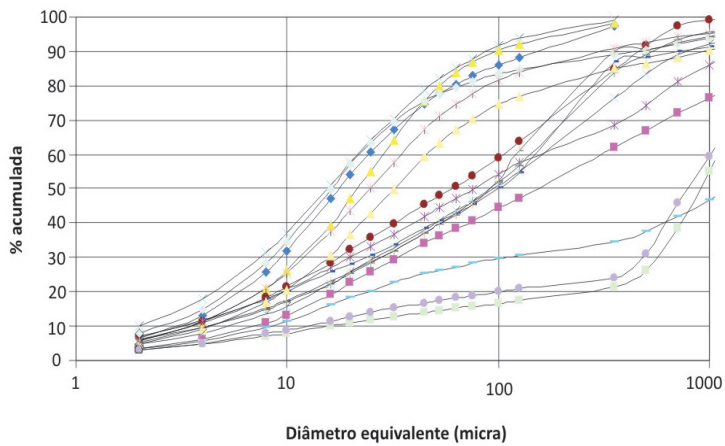


Figura 4.5. Curvas granulométricas cumulativas das amostras de Vale Grande.

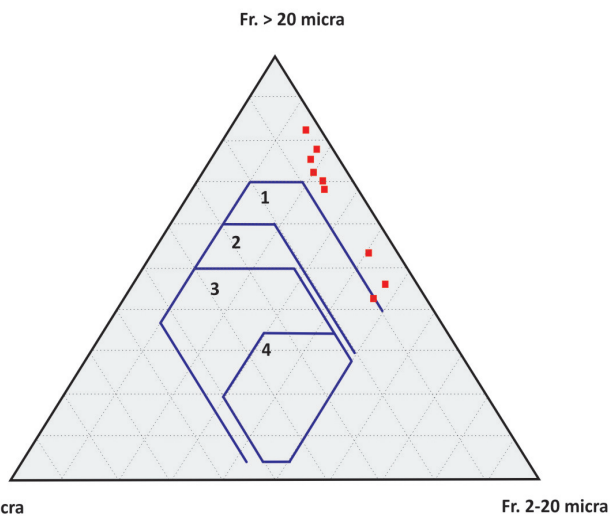
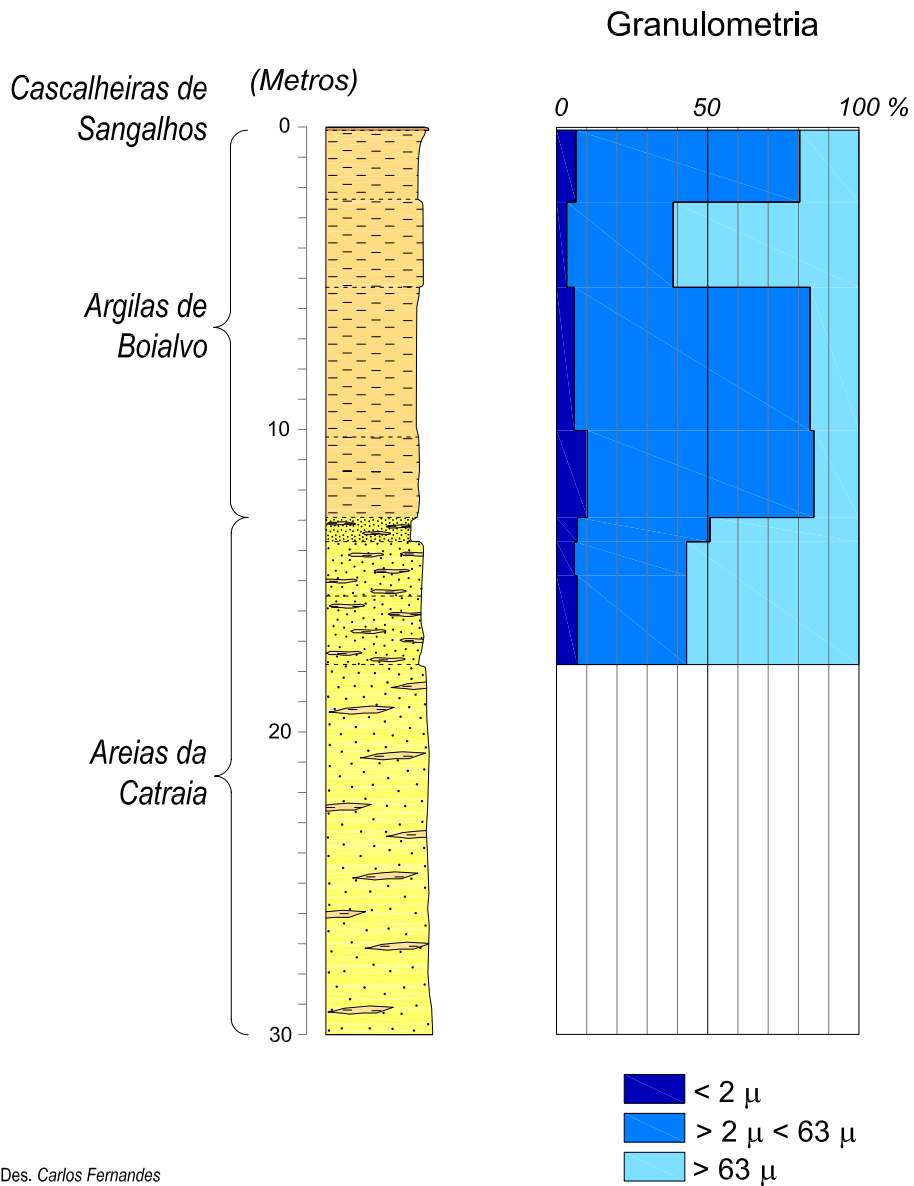


Figura 4.6. Diagrama de Winkler das argilas de Vale Grande. 1 – tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 – telha; 4 - tijoleira

# SONDAGEM - 4



Des. Carlos Fernandes

**Figura 4.7.** Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 4 (Des. Carlos Fernandes).

aumento da fracção silte. A fracção inferior a 2 micra é constante ao longo da sondagem.

#### 4.1.4 Análise térmica diferencial e ponderal

As principais transformações ocorridas com a cozedura das argilas de Vale Grande são apresentadas em síntese na tabela 4.5. A figura 4.8 apresentam os casos típicos em termos composicionais das argilas em estudo.

Assim, verifica-se uma primeira reacção endotérmica atribuída à evaporação de água adsorvida e zeolítica dos minerais argilosos com perdas de massa a variar entre os 0,42 % e 1,59 % quando as temperaturas variam entre os 25 °C e os 134 °C.

A reacção que se segue, também endotérmica, é explicada pela desidroxilação dos hidróxidos de Fe, com perdas de massa a variar entre 0,12 % e 1,42 %, numa gama de temperaturas entre 245 °C e 345 °C.

Segue-se uma outra reacção endotérmica com uma perda de massa a variar entre os 0.59 % e 3.37 % para as amostras estudadas entre os 444 °C e 570 °C, sendo atribuídas à desidroxilação dos minerais argilosos.

Por último, observa-se uma reacção exotérmica com picos de temperaturas a variar entre 951 °C e 986 °C, atribuída à formação de uma fase tipo

espinela.

#### 4.1.5 Tecnologia

##### 4.1.5.1 Amostras em cru

##### 4.1.5.1.1 Limites de consistência e índice de plasticidade

Os resultados dos limites de consistência e índice de plasticidade para as amostras estudadas de Vale Grande são apresentados na tabela 4.6.

Na figura 4.9 consta a carta de plasticidades de argilas.

Da análise da tabela, verificamos que as amostras apresentam valores baixos do índice de plasticidade (inferiores a 12 %) projectando-se no domínio das amostras pouco plásticas no diagrama de Gippini (1969). Este facto está de acordo com a composição mineralógica que as amostras apresentam, bem como com a sua granulometria.

De facto, verificamos que as amostras apresentam valores muito baixos de fracção argilosa e uma percentagem considerável de fracção superior a 63 micra. A amostra 8293NM cai no domínio das argilas com aptência adequada para a conformação; este facto, pode ser explicado pelo seu conteúdo em minerais argilosos e ainda pelo conteúdo mais baixo em fracção arenosa.

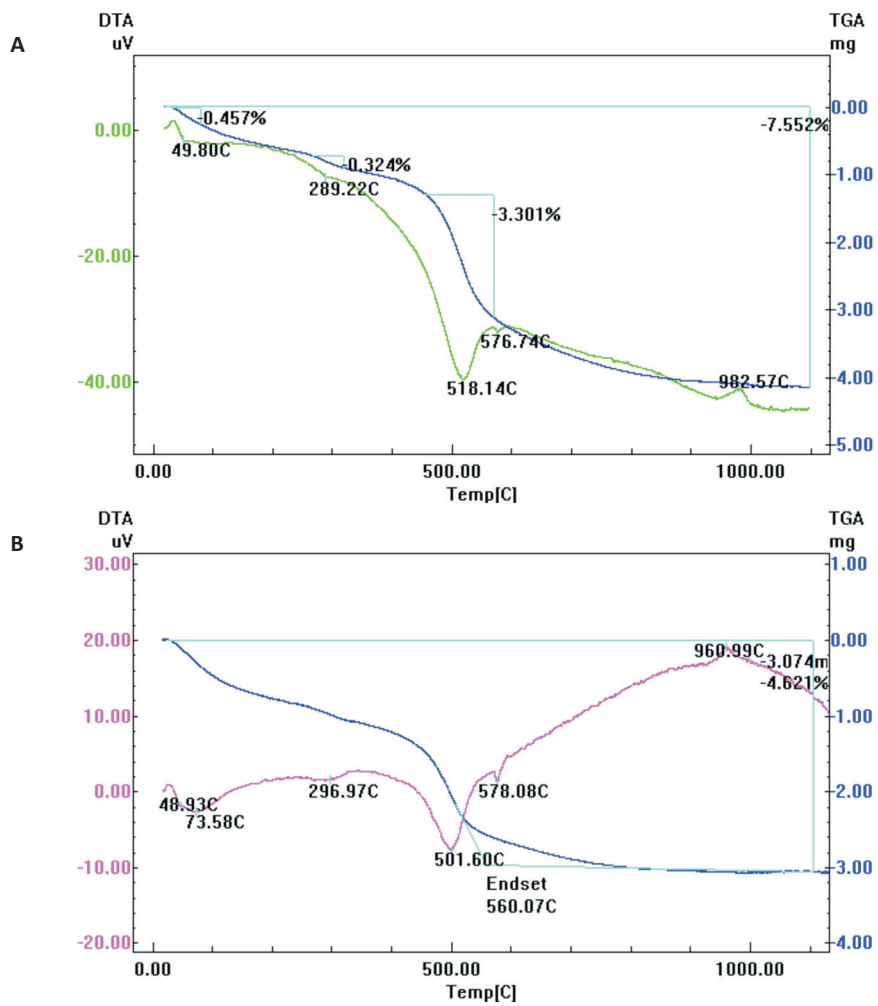


Figura 4.8. Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos composicionais das argilas em estudo. A – Amostra 8293NM; B - Amostra 8296NM.

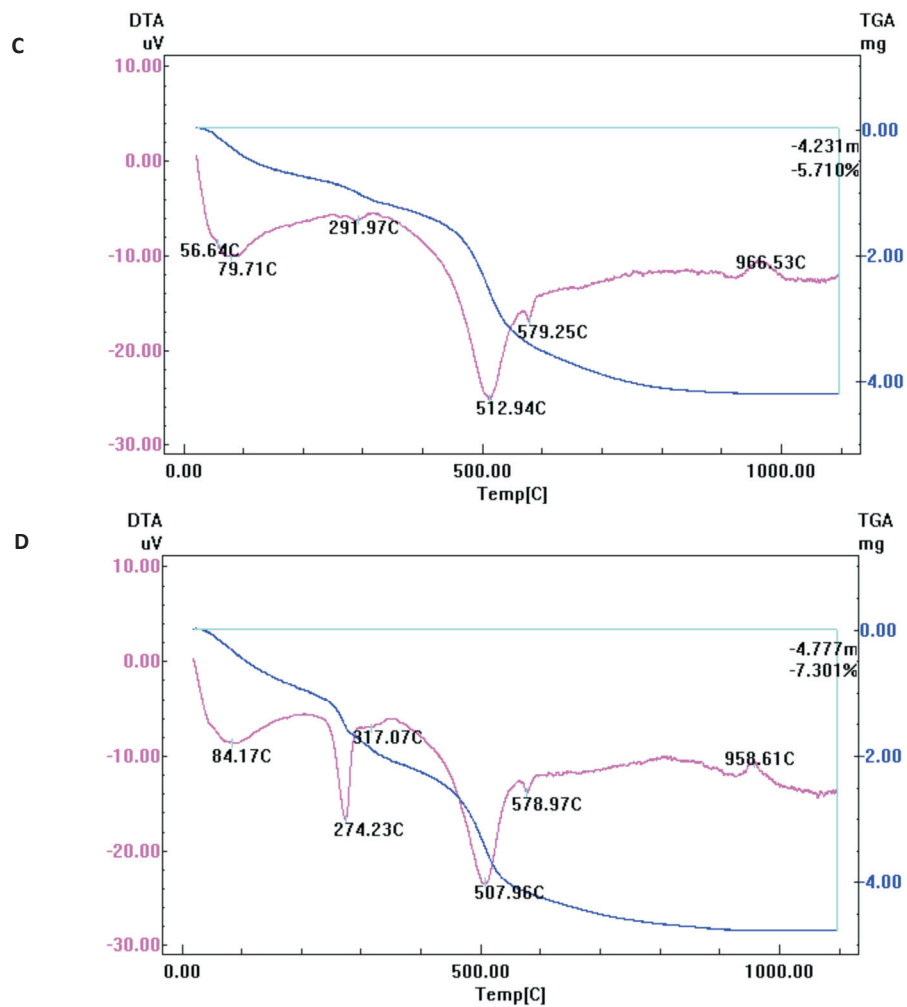


Figura 4.8. (Cont.) C - Amostra 8302NM; D - Amostra 8303NM.

Reacções	8291NM		8292NM		8293NM	
	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
Água adsorvida e zeolítica	34-86	-0.61	33-85	-0.43	32-81	-0.42
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	247-331	-0.84	245-331	-0.42	249-325	-0.35
Água de constituição	454-537	-2.69	444-554	-1.99	452-570	-3.34
Água adsorvida e zeolítica	57	Endotérmica	50	Endotérmica	58	Endotérmica
Desidroxilação de hidróxidos de fe	271	Endotérmica	260	Endotérmica	288	Endotérmica
Água de constituição	501	Endotérmica	506	Endotérmica	516	Endotérmica
Fase tipo espinela	961	Exotérmica	986	Exotérmica	983	Exotérmica

Reacções	8298NM		8300NM		8302NM	
	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
Água adsorvida e zeolítica	32-111	-0.44	25-120	-1.11	29-124	-0.79
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	279-324	-0.12	255-329	-0.53	270-313	--0.27
Água de constituição	448-546	-0.79	451-568	-3.37	449-552	-2.21
Água adsorvida e zeolítica	50	Endotérmica	58	Endotérmica	80	Endotérmica
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	260	Endotérmica	303	Endotérmica	292	Endotérmica
Água de constituição	308	Endotérmica	518	Endotérmica	513	Endotérmica
Fase tipo espinela	986	Exotérmica	962	Exotérmica	966	Exotérmica

Tabela 4.5. Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Vale Grande. (Cont. pag seguinte)>>

Sondagem	Amostras	LP (%)	LL (%)	IP (%)
4	8291NM	-	-	-
4	8292NM	38.23	31.95	6.28
4	8293NM	55.10	43.20	11.90
4	8294NM	77.27	35.10	42.17
4	8296NM	36.95	25.85	11.1
4	8297NM	31.03	24.81	6.22
4	8298NM	24.80	20.02	4.78
11	8300NM	58.37	35.48	22.89
20	8302NM	43.98	35.90	8.08
20	8303NM	41.40	34.52	6.88
20	8304NM	44.59	34.84	9.75
20	8306NM	25.73	22.71	3.01

Tabela 4.6. Resultados dos limites de consistência e índice de plasticidade das amostras de Vale Grande. LP - Limite de plasticidade; LL – Limite de liquidez; IP – índice de plasticidade.

8294NM		8296NM		8297NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
25-122	-1.59	25-124	-0.90	32-125	-0.71
301-346	-0.38	255-328	-0.30	262-331	-0.34
446-555	-3.24	444-554	-1.76	448-546	-1.57
72	Endotérmica	55	Endotérmica	64	Endotérmica
335	Endotérmica	309	Endotérmica	309	Endotérmica
507	Endotérmica	500	Endotérmica	500	Endotérmica
951	Exotérmica	961	Exotérmica	959	Exotérmica

8303NM		8304NM		8306NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
25-136	-1.07	25-134	-0.83	27-100	-0.44
244-345	-1.42	259-324	-0.36	277-330	-0.15
451-546	-2.27	451-553	-2.11	449-534	-0.59
84	Endotérmica	72	Endotérmica	49	Endotérmica
274	Endotérmica	301	Endotérmica	305	Endotérmica
508	Endotérmica	510	Endotérmica	497	Endotérmica
954	Exotérmica	963	Exotérmica	-	-

>>Tabela 4.5. Cont.

Sondagem	Amostra	Retração Verde-seco (%)	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Grau de brancura (%)		
				L*	a*	b*
4	8291NM	-	-	67.4	18.8	30.2
4	8292NM	5	4	73.7	12.9	32.7
4	8293NM	5	4	76.9	7.7	30.1
4	8294NM	9	25	77.1	5.8	26.8
4	8296NM	5	11	75.3	8.3	30.6
4	8297NM	4	4	72.3	10.6	31.3
4	8298NM	5	4	75.8	5.7	25.9
11	8300NM	6	7	74.4	10.0	28.9
20	8302NM	5	3	75.3	7.2	29.9
20	8303NM	5	5	69.6	17.3	33.9
20	8304NM	3	3	75.4	7.8	29.0
20	8306NM	4	3	68.3	10.9	28.3

Tabela 4.7. Resultados das propriedades cerâmicas após secagem das argilas de Vale Grande.

Diagrama de Casagrande (seg. Gippini)

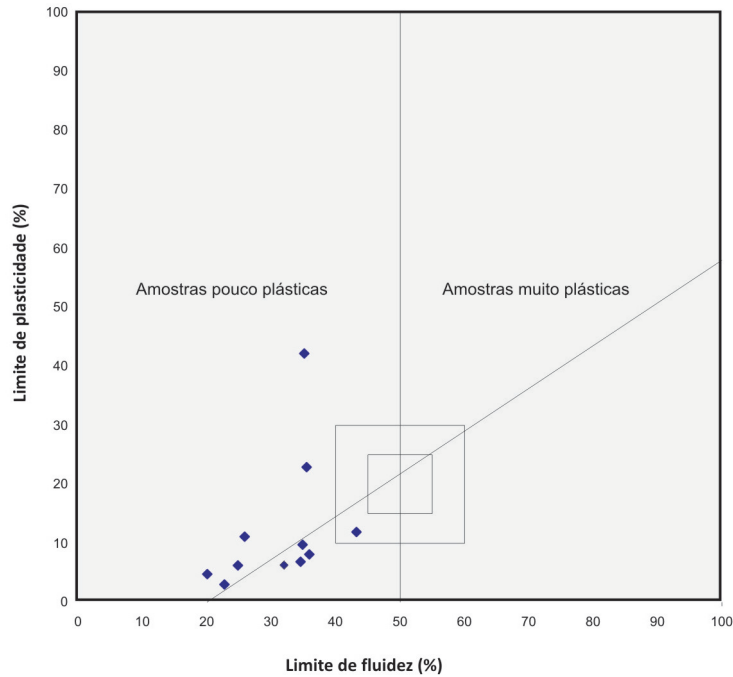


Figura 4.9. Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini (1969) para as amostras de argilas de Vale Grande.

grosseiras, onde predomina a fracção > 20 mi-

#### 4.1.5.1.2 Resistência mecânica à flexão e retracção linear e grau de brancura

Os resultados das propriedades cerâmicas, após secagem, das argilas de Vale Grande são apresentados na tabela 4.7.

Os valores de retracção obtidos para as amostras de Vale Grande variam na sua maioria entre os 3 e os 6 %, com excepção da amostra 8294NM cujo valor é de 9 %. O valor relativamente mais elevado desta amostra pode ser explicado pelo seu maior conteúdo em minerais argilosos.

Relativamente à resistência mecânica à flexão em cru nas amostras estudadas, os valores obtidos são muito baixos (inferiores a 7 kg/cm<sup>2</sup>) para a maioria das amostras. Verificamos que a amostra 8294NM é a que apresenta os valores mais elevados de resistência mecânica à flexão, tal como acontece com os valores de retracção.

Quanto à cor, verificamos que as amostras apresentam uma cor na sua maioria alaranjada, creme alaranjada e avermelhada e, por vezes,

tonalidades escuras.

Os parâmetros de cor no sistema L\*, a\* e b\* constam na tabela 4.7 para as amostras em cru. Da sua análise verifica-se que todas as amostras apresentam valores positivos tanto para o parâmetro a\* e b\* o que indica que a cor tende sempre para o vermelho e amarelo e não para o verde e azul. As amostras apresentam uma luminosidade moderada a elevada.

#### 4.1.5.2 Características das argilas após tratamento térmico

##### 4.1.5.2.1 Amostras cozidas a 950 °C, 1000 °C e 1100 °C

Os resultados obtidos para os ensaios de aptidão cerâmica das argilas de Vale Grande constam na tabela 4.8.

A retracção total a 950 °C varia entre 3 % e 11 % apresentando a maioria das amostras inferior a 7 % embora ocorra uma amostra com valor de 11 %. Os valores baixos de retracção são justificados pela presença de quartzo. A amostra 8294NM é a que apresenta os valores mais elevados em minerais argilosos.

Amostra	950 °C			1000 °C			1100 °C		
	RetTot (%)	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Abs (%)	RetTot (%)	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Abs (%)	Ret Tot (%)	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Abs (%)
8291NM		-	-						
8292NM	6	8	27.78						
8293NM	6	7	34.98	6	8	35,77	6	41	30,56
8294NM	11	48	-						
8296NM	6	14	21.75						
8297NM	5	5	21.13						
8298NM	5	6	18.46						
8300NM	7	16	28.11						
8302NM	5	7	28.84						
8303NM	5	8	27.15	5	5	27,21	6	36	23,42
8304NM	3	5	28.73	3	6	29,32	4	28	26,04
8306NM	4	5	20.13	4	4	21.11	4	14	20.87

**Tabela 4.8.** Resultados dos ensaios de aptidão cerâmica das argilas de Vale Grande às temperaturas 950 °C, 1000 °C e 1100 °C. Ret Tot - retracção total (%); RMF - Resistência mecânica á flexão (Kg/cm2); Abs - Absorção de água (%).

No que respeita a resistência mecânica à flexão os valores obtidos são baixos (com uma média de 13 Kg/cm<sup>2</sup>) com a excepção também, da amostra 8294 NM cujo valor é de 48 kg/cm<sup>2</sup>). Deste modo os valores obtidos após cozedura, de uma maneira geral, não satisfazem os valores mínimos exigidos para o fabrico de telha (>30 kg/cm<sup>2</sup>).

A absorção de água pelos produtos cerâmicos cozidos a 950 °C apresenta valores muito elevados com valores a variar entre 20 % aos 34,98 %, e média de 27,30 %. Os valores muito elevados estão relacionados com o carácter grosseiro que estas amostras apresentam e com a baixa percentagem de fracção argila. As amostras que apresentam valores elevados de absorção de água são justificados também pelo conteúdo elevado de caulinite, dado o seu carácter refractário e/ou pelo conteúdo de quartzo.

Em amostras seleccionadas foram realizados ensaios de aptidão cerâmica entre as temperaturas de 1000 °C e 1100 °C com o intuito de estudar a variação do comportamento com a temperatura. Os resultados obtidos constam também na

tabela 4.8.

Para uma mais fácil visualização e comparação da variação das propriedades cerâmicas das diferentes amostras às temperaturas seleccionadas foi elaborado um diagrama (figura 4.10).

No que respeita à resistência mecânica à flexão, verificamos um ligeiro aumento do seu valor, desde as amostras em seco até a temperatura de 1000°C. Entre esta temperatura e os 1100 °C registamos um forte incremento no valor da resistência mecânica. Na amostra 8306NM esse incremento não é tão forte.

De igual modo, no que respeita à absorção de água verificamos que o seu valor pouco varia entre os 950 °C e 1000 °C, mas entre esta última temperatura e os 1100 °C observa-se uma redução da capacidade de absorção de água, com a excepção da amostra 8306NM onde essa variação é imperceptível. De igual modo se verifica na retracção linear total que os seus valores não variam muito entre os 100 °C e 1000 °C, mas registando-se um ligeiro aumento entre a temperatura de 1000 °C e 1100 °C.

Deste modo é de admitir que entre as temper-

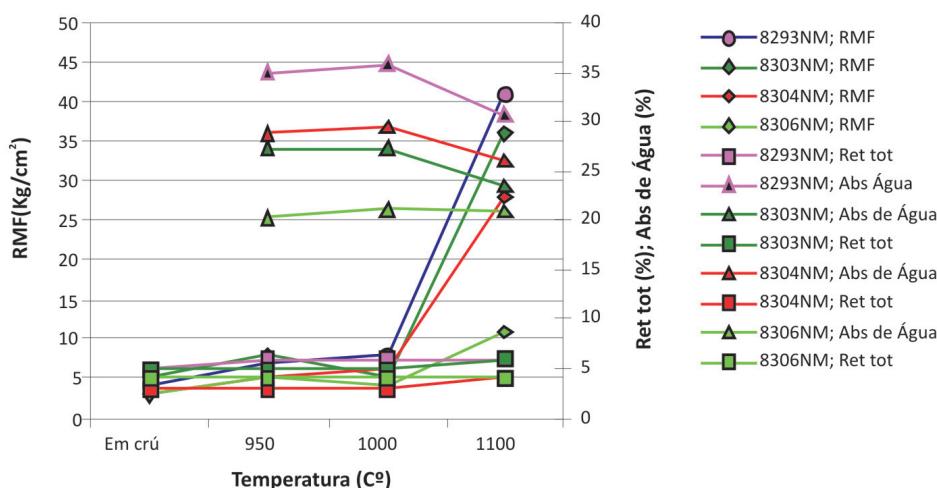


Figura 4.10. Variações das propriedades cerâmicas após cozedura em amostras seleccionadas da área de Vale Grande.

aturas 100 a 1000 °C não se forme uma fase vítrea, o que explica os valores relativamente baixos da RMF e absorção. No entanto, a partir daquela temperatura é provável a formação de vidro que preenche os poros das peças o que induz um aumento da sua resistência mecânica e uma concomitante redução da capacidade de absorção de água.

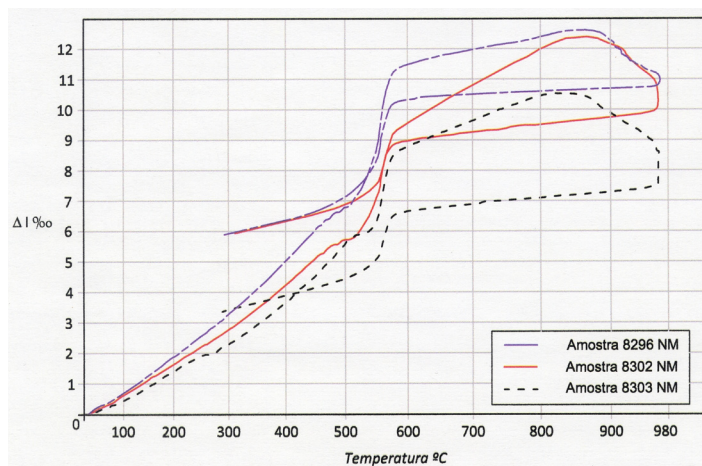
#### 4.1.5.2.2 Dilatometria

Na figura 4.10a estão apresentadas as curvas dilatométricas representativas das amostras tipo que ocorrem na área de Vale Grande.

A amostra 8296NM é representativa das amostras com conteúdo elevado de quartzo, da sua análise observa-se uma dilatação lenta até aos 498 °C, onde não é perceptível qualquer retracção a esta temperatura devido ao baixo conteúdo em minerais argilosos. Entre 498 °C e os 573 °C verifica-se uma dilatação brusca explicado pela passagem de quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ . Entre a temperatura dos 578 °C e 862 °C observa-se um patamar com tendência dilatante imputável a mica/ilite. A partir dos 862 °C ocorrem uma contracção rápida explicada pela destruição dos minerais argilosos e rearranjo das partículas com formação de novas fases. À temperatura dos 968 °C ocorrem uma contracção ainda mais rápida explicada pela sinterização e início eventual de alguma formação de vidro.

O dilatograma representado pela amostra 8302NM exemplifica as amostras predominantemente argilosas. Desde a temperatura ambiente até aos 530 °C observa-se igualmente uma dilatação até à temperatura 530 °C. A esta temperatura verifica-se uma retracção que é explicada pela destruição das camadas octaédricas dos minerais argilosos. Esta retracção é logo mascarada por uma dilatação acentuada justificada pela passagem do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ . Entre a temperatura dos 578 °C e 868 °C ocorre um patamar com tendência dilatante imputável a presença de mica. A partir dos 868 °C até aos 968 °C ocorrem uma contracção rápida devido ao início da sinterização com rearranjo de partículas em estado sólido: Entre 960 °C e 970 °C ocorrem uma retracção ainda mais pronunciada devido a continuação da sinterização com formação de eventuais novas fases cristalinas, acompanhada com o início do processo de vitrificação.

A curva dilatométrica representada pela amostra 8203NM é representativa das amostras predominantemente argilosas onde a caulinite supera a ilite na fracção inferior a 2 micra. Desde da temperatura ambiente até aos 530 °C regista-se uma dilatação mais ou menos lenta. Segue-se uma contracção ténue devido à desidroxilação dos minerais argilosos. Esta contracção é rapidamente contrariada pela dilatação brusca devido à passagem do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$  terminado aos 578 °C. Entre os 578 °C e os 842 °C verifica-se um patamar com alguma dilatação que é explicado pela presença de mica/ilite na sua com-



**Figura 4.10a.** Curvas termodilatométricas das amostras 8296NM, 8302NM e 8303NM, representativas do comportamento dilatométrico das amostras de Vale Grande.

posição. A partir daquela temperatura assiste-se a uma retracção explicada pela destruição das camadas dos minerais argilosos, início de sinterização e/ ou rearranjo das partículas. Entre os 951 e 968 °C ocorrem uma contracção rápida atribuída à continuação da sinterização e início de alguma formação de vidro.

## 4.2 SUB-BACIA DE AGUADA

### 4.2.1 Mineralogia

Os valores obtidos para a composição mineralógica da amostra global e fracção inferior a 2 micra estão sintetizados na tabela 4.9.

As amostras estudadas são predominantemente constituídas por mica/ilite, caulinite e quartzo, tendo como minerais acessórios o feldspato potássico, a hematite, o rútilo e a esmectite. Em termos de minerais dominantes é de notar a natureza mica/ilite-quartzo-cauliníticas das argilas da unidade “Barro Negro” e quartzo - mica/ilite - cauliniticas das argilas da unidade de “Argilas de Boialvo”. Na primeira verifica-se que a mica/ilite varia entre 43 % e 39 %, apresentando uma média de 41 %. Segue-se o quartzo com média de 30% e teores a variar entre 32 % e 27 %. Por último, a caulinite com um valor médio de 25 % e teor máximo e mínimo, respectivamente de 28 % e 25 %. O feldspato potássico é mineral acessório e não ultrapassa os 2 % enquanto a hematite não ultrapassa 1 %. É de evidenciar a

presença de montemorilonite unicamente nesta unidade.

No que respeita a unidade “Argilas de Boialvo” de Aguada os teores de quartzo variam entre 57 e 44 % com um teor médio de 49 %; segue-se a mica/ilite com um teor médio de 27 % e a variar entre os 20 e 30 %.

Por último, a caulinite apresenta os teores máximos e mínimos de 21 e 15 %, respectivamente, com um teor médio de 19 %. O feldspato potássico pode atingir os 6 %. Os valores de hematite podem variar entre 1 % a 4 %. O rútilo só ocorre em algumas amostras não ultrapassando 1 %.

### 4.2.2 Química

Os resultados obtidos para o doseamento dos óxidos dos elementos maiores e da perda ao rubro apresentam-se na tabela 4.10.

Na área de Aguada é de realçar que as argilas da unidade “Barro Negro” apresentam os teores mais baixos em SiO<sub>2</sub>, Fe (total) e mais elevados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O quando comparados com as argilas de unidade “Argilas de Boialvo”.

Na unidade “Barro Negro” de Aguada o teor de SiO<sub>2</sub> varia entre 52,50 % e 60,27 % enquanto nas argilas de unidade de “Argilas de Boialvo” variam entre 62,85 e 71,77 %. Os teores elevados de SiO<sub>2</sub> da unidade “Argilas de Boialvo”

Unidade	Amostra	Esmectite	Mica/Ilite	Caulinite	Quartzo	Fk	Hema	Goetite	Rútilo
Barro negro		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	7162NM	2	40	28	25	2	1	-	3
	7164NM	1	41	26	30	1	1	-	1
	7165NM	0	39	28	30	0	1	-	3
	7195NM	2	43	22	31	0	1	-	1
	7196NM	1	42	23	32	1	1	-	1
		2	41	25	32	1	1	-	
	Média	1	41	25	30	1	1	-	2
Argilas de Boialvo									
	7198NM	-	27	20	49	3	3	-	1
	7163NM	-	29	21	48	1		-	1
	7167NM	-	30	21	44	4	1	-	1
	7194NM	-	29	17	46	4	3	1	vest
	7209NM	-	20	14	60	3	3	-	-
	7210NM	-	27	18	51	2	3	-	-
	7199NM	-	28	21	44	6	3	-	-
	7197NM	-	28	20	48	4	1	-	-
	7108NM	-	20	15	56	6	4	-	-
	7110NM	-	24	16	57	2	2	-	-
	7113NM	-	26	19	47	6	2	-	-
	7114NM	-	27	18	51	3		-	-
	Média	-	26	18	50	4	3	-	0

Tabela 4.9. Resultados mineralógicos por difração de raios X das amostras globais da sub-bacia Aguada.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe tot	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.R.
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
7162NM	52.50	28.22	1.67	<0.02	0.21	0.66	<0.20	3.22	0.56	0.04	12.45
7164NM	58.88	25.42	2.57	<0.02	0.04	0.43	<0.20	3.70	0.79	0.10	7.47
7165NM	56.04	26.89	1.63	<0.02	0.12	0.60	<0.20	3.08	0.89	0.04	7.90
7195NM	60.27	25.65	1.27	<0.02	0.04	0.46	<0.20	4.16	1.03	0.03	6.66
7196NM	60.18	25.00	1.89	<0.02	0.04	0.48	<0.20	4.00	1.04	0.03	6.61
Média	57.57	26.24	1.81	<0.02	0.09	0.53	<0.20	3.63	0.86	0.01	8.22
7198NM	64.72	20.27	3.59	<0.02	0.03	0.41	0.23	2.86	1.19	0.10	6.10
7163NM	64.27	21.94	1.28	<0.02	0.07	0.44	0.23	2.95	0.98	0.04	6.42
7167NM	62.85	21.48	2.21	<0.02	0.12	0.54	0.23	2.77	0.77	0.03	7.01
7194NM	64.90	18.20	5.91	<0.02	0.04	0.42	0.23	3.27	0.88	0.02	5.05
7209NM	71.46	14.31	5.69	<0.02	0.04	0.26	0.22	2.12	0.70	0.10	4.68
7210NM	68.64	18.46	3.05	<0.02	0.04	0.30	0.20	2.83	1.04	0.04	5.33
7199NM	64.72	20.27	3.59	<0.02	0.06	0.41	0.20	2.86	1.19	0.03	6.10
7197NM	66.08	21.14	2.11	<0.02	0.03	0.34	0.22	3.17	1.10	0.11	5.52
7108NM	69.71	14.46	6.28	<0.02	0.07	0.24	0.20	2.07	0.73	0.10	5.11
7110NM	71.77	15.45	2.73	<0.02	0.12	0.36	0.20	2.40	0.66	0.04	4.53
7113NM	67.15	18.78	3.77	<0.02	0.04	0.33	0.20	2.73	0.84	0.03	5.62
7114NM	69.76	17.58	1.94	<0.02	0.04	0.31	0.21	2.66	1.08	0.04	5.65
Média	67.17	18.53	3.51	<0.02	0.04	0.36	0.21	2.72	0.93	0.04	5.59

Tabela 4.10. Análise química por FRX, dos elementos maiores das argilas de Aguada.

Unidade	Amostras	<2 $\mu\text{m}$	2-63 $\mu\text{m}$	>63 $\mu\text{m}$	D50
Barro Negro		(%)	(%)	(%)	( $\mu\text{m}$ )
	7162NM	52.98	43.49	1.60	-
	7164NM	52.34	42.69	2.35	-
	7165NM	53.19	42.25	1.90	-
	7195NM	47.48	48.15	2.00	2,549
	7196NM	51.28	42.66	3.50	-
		53.10	41.65	2.60	-
	<b>Média</b>	<b>51.73</b>	<b>43.48</b>	<b>2.33</b>	-
	<b>SD</b>	<b>2.20</b>	<b>2.36</b>	<b>0.67</b>	-
Argilas de Boialvo					
	7198NM	23.40	72.48	4.12	-
	7163NM	24.04	72.53	3.43	-
	7167NM	25.46	72.04	2.50	-
	7194NM	23.67	73.08	3.25	4.475
	7209NM	18.30	70.87	10.83	6.833
	7210NM	23.58	72.77	3.67	5.75
	7199NM	23.42	72.09	4.49	5.274
	7197NM	22.61	70.96	6.43	4.809
	7108NM	19.28	70.86	9.86	-
	7110NM	22.61	70.96	6.43	-
	7113NM	24.12	72.92	2.96	-
	7114NM	24.70	71.66	3.64	-
	<b>Média</b>	<b>25.52</b>	<b>72.33</b>	<b>2.15</b>	-
	<b>SD</b>	<b>2.10</b>	<b>0.85</b>	<b>2.73</b>	-

**Tabela 4.11.** Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Aguada.

são justificados pelo mais elevado conteúdo em quartzo desta unidade.

Relativamente à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verificamos que na unidade “Argilas Negras” o seu teor está compreendido entre 25,00 % e 28,22 %, ao passo que nas argilas de Boialvo os valores oscilam entre 14,31 e 21,94 %. O conteúdo mais elevado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das argilas da unidade de Barro Negro é imputável ao maior conteúdo em minerais argilosos, nomeadamente caulinite.

Quanto aos teores de Fe (total), relacionam-se com o conteúdo em óxido de Fe (hematite) e em hidróxidos de Fe (goethite e lepidocrocite), dada a propensão para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  integrarem a estrutura daqueles minerais. Na área em estudo, estes minerais são mais abundantes, em média, nas argilas da unidade “Argilas de Boialvo” do que nas argilas da unidade “Barro Negro”. Os teores obtidos para as argilas da unidade “Barro Negro” estão compreendidos entre 1,27 e 2,57

% ao passo que as das argilas da unidade de “Argilas de Boialvo” variam entre 1,28 e 6,28 %.

No respeitante aos teores de MgO, a tendência do  $\text{Mg}^{2+}$  para se incorporar na rede das esmectites explica os valores ligeiramente mais elevados encontrados para aquele óxido nas argilas da unidade do “Barro Negro”, dado que esta unidade é mais rica naqueles minerais argilosos.

Relativamente aos óxidos de elementos alcalinos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , o segundo é muito elevado, dadas as características ílticas das argilas em estudo. Deste modo, é de esperar que, às argilas com maior teor de illite, correspondam, igualmente, teores mais elevados naquele óxido, porquanto é conhecida a preferência do  $\text{K}^+$  para integrar a rede cristalina daquele mineral. De facto, verificou-se que nas argilas da unidade de “Barro Negro”, o teor de  $\text{K}_2\text{O}$  apresenta um mínimo e máximo de 3,08 % a 4,16 % respectivamente, enquanto nas argilas da unidade de “Argilas de

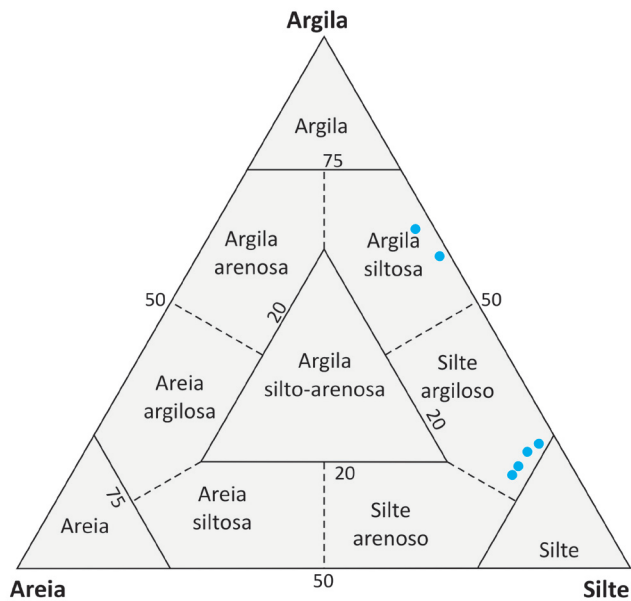


Figura 4.11. Diagrama de Shepard (1954).

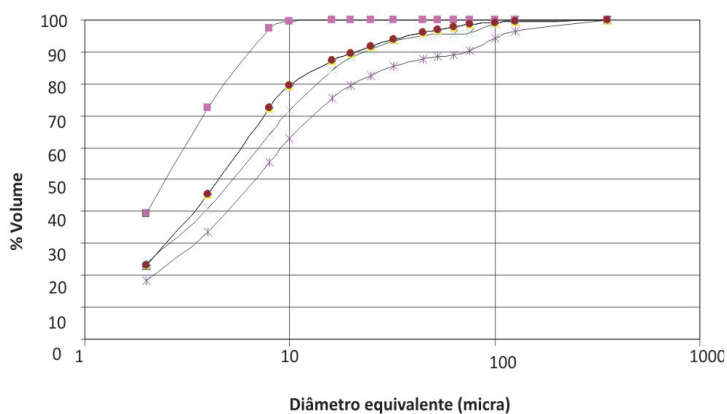


Figura 4.12. Curvas granulométricas cumulativas das amostras de Aguada.

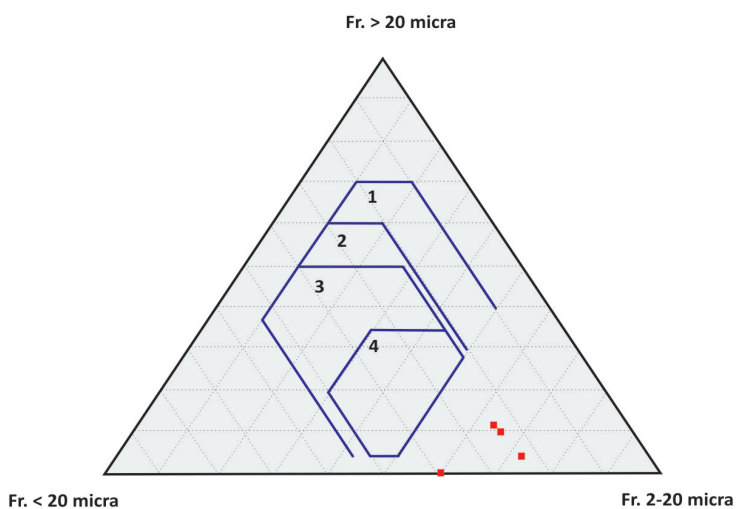


Figura 4.13. Diagrama de Winkler das argilas de Aguada. 1 - tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 - telha; 4 - tijoleira

Boialvo”, o valor está compreendido entre 2,07 % e 3,27 %, reflectindo o conteúdo mais baixo de mica/ilite.

Os valores de  $TiO_2$  são sempre inferiores a 1 %, sendo as argilas da unidade “Argilas de Boialvo” que apresentam os teores médios mais elevados  $0,93 \pm 0,12$ . Como é sabido, os catiões  $Ti^{4+}$  poderão estar incorporados na rede cristalina da ilite, ou da caulinite ou em vestígios de rútilo associados ao quartzo. Os valores de  $TiO_2$  para as amostras estudadas não são discriminantes, dado que são muito semelhantes em todas as argilas estudadas.

Os teores de MnO e  $P_2O_5$  são muito baixos ou mesmo abaixo do limite de detecção.

Os valores da P.R. são mais elevados nas argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada e justificam-se pelo seu conteúdo mais elevado em minerais argilosos, nomeadamente, em caulinite. Os valores muito elevados da P.R., face ao teor em minerais argilosos, correspondem às amostras mais ricas em matéria orgânica.

#### 4.2.3 Textura

A análise granulométrica das argilas das unidades “Barro Negro” e “Argilas de Boialvo”, do jazigo de Aguada, conduziu aos resultados apresentados da tabela 4.11.

A figura 4.11 expressa o resultado obtido com

estes valores no diagrama Sherpard.

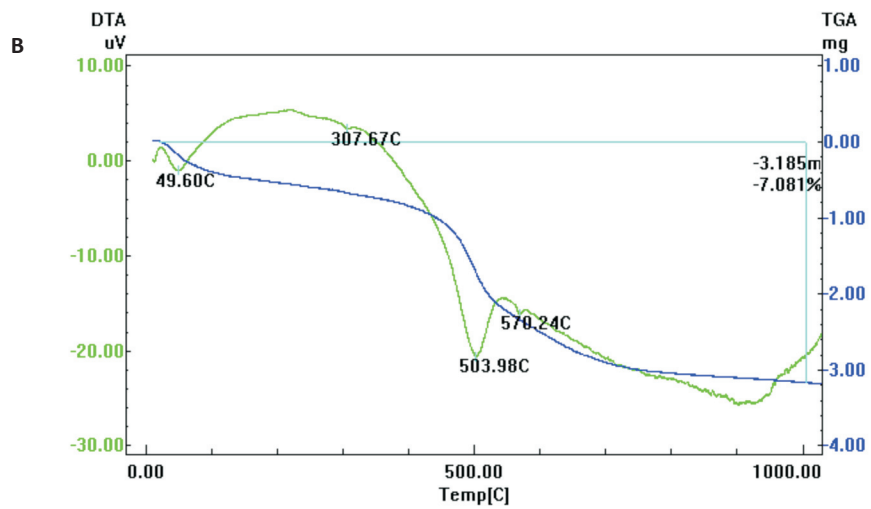
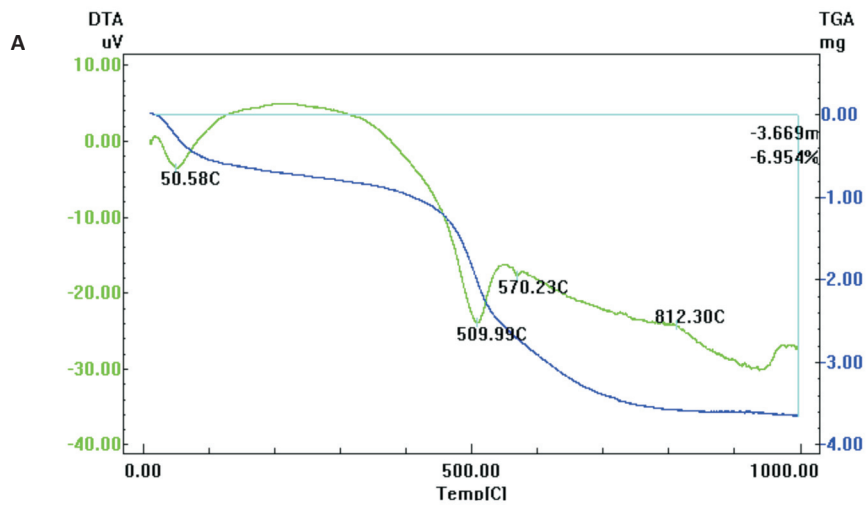
A análise deste diagrama, permite constatar que estamos perante dois grupos distintos de argilas, sendo um claramente argilo-siltoso (unidade “Barro Negro”) e outro silto-argiloso (unidade “Argilas de Boialvo”).

As amostras da unidade “Argilas Negras” são bastante finas, apresentando em média um valor do D50 de 1,5 micra, enquanto as argilas da unidade de Boialvo apresentam um valor de d50 a variar entre 2,549 e 5,750 micra. As amostras são bastante finas, com percentagens médias da fracção superior a 63 micra de 2,33 % e 2,15 %, respectivamente, para as amostras da Argilas do “Barro Negro” e “Argilas de Boialvo” (figura 4.12).

No que respeita à sua utilização, verificamos que as amostras referentes à unidade “Barro Negro”, dada a sua qualidade, não são representadas no diagrama de Winkler sendo-o unicamente as amostras da unidade “Argilas de Boialvo”. A observação do diagrama permite constatar que estas amostras estão fora dos campos de aplicação estabelecidos por Winkler (figura 4.13). Deste modo, será necessário o loteamento com argilas mais finas.

#### 4.2.4 Análise térmica diferencial e ponderal

As principais transformações térmicas que ocorrem nas argilas de Aguada, das unidades “Barro



**Figura 4.14.** Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos compositionais das argilas em estudo. A – Amostra 7195NM; B - Amostra 7196NM.

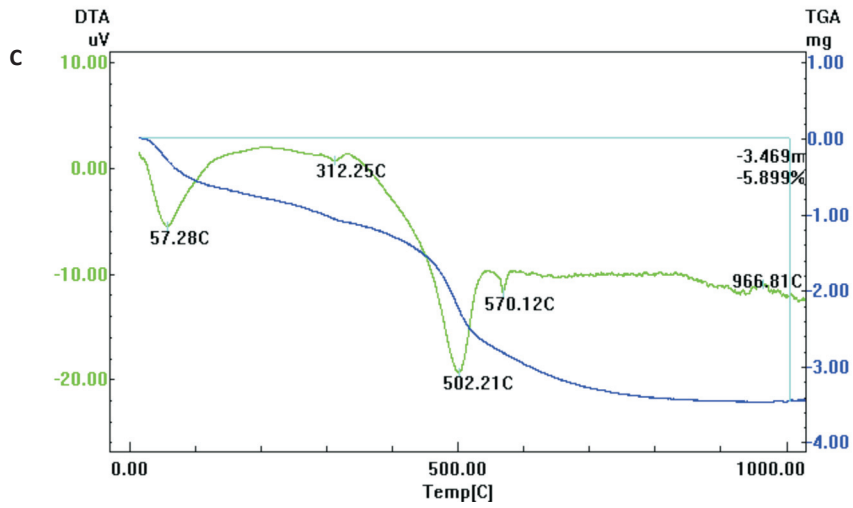


Figura 4.14. Cont. Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos composicionais das argilas em estudo. C - 7199NM;

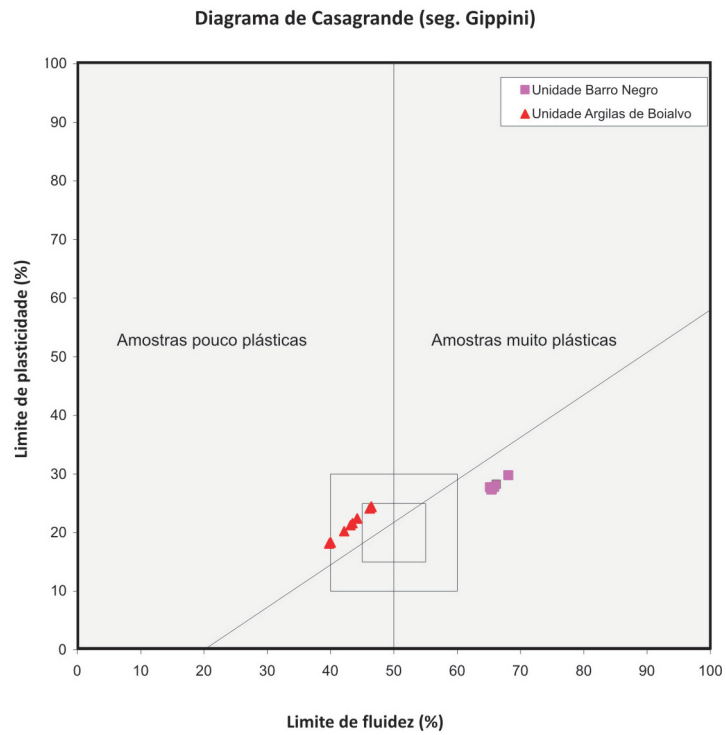


Figura 4.15. Carta de plasticidade das argilas de Aguada.

Reacções	7195NM		7196NM	
	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
Água adsorvida e zeolítica	22-90	-0.97	25-88	-0.80
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	-	-	284-322	-0.16
Água de constituição	510	-2.45	449-541	-2.56
Água adsorvida e zeolítica	53	Endotérmica	52	Endotérmica
Desidroxilação dde hidróxidos de Fe			308	Endotérmica
Água de constituição	510	Endotérmica	504	Endotérmica
Fase tipo espinela	979	Exotérmica		Exotérmica

**Tabela 4.12.** Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Aguada.  
(Cont. pag seguinte)>>

Unidade	Amostra	L.L (%)	L.P (%)	I.P.(%)
<b>Barro Negro</b>				
	7162NM	66.20	37.99	28.21
	7164NM	65.20	37.48	27.72
	7165NM	65.90	38.10	27.80
	7195NM	65.50	38.10	27.40
	7196NM	65.40	38.09	27.31
	<b>Média</b>	<b>68.10</b>	<b>38.32</b>	<b>29.78</b>
<b>Argilas de Boialvo</b>				
	7198NM	46.02	21.97	24.05
	7163NM	44.20	21.78	22.42
	7167NM	46.44	22.10	24.34
	7194NM	46.20	22.08	24.12
	7209NM	40.02	21.71	18.31
	7210NM	42.12	21.91	20.21
	7199NM	43.12	21.89	21.23
	7197NM	43.48	21.89	21.59
	7108NM	39.75	21.61	18.14
	7110NM	39.95	21.61	18.34
	7113NM	46.4	21.92	24.48
	7114NM	44.21	21.82	22.39
	<b>Média</b>	<b>43.49</b>	<b>21.86</b>	<b>21.64</b>

**Tabela 4.13.** Valores de limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Aguada. LP - Limite de plasticidade; LL – Limite de liquidez; IP – índice de plasticidade.

7198NM		7199NM		7209NM		7210NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
23-86	-0.68	25-103	-0.94	22-98	-0.66	24-98	-0.70
247-3.28	-0.60	296-336	-0.19	251-339	-0.47	276-329	-0.22
452-542	-2.16	453-543	-0.96	449-541	-1.31	445-540	-1.98
51	Endotérmica	58	Endotérmica	53	Endotérmica	52	Endotérmica
290	Endotérmica	312	Endotérmica	300	Endotérmica	301	Endotérmica
504	Endotérmica	502	Endotérmica	502	Endotérmica	502	Endotérmica
	Exotérmica	966	Exotérmica		Exotérmica	963	Exotérmica

>>Tabela 4.12. Cont.

Unidade	Amostra	Resistência mecânica à flexão (kg/cm <sup>2</sup> )
<b>Barro negro</b>		
	7162NM	65
	7164NM	54
	7165NM	56
	7195NM	45
	7196NM	56
	<b>Média</b>	55
	<b>desvPadrão</b>	6
<b>Argilas de Boialvo</b>		
	7198NM	25
	7163NM	27
	7167NM	32
	7194NM	25
	7209NM	21
	7210NM	27
	7199NM	29
	7197NM	25
	7108NM	21
	7110NM	19
	7113NM	21
	7114NM	23
	<b>Média</b>	25
	<b>desvPadrão</b>	4

Tabela 4.14. Resultados das propriedades cerâmicas após secagem, das argilas de Aguada.

Unidade	Amostra	Resistência mecânica à flexão (kg/cm <sup>2</sup> )
<b>Barro Negro</b>		
	7162NM	120
	7164NM	86
	7165NM	94
	7195NM	72
	7196NM	84
		97
	<b>Média</b>	<b>92</b>
	<b>desvPadrão</b>	<b>16</b>
<b>Argilas de Boialvo</b>		
	7198NM	53
	7163NM	55
	7167NM	53
	7194NM	50
	7209NM	38
	7210NM	46
	7199NM	48
	7197NM	44
	7108NM	38
	7110NM	42
	7113NM	48
	7114NM	46
	<b>Média</b>	<b>47</b>

**Tabela 4.15.** Resultados das propriedades cerâmicas após cozedura a 950 °C, das argilas de Aguada.

“Negro” e “Argilas de Boialvo” constam na tabela 4.11. Na figura 4.14, apresentam-se os termogramas típicos dos principais géneros composicionais. A primeira reacção que se observa é endotérmica, inicia-se aos 22 °C e termina aos 103 °C, com o pico por volta dos 53 °C com perda de massa de cerca 0,97 %, que é atribuído à libertação de água adsorvida e zeolítica. Segue-se uma outra reacção igualmente endotérmica, explicada pela desidroxilação dos minerais argilosos presentes na amostra com perda de massa de cerca de 2,45 %. Seguidamente, verifica-se uma outra reacção endotérmica sem perda de massa, o que é explicada pela passagem do quartzo  $\alpha$  a  $\beta$ , a uma temperatura máxima de cerca de 574 °C.

No intervalo de temperaturas compreendido 963 °C e 979 °C, observamos uma reacção exotérmica que é atribuída ao início de formação de uma fase de cristalização tipo espinela, que originará posteriormente a mulite e fases amorfas de aluminossilicatos e sílica.

## 4.2.5 Tecnologia

### 4.2.5.1 Amostras em cru

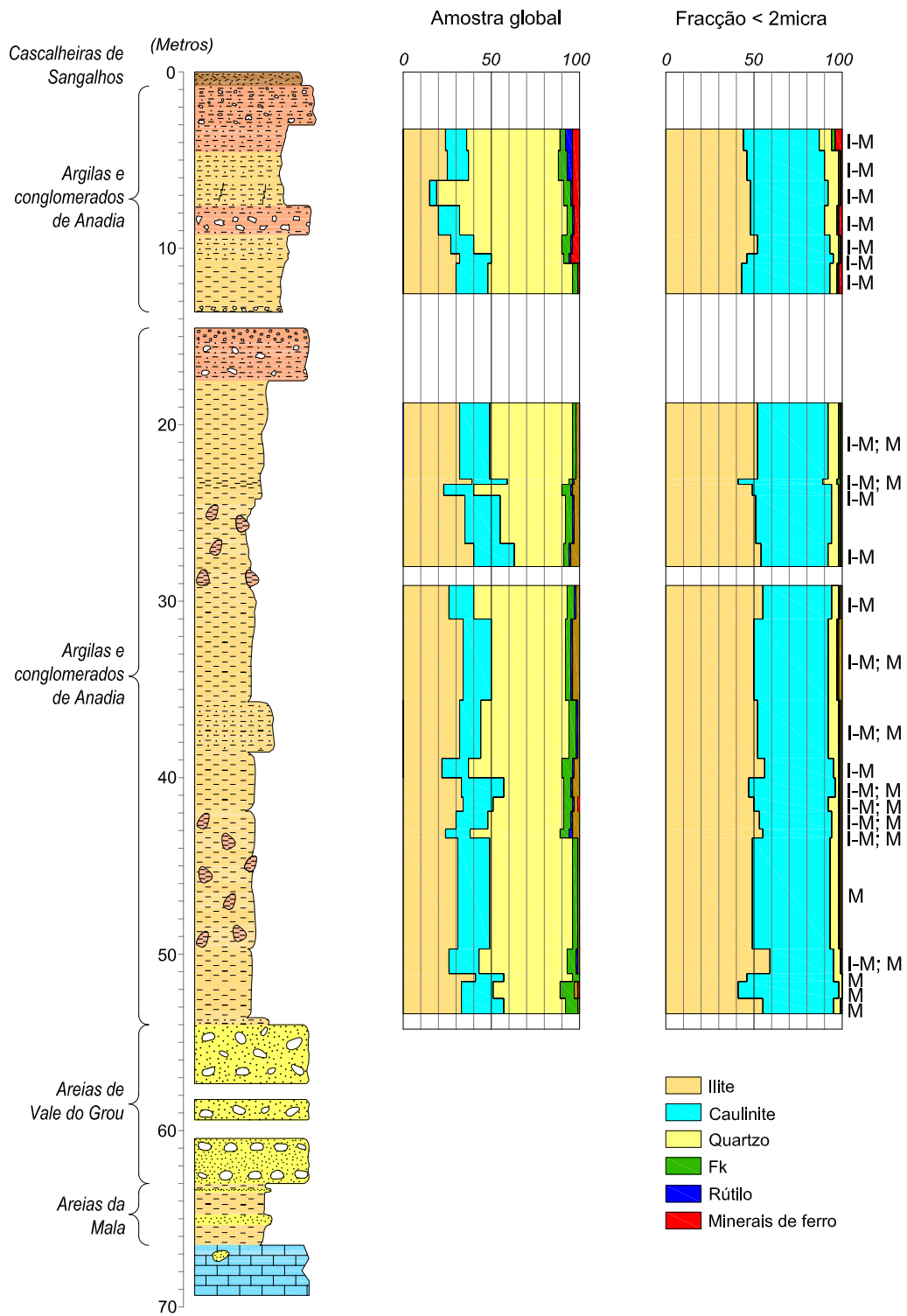
#### 4.2.5.1.1 Limites de consistência e índice de plasticidade

Os resultados da determinação dos limites de plasticidade e índice de plasticidade de Atterberg são apresentados na tabela 4.13.

Da sua análise, verificam-se dois conjuntos de argilas: um pertencente à unidade “Barro Negro” que apresenta os valores mais elevados para o índice de plasticidade a variarem entre 27,31 % e 29,78 %, e outro correspondendo às argilas da unidade “Argilas de Boialvo” que apresentam valores mais baixos para aquele índice, com a média de 22,39 %.

Os valores mais elevados para as argilas da unidade de “Barro Negro” são justificados pelo conteúdo em minerais argilosos e ainda pela presença de matéria orgânica. Por seu lado, as argilas

## SONDAGEM - 2



**Figura 4.16.** Variação da composição mineralógica da amostra global e fracção < 2 micra ao longo da sondagem 2 (Des. Carlos Fernandes).

da unidade de “Argilas de Boialvo” apresentam valores mais baixos para o índice de plasticidade, o que está de acordo com o conteúdo mais elevado de quartzo e mais baixo em fracção argilosa.

De acordo com o diagrama de Gippini (1964), as argilas da unidade “Barro Negro” projectam-se do campo das argilas muito plásticas enquanto que as argilas da unidade “Argilas de Boialvo” estão situadas no campo das argilas pouco plásticas (figura 4.15). As amostras projectam-se no domínio das argilas adequadas para conformação, ocorrendo uma que se projecta no domínio das argilas com óptimas características para a conformação.

#### **4.2.5.1.2 Resistência mecânica à flexão**

Os resultados da resistência mecânica à flexão das amostras de Aguada constam na tabela 4.14. Da análise da tabela verifica-se que as amostras da unidade “Barro Negro” apresentam valores mais elevados de resistência mecânica à flexão em cru do que as amostras da unidade “Argilas de Boialvo”.

#### **4.2.5.2 Características das argilas após tratamento térmico**

##### **4.2.5.1.3 Amostras cozidas a 950 °C**

As amostras foram submetidas a uma cozedura a 950 °C. Os resultados de aptidão cerâmica constam na tabela 4.15.

De uma forma geral verificamos que as argilas apresentam uma relação directa entre a resistência mecânica em cru e a resistência mecânica em cozido.

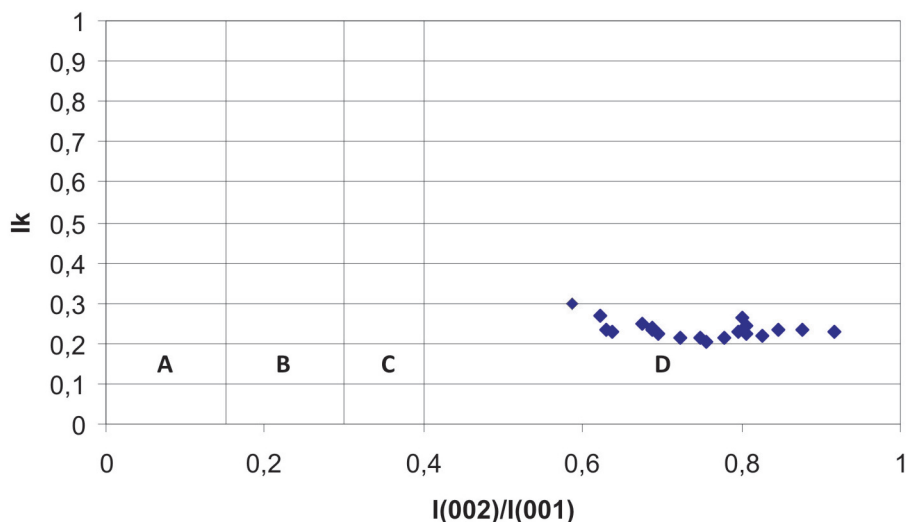
Os valores médios obtidos para a unidade “Barro Negro” são superiores aos da unidade “Argilas de Boialvo”.

### **4.3 SUB-BACIA ANADIA**

#### **4.3.1 Mineralogia**

Os resultados da composição mineralógica da amostra global e da fracção inferior a 2 micra ao longo da sondagem 2 constam na figura 4.16.

Da análise da figura 4.16, verifica-se que as amostras apresentam o quartzo, a mica/ilite e a caulinite como minerais dominantes, ao passo que o feldspato potássico e os minerais de ferro (hematite e/ou goetite) são acessórios. Trata-se por isso de argilas quartzo-mica/ilite-caulinífi-



**Figura 4.17.** Índice de Kübler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites de Anadia. De acordo com Esquevin (1969): A- biotite; B- biotite+moscovite; C – fengite e D – moscovite.

cas. No entanto, muito pontualmente, em algumas amostras foram detectadas argilas íltico-quartzo-cauliníticas.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o quartzo varia entre os 28 e 72 %, com uma média de 46 %. Segue-se a mica/ilite com teores médios de 30% variando entre 15 e 41 %. Quando à caulinite o seu valor médio é de 16 % tendo sido obtidos valores que variam entre os 4 e os 24 %. Relativamente aos minerais argilosos, verifica-se que a ilite supera sempre a caulinite.

No que respeita aos minerais acessórios, o feldspato potássico varia entre os 2 e 8 % com uma média de 4 %. No que respeita aos minerais de ferro (hematite e goetite), os valores médios encontrados são respectivamente de 2 e 1 %. O rútilo não ultrapassa os 4 %.

Observando a figura, verifica-se um aumento do quartzo para o topo da sondagem, acompanhado por uma diminuição geral dos minerais argilosos ilite e caulinite. Também se verifica uma diminuição ténue do feldspato potássico e um aumento dos minerais de ferro (hematite e /ou goetite).

No ponto de vista mineralógico, os dados obtidos permite-nos subdividir o conjunto sedimentar em pelo menos quatro sub-conjuntos, onde níveis predominantemente quartzosos evoluem para mais argilosos onde os minerais argilosos, no seu conjunto, superam o quartzo. Para o topo,

torna-se evidente o aumento do quartzo.

Na figura apresenta-se, também, a composição mineralógica da fracção < a 2 micra.

A fracção < 2 micra é predominantemente constituída por filosilicatos, onde a ilite supera a caulinite. Segue-se o quartzo como mineral acessório, o feldspato potássico, a hematite, montmorilonite e interestratificados de 14 Å, em quantidades vestigiais.

A ilite varia entre os 41 % e os 59 % apresentando uma média de 50 %. Segue-se a caulinite com valores mínimos e máximos de 33 % e 48 %, respectivamente.

Como mineral acessório, identificamos o quartzo com valores médios de 5 %, podendo atingir os 8 %.

O feldspato potássico ocorre praticamente em todas as amostras embora vestigialmente (média =1 %; máximo =2 %). A hematite ocorre com frequência, mas também vestigialmente (média =1 %; máximo 4 %).

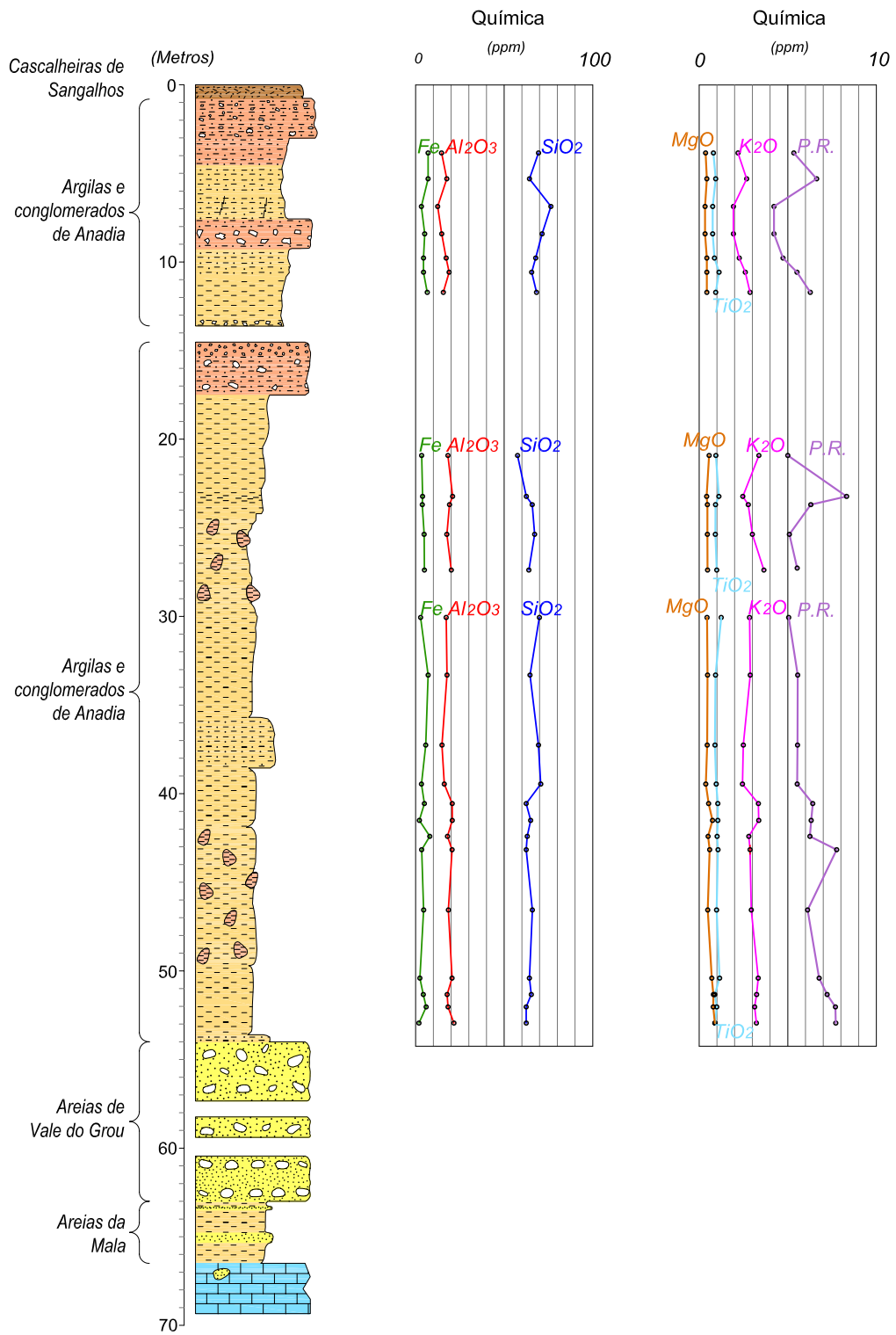
A montmorilonite e os interestratificados de 14Å são menos frequentes, e em quantidades vestigiais (média de 1 %), não ocorrendo em todas as amostras.

As ilites são do politipo 2M, e o índice Kübler determinado a variar entre 0,206 e 0,297 in-

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe total	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.R.
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
7023NM	69.37	14.64	7.03	0.02	0.07	0.36	0.20	2.19	0.80	0.05	5.34
7024NM	64.26	17.60	7.04	0.02	0.04	0.43	0.20	2.68	0.93	0.05	6.63
7025NM	76.37	12.44	3.26	0.02	0.04	0.33	0.20	1.93	0.76	0.05	4.22
7026NM	71.39	14.73	5.11	0.02	0.04	0.43	0.20	2.26	0.86	0.05	4.73
7027NM	67.77	17.23	4.45	0.02	0.04	0.43	0.26	2.60	1.12	0.04	5.52
7028NM	65.50	18.90	4.59	0.02	0.04	0.47	0.20	2.87	0.93	0.03	6.27
7029NM	68.25	15.63	6.56	0.02	0.04	0.61	0.20	2.54	0.85	0.04	5.19
7030NM	67.54	18.24	3.4	0.02	0.04	0.56	0.2	3.37	0.94	0.05	5.00
7031NM	62.49	20.87	3.91	0.02	0.05	0.42	0.20	2.46	1.11	0.03	8.32
7032NM	65.82	19.11	3.76	0.02	0.04	0.46	0.32	2.77	0.92	0.05	6.30
7033NM	67.18	17.62	4.79	0.02	0.04	0.46	0.33	3.00	0.91	0.04	5.09
7034NM	63.91	20.13	4.95	0.02	0.04	0.47	0.20	3.65	0.99	0.05	5.53
7036NM	69.87	17.24	2.79	0.02	0.04	0.44	0.20	2.84	1.24	0.03	5.05
7037NM	64.57	17.73	7.06	0.02	0.04	0.47	0.20	2.88	0.92	0.05	5.56
7038NM	69.36	14.88	5.70	0.02	0.04	0.45	0.28	2.49	0.89	0.08	5.55
7039NM	70.64	16.17	3.29	0.02	0.04	0.37	0.20	2.44	0.96	0.04	5.53
7040NM	62.41	20.65	4.94	0.02	0.05	0.53	0.35	3.34	1.05	0.04	6.41
7041NM	64.93	20.68	2.12	0.02	0.06	0.75	0.31	3.36	1.05	0.04	6.32
7042NM	63.02	17.99	7.99	0.02	0.05	0.5	0.2	2.8	1.01	0.05	6.25
7043NM	62.42	20.58	3.4	0.02	0.09	0.59	0.67	2.87	1.06	0.04	7.76
7044NM	65.90	18.6	4.53	0.02	0.06	0.48	0.2	2.94	0.98	0.05	6.12
7045NM	64.23	20.56	2.39	0.02	0.09	0.71	0.36	3.33	1.15	0.04	6.77
7046NM	65.30	17.79	4.33	0.02	0.12	0.88	0.2	3.24	0.8	0.05	7.22
7047NM	62.41	18.29	5.95	0.02	0.12	0.99	0.19	3.13	0.79	0.07	7.69
7048NM	62.43	21.61	1.87	0.02	0.1	0.88	1.00	3.29	0.9	0.06	7.71

Tabela 4.16. Análise química por FRX, dos elementos maiores das argilas de Anadia.

## SONDAGEM - 2

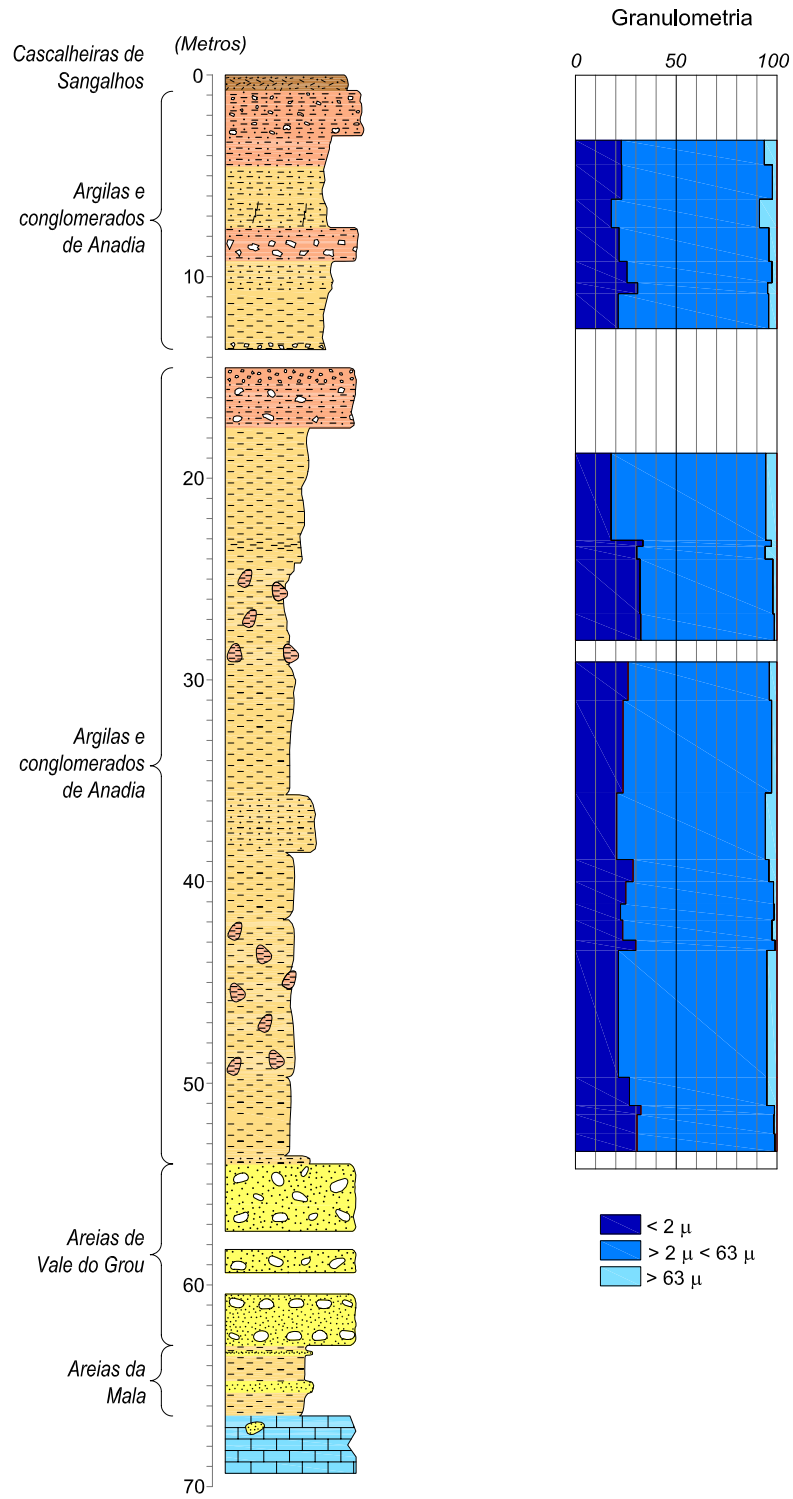


**Figura 4.18.** Variação da composição química, elementos maiores, ao longo da sondagem 2 (Des. Carlos Fernandes).

Amostras	<2 $\mu$ m (%)	2-20 $\mu$ m (%)	> 20 $\mu$ m (%)	2-63 $\mu$ m (%)	>63 $\mu$ m (%)	D50 ( $\mu$ m)
7023NM	20.26	57.86	21.88	70.88	6.34	5.546
7024NM	11.10	66.01	22.89	74.57	2.33	5.11
7025NM	24.11	58.27	17.62	73.50	8.71	7.125
7026NM	17.90	60.50	21.60	74.30	4.04	5.952
7027NM	14.58	59.92	25.50	71.89	2.53	5.009
7028NM	16.82	62.46	20.72	64.49	4.66	6.129
7029NM	21.21	59.84	18.95	74.62	4.15	6.849
7030NM	20.98	65.62	13.40	76.70	5.61	7.625
7031NM	10.40	56.55	33.05	63.71	2.79	3.543
7032NM	15.74	54.28	29.98	63.63	5.96	4.034
7033NM	14.15	67.86	17.99	65.96	2.03	6.554
7034NM	8.64	72.96	18.40	66.27	1.33	5.81
7036NM	10.12	63.77	26.11	70.03	3.86	4.496
7037NM	11.88	64.48	23.64	73.68	2.68	5.17
7038NM	19.10	60.41	20.49	73.73	5.78	6.338
7039NM	11.39	60.01	28.60	67.37	4.03	4.151
7040NM	6.70	68.31	24.99	73.24	1.77	4.854
7041NM	7.06	70.55	22.39	76.12	1.49	5.035
7042NM	10.67	65.90	23.43	74.06	2.51	5.465
7043NM	6.68	63.42	29.90	69.10	1.00	3.937
7044NM	15.24	63.39	21.37	73.58	5.05	5.578
7045NM	14.18	59.02	26.80	68.18	5.02	4.493
7046NM	36.88	50.76	12.36	66.23	1.28	12.44
7047NM	36.36	53.12	10.52	67.93	1.53	13
7048NM	36.12	53.42	10.46	68.44	1.03	12.66

**Tabela 4.17.** Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Anadia.

## SONDAGEM - 2



**Figura 4.19.** Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 2 (Des. Carlos Fernandes).

dica um cristalinidade muito elevada. As razões I(002)/I(001) apontam uma composição no domínio das moscovites para todas as micas/ilites (figura 4.17).

#### 4.3.2 Química

A composição química elementos maiores obtidos por FRX das amostras estudadas de Anadia constam na tabela 4.16.

Os valores da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  são elevados (a variar entre 2,89 e 6,14), indicando que estamos na presença de argilas quartzosas. Estas argilas apresentam também um elevado conteúdo em Fe total indicando deste modo que estamos na presença de argilas comuns.

As argilas são constituídas, essencialmente, por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , verificando-se uma variação no conteúdo daqueles óxidos ao longo da sondagem, reflectindo assim a sua composição mineralógica. Assim, no jazigo de Anadia o conteúdo em  $\text{SiO}_2$  varia entre 62,41 % e 76,37 % verificando-se, de um modo geral, uma diminuição do seu teor para a base da sondagem (figura 4.18), enquanto a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está no intervalo 12,44 % e 21,61 %, diminuindo o seu conteúdo para o topo.

O conteúdo em ferro total está compreendido entre 1,87 % e 7,89 %, tendo sido verificado igualmente um aumento para o topo, não sendo no entanto tão evidente. No que respeita ao  $\text{K}_2\text{O}$ ,

o teor não ultrapassa os 3,65 % com um teor mínimo de 1,93 %, reflectindo o carácter íltico das argilas estudadas. O conteúdo em  $\text{K}_2\text{O}$  vai diminuindo para o topo da sondagem. O conteúdo em  $\text{TiO}_2$  é variável ao longo da sondagem apresentando uma média de 0,96 %.

Os valores de MgO são baixos, sempre inferiores a 0,5 %, para a maioria das amostras; no entanto é de notar um aumento do seu teor para a base da sondagem. Este valor reflecte o conteúdo em montemorilonite.

Os valores de MnO, CaO e  $\text{Na}_2\text{O}$  estão abaixo do limite de detecção.

#### 4.3.3 Textura

Na tabela 4.17 apresentam-se os resultados de alguns parâmetros estatísticos granulométricos das argilas de Anadia. Apresentam-se também os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50. Na figura 4.19 apresenta-se a variação da granulometria ao longo da sondagem 2.

As amostras dos níveis argilosos da região de Anadia estão apresentadas no diagrama de Shepard (figura 4.20), assim como as curvas granulométricas cumulativas (figura 4.21) das amostras colhidas.

Da análise do diagrama de Shepard (figura 4.20) verifica-se uma grande homogeneidade

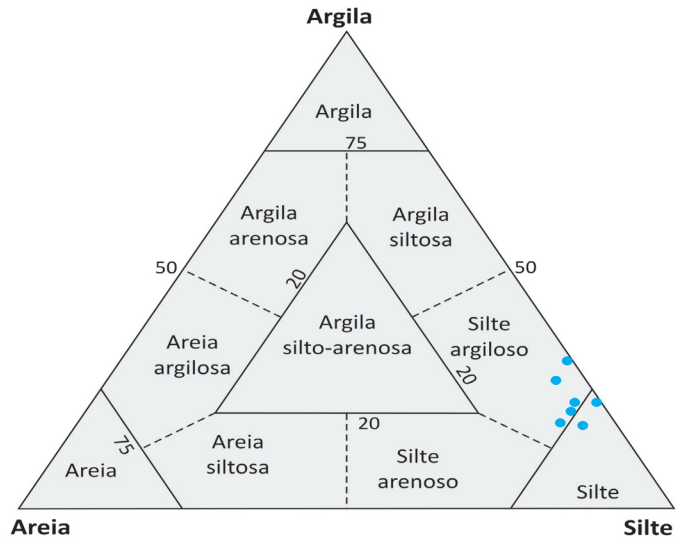


Figura 4.20. Diagrama de Shepard (1954).

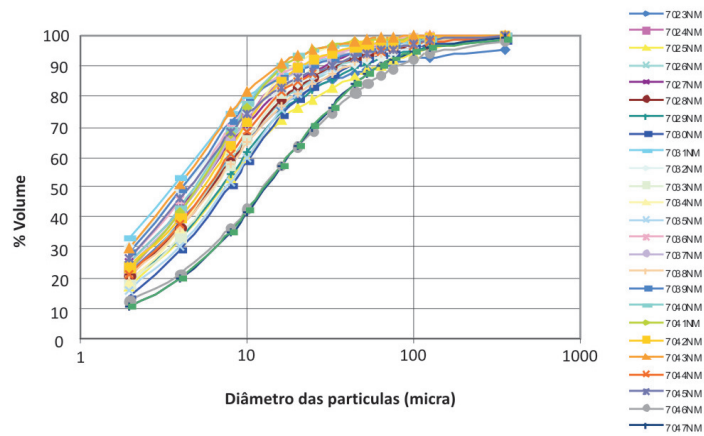


Figura 4.21. Curvas granulométricas cumulativas das amostras de Anadia.

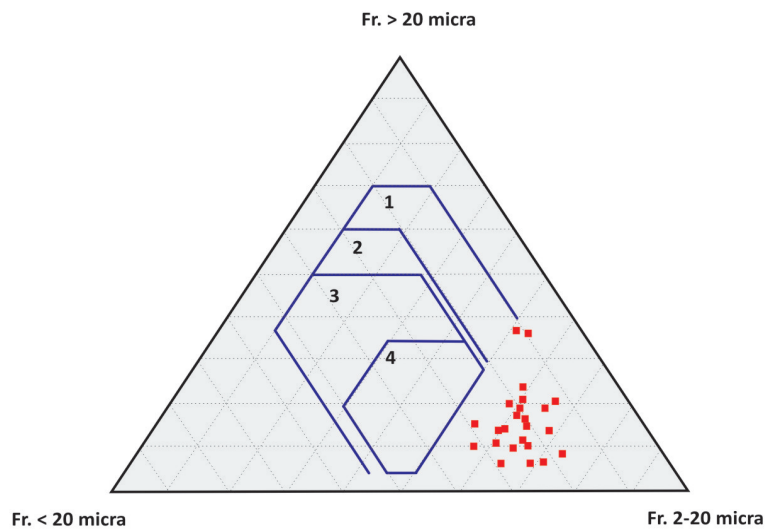
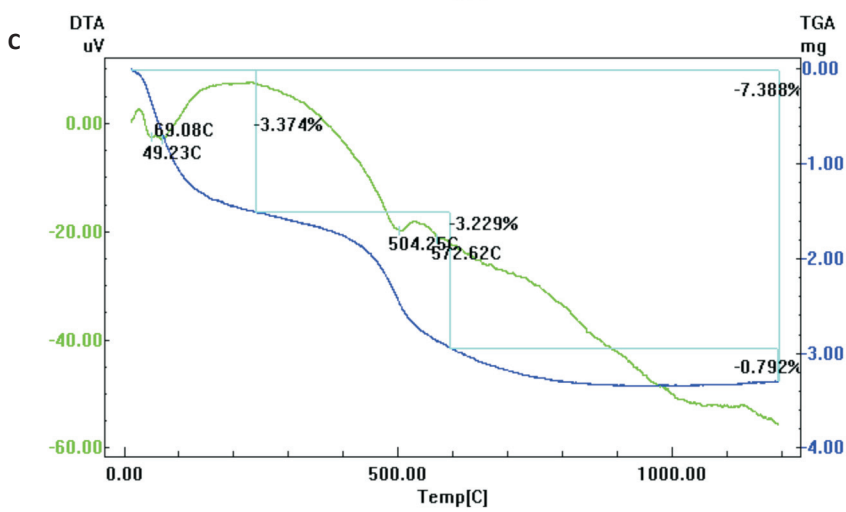
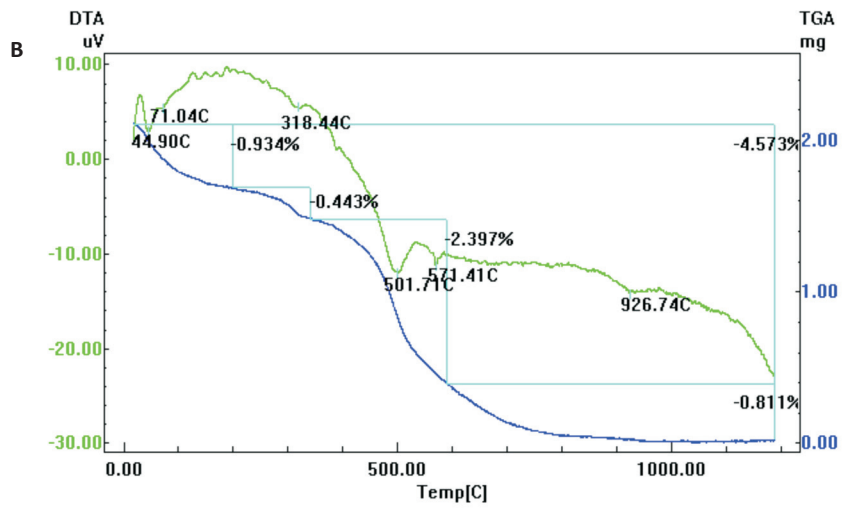
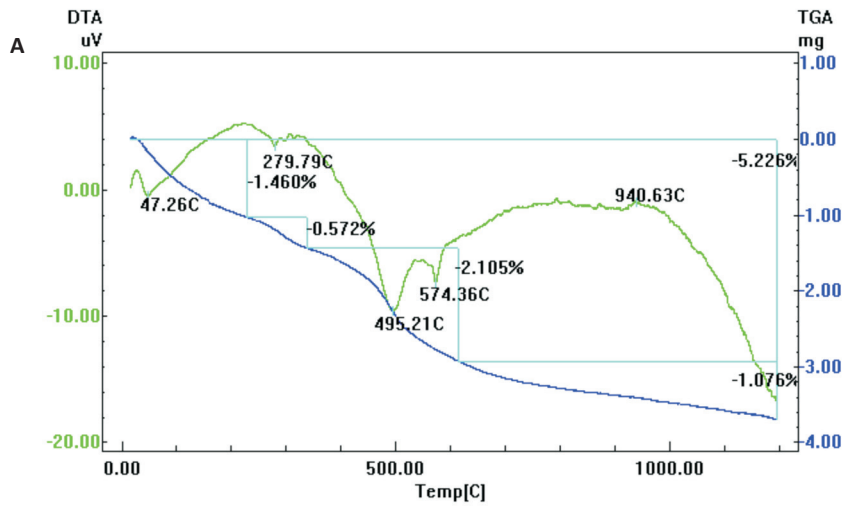
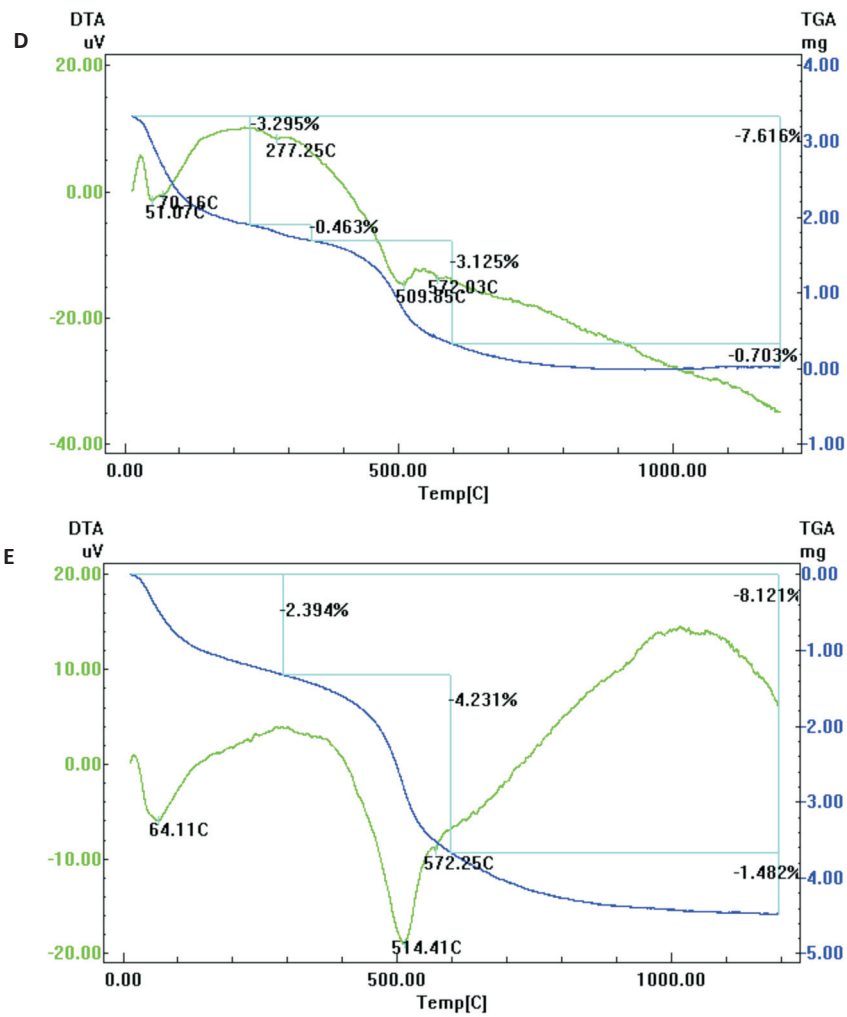


Figura 4.22. Diagrama de Winkler das argilas de Anadia. 1 – tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 – telha; 4 - tijoleira





**Figura 4.23.** Diagrama de ATD/ATG dos principais tipos compositionais das argilas em estudo. A – Amostra 7025NM; B - Amostra 7036NM; C- Amostra 7046NM. D- Amostra 7047NM; E – Amostra 7048NM.

		7023NM		7024NM		7025NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	29-71	-0.62	27-120	-1.39	25-88	-0.72	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	236-339	-0.78	236-335	-1.02	233-317	-0.49	
Água de constituição	436-555	-1.59	448-563	-1.88	446-534	-1.01	
Água adsorvida e zeolítica	46.7	Endotérmica	66	Endotérmica	49	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	280	Endotérmica	289	Endotérmica	278	Endotérmica	
Água de constituição	496	Endotérmica	504	Endotérmica	497	Endotérmica	
Fase tipo espinela	-	Exotérmica	-	Exotérmica	-	Exotérmica	
		7029NM		7030NM		7031NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	32-86	-0.64	29-69	-0.24	20-124	-1.69	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	274-332	-0.45	242-297	-0.23	277-414	-1.19	
Água de constituição	446-557	-1.72	453-556	-2.44	441-551	-2.44	
Água adsorvida e zeolítica	51	Endotérmica	42	Endotérmica	71	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	316	Endotérmica	271	Endotérmica	345	Endotérmica	
Água de constituição	509	Endotérmica	505	Endotérmica	502	Endotérmica	
Fase tipo espinela	977	Exotérmica	990	Exotérmica	961	Exotérmica	
		7035NM		7036NM		7037NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	25-66	-0.27	27-89	-0.35	28-92	-0.52	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	280-324	-0.24	294-338	-0.22	259-331	-0.37	
Água de constituição	442-541	-1.63	456-532	-1.36	444-539	-1.48	
Água adsorvida e zeolítica	42	Endotérmica	71	Endotérmica	46	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	304	Endotérmica	316	Endotérmica	318	Endotérmica	
Água de constituição	507	Endotérmica	500	Endotérmica	502	Endotérmica	
Fase tipo espinela	990	Exotérmica	-	-	-	-	
		7041NM		7042NM		7043NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	28-92		28-87	-0.70	30-91	-0.64	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	281-332		284-332	-0.46	285-333	-0.27	
Água de constituição	439-549		441-530	-1.62	439-536	-2.05	
Água adsorvida e zeolítica	61	Endotérmica	43	Endotérmica	60	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe	311	Endotérmica	307	Endotérmica	307	Endotérmica	
Água de constituição	504	Endotérmica	501	Endotérmica	497	Endotérmica	
Fase tipo espinela	975	Exotérmica	-	-			

Tabela 4.18. Síntese do comportamento registado, durante a cozedura, nos termogramas das argilas de Anadia.

(Cont. pag seguinte)>>

7026NM		7027NM		7028NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
25-118	-0.93	27-88	-0.79	27-81	0.76
269-333	-0.47	274-338	-0.43	275-333	-0.35
449-551	-1.37	445-559	-1.99	446-544	-2.13

51	Endotérmica	55	Endotérmica	49	Endotérmica
311	Endotérmica	317	Endotérmica	310	Endotérmica
502	Endotérmica	505	Endotérmica	503	Endotérmica
945	Exotérmica	955	Exotérmica	972	Exotérmica

7032NM		7033NM		7034NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
22-106	-1.2	40-72	-0.33	36-66	-0.26
294-343	-0.33	286-332	-0.18	245-313	-0.36
439-557	-2.21	442-550	-1.92	451-540	-1.36

47	Endotérmica	55	Endotérmica	49	Endotérmica
323	Endotérmica	317	Endotérmica	272	Endotérmica
505	Endotérmica	507	Endotérmica	509	Endotérmica
970	Exotérmica	990	Exotérmica	985	Exotérmica

7038NM		7039NM		7040NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
27-87	-0.63	28-93	-0.74	31-67	-0.62
240-337	-0.63	289-331	-0.29	287-330	-0.24
444-531	-1.34	432-534	-1.70	454-534	-1.91

	Endotérmica		Endotérmica	45	Endotérmica
286	Endotérmica	309	Endotérmica	313	Endotérmica
502	Endotérmica	497	Endotérmica	500	Endotérmica
	Exotérmica	-	-	-	-

7044NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)
28-87	-0.86
289-333	-0.19
437-542	-1.92

60	Endotérmica
315	Endotérmica
507	Endotérmica
977	Exotérmica

>> Tabela 4.18. Cont.

	LP	LL	IP
7024NM	63	40,22	22,78
7028NM	69,78	37	32,77
7030NM	52,63	36,62	16,01
7037NM	67,04	39,73	27,31
7042NM	61,27	37,75	23,52
7043NM	54,6	32,27	22,33
7044NM	54,43	31,65	22,78
7045NM	54,63	30,37	24,26
7048NM	53,26	31,19	22,07

**Tabela 4.19.** Resultados dos limites de consistência e índice de plasticidade das amostras de Anadia.  
LP - Limite de plasticidade; LL - Limite de liquidez; IP - índice de plasticidade.

nas amostras colhidas. Trata-se de argilas silto-argilosas muito finas. Analisando a curvas granulométricas (figura 4.21), verificamos que estas são muito finas, apresentando uma fracção superior a 63 micra cuja média é de 3,50 %.

A projecção dos valores obtidos no diagrama de Winkler (Figura 4.22) mostra que as argilas não se enquadram em nenhum dos campos relativos aos produtos cerâmicos de construção preconizados por aquele autor. Tal como mostra a figura, a fracção 2-20 micra é a mais importante, deste modo estas devem de ser loteadas com argilas mais finas na formulação de lotes para posterior utilização.

#### 4.3.4 Análise térmica diferencial e ponderal

Na tabela 4.18 apresenta-se uma síntese dos tipos de transformações térmicas ocorridas com a cozedura dos materiais argilosos estudados. A figura 4.23 apresenta os principais tipos composicionais encontrados.

Na primeira reacção registada, observam-se perdas de massa entre 0,26 % e 1,69 % a uma temperatura entre 27 °C e 120 °C, correspondendo

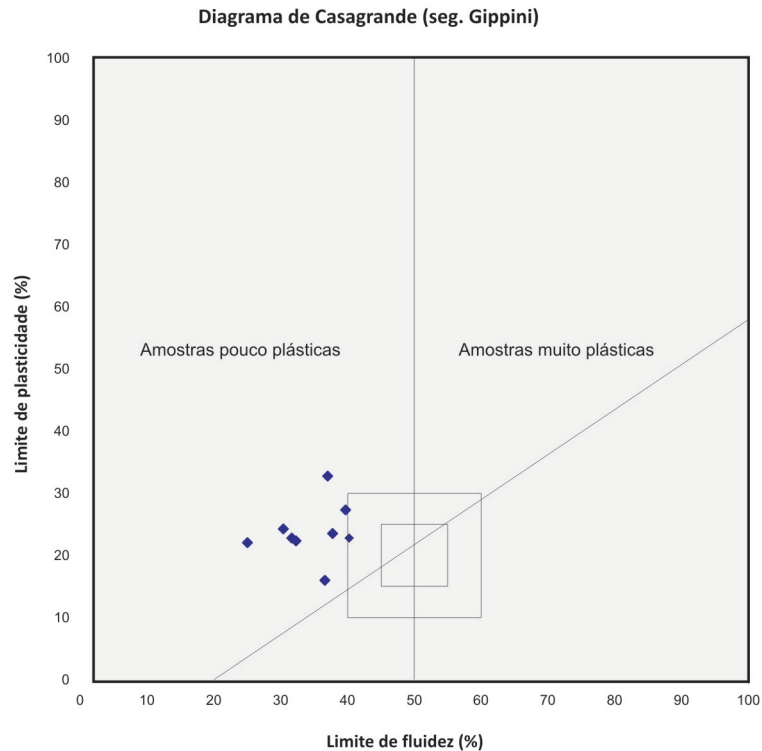
a reacções endotérmicas devido à evaporação de água adsorvida e zeolítica dos minerais argilosos.

Uma outra reacção, também endotérmica e explicada pela desidroxilação de hidróxidos de ferro, inicia-se a 236 °C e termina a 338 °C, com perdas de massa a variar entre 0,22 % e 1,09 %.

A reacção endotérmica seguinte, com perdas de massa a variar entre 1,01 % e 2,44 %, ocorre a uma temperatura compreendida entre 437 °C e 563 °C, e é atribuída à libertação da água de constituição dos minerais argilosos.

A reacção endotérmica que se segue não apresenta variação de massa e é atribuída à passagem de quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ . A intensidade do pico está dependente da quantidade de quartzo.

Por último, observa-se um pico exotérmico que ocorre entre as temperaturas 945 °C e 977 °C em algumas argilas mais caulínicas e que se deve à formação de fases cristalinas tipo espinela que depois passam a mulite.



**Figura 4.24.** Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini (1969), para as amostras de argilas de Anadia.

#### 4.3.5 Tecnologia

##### 4.3.5.1 Amostras em cru

###### 4.3.5.1.1 Limites de consistência e índice de plasticidade

Na tabela 4.19 apresentam-se os resultados obtidos para os limites de consistência e índice de plasticidade das argilas da região de Anadia. Na figura 4.24 apresenta-se a carta de plasticidade para as argilas em estudo.

As amostras estudadas apresentam valores para o índice de plasticidade sempre superiores a 15 %, o que de acordo com a classificação proposta por Brunguera (1985) e Caputo (1998) as amostras tem plasticidade de elevada.

Na projecção do diagrama de Casagrande estão todas acima da linha “a” o que significa que, as amostras estão todas abaixo do  $IP=50$ , indicando que possuem plasticidade baixa. Do conjunto das amostras, só uma se encontra dentro domínio de da extrusão ótima.

###### 4.3.5.1.2 Resistência mecânica à flexão e retracção linear e Grau de brancura

As propriedades cerâmicas das argilas de Anadia após secagem encontram-se condensadas na tabela 4.20.

Relativamente à retracção linear, verificamos que o seu valor está compreendido entre 3 % e 9 %, e na maioria das amostras é inferior a 5 %, valores que são manifestamente baixos, com excepção das amostras 7037NM e 7046NM e 7047NM cujo valor é de 8 % para as duas primeiras e de 9 % para a última. De um modo geral assiste-se a uma tendência para um aumento de retracção para a base da sondagem.

Relativamente à resistência mecânica à flexão em cru, os valores obtidos são, na grande maioria das amostras, muito baixos, inferiores a 10  $kg/cm^2$ , com excepção de algumas amostras da base da sondagens onde os valores obtidos variam entre os 14 e 52  $kg/cm^2$ .

No que respeita à cor, as amostras apresentam uma tonalidade variada com cores oscilando entre a vermelha, e a laranja-amarelada, podendo, por vezes, ocorrer níveis argilosos de cor

Amostra	Retracção Verde-seco (%)	RMF (Kg/cm2)	Grau de brancura (%)		
			L*	a*	b*
7023NM	3	3	71.6	15.7	31.7
7024NM	4	4	75.7	11.4	31.0
7025NM	3	2	76.5	8.6	24.3
7026NM	4	4	69.5	18.1	31.8
7027NM	4	7	77.7	10.7	26.6
7028NM	4	6	77.1	12.2	23.1
7029NM	3	4	70.5	17.6	23.7
7030NM	3	2	80.7	7.6	27.7
7031NM	5	9	72.3	6.0	19.7
7032NM	6	8	82.0	4.9	22.0
7033NM	4	3	72.2	16.2	19.6
7034NM	3	3	73.5	17.8	28.4
7036NM	5	6	82.2	4.3	19.0
7037NM	8	4	68.9	19.4	24.4
7038NM	5	7	72.7	9.4	28.0
7039NM	5	6	76.0	4.9	19.3
7040NM	4	9	74.7	14.5	22.7
7041NM	4	6	80.4	4.4	16.2
7042NM	5	8	66.6	19.1	25.1
7043NM	6	17	72.7	7.4	18.1
7044NM	5	5	73.2	13.5	20.7
7045NM	6	14	80.8	3.8	15.2
7046NM	8	41	73.6	8.0	15.6
7047NM	9	52	74.4	4.5	20.6
7048NM	5	26	74.6	2.2	9.8

Tabela 4.20. Resultados das propriedades cerâmicas após secagem das argilas de Anadia.

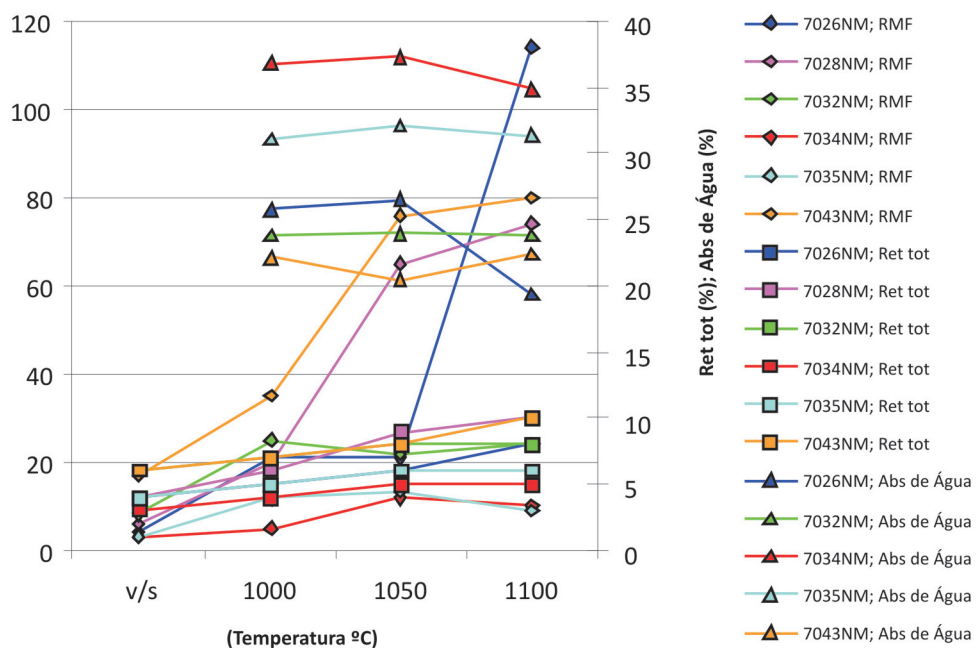
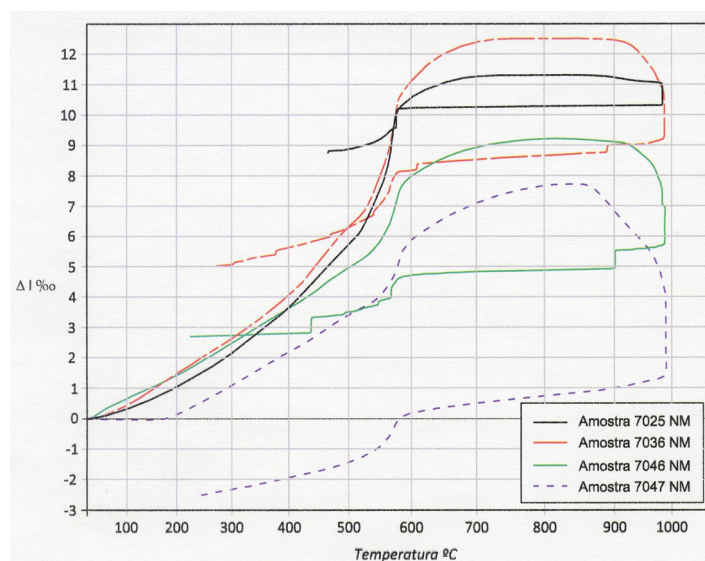


Figura 4.25. Variações das propriedades cerâmicas após cozedura em amostras seleccionadas da área de Anadia.



**Figura 4.25a.** Curvas termodilatométricas das amostras 7025NM, 7036NM, 7046NM e 7047NM, representativas do comportamento dilatométrico das amostras de Anadia.

acinzentada.

Os valores obtidos para os parâmetros cromáticos no sistema  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  constam na tabela 4.20.

As amostras apresentam uma luminosidade moderada a elevada com valores de  $L^*$  a variar entre 82,2 % e 66,6 %. Os valores positivos de  $a^*$  e  $b^*$  indicam que a cor tem tendência para o vermelho e amarelo e não para o verde e azul. Os valores para o primeiro parâmetro variam entre 2,2 % e 19,4 % e o segundo está compreendido entre 9,8 % e 31,8 %. Constata-se que as amostras com valores mais elevados para o parâmetro  $L^*$  apresentam, naturalmente, os valores mais baixos para os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ .

#### 4.3.5.2 Características das argilas após tratamento térmico

##### 4.3.5.1.3 Amostras cozidas a 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C

Em amostras seleccionadas, procedeu-se a um tratamento térmico que consistiu em efectuar cozeduras a 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C. Os resultados dos efeitos finais das cozeduras referidas vão mencionados na tabela 4.21 e compreendem a cor, retracção, resistência mecânica e absorção de água.

Os valores obtidos para a resistência mecânica

1050 °C são heterogéneos e variam entre os 8 kg/cm<sup>2</sup> e 179 kg/cm<sup>2</sup>, com uma média de 52 kg/cm<sup>2</sup>. Verificamos haver um conjunto de amostras que apresentam valores inferiores a 55 kg/cm<sup>2</sup> (não apresentam valores mínimos para o fabrico de telha), com a excepção da amostra 7047NM que apresenta valores superiores a 65 kg/cm<sup>2</sup>. Esta amostra pode ser encaminhada para aquele segmento de fabrico.

Depois da cozedura à temperatura indicada, verificamos que a retracção seco-cozido sofrida pelos corpos cerâmicos apresenta valores baixos (1 %). Este facto pode ser explicado pela composição essencialmente quartzosa das amostras estudadas. No entanto, verificamos que as argilas com valores mais elevados de retracção correspondem, em geral, as amostras com teores mais elevados em minerais argilosos.

O ensaio de absorção de água realizado à temperatura de 1050 °C revelou valores a variar entre os 14,05 % e 37,26 % a que corresponde uma média de 27 %. Os valores elevados obtidos estão relacionados com a composição quartzosa das amostras estudadas e ainda com o seu conteúdo íltico. Acresce ainda que se trata de argilas siltosas, com fraco conteúdo em fracção inferior a 2 micra. Estas características não favorecem a vitrificação.

Na figura 4.25 apresenta-se uma análise com-

Amostra Nº	Grau de Brancura (%)											
	Em Pó			1000 °C			1050 °C			1100 °C		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
7023NM	71.6	15.7	31.7				67	26.9	32.9			
7024NM	75.7	11.4	31				66.5	28.7	33.1			
7025NM	76.5	8.6	24.3				70.3	22.1	26.6			
7026NM	69.5	18.1	31.8				62	30.8	32.7			
7027NM	77.7	10.7	26.6				69.5	25.1	32.5			
7028NM	77.1	12.2	23.1									
7029NM	70.5	17.6	23.7				66.3	24.7	24.6			
7030NM	80.7	7.6	27.7				73.9	20.3	25			
7031NM	72.3	6	19.7									
7032NM	82	4.9	22	73.5	19.6	28.3	73.7	20.1	29.1	72.5	21.8	29.3
7033NM	72.2	16.2	19.6				70.4	20.9	19.6			
7034NM	73.5	17.8	28.4	68.6	24	27.7	68.5	25.5	28.3	70.2	23.6	26.9
7035NM				70.5	22.3	29	68.7	25	29.6	68.9	23.5	29.3
7036NM	82.2	4.3	19				77.3	17.4	27.6			
7037NM	68.9	19.4	24.4				65	27.4	26.4			
7038NM	72.7	9.4	28				66.6	27.1	31.4			
7039NM	76	4.9	19.3				67.2	26.6	31.7			
7040NM	74.7	14.5	22.7									
7041NM	80.4	4.4	16.2				77.7	14.7	20.2			
7042NM	66.6	19.1	25.1				63.4	28.1	27			
7043NM	72.7	7.4	18.1	70.6	21.7	26.8	71	23.6	27.7	68.1	22.7	26.5
7044NM	73.2	13.5	20.7				70.3	21.8	23.3			
7045NM	80.8	3.8	15.2									
7046NM	73.6	8	15.6				63.3	25.1	27.6			
7047NM	74.4	4.5	20.6				57.2	32.5	32.1			
7048NM	74.6	2.2	9.8				82.1	8.1	17.1			

**Tabela 4. 21.** Resultados dos ensaios de aptidão cerâmica das argilas de Anadia às temperaturas 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C. (Cont. pag seguinte)>>

parativa dos resultados médios obtidos para os diferentes parâmetros, obtidos às diferentes temperaturas.

Verificamos que o comportamento médio das argilas de Anadia até à temperatura de 1100 °C melhora os parâmetros cerâmicos. Assim, de uma forma geral, constatamos um aumento dos valores da resistência mecânica à flexão e da retracção total e, concomitantemente, uma diminuição da absorção de água. Assim, como seria de esperar, desde a temperatura 100 °C até aos 1000 °C ocorre um aumento da resistência mecânica à flexão em todas as amostras. Este aumento foi mais ou menos acentuado, de acordo com a composição mineralógica de cada amostra.

Nas amostras mais quartzosas, esse aumento é menos acentuado, enquanto nas amostras mais argilosas verifica-se um aumento mais acentuado. A presença de montemorilonite e /ou seus interestratificados reforça ainda mais este aumento. Entre a temperatura dos 1000 °C e 1050 °C ocorre também um aumento da resistência mecânica à flexão. De igual modo, o aumento verificado é mais ou menos acentuado de acordo com a natureza de cada amostra. Da temperatura de 1050 °C a 1100 °C ocorre um novo incremento da resistência mecânica, embora não tão acentuado em algumas amostras.

No que respeita à retracção linear, verificamos um ligeiro aumento desde a temperatura de

Absorção de Água (%)			Retracção (%)			Resistência Mecânica (Kg /Cm2)				
1000°C	1050°C	1100°C	v/s	1000 °C	1050 °C	1100 °C	RM <sub>cru</sub>	1000 °C	1050 °C	1100 °C
	25.72		3		3		3		8	
	32.71		4		4		4		10	
	24.16		3		4		2		9	
	26.52		4		6		4		21	
	26.97		4	5	6		7	9	20	
	27.2		4	6	9	10	6	20	65	74
	29.49		3		3		4		10	
	30.34		3		4		2		9	
	22.51		5	6	6		9	51	33	
23.83	23.91	23.84	6	7	8	8	8	25	22	24
	31.54		4	5	6	8	3	11	21	48
36.78	37.26	34.86	3	4	5	5	3	5	12	10
31.04	32.18	31.35	4	5	6	6	3	12	13	9
	26.15		5		5	6	6		69	18
	28.49		8	8	8	10	4	23	55	109
	24.18		5	6	6	8	7	28	51	107
	26		5	6	6	6	7	43	45	52
			4	6	7	9	9	43	101	168
	24.7		4		5		6		108	
	29.64		5		5		8		38	
22.11	20.47	22.39	6	7	8	10	17	35	76	80
	27.45		5		6	10	5		43	140
	20.2		6	7	7	10	14	52	88	121
	14.05		8		10		41		179	
	18.79		9	10	10	11	52	101	147	136
	22.55		5		7		26		99	

>> Tabela 4. 21. Cont.

100 °C até aos 1100 °C. Este aumento é pouco acentuado, mesmo nas amostras mais argilosas, muito possivelmente pelo forte conteúdo em mica/ilite que as amostras apresentam.

No que respeita à absorção de água, constatamos que desde da temperatura dos 1000 °C até 1050 °C o valor mantém-se constante.

Da temperatura de 1050 °C até aos 1100 °C verifica-se uma diminuição da absorção de água.

As amostras onde ocorre um incremento elevado na resistência apresentam igualmente uma acentuada diminuição da capacidade de absorção de água. Deste modo, somos levados a afirmar que a formação de vidro, com preenchimen-

to de poros, terá ocorrido entre as temperaturas de 1050 °C a 1100 °C.

O carácter siltoso destas argilas, aliado à pouca percentagem de fracção argilosa, explica de certo modo este comportamento. Acresce ainda a quantidade de quartzo que estas amostras apresentam.

#### 4.3.5.2.2 Dilatometria

Para o estudo da dilatometria foram obtidos provetes adequados de todas as amostras, com o objectivo de se estudarem as variações das dimensões em função da temperatura. Este ensaio foi realizado de forma a poder fornecer informações preciosas para o estabelecimento de ciclos

Sondagem 13	Amostra Nº	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe total (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)
	7136NM	64.34	21.00	2.08	<0.02	0.04	0.34
	7139NM	66.38	15.75	8.53	<0.02	0.04	0.28
	7142NM	66.78	17.96	5.22	<0.02	0.04	0.34
	7147NM	71.2	15.46	4.49	<0.02	0.04	0.31
	7149NM	64.02	20.32	4.20	<0.02	0.04	0.39
	7152NM	62.72	22.21	3.02	<0.02	0.06	0.44
	7156NM	65.14	18.11	5.48	<0.02	0.06	0.38
	7159NM	66.52	20.05	1.89	<0.02	0.08	0.49
	7160NM	68.88	16.36	4.47	<0.02	0.08	0.4
	7161NM	65.9	17.12	6.64	<0.02	0.07	0.4

Sondagem 18	Amostra Nº	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe total (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)
	8495NM	63.76	18.72	6.28	<0,02	0.06	0.36
	8496NM	69.76	15.19	5.42	<0,02	0.05	0.29
	8497NM	78.03	12.05	2.34	<0,02	<0,04	0.2
	8498NM	63.55	17.77	7.42	<0,02	0.04	0.36
	8499NM	60.68	22.88	3.35	<0,02	0.06	0.5
	8500NM	67.73	17.82	4.18	<0,02	0.06	0.35
	8501NM	69.06	16.56	4.07	<0,02	0.05	0.36
	8502NM	67.33	19.17	1.79	<0,02	0.06	0.47
	8503NM	68.93	18.18	1.09	<0,02	0.08	0.44
	8504NM	65.13	20.77	0.99	<0,02	0.15	0.53
	8505NM	64.97	18.41	5.16	0.02	0.11	0.44
	8506NM	71.37	16.3	2.42	0.1	0.07	0.38
	8507NM	85.43	5.62	4.35	<0,02	<0,04	0.01

**Tabela 4.22.** Resultados das análises químicas elementos maiores, das argilas de Monsarros.

(Cont. pag seguinte)>>

de cozedura, de modo a minimizar os efeitos de dilatação e/ou contracção que alguns minerais apresentam, evitando assim possíveis defeitos de cozedura.

Na figura 4.25a estão apresentadas as principais curvas dilatométricas, onde constam os principais tipos de matérias-primas encontradas.

A maioria das amostras é quartzo-ilite-caulinítica sendo representada pela amostra. 7036NM e 7025NM.

Entre a temperatura ambiente até aos 510 °C observa-se uma dilatação lenta; segue-se uma retracção ténue devido a desidroxilação das folhas octaédricas da caulinite; a cerca de 573 °C ocorre uma dilatação brusca devido à passagem do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ ; entre os 580 °C e os 820-880 °C ocorre um patamar de tendência

dilatante explicado pelo elevado conteúdo de ilite. Por volta dos 950 °C observa-se uma contracção muito forte, que corresponde à destruição das camadas dos minerais argilosos ao rearranjo das partículas e à formação de uma fase vítrea incipiente.

No arrefecimento por volta 573 °C é evidente uma contracção brusca devida à reversão do quartzo  $\beta$  a  $\alpha$ .

O dilatograma da amostra 7047NM é representativo de amostras com montemorilonite e/ ou interestratificados de montemorilonite na sua composição. Da análise da curva é evidente uma retracção entre os 50 e 150 °C atribuível à libertação de água absorvida e zeolítica da montmorilonite e/ou seus interestratificados; à temperatura de 150 °C observa-se uma dilatação ténue e aproximadamente aos 490 °C-510 °C uma retracção muito incipiente devido aos

Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
<0.2	2.76	1.07	0.04	8.27
<0.2	2.47	0.8	0.03	5.71
<0.2	3.15	0.89	0.05	5.31
<0.2	2.59	0.85	0.04	4.83
<0.2	3.28	1.08	0.05	6.46
<0.2	2.93	1.15	0.03	7.14
<0.2	2.96	1.02	0.09	6.64
<0.2	3.3	1.00	0.04	6.54
<0.2	2.71	0.92	0.07	5.88
<0.2	2.81	0.94	0.1	5.92

Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
<0,20	2.69	0.97	0.04	7.02
<0,20	2.40	0.92	0.05	5.40
<0,20	1.73	0.96	<0,03	4.29
<0,20	2.83	1.02	0.11	6.35
0.24	3.32	1.14	0.05	7.46
<0,20	2.86	0.99	0.07	5.55
0.28	2.89	0.96	0.06	5.38
0.26	3.23	1.10	0.04	6.20
0.31	3.02	1.04	0.04	6.50
<0,20	3.33	1.17	0.04	7.61
<0,20	2.85	0.98	0.12	6.51
<0,20	2.59	0.91	0.09	5.25
<0,20	0.84	0.14	0.11	3.02

>>Tabela 4.22. Cont.

minerais argilosos, que de imediato é mascarada pela forte dilatação do quartzo à temperatura de 573 °C devido à passagem do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ ; a partir deste efeito observa-se uma dilatação devido à presença de quantidades elevadas de ilite. Por volta dos 854 °C inicia-se uma fase de sinterização que é marcada por uma forte retracção devida à destruição da rede cristalina dos minerais argilosos.

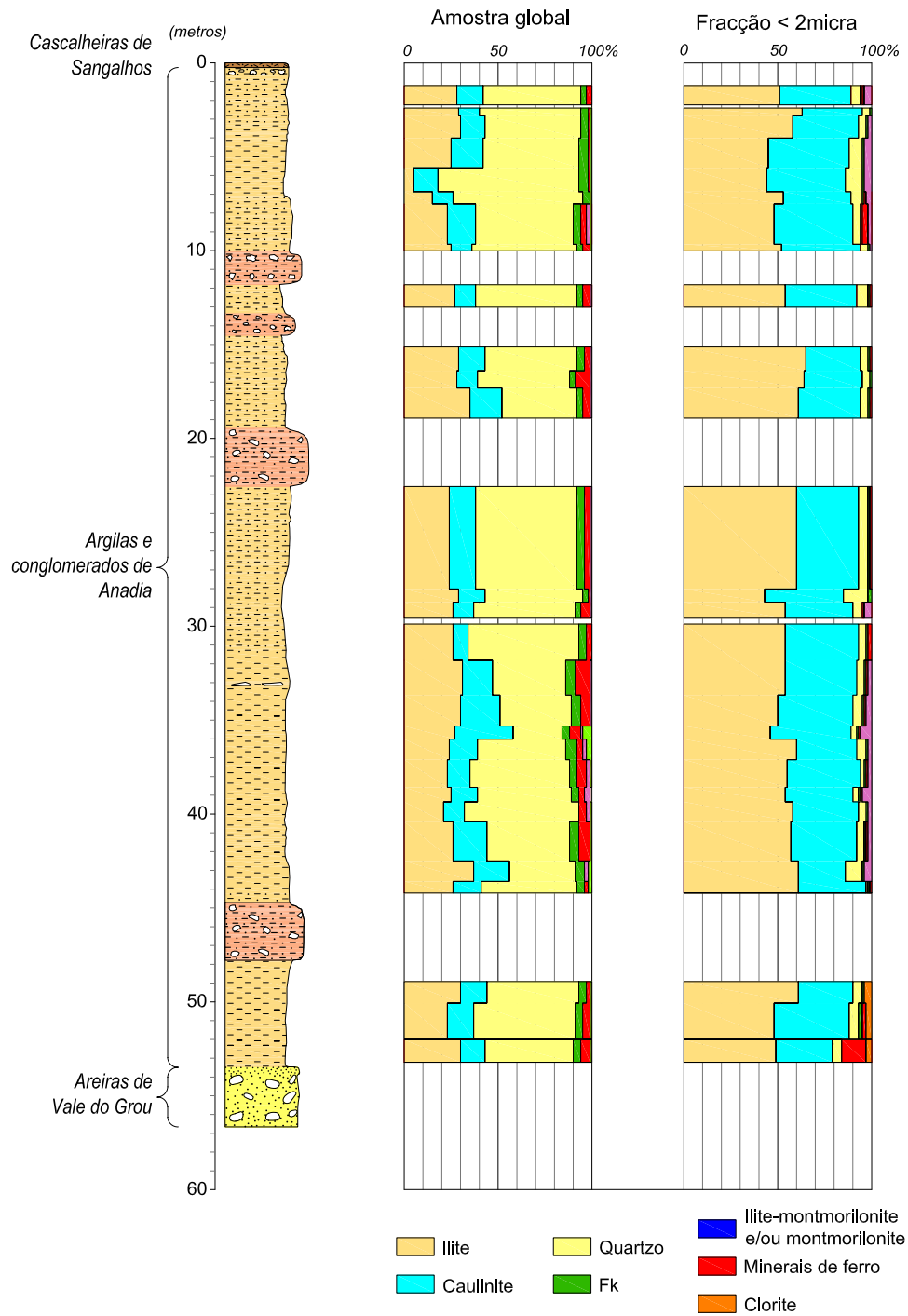
À temperatura de 950 °C verifica-se uma contracção máxima e rápida que corresponde ao rearranjo das partículas, cristalização e formação de novas fases e, eventualmente, ao início de formação de vidro.

A curva designada por 7046NM representa amostras com os minerais argilosos dominantes (ilite + caulinite) sem montmorilonite e /ou seus interestratificados. Desde a temperatura

ambiente até aos 538 °C é evidente uma dilatação continua.

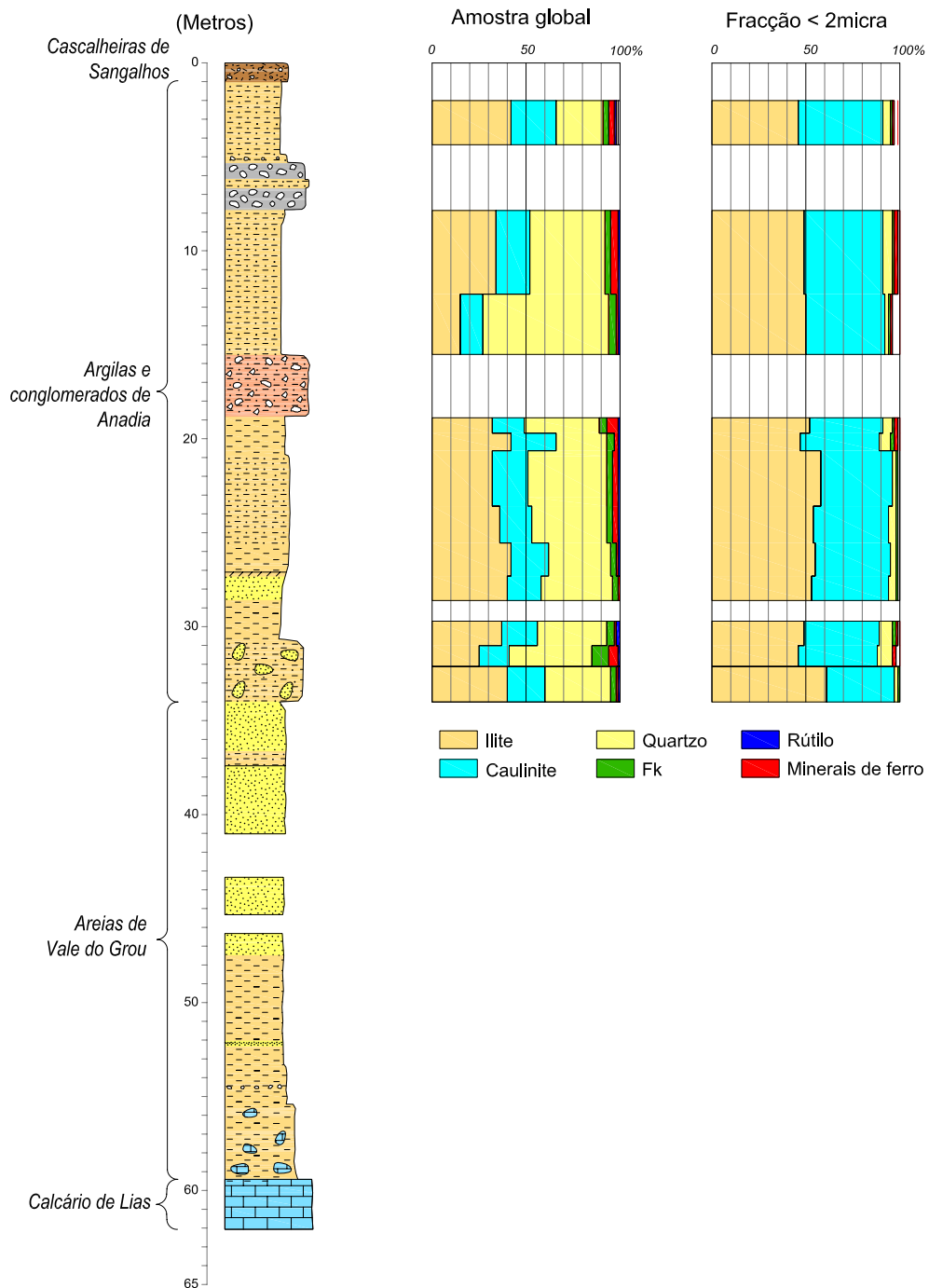
A partir dos 538 °C até á temperatura de 573 °C constata-se uma dilatação brusca, correspondendo à transição do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ . Após o efeito da dilatação do quartzo, ocorre uma dilatação lenta devido à presença da ilite; a partir dos 850 °C é evidente uma retracção muito forte devida à destruição das camadas da ilite que mascara a retracção da caulinite, por perda dos hidroxilos. A 960 °C observa-se o colapso dos minerais argilosos e formação de novas fases cristalinas e eventualmente de vidro.

## SONDAGEM - 13



**Figura 4.26.** Variação da composição mineralógica amostra global e fracção inferior a 2 micra ao longo da sondagem 13 (Des. Carlos Fernandes).

## SONDAGEM - 18



**Figura 4.27.** Variação da composição mineralógica amostra global e fracção inferior a 2 micra ao longo da sondagem 18 (Des. Carlos Fernandes).

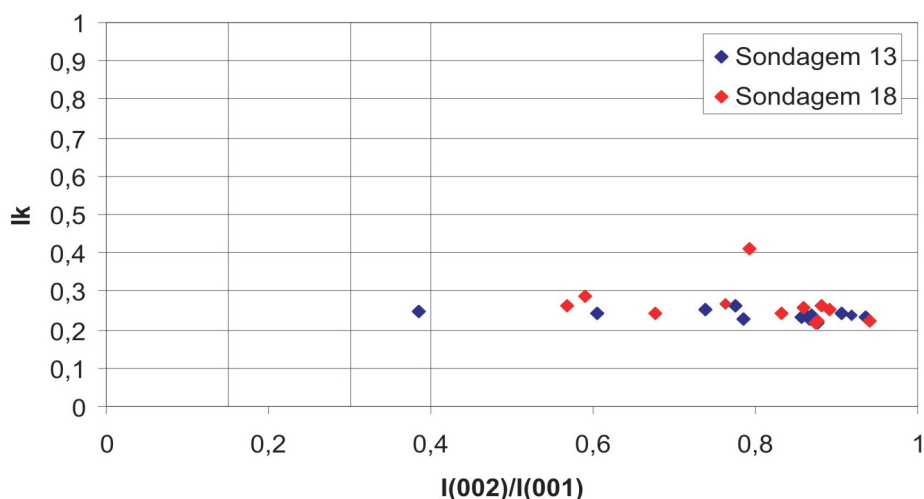


Figura 4.28. Índice de Kubler (IK) versus razão I(002)/I(001) das ilites das sondagens 13 e 18 de Monsarros.

#### 4.4 SUB-BACIA DE MONSARROS

##### 4.4.1 Mineralogia

A variação da composição mineralógica ao longo das sondagens 13 e 18 constam, respectivamente, nas figuras 4.26 e 4.27. Os resultados analíticos vão apresentados em Anexo.

Da análise das figuras verifica-se que as argilas da sub-bacia de Monsarros apresentam como minerais dominantes o quartzo, a ilite e a caulinite e como minerais acessórios os feldspatos e os minerais de ferro (hematite + goetite). Ocorrem também, embora pontualmente, argilas ilite-quartzo-cauliníticas apresentando como minerais acessórios feldspato e minerais de ferro. Em quantidades vestigiais ocorrem a montemorilonite e interestratificados ilite-montemorilonite em algumas amostras.

Na sondagem 13, o quartzo varia entre 75 % e 25 %, com uma média de 51 %. No que respeita aos minerais argilosos, a ilite supera a caulinite. O teor médio da mica/ilite é 26 % varia entre 5 % e 37 %. Quanto à caulinite, o seu teor não ultrapassa os 31 % sendo o valor mínimo de 8 %, com uma média de 14 %. A percentagem de mica/ilite é sempre o dobro da caulinite. O feldspato potássico (média de 4 %) ocorre em todas as amostras, não ultrapassando os 6 % e tendo como valor mínimo de 3 %. No que respeita aos minerais de ferro (hematite e goetite) os valores médios são, respectivamente, 3 % e 1 %.

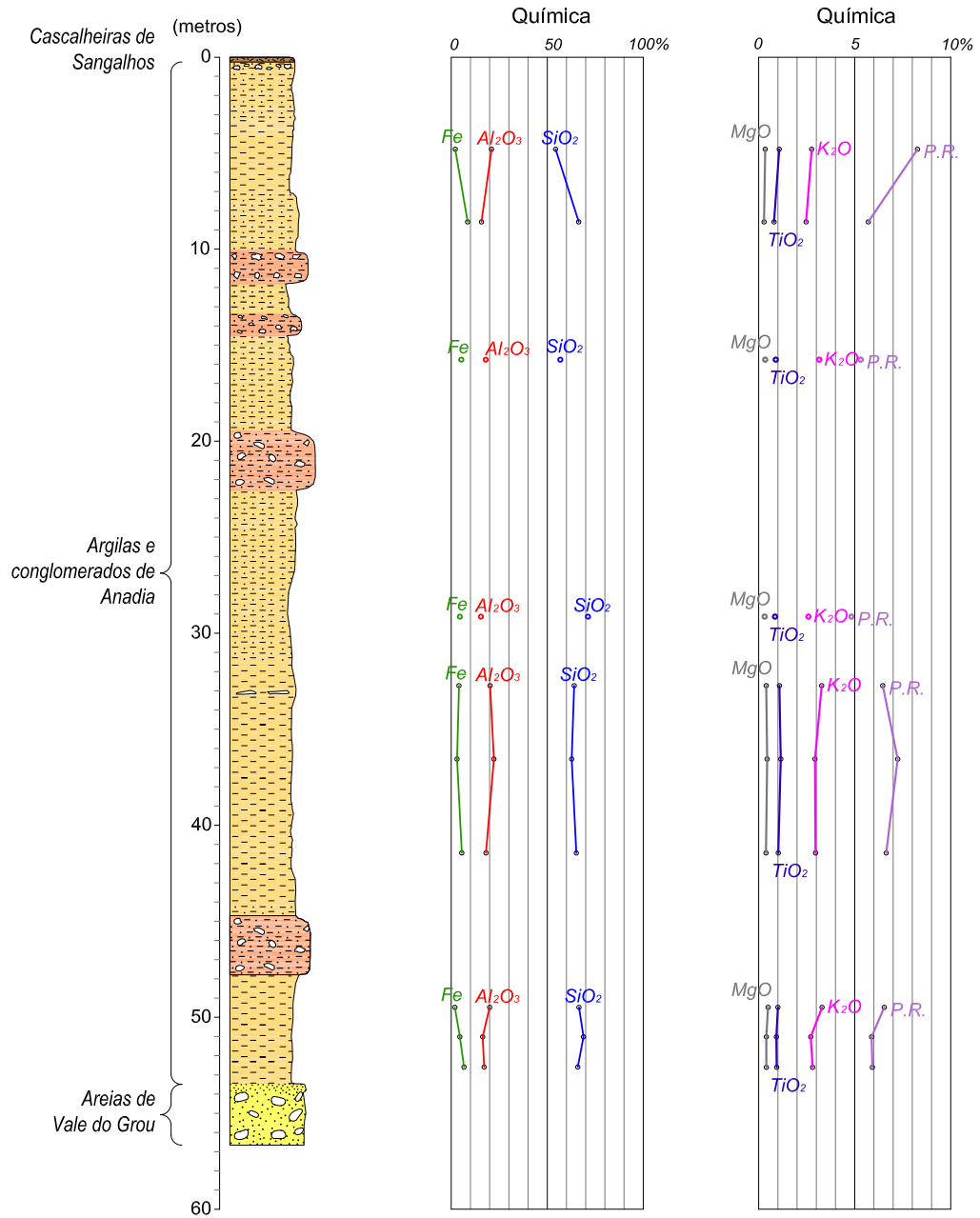
Reporta-se também em algumas amostras a presença de montemorilonite e interestratificados de ilite-montemorilonite, cujos valores não ultrapassam 3 % e 2 %, respectivamente.

Na sondagem 18 predomina o quartzo, apresentando valor médio de 40 %, com variação entre os 73 % e 25 %. Seguem-se os minerais argilosos, com a ilite a predominar relativamente à caulinite, com teores médios de 34 % e 18 %, respectivamente. A mica/ilite varia entre 7 % e 42 % e a caulinite entre 9 % e 24 %. O feldspato potássico não ultrapassa os 4 %. Quanto aos minerais de ferro, foi identificada a hematite com valores que não ultrapassam os 3 %. Nesta sondagem foi também detectada, numa única amostra, a presença de vermiculite e interestratificados dos 12 Å.

Na fracção <2 micra os resultados obtidos mostram que as amostras são essencialmente constituídas por filossilicatos, sendo a ilite o mineral dominante. No que respeita aos minerais acessórios, salienta-se a presença do quartzo, do feldspato potássico e da hematite, sendo vestigiais a montemorilonite, a vermiculite e os interestratificados dos 12 Å, os quais não ocorrem em todas as amostras.

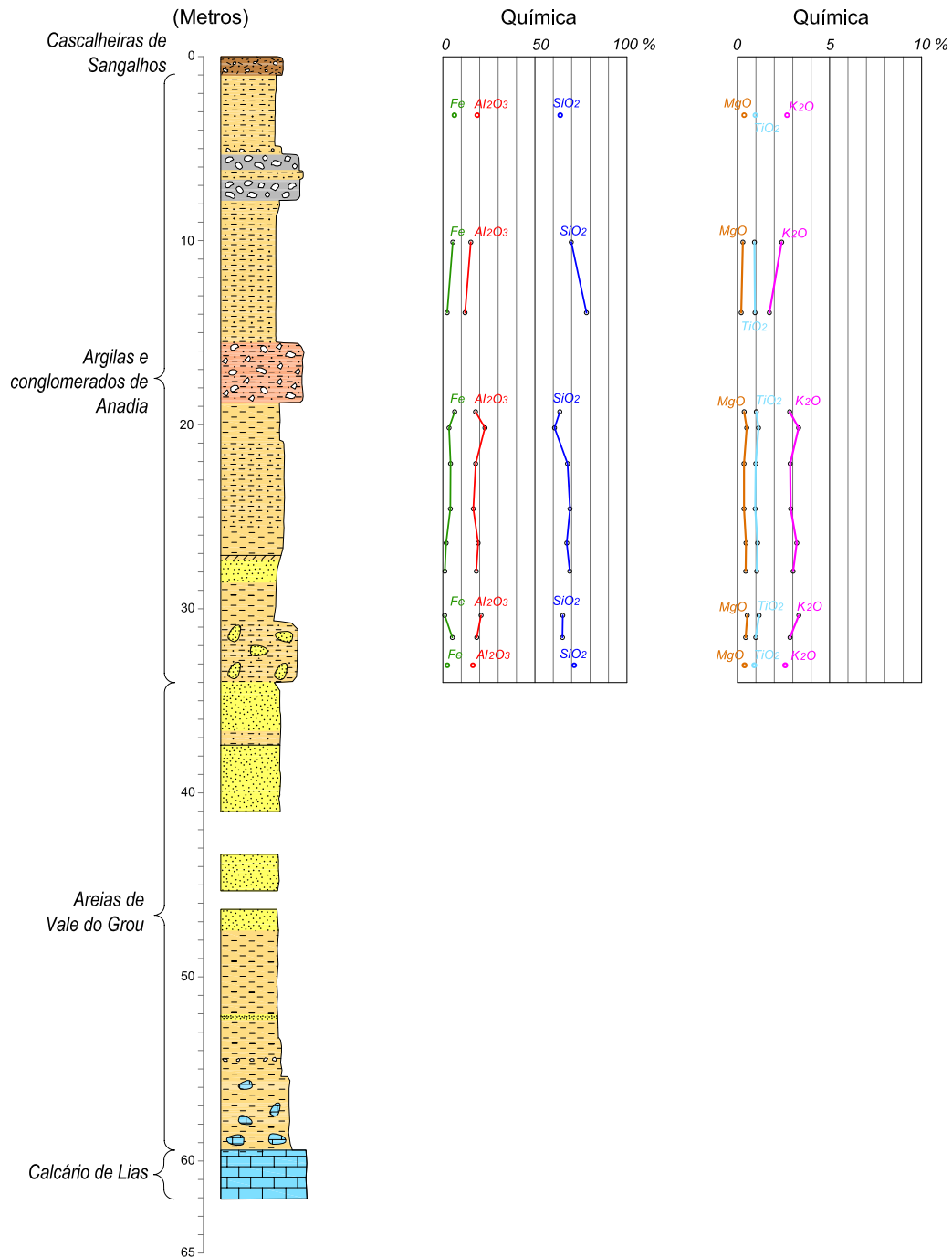
Por sua vez, as amostras colhidas na sondagem 13 revelaram um conteúdo em ilite que varia entre os 43 % e 65 %, tendo como média 55 %. Segue-se a caulinite com um conteúdo médio de 36 % e variando entre os 25 % e 43 %. O quartzo

## SONDAGEM - 13



**Figura 4.29.** Variação da composição química, elementos maiores, ao longo da sondagem 13 (Des. Carlos Fernandes).

## SONDAGEM - 18



**Figura 4.30.** Variação da composição química, elementos maiores, ao longo da sonda gem 18 (Des. Carlos Fernandes).

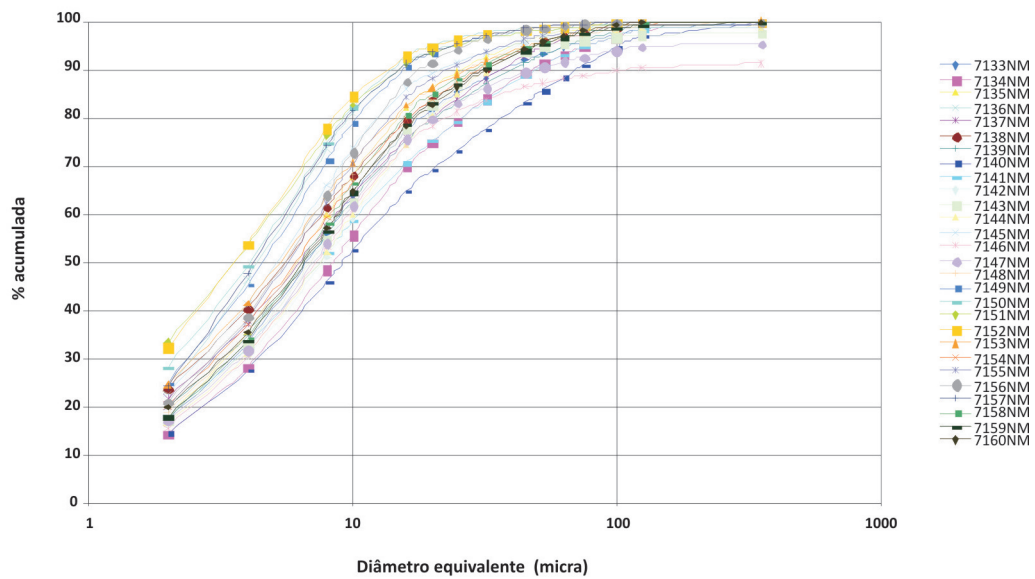


Figura 4.31. Curvas granulométricas cumulativas das argilas da sondagem 13.

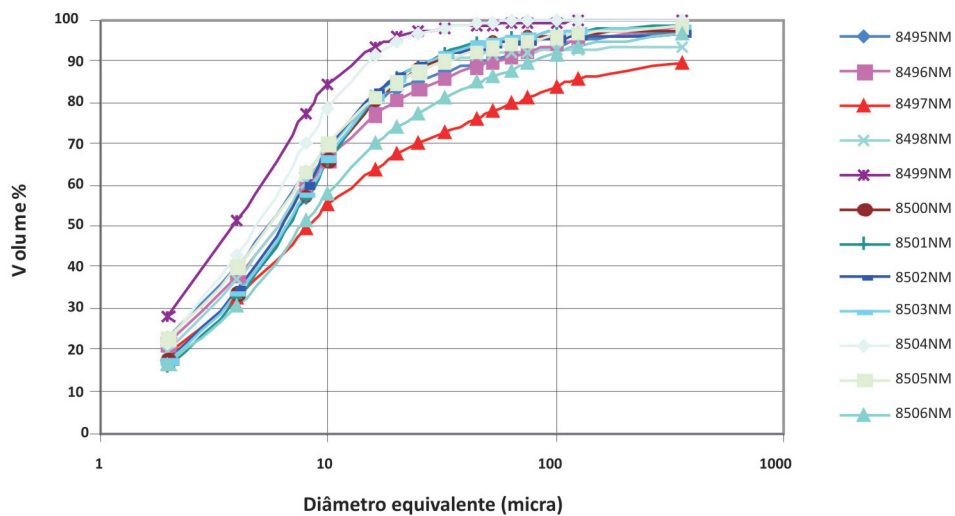


Figura 4.32. Curvas granulométricas cumulativas das argilas da sondagem 18.

apresenta-se como mineral acessório com percentagem média de 5 %. O feldspato potássico e a hematite não ultrapassam 1 %, na maioria das amostras. Em algumas amostras foi identificada a presença de montemorilonite, que pode chegar aos 4 % e, raramente, interestratificados irregulares com montemorilonite. Nas amostras da base da sondagem constatamos a ocorrência de interestratificados de clorite-ilite. Quanto à sondagem 18, a ilite está compreendida entre os 22 % e 61 %, com média de 52

%. Seguem-se a caulinite, com uma média de 41 %, com máximos e mínimos de 70 % e 36 %, respectivamente e o quartzo com uma média de 4 % e máximo de 8 %. Em quantidades vestigiais constatamos a presença do feldspato potássico, com conteúdos não superiores a 1%. Pontualmente e em quantidades vestigiais, sempre inferiores a 1 % foi detectada a presença, de montemorilonite, vermiculite e interestratificados irregulares de 12 Å.

De acordo com a figura 4.28 verificamos que as ilites estudadas apresentam elevada cristalinidade ( $0,21 < IK < 0,28$ ), com excepção de uma amostra, cujo o índice é de 0,41. Relativamente à sua composição, as ilites estudadas estão projectadas do domínio das moscovites, dioctaédrica.

#### 4.4.2 Química

Na tabela 4.22 apresentam-se os resultados da análise química, elementos maiores, obtidos por fluorescência de raios X para as argilas de Monsarros.

Da análise da tabela verificamos, tal como se sucede em Anadia, que as argilas são constituídas, essencialmente, por  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $K_2O$ . O conteúdo em  $SiO_2$  é sempre superior a 60,00 % podendo atingir os 71,37 %. Estes valores são explicados pelo elevado conteúdo de quartzo.

O teor em  $Al_2O_3$  é de uma forma geral baixo a moderado, sendo o seu valor inferior a 20 % na maioria das amostras, com excepção de uma amostra em que o teor é de 22,88 %. Este último teor é justificado pela composição predominantemente argilosa da amostra.

O teor em  $Fe_2O_3$  é elevado, podendo atingir os 8,53 % justificado pelo conteúdo em minerais de ferro e ainda pela possível presença deste elemento na rede cristalina das ilites. O  $K_2O$  varia numa gama de 1,73 % a 3,33 % e é justificado pela presença de ilite e de algum feldspato potássico.

Os teores de MgO não ultrapassam os 0,5 % indicando um conteúdo baixo em minerais como a montemorilonite e/ou interestratificados de montemorilonite.

Os valores de MnO, CaO e  $Na_2O$  estão abaixo ou muito próximo do limite de detecção do aparelho.

A razão  $SiO_2/Al_2O_3$  está compreendida entre 2,82 e 4,61 para a sondagem 13 e entre 2,65 e 6,48, na sondagem 18, o que indica que estamos perante argilas comuns.

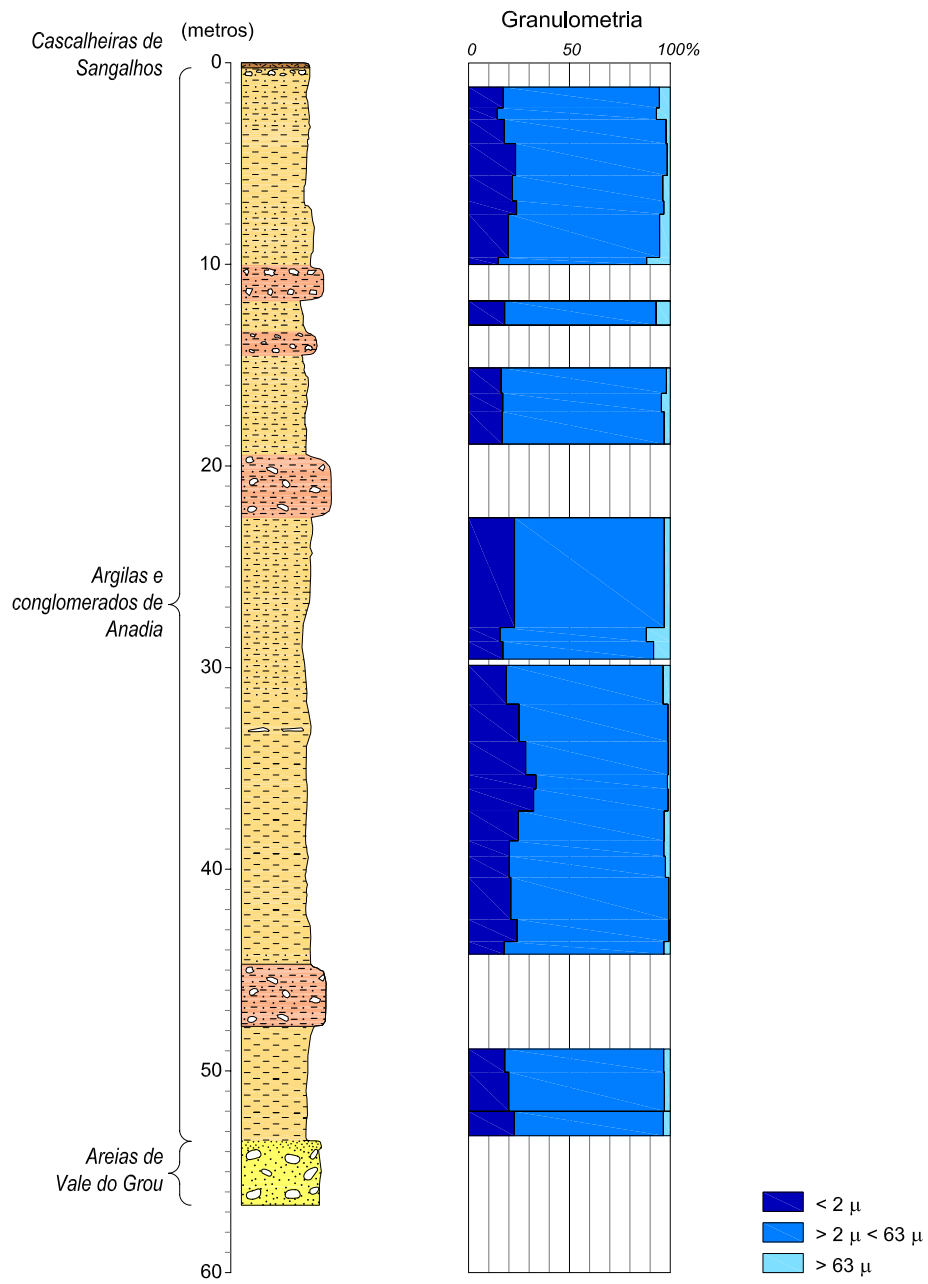
Nas figuras 4.29 e 4.30 apresenta-se a variação da composição química, elementos maiores, ao longo das sondagens 13 e 18, respectivamente.

#### 4.4.3 Textura

As curvas da distribuição granulométrica obtidas nas amostras colhidas das sondagens 13 e 18 estão apresentadas, respectivamente, nas figuras 4.31 e 4.32. Na tabela 4.23 constam os valores dos parâmetros granulométricos, assim como a mediana das dimensões das partículas no percentil D50. Nas figuras 4.33 e 4.34 mostra-se a variação da composição granulométrica em profundidade nas sondagens 13 e 18, respectivamente.

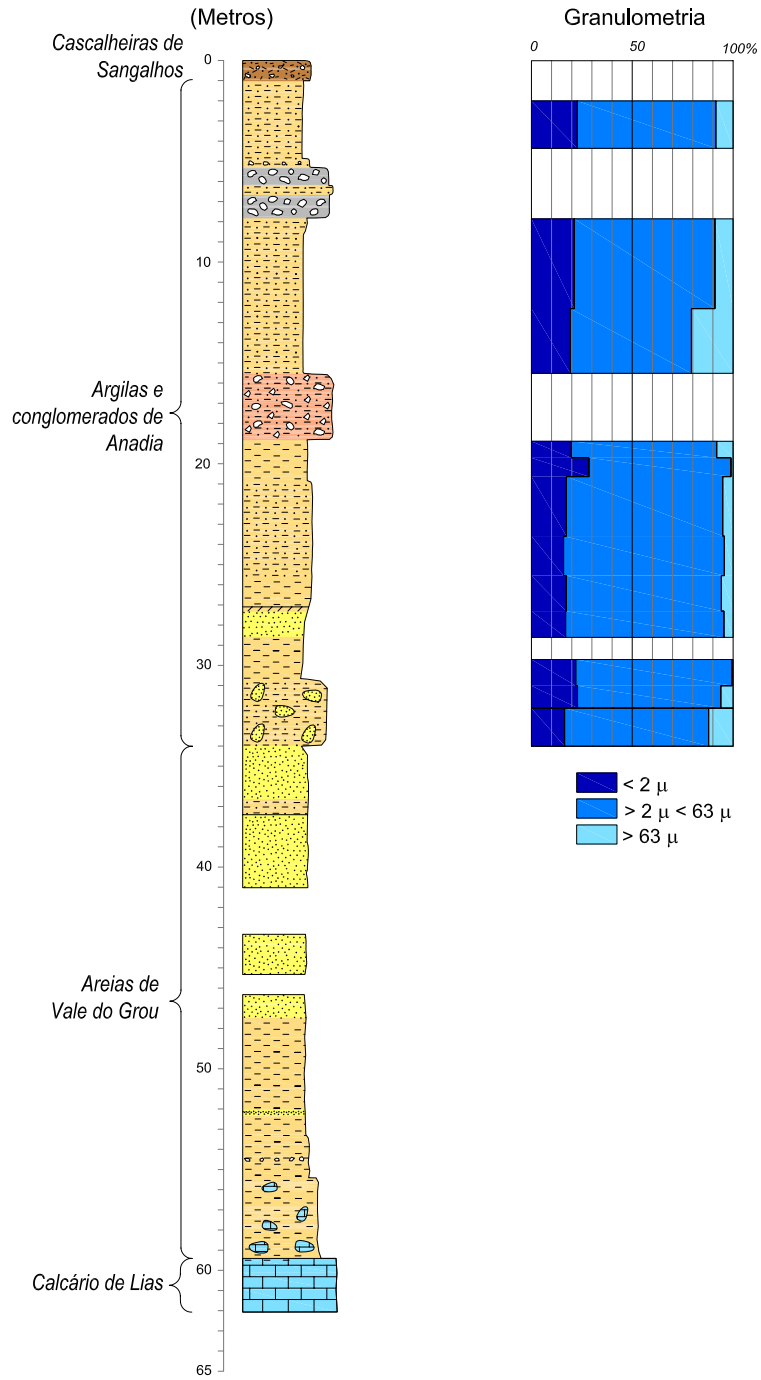
As curvas granulométricas cumulativas apresentam uma forma muito semelhante para a generalidade das amostras. Algumas amostras

## SONDAGEM - 13



**Figura 4.33.** Variação da composição granulométrica ao longo da sondagem 13 (Des. Carlos Fernandes).

## SONDAGEM - 18



**Figura 4.34.** Variação da composição granulométrica ao longo da sonda gem 18 (Des. Carlos Fernandes).

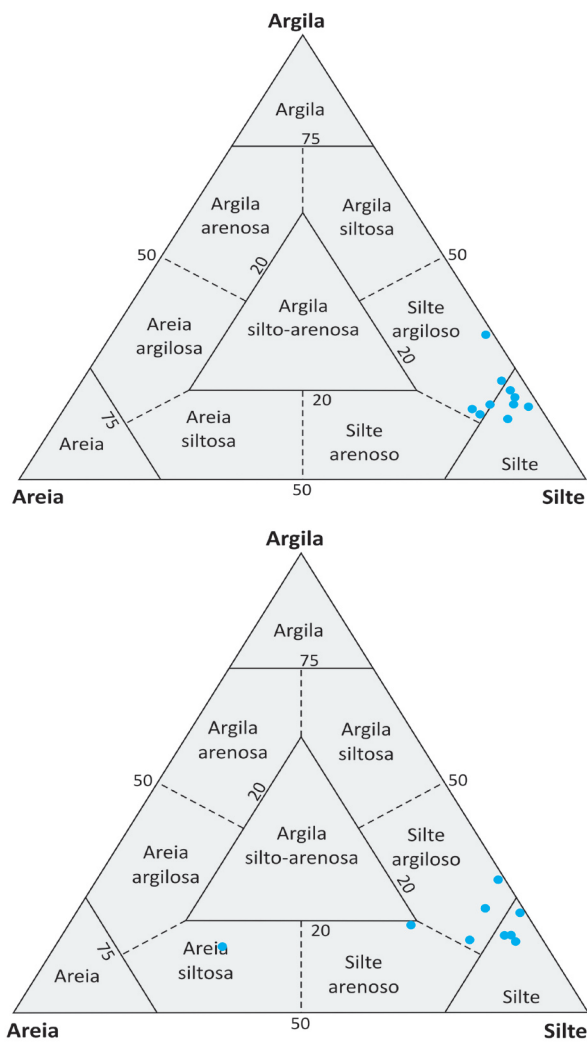


Figura 4.35. Diagrama de Shepard (1954).

são mais arenosas, o que se traduz na curva por um declive menos acentuado. As curvas apenas apresentam sectores mais verticalizados abaixo das 10  $\mu\text{m}$  o que indica que as argilas são mal graduadas e mal calibradas.

A percentagem de partículas com diâmetro esférico equivalente superior a 63 micra varia entre 0,71 % a 11,9 % para sondagem 13 e entre 0,16 % e 20,18 % na sondagem 18. As amostras possuem 50 % das partículas com diâmetro esférico máximo entre 3,58 e 9,12  $\mu\text{m}$  na sondagem 13 e no intervalo de 5,21  $\mu\text{m}$  a 17,18  $\mu\text{m}$  na sondagem 18.

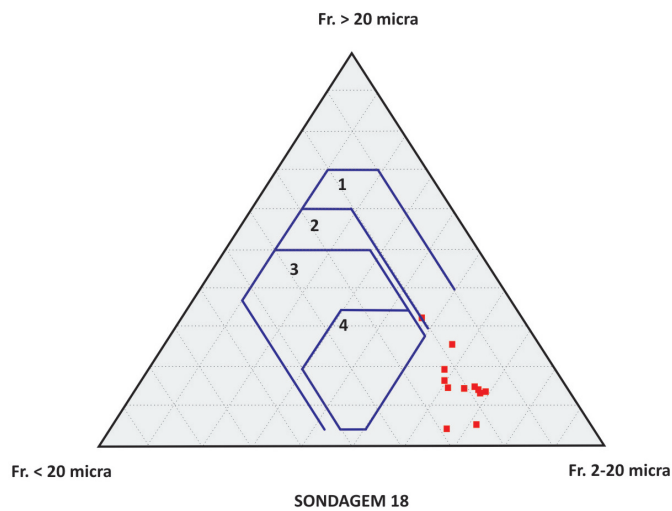
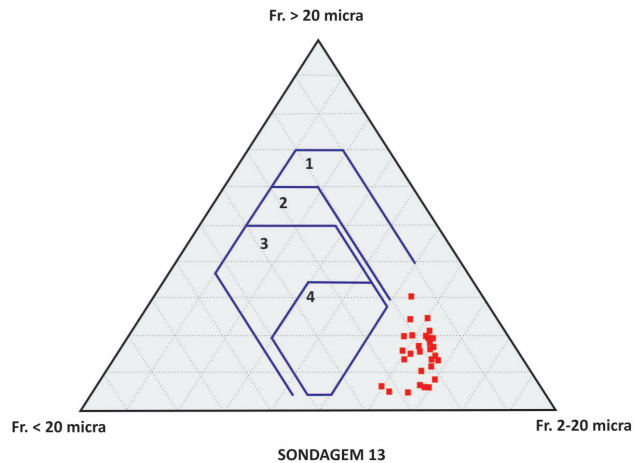
Nos sectores, que representam a gama inferior a 10 micra a curva é pouco inclinada indicando boa graduação. O sector da curva superior a 63 micra também indica também boa graduação em alguns casos.

A análise do diagrama de Shepard (figura 4.35) permite verificar que as amostras de ambas as sondagens estão projectadas nos domínios do silte-argiloso e siltítico. É de referir uma única amostra (8507NM) no domínio da areia siltítica.

Os parâmetros granulométricos das argilas de Monsarros foram projectados no diagrama de

Sondagem 13	Amostra	<2 mm	2-20mm	>20 mm	2-63mm	>63 mm	D50
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	( $\mu\text{m}$ )
	7133NM	17.20	64.50	18.30	77.38	5.42	6.73
	7134NM	14.22	60.64	25.14	78.90	6.88	8.41
	7135NM	17.71	68.58	13.71	80.21	2.08	6.11
	7136NM	23.28	70.43	6.29	75.2	1.52	4.38
	7137NM	21.79	58.25	19.96	74.51	3.70	6.19
	7138NM	23.79	59.78	16.43	73.03	3.18	5.5
	7139NM	19.68	59.94	20.38	75.07	5.25	6.55
	7140NM	14.64	54.58	30.78	73.68	11.68	9.12
	7141NM	17.90	57.28	24.82	75.05	7.05	7.48
	7142NM	16.13	64.45	19.42	81.94	1.93	7.74
	7143NM	16.96	65.90	17.14	78.64	4.40	6.73
	7144NM	16.56	63.71	19.73	80.42	3.02	7.39
	7145NM	22.76	66.51	10.73	74.27	2.97	5.06
	7146NM	15.57	62.85	21.58	72.53	11.90	6.44
	7147NM	17.02	62.88	20.1	74.71	8.27	6.67
	7148NM	18.73	67.29	13.98	77.73	3.54	6.13
	7149NM	25.03	68.4	6.57	73.84	1.13	4.55
	7150NM	28.29	66.72	4.99	70.7	1.01	4.1
	7151NM	33.36	60.06	6.58	65.26	1.38	3.6
	7152NM	32.24	62.56	5.20	66.7	1.06	3.59
	7153NM	24.69	61.43	13.88	72.24	3.07	5.26
	7154NM	20.23	63.62	16.15	76.6	3.17	6.03
	7155NM	20.13	68.00	11.87	77.47	2.40	5.65
	7156NM	20.96	70.67	8.37	78.26	0.78	5.53
	7157NM	24.08	69.45	6.47	75.21	0.71	4.24
	7158NM	17.55	67.49	14.96	79.23	3.22	6.41
	7159NM	17.96	65.35	16.69	78.8	3.24	6.58
	7160NM	19.94	62.64	17.42	77.14	2.92	6.43
	7161NM	22.63	61.84	15.53	73.92	3.45	5.56
Sondagem 18	Amostra	<2 mm	2-20mm	>20 mm	2-63mm	>63 mm	D50
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	( $\mu\text{m}$ )
	8495NM	22.76	60.30	16.94	68.67	8.57	5.25
	8496NM	21.25	59.07	19.68	69.73	9.02	5.83
	8497NM	19.30	47.75	32.95	60.02	20.68	6.76
	8498NM	19.87	65.38	14.75	72.12	8.01	5.39
	8499NM	28.50	66.99	4.51	70.43	1.07	3.84
	8500NM	17.34	67.56	15.10	77.56	5.10	6.41
	8501NM	15.93	70.06	14.01	79.74	4.33	6.60
	8502NM	17.18	69.25	13.57	77.03	5.79	6.03
	8503NM	16.94	68.50	14.56	78.52	4.54	6.41
	8504NM	21.94	72.44	5.62	77.6	0.46	4.79
	8505NM	22.88	61.89	15.23	71.05	6.07	5.32
	8506NM	16.42	57.46	26.12	71.47	12.11	7.37
	8507NM	14.78	19.43	65.79	29.46	55.76	17.18

**Tabela 4.23.** Parâmetros granulométricos e os valores de mediana das dimensões das partículas no percentil D50 das argilas de Monsarros.



**Figura 4.36.** Diagrama de Winkler para as amostras de Monsarros. 1 – tijolo maciço; 2 - tijolo furado; 3 – telha; 4 - tijoleira

Winkler ver figura 4.36.

Da análise da figura verificamos que as amostras estão projectadas fora dos campos dos produtos cerâmicos extrusados, estabelecidos por aquele autor. Este facto é explicado pelo conteúdo relativamente elevado da fracção 2-63 micra, pelo que estas argilas devem ser loteadas com argilas mais finas.

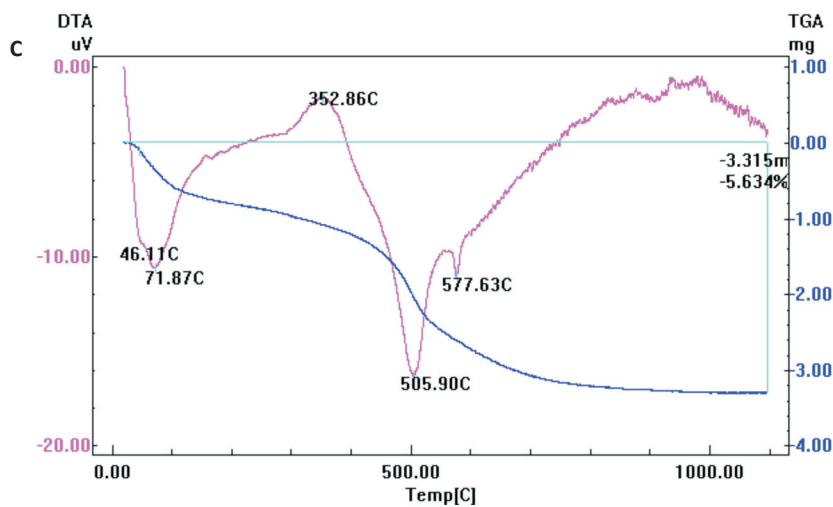
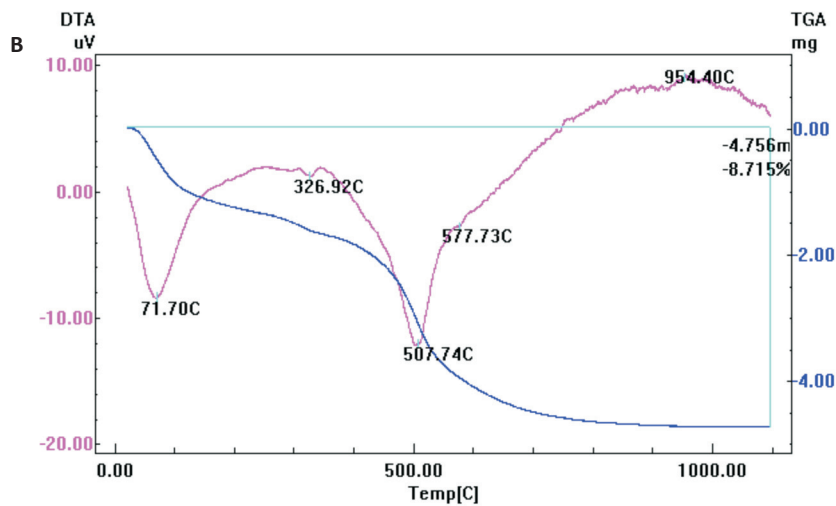
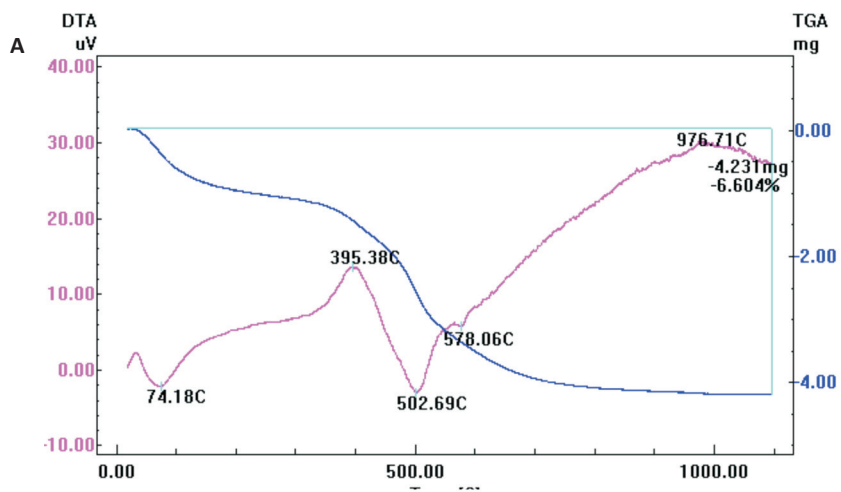
#### 4.4.4 Análise térmica diferencial e ponderal

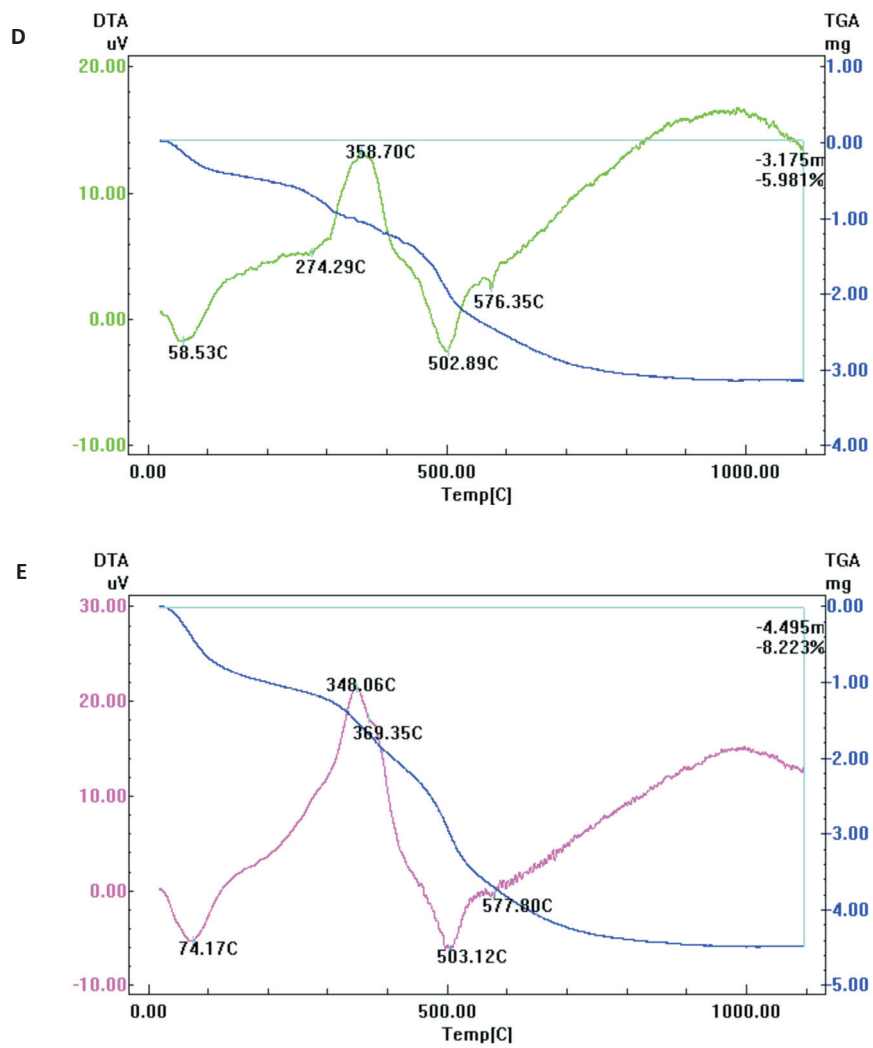
Na tabela 4.24 apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos para as principais transformações que ocorrem nas amostras estudadas das sondagens 13 e 18, respectivamente.

Na figura 4.37 apresentam-se os termogramas representativos dos diferentes tipos de argilas estudados.

O primeiro pico endotérmico tem início por volta dos 25 °C e termina por volta dos 120 °C, com um máximo a variar entre os 61 °C e os 78 °C, o que é explicado pela libertação de água higroscópica ou de humidade. Nesta reacção verifica-se uma perda de massa a variar entre os 0,45 % e 1,44 %.

Entre os 244 °C e os 320 °C constatamos outro pico endotérmico que corresponde a uma reacção de desidroxilação de minerais de ferro presentes nas amostras. A perda de massa nesta reacção não ultrapassou 1 %, nas amostras estudadas.





**Figura 4.37.** Diagrama de ATD/ATG dos principais géneros compositionais das argilas em estudo. A - Amostra 7135NM; B - Amostra 7151NM; C - Amostra 7155NM; D - Amostra 7156NM; E - Amostra 7157NM.

		7133NM		7134NM		7135NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	32-89	-0.57	27-117	-0.65	33-120	-1.17	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe					339-441	-1.00	
Água de constituição	452-551	-1.75	442-565	-1.72	441-552	-2.22	
Água adsorvida e zeolítica	52	Endotérmica	65	Endotérmica	74	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe		Endotérmica		Endotérmica	395	Endotérmica	
Água de constituição	502	Endotérmica	504	Endotérmica	503	Endotérmica	
Fase tipo espinela		Exotérmica	994	Exotérmica	977	Exotérmica	
		7139NM		7140NM		7141NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	25-120	-0.79	25-117	-0.67	25-123	-0.64	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe					249-330	-0.55	
Água de constituição	449-541	-1.42	455-543	-1.33	455-544	-1.22	
Água adsorvida e zeolítica	54	Endotérmica	47	Endotérmica	71	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe		Endotérmica	310	Endotérmica	290	Endotérmica	
Água de constituição	504	Endotérmica	502	Endotérmica	504	Endotérmica	
Fase tipo espinela		Exotérmica		Exotérmica		Exotérmica	
		7145NM		7146NM		7147NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	26-120	-0.95	28-120	-0.55	27-89	-0.41	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe					252-324	-0.30	
Decomposição de matéria orgânica							
Água de constituição	450-542	-1.63	453-546	-1.44	450-541	-1.39	
Água adsorvida e zeolítica	69	Endotérmica		Endotérmica	53	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe		Endotérmica		Endotérmica	281	Endotérmica	
Decomposição de matéria orgânica							
Água de constituição	503	Endotérmica		Endotérmica	501	Endotérmica	
Fase tipo espinela		Exotérmica		Exotérmica		Exotérmica	
		7151NM		7152NM		7153NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	
Água adsorvida e zeolítica	30-122	-1.84	27-120	-1.57	27-123	-1.04	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe					287-334	-0.38	
Decomposição de matéria orgânica							
Água de constituição	449-546	-2.85	436-541	-2.34	446-543	-1.79	
Água adsorvida e zeolítica	72	Endotérmica	58	Endotérmica	70	Endotérmica	
Desidroxilação de hidróxidos de Fe		Endotérmica	303	Endotérmica	316	Endotérmica	
Decomposição de matéria orgânica							
Água de constituição	508	Endotérmica	500	Endotérmica	501	Endotérmica	
Fase tipo espinela		Exotérmica		Exotérmica		Exotérmica	

Tabela 4.24. Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

7136NM		7137NM		7138NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
27-120	-1.86	28-119	-1.26	28-121	-1.01
		241-312	-0.23	239-307	-0.32
436-553	-2.60	440-554	-1.93	432-555	-1.50
74	Endotérmica	76	Endotérmica	70	Endotérmica
	Endotérmica	276	Endotérmica	274	Endotérmica
502	Endotérmica	503	Endotérmica	496	Endotérmica
	Exotérmica	959	Exotérmica		Exotérmica
7142NM		7143NM		7144NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
27-121	-0.50	25-122	-0.49	30-119	-0.64
252-324	-0.50	246-333	-1.04	251-322	-0.36
459-554	-1.55	457-546	-1.11	448-555	-1.95
65	Endotérmica	70	Endotérmica	67	Endotérmica
288	Endotérmica	287	Endotérmica	281	Endotérmica
510	Endotérmica	504	Endotérmica	515	Endotérmica
	Exotérmica		Exotérmica	988	Exotérmica
7148NM		7149NM		7150NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
27-117	-0.66	27-119	-0.88	25-122	-1.59
		301-330	-0.31	305-333	-0.31
285-321	-0.24	330-418	-0.48	333-418	-0.70
457-547	-1.44	450-546	-1.86	448-538	-2.29
56	Endotérmica	63	Endotérmica	70	Endotérmica
	Endotérmica	318	Endotérmica	326	Endotérmica
305	Exotérmica	357	Exotérmica	352	Exotérmica
505	Endotérmica	506	Endotérmica	504	Endotérmica
	Exotérmica	975	Exotérmica		Exotérmica
7154NM		7155NM		7156NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
28-120	-0.87	27-120	-1.13	26-117	-0.78
285-330	-0.21	292-411	-0.54	245-305	-0.58
				305-422	-0.80
440-545	-1.75	447-557	-1.87	451-552	-1.77
67	Endotérmica	72	Endotérmica	28	Endotérmica
314	Endotérmica	353	Endotérmica	274	Endotérmica
				359	Exotérmica
501	Endotérmica	506	Endotérmica	503	Endotérmica
	Exotérmica		Exotérmica		Exotérmica

>>Tabela 4.24. Cont.

	7157NM		7158NM		7159NM	
Reacções	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
Água adsorvida e zeolítica	25-119	-1.46	27-120	-0.73	25-118	-0.24
Desidroxilação de hidróxidos de Fe			289-328	-0.17		
Decomposição de matéria orgânica	288-420	-1.66			297-456	-1.20
Água de constituição	449-550	-2.34	449-546	-1.73	456-552	-1.92
Água adsorvida e zeolítica	74	Endotérmica	68	Endotérmica	42	Endotérmica
Desidroxilação de hidróxidos de Fe		Endotérmica	314	Endotérmica		Endotérmica
Decomposição de matéria orgânica	360	Exotérmica			371	
Água de constituição		Endotérmica	501	Endotérmica	504	Endotérmica
Fase tipo espinela		Exotérmica		Exotérmica	989	Exotérmica

Tabela 4.24. Cont. Síntese do comportamento durante a cozedura registado nos termogramas das argilas de Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

Num número restrito de amostras verificamos um pico exotérmico com início aos 306 °C e *terminus* aos 452 °C, que é atribuído à queima da matéria orgânica presente em algumas amostras. Esta reacção é acompanhada por uma perda de massa que pode ir até aos 1,20 %.

Segue-se um novo pico endotérmico, que tem início aos 449 °C e termina por volta dos 546 °C e que corresponde à desidroxilação dos minerais argilosos, nomeadamente da illite. Nesta reacção ocorre também uma perda de massa que varia entre 1,11 % e os 2,85 %.

Em todas as amostra estudadas ocorre um pico endotérmico entre os 573 °C e os 579 °C, cuja expressão é proporcional ao conteúdo de quartzo que as amostras apresentam e que corresponde à passagem do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$ . Em algumas das amostras foi detectada a presença de um pico exotérmico com a temperatura a variar entre 989 °C e 994 °C. Este pico, de forma irregular, corresponde à destruição das camadas octaédricas e tetraédricas dos filossilicatos, com formação de uma fase tipo espinela.

#### 4.4.5 Tecnologia

##### 4.4.5.1 Amostras em cru

##### 4.4.5.1.1 Limites de consistência e índice de plasticidade

Os resultados obtidos para os limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de

Monsarros constam na tabela 4.25.

A maioria das amostras apresentam um valor do índice de plasticidade > 15 %, podendo algumas atingir os 32,45 %. De referir que apenas 2 amostras apresentam valores inferiores a 10 %.

Os valores mais elevados de plasticidade são justificados pelo conteúdo mais elevado em minerais argilosos, associados à presença de montemorilonite e/ou interestratificados de montemorilonite.

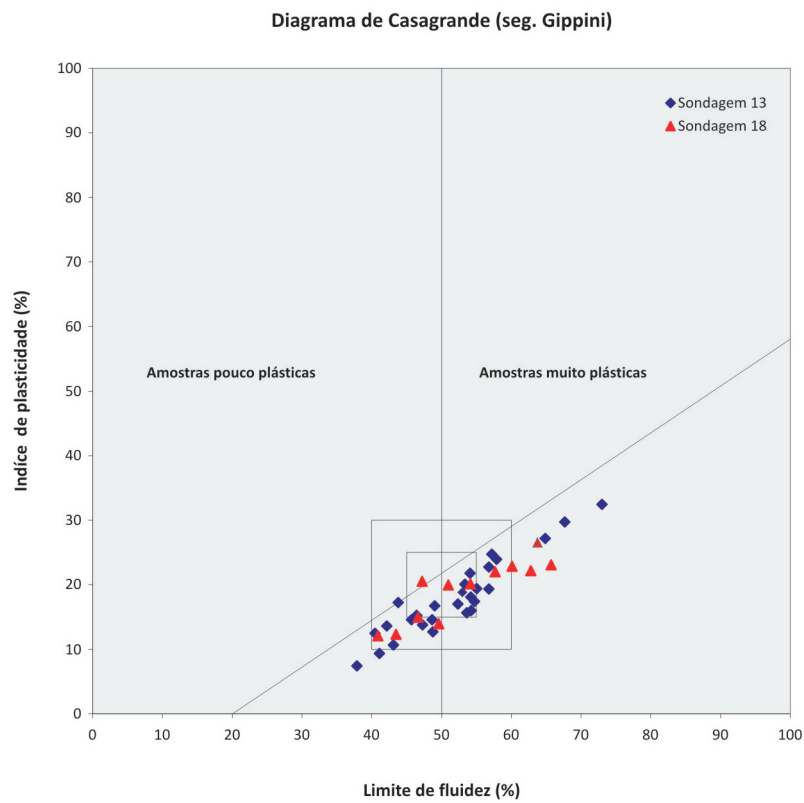
A projecção dos resultados obtidos na carta de plasticidade com os campos definidos por Gippini está expressa na figura 4.38. A análise desta figura mostra que, como seria de esperar, todas as amostras se posicionam abaixo da linha A (siltes inorgânicos), estando a maioria das amostras projectadas nos campos das argilas de extrusão satisfatória e óptima.

É de referir ainda que algumas amostras que caem foram daqueles domínios; assim, verificamos a presença de amostras com LL > 60 %, no domínio “das amostras muito plásticas” adivinhado-se problemas de extrusão. Outras amostras com índice de plasticidade < 10 % poderão igualmente originar problemas de extrusão do tipo “espinha de peixe”.

Para as do primeiro grupo é aconselhável a mistura com argilas mais quartzosas, enquanto para as do segundo grupo é necessária a adição de

7160NM		7161NM	
Temp. (° C)	Δ massa (%)	Temp. (° C)	Δ massa (%)
25-100	-0.64	24-100	-0.82
306-320	-0.23	245-306	-0.51
320-454	-0.86	306-452	-0.60
545-553	-1.57	452-547	-1.66
61	Endotérmica	61	Endotérmica
315	Endotérmica	281	Endotérmica
362	Exotérmica	348	Exotérmica
503	Endotérmica	504	Endotérmica
	Exotérmica		Exotérmica

>>Tabela 4.24. Cont.



**Figura 4.38.** Carta de plasticidades das argilas de Monsarros com os domínios de Gippini (1969).

Sondagem 13	Amostra	L. Fluidez (%)	L. Plast. (%)	Índ. Plast (%)
	7133NM	52.97	34.13	18.84
	7134NM	41.09	31.75	9.34
	7135NM	48.67	34.09	14.58
	7136NM	56.81	34.06	22.75
	7137NM	43.77	26.56	17.22
	7138NM	57.21	32.50	24.71
	7139NM	55.02	35.62	19.40
	7140NM	40.48	28.01	12.48
	7141NM	47.28	33.48	13.79
	7142NM	53.64	37.96	15.68
	7143NM	54.18	36.10	18.08
	7144NM	48.76	36.03	12.73
	7145NM	46.44	31.32	15.12
	7146NM	42.17	28.57	13.60
	7147NM	53.36	33.28	20.08
	7148NM	54.74	37.34	17.40
	7149NM	56.80	37.43	19.37
	7150NM	54.09	32.29	21.79
	7151NM	72.99	40.54	32.45
	7152NM	67.68	37.86	29.72
	7153NM	64.86	37.68	27.18
	7154NM	49.02	32.29	16.73
	7155NM	45.68	31.09	14.58
	7156NM	54.23	38.22	16.01
	7157NM	52.36	35.32	17.03
	7158NM	43.10	32.44	10.66
	7159NM	46.43	31.17	15.26
	7160NM	37.87	30.45	7.43
	7161NM	57.89	33.93	23.96
Sondagem 18	Amostra	L. Fluidez (%)	L. Plast. (%)	Índ. Plast (%)
	8495NM	63.75	37.22	26.53
	8496NM	57.68	35.66	22.02
	8497NM	47.22	26.67	20.55
	8498NM	65.73	42.65	23.09
	8499NM	60.14	37.29	22.84
	8500NM	62.81	40.64	22.17
	8501NM	49.62	35.66	13.97
	8502NM	43.49	31.16	12.33
	8503NM	40.89	28.8	12.09
	8504NM	46.62	31.65	14.97
	8505NM	54.15	34.03	20.12
	8506NM	51.00	31.05	19.95

**Tabela 4.25.** Limites de consistência de Atterberg (%) e índices de plasticidade (%) das amostras de argilas de Monsarros.

Sondagem 13	Amostra	Retracção Verde-seco (%)	RMF (Kg/cm <sup>2</sup> )	Grau de brancura (%)		
				L*	a*	b*
	7133NM	4	2	79,9	8,6	27
	7134Nm	3	2	85,2	1,4	12,4
	7135NM	4	4	67,7	4,8	9,8
	7136NM	5	7	74,7	5,5	15,6
	7137NM	4	9	77,7	4,2	20,4
	7138NM	5	4	78,6	6,1	30,4
	7139NM	4	3	71,2	16,7	34,4
	7140NM	4	2	70,5	17,8	26,9
	7141NM	4	4	71,4	16,5	34,4
	7142NM	5	2	78,2	10,3	31,5
	7143NM	4	2	69,9	15,5	34,2
	7144NM	6	2	75,5	10,1	23
	7145NM	4	6	74,6	9,6	29,6
	7146NM	4	4	81,7	5,4	15,4
	7147NM	3	3	67,1	19,7	24,3
	7148NM	2	3	69	18,9	26,6
	7149NM	5	7	76	5,2	21,9
	7150NM	5	8	67,6	9,9	21,6
	7151NM	8	14	66,7	16,4	22,5
	7152NM	9	12	76,2	4,7	16,5
	7153NM	5	10	74,2	10,8	32,2
	7154NM	4	6	75	8,3	25,8
	7155NM	5	10	70,2	4,5	15,9
	7156NM	5	11	70,8	6	24,1
	7157NM	5	7	62	3,6	9
	7158NM	4	5	77,5	3,3	16,2
	7159NM	4	5	72,4	2,9	11,6
	7160NM	4	10	70,7	6,1	23,9
	7161NM	5	12	76,5	9,6	32,7
	<b>M</b>	<b>5±2</b>	<b>6±2</b>	<b>73.4±5.1</b>	<b>9.0±5.4</b>	<b>23.1±7.7</b>
Sondagem 18	Amostra	Retracção Verde-seco (%)	RMF (Kg/cm <sup>2</sup> )	Grau de brancura (%)		
				L*	a*	b*
	8495NM	-	-	76.1	12.2	30.3
	8496NM	4	6	77,6	9.8	31.3
	8497NM	5	5	77.1	5.1	17.6
	8498NM	6	5	73.0	10.7	30.8
	8499NM	5	10	75.1	5.2	17.3
	8500NM	5	5	77.6	8.3	27.7
	8501NM	5	5	78.4	7.4	28.1
	8502NM	4	6	75.5	3.9	14.9
	8503NM	5	8	71.4	2.9	9.8
	8504NM	5	8	66.0	3.8	10.4
	8505NM	6	12	74.8	8.0	29.1
	8506NM	6	7	76.2	5.1	21.9
	<b>M</b>	<b>5±1</b>	<b>7±2</b>	<b>74.9±3.4</b>	<b>6.9±3.0</b>	<b>22.4±8.1</b>

**Tabela 4.26.** Resultados das propriedades cerâmicas após secagem das argilas de Monsarros.

argilas mais plásticas.

#### 4.4.5.1.2 Resistência mecânica à flexão e retracção linear e Grau de brancura

Na tabela 4.26 vão apresentados os resultados das propriedades cerâmicas obtidas para as amostras colhidas e estudadas nas sondagens 13 e 18, após secagem.

A retracção que um corpo argiloso sofre durante a secagem está dependente principalmente da sua composição mineralógica e do tipo de minerais argilosos que o compõe. Em média, os valores obtidos para a retracção são baixos a moderados, sendo o valor, na maioria das amostras, inferior a 5 %; estes valores estão concordantes com o carácter quartzoso das amostras. Assim, os valores de retracção mais baixos estão relacionados com os valores mais elevados de quartzo. Por outro lado, as amostras (7151NM e 7152NM), com valores de retracção mais elevados, respectivamente 8 % e 9 %, são justificados pela predominância de minerais argilosos (caulinite) em conjunto com a montemorilonite e/ou interestratificados de montemorilonite.

Quanto à resistência mecânica à flexão, os valores médios calculados para as argilas das sondagens 13 e 18 são, respectivamente de 6 kg/cm<sup>2</sup> e 7 kg/cm<sup>2</sup>, os quais se podem considerar baixos.

A maioria das amostras apresenta valores inferiores a 10 Kg/cm<sup>2</sup>, atingindo o mínimo de 2

Kg/cm<sup>2</sup>. É de referir, também, que ocorre um número restrito de amostras com valores superiores a 10 kg/cm<sup>2</sup>, podendo atingir os 14 kg/cm<sup>2</sup>, como é o caso da amostra 7151NM. Os valores mais elevados de resistência mecânica são justificados pela presença de montemorilonite e/ou interestratificados daquele mineral.

Tal como nas amostras de Anadia, os valores da resistência mecânica à flexão apresentados foram obtidos em provetes extrusados num sistema sem dispositivo de vácuo, pelo que devem de ser considerados subestimados.

Quanto à cor em cru, os valores obtidos para o parâmetro L\* está compreendido entre 62,0 % e 85,2 % podendo ser considerados valores moderados a altos.

Os valores mais elevados para aquele parâmetro são obtidos nas amostras mais quartzosas, com conteúdo muito baixo em minerais de ferro; por outro lado, os valores mais baixos da luminosidade são exibidos pelas amostras de argilas acinzentadas a negras.

Os valores positivos dos parâmetros a\* e b\* indiciam que as amostras tendem para as colorações avermelhada e amarelada e não para as cores verdes e azuis. Relativamente ao primeiro parâmetro, o valor varia entre 1,4 % e 19,7 %, o que indica grande dispersão; esta dispersão pode estar relacionada com o conteúdo de minerais de ferro que fazem variar os valores do parâmetro vermelho.

#### 4.4.5.2 Características das argilas após tratamento térmico

4.4.5.2.1 Amostras cozidas a 950 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C

Na determinação das características cerâmicas das matérias-primas após cozedura, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico às temperaturas de 950 °C, 1000 °C e 1100 °C. Nas amostras onde manifestou uma cor branca ou quase branca a 1000 °C foram realizadas cozeduras a 1200 °C.

Os provetes foram previamente secos ao ar durante 24 horas e posteriormente colocadas, durante 48 horas, numa estufa à temperatura entre 40-50 °C. O ciclo de cozedura inclui um patamar de 15 minutos à temperatura de fecho.

Os resultados das características cerâmicas (resistência mecânica à flexão, retracção linear e absorção de água) para as argilas de Monsarros, às diferentes temperaturas seleccionadas, constam na tabela 4.27.

Da análise do quadro verifica-se que todas as amostras foram submetidas a um ciclo de cozedura de 950 °C; os resultados obtidos para a resistência mecânica a esta temperatura variam entre 3 kg/cm<sup>2</sup> e 133 kg/cm<sup>2</sup>, o que mostra um dispersão muito elevada dos resultados.

De acordo com os dados obtidos para a resistência mecânica, é possível agrupar as amostras de

acordo com o seguinte critério:

**a)** Com valores até 15 kg/cm<sup>2</sup> representando cerca de 44,8 % do total e correspondendo a amostras geralmente com conteúdos muito elevados de quartzo na amostra global e, em geral, sem montemorilonite ou interestratificados de montemorilonite mesmo na fracção inferior a 2 micra;

**b)** Com valores superiores a 15 kg/cm<sup>2</sup> e inferiores a 30 kg/cm<sup>2</sup>, representando cerca de 31 % da totalidade das amostras e correspondendo em geral a amostras que apresentam o quartzo como mineral dominante, com ocorrência em pequenas quantidades de minerais do grupo montemorilonite na fracção inferior a 2 micra;

**c)** Com valores de resistência mecânica superiores a 30 kg/cm<sup>2</sup>, correspondendo a um número restrito de amostras não ultrapassando os 21 %. Do ponto de vista mineralógico são predominantemente argilosas com percentagens, não muito elevadas, de minerais de montemorilonite e seus interestratificados na fracção inferior a 2 micra.

Os valores extremos da resistência mecânica que algumas amostras apresentam são justificados pelo carácter predominantemente argiloso e ainda pela presença de minerais de montemorilonite na amostra global.

Sondagem 13	950 °C			1000 °C		
	Amostra Nº	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Rt (%)	Abs (%)	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Rt (%)
7133NM	3	5	32.41	-	-	-
7134NM	5	4	28.48	-	-	-
7135NM	21	5	30.93	-	-	-
7136NM	22	6	26.74	24	8	23.33
7137NM	33	5	22.69	-	-	-
7138NM	12	6	27.04	-	-	-
7139NM	5	5	31.62	5	5	29.75
7140NM	3	5	25.74	-	-	-
7141NM	8	5	28.28	6	5	26.66
7142NM	5	6	35.27	5	6	32.36
7143NM	5	5	34.63	7	6	30.08
7144NM	3	7	33.17	5	7	29.96
7145NM	11	5	28.39	16	6	25.96
7146NM	6	5	27.48	5	5	25.41
7147NM	4	4	29.84	13	5	26.33
7148NM	6	3	32.45	8	3	26.76
7149NM	26	6	29.61	38	6	25.82
7150NM	36	6	27.66	34	6	22.48
7151NM	65	10	25.65	86	10	23.03
7152NM	28	10	27.06	-	-	-
7153NM	54	7	27.43	-	-	-
7154NM	8	5	28.24	-	-	-
7155NM	20	6	28.51	15	6	24.22
7156NM	31	6	30.97	26	7	26.87
7157NM	23	6	26.38	29	6	27.86
7158NM	20	5	28.55	-	-	-
7159NM	16	5	30.19	22	6	22.64
7160NM	17	5	24.2	20	5	22.55
7161NM	23	6	27.14	-	-	-

**Tabela 4.27.** Resultados dos parâmetros cerâmicos obtidos para as amostras de Monsarros (sondagem 13) após tratamento térmico às temperaturas de 950 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C (RMF – Resistência mecânica à flexão (kg/cm<sup>2</sup>); Rt – Retração total (%); Abs – Absorção de água (%)). (Cont. pag seguinte)>>

1100 °C			1200 °C		
RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Rt (%)	Abs (%)	RMF (kg/cm <sup>2</sup> )	Rt (%)	Abs (%)
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	208	11	-
-	-	-	176	14	7.51
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
10	5	28.37	-	-	-
-	-	-	-	-	-
4	5	26.08	-	-	-
6	6	33.08	-	-	-
9	6	30.82	-	-	-
6	7	31.62	-	-	-
16	7	26.27	-	-	-
2	5	25.48	-	-	-
14	6	25.64	-	-	-
3	4	27.78	-	-	-
40	6	25.9	-	-	-
46	6	22.92	-	-	-
89	10	22.98	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
14	6	24.26	-	-	-
17	7	27.81	-	-	-
-	-	-	194	15	7.33
-	-	-	-	-	-
-	-	-	304	13	4.55
30	6	22.32	-	-	-
-	-	-	-	-	-

>>Tabela 4.27. Cont.

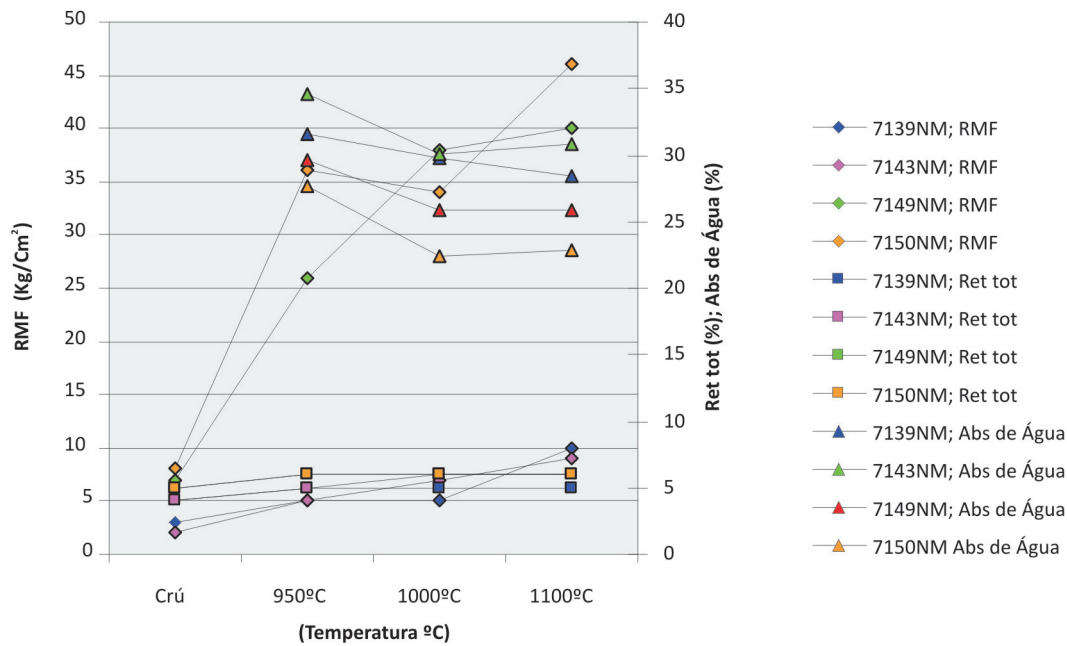


Figura 4.39. Variações das propriedades cerâmicas após cozedura em amostras seleccionadas da área de Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

Os valores para a retracção seco-cozido são em geral muito baixos, com uma média de 1 %, podendo atingir os 2 % em algumas amostras. Este facto está associado ao conteúdo essencialmente quartzoso das argilas estudadas e à sua componente ílítica. Os valores da retracção mais elevados correspondem, igualmente, a proporções mais elevadas de minerais argilosos e ainda à presença de montemorilonite e/ou seus interestratificados na amostra global.

A retracção linear média total, a 950 °C para a sondagem 13, é de 6 % podendo atingir os 10 % em amostras com a presença de montemorilonite.

Por último, a absorção de água obtida para os produtos cerâmicos após terem sido submetidos a uma cozedura de 950 °C apresenta valores a variar entre 22,69 % e 35,27 % e uma média de 28,85 %, o que indica que os corpos são bastante porosos. Assim, àquela temperatura ainda não houve formação de vidro evidente, de modo a “impermeabilizar” os corpos.

O facto de as amostras apresentarem valores elevados de fracção siltosa e baixos de fracção argilosa pode em parte explicar este comportamento. Deste modo, os valores mais baixos para a absorção de água correspondem a amostras com percentagens de fracção siltosa mais baixos

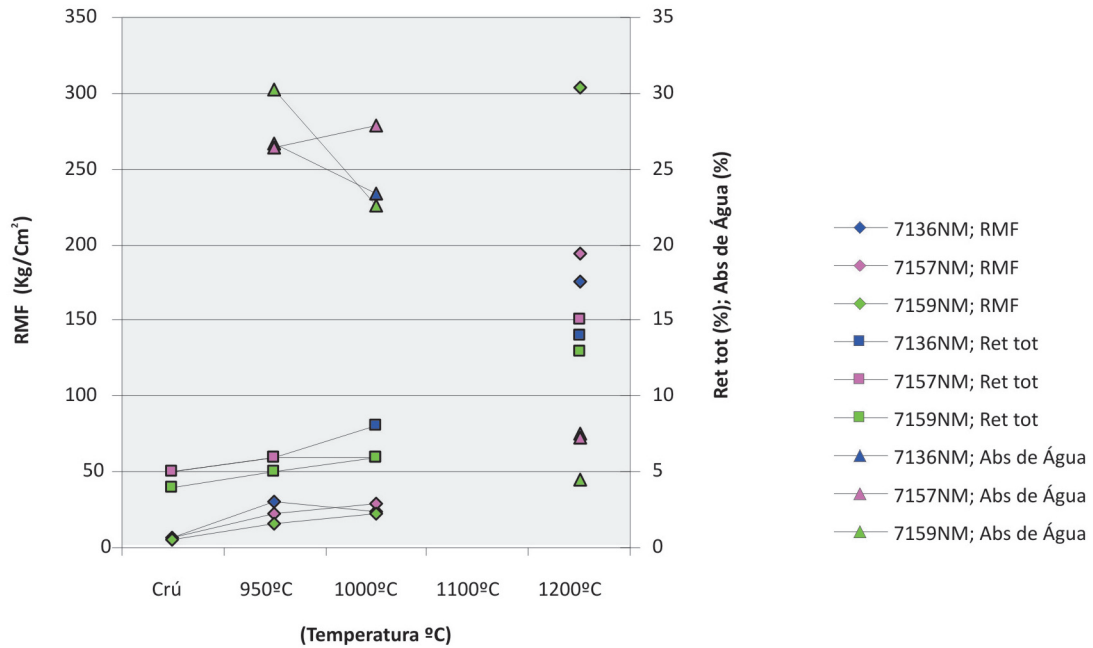
e valores de fracção argilosa mais elevados.

Na figura 4.39 apresenta-se uma análise comparativa média das propriedades cerâmicas finais (resistência mecânica à flexão, retracção e absorção) obtidas às diferentes temperaturas.

No que respeita à resistência mecânica após cozedura a 950 °C verificou-se, como seria de esperar, um aumento dos valores, quando comparados com a resistência mecânica em cru. Este incremento varia de acordo com a composição de cada amostra, podendo atingir 4 vezes mais.

A retracção total sofrida pelos corpos argilosos após cozedura até 950 °C não manifestou valores muito significativos. Assim, as amostras em que o aumento da resistência mecânica foi elevado, apresentam também retracções mais fortes. Por outro lado, as amostras onde o incremento foi baixo apresentam retracções pouco significativas.

Entre a temperatura de 950 °C e a de 1000 °C constatamos que não houve um aumento significativo da resistência mecânica. Assim, em algumas amostras, os valores foram os mesmos que se obtiveram a 950 °C ou dentro da mesma gama. A retracção linear nos corpos cerâmicos naquele intervalo não manifestou variações significativas; de facto, verificou-se que para a



>>Figura 4.39. Cont.

maioria das amostras os valores da resistência são os mesmos que os apresentados a 950 °C.

Com o incremento de 1000 °C até à temperatura de 1100 °C, os valores obtidos para a resistência mecânica não revelaram incrementos significativos, quando comparados com os valores a 1000 °C. Como seria de esperar, os valores obtidos para a retracção também não sofreram qualquer variação no intervalo de temperatura de 1000 °C a 1100 °C.

Quanto à absorção de água, verificamos que, de uma forma geral, existe uma diminuição da capacidade de absorção de água com o aumento da temperatura. No intervalo de temperatura entre 950 °C e 1000 °C a diminuição é mais acentuada. Entre o intervalo de temperaturas de 1000 °C a 1100 °C regista-se, igualmente, uma diminuição ténue da capacidade de absorção de água. No entanto, em algumas amostras os valores são da mesma gama.

Num número restrito de amostras foram realizadas cozeduras a 1200 °C. A esta temperatura verificou-se um incremento muito elevado nos valores da resistência mecânica em comparação com os obtidos a 1000 °C. Do mesmo modo, verificou-se também um aumento das retracções lineares dos corpos argilosos para o intervalo de temperaturas entre 1000 °C e 1200 °C. Em algumas amostras o valor duplicou. A capacidade de

absorção de água dos corpos cerâmicos diminui acentuadamente com a temperatura como se pode ver pelos gráficos. De facto, à temperatura de 1000 °C os valores situam-se entre 22,66 % e 27,86 %, passando a variar entre 4,55 % e 7,51 % a 1200 °C.

Podemos deste modo afirmar que até à temperatura de 1100 °C as transformações que ocorrem não são suficientes para formação de vidro, dada a elevada capacidade de absorção de água. No entanto, com o incremento de temperatura para 1200 °C, já é possível observar alguma vitrificação e conseqüentemente diminuição da absorção de água.

Em conclusão, a análise das propriedades cerâmicas anteriormente descritas, resistência mecânica à flexão, retracção linear e capacidade de absorção de água, mostram que em princípio amostras com menor capacidade de absorção de água são aquelas que apresentam valores mais elevados de resistência mecânica e de retracção.

No entanto, conforme constatamos, por vezes, essa regra não é válida, ocorrendo alguns desvios. Isto acontece porque existem vários factores (granulometria, mineralogia, presença de fundentes) que podem contribuir de forma diferenciada para as propriedades finais do produto cerâmico.

Óxidos	Vale Grande Argilas de Boialvo (%)	Aguada Barro Negro (%)	Aguada Argilas de Boialvo (%)
SiO <sub>2</sub>	66.80±6.83	57.57±2.96	67.17±3.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.68±4.16	26.24±1.17	18.53±2.67
Fe total	3.76±1.02	1.81±0.43	3.51±1.66
MnO	<0.02±0.00	<0.02	<0.02
CaO	0.05±0.02	<0.02	<0.02
MgO	0.34±0.08	0.53±0.09	0.36±0.08
Na <sub>2</sub> O	0.26±0.04	<0.20	<0.02
K <sub>2</sub> O	2.22±0.43	3.63±0.42	2.72±0.37
TiO <sub>2</sub>	0.82±0.20	0.86±0.18	0.93±0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06±0.02	0.05±0.01	0.05±0.01
P.R.	6.67±1.44	8.22±2.17	5.59±0.72
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.57	2.19	3.62

**Tabela 4.28.** Resultados médios obtidos por FRX para os elementos maiores e P.R. das argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

#### 4.4.5.2.2 Dilatometria

Na figura 4.39a apresentam-se as principais curvas dilatométricas, onde constam os principais tipos de matérias-primas encontradas na área de Monsarros.

A maioria das amostras é quartzo-ilito-caulinítica, sendo representada pela amostras 8496NM e 8497NM.

Entre a temperatura ambiente até aos 510 °C, observa-se uma dilatação lenta, segue-se uma retracção ténue devido a desidroxilação das folhas octaédricas da caulinite mais baixo na amostra 8497NM. De seguida, ocorre uma dilatação brusca devido à passagem do quartzo  $\alpha$  a quartzo  $\beta$  que termina aos 578 °C, mais evidente na amostra 8497NM. Entre esta temperatura e 810 °C ocorre um patamar de tendência dilatante explicado pelo elevado conteúdo em ilite. Por volta dos 950 °C, observa-se uma contracção muito forte que corresponde à destruição das camadas dos minerais argilosos, ao rearranjo das partículas e à formação de uma fase vítrea incipiente.

No arrefecimento, por volta 573 °C é evidente uma contracção brusca devida à reversão do quartzo  $\beta$  a  $\alpha$ .

As curvas das amostras 8495NM e 8499NM representam as amostras com os minerais argilosos dominantes (ilite + caulinite) sem montmorilonite e/ou seus interestratificados. Desde a temperatura ambiente até aos 498 °C é evidente

uma dilatação contínua mais ou menos ténue. Desde 498 °C até aos 573 °C verificamos uma dilatação brusca correspondente à transição quartzo  $\alpha$  - quartzo  $\beta$ . Após o efeito da dilatação do quartzo, ocorre uma dilatação lenta devido à presença da ilite; a partir dos 850 °C é evidente uma retracção muito forte devida à destruição das camadas da ilite que mascara a retracção da caulinite, por perda dos hidroxilos. A 960 °C observa-se o colapso dos minerais argilosos.

## 4.5 SÍNTESE DOS RESULTADOS – COMPARAÇÃO ENTRE OS JAZIGOS

### 4.5.1 Química

Os resultados médios obtidos por Fluorescência de raios X para o doseamento dos óxidos dos elementos maiores e a Perda ao Rubro das argilas em estudo da bacia do Vale do Cértima apresentam-se na tabela 4.28.

Da análise da tabela, verificamos que as argilas são constituídas, essencialmente, por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(total) e K<sub>2</sub>O. Os resultados obtidos estão de acordo com a composição mineralógica das argilas em apreço.

De facto, verificamos a existência de dois grupos de argilas: o primeiro com valores médios da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,19 e teores de Fe (total) inferiores 2.35 % que correspondem às argilas da unidade “Barro Negro” do jazigo de Aguada,

Anadia Argilas e conglomerados de Anadia (%)	Monsarros Argilas e conglomerados de Anadia (%)
66.64±3.49	67.50±3.65
17.75±2.32	17.01±2.47
4.81±1.66	5.16±0.96
0.02±0.00	<0.02
0.05±0.03	0.04±0.02
0.51±0.17	0.35±0.10
0.25±0.18	<0.02
2.89±0.43	2.68±0.43
0.95±0.12	0.89±0.11
0.05±0.01	0.05±0.02
5.78±1.06	5.61±0.67
3.75	3.96

>>Tabela 4.28. Cont.

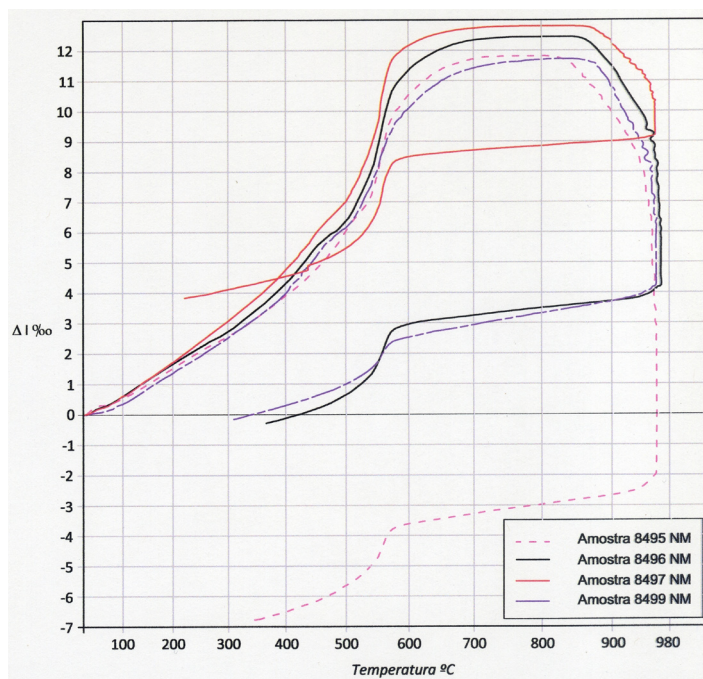


Figura 4.39a. Curvas termodilatométricas das amostras 8495NM, 8496, 8497NM e 8499NM representativas do comportamento dilatométrico das amostras de Monsarros.

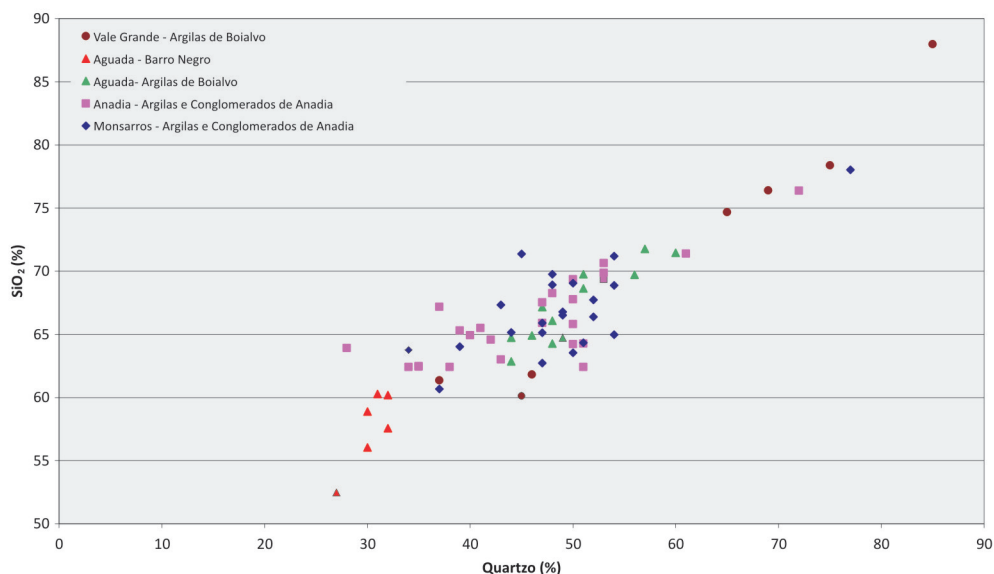


Figura 4.40. Diagrama percentagem de quartzo versus teor em  $\text{SiO}_2$ (%).

próprio das argilas especiais. O segundo, que engloba as argilas da unidade “Argilas de Boialvo” de Vale Grande e Aguada e a unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” da área de Anadia e Monsarros com relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3,57 a 3,96 e teores de Fe (total) superiores a 3 %, que se aparentam com argilas comuns.

Os valores relativamente mais baixos de  $\text{SiO}_2$  que as amostras da unidade “Barro Negro” apresentam estão de acordo com o conteúdo menos quartzoso e mais argiloso das amostras. Por outro lado, os teores mais elevados de  $\text{SiO}_2$  da unidade “Argilas de Boialvo” do Jazigo de Aguada e de Vale Grande e das argilas da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” de Monsarros estão relacionados com o maior conteúdo em quartzo (figura 4.40).

No que respeita à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , verificamos que a unidade “Barro Negro” do jazigo de Aguada apresenta os valores mais elevados (valor médio de 26,24 %), ao passo que a unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” apresenta os teores mais baixos (17,75 % e 17,01 %, para os jazigos de Anadia e Monsarros, respectivamente).

O conteúdo mais elevado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das argilas da unidade “Barro Negro” é imputável ao maior

conteúdo em minerais argilosos, nomeadamente caulinite (figura 4.41). De facto, há tendência para o  $\text{Al}^{3+}$  integrar a estrutura dos minerais argilosos, estando presente em maior quantidade na caulinite (figura 4.42). De referir também algum contributo da ilite para os valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Já no que respeita às argilas da unidade de “Argilas de Boialvo” e “Argilas e Conglomerados de Anadia” o conteúdo em minerais argilosos é mais baixo, justificando, deste modo, os valores relativamente baixos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O teor médio em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é ligeiramente superior na primeira unidade.

Quanto aos teores de ferro (total), prendem-se com o conteúdo das argilas, quer em óxido de Fe (hematite), quer em hidróxidos de Fe (goethite e lepidocrocite), dada a propensão para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  integrarem a estrutura daqueles minerais que, no caso em estudo, são mais abundantes, em média, nas argilas da unidade de “Argilas de Boialvo” do jazigo de Aguada e na unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” nos jazigos de Monsarros e Anadia do que nas argilas da unidade de “Barro Negro” de Aguada.

Os valores muito baixos de CaO e MgO são explicados pela ausência de minerais portadores destes elementos como carbonatos (calcite, do-

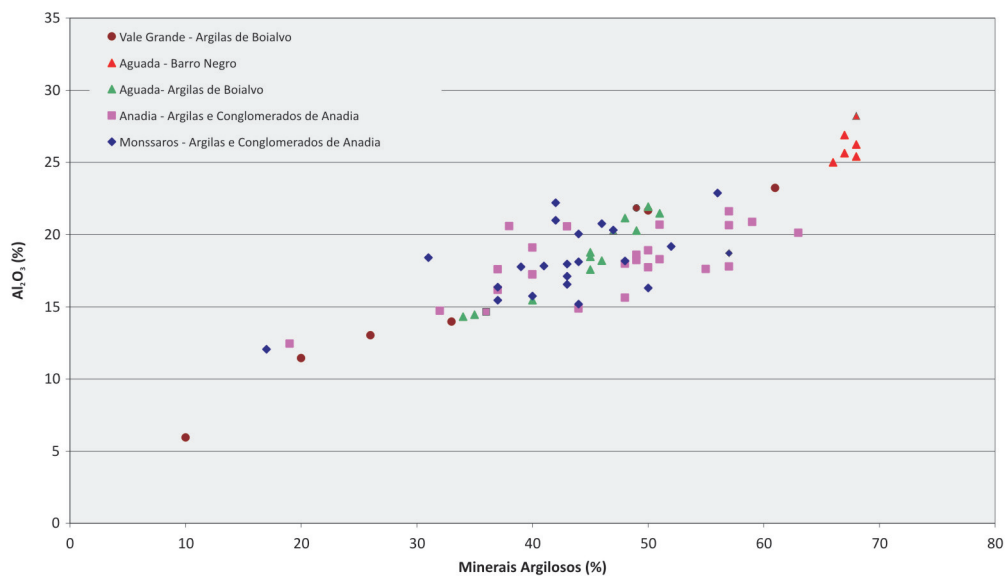


Figura 4.41. Percentagem de minerais argilosos versus teor em  $Al_2O_3$  (%).

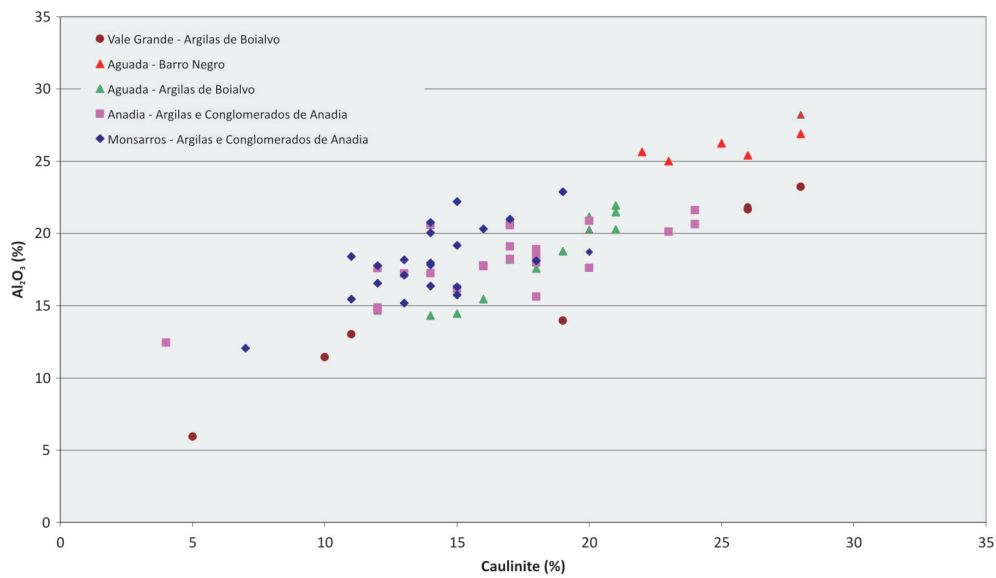


Figura 4.42. Percentagem em caulinite versus teor em  $Al_2O_3$  (%).

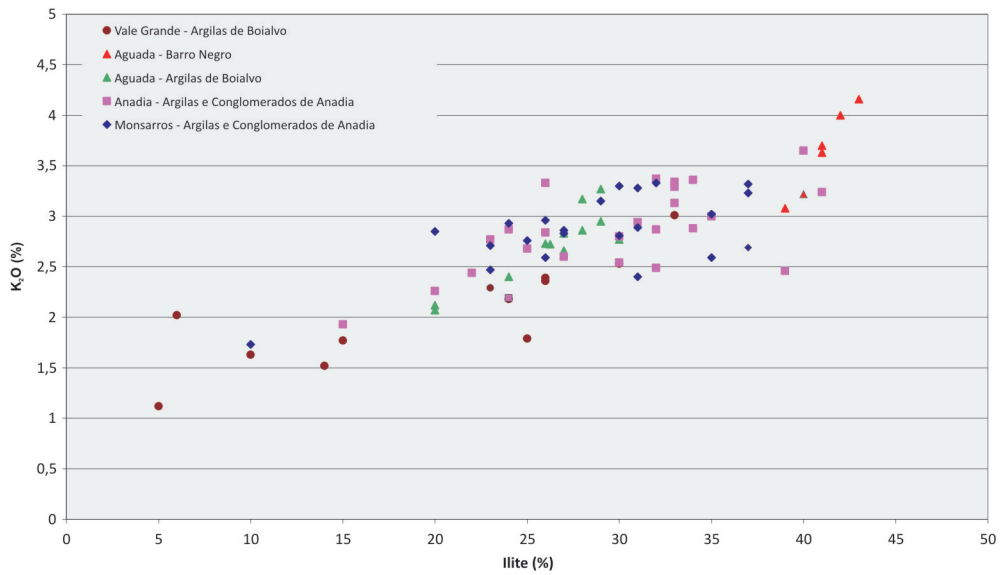


Figura 4.43. Percentagem em ilite versus teor em K<sub>2</sub>O (%).

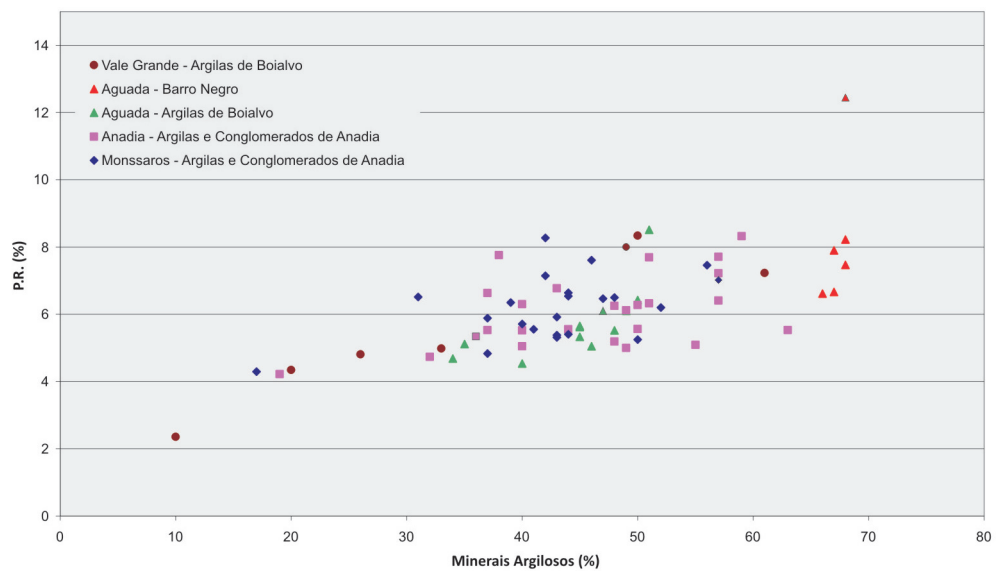


Figura 4.44. Percentagem de minerai argilosos versus teor de P.R. (%).

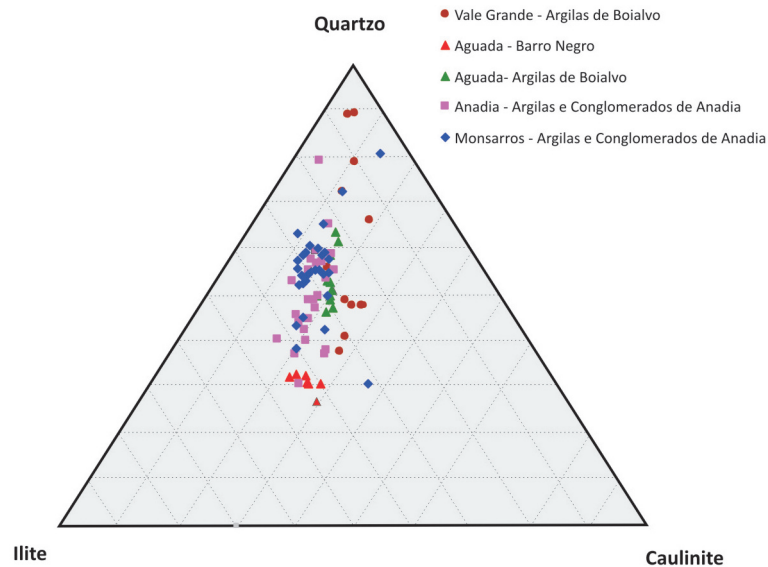


Figura 4.45. Diagrama triangular ilite - caulinite - quartzo.

lomite e magnesite), sulfatos (gesso) e silicatos (talco). O valor, embora baixo, de MgO nas argilas da unidade “Barro Negro” está imputada à presença de montemorilonite e interestratificados de 14 Å.

No que respeita aos elementos alcalinos Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, o segundo é muito elevado, dadas as características ílticas das argilas em estudo. Deste modo, é de esperar que, às argilas com maior teor de ilite correspondam, igualmente, os maiores teores naquele óxido (figura 4.43), porquanto é conhecida a preferência do K<sup>+</sup> para integrar a rede cristalina daquele mineral.

De facto, verificou-se que nas argilas da unidade “Barro Negro”, o teor em K<sub>2</sub>O apresenta um mínimo e máximo de 3,08 % a 4,16 %, respectivamente, enquanto nas argilas da unidade “Argilas de Boialvo” na região de Vale Grande o valor está compreendido entre 2,07 % e 3,27 %, reflectindo conteúdo mais baixo de ilite.

Os valores de TiO<sub>2</sub> são sempre inferiores a 1 %, sendo as argilas de unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” do jazigo de Anadia as que apresentam os teores médios mais elevados, 0,95±0,12. Como é sabido, os cátions Ti<sup>4+</sup> poderão estar incorporados na rede cristalina da ilite ou da caulinite ou em vestígios de rútilo associados ao quartzo. Os valores de TiO<sub>2</sub> para as amostras estudadas não são discriminantes, dado que são muito semelhantes em todas as argilas estudadas.

Os teores de MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são muito baixos ou mesmo abaixo do limite de detecção.

Os valores da P.R. são mais elevados nas argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada e justificam-se pelo seu conteúdo mais elevado em minerais argilosos.

Os valores muito elevados da P.R. correspondem às amostras mais ricas em matéria orgânica.

#### 4.5.2 Mineralogia

A composição mineralógica média, semi-quantitativa, por difracção de raios X, das amostras tal qual das argilas das regiões de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros são apresentados tabela 4.29.

Da análise deste quadro, verificamos que o cortejo mineralógico destas argilas apresenta a ilite, a caulinite e o quartzo como minerais dominantes e o feldspato, minerais de ferro (goetite, lepidocrocite e hematite), rútilo e/ou anatase e esmectites e/ou interestratificados esmectíticos, como acessórios. A esmectite e/ou interestratificados com esmectite ocorrem com teores vestigiais nas argilas de Aguada e nas argilas de Monsarros.

No entanto, em termos de minerais dominantes, ressalta a natureza ilito-quartzo-caulinítica das argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada relativamente às outras argilas, claramente quart-

Minerais	Vale Grande Argilas de Boialvo	Aguada Barro Negro	Aguada Argilas de Boialvo
Esmectite (%)	-	1±0.8	Vest.
Illite (%)	27±13	41±1.4	26±3.3
Caulinite (%)	25±11	25±2.5	18±2.4
Quartzo (%)	43±20	30±2.6	50±5.2
Feldspato K (%)	4±3	1±0.8	3±1.7
Minerais de Ferro (%)	2±0.3	1±0.7	2±0.9
Rútilo e/ou anatase (%)	-	1±0.9	1±0.9

Tabela 4.29. Resultados médios da composição mineralógica analisada por difracção de raios X das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

Fracção	Vale Grande Argilas de Boialvo	Aguada Barro Negro	Aguada Argilas de Boialvo
< 2 µm (%)	7,06±1.55	51,73±2,20	25,52±2,10
2-63 µm (%)	69,22±14.21	43,48±2,36	72,33±0,85
> 63 µm (%)	21,44±12.95	2,33±0,67	2,15±1,73

Tabela 4.30. Resultados médios da granulometria das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

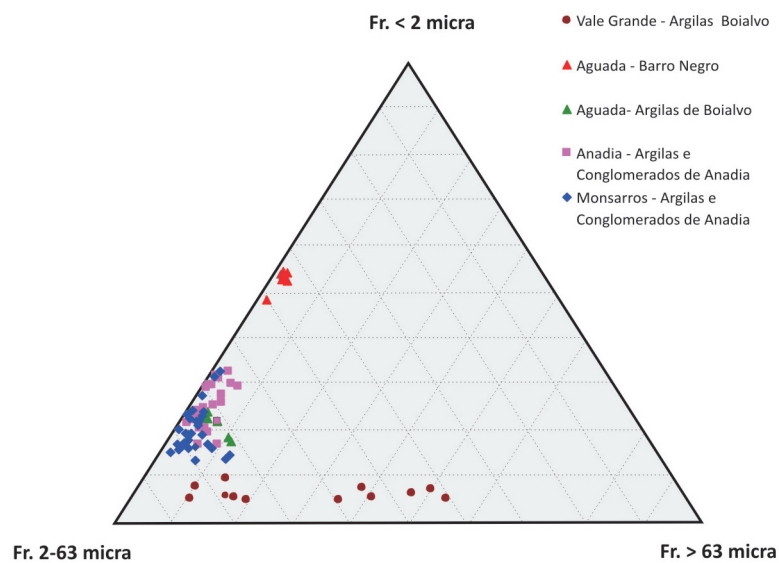


Figura 4.46. Diagrama triangular argila – silte - areia.

Anadia Argilas e conglomerados de Anadia	Monsarros Argilas e conglomerados de Anadia
-	Vest.
30±6.4	27±5.9
16±4.4	16±4.1
46±9.5	48±9.9
4±1.4	4±1.3
3±1.6	4±1.1
1±0.9	1±0.9

>>Tabela 4.29. Cont.

Anadia Argilas e conglomerados de Anadia	Monsarros Argilas e conglomerados de Anadia
24.24±4.82	21,90±2,55
71.25±4.06	72,09±2,47
4.01±2.02	6,01±3,83

>>Tabela 4.30. Cont.

zo-ilite-cauliníticas, como se pode verificar no diagrama triangular da figura 4.45.

Temos assim dois grupos distintos: um constituído pelas argilas de “Barro Negro” de Aguada e outro pelas argilas da unidade de “Argilas de Boialvo” de Aguada e Vale Grande e as argilas da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” de Anadia e Monsarros.

#### 4.5.3 Textura

A análise granulométrica efectuada nas amostras dos diferentes jazigos conduziu aos seguintes resultados médios (tabela 4.30).

A figura 4.46 apresenta a projecção dos resultados obtidos no diagrama triangular de vértices correspondentes a 100 % de areia, 100 % de silte 100 % de argila.

A análise deste diagrama permite inferir estarmos perante 2 grupos distintos de argilas, sendo um claramente argilo-siltoso (Aguada - “Barro Negro”) e o outro silto-argiloso (Aguada - “Argilas de Boialvo”) e “Argilas e Conglomerados de Anadia”).

Os gráficos das figuras 4.47, 4.48 e 4.49 expressam a tendência dos minerais argilosos a concentrarem-se, preferencialmente, na fracção inferior a 2 micra, como é indiciado pelas cor-

relações positivas entre as variáveis consideradas e onde é patente a afinidade entre as argilas da unidade “Argilas de Boialvo” e da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”.

Ainda que, como dissemos, haja uma concentração natural dos minerais argilosos na fracção argila dos sedimentos, ela é, no entanto, mais nítida para o caso da caulinite (figura 4.50), já que a concentração de ilite se estende, também, para a fracção silte (figuras 4.51 e 4.52).

No que respeita aos minerais “duros” (quartzo + feldspato), é manifesta a sua preferência pela fracção silte-areia, como é patente na figura 4.53 e onde ressalta a semelhança das argilas da unidade “Argilas de Boialvo” de Aguada e das argilas da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”.

#### 4.5.4 Tecnologia

##### 4.5.4.1 Índice de Plasticidade

O “Índice de Plasticidade” é um parâmetro de avaliação obrigatória numa argila, porquanto permite avaliar a sua trabalhabilidade, ou seja, por outras palavras, os valores de humidade para os quais uma dada argila é moldável.

Os valores médios obtidos nas argilas em estudo constam na tabela 4.31.

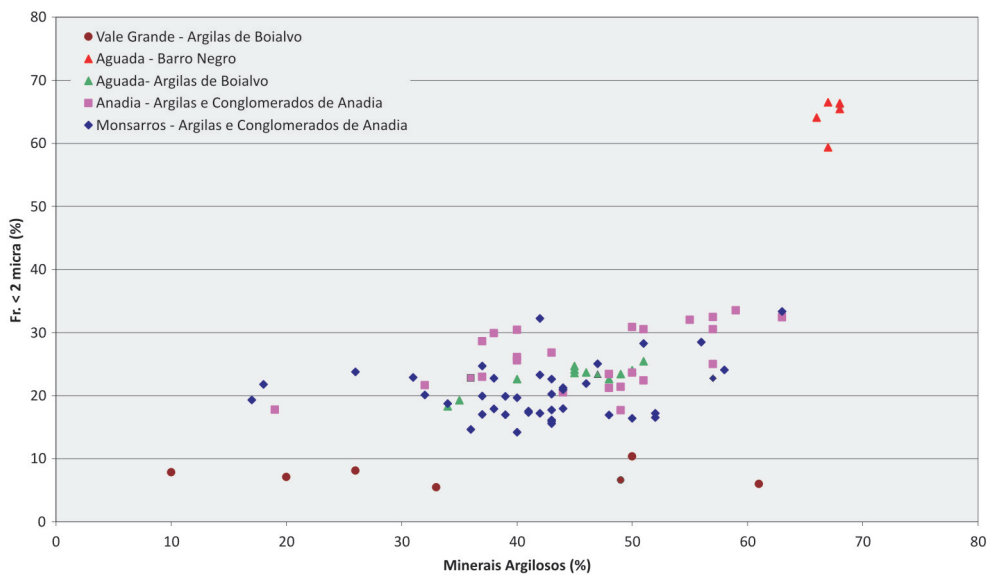


Figura 4.47. Percentagem de minerais argilosos versus Fr. < 2 micra (%).

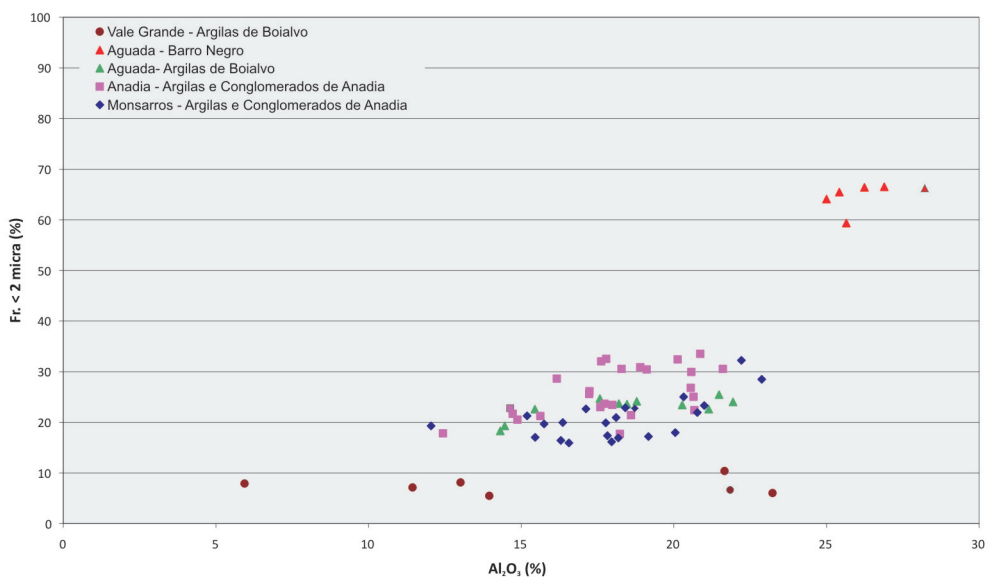


Figura 4.48. Teor de  $Al_2O_3$  versus percentagem da Fr. < 2 micra (%).

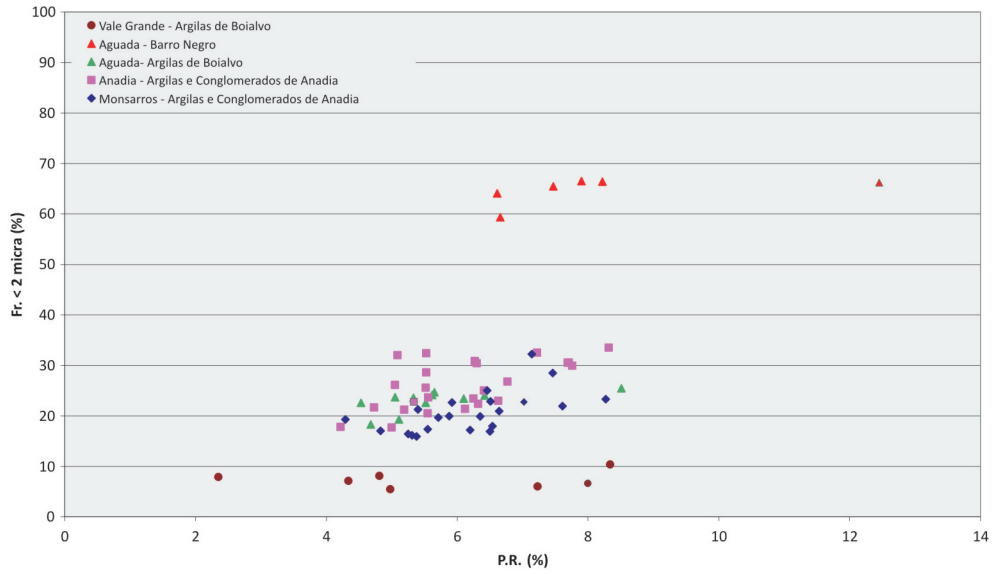


Figura 4.49. Diagrama do teor em  $Al_2O_3$  versus P.R.

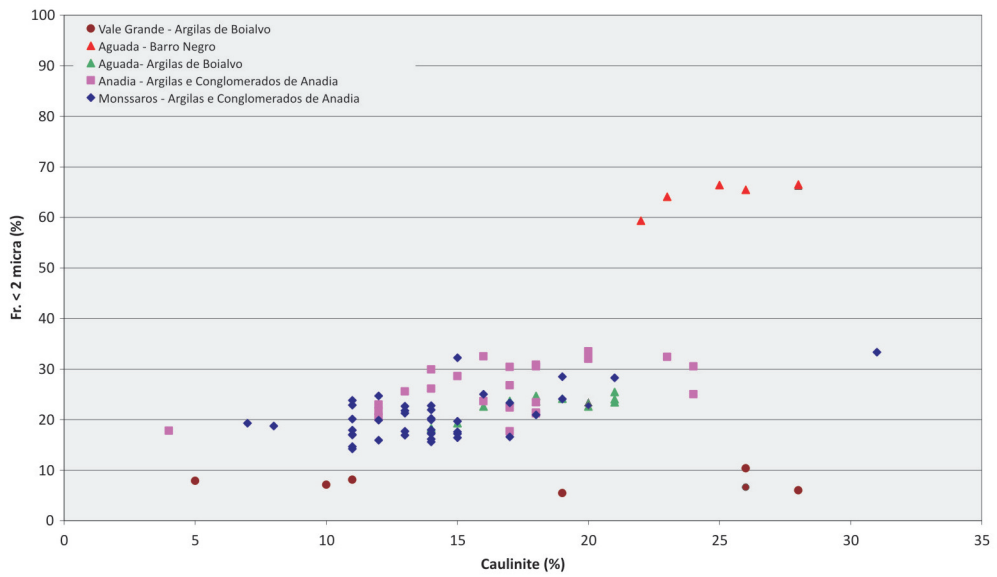


Figura 4.50 Diagrama percentagem de caulinite versus Fr. < 2 micra (%).

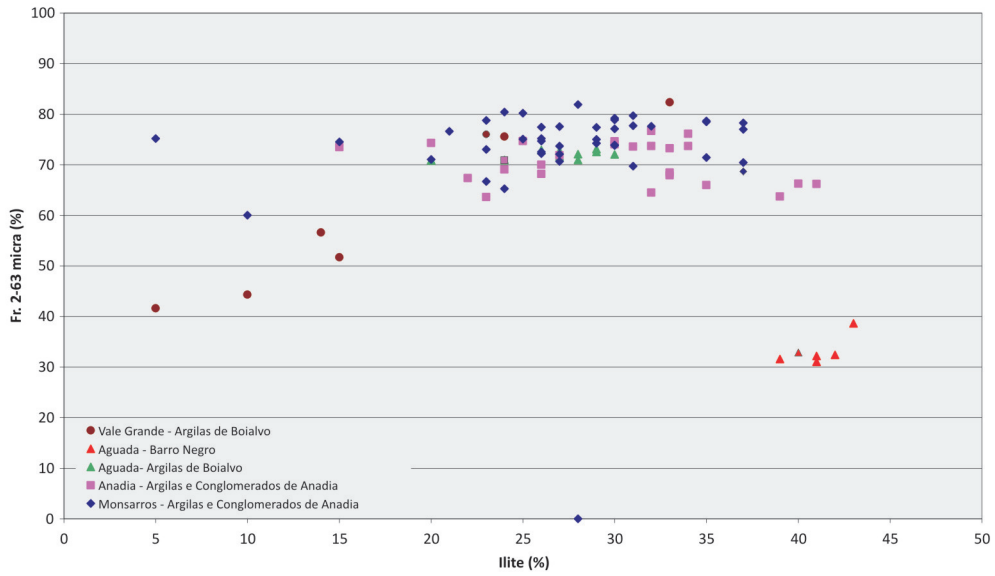


Figura 4.51. Diagrama percentagem de ilite versus Fr. < 2 micra (%).

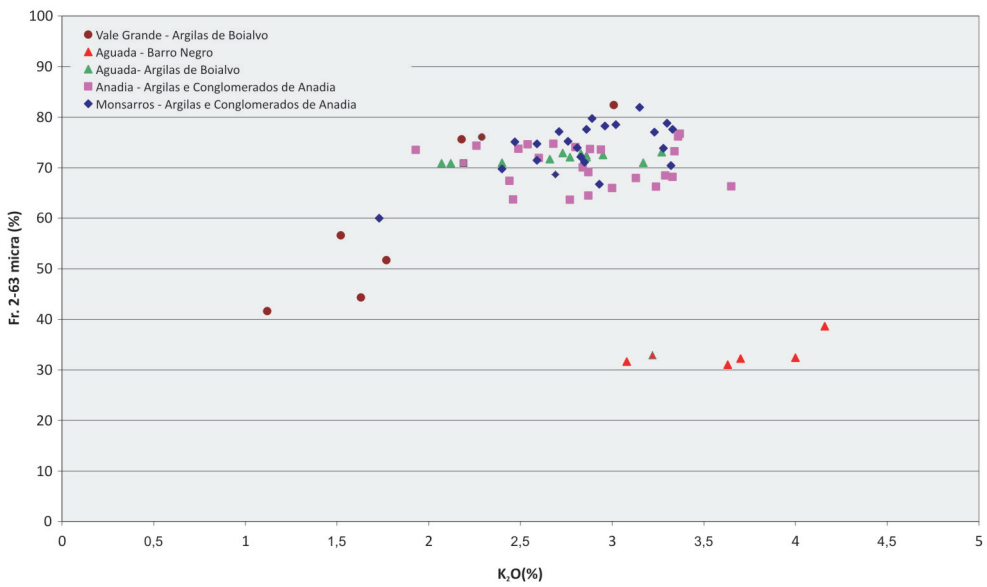


Figura 4.52. Diagrama teor em K<sub>2</sub>O versus Fr. 2-63 micra (%).

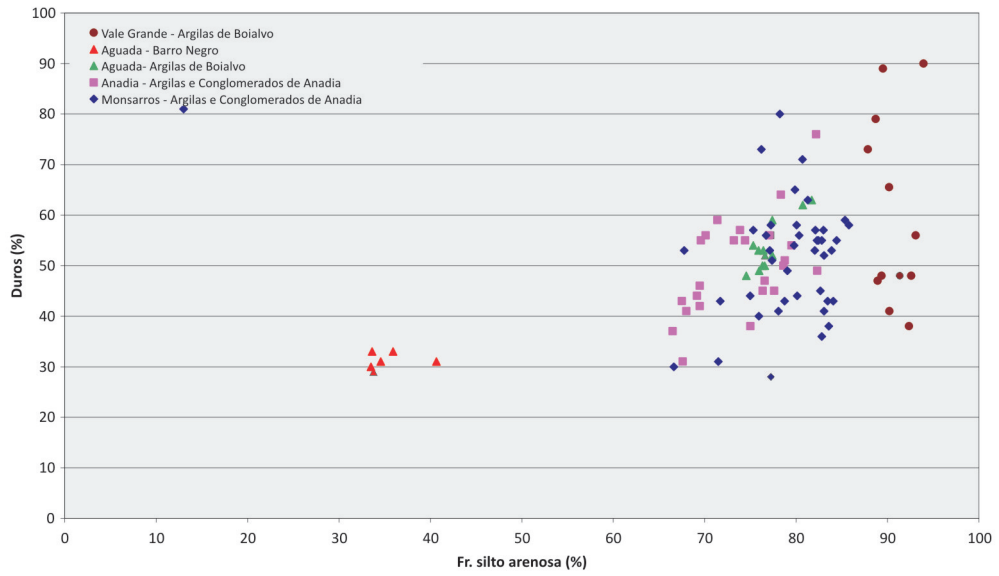


Figura 4.53. Diagrama percentagem de minerais “duros” versus Fr. silto arenosa (%).

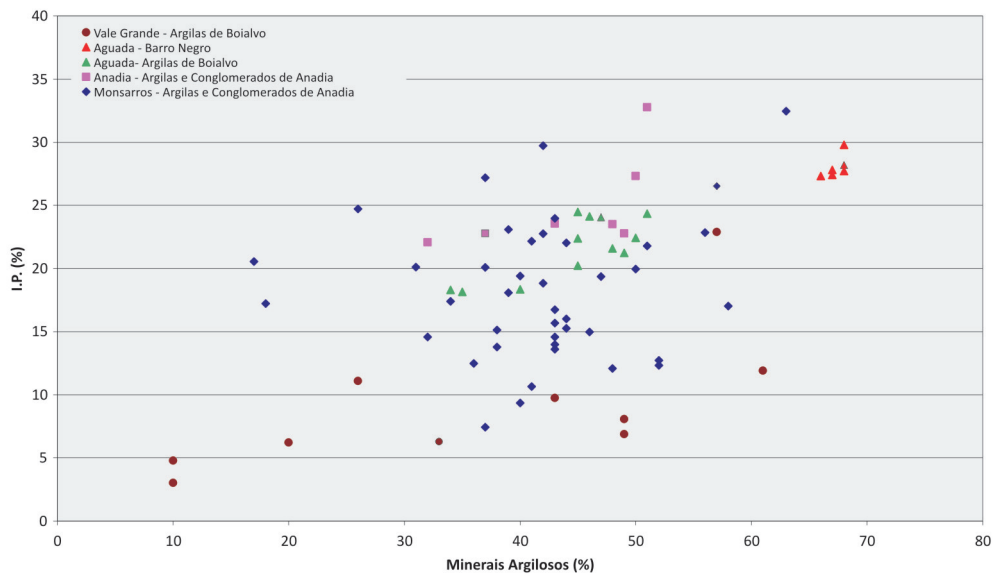


Figura 4.54. Diagrama percentagem de minerais argilosos versus Índice de Plasticidade (%).

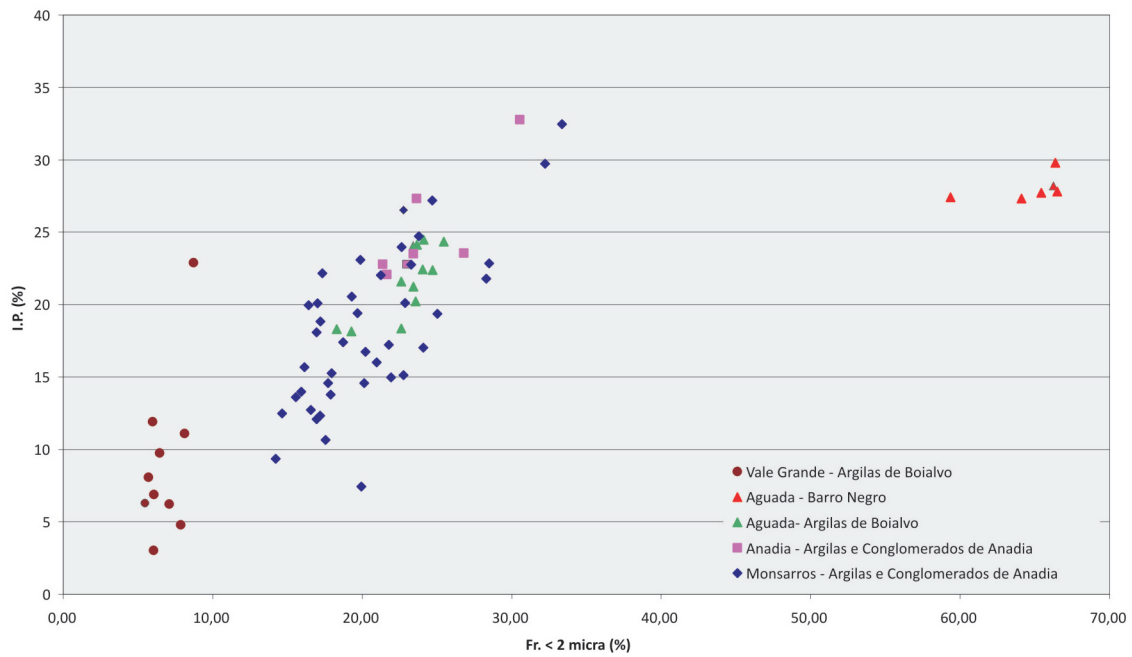


Figura 4.55 Diagrama percentagem da Fr. < 2 micra versus Índice de Plasticidade (%).

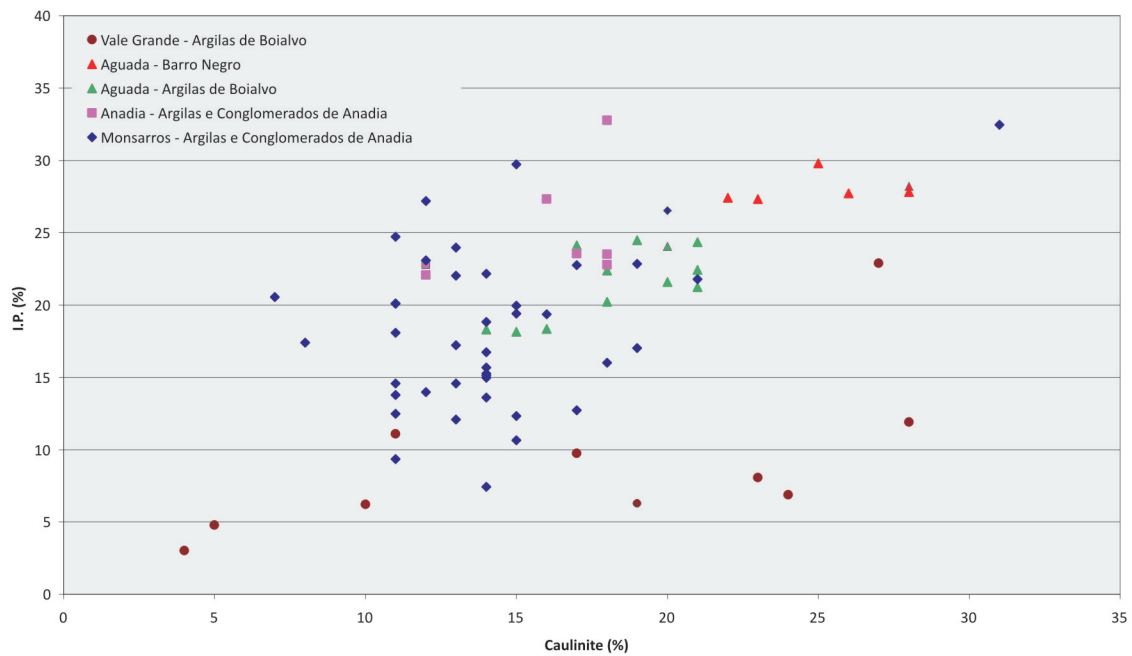


Figura 4.56. Diagrama percentagem de caulinite versus Índice de Plasticidade (%).

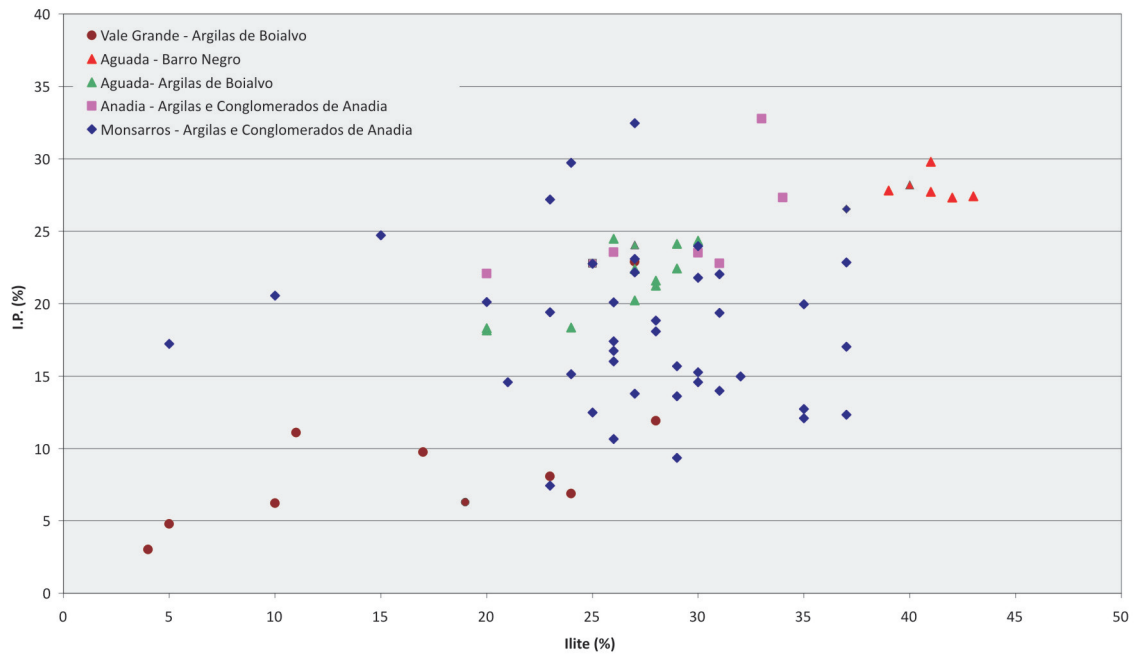


Figura 4.57 Diagrama percentagem de ilite versus Índice de Plasticidade (%).

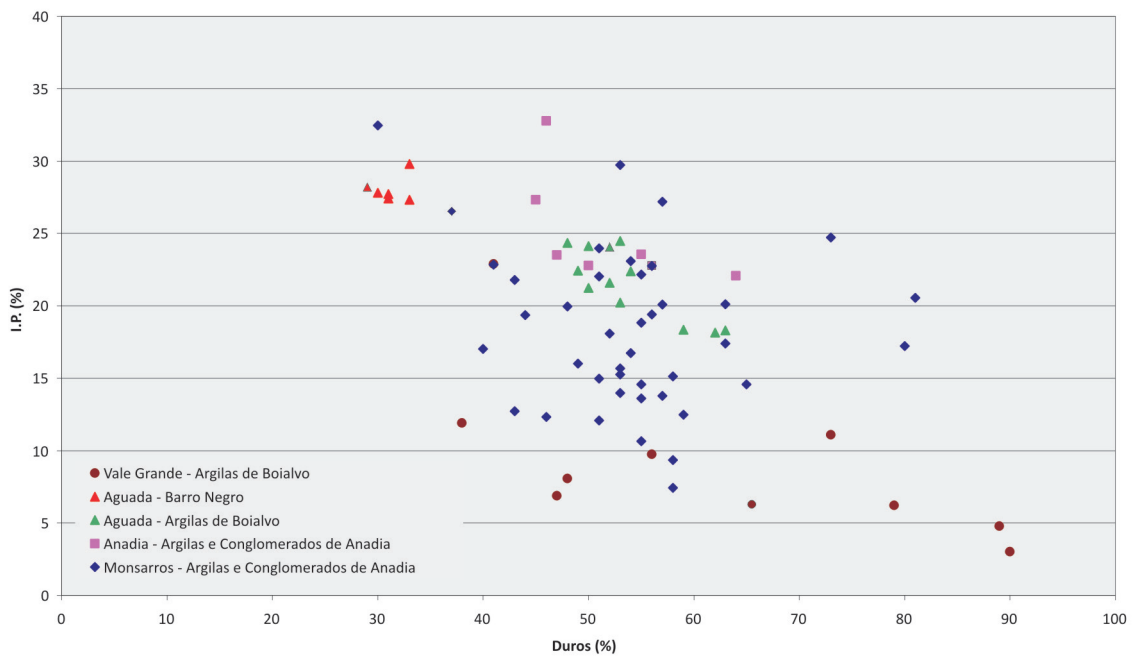


Figura 4.58. Diagrama percentagem de minerais "duros" versus Índice de Plasticidade (%).

Índice de plasticidade (%)	Vale Grande Argilas de Boialvo	Aguada Barro Negro	Aguada Argilas de Boialvo
	13.92±11.77	28.04±0.91	21.64±2.43

**Tabela 4.31.** Valores médios da plasticidade das argilas das regiões de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

RMF em cru (Kg/cm <sup>2</sup> )	Vale Grande Argilas de Boialvo	Aguada Barro Negro	Aguada Argilas de Boialvo
	7±7	55 ± 6	25 ± 4

**Tabela 4.32.** Resultados médios da resistência mecânica à flexão em cru das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

Os valores deste índice situados no intervalo [15, 30], com excepção das amostras de Vale Grande, são próprios de argilas com boas características plásticas, pelo que, sendo assim, estamos perante argilas com boa trabalhabilidade, sendo, contudo, as argilas da unidade “Barro Negro” as mais plásticas.

Este parâmetro é naturalmente influenciado pelo teor e tipo dos minerais presentes numa argila, como se pretende evidenciar nas figuras 4.54, 4.55, 4.56 e 4.57.

Com efeito, nas figuras 4.54 e 4.55 mostra-se o contributo dos minerais argilosos para a potenciação dos valores daquele parâmetro, traduzido pela correlação positiva entre as variáveis envolvidas.

As figuras 4.56 e 4.57 particularizam aquela influência para o caso da caulinite e da illite.

Nas figuras 4.58 e 4.59, a correlação negativa que se evidencia reflecte a influência “desfavorável” dos minerais “duros” na plasticidade.

Em síntese, o comportamento das argilas da unidade “Argilas de Boialvo” de Aguada e da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” é bastante semelhante, constituindo materiais claramente distintos relativamente às argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada.

#### 4.5.4.2 Resistência mecânica à flexão em cru

De todas as amostras em estudo foram obtidos, por meio de um extrusador manual, provetes de secção trapezoidal que, depois de secos ao ar e em estufa a  $\approx 50$  °C, se submeteram a ensaios de resistência mecânica à flexão.

Trata-se de um parâmetro que permite aferir a capacidade de uma peça resistir, após secagem, às diferentes operações de manuseamento, próprias do processo de fabrico, até à fase de cozedura.

Os valores encontrados, que se apresentam na tabela 4.32, devem ser considerados subestimados, porquanto foram obtidos em provetes extrudidos num aparelho sem dispositivo de vácuo.

Estes valores reflectem a composição mineralógica e textural das diferentes argilas em estudo, destacando-se, no entanto, as argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada pelas suas excelentes características mecânicas, muito possivelmente potenciadas pela presença, neste nível, de esmectites e interestratificados de esmectite, em maior quantidade.

As figuras 4.60, 4.61, 4.62, 4.63 e 4.64 traduzem, de um modo directo ou indirecto, a dependência dos valores da resistência mecânica em cru relativamente ao teor de minerais argilosos, ao teor de fracção  $< 2 \mu\text{m}$ , ao teor em caulinite e ao valor da P.R. das argilas em estudo, manifestan-

Anadia Argilas e conglomerados de Anadia	Monsarros Argilas e conglomerados de Anadia
25.00±4.00	20.82±4.10

>> Tabela 4.31. Cont.

Anadia Argilas e conglomerados de Anadia	Monsarros Argilas e conglomerados de Anadia
7±5	6 ± 3

>> Tabela 4.32. Cont.

do-se a tendência para uma correlação positiva entre as variáveis em jogo.

Nas figuras 4.65, 4.66 e 4.67 procura-se mostrar o papel antagónico dos minerais “duros” relativamente aos minerais argilosos nas características mecânicas das argilas, espelhado nas correlações negativas que ocorrem entre as variáveis envolvidas.

Podemos concluir que, em relação às características mecânicas em cru, as argilas da unidade de “Argilas de Boialvo” de Aguada e as da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” têm comportamentos muito próximos.

#### 4.5.4.3 Resistência mecânica à flexão após secagem e cozedura

Todas as amostras de argila foram submetidas a um ciclo de cozedura cerâmica de 14 horas, em atmosfera oxidante a  $\approx 1000$  °C, que é antecedido por uma operação de secagem a  $\approx 110$  °C (4 horas).

Após esta operação, os provetes foram submetidos ao ensaio de resistência mecânica à flexão.

A avaliação deste parâmetro tecnológico assume particular importância dado que, devido ao rigor das normas que regem a qualidade do produto final, constitui um dos critérios de exclusão mais importante. Com efeito, é desaconselhável

a utilização industrial de argilas com resistência mecânica inferior a 30 Kg/cm<sup>2</sup>.

Os resultados médios obtidos para as diferentes argilas estão patentes na tabela 4.33.

Estes valores põem em destaque as excelentes propriedades mecânicas, após transformação, das argilas da unidade “Barro Negro”, relativamente às outras unidades que, mesmo assim, evidenciam características mecânicas bastante satisfatórias.

A figura 4.68 reflecte a tendência das argilas com melhor resistência mecânica em cru a apresentarem, igualmente, melhores qualidades mecânicas após transformação térmica, como é atestado pela correlação positiva entre aqueles parâmetros.

Tal facto leva-nos a admitir como muito importante influências da componente mineralógica, que condiciona, como vimos, a resistência mecânica em cru, e condiciona também a resistência mecânica do próprio produto final, como poderemos comprovar nas figuras seguintes.

Assim, as figuras 4.69, 4.70, 4.71, 4.72 e 4.73 manifestam aquela influência no que respeita ao teor e tipo de minerais argilosos, ao teor em fracção < 2  $\mu$ m, ao teor em caulinite, e ao valor da P.R., como evidenciam as correlações positivas entre as diferentes variáveis consideradas.

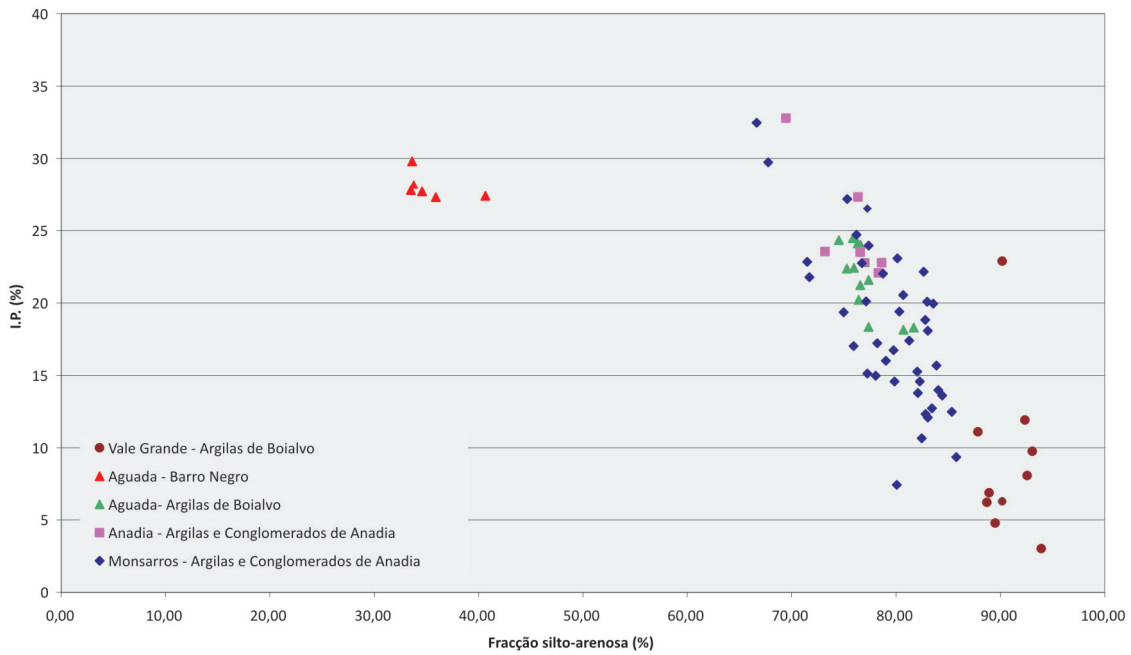


Figura 4.59. Diagrama percentagem de fracção silto-arenosa versus Índice de Plasticidade (%).

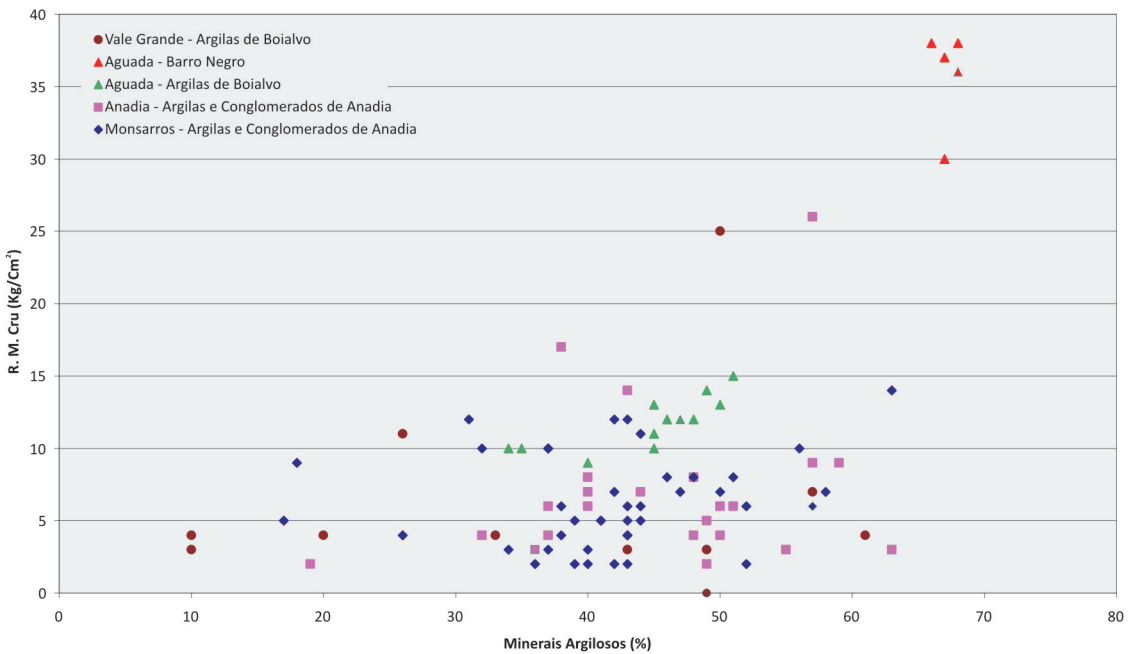


Figura 4.60. Diagrama percentagem de minerais argilosos versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>).

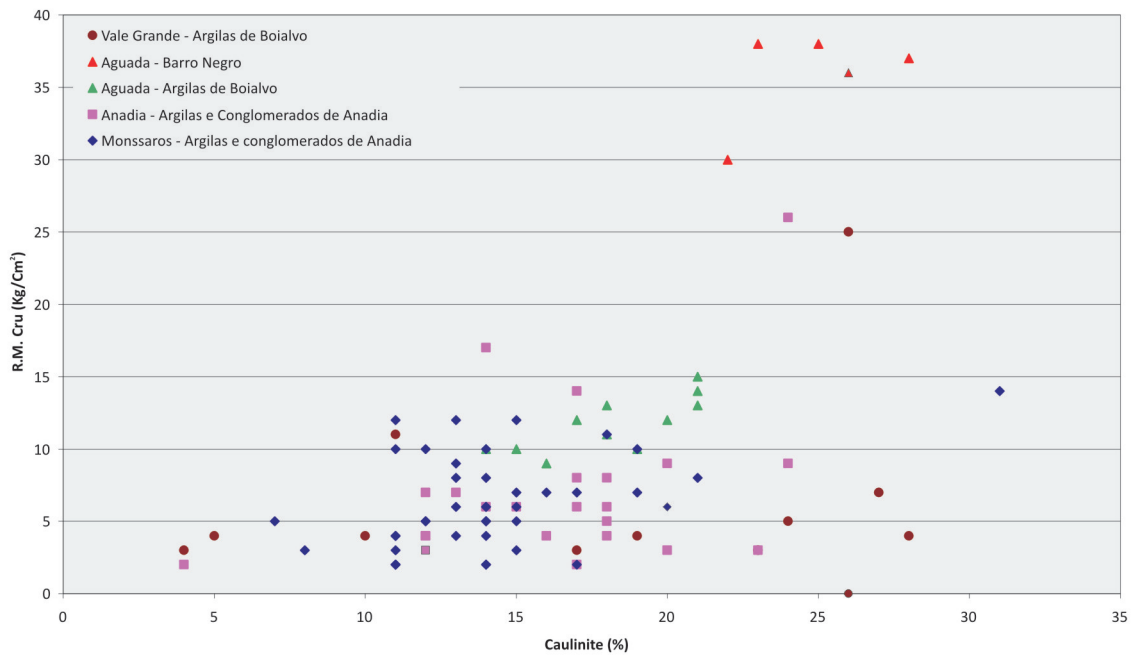


Figura 4.61. Diagrama percentagem de caulinite versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm²).

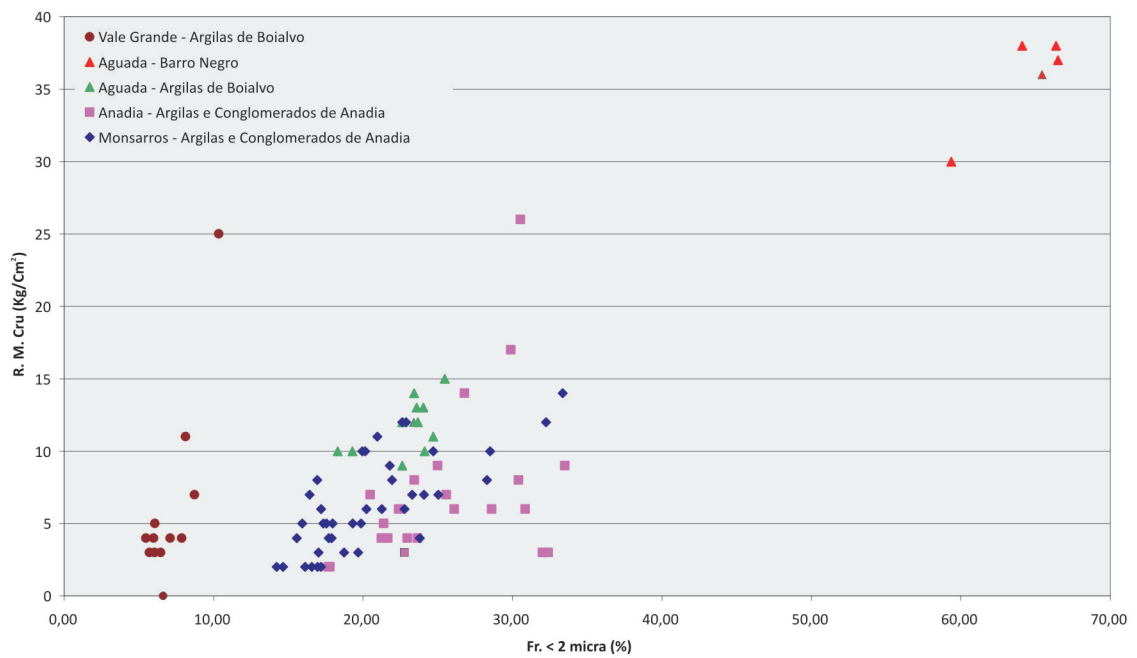


Figura 4.62. Diagrama percentagem de Fr. < 2 micra versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm²).

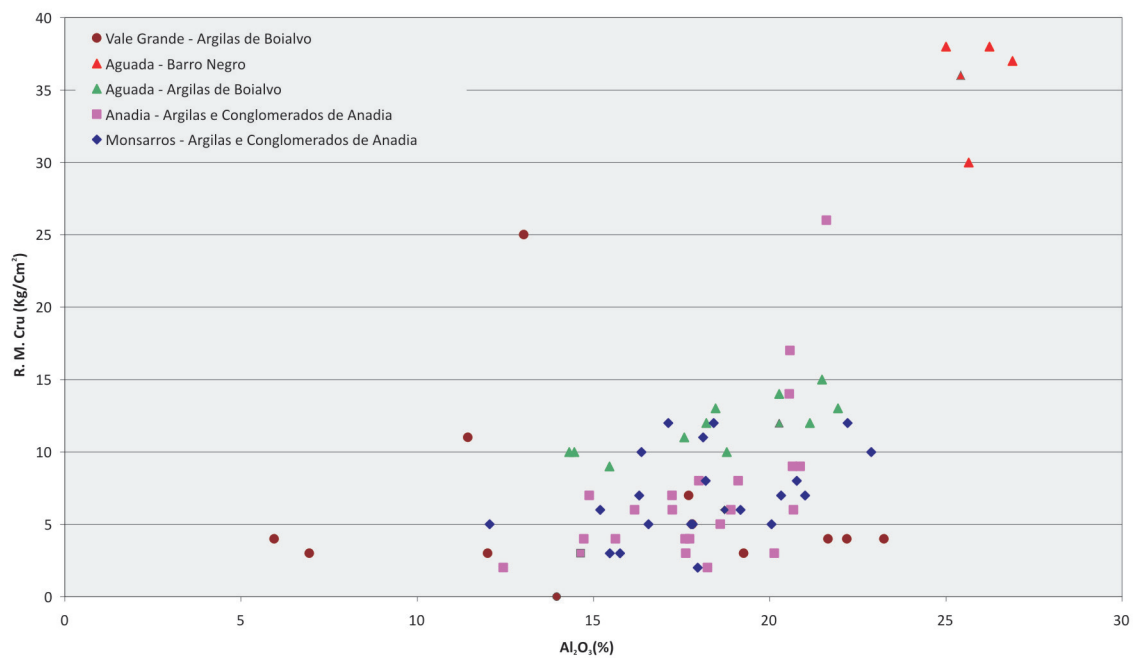


Figura 4.63. Diagrama teor em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>).

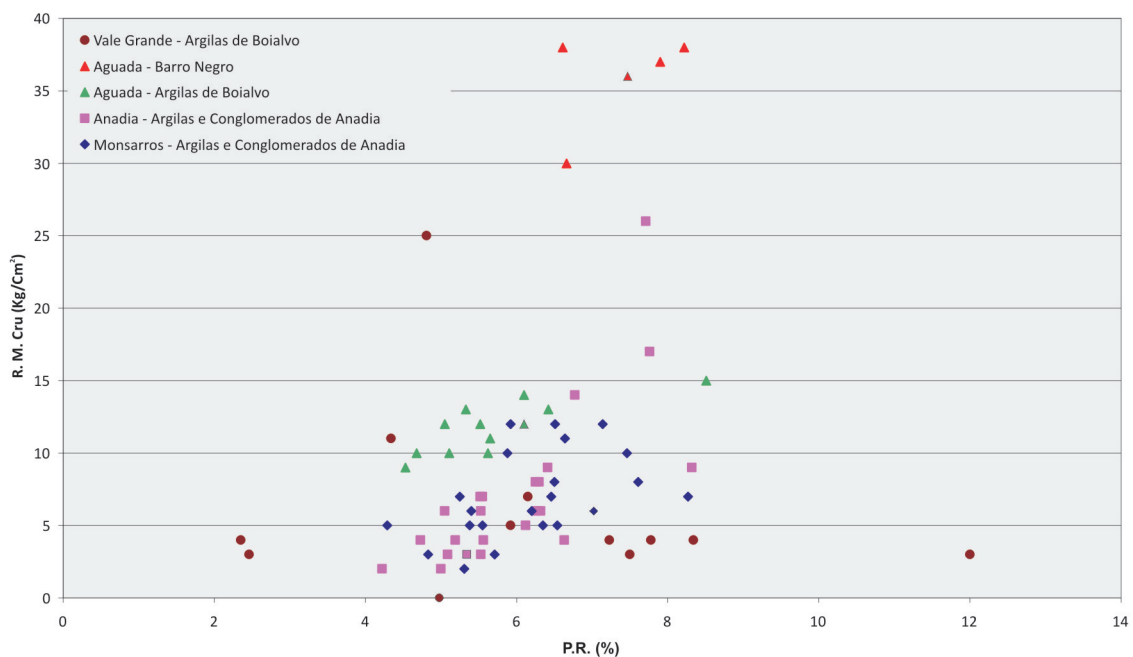


Figura 4.64. Diagrama P.R. (%) versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>).

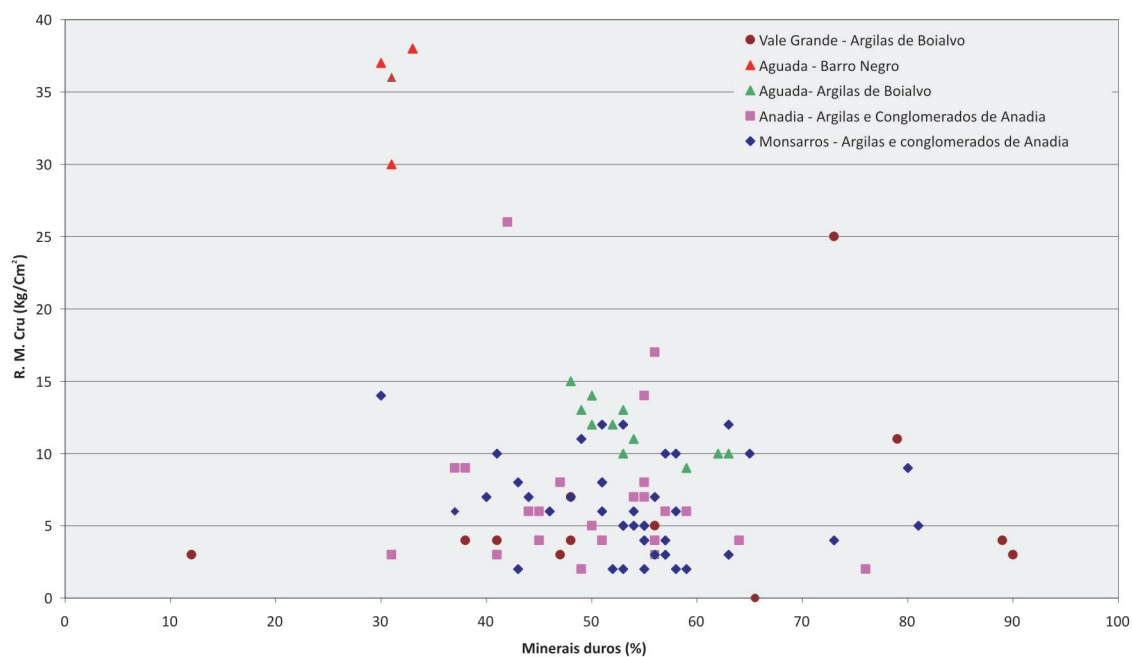


Figura 4.65. Diagrama percentagem de minerais duros versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>).

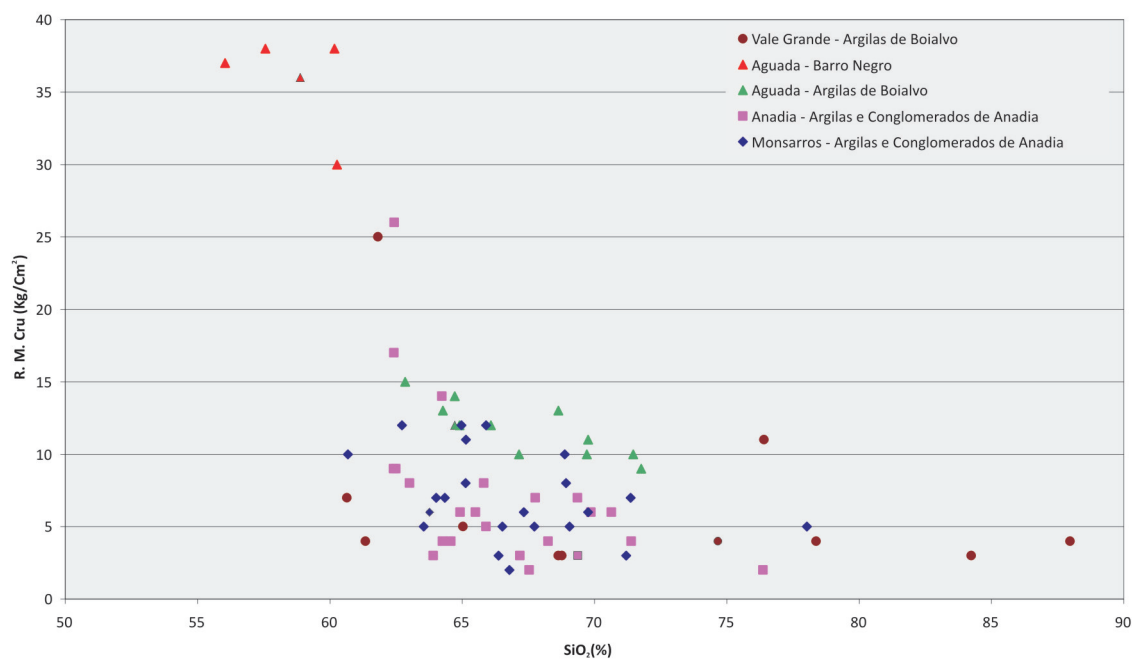
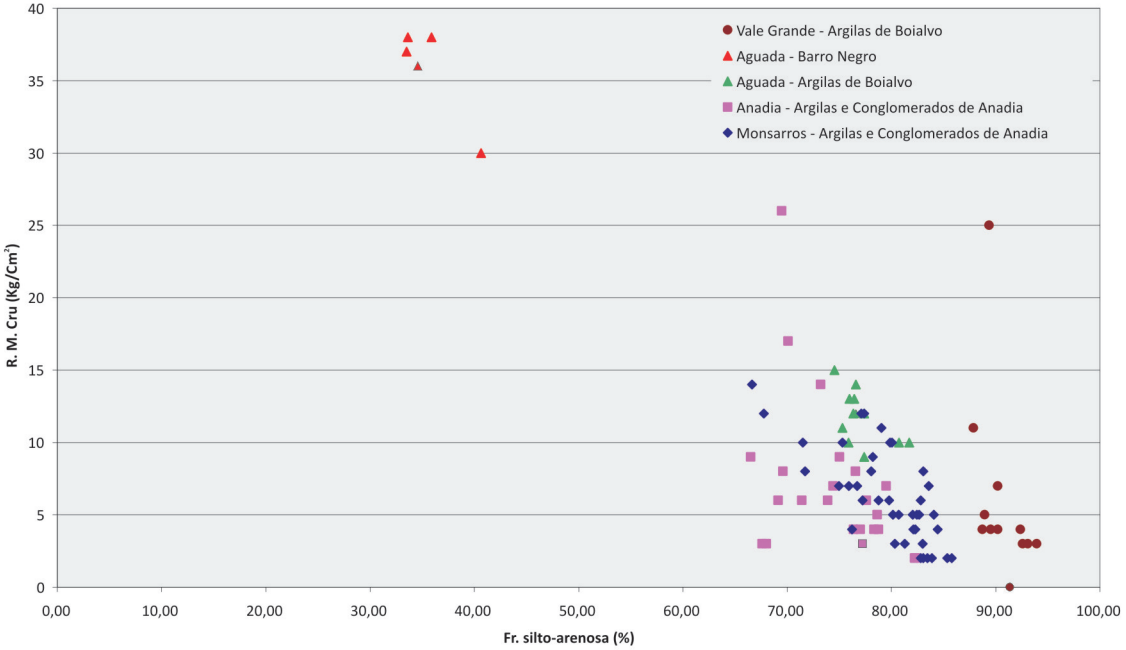


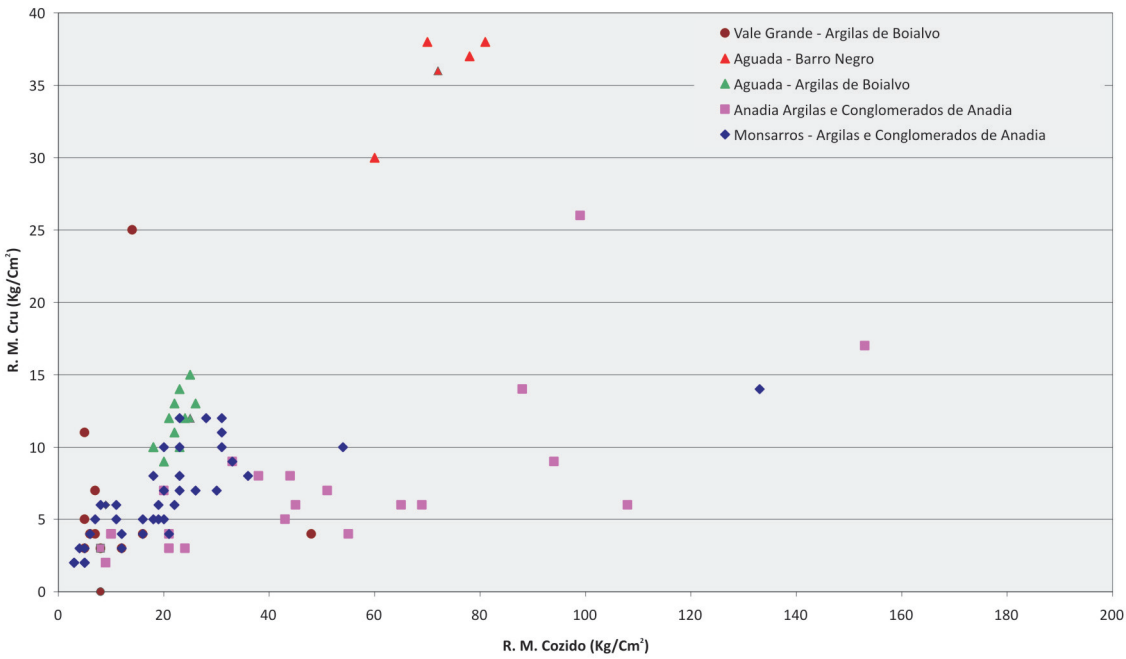
Figura 4.66. Diagrama teor em SiO<sub>2</sub> versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>).

R.M.F. em cozido (Kg/cm <sup>2</sup> )	Vale Grande Argilas de Boialvo	Aguada Barro Negro	Aguada Argilas de Boialvo
	12 ± 13	92 ± 16	47 ± 4

**Tabela 4.33.** Resultados médios da resistência mecânica à flexão em cozido (950º C) das argilas da região de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>



**Figura 4.67.** Diagrama percentagem de fracção silto-arenosa versus resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>).



**Figura 4.68.** Diagrama resistência mecânica à flexão em cru (Kg/cm<sup>2</sup>) versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm<sup>2</sup>).

47±49

46 ± 19

>>Tabela 4.33. Cont.

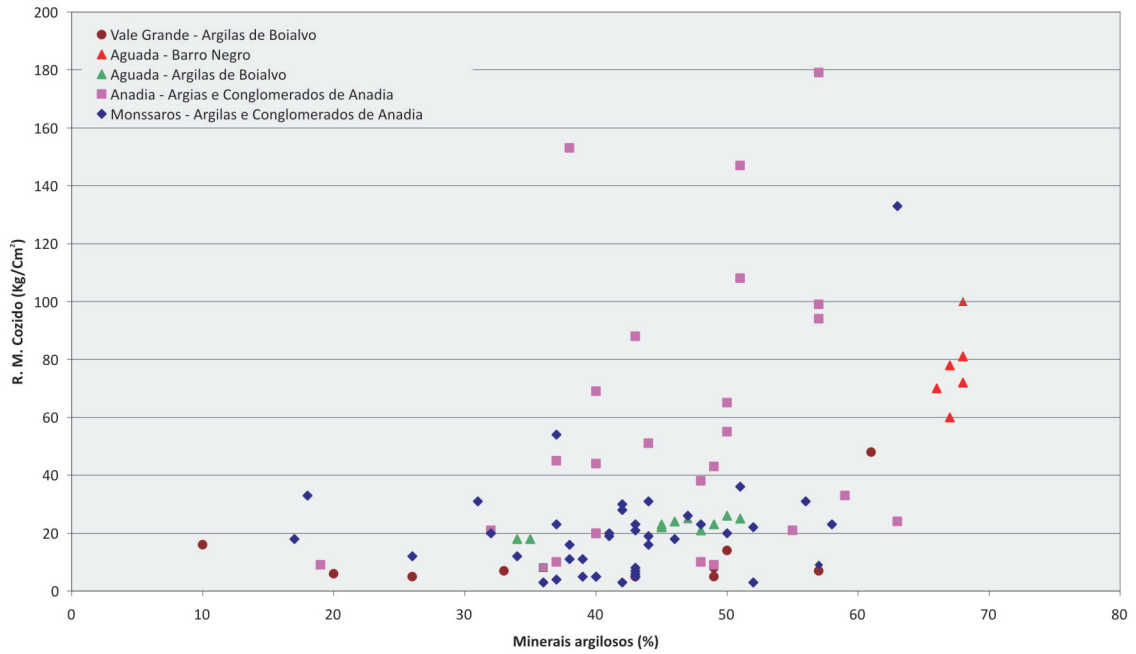


Figura 4.69. Diagrama percentagem de minerais argilosos versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm²).

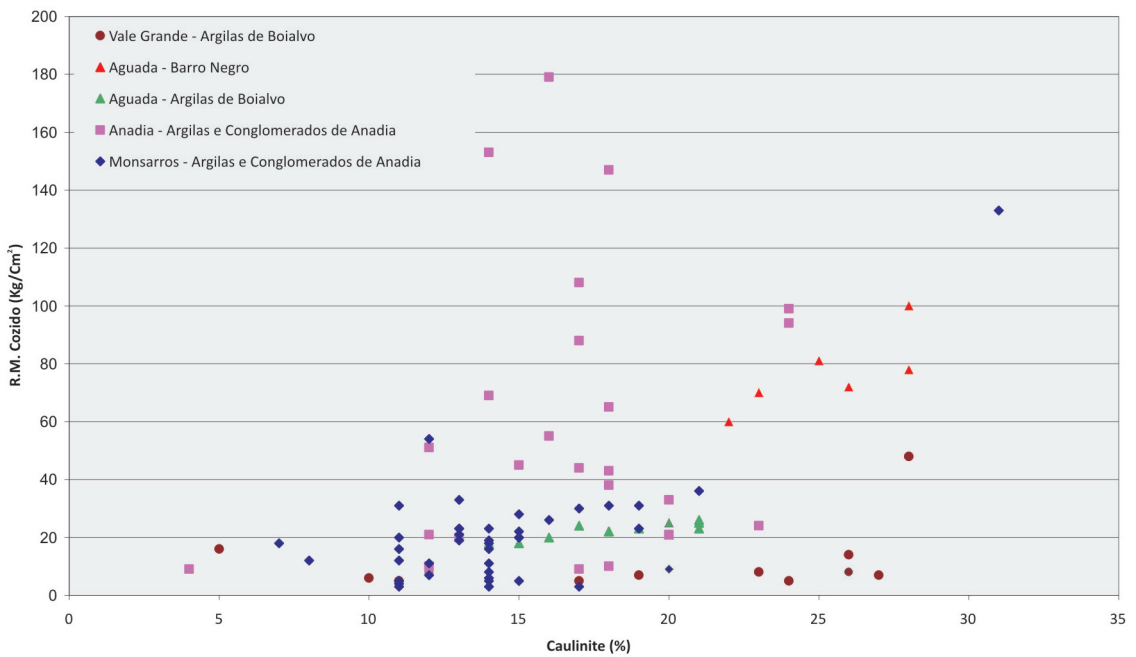


Figura 4.70. Diagrama percentagem de caulinite versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm²).

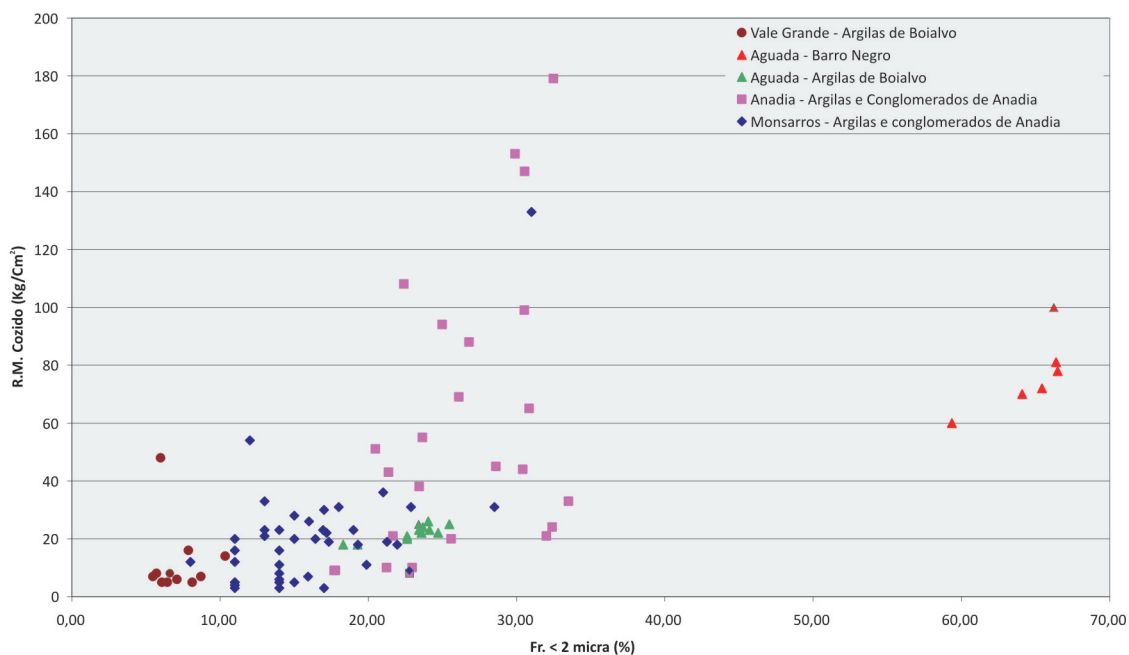


Figura 4.71. Diagrama percentagem fracção < 2 micra versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm²).

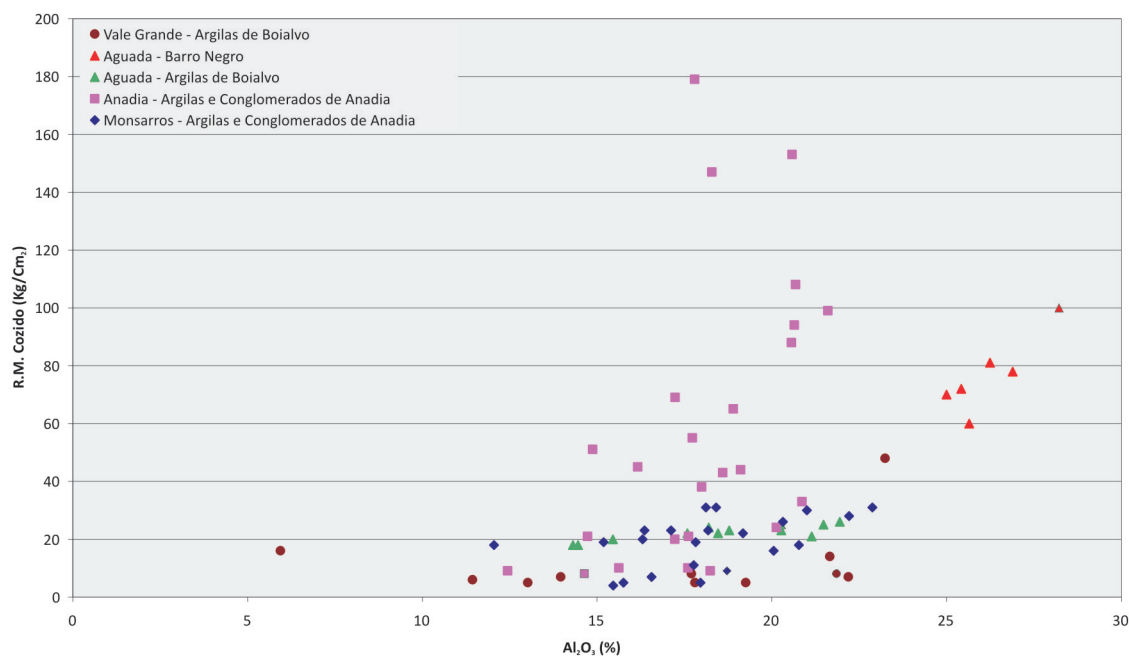


Figura 4.72. Diagrama teor em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm²).

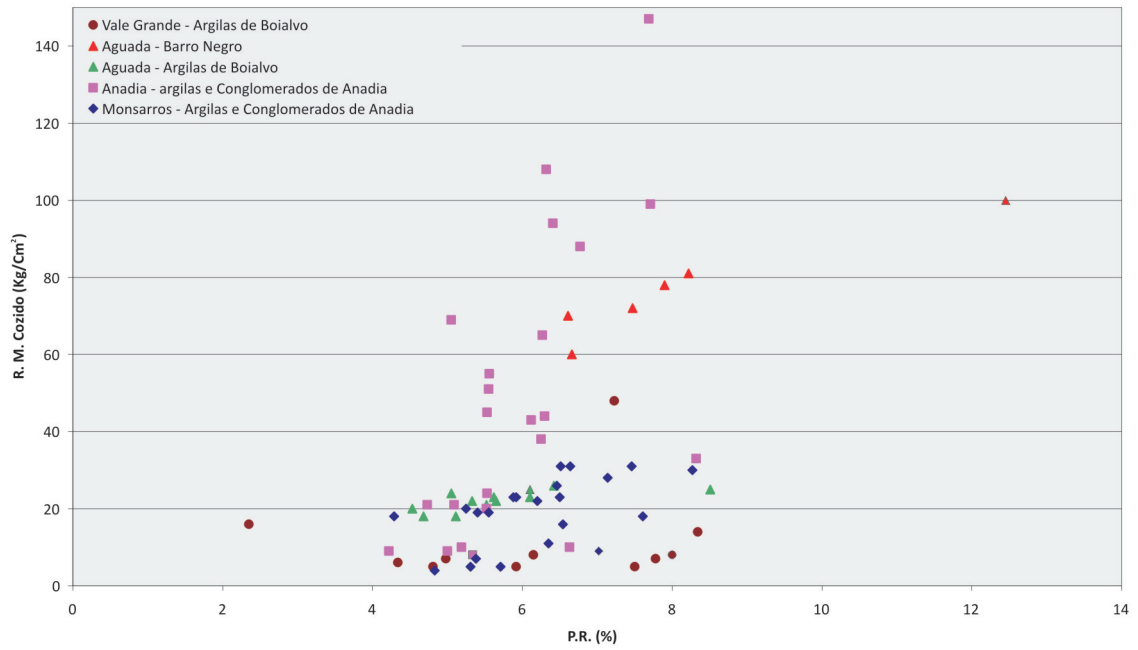


Figura 4.73. Diagrama P.R. versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm<sup>2</sup>).

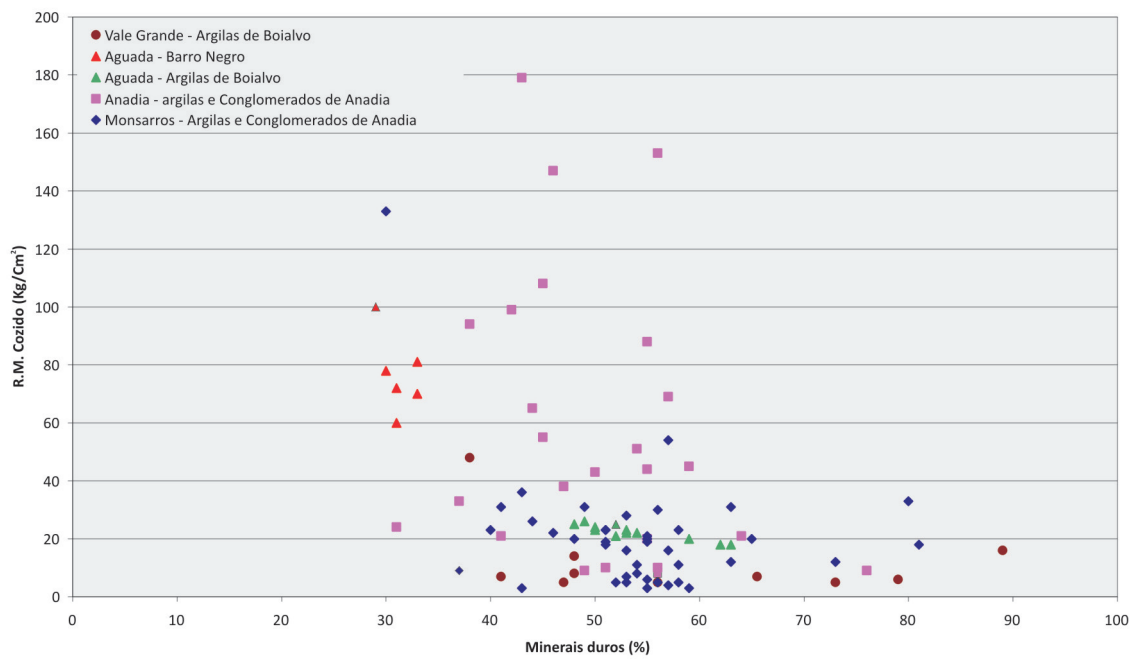


Figura 4.74. Diagrama percentagem de mineraios duros versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm<sup>2</sup>).

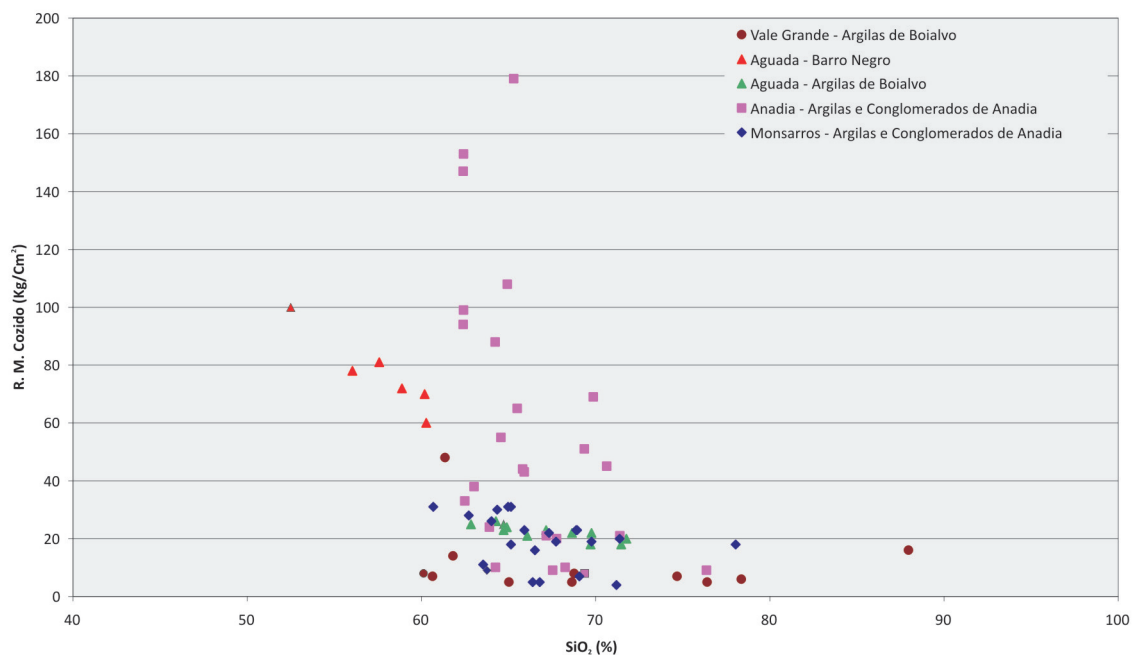


Figura 4.75. Diagrama teor SiO<sub>2</sub> versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm<sup>2</sup>).

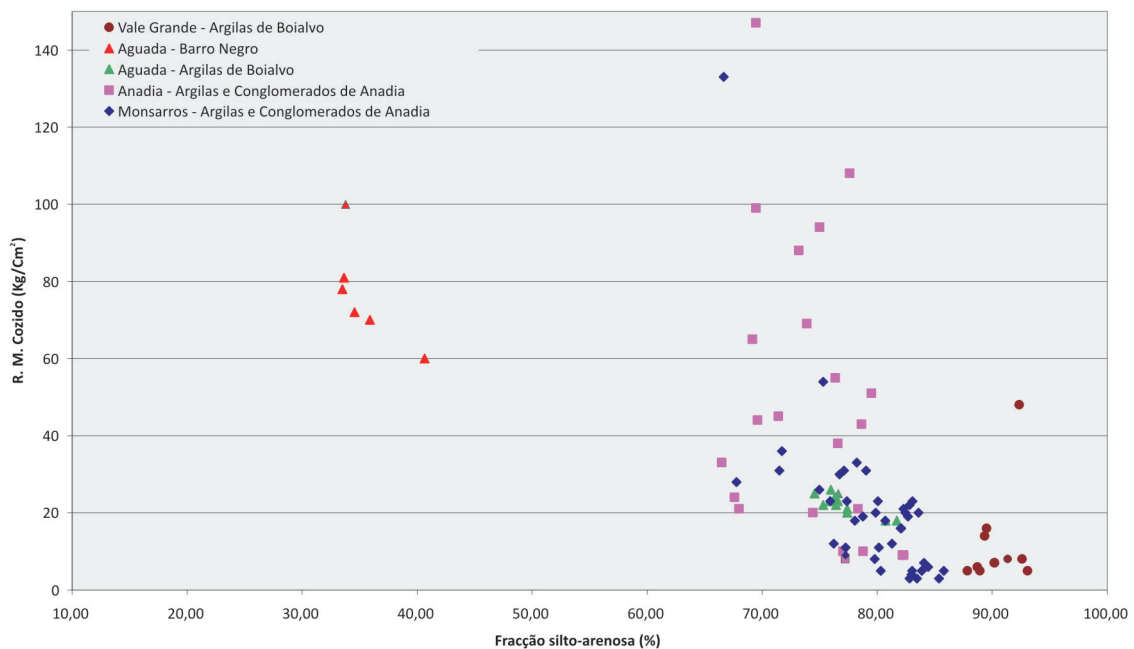


Figura 4.76. Diagrama percentagem da fracção silto-arenosa versus resistência mecânica à flexão em cozido (Kg/cm<sup>2</sup>).

Nos gráficos das figuras 4.74, 4.75 e 4.76 procura-se mostrar o efeito dos minerais “duros”, nas propriedades mecânicas das argilas, após tratamento pelo calor, evidenciado pelas correlações negativas entre as variáveis e que traduzem o carácter penalizador daqueles minerais nas propriedades referidas. Todavia, eles são importantes relativamente a outras propriedades, como é o caso da retracção total.

Da análise dos diferentes gráficos pode inferir-se a semelhança das propriedades mecânicas das argilas da unidade de “Argilas de Boialvo” do jazigo de Aguada com as argilas da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”.



## Caracterização Química (elementos maiores e menores) e Terras Raras

A composição química dos sedimentos é o resultado de um conjunto de factores que, em conjunto, determinam as suas características finais. Os mais importantes são, entre outros, a composição da área-fonte, a intensidade de alteração, a calibração sedimentar e finalmente a diagénese (Piper, 1974; McLennan, 1989).

Um dos processos que controla a composição química final dos sedimentos terrigenos é a composição da rocha original ou a proveniência. De facto uma rocha sedimentar pode resultar de uma mistura de diversos tipos de rocha como ígneas ou metamórficas (da crosta superior) ou relacionados com arcos vulcânicos e e mesmo rochas sedimentares recicladas. Uma forma de realizar o estudo dos processos sedimentares é por comparação com valores normalmente aceites para a composição média de argilitos que constituem o tipo de sedimentos mais abundante na superfície terrestre (> 70 % da massa sedimentar (Garrels e Mackenzie, 1971; Trindade, 2007).

Para uma comparação muitos autores utilizam o NASC (North American Shale Composite), no entanto, neste trabalho, foi utilizado o PAAS (Post-Archaean Australian Shale).

### 5.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Na tabela 5.1 apresentam-se os resultados obtidos para os elementos maiores, menores e terras raras de amostras seleccionadas de cada área de estudo.

Nos gráficos das figuras 5.1, 5.2 e 5.3, estão apresentadas as concentrações médias, máximas e mínimas de cada elemento analisado para cada área de estudo (Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros). Esta forma de apresentação permite, de um modo rápido, fazer a comparação entre a composição química das argilas das diferentes áreas em estudo e, ainda, a sua comparação com o PAAS.

Relativamente aos elementos maiores, verificamos que a composição mineralógica determinada mostra teores em  $\text{SiO}_2$  elevados, explicados pelo conteúdo essencialmente quartzoso das amostras. Comparativamente com o PAAS, as amostras de Vale Grande, Aguada - Unidade "Argilas de Boialvo", Anadia e Monsarros apresentam teores em  $\text{SiO}_2$  superiores. Por outro lado, os teores das amostras da unidade "Barro Negro" de Aguada são inferiores ao do PAAS.

Em termos de teores em  $\text{SiO}_2$ , as argilas das diferentes áreas são muito semelhantes, embora as amostras das argilas de Monsarros apresentem teores ligeiramente superiores.

As argilas de Aguada - unidade "Barro Negro" contém teores em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais elevados do que as amostras das restantes áreas e do PAAS. O conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das restantes áreas é muito semelhante ao teor do PAAS.

No que respeita ao conteúdo em Fe (total), as amostras das diferentes áreas apresentam uma

	Anadia Argilas e Conglomerados de Anadia			Aguada Barro Negro		
	M	Min	Max	M	Min	Max
SiO <sub>2</sub>	64.12	62.4	65.9	57.57	52.5	60.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.52	17.6	21.6	26.24	25	28.22
Fe total	4.39	1.9	7	1.81	1.27	2.57
MnO	0.02	0	0	0	0	0
CaO	0.06	0	0.1	0.09	0.04	0.21
MgO	0.54	0.4	0.9	0.53	0.43	0.66
Na <sub>2</sub> O	0.36	0.2	1	0	0	0
K <sub>2</sub> O	2.85	2.5	3.3	3.63	3.08	4.16
TiO <sub>2</sub>	0.97	0.9	1.1	0.86	0.56	1.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0	0.1	0.01	0.04	0.04
P.R.	7.01	6.1	8.3	8.22	6.61	12.45
Rb	135.7	113.1	175	57.2	54.8	59.7
Sr	39.3	25.9	69.1	19.4	16.7	22.2
Cs	9.7	5.6	18	8.1	6.4	9.9
Ba	460	379.7	534	250.6	189.2	312
Th	10	7.6	15.6	2.9	2.8	3.1
U	3.8	3.1	5.8	2	1.7	2.3
Zr	238	229	251	205		205
Y	17.3	10	26.5	7.2	5.6	8.7
Nb	10.1	2.8	19.7	11	7.7	14.2
Cr	108	100.2	114.2			
Co	6.8	1.2	19.6	4.2	4.2	4.2
Ni	32.1	23.4	45	26.7	23.8	29.7
Cu	45.9	29.5	64.2	40.6	29	52.2
Sc	15	13.9	16	5.9	4.4	7.5
V	127.4	121.7	138.1			
Be	2.1	1.3	3.2	1.6	1.6	1.6
Mn	18.5	14.5	24.9			
Zn	41.5	22.7	59.5	22.3	20.8	23.8
Ga	21	16.8	27.9	14	11.3	16.8
Ge	2.7	1.9	3.9	1.6	1.5	1.7
As	20.1	5	44	12.9	16.9	8.9
Mo	1.3	0.8	2.8	0.6	0.6	0.5
Cd	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	<0.2
Tl	0.6	0.6	0.7			
Pb	19.2	11.2	30.5	16.4	19.6	13.3
La	29.8	19.7	41.2	12.8	12.2	13.5
Ce	66.2	39.9	109.6	26.3	27	25.6
Pr	8	5	11	3.5	3.5	3.5
Nd	29.3	18.8	38	12.7	12.8	12.6
Sm	5.7	3.3	8.1	2.8	2.9	2.7
Eu	1.1	0.6	1.5	0.5	0.5	0.5
Gd	4	2	6.3	2	1.9	2
Tb	0.5	0.3	0.9	0.3	0.3	0.3
Dy	3.1	1.6	4.9	1.6	1.4	1.9
Ho	0.6	0.3	0.9	0.3	0.3	0.4
Er	1.8	1.1	2.5	0.9	0.8	1.1
Tm	0.3	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2
Yb	2.1	1.4	2.7	1.1	1	1.3
Lu	0.3	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
STR	153	94.6	227.9	65.3	64.7	65.8
SLa-Nd	133.3	83.5	199.7	55.3	55.2	55.4
SSm-Ho	15.2	8.2	22.5	7.2	7	7.4
SEr-Lu	4.5	2.9	5.9	2.7	2.3	3.1
(La/Yb) <sub>N</sub>	9.7	7.2	11.4	7.7	7.2	8.3
(La/Sm) <sub>N</sub>	3.3	3	3.7	2.9	2.7	3.2
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	1.5	1.2	2.1	1.4	1.3	1.6
Eu/Eu*	0.7	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6

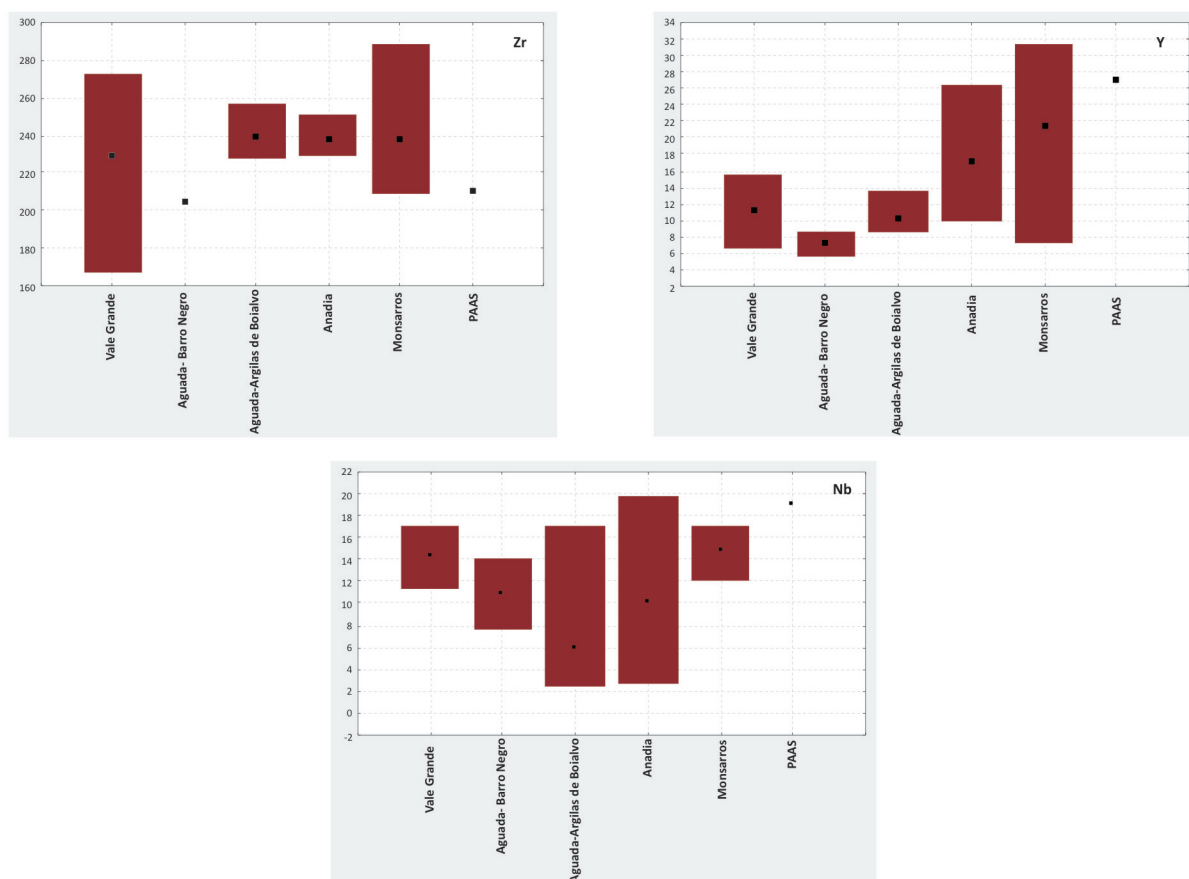
Tabela 5.1. Resultados médios obtidos elementos maiores (%), elementos menores (ppm) e terras raras das argilas de Vale Grande, Aguada e Anadia e Monsarros. (Cont. pag seguinte)>>

Aguada Argilas de Boialvo			Monsarros Argilas e Conglomerados de Anadia			Vale Grande Argilas de Boialvo			PAAS
M	Min	Max	M	Min	Max	M	Min	Max	
67.2	64.3	76.1	65.7	60.7	71.2	61.8	60.1	65	62.80
19.3	14.8	21.94	19.2	15.5	22.9	21.6	19.3	23.2	12.95
2.7	0.7	5.91	3.6	1	7.4	4.4	3.3	5.5	7.23
	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11
0.1	0	0.07	0.1	0	0.4	0.1	0	0.1	2.20
0.4	0.3	0.44	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.4	1.30
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	1.20
2.9	2.3	3.27	3	2.6	3.3	2.4	1.8	3	3.70
1	0.9	1.19	1	0.9	1.2	0.9	0.7	1.2	0.53
0	0	0.04	0.1	0	0.1	0.1	0	0.1	0.16
5.5	4.4	6.42	6.6	4.8	8.3	7.8	7.2	8.3	
134.4	102.4	178.8	126.9	54.8	159	91.4	72.8	135.8	160
26.2	19.3	30.2	43.8	24.6	55.8	28.5	12.9	41.1	200
8.5	6.4	10.5	9.2	5.8	13.4	8.7	7.7	10	15
475.7	415.3	525.7	505.2	356.3	605.5	330.9	204.1	430.1	650
8.3	5.1	10.7	9	3.5	10.6	12.9	8.6	16.3	14.6
3.3	2.3	4.8	3.9	1.8	10.6	3.9	2.5	6	3.1
239.3	228	257	237.9	209	289	229.2	167	272	210
10.4	8.8	13.7	21.4	7.3	31.5	15.8	6.7	15.6	27
6	2.6	17	14.7	12.2	17.1	14.4	11.4	17.1	19
89.4	75.5	101.6	127.5	115	139	121.9	106	122	110
4.4	0.9	9.3	4.3	0.4	9.1	5.2	2.7	7.2	23
22.4	9	31.6	29	14.8	42	28.5	19.5	32	55
25.7	14.1	34.6	47.1	33.8	63.1	33.8	0.5	32.1	50
14.7	12.1	17.5	15.2	7.1	17.3	13	9	19.7	16
124.1	98.4	137.4	146.5	129	168	142.1	130	137	150
1.9	1.5	2.3	2.6	2	3.6	3.3	3.2	5.2	
17	5.5	39.6	11.5	8.9	15	24.5	33	54	
56.7	22.4	126.6	42.6	18.9	108.9	62.4	58.1	82.9	85
20.7	16.7	23.7	21.7	15.8	27.9	23.3	23.5	27.9	
1.8	0.9	2.7	3.5	1.9	6	3.5	2.2	5.7	
12.4	5.2	28	13.9	4.4	28.9	17.9	10.2	47.1	
0.8	0.5	1	0.8	0.5	1.2	1.2	0.5	3.3	
-	0	0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	
0.8	0.6	1	0.8	0.6	0.9	0.7	0.7	0.8	
22.7	15	30.7	16.1	12.8	26	36.3	38.9	73.9	20
23	20	26.2	32.9	13	57.4	29.8	14.2	41.1	38
49.7	44.1	55.8	71.7	24.7	130.3	62.4	25.5	104.2	80
7.1	6.1	7.8	8.4	3.4	15.3	7.7	4.3	10.6	8.8
27.7	24.4	33	30.2	12.3	60.2	27.3	15	39.2	32
5.2	4.3	6.8	5.8	2.5	11	5.2	3.2	7.3	5.6
1	0.8	1.3	1.2	0.4	2.4	1	0.5	1.4	1.1
3.2	2.4	4.4	4.6	1.7	8	3.9	2.2	5.2	4.7
0.4	0.3	0.5	0.7	0.3	1.1	0.6	0.3	0.7	0.8
2.2	1.5	2.9	4	1.5	5.6	3.2	1.8	3.7	4.4
0.4	0.3	0.6	0.8	0.3	1.1	0.6	0.3	0.6	1
1.3	1	1.7	2.4	0.9	3.2	1.8	0.9	1.8	2.9
0.2	0.2	0.3	0.4	0.1	0.5	0.3	0.1	0.3	0.4
1.6	1.3	1.9	2.5	1.1	3.1	1.9	1	1.8	2.8
0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0.5	0.3	0.2	0.3	0.4
123.2	107.8	140.6	165.9	62.6	299.7	145.8	70.8	218.1	182.9
107.4	95.6	120.2	143.1	53.4	263.2	127.2	59.1	195.2	158.8
11.9	9.3	15.9	16.3	6.4	28.1	13.8	8.2	18.3	17.6
3.9	2.9	4.8	6.5	2.7	8.4	4.8	2.5	4.7	6.5
9.6	7.1	11	8.8	6.2	12.3	11.1	7.8	22.1	
2.9	2.2	3.3	3.6	3.2	4.2	3.8	2.7	6	
1.6	1.4	1.9	1.5	1.2	2.1	1.7	1.6	2.4	
0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.6	0.8	

>>Tabela 5.1. Cont.



**Figura 5.1.** Diagramas de variação de elementos maiores para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.



**Figura 5.2.** Diagramas de variação de elementos traço (HFE) para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.

concentração consideravelmente mais baixa que a do PAAS. Quando comparamos os teores das amostras das diferentes áreas, verificamos que os das amostras da área de Aguada - Unidade “Barro Negro” apresentam os valores mais baixos.

Os teores em MgO das amostras de todas as áreas são muito baixos relativamente ao teor do PAAS. Este facto é explicado pelo fraco conteúdo em minerais argilosos, do tipo montmorilonite ou seus interstratificados. As amostras de Vale Grande são as que apresentam uma concentração mais baixa de MgO.

O  $K_2O$  apresenta concentrações mais elevadas nas amostras das argilas de Aguada - Unidade “Barro Negro”, explicado pelo seu conteúdo essencialmente ilítico. O teor médio obtido para as argilas daquela unidade é muito semelhante ao do PAAS. No que respeita às outras áreas verificamos que o seu conteúdo médio é francamente inferior ao obtido para o PAAS, sendo as argilas

de Vale Grande as que apresentam concentrações mais baixas.

O conteúdo em  $TiO_2$  é ligeiramente superior nas amostras de Monsarros, que apresentam teor médio muito próximo do do PAAS. Comparativamente com as argilas de outras áreas, os teores médios são nestas ligeiramente inferiores, mas com concentrações muito próximas.

Relativamente aos teores dos elementos HFS (*High field strength*), pequenos catiões altamente carregados (figura 5.2), quando comparadas com os do PAAS as argilas estudadas apresentam valores mais elevados em Zr, com a excepção das argilas de Aguada - Unidade “Barro Negro”. As argilas de Monsarros, Anadia e Aguada - unidade “Argilas de Boialvo” apresentam concentrações médias muito semelhantes. Por outro lado, as argilas estudadas apresentam em média teores mais baixos em Y e Nb. No que respeita ao primeiro elemento, verifica-se que as argilas de Monsarros apresentam as concentrações médias

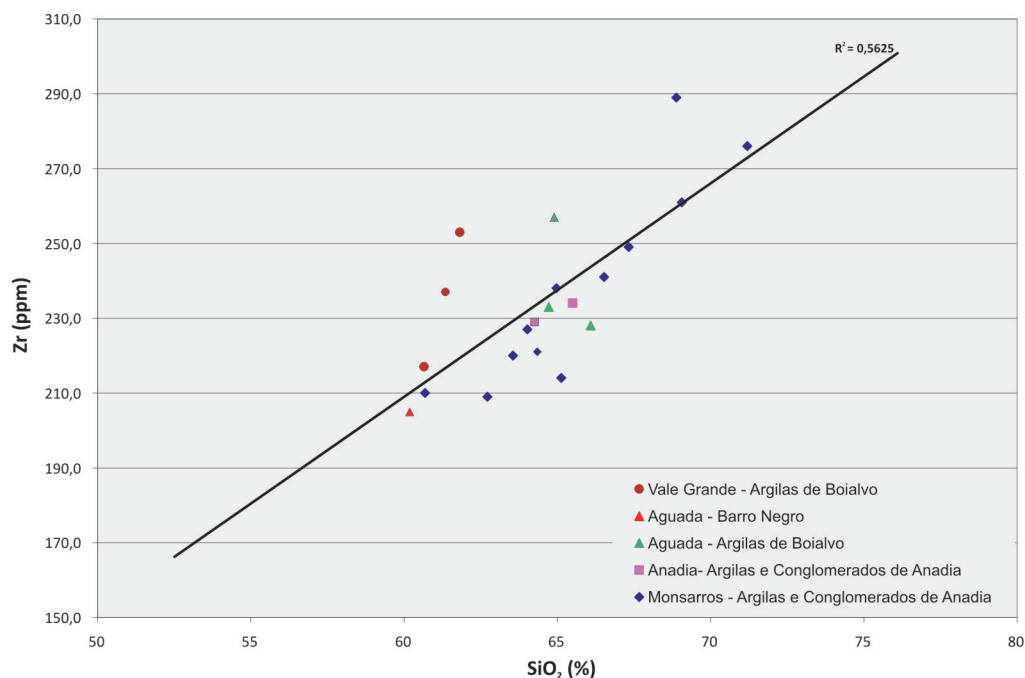


Figura 5.3. Diagrama teor em SiO<sub>2</sub> (%) versus Zr (ppm).

mais elevadas e as argilas de Aguada Unidade “Barro Negro” as mais baixas. O Nb apresenta-se também mais enriquecido nas argilas de Monsarros e mostra teores mais baixos nas argilas de Aguada.

A forte correlação positiva entre SiO<sub>2</sub> e Zr (figura 5.3) pode indicar que os teores de Zr são explicados pela presença de zircão. As correlações positivas TiO<sub>2</sub> e Nb (figura 5.4) e Y e Nb (figura 5.5) sugerem que os valores de Nb e Y podem, em parte, ser explicados pela presença de óxidos de Ti.

No que respeita ao teor em LILE (*Large Ion Lithophile Elements*) (figura 5.6) comparativamente com o PAAS verifica-se que as argilas estudadas apresentam menor concentração. O teor em Rb é mais elevado no jazigo de Anadia e mais baixo na unidade “Barro Negro” de Aguada. A unidade de “Argilas de Boialvo” de Aguada apresenta teores muito semelhantes aos das argilas de Anadia e Monsarros. Seguem-se as argilas do jazigo de Monsarros e, por último, as de Vale Grande.

No que respeita ao Sr, as argilas do jazigo de Monsarros apresenta, em média, teores mais elevados; seguem-se as do jazigo de Anadia

com teores ligeiramente inferiores, mas dentro da mesma gama. Quanto ao jazigo de Aguada, apresentam, em média, os teores mais baixos, sendo as da unidade de “Barro Negro” aquelas que apresentam valores mais deprimidos. As argilas do jazigo de Vale Grande apresentam teores intermédios.

Já no que diz respeito aos teores de Cs, as argilas do jazigo de Anadia, juntamente com as de Monsarros apresentam os teores mais elevados, enquanto que as do jazigo de Aguada contém, uma vez mais, os valores mais baixos.

Por último, o Ba revela em média concentrações mais elevadas nas argilas do jazigo de Monsarros (505,2 ppm) e mais baixas nas do jazigo de Aguada. De referir que a unidade “Barro Negro” é a que apresenta teores mais baixos. As argilas dos jazigos de Anadia e Vale Grande apresentam teores intermédios, tendo as argilas do primeiro grupo teores da mesma gama dos do jazigo de Monsarros.

De um modo geral, verifica-se uma diminuição da concentração dos elementos LILE de Sul para Norte, ou seja de Monsarros para Anadia e Aguada. Em Vale Grande, mais a norte, os teores

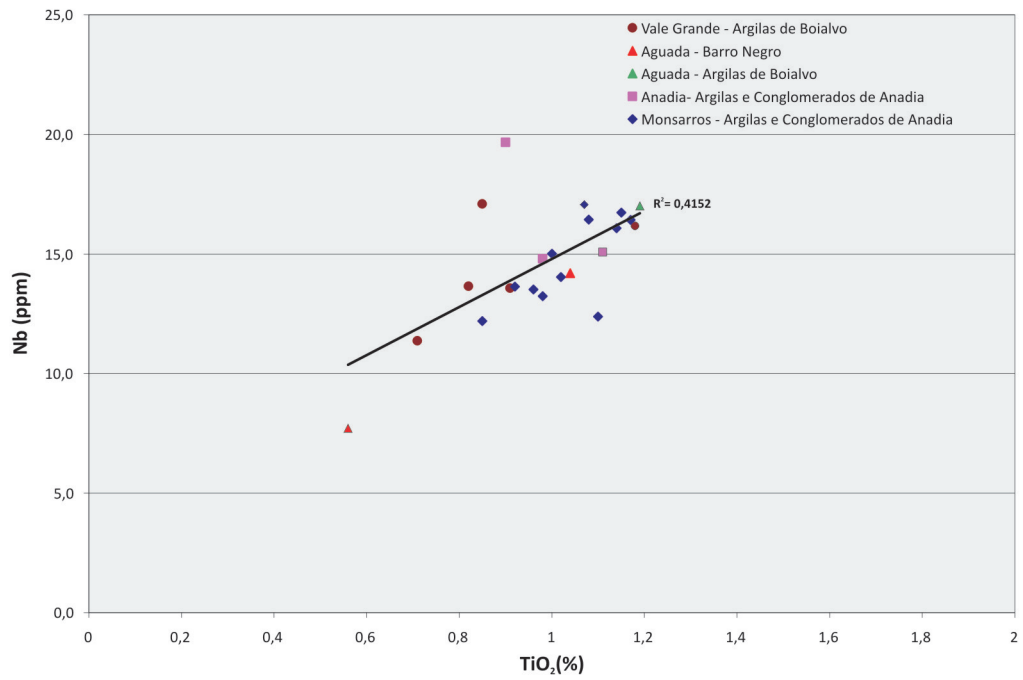


Figura 5.4. Diagrama teor em  $TiO_2$  (%) versus Nd (ppm).

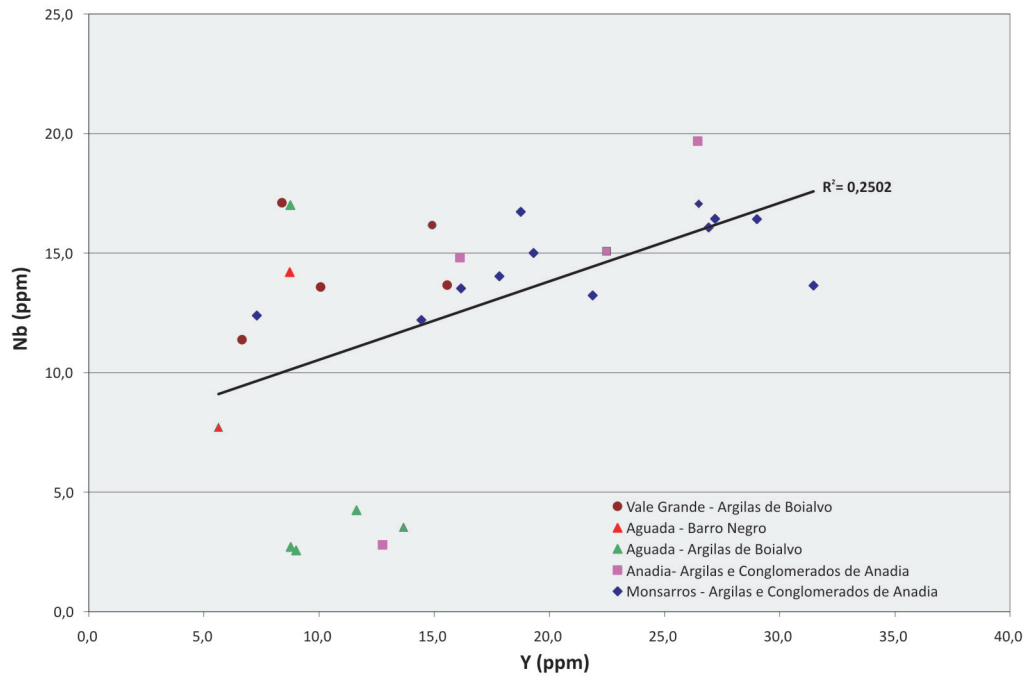
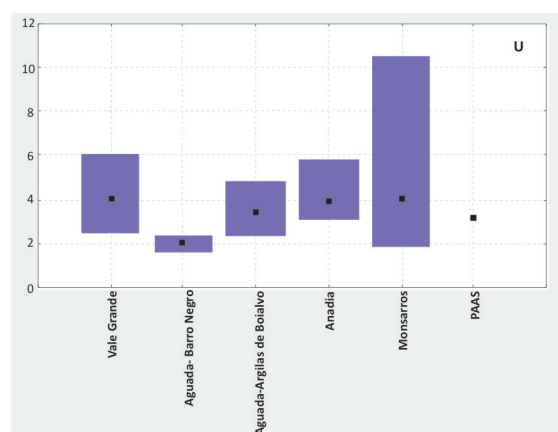
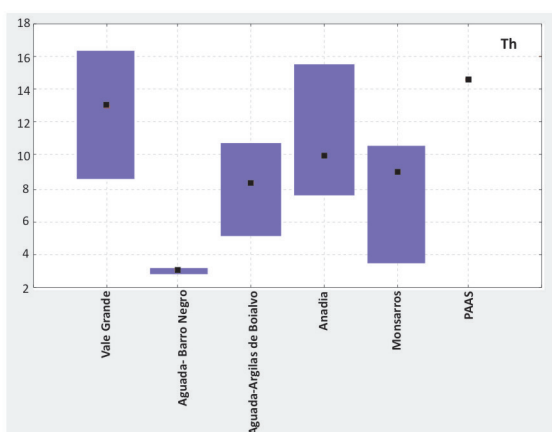
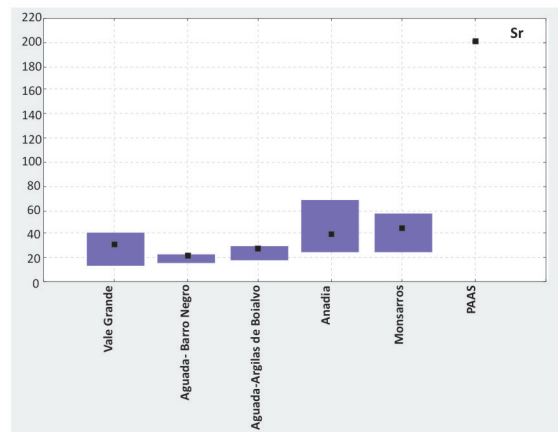
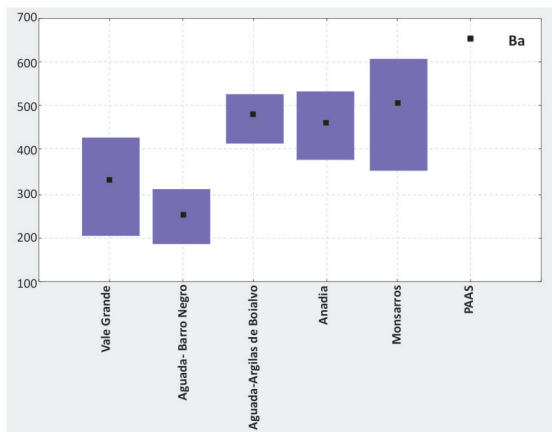
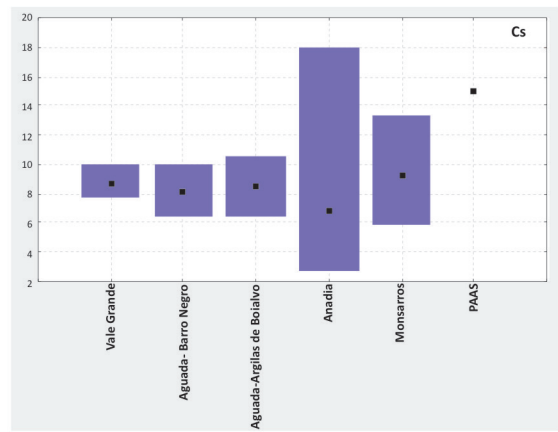
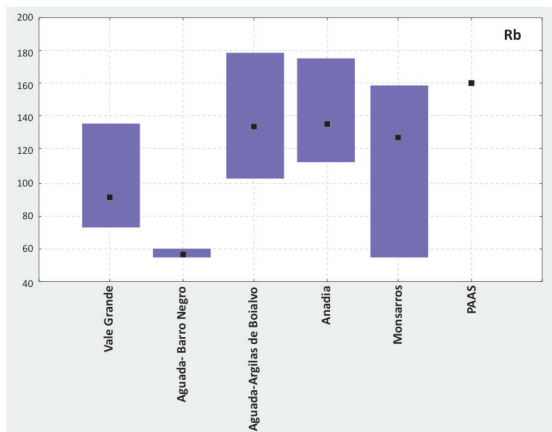


Figura 5.5. Diagrama teor em Y (ppm) versus Nd (ppm).



**Figura 5.6.** Diagramas de variação de elementos traço (LILE) para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.

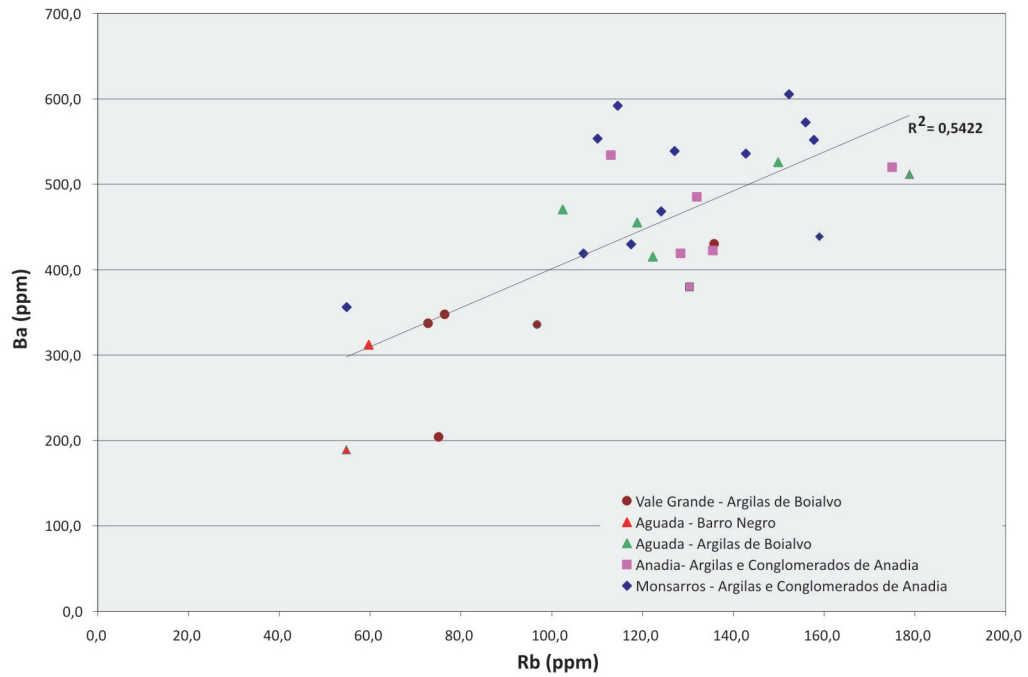


Figura 5.7. Diagrama teor em Rb (ppm) versus Ba (ppm).

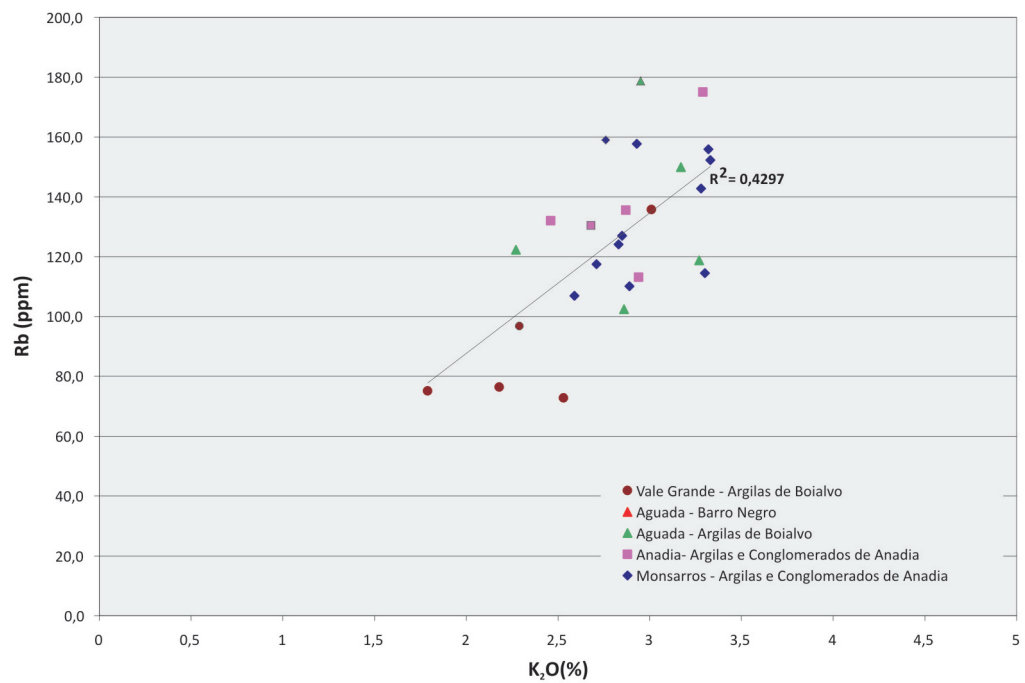


Figura 5.8. Diagrama teor em K<sub>2</sub>O (%) versus Rb (ppm).

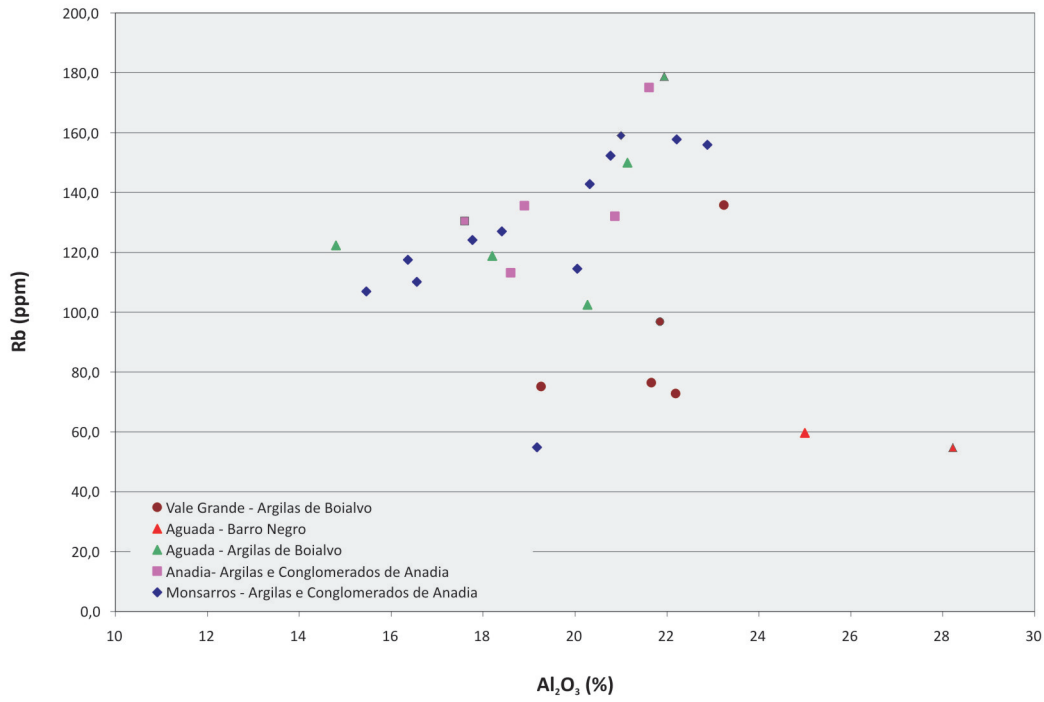


Figura 5.9. Diagrama teor de  $Al_2O_3$  (%) versus Rb (ppm).

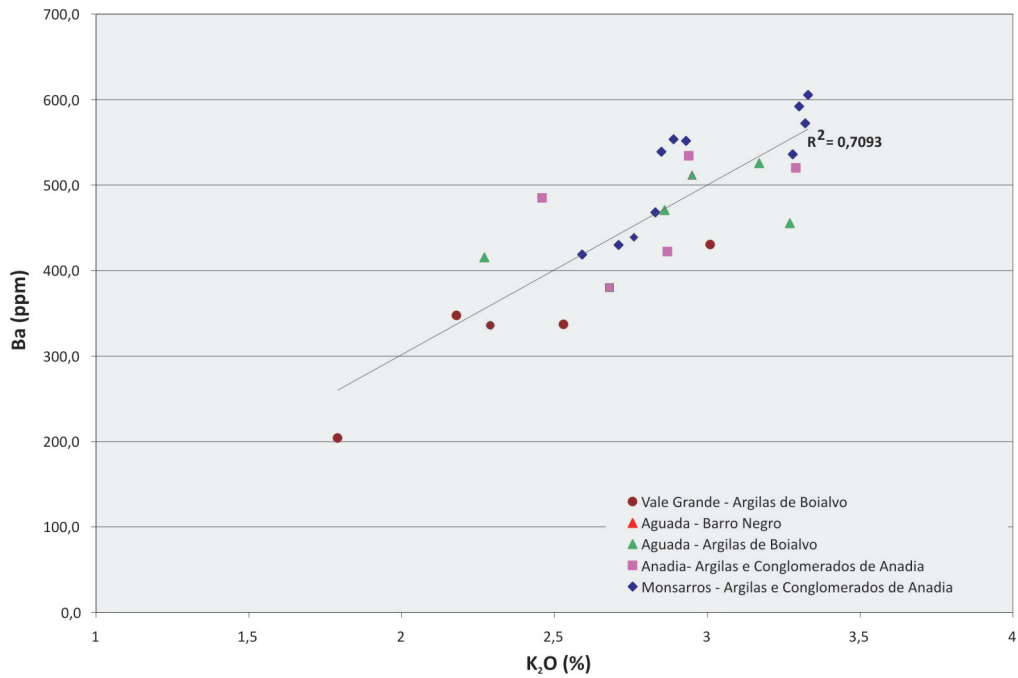


Figura 5.10. Diagrama teor de  $K_2O$  (%) versus Ba (ppm).

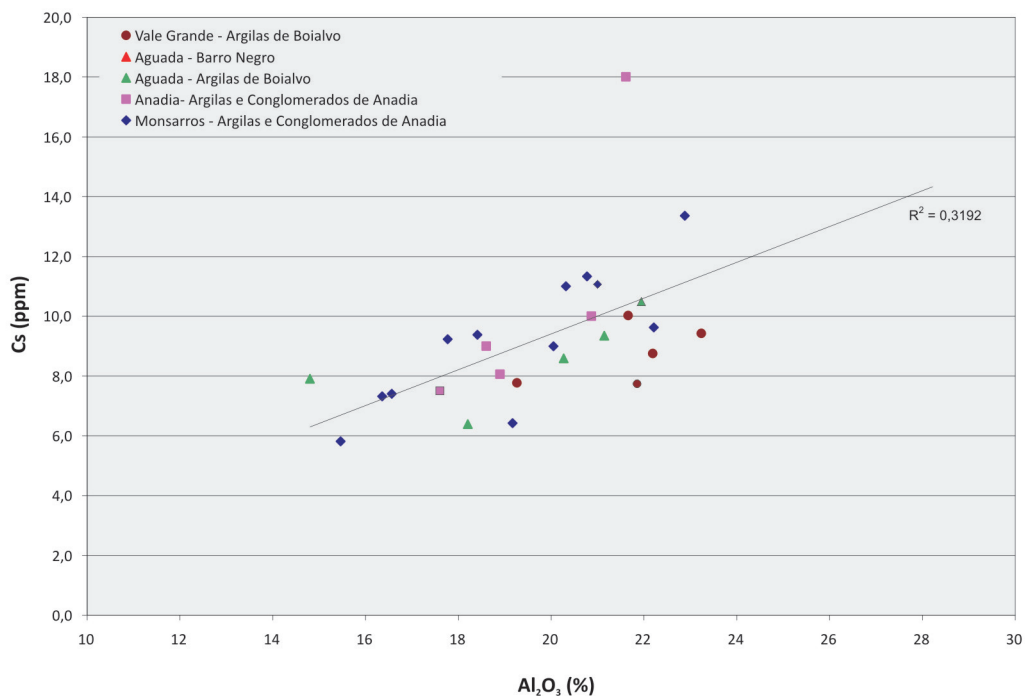


Figura 5.11. Diagrama teor em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) versus Cs (ppm).

são intermédios entre Aguada e Anadia.

A correlação positiva entre o Rb e Ba (figura 5.7) indica que estes elementos apresentam o mesmo comportamento geoquímico. Estes elementos apresentam também uma forte correlação positiva com o K<sub>2</sub>O (figuras 5.8 e 5.10). Estas correlações sugerem que a distribuição destes elementos está fortemente controlada pelas ilites e feldspatos.

Também a correlação positiva Rb - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 5.9) com valores de R<sup>2</sup> = 0,5008, R<sup>2</sup> = 0,3411, R<sup>2</sup> = 0,4152 respectivamente para Anadia, Aguada e Monsarros vem corroborar aquela hipótese.

A correlação positiva Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 5.11) sugere que as ilites incorporam Cs na sua estrutura.

Já no que respeita aos elementos traço de transição, quando comparados com o PAAS (figura 5.12) verificamos que os valores médios obtidos nas argilas das diferentes áreas são, na sua maioria, sempre inferiores, com excepção do teor de Cr que nas argilas de Monsarros é ligeiramente

superior.

Quando comparamos as diferentes áreas, verificamos que, em média, as argilas da área de Monsarros apresentam os valores mais elevados para a maioria dos elementos. Por outro lado, as argilas da unidade de “Barro Negro” são as que apresentam os valores mais baixos ou estão mesmo abaixo do limite de detecção, com excepção dos elementos Cu e Ni.

As correlações positivas Ni-Cu, Co-Cu (figuras 5.13 e 5.14) significam que apresentam o mesmo comportamento geoquímico.

A forte correlação Cu - P.R. (figura 5.15) pode indicar que estes se encontra predominantemente associado aos minerais argilosos.

Já no que respeita às Terras Raras (figura 5.16), verificamos uma variação ampla nas amostras de Monsarros.

Quando comparadas com o PAAS, as amostras estudadas apresentam, em geral, valores médios inferiores ou muito próximos, como é o caso do Pr, Nd e Eu. Por outro lado, verificamos que as argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada são

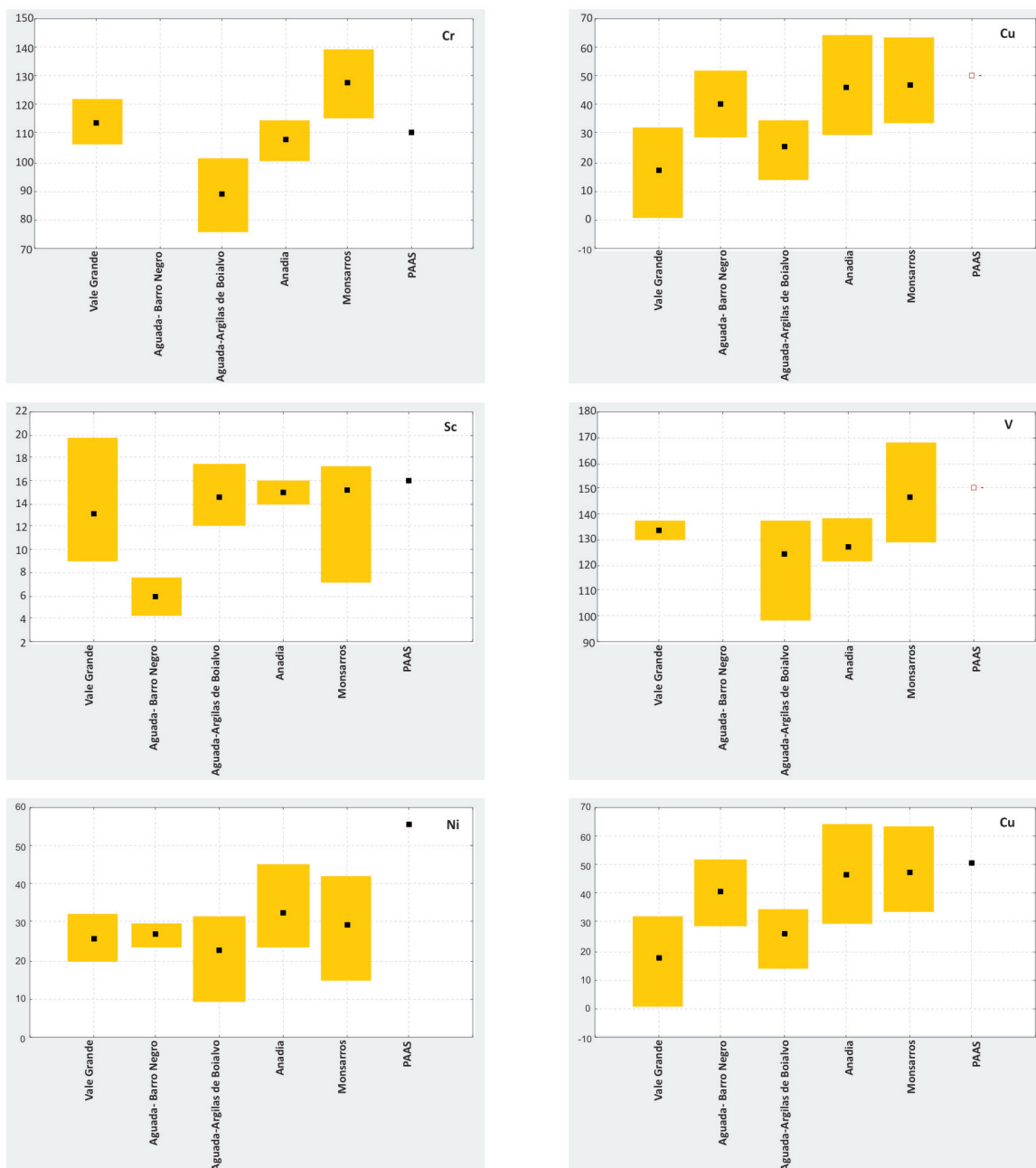


Figura 5.12. Diagramas de variação de elementos transição para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS.

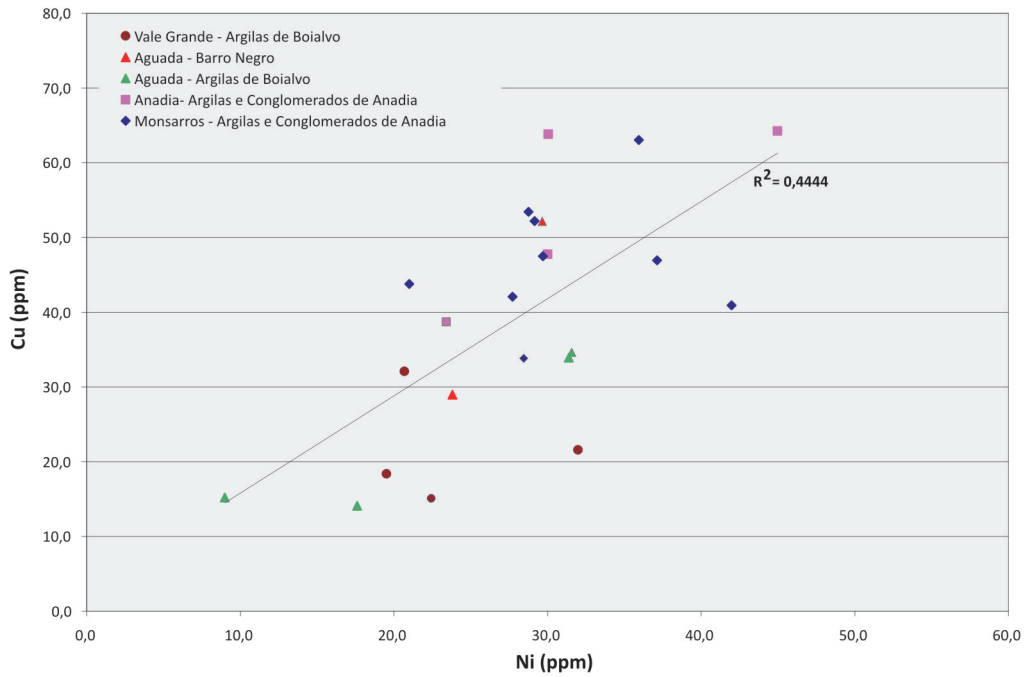


Figura 5.13. Diagrama teor em Ni (ppm) versus Cu (ppm).

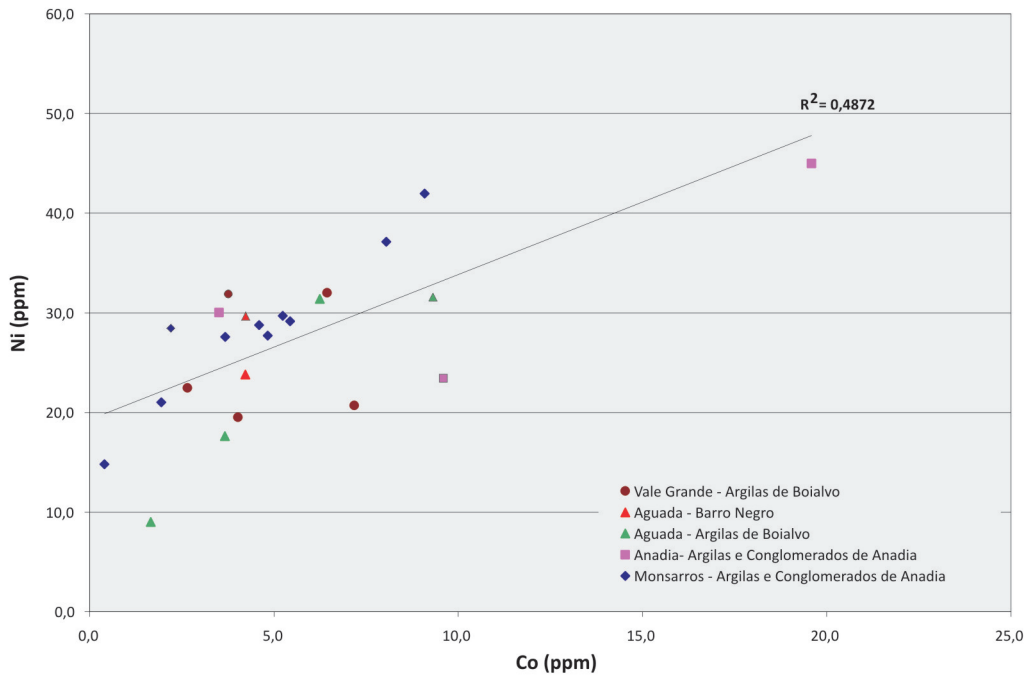


Figura 5.14. Diagrama teor em Co (ppm) versus Ni (ppm).

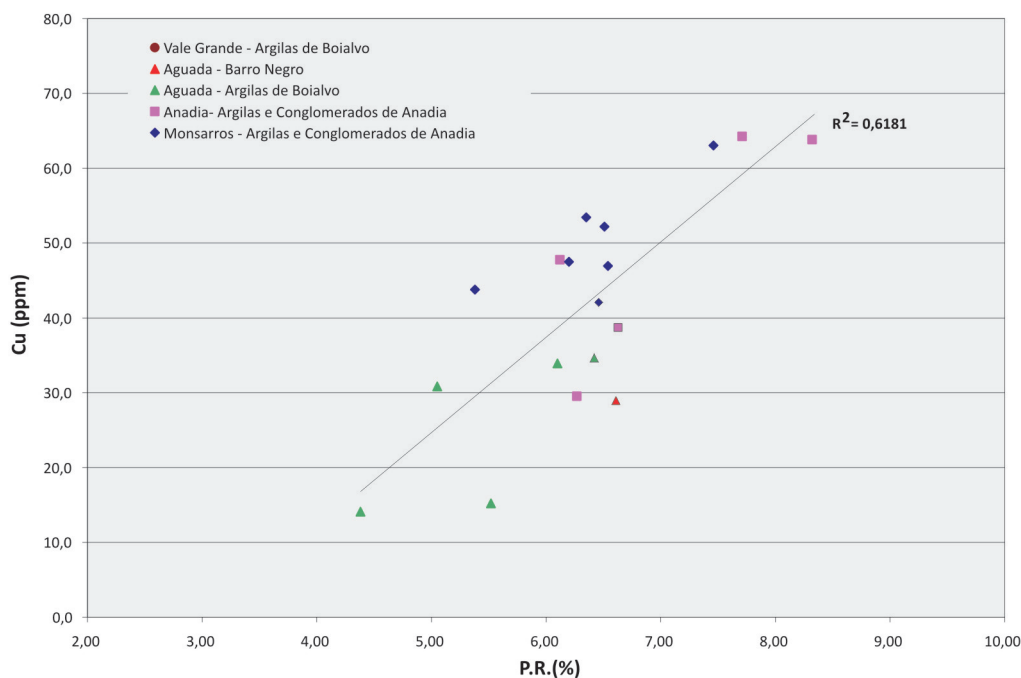


Figura 5.15. Diagrama P.R. versus Cu.

as que apresentam valores médios mais baixos para todos os elementos analisados. Este facto pode ser explicado pelo carácter essencialmente argiloso destas argilas, ou seja, com baixa concentração de minerais como o zircão e monazite e outros que ocorrem em calibres mais grosseiros.

Relativamente ao total de Terras Raras, quando comparamos os diferentes jazigos verifica-se que as argilas do jazigo de Monsarros apresentam em média uma concentração mais elevada ( $\Sigma\text{REE} = 165,91$ ), enquanto que as amostras das argilas do jazigo de Aguada apresentam o conteúdo mais baixo ( $\Sigma\text{REE} = 123,19$ ,  $\Sigma\text{REE} = 65,16$  respectivamente nível de “Argilas de Boialvo” e “Barro Negro” de Aguada). Em termos de maior concentração, seguem-se as argilas de Anadia  $\Sigma\text{REE} = 153,04$  e, por último, Vale Grande  $\Sigma\text{REE} = 137,02$ .

Relativamente às Terras Raras Leves, verifica-se, como seria de esperar, que as argilas do jazigo de Monsarros apresentam as concentrações mais elevadas em Terras Raras Leves ( $\Sigma\text{LREE} = 143,09$  e o jazigo de Aguada as mais baixas ( $\Sigma\text{LREE} = 107,43$  e  $\Sigma\text{LREE} = 55,34$ , respecti-

vamente para a unidade “Argilas de Boialvo” e “Barro Negro” de Aguada). Os jazigos de Anadia e Aguada - Unidade “Argilas de Boialvo” apresentam valores intermédios.

No que diz respeito à concentração de Terras Raras Pesadas ( $\Sigma\text{HREE}$ ), o jazigo de Monsarros apresenta, em média, os valores mais elevados ( $\Sigma\text{HREE} = 6,49$ ) e o de “Barro Negro” de Aguada apresenta as concentrações mais baixas ( $\Sigma\text{HREE} = 2,72$ ). Seguem-se ao jazigo de Monsarros, o jazigo de Anadia ( $\Sigma\text{HREE} = 4,53$ ) e o de Vale Grande ( $\Sigma\text{HREE} = 3,59$ ).

Os valores de Terras Raras foram normalizados ao condrito e ao PAAS. No gráfico da figura 5.17, apresentam-se os padrões de Terras Raras das diferentes áreas normalizadas ao condrito e ao PAAS.

As argilas da unidade “Argilas de Boialvo” de Vale Grande apresentam um perfil muito semelhante ao da crosta continental superior. O perfil mostra um enriquecimento de Terras Raras Leves relativamente às pesadas, como mostra o valor de  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  compreendidos entre 7,2 e 11,4; verifica-se uma anomalia negativa no

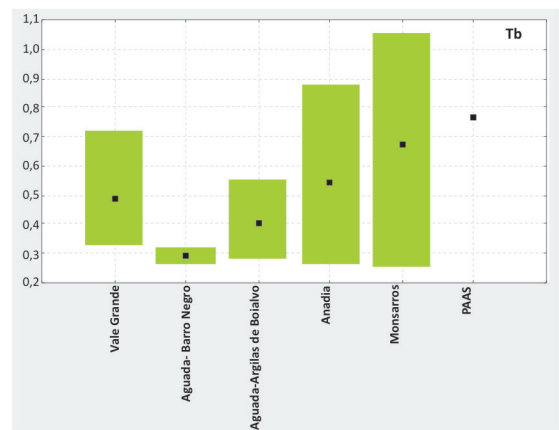
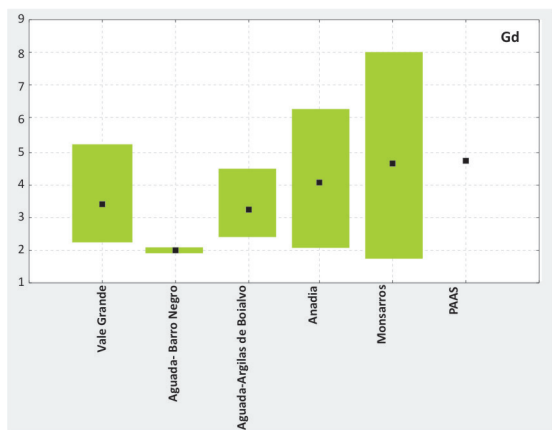
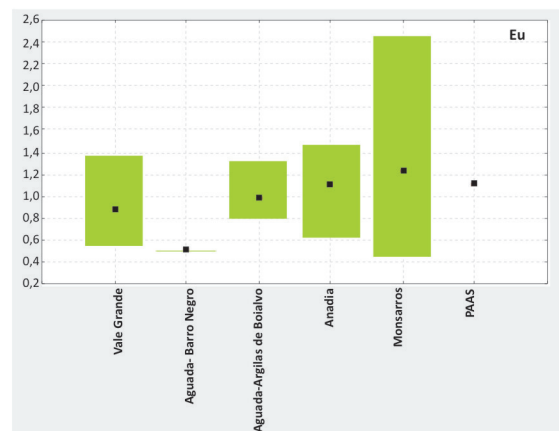
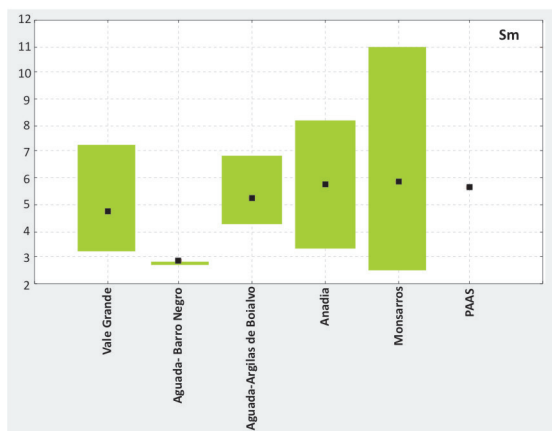
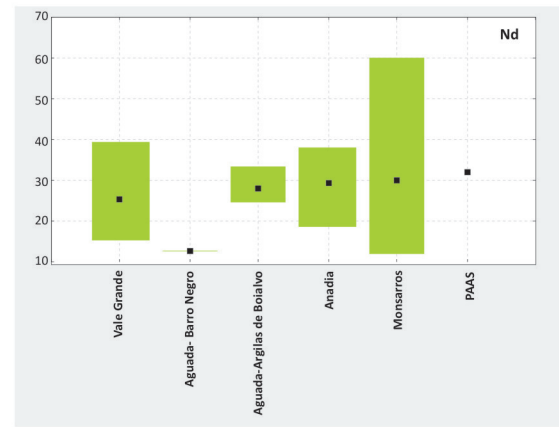
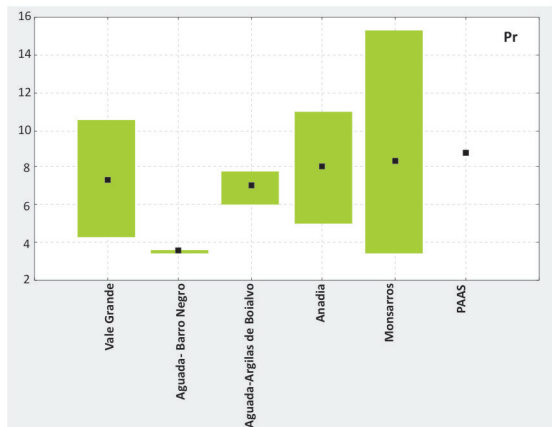
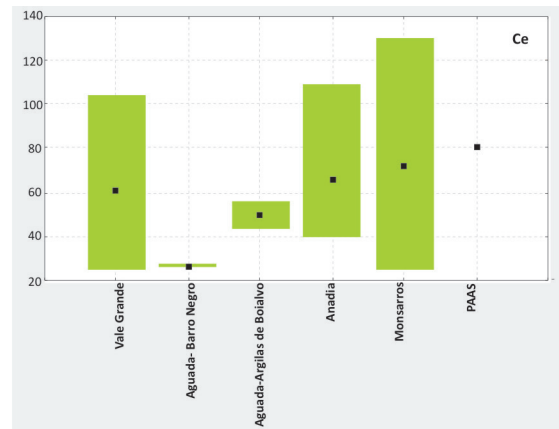
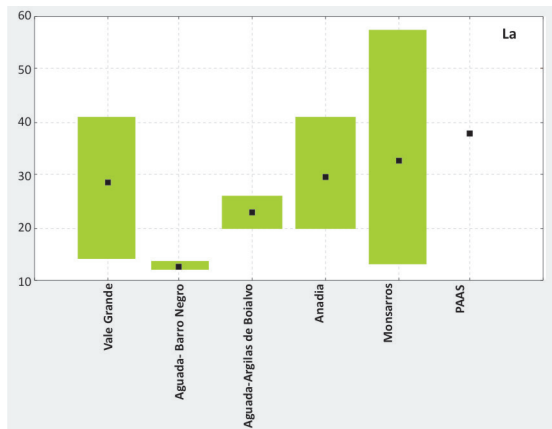


Figura 5.16. Diagramas de variação das Terras Raras para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS

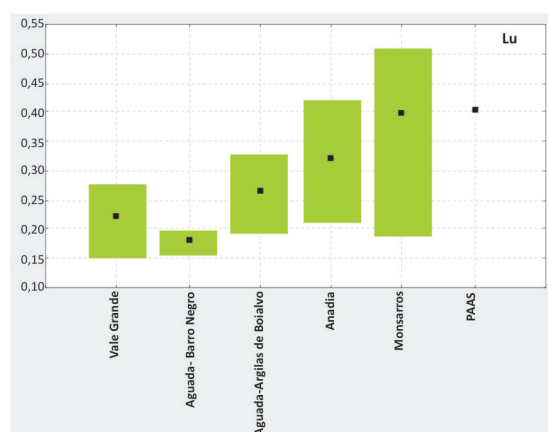
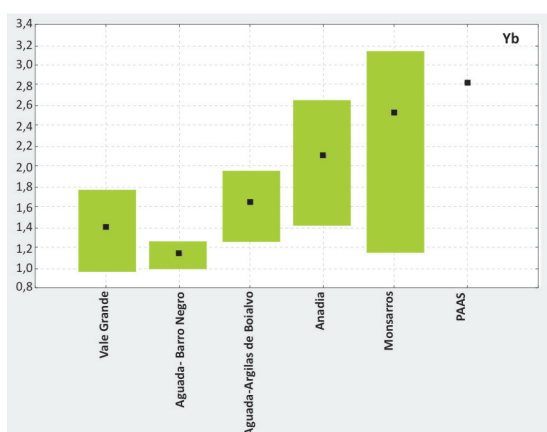
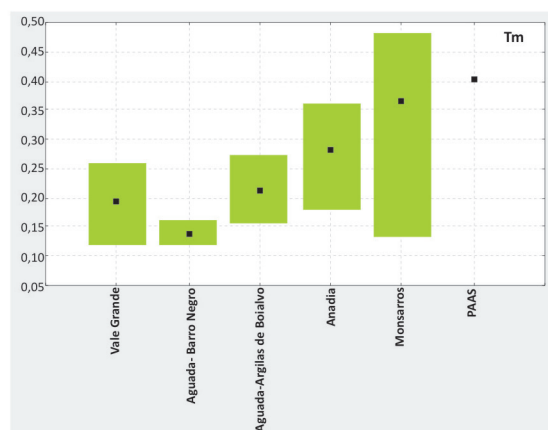
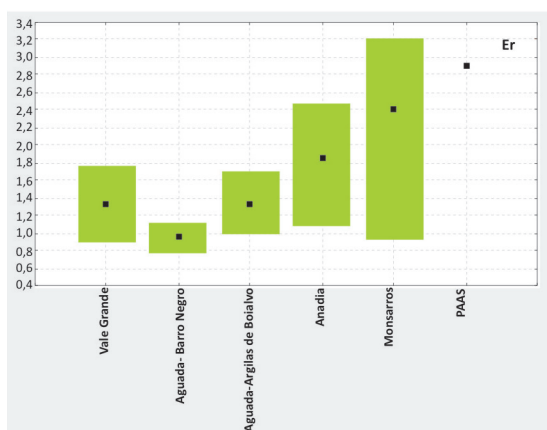
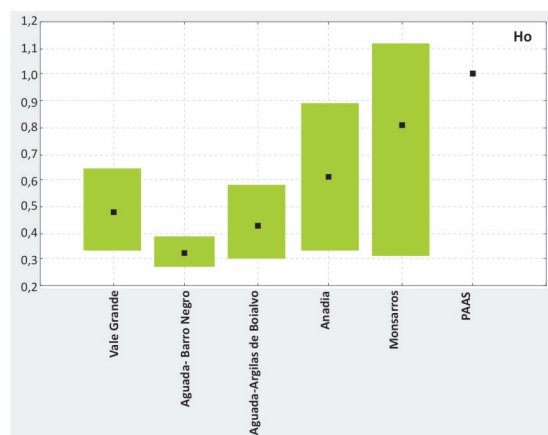
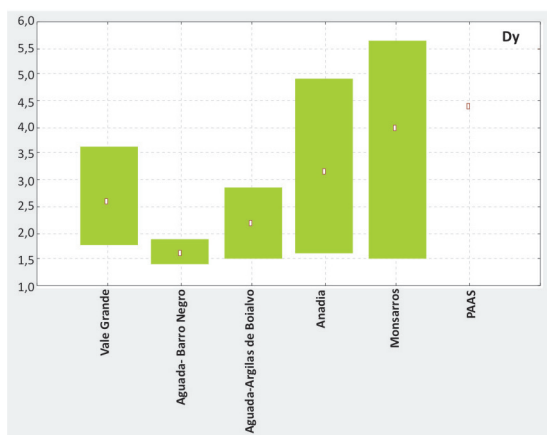


Figura 5.16. Cont. Diagramas de variação das Terras Raras para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e, ainda, para o PAAS .

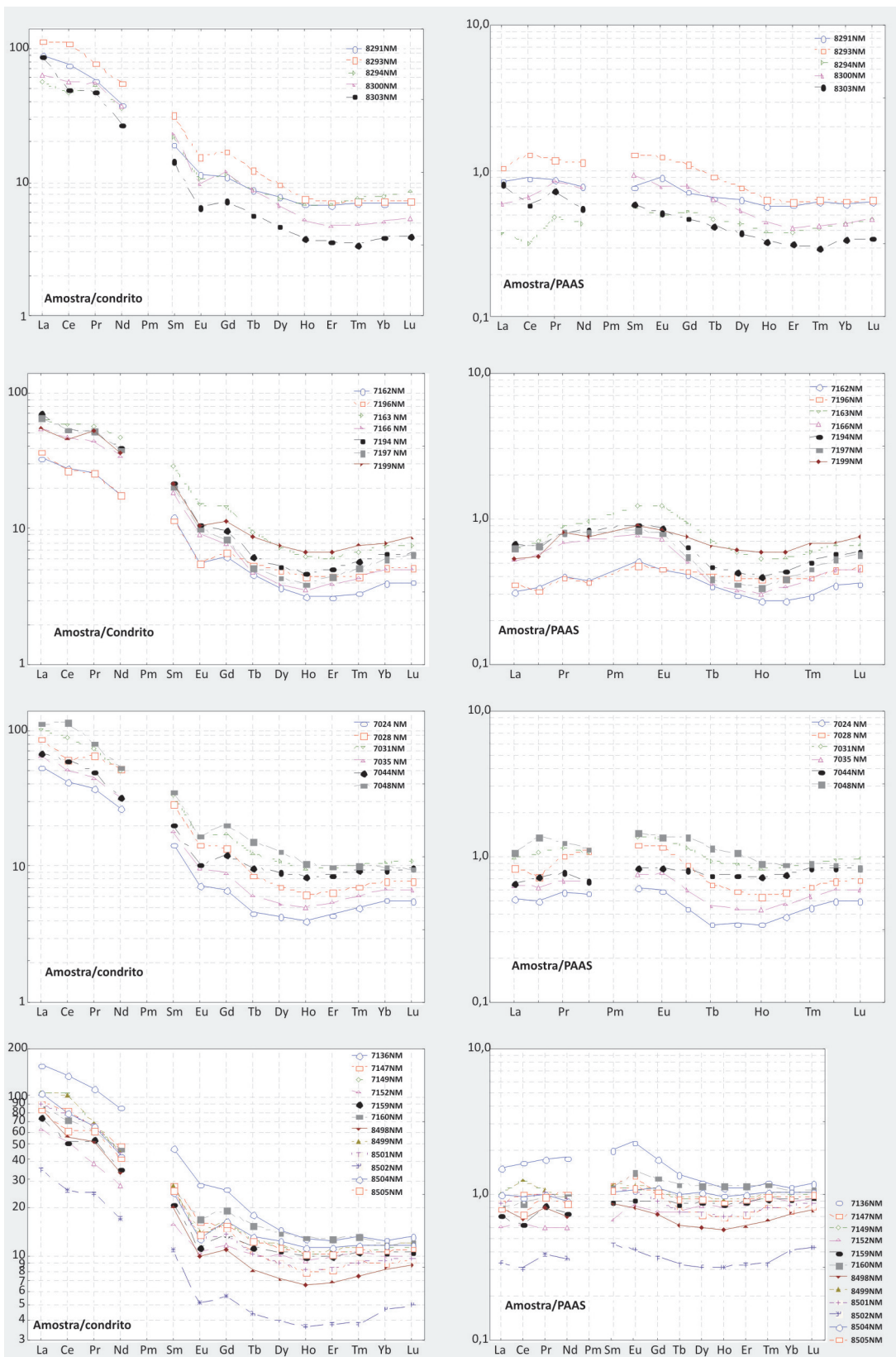


Figura 5.17. Padrões de Terras Raras (TR) normalizadas para os condritos e para o PAAS dos jazigos de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.

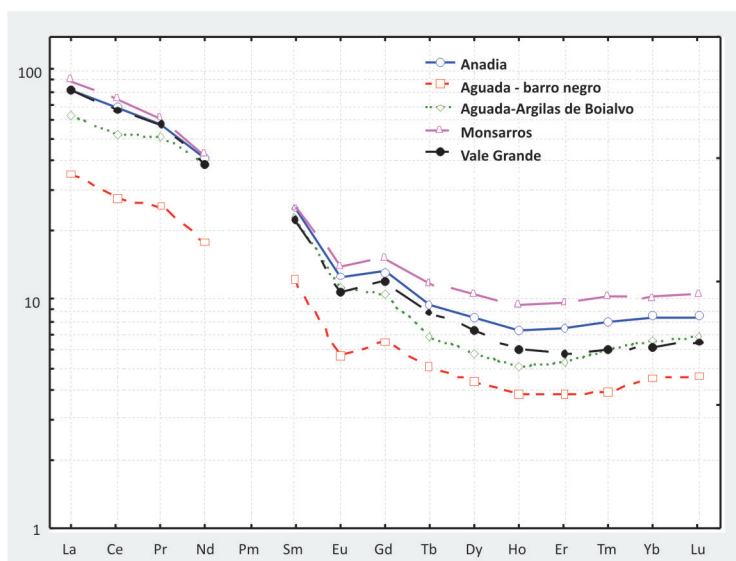


Figura 5.18. Padrões médios de Terras Raras normalizados para os condritos dos jazigos de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros.

europio ( $Eu/Eu^*$ ) = 0,70, com um ligeiro enriquecimento em Terras Raras Pesadas.

As argilas de Aguada apresentam uma semelhança com a Crusta Continental Superior, destacando-se dois grupos: um, constituído pelas argilas da unidade do “Barro Negro” de Aguada que apresentam concentrações mais baixas de terras raras, e o outro, constituído pelas argilas da unidade “Argilas de Boialvo”, com concentrações mais elevadas.

Os perfis de Terras Raras das argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada revelam um fracionamento mais baixo entre Terras Raras Leves e Terras Raras Pesadas  $(La/Yb)_N$ , com valores a variar entre 7,2 e 8,3, e uma média de 7,7, constatando-se uma anomalia negativa de europio mais pronunciada ( $Eu/Eu^*$ ) = 0.63. Regista-se ainda um ligeiro enriquecimento em Terras Raras Pesadas.

No que respeita à unidade “Argilas de Boialvo” do jazigo de Aguada, os perfis mostram um ligeiro aumento do fracionamento das Terras Raras Leves relativamente às Pesadas, quando comparadas com as argilas da unidade “Barro Negro”, com valores de  $(La/Yb)_N$  a variar entre 7,1 e 11 e média de 9,6. Apresentam, igualmente, uma anomalia negativa de europio ( $Eu/Eu^*$ ) = 0,73, mas menos pronunciada. É de notar, um ligeiro enriquecimento nas Terras Raras Pesadas.

As argilas da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” da área de Anadia apresentam perfis de Terras Raras muito semelhantes aos da crosta continental e aos das argilas de Vale Grande e Aguada.

Os perfis apresentam igualmente um fracionamento de Terras Raras Leves relativamente às pesadas, com valores de  $(La/Yb)_N$  a variar entre 6,2 a 12,3. O forte enriquecimento em Terras Raras leves é acompanhado por uma anomalia negativa em Ce na amostra 7028NM. O enriquecimento geral das Terras Raras é de um modo geral variável, verificando-se que as amostras mais quartzosas apresentam teores mais baixos de Terras Raras, como é de esperar. Constata-se, igualmente, uma anomalia negativa de europio com os valores de  $Eu/Eu^*$  a variar entre 0,64 e 0,80, com uma média de 0,70. De salientar, igualmente, um aumento das Terras Raras Pesadas.

Quando comparamos os diferentes jazigos, verifica-se que os perfis de Terras Raras são muito semelhantes e paralelos (figura 5.18), o que sugere uma proveniência semelhante. Os teores médios inferiores nas amostras da unidade “Barro Negro” de Aguada são explicados pelo carácter argiloso das amostras em estudo.

A forte correlação entre o  $\Sigma REE$  e o Y (figura 5.19) sugere que os lanterínios estão fortemente controlados por um mineral rico em Y, como por exemplo, o xenótimo. Como é sabido, este

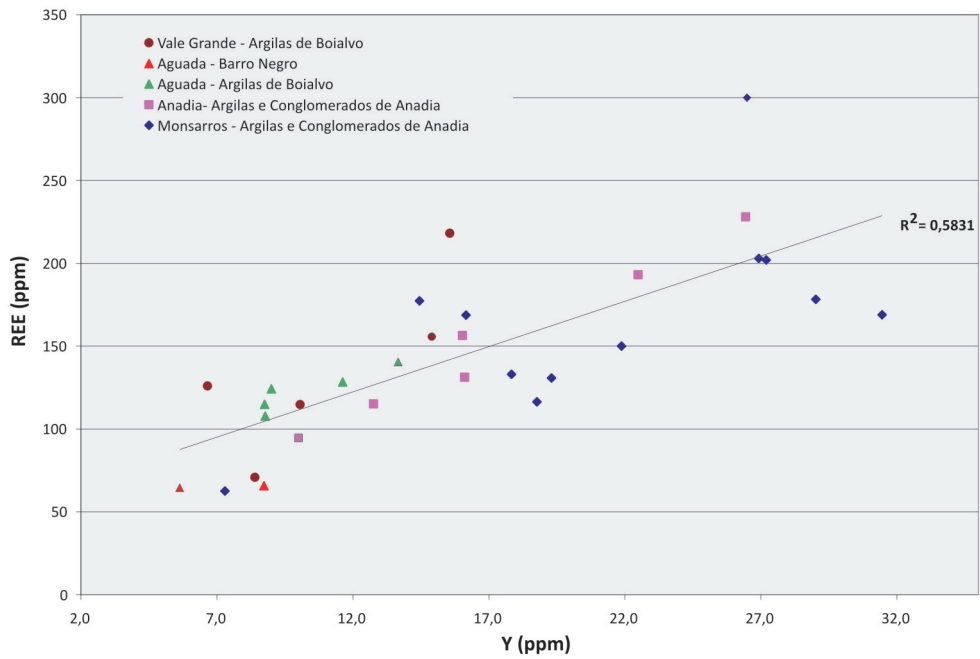


Figura 5.19. Diagrama teor em Y (ppm) versus  $\Sigma$ REE (ppm).

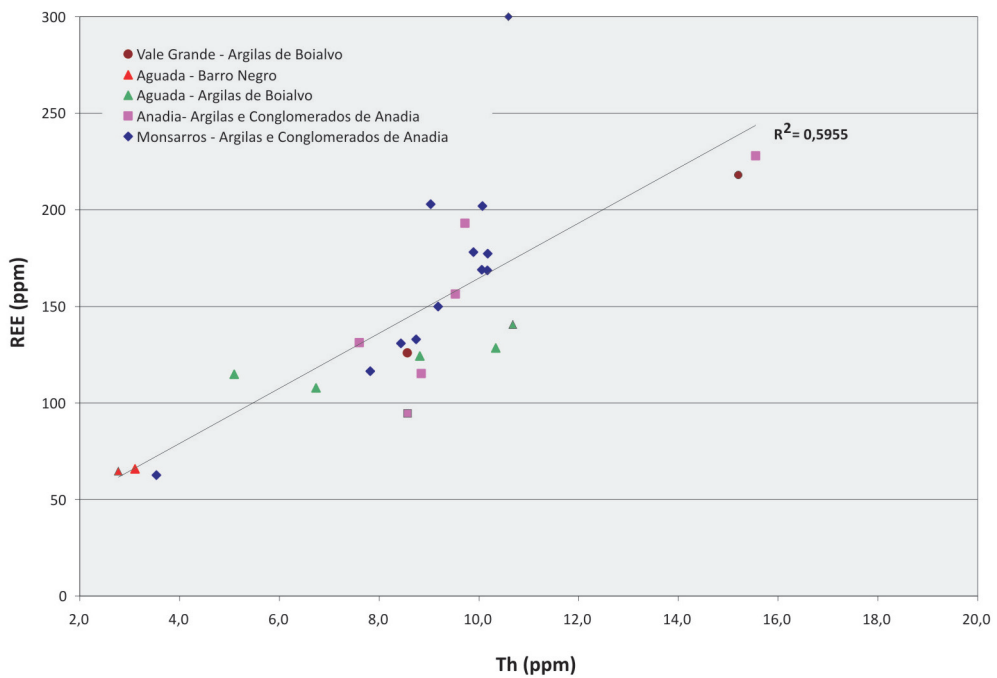


Figura 5.20. Diagrama teor em Th (ppm) versus  $\Sigma$ REE (ppm).

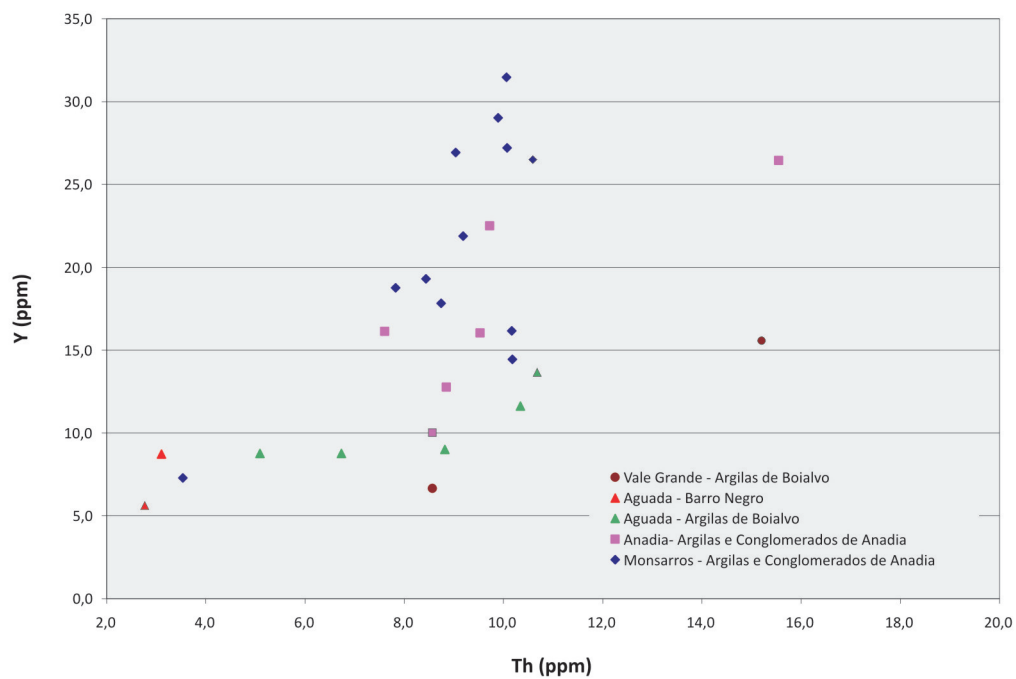


Figura 5.21. Diagrama teor em Th (ppm) versus Y (ppm).

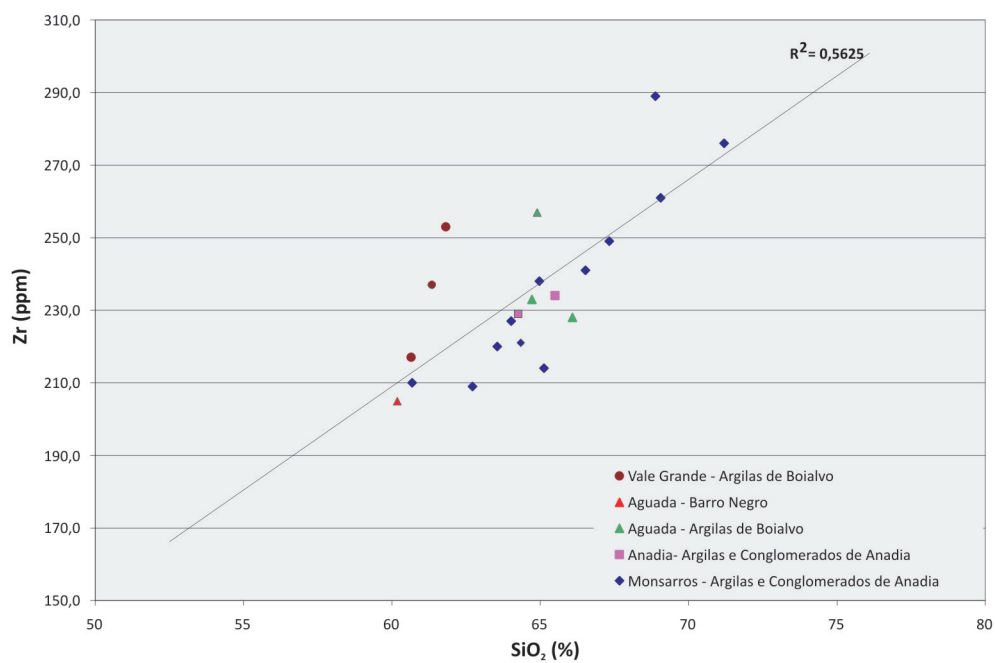


Figura 5.22. Diagrama teor em SiO<sub>2</sub> (%) versus Zr (ppm).

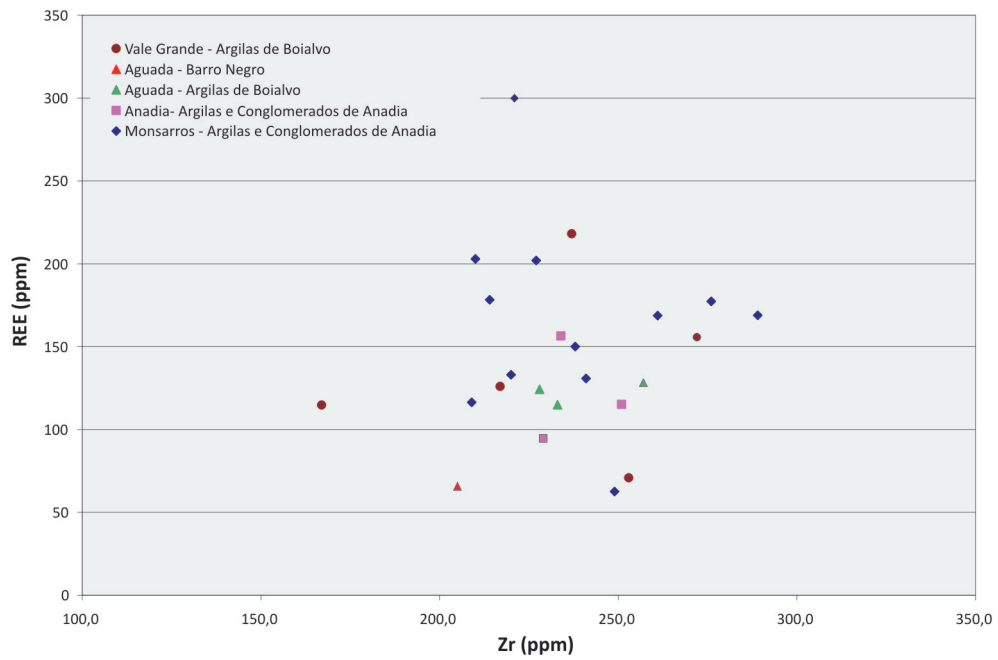


Figura 5.23. Diagrama teor em Zr (ppm) versus REE (ppm).

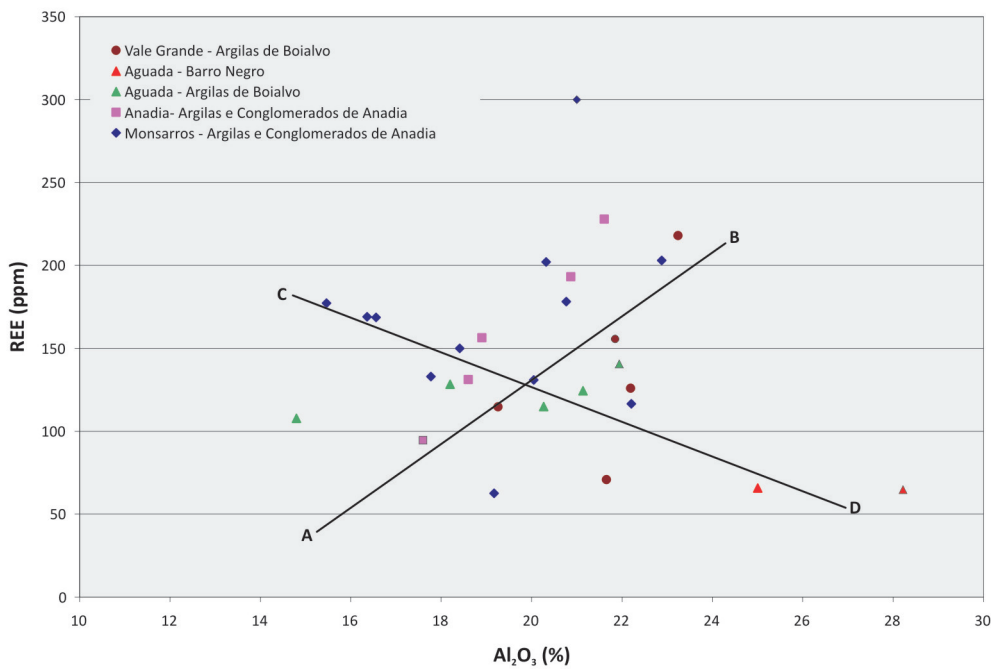
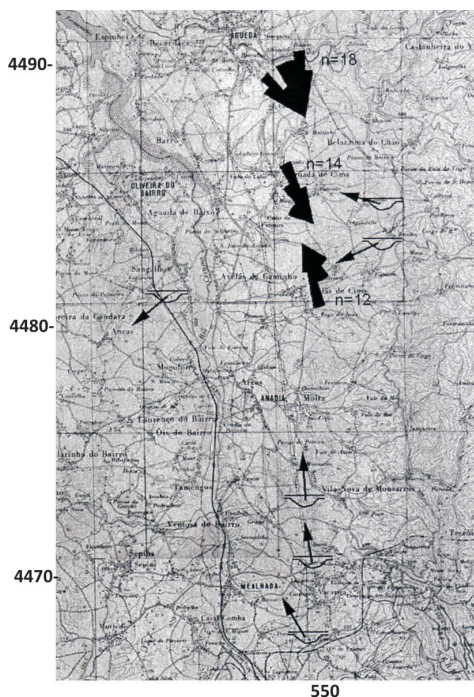


Figura 5.24. Diagrama teor em  $Al_2O_3$  (%) versus REE (ppm).



**Figura 5.25.** Sentidos de inclinação dos feixes de estratificação oblíqua (roseta) e orientação de eixos medidos nas “Argilas e Conglomerados de Anadia” – “Argilas de Boialvo”. Com as formas canalizadas também se apresenta o sentido de drenagem sugerido por outros indicadores ou tido como mais provável (Retirado de Dinis, 2004).

mineral pode conter cerca de 10 % de REE que substituindo o Y e aproximadamente 38 % de Y (Lopez, 2005). As argilas de Monsarros são as que apresentam teores médios mais elevados de Y (21,4 ppm) e são as que apresentam um conteúdo mais elevado em Terras Raras. No entanto, se assumimos que todo o teor em Y está incorporado no xenótimo. Este valor, corresponde a uma percentagem aproximada de 0.005 % de xenótimo.

Esta quantidade de xenótimo equivaleria cerca de 5 ppm, o que é uma contribuição muito baixa para o  $\Sigma$ REE que em Monsarros possui um valor médio de 165 ppm.

A correlação positiva Th e Terras Raras (figura 5.20) sugere que existe ainda uma outra fase mineralógica portadora de Terras Raras. Embora não tenha sido observada por nós, é comum neste tipo de sedimentos a presença de monazite como mineral acessório. De facto, a forte correlação entre Th e Y (Figura 5.21) indicia a sua presença. Este mineral, segundo (Bea et al., 1994), pode conter cerca de 55 %, 16 % e 5 % de  $\Sigma$ REE, Th, Y, respectivamente. Admitindo que todo o Th é derivado da monazite, a média nas argilas de Monsarros é de 9 ppm, o que dá cerca de 0.015% de monazite.

No entanto, apesar da influência destes dois minerais para o conteúdo de Terras Raras, o va-

lor médio em Terras Raras obtido para cada jazigo está muito aquém, o que significa que outros minerais podem contribuir também, em parte, para o conteúdo nestes elementos.

Um outro mineral que concentra as Terras Raras é o zircão. De facto, verifica-se de uma forma geral uma tendência positiva entre o  $\text{SiO}_2$  e Zr, conforme se pode verificar pelo diagrama da figura 5.22.

É de notar que existe um aumento dos REE com o teor de Zr, ou uma tendência geral positiva (figura 5.23).

O estudo geoquímico revelou também que, para algumas amostras, existe uma relação entre o conteúdo de minerais argilosos e o total de REE, não sendo por isso de afastar a hipótese de algum contributo dos minerais argilosos na concentração das Terras Raras.

De facto, nota-se no diagrama da figura 5.24 a existência duma correlação positiva entre os teores em Terras Raras e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (tendência representada pela linha A-B). No entanto, algumas amostras apresentam teores baixos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e valores relativamente elevados de REE, e outras valores muito elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e muito baixos em REE (linha de tendência C-D).

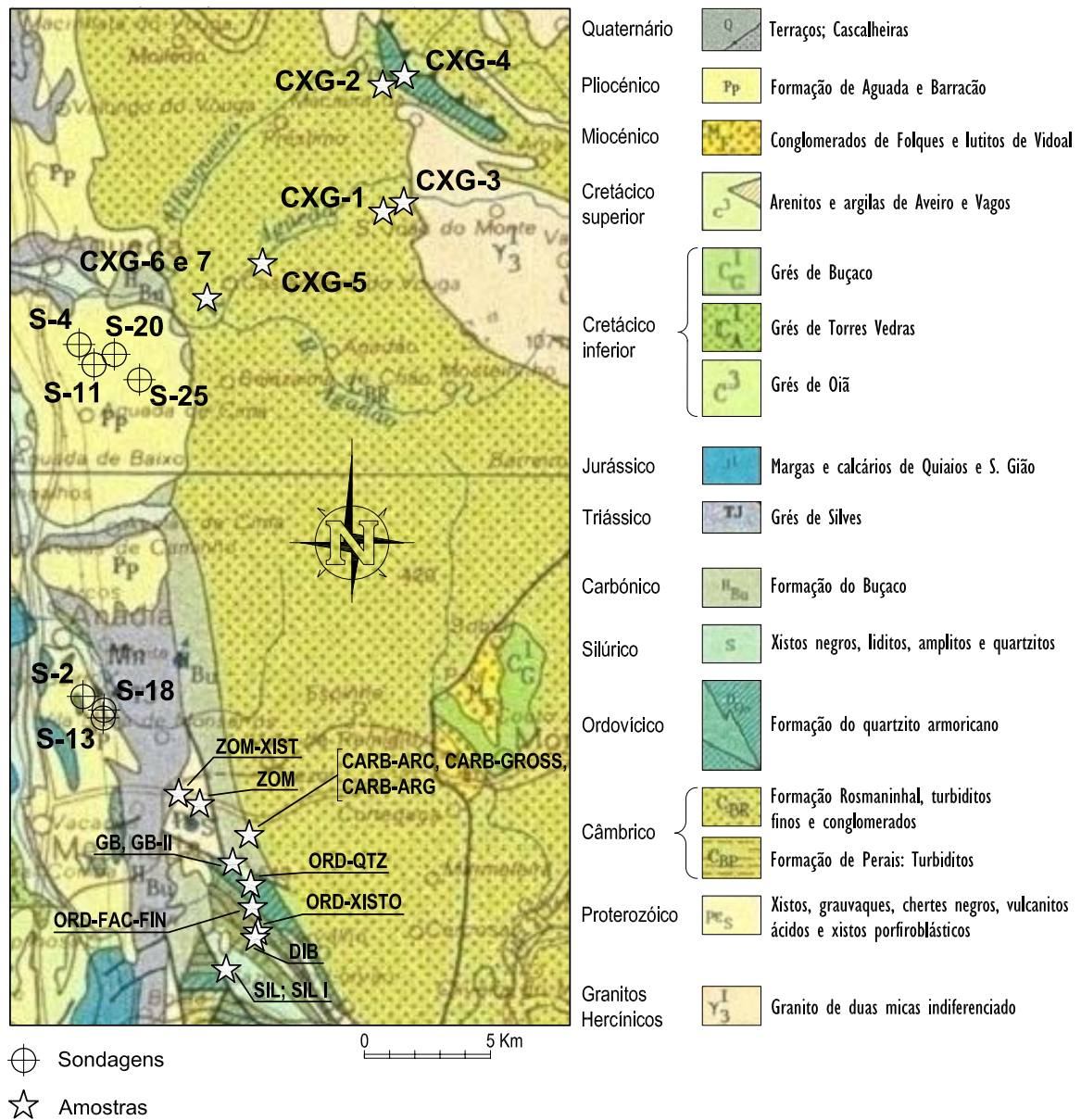


Figura 5.25a Localização da amostragem realizada sobre extracto da Carta Geológica de Portugal à escala 1.500 000 (SGP, 1992).

Xistos									
Idade	Pc	Pc/c			Or	Sil		Car	Pc
Amostra	ZOM Xisto	1	2	6	ORD-xisto	SIL	SIL1	CARB-Argiloso	ZOM
Qtz	6	44	36	40	22	3	7	26	42
Fd	1	3	16	22	40	Vest.		2	4
Mica	38	34	31	23	29	15	11	31	25
Chl	54	13	9	7	7			3	
Ilm		2	2						
Hem	1	4	6	8				2	
Goet						2	2		
kau					2	14	44	25	29
Pirofilita						66	36	11	
Augite									
SiO <sub>2</sub>	52.49	66.67	63.8	64.37	62.51	48.79	51.29	62.19	71.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.23	16.69	17.68	18.55	17.95	27.41	28.09	21.61	11.5
Fe total	8.14	5.89	6.05	6.17	5.68	9.32	6.23	3.64	4.44
MnO	0.17	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	<0.02	<0.02	0.14
CaO	0.3	0.08	0.45	0.04	0.08	0.06	0.08	0.04	0.22
MgO	2.27	1.86	2.04	0.36	1.45	0.67	0.51	0.63	1.9
Na <sub>2</sub> O	0.45	0.6	1.18	0.35	0.68	0.42	0.3	0.3	<0.20
K <sub>2</sub> O	5.04	2.91	3.25	3.33	4.24	2.59	2.04	3.28	2.26
TiO <sub>2</sub>	1.01	0.9	0.91	0.86	0.94	1.18	1.23	1.11	0.75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.07	0.07	0.05	0.13	0.14	0.12	0.06	0.12
P,R,	5.58	4.04	3.75	5.7	6.05	9.22	9.87	6.88	6.8
Xistos									
Idade	Pc	Pc/c			Or	Sil		Car	Pc
Amostra	ZOM Xisto	1	2	6	ORD-xisto	SIL	SIL1	CARB-Argiloso	ZOM
Rb	109.3	71.7	110.1	127.5	52.9	71.2	61.1	55.5	45.9
Sr	27.1	45.3	55.1	42.4	67.8	44.9	48.5	42.4	25.4
Cs	42.8	3.8	3.6	7.6	6.2	11	8.5	25.6	9.1
Ba	894.3	417	546	555.5	473.7	519.8	438.9	240	225.7
Th	13.2	8.1	10.2	10.5	6.4	9.8	9.2	4.2	7.2
U	3.9	2.9	3.5	4.1	1.3	3.6	3.5	1.7	3.7
Zr	154	271	218	229	273	143	151	230	262
Y	12.8	9.8	16	9.5	15.1	11.2	12.8	7	14.8
Nb	19.7	12.7	12.8	11.9	14.2	21.8	22.2	16.6	12.3
Cr	121	114	130	122	84	132	125	103	53
Co	23	7.6	6.5	0.1	27.7	4.3	2.6	3.3	13.7
Ni	61	31.6	35.2	16.6	35.7	27.6	39.8	27.6	37.4
Cu	137.9	27.6	<0.5	26.9	36.2	41.7	31.6	40.3	58.5
Sc	19.1	14.4	16.7	17.7	7	14.3	9.8	7.5	7.8
V	57	129	142	159	37	30	42	31	29
Be	3.9	2.1	2.1	2.4	3.3	3.6	3.2	2.6	1.4
Mn	-	260	197	10.8	-	-	-	-	-
Zn	94	97	121	31	41	86	42	36	32
Ga	28.6	18.9	20.7	20.3	18.2	31.2	30.9	19.2	11.3
Ge	5.3	5.7	5.4	5.5	3	5.3	3.9	2	2.9
As	36.7	7.7	2.6	16.4	11	11.5	11.2	12.3	30.7
Mo	0.2	0.9	2.8	2.2	0.4	2.8	2.3	0.8	1.2
Cd	<0.2	0.1	0.1	0.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Pb	3.1	17.4	16.9	26.6	9.1	36	29.4	12	4.3

Arenitos e/ou Grauvaques											
Pc/C			Or			Car		Cret			
3	4	5	7	ORD Facies-Fina	ORD Quatzosa	CARB-Arc	CARB-GROS	GB	GBII	DIB	PAAS
39	50	56	36	46	95	32	72	92	94	1	
19	20	13	18				vest			48	
35	16	19	27	15	5	22	11				
2	9	7	10							18	
										4	
5	5		8			13					
				39		24	17	8	6	9	
						9					
										20	
73.73	76.52	76.59	69.03	81.75	97.52	71.24	87.35	95.96	97.21	49.7	62.8
12.68	10.57	10.94	18.04	11.18	0.64	15.03	6.9	2.2	1.16	13.21	18.9
5.45	4.12	4.32	2.95	0.64	0.32	4.94	1.32	0.2	0.21	13.36	7.23
0.04	0.02	0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	0.17	0.11
0.04	0.09	0.04	0.04	0.06	<0.04	0.06	0.05	<0.04	<0.04	5.93	1.3
1.65	1.7	0.88	0.45	0.14	0.02	0.59	0.46	<0.01	<0.01	6.82	2.2
1.12	1.72	0.64	0.29	<0.20	<0.20	0.3	<0.20	<0.20	<0.20	3.99	1.2
2.35	1.62	1.64	2.87	1.89	0.3	1.99	0.92	0.07	0.05	0.67	3.7
0.714	0.64	0.71	0.82	0.7	0.43	0.83	0.36	0.04	0.04	2.08	1
0.42	0.05	0.11	0.03	0.05	<0.03	0.13	<0.03	<0.03	<0.03	0.18	0.16
1.91	2.51	3.81	5.28	3.29	0.44	4.7	2.42	1.11	0.85	3.57	0.94
Arenitos e/ou Grauvaques											
Pc/C			Or			Car		Cret			
3	4	5	7	ORD Facies-Fina	ORD Quatzosa	CARB-Arc	CARB-GROS	GB	GBII	DIB	PAAS
82.4	61.6	51.1	116.6	22.6	5.3	80.8	9	11.4	<3	4.6	160
46.4	51.1	22	37.9	18.6	<8	62	<8	16	<8	126.8	200
4.5	2.7	3	6.6	<4	<4	19.2	4	<4	<4	<4	15
335.8	251.3	268.9	516.8	158	69.8	303.8	76.7	26.3	<13	321.6	650
6.4	6.6	5.8	10.1	3.3	4.7	10.9	2.4	4	1.2	1.2	14.6
2.4	2.4	2.5	3.2	2.3	1.3	3.3	0.5	2.3	1.6	0.4	3.1
239	200	217	240	391	529	378	137	41	28	98	210
8.3	10.5	15.8	10.9	4	3.2	13.4	2.7	2.8	<0.3	26.4	27
10.2	8.3	9.6	11.6	8.6	6.4	14.2	5.1	2.5	1.9	13	19
89	71	68	120	40	37	68	36	26	30	48	110
8.5	3.6	13.2	0.1	<0.5	<0.5	5.7	2.4	1.1	<0.5	39.9	23
37	16.6	24.6	9.6	15.5	70.7	30.7	23.3	36.1	41.8	46.1	55
14.1	<0.5	<0.5	34.5	22	14.4	10.5	36.3	5.7	5	56.7	50
11.2	10.3	10.5	16.2	2.1	<1	10.6	2.8	<1	<1	18.7	16
98	83	82	137	7	13	30	23	14	14	45	150
1.5	1.7	1.5	2.2	0.7	0.2	3.5	0.7	1.6	1	0.8	-
251	130	168	8	-	-	-	-	-	-	-	-
90	100	89	18	5	5	50	33	3	4	118	85
14.4	12.1	13.1	19.3	8.4	1.8	17.4	6.6	3	1.5	18	-
4.4	4.9	3.9	3.1	1	0.7	3.1	1.5	0.9	1.2	5.8	-
15.9	3.2	6	38.2	13.9	4.2	4.2	6.1	2.9	5.6	1.1	-
0.9	0.6	0.3	2.5	0.2	1	0.4	0.2	0.6	0.7	0.3	-
0.1	0.6	0.2	0.1	<0.2	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	-
12.6	119.1	15.9	13.3	5.3	2.1	11.8	3.1	7.7	3.7	2.2	20

Xistos									
Idade	Pc	Pc/c			Or	Sil		Car	Pc
Amostra	ZOM Xisto	1	2	6	ORD-xisto	SIL	SIL1	CARB-Argiloso	ZOM
La	41	25	32	31	24	20	23	11	21
Ce	84	61	73	64	39	47	56	24	46
Pr	11.9	6.6	8.1	7.2	5.9	7.3	8.2	3.7	6.5
Nd	40.4	25.7	32	26.9	22	25.4	28	13	21.7
Sm	7.1	4.8	6.2	4.8	4.9	5.1	5.4	2.8	4.3
Eu	1.4	1.1	1.6	1	1	1.1	1.2	0.6	0.8
Gd	5.2	3.4	5	3.1	4.1	4.1	4.2	2.4	4
Tb	0.7	0.4	0.7	0.4	0.6	0.6	0.6	0.4	0.6
Dy	3.7	2.3	3.9	2.1	3.2	3.4	3.8	2.2	3.6
Ho	0.7	0.4	0.7	0.4	0.6	0.7	0.7	0.4	0.7
Er	2	1.3	2.1	1.2	1.6	1.9	2.2	1.3	2
Tm	0.3	<0.3	0.3	<0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3
Yb	2.2	1.5	2.2	1.5	1.6	2	2.2	1.3	2
Lu	0.4	<0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
<b>STR</b>	<b>201.1</b>	<b>133.6</b>	<b>168.2</b>	<b>143.5</b>	<b>108.9</b>	<b>119.9</b>	<b>135.9</b>	<b>63.2</b>	<b>113.9</b>
<b>SLa-Nd</b>	<b>177.4</b>	<b>118.3</b>	<b>145.1</b>	<b>128.9</b>	<b>90.9</b>	<b>100.4</b>	<b>114.9</b>	<b>51.5</b>	<b>95.3</b>
<b>SSm-Ho</b>	<b>18.1</b>	<b>12.1</b>	<b>17.4</b>	<b>11.4</b>	<b>13.6</b>	<b>14.2</b>	<b>15.2</b>	<b>8.3</b>	<b>13.3</b>
<b>SEr-Lu</b>	<b>5.595</b>	<b>3.2</b>	<b>5.7</b>	<b>3.1</b>	<b>4.3</b>	<b>5.2</b>	<b>5.8</b>	<b>3.4</b>	<b>5.3</b>
<b>(La/Yb)N</b>	<b>12.7</b>	<b>11.5</b>	<b>10.1</b>	<b>13.9</b>	<b>9.9</b>	<b>6.8</b>	<b>7.1</b>	<b>5.7</b>	<b>7.3</b>
<b>(La/Sm)N</b>	<b>3.6</b>	<b>3.2</b>	<b>3.3</b>	<b>4.1</b>	<b>3.1</b>	<b>2.5</b>	<b>2.6</b>	<b>2.6</b>	<b>3.1</b>
<b>(Gd/Yb)N</b>	<b>1.9</b>	<b>1.9</b>	<b>1.9</b>	<b>1.7</b>	<b>2</b>	<b>1.6</b>	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>	<b>1.6</b>
<b>Eu/Eu*</b>	<b>0.7</b>	<b>0.8</b>	<b>0.9</b>	<b>0.8</b>	<b>0.7</b>	<b>0.7</b>	<b>0.7</b>	<b>0.7</b>	<b>0.6</b>

**Tabela 5.2.** Análise mineralógica (%) e química (%) das diferentes rochas analisadas e o PAAS (Taylor e McLennan, 1985). Elementos maiores (%) e elementos traço (ppm). Pc- Precâmbrico, Pc/c - Câmbrio, Or - Ordovício; Sil - Silúrico; Car - Carbónico; Cret - Cretácico; Qtz - quartzo; Fd - feldspato; Chl - Clorite; Ilm - Ilmenite; Hem - Hematite; Gor - Goetite; Kau - Caulinite. (Cont. pag seguinte)>>

Arenitos e/ou Grauvaques											
Pc/C				Or		Car					
3	4	5	7	ORD Facies-Fina	ORD Quatzosa	CARB-Arc	CARB-GROS	GB	GBII	DIB	PAAS
20	18	13	29	11	18	27	8	8	4	13	38
47	42	56	57	21	28	61	12	15	4	20	80
5.2	4.7	3.5	7.1	2.6	4.4	9.1	1.9	2.1	0.7	3	8.8
20.6	18.6	14.1	27.3	9.7	16.3	31.5	7.1	5.6	2.4	12.9	32
3.8	3.5	2.8	4.8	1.8	3.2	5.9	1.4	1.1	0.4	3.7	5.6
0.9	0.9	0.7	1.1	0.3	0.1	1.1	0.2	0.1	<0.1	1.3	1.1
2.8	3.2	2.9	3.3	1.3	2.1	4.7	1	0.8	0.2	4.6	4.7
0.4	0.5	0.5	0.4	0.2	0.2	0.7	0.1	0.1	0	0.7	0.8
1.9	2.7	3.2	2.4	1	1	3.7	0.9	0.6	0.2	4.6	4.4
0.4	0.5	0.7	0.5	0.2	0.2	0.7	0.2	0.1	<0.1	0.9	1
1	1.3	1.9	1.4	0.5	0.3	2	0.5	0.3	0.1	2.4	2.9
<0.3	<0.3	0.3	<0.3	0.1	<0.1	0.3	0.1	0.1	<0.1	0.3	0.4
1.1	1.3	1.9	1.6	0.6	0.3	2	0.5	0.3	0.1	1.9	2.8
<0.3	<0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	<0.1	0.3	0.4
104.8	97	101.1	135.7	50.4	74.2	149.9	33.7	33.8	11.7	69	182.9
92.6	83.1	86	120.2	44.3	66.6	128.6	28.8	30.3	10.6	48.2	158.8
9.7	10.9	10.1	12	4.7	6.7	16	3.6	2.7	0.9	14.9	17.6
2.5	3.1	5	3.5	1.4	0.9	5.3	1.3	0.8	0.2	5.8	6.5
12.7	9.2	4.5	11.8	13	38.1	9.1	10.4	18.9	19.9	6.7	9.2
3.4	3.1	2.8	3.8	3.7	4.5	2.9	3.6	4.3	5.4	3	4.3
2.1	2	1.2	1.6	1.9	1.9	1.9	1.5	2.3	1.4	1.6	1.4
0.8	0.8	0.7	0.8	0.6	-	0.6	0.7	0.3	-	0.65	0.66

>>Tabela 5.2. Cont.

## 5.2 DISCUSSÃO

Como já foi referido, a composição química das argilas é o resultado de uma série de factores, que, por si só ou em conjunto, determinam a sua composição final. Entre outros factores, a composição da rocha original, a intensidade da alteração, calibração sedimentar e, finalmente, a diagénese são os mais importantes (Piper, 1974; McLennan, 1989). Deste modo, é necessário aprofundar, estudar e discutir cada um dos factores anteriormente descritos, antes de delinear conclusões sobre a proveniência dos sedimentos, com recurso à composição química.

De seguida, far-se-á, numa primeira fase, uma caracterização química e mineralógica das rochas que potencialmente teriam dado origem aos sedimentos e também a avaliação das modificações composicionais que podem resultar da alteração química e da calibração sedimentar.

### 5.2.1 Caracterização química e mineralógica das prováveis rochas mãe dos sedimentos

Para além dos dados geoquímicos, o estudo efectuado das paleocorrentes pode ser precioso para definir os locais de proveniência dos materiais que deram origem aos sedimentos argilosos. Os estudos efectuados por Dinis (2004) revelaram que os canais presentes na unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”, medidos em afloramento ou deduzidos da análise de sondagens,

possuem uma orientação grosseiramente Norte-Sul, segundo o eixo de drenagem do Cértima. Os corpos sedimentares da unidade “Argilas de Boialvo”, em sectores mais orientais, próximos do contacto com o maciço marginal, apresentam a muro superfícies côncavas, com eixo de direcção grosseiramente Este-Oeste (figura 5.25), segundo o eixo de drenagem Anadia - Mortágua.

De acordo com a carta geológica da área envolvente as possíveis rochas-fonte que, eventualmente, são candidatas a alimentarem os sedimentos da bacia do Cértima poderão ser: o Complexo Xisto-Grauváquico, e as diferentes formações presentes no sinclinal do Buçaco. Deste modo, foi realizado uma colheita de amostras nas diferentes unidades.

Dentro da unidade do Complexo Xisto-Grauváquico foram colhidas sete amostras tendo como preocupação que a amostragem fosse o mais alargada possível de modo a cobrir as diferentes facies. No sinclinal do Buçaco, foi também realizada uma colheita de amostras. Assim, na unidade do Carbónico foram colhidas três amostras, no Ordovícico 3 amostras, no Silúrico 2 amostras, e por último, no Grés do Buçaco 2 amostras. Os resultados do estudo mineralógico e geoquímico constam na tabela 5.2. Foram também considerados os dados obtidos por Beetsma (1995) relativos a amostras do Complexo Xisto-Grauváquico.

#### 5.2.1.1 Mineralogia

Da análise da tabela verifica-se que, de um modo geral, as amostras classificadas como arenitos e/ou grauvaques são na sua maioria predominantemente constituídas por quartzo, com valores baixos em minerais argilosos, quando comparadas com as classificadas como xistos.

Os valores de feldspato nas amostras classificadas como arenitos e/ou grauvaques são muito baixos ou vestigiais nas amostras da ZOM, do Ordovícico, do Silúrico, do Carbónico e do Grés do Buçaco. Somente as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico apresentam valores já consideráveis, podendo atingir os 20 %.

A mica está presente praticamente em todas as amostras, com excepção das amostras do Grés do Buçaco, sendo por vezes um dos minerais dominantes, podendo atingir nalgumas amostras os 38 %.

A clorite ocorre em todas as amostras classificadas como xistos, com excepção das amostras do Silúrico, podendo atingir os 54 % na amostra de xisto da ZOM. Nas amostras classificadas como arenitos e grauvaques a clorite somente está presente no Complexo Xisto - Grauváquico, como mineral acessório.

A caulinite ocorre nas amostras denominadas como xistos, assim como nos arenitos e/ou grauvaques do Ordovícico, Silúrico e Carbónico, sen-

do, em algumas amostras, o mineral dominante. Reporta-se a sua presença, como acessório, nas amostras do Grés do Buçaco.

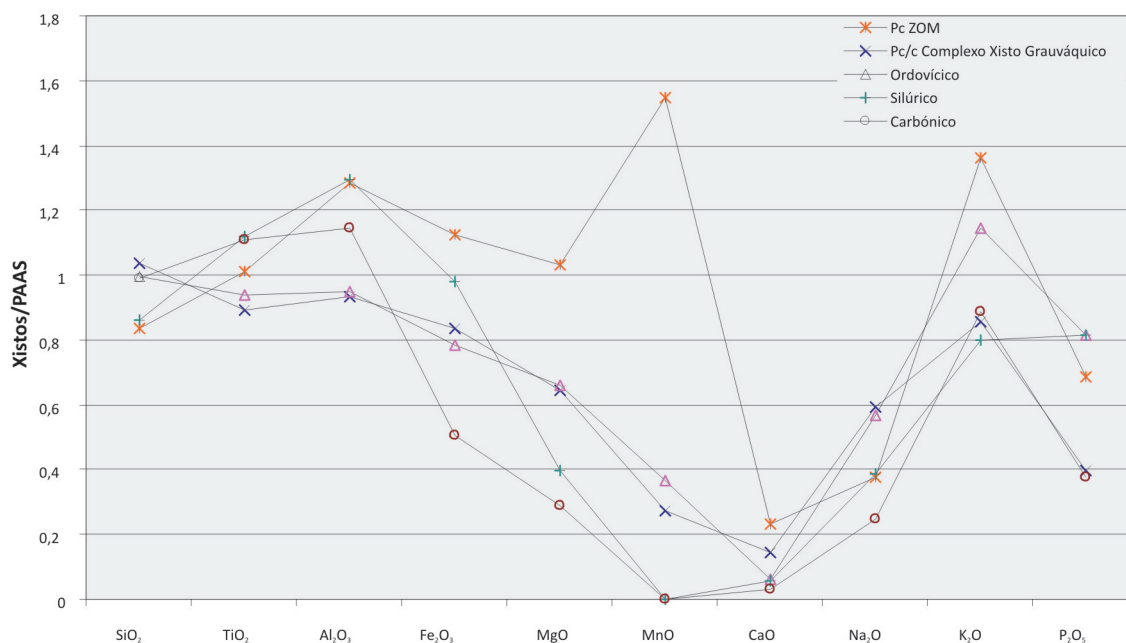
A pirofilita ocorre como mineral dominante nas amostras do Silúrico. De registar também a sua presença, embora em percentagens comparativamente mais modestas, na amostra de xisto do Carbónico.

A ilmenite ocorre unicamente em algumas amostras do Complexo Xisto-Grauváquico classificadas como xistos.

Os minerais de ferro (hematite e/ou goetite) estão presentes em praticamente todas as amostras, com excepção das do Grés do Buçaco.

Relativamente às amostras colhidas na Zona de Ossa Morena, as amostras classificadas como xisto, apresentam a associação mineralógica, Clorite + Mica (92 %) + quartzo + feldspato + minerais de ferro (hematite), onde os filosilicatos, no seu conjunto, são dominantes. A amostra classificada como arenosa é constituída por quartzo + feldspato (46 %) seguindo-se a caulinite e mica. Em comum, estas amostras apresentam o quartzo, o feldspato e a mica.

Quanto às amostras do Complexo Xisto Grauváquico, são constituídas predominantemente por quartzo ± mica ± feldspato ± clorite e, como minerais acessórios, ocorrem a ilmenite e minerais de ferro (hematite). Foram identifica-



**Figura 5.26.** Variações dos elementos maiores nos xistos da ZOM, do Complexo Xisto Grauváquico e das diferentes unidades do sinclinal do Buçaco. Os dados médios obtidos são normalizados ao PAAS (Taylor and Mclennan, 1985).

dos dois conjuntos de amostras: as classificadas como arenosas e/ou grauváquicas, predominantemente constituídas por quartzo e feldspato e pobres em minerais argilosos, e outro grupo classificado como xistos, onde os minerais argilosos sobrepõem-se ao quartzo. Dentro dos filossilicatos, a mica é o mineral dominante, podendo chegar aos 34 %, seguindo-se a clorite com valores que podem atingir os 13 %. Como minerais acessórios identificou-se a hematite em ambos os grupos e a ilmenite nos xistos.

No que respeita às amostras do Ordovício, foram identificadas três tipos de amostras: um constituído por quartzo + mica; outro por quartzo ± caulinite ± mica, e ainda um outro por feldspato ± quartzo ± mica ± caulinite ± clorite.

As amostras do Carbónico são predominantemente constituídas por quartzo + caulinite + mica + pirofilita + clorite e hematite, com diferentes percentagens relativas.

As amostras recolhidas no Silúrico, são constituídas por pirofilita + caulinite + mica, tendo como minerais acessórios quartzo + goetite. O Grés do Buçaco, é essencialmente constituído

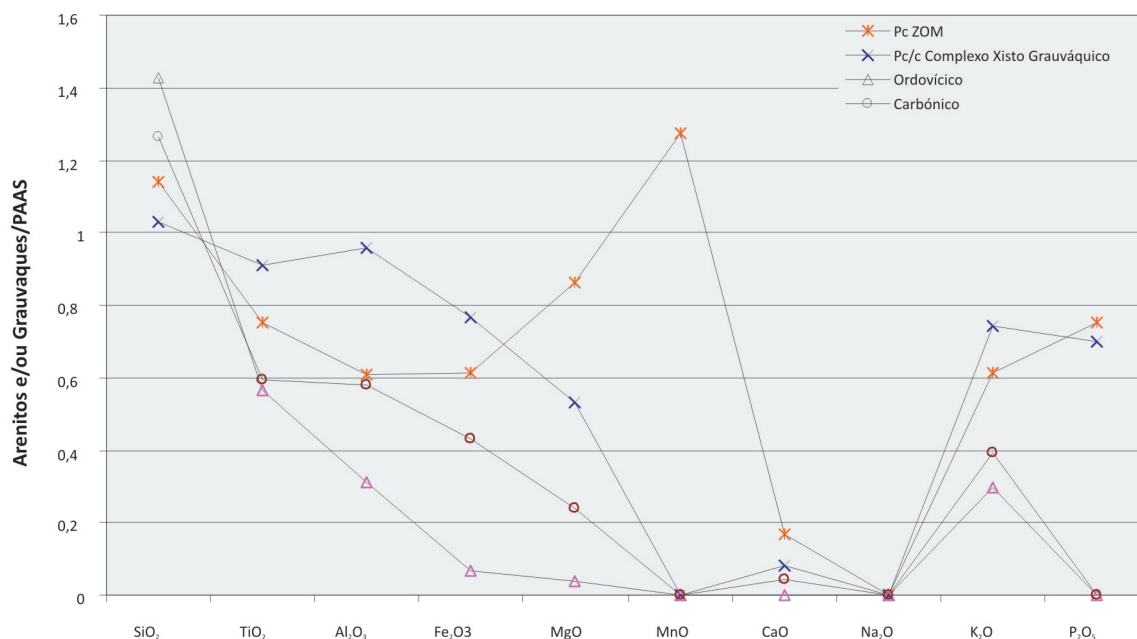
por quartzo e caulinite.

### 5.2.1.2 Composição química

#### 5.2.1.2.1 Elementos maiores

A composição química dos elementos maiores reflecte naturalmente a composição mineralógica. Como era esperado, as amostras classificadas como arenitos e/ou grauvaques apresentam valores mais elevados em SiO<sub>2</sub> e mais baixos em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando comparadas com os xistos, o que é justificado pelo seu conteúdo elevado em quartzo. Nos xistos, para além do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observa-se um enriquecimento nos teores em K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, quando comparados com as amostras de arenitos e/ou grauvaques da mesma idade.

Quando comparamos as diferentes formações, constatamos que as amostras do Silúrico apresentam os teores mais baixos em SiO<sub>2</sub> e mais elevados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que é justificado pelo conteúdo mais elevado em minerais argilosos (em média 95 %) e baixo em quartzo. Por outro lado, as amostras do grés do Buçaco são as que apresentam os valores mais elevados em SiO<sub>2</sub> e mais baixos em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os teores em K<sub>2</sub>O são justificados pela presença de mica e os teores em Na<sub>2</sub>O pela presença de plagioclases do grupo da albite.



**Figura 5.27.** Variações dos elementos dos arenitos e/ou grauvaques da ZOM, do Complexo Xisto Grauváquico e das diferentes unidades do sinclinal do Buçaco. Os dados médios obtidos são normalizados ao PAAS (Taylor and McLennan, 1985).

O TiO<sub>2</sub> pode ser justificado pela presença de ilmenite e/ou está incorporado na rede cristalina das micas. Os valores de P.R. que as amostras apresentam são justificados pela presença de minerais argilosos.

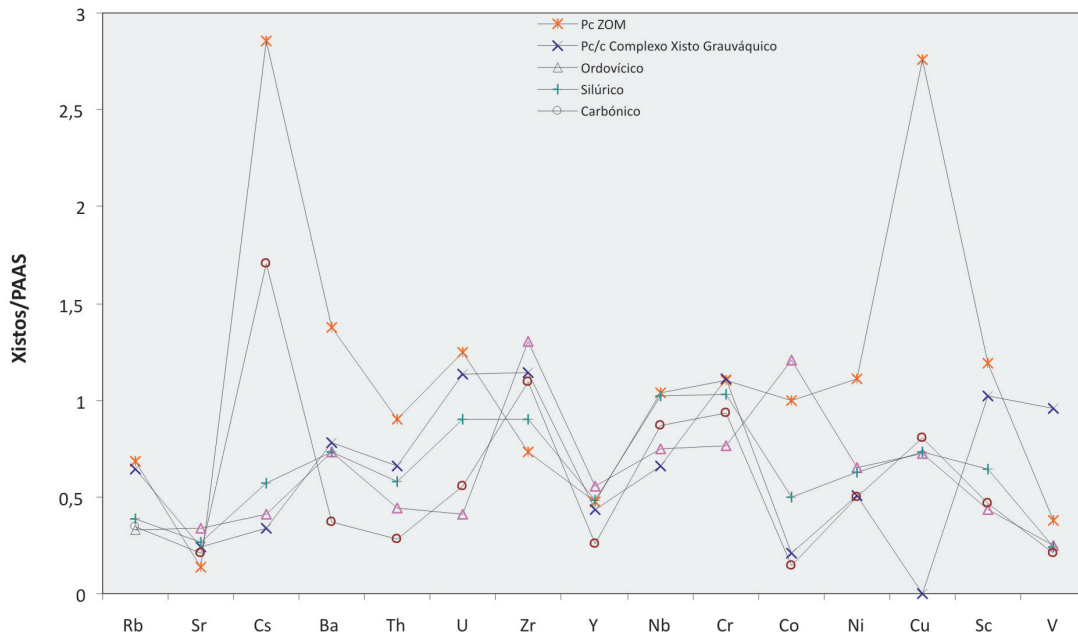
Em média, as amostras de xisto das diferentes unidades apresentam valores de SiO<sub>2</sub> muito similares ao PAAS (Figura 5.26). Apresentam também relações muito baixas de CaO e Na<sub>2</sub>O, o que indica baixas concentrações de plagioclase. Por outro lado, as amostras de xisto da Zona de Ossa Morena, do Silúrico e do Carbónico estão enriquecidas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras de xisto da Zona Ossa Morena, estão igualmente enriquecidas em TiO<sub>2</sub>, MnO e K<sub>2</sub>O. As amostras de xisto do Ordovícico são enriquecidas em K<sub>2</sub>O e deprimidas em todos os outros elementos comparativamente com o PAAS. Relativamente às amostras de arenitos, quando comparadas com o PAAS (Figura 5.27) verifica-se um enriquecimento em SiO<sub>2</sub> e empobrecimento em todos os outros elementos. As amostras do Complexo Xisto-Grauváquico apresentam valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> muito próximos do PAAS, mas sempre inferiores. De ressaltar ainda um nítido enriquecimento em Mn nas rochas da ZOM.

#### 5.2.1.2.2 Elementos menores

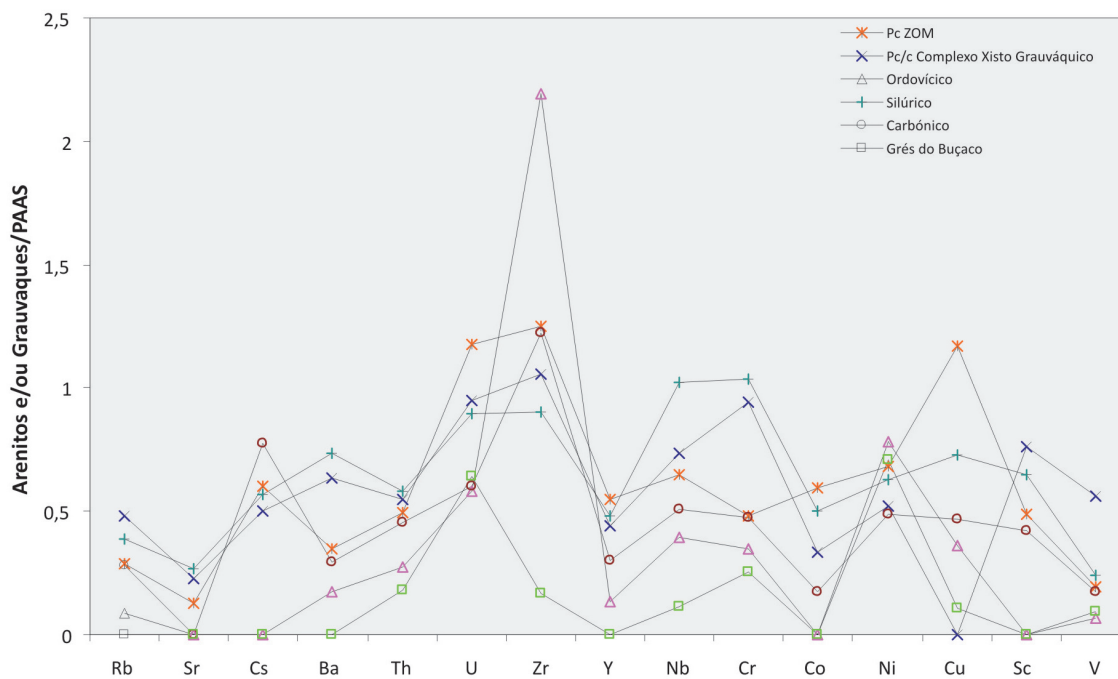
Em comparação com o PAAS, os xistos da ZOM estão enriquecidos em Cs (2,8 x PAAS) e Cu (2,75 x PAAS). Verifica-se igualmente um enriquecimento em Cs nas amostras de xisto do Carbónico. Os xistos pertencentes ao Complexo Xisto-Grauváquico, Ordovícico e Silúrico apresentam, em média, o mesmo conteúdo em Sr, Cs, Ba e Th (figura 5.28).

No que respeita aos arenitos de cada unidade (figura 5.29), verificamos que, de um forma geral, todas as unidades apresentam valores deprimidos nos elementos analisados quando comparadas com o PAAS, com excepção dos arenitos da Zona Ossa Morena que estão ligeiramente enriquecidos em U. A correlação positiva Th-U (0,86) mostra um comportamento similar destes elementos.

As correlações positivas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o Rb, Ba e Th, com valores respectivamente de 0,67, 0,81 e 0,68, podem indicar que a sua distribuição pode ser controlada pelos filossilicatos. De facto, a alta correlação do K<sub>2</sub>O com o Rb (0,78), Cs (0,58), Ba (0,86) e Th (0,72) sugere que estes elementos podem ocupar a sua rede cristalina



**Figura 5.28.** Variação dos elementos para as amostras classificadas como xistos das diferentes idades. Os valores são a média de cada formação, normalizados ao PAAS.



**Figura 5.29.** Variação dos elementos para as amostras classificadas como arenitos e/ou grauváquicos de diferentes idades. Os valores são a média de cada formação, normalizados ao PAAS.

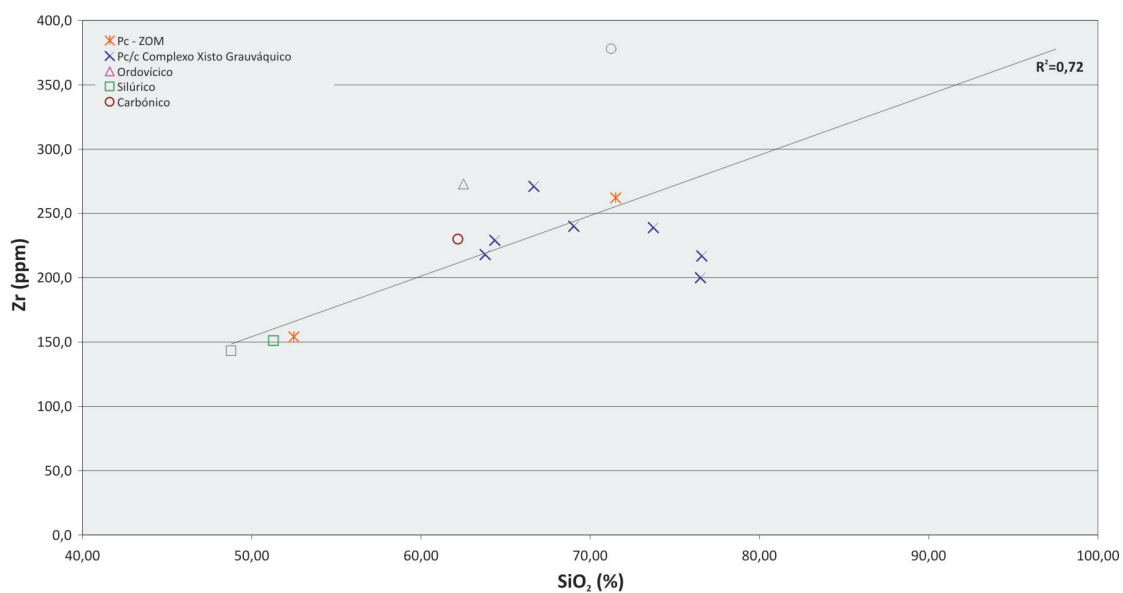


Figura 5.30. Diagrama de correlação do teor em SiO<sub>2</sub> (%) versus Zr (ppm).

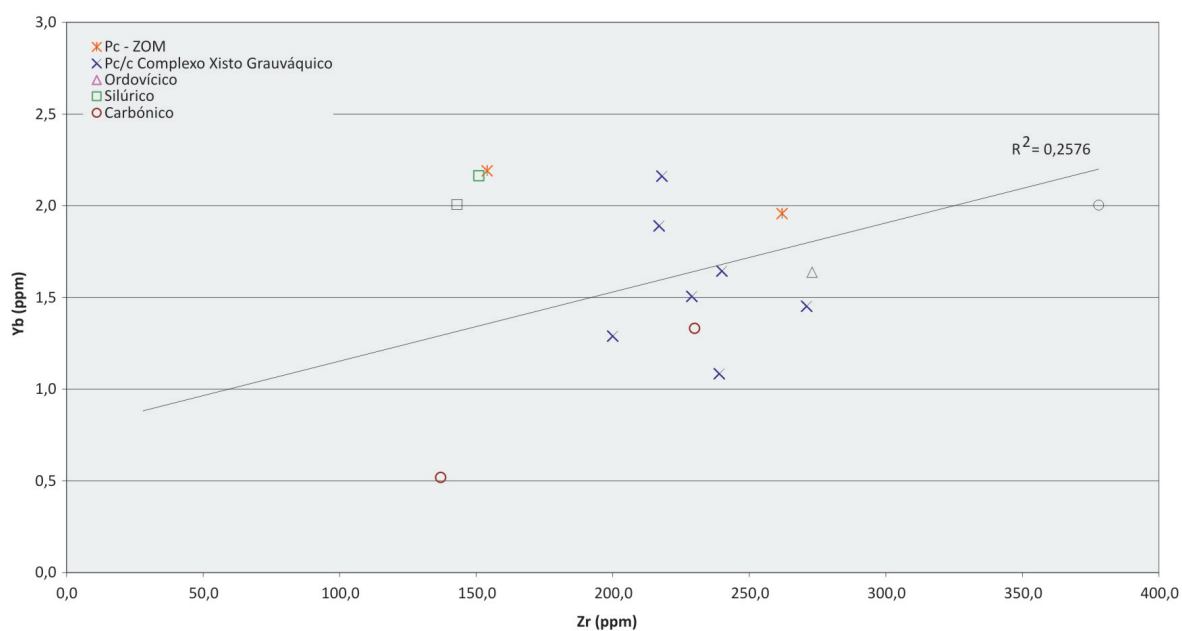


Figura 5.31. Diagrama de correlação do teor em Zr (ppm) versus Y (ppm).

e/ou associados a minerais inclusos na mica. A baixa correlação da  $Al_2O_3$  com o Sr pode significar que múltiplas fases cristalinas incorporam na sua rede cristalina aquele elemento.

Relativamente aos elementos de alto campo iónico, quando comparadas com o PAAS as amostras de xistos do Complexo Xisto-Grauváquico, Ordovícico e Carbónico são enriquecidas em Zr, enquanto que as amostras de xisto do Silúrico e da Zona Ossa Morena são ligeiramente superiores em Nb. Todas as unidades apresentam valores deprimidos em Y, sendo a unidade do Carbónico que apresenta valores mais baixos.

Em média, os arenitos e/ou grauvaques das unidades da ZOM, do Complexo Xisto - Grauváquico, do Ordovícico e do Carbónico são mais ricos em Zr e mais pobres em Y e Nb relativamente ao PAAS.

A figura 5.30 mostra a forte correlação  $SiO_2$  - Zr, o que indica a presença de zircão nas amostras em apreço.

A figura 5.31 mostra alguma correlação entre o Zr e as Terras Raras Pesadas. Embora a correlação não seja elevada, significa que outros minerais poderão ser os responsáveis pelo conteúdo em Terras Raras Pesadas.

Os elementos de transição, nas amostras estudadas, são no geral inferiores ao PAAS, excepto nas amostras de xisto da ZOM que apresentam

valores muito superiores de Cu. As amostras do Ordovícico são mais ricas em Co. No que respeita às amostras arenosas e/ou grauváquicas verificámos que estas apresentam valores inferiores ao PAAS. As amostras de arenito da ZOM apresentam valores de Cu superiores ao PAAS.

De um ponto de vista global, verifica-se que os elementos de transição estão correlacionados com o  $Al_2O_3$ . De facto, os valores elevados das correlações  $Al_2O_3$  - Cr (0,89) e  $Al_2O_3$  - Sc (0,73) podem indicar que estes elementos estarão incorporados na rede dos filossilicatos. Também as correlações  $K_2O$  - Cr (0,77),  $K_2O$  - Co (0,63),  $K_2O$  - Cu (0,63) e  $K_2O$  - Sc (0,76) apontam para que as micas sejam as portadoras destes elementos. Os valores baixos das correlações com os outros elementos indiciam que estes podem estar distribuídos por outras fases cristalinas.

Já no que respeita às Terras Raras, as amostras classificadas como xisto (das diferentes idades) estão enriquecidas em Terras Raras relativamente aos arenitos. De uma forma geral, quando comparadas com o PAAS todas as amostras de xisto e arenitos associados apresentam valores mais baixos, com excepção da amostra de xisto da Zona Ossa Morena. A amostra de xisto da Zona Ossa Morena e a amostras de xisto do Complexo Xisto-Grauváquico apresentam a maior concentração.

Os perfis de Terras Raras normalizados ao condrito das amostras de xisto e arenitos e/ou grau-

vaques das diferentes unidades estão apresentados na figura 5.32.

Da sua análise, verifica-se que amostras apresentam uma maior concentração de Terras Raras Leves relativamente às Pesadas e uma anomalia negativa no európio.

Em média, a razão  $(La/Yb)_c$  nas amostras xisto de cada unidade é superior à das amostras de arenitos correspondentes. O valor daquela razão em todos os grupos é superior a 4. Em média, os valores  $(La/Sm)_c$  são superiores nos xistos do que nos metasedimentos arenosos, enquanto que para a razão  $(Gd/Yb)_c$  os valores são muito semelhantes entre os grupos de xistos e arenitos das diferentes idades.

A anomalia do európio ( $Eu/Eu^*$ ) é negativa nos perfis normalizados ao condrito, com valores a variar entre 0,7 a 0,9 nas argilas e algo inferiores nos arenitos.

A correlação positiva  $Y - \Sigma REE$ ,  $Y - LREE$ ,  $Y - MRRE$  e  $Y - HRRE$  (figuras 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36, respectivamente) pode indicar que as Terras Raras estão fortemente controladas por um mineral rico em Y, como por exemplo o xenótimo. Este mineral, pode conter cerca de 10 % REE, que substituem o Y e pode conter aproximadamente 38 % de Y.

Também a correlação  $P_2O_5 - \Sigma REE$  (figura 5.37) pode sugerir que os fosfatos contribuem para a explicação em teores de Terras Raras; no entan-

to, o valor baixo da correlação indica que a sua contribuição é baixa na distribuição das Terras Raras.

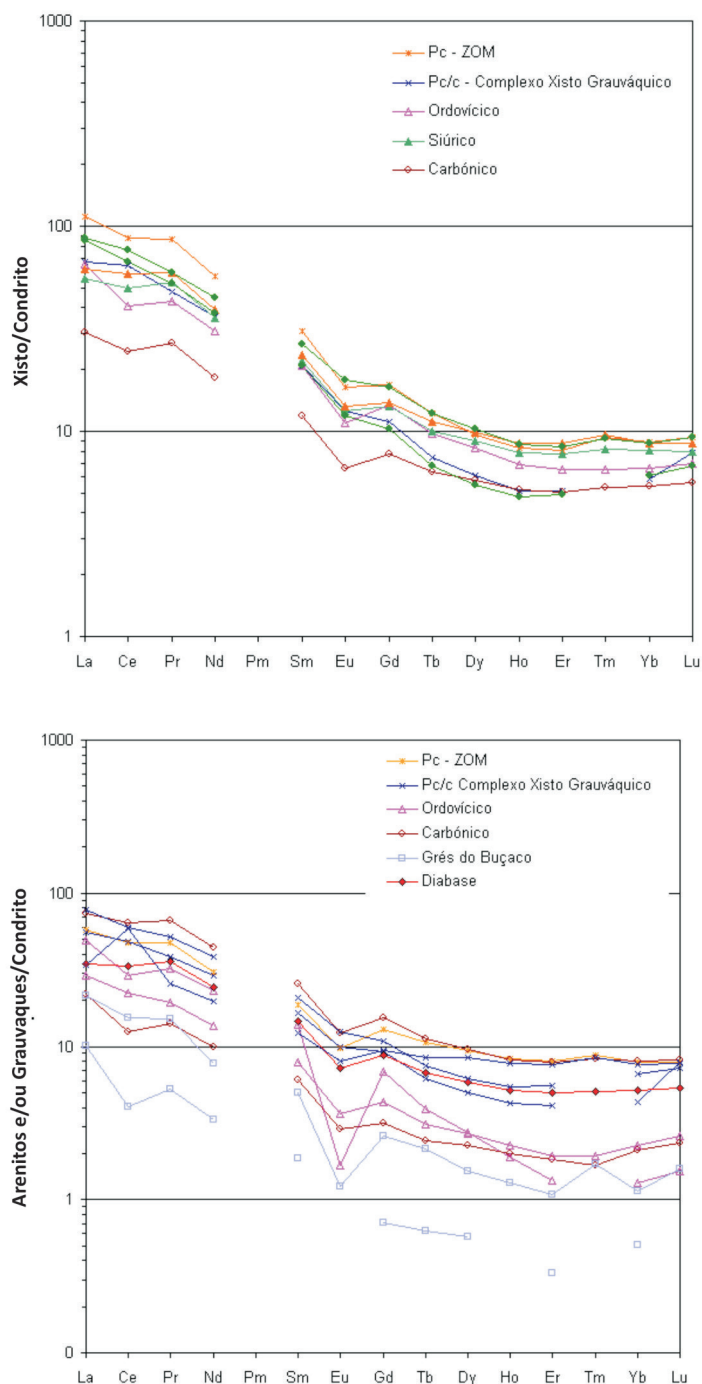
A correlação elevada Y-Th (figura 5.38) e as correlações Th -  $\Sigma REE$ , Th - LREE, Th - MREE e Th - HREE (figuras 5.39, 5.40, 5.41 e 5.42, respectivamente), podem indicar que a concentração de Terras Raras é, também, justificada pela presença de monazites.

Este mineral, é usual aparecer nas rochas siliciclásticas, que podem conter cerca de 55, 16 e 5 % de REE, Th, Y, respectivamente.

A boa correlação  $TiO_2 - Nb$  (figura 5.43) e  $TiO_2 - \Sigma REE$  (figura 5.44) e ainda  $Nb - \Sigma REE$  (figura 5.45) pode sugerir que alguns minerais portadores de Ti e Nb podem, em parte, contribuir para a distribuição e controlo das Terras Raras.

Alguns dos minerais que contribuem para a concentração de Terras Raras são a titanite e/ou rútilo.

Alguns autores admitem que a maioria dos elementos traço, como os REE, estão concentrados principalmente na fracção argilosa e estão hospedados nas fases argilosas dos sedimentos finos (Taylor e McLennan, 1985). Contudo, a baixa correlação entre os minerais argilosos e as concentrações de REE pode resultar da incorporação nas fases argilosas, principalmente por mecanismos de adsorção das argilas. Estudos recentes da



**Figura 5.32.** Diagramas de variação normalizados ao condrito das amostras classificadas de xistos (A) e de arenitos e/ou grauvaques (B) das diferentes idades.

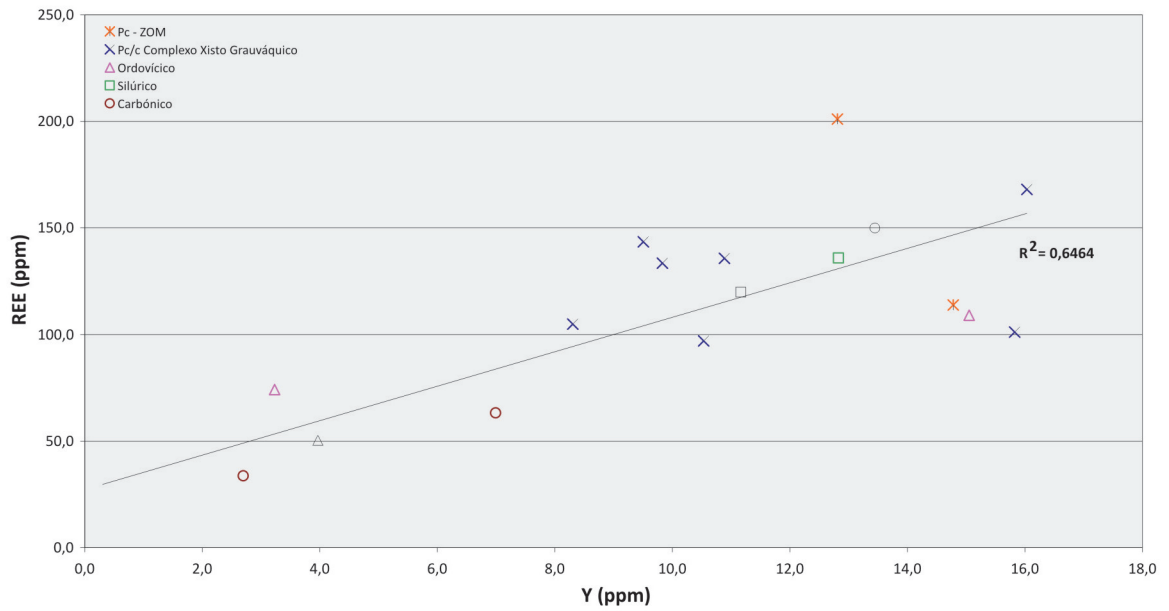


Figura 5.33. Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus  $\Sigma$ REE (ppm).

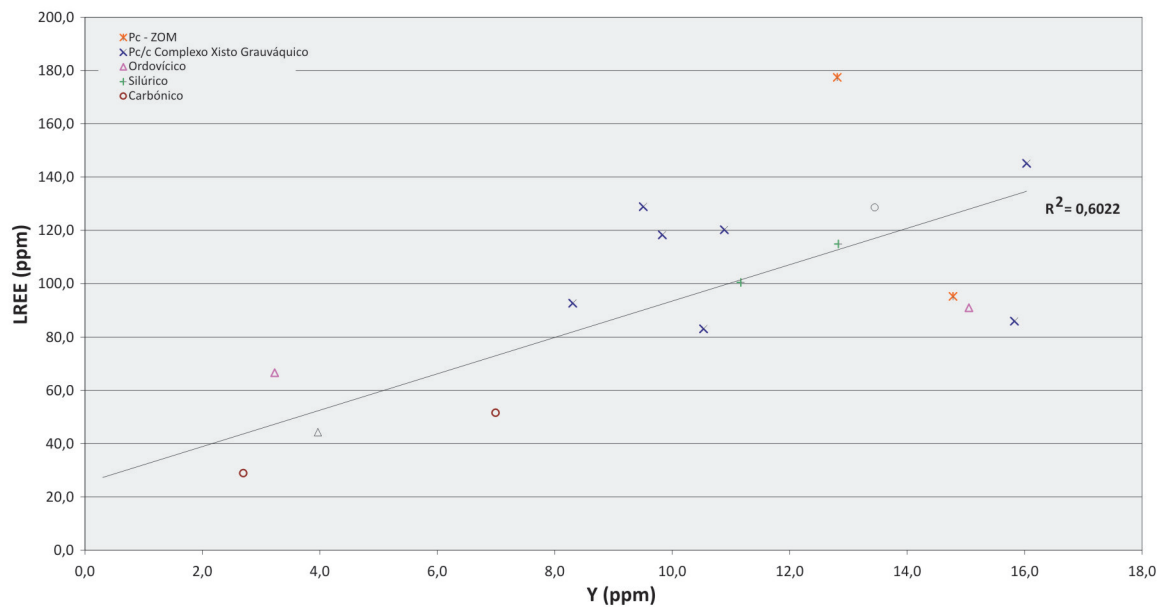


Figura 5.34. Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus  $\Sigma$ LREE (ppm).

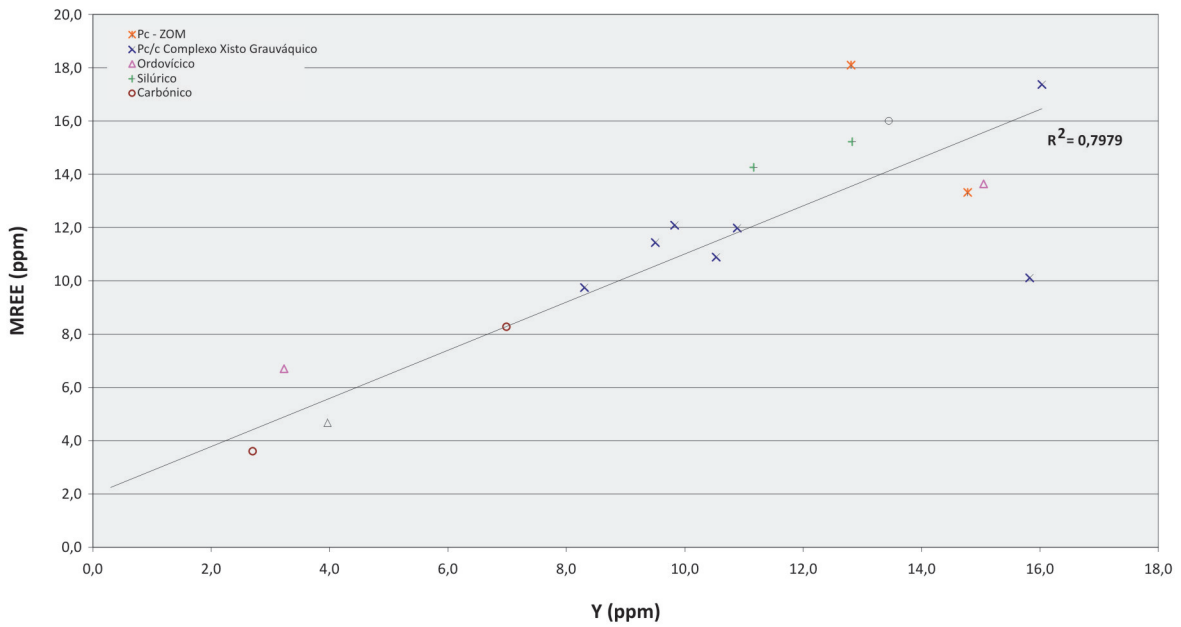


Figura 5.35. Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus  $\Sigma$ MREE (ppm).

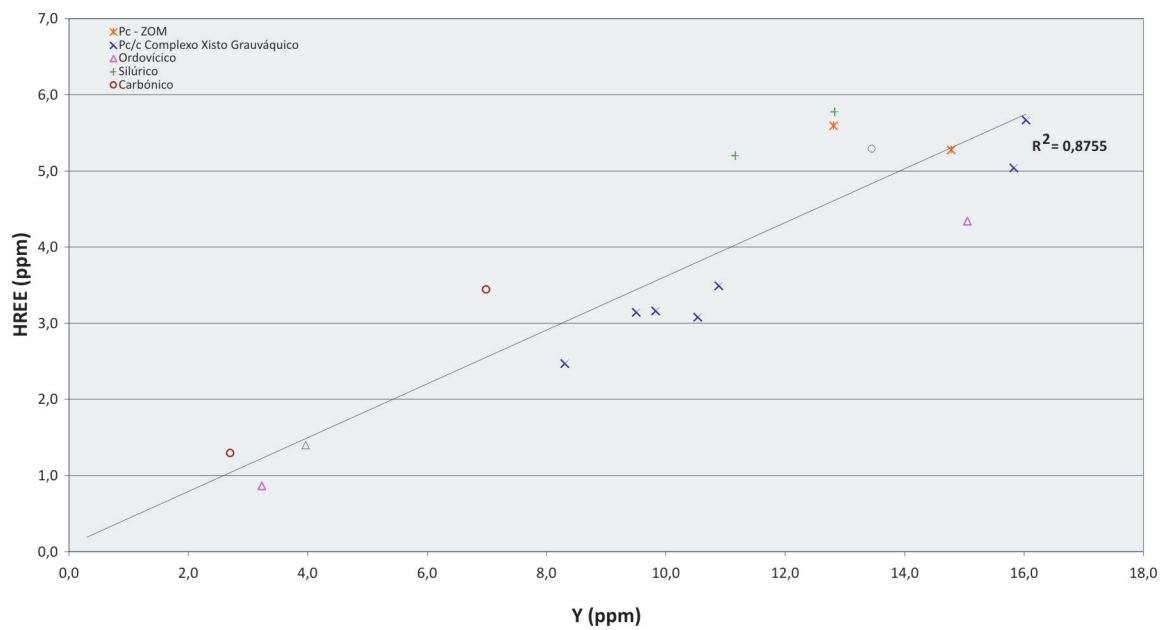


Figura 5.36. Diagrama de correlação do teor em Y (ppm) versus HREE (ppm).

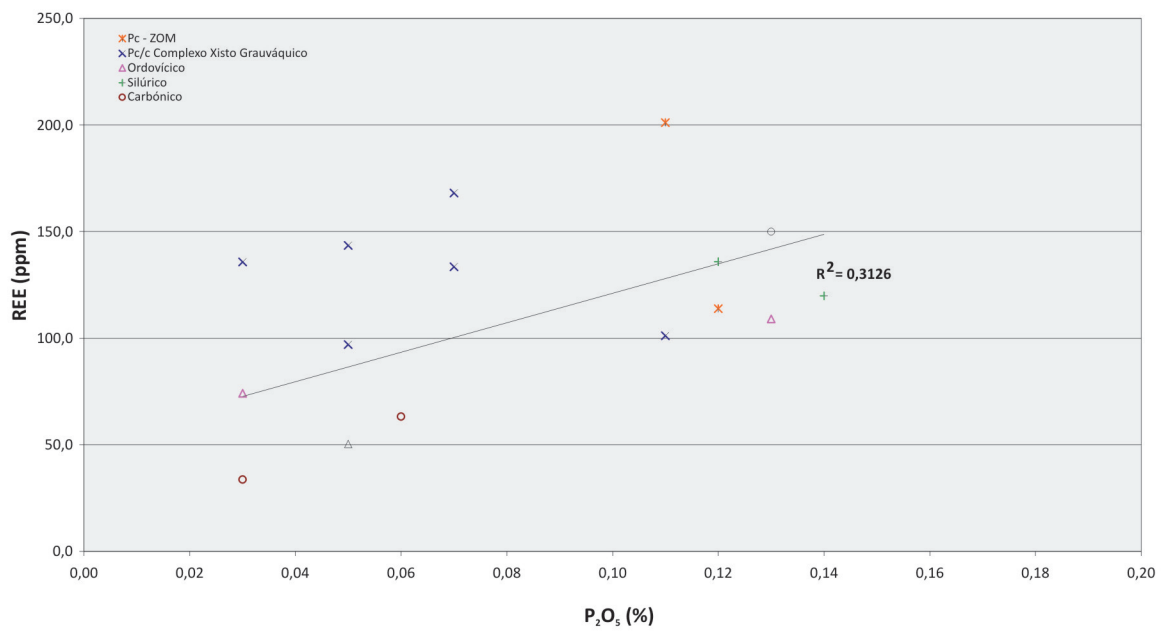


Figura 5.37. Diagrama de correlação do teor em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) versus ΣREE (ppm).

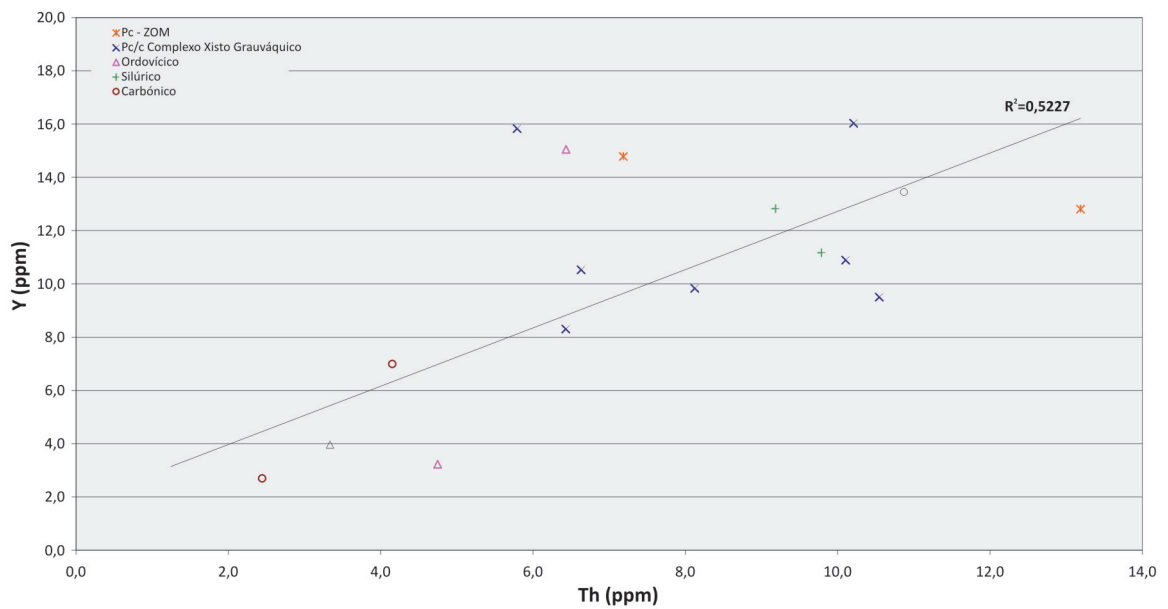


Figura 5.38. Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus teor de Y (ppm).

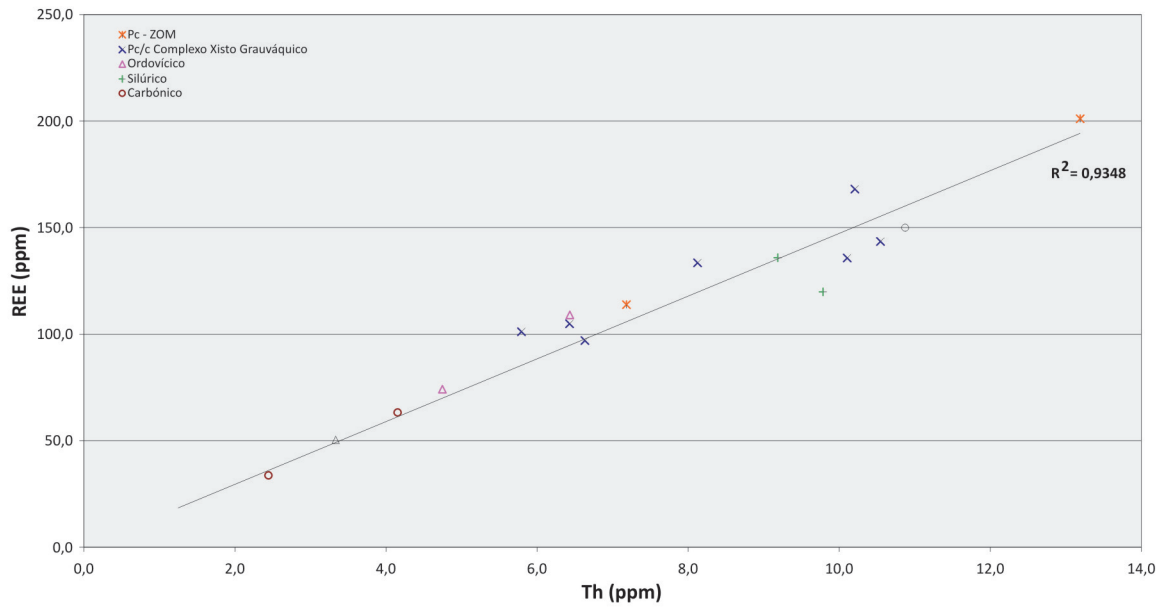


Figura 5.39. Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus  $\Sigma$ REE (ppm).

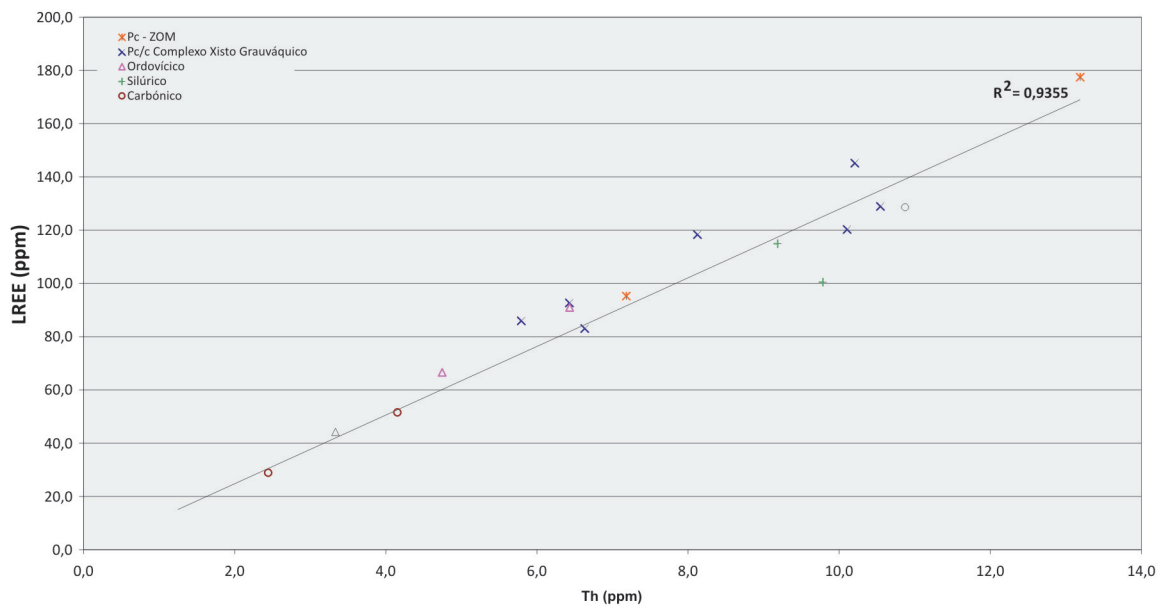


Figura 5.40. Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus  $\Sigma$ LREE (ppm).

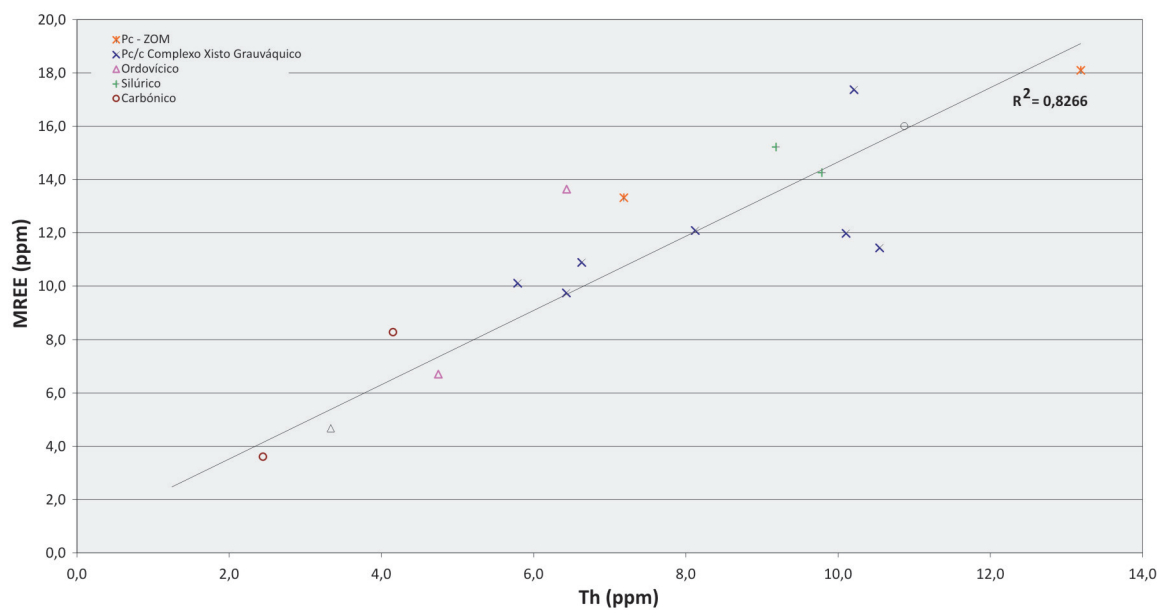


Figura 5.41. Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus  $\Sigma$ MREE (ppm).

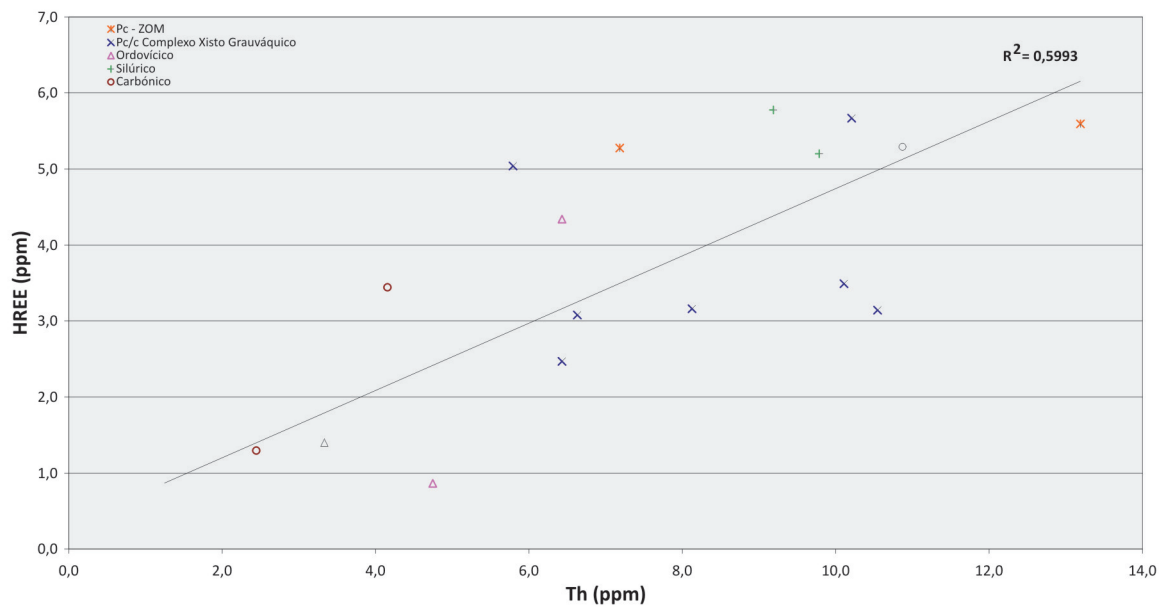


Figura 5.42. Diagrama de correlação do teor em Th (ppm) versus  $\Sigma$ HREE (ppm).

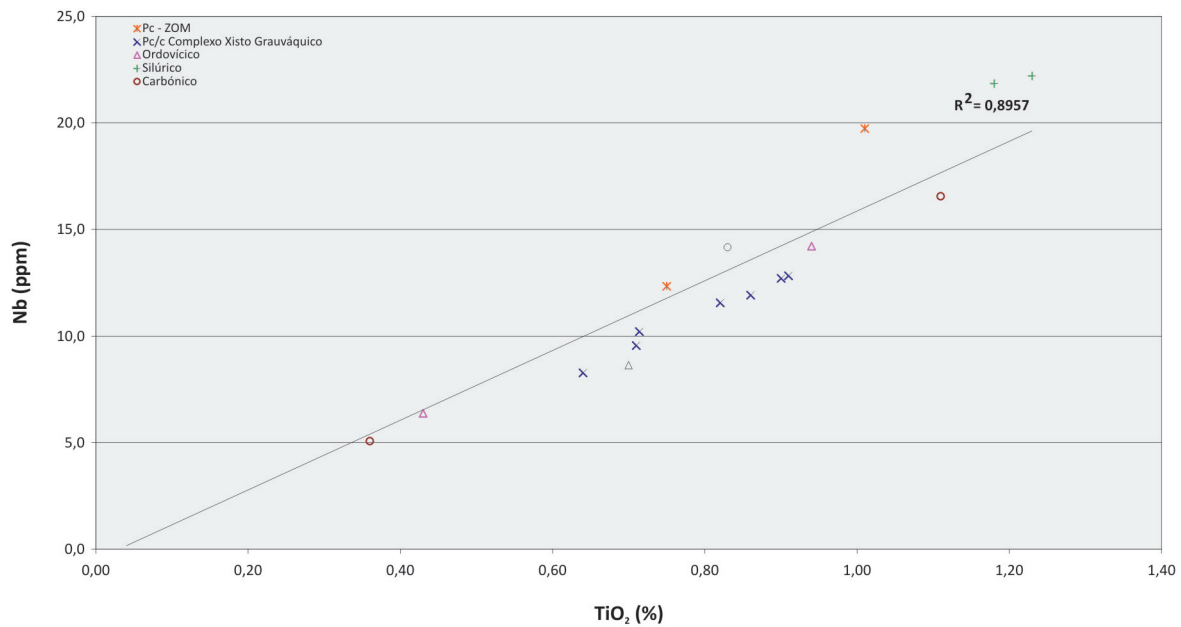


Figura 5.43. Diagrama de correlação do teor em TiO<sub>2</sub> (%) versus Nb (ppm).

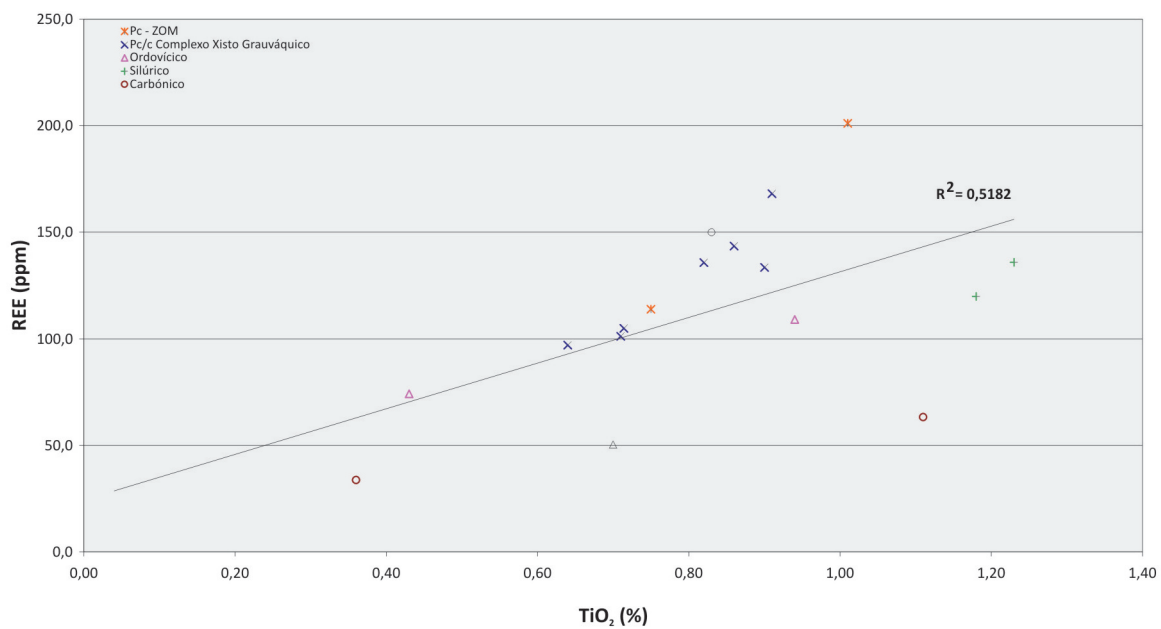


Figura 5.44. Diagrama de correlação do teor em TiO<sub>2</sub> (%) versus ΣREE (ppm).

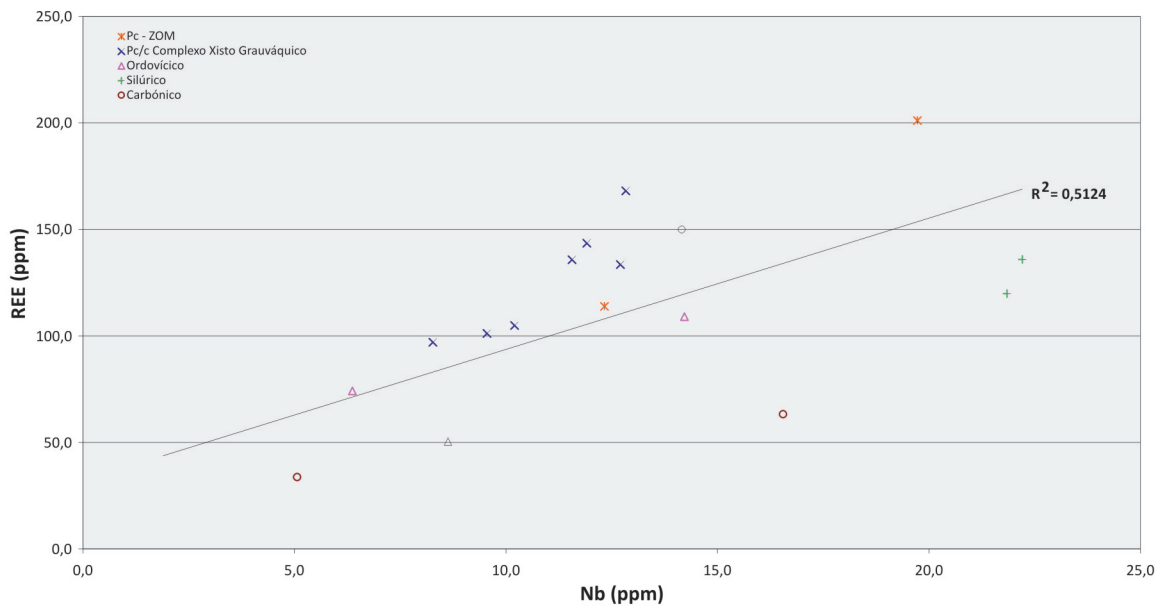


Figura 5.45. Diagrama de correlação do teor em Nb (ppm) versus  $\Sigma$ REE (ppm).

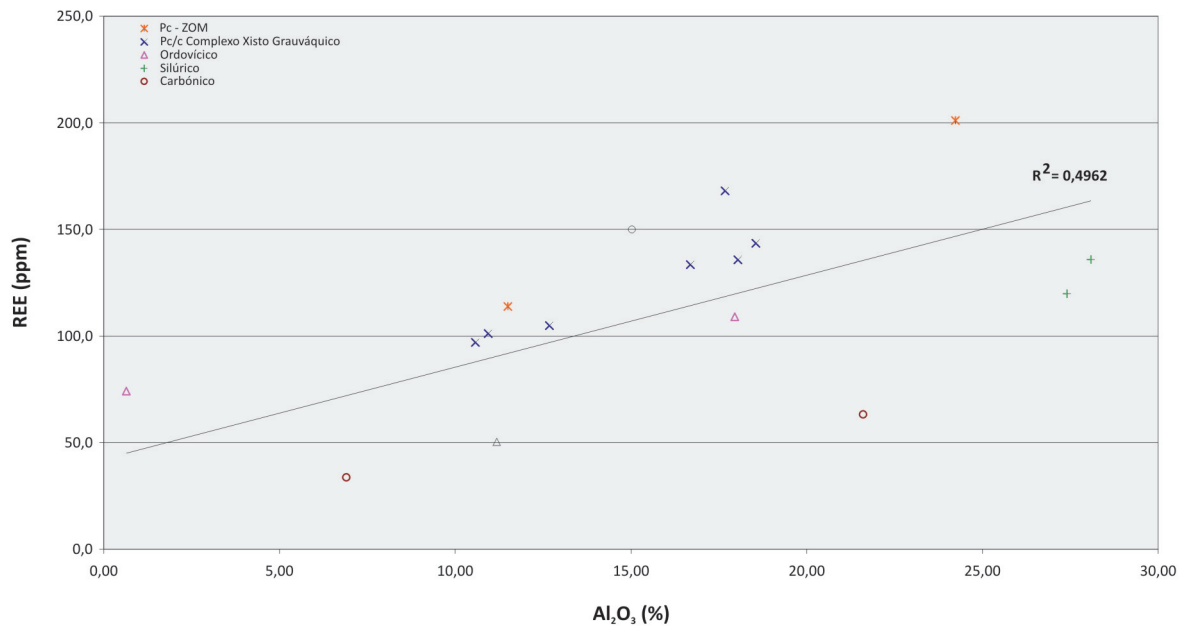
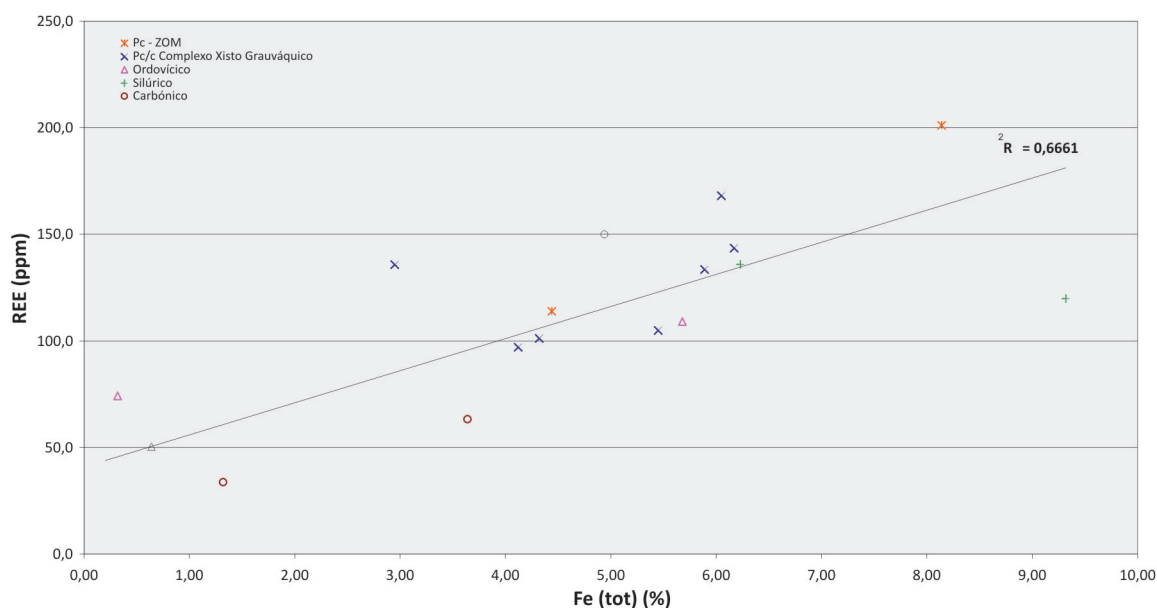


Figura 5.46. Diagrama de correlação do teor em  $Al_2O_3$  versus  $\Sigma$ REE (ppm).

	Anadia			Aguada			Aguada		
	Argilas e Conglomerados de Anadia			Barro Negro			Argilas de Boialvo		
	M	Min	Max	M	Min	Max	M	Min	Max
ICA	86	83	89	87	85	89	86	84	87

**Tabela 5.3.** Valores médios, máximos de mínimos do índice químico de alteração dos jazigos de Anadia, Aguada , Monsarros e Vale Grande. (Cont. pag seguinte)>>



**Figura 5.47.** Diagrama de correlação do teor em Fe (total) versus  $\Sigma$ REE (ppm).

fracção argilosa de xistos e sedimentos clásticos indicam que, na concentração de elementos traço, os minerais acessórios incluídos nos minerais de argila podem ter um papel muito importante (Lopez et al., 2005).

A correlação positiva entre  $Al_2O_3$  e  $\Sigma$ REE (figura 5.46) pode indicar o papel dos minerais argilosos na concentração dos REE. No entanto, verificámos que os valores relativamente mais baixos desta correlação parece indicar em que outras fases cristalinas são os mais importantes.

Verificámos também, uma forte correlação entre o Fe (total) e REE, figura 5.47, que indica que minerais de Fe em estado provavelmente amorfo podem contribuir para a concentração das REE. De facto, foram sendo referenciados trabalhos que mostram a grande capacidade de adsorção de hidróxidos de Fe amorfos (Miekeley et al,

1992).

Embora se tenha detectado a presença de minerais hidratados de Fe tipo goetite, é de admitir a existência de outros minerais dadas as cores laranja e vermelha que as amostras apresentam.

Em resumo, é de notar que os xistos apresentam um maior conteúdo em REE do que os arenitos. Comparativamente com o PAAS, os xistos estudados apresentam um fraccionamento de Terras Raras Leves baixo, especialmente nas amostras da unidade do Silúrico, e um mais elevado fraccionamento em HREE, com especial relevo nas amostras de xistos do Ordovícico.

### 5.2.2 Condições de alteração

A composição química das amostras argilosas



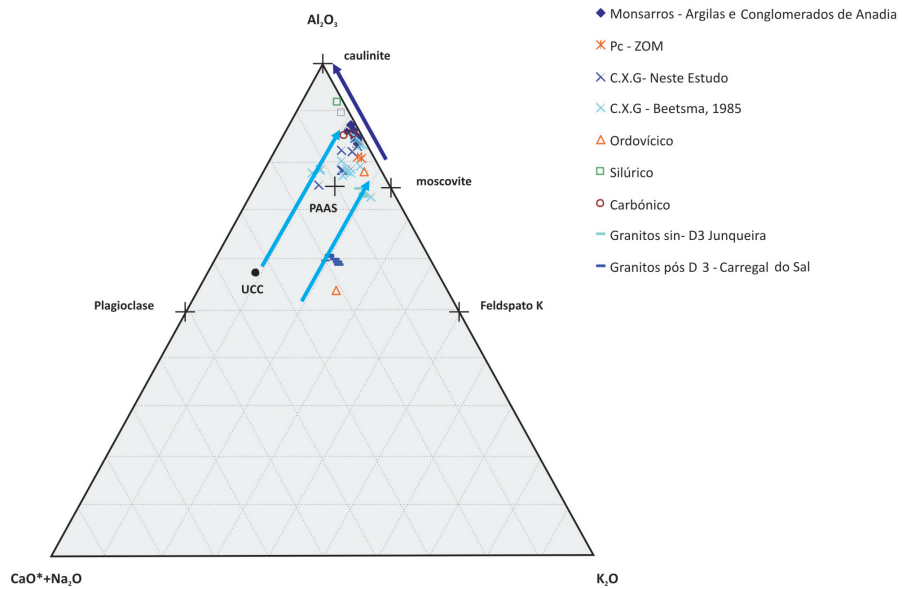
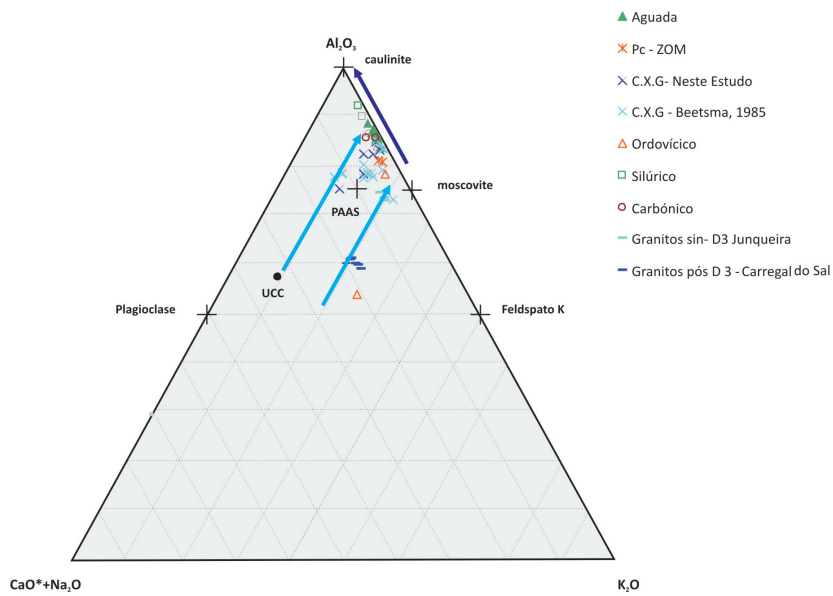


Figura 5.48. Cont.

reflete a sua mineralogia primária, uma característica que muitas vezes é sujeita a graus de alteração antes, e mesmo após a deposição dos sedimentos (Nesbitt e Young, 1984).

Em trabalhos publicados, Button e Tyler (1979) puseram em evidência que cátions como o Al, K, Mg, Cs e Rb são pouco móveis, ficando retidos nos perfis de alteração, enquanto que cátions como Na, Ca e Sr são rapidamente removidos e dissolvidos (Nesbitt e Young, 1982). A quantificação dos cátions que são perdidos é proporcional ao grau de alteração (Condie et al, 1992).

Um índice de alteração normalmente utilizado para determinar a alteração das rochas fonte é o CIA (Chemical Index Alteration), proposto por Nesbitt e Young, 1982). O índice é calculado usando as proporções moleculares, como mostra a seguinte equação:

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O}$$

em que, CaO\* representa a quantidade de CaO existente nos silicatos.

Os valores médios do índice químico de alteração nas amostras estudadas nos diferentes jazigos estão apresentados na tabela 5.3, onde se apresenta também o valor obtido daquele índice para o PAAS.

Os valores do CIA para as argilas estudadas

variam entre 83 e 90, com médias de 86, 87, 86, 85 e 89 para unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” do jazigo de Anadia, unidade “Barro Negro”, Aguada (Argilas de Boialvo), Monsarros (“Argilas e Conglomerados de Anadia”) e Vale Grande (“Argilas de Boialvo”), respectivamente. Todos os valores são superiores ao valor do PAAS. Os valores muito elevados, superiores a 80, indicam que existe uma alteração extrema no primeiro ciclo de alteração ou, em alternativa, um retrabalhamento dos sedimentos que deram origem a estas argilas. Os valores do índice de alteração química muito elevados podem sugerir a existência, na altura, de condições paleoclimáticas muito particulares (humidade e calor) na área da rocha fonte. Os valores elevados de filossilicatos apresentados pelas diferentes amostras suportam a hipótese avançada.

Para além da utilização do CIA, muito autores recomendam a utilização do diagrama triangular  $Al_2O_3 - (CaO^* + Na_2O) - K_2O$ , de alteração dos feldspatos, para estudar a variabilidade dos elementos maiores.

Nestes diagramas, é utilizada a composição dos minerais em percentagens molares. Assim a albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) contém 0.5 moles de  $Na_2O$ , 0.5 de moles de  $Al_2O_3$  e 3 moles de  $SiO_2$ .

Como o  $SiO_2$  não é apresentado neste diagrama, resulta o total de 1 mole de % de  $Na_2O + Al_2O_3$ , ou seja 50 % de  $Na_2O$  e 50 % de  $Al_2O_3$ . Deste modo, a albite, assim como qualquer outra pla-

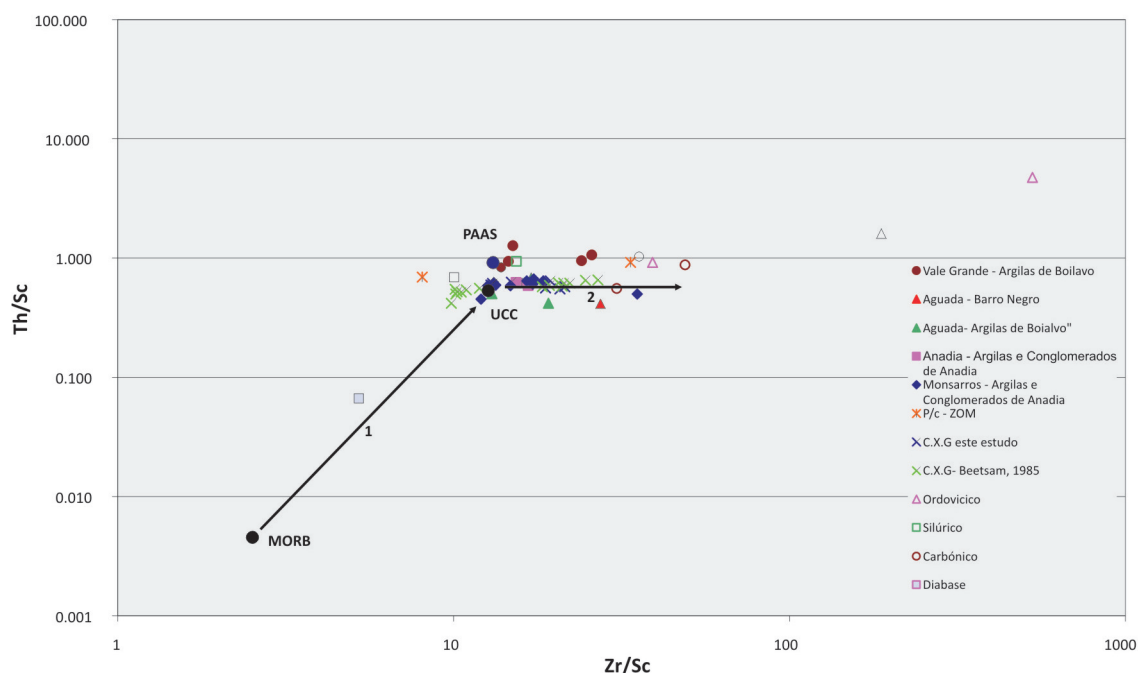


Figura 5.49. Diagrama binário Zr/Sc versus Th/Sc.

gioclase, é projectada no meio da linha que une o  $(CaO^* + Na_2O) - Al_2O_3$  visto que não contém  $K_2O$ . O feldspato potássico projecta-se na linha  $Al_2O_3$  e  $K_2O$ , uma vez que não possui  $CaO^*$  e/ou  $Na_2O$ , contendo 50 % de  $Al_2O_3$  (0,5 moles de  $K_2O$  + 0,5 moles de  $Al_2O_3$ ). A linha que une os dois pontos é dominada pela linha dos feldspatos (Trindade, 2007). Foi igualmente projectada a moscovite ( $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ ) no eixo que une  $Al_2O_3$  e  $K_2O$  com a composição de 75 % de  $Al_2O_3$  e 25 %  $K_2O$ , a esmectite ao longo da linha que une  $CaO^* + Na_2O$  e ainda a caulinite, que se projecta no ponto 100% de  $Al_2O_3$  (Trindade, 2007).

Na construção dos diagramas A-CN-K foram utilizadas todas as amostras disponíveis para cada jazigo estudado, incluindo algumas predominantemente quartzosas, de modo a obter uma mais fácil compreensão da tendência de meteorização (figura 5.48).

Nos mesmos diagramas foram também projectadas as composições de rochas das possíveis áreas fonte, nomeadamente da Zona de Ossa Morena, do Complexo Xisto-Grauváquico, do Sinclinal do Buçaco (formações do Ordovício, Carbónico, Silúrico e do Grés do Buçaco). Foi ainda projectada a composição média da crosta

continental e ainda a composição média dos argilitos (PAAS). Este último, posiciona-se perto do vértice  $Al_2O_3$ , o que indica possuírem maior proporção em minerais argilosos relativamente a minerais primários (feldspatos e minerais máficos). Assim, estes diagramas permitem, de uma forma expedita, inferir o grau de meteorização das rochas fonte e ainda fornecer indicação dos minerais presentes (Trindade, 2007).

A análise dos diferentes diagramas mostra que as amostras das argilas colhidas nos diferentes jazigos estão projectadas próximo do eixo  $Al_2O_3 - K_2O$  entre os domínios da ilite e caulinite, o que indica, como já foi referido, que estas amostras foram submetidas a um elevado grau de meteorização química apresentando CIA superior a 83.

Conforme explicita o diagrama, os dados disponíveis apontam para uma composição da área fonte a variar entre félsica a intermédia, entre a composição de um granito a granodiorito. Estas tendências passam pela composição do PAAS.

Relativamente às possíveis rochas - fonte, verificamos que os sedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico estão perfeitamente enquadrados

na linha de tendência de meteorização química, o que pode indicar que as argilas em estudo derivam daquela unidade. Por outro lado, as amostras do Silúrico que afloram nas áreas a sul da área estudada contêm os valores mais elevados de  $Al_2O_3$ . As amostras do Carbónico e do Ordovícico estão projectadas no mesmo campo das argilas em estudo, indicando também valores muito elevados do índice de alteração química.

Dado que a alteração pode ser responsável pela remoção de elementos alcalinos e calco-alcalinos, as argilas em estudo não tiveram, muito provavelmente, a contribuição das rochas do Silúrico. As amostras do grés do Buçaco estão fora da tendência de alteração intermédia, podendo assim afastar-se a hipótese de serem uma possível área fonte.

Algumas variações observadas na projecção das amostras no diagrama triangular A-CN-K podem ser explicadas pelas diferenças na composição das rochas fonte, como indicam as setas a azul claro, ou em alternativa, o resultado de uma meteorização intensa com perda de K e enriquecimento em  $Al_2O_3$ , como indicam as setas a azul escuro.

### 5.2.3 Calibração sedimentar

A calibração sedimentar tende a aumentar a abundância dos minerais não argilosos, como o quartzo, à custa dos minerais argilosos (Nesbitt and Young (1984)). O processo de reciclagem dos sedimentos tende a produzir areias com concentração em minerais pesados (zircões, monazites, xenótimos e outros), o que implica, como não podia deixar de ser, um aumento dos elementos traço que lhe são específicos. McLennan et al, (1993) utilizou o diagrama Th/Sc versus Zr/Sc para distinguir os efeitos provocados pela composição da área fonte e dos processos sedimentares na composição final das rochas sedimentares. Um aumento de zircão por calibração sedimentar e /ou por retrabalhamento das amostras resultará num aumento da razão Zr/Sc.

No diagrama Th/Sc versus Zr/Sc é possível distinguir duas tendências: uma que mostra o aumento de ambas com a maior diferenciação magmática (evolução MORB  $\longrightarrow$  Crusta Continental (linha 1) e a outra que mostra a influência dos processos sedimentares (linha 2). A tendência justificada pelos processos sedimentares reflecte o efeito da calibração sedimentar e /ou retrabalhamento sedimentar, cujo efeito

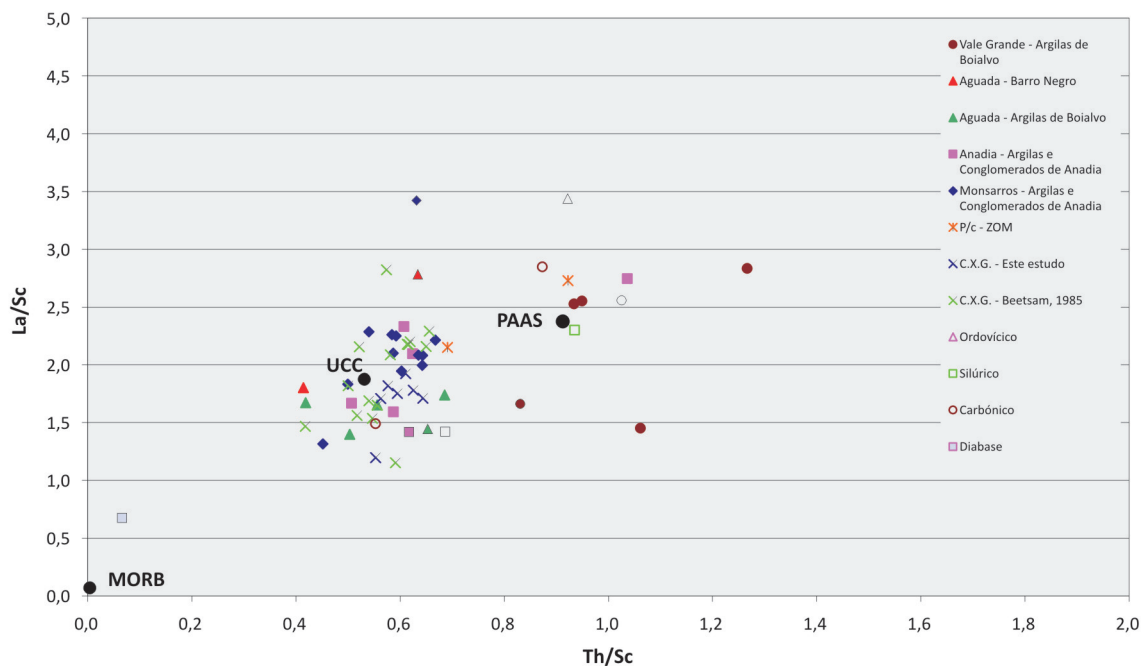


Figura 5.50. Diagrama binário Th/Sc versus La/Sc.

se traduz no enriquecimento preferencial em Zr nos sedimentos, como resposta à concentração de minerais pesados tipo zircão.

Na figura 5.49, as argilas estudadas estão projectadas segundo um campo paralelo à tendência 2, onde todas as amostras parecem derivar de uma fonte félsica. Dado que nenhuma amostra se posiciona entre o MORB e a Crusta Continental, é de afastar a hipótese de uma derivação máfica ou intermédia. A figura mostra, assim, que os materiais argilosos estudados dos diferentes jazigos derivam, provavelmente, a partir de uma fonte félsica por processos sedimentares intensos, onde a razão Zr/Sc aumenta independentemente da Th/Sc devido à calibração e à concentração de minerais pesados como o zircão.

Na mesma figura, foram também projectadas as razões das amostras do Complexo Xisto-Grauváquico, assim como das amostras das diferentes unidades do Sinclinal do Buçaco.

Conforme se pode verificar, as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico estão projectadas no mesmo domínio das argilas, das diferentes áreas. É de notar, do mesmo modo, a evolução das amostras do Complexo Xisto-Grauváquico, a partir de uma fonte félsica, tal como acontece

para as amostras de argilas. Podemos admitir, assim, a hipótese da evolução das argilas a partir das amostras do Complexo Xisto -Grauváquico, por retrabalhamento.

As amostras das diferentes unidades do Sinclinal do Buçaco são as que apresentam os valores mais elevados da razão Zr/Sc, o que significa que são as que sofreram um mais intenso retrabalhamento dos sedimentos. Deste modo, à partida, é de afastar a hipótese que os sedimentos argilosos das diferentes áreas resultem das unidades pertencentes ao Sinclinal do Buçaco. No entanto, pode admitir-se a hipótese de ter havido contribuição dos sedimentos do Complexo Xisto-Grauváquico para os sedimentos das unidades do Sinclinal do Buçaco.

#### 5.2.4 Estudos de Proveniência

Os elementos traço têm sido muito utilizados para obter informações sobre a origem dos materiais sedimentares, determinando assim a sua proveniência. As Terras Raras e os HFSE (*High Field Strength Elements*) como o Y, Zr, Ti, Nb, Ta, Th, Sc, Hf, e Co são os mais utilizados na determinação dessa proveniência, uma vez que estes elementos são relativamente imóveis no ambi-

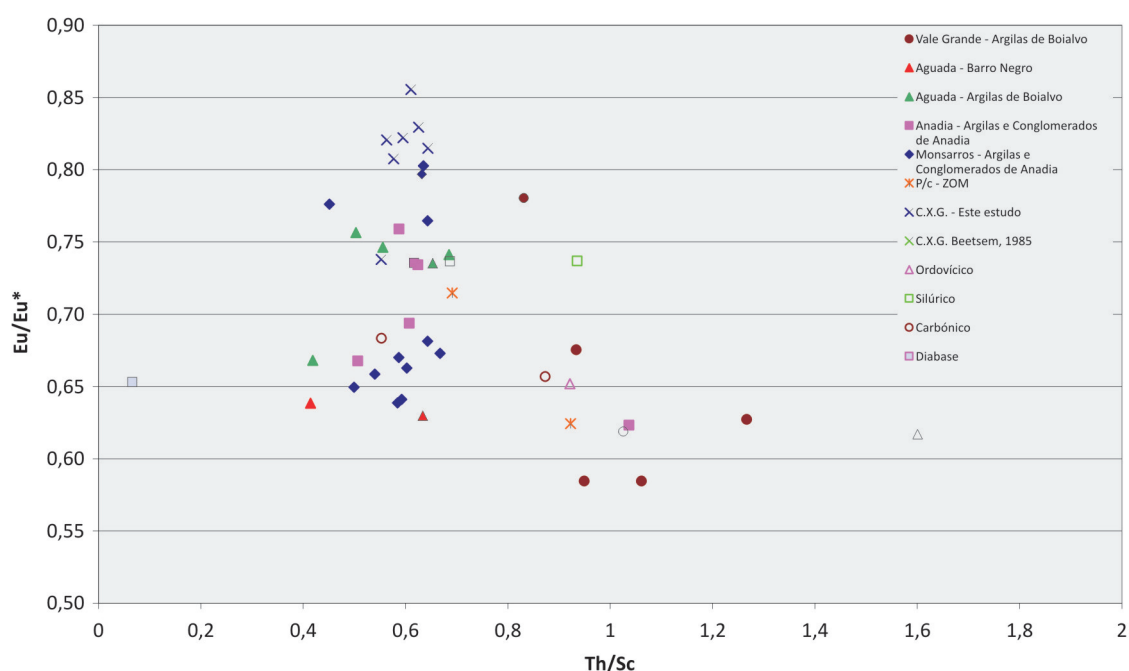


Figura 5.51. Diagrama binário Th/Sc versus Eu/Eu\*.

ente sedimentar (como o Al e Ti), podendo assim reflectir a composição das rochas fonte.

Dado que os HFSE (*High Field Strength Elements*) são preferencialmente fraccionados nos “melts” durante a cristalização e anatexia, as rochas félsicas apresentam um enriquecimento nos elementos HFSE em comparação com as rochas máficas. As Terras Raras são também usadas para inferir a fonte dos sedimentos; é sabido que as rochas básicas contêm a razão LREE/HREE baixa, sem anomalia do európio, enquanto que as rochas mais siliciosas, contêm normalmente razão LREE/HREE elevada e uma anomalia negativa no európio. Estes elementos são os mais utilizados para a caracterização, uma vez que são os pouco solúveis e normalmente são transportados quase exclusivamente na fracção argila dos sedimentos, reflectindo deste modo a química da rocha-fonte.

As razões entre elementos do grupo HFSE (*High Field Strength Elements*), como La/Sc, Th/Sc, Cr/Th e Zr/Sc podem também serem utilizadas para a determinação da proveniência (Taylor e McLennan, 1985). É usual também a utilização da razão terras raras leves e pesadas e ainda La/Yb e as razões Eu/Eu\* e Sm/Eu na determinação da natureza das rochas-fonte (Trindade, 2007).

Nas figuras 4.50 a 4.54, apresentam-se as razões acima indicadas e ainda as razões do MORB, para o PAAS e Crusta Continental de modo a inferir as possíveis áreas-fonte. Foram também projectadas as razões das amostras colhidas na unidade ZOM, no Complexo Xisto-Grauváquico e nas diferentes unidades do Sinclinal do Buçaco.

Da análise dos gráficos, verificamos que as amostras de argilas estudadas nas diferentes áreas e as das possíveis rochas - fonte se posicionam perto das amostras da Crusta Continental Superior e do PAAS, o que sugere a sua proveniência a partir da Crusta Continental Superior. A dispersão observada pode ser explicada pela proveniência a partir de uma fonte não homogénea e/ou de diferentes áreas - fonte. No entanto, é evidente que as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico se projectam no domínio das argilas estudadas, sugerindo uma composição muito semelhante e apontando deste modo, o Complexo Xisto-Grauváquico como rocha-fonte predominante para as argilas em estudo. A sistemática semelhança entre as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico colhidas neste estudo e as argilas das bacias de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros poderá ter a ver com a sua proximidade geográfica, enquanto

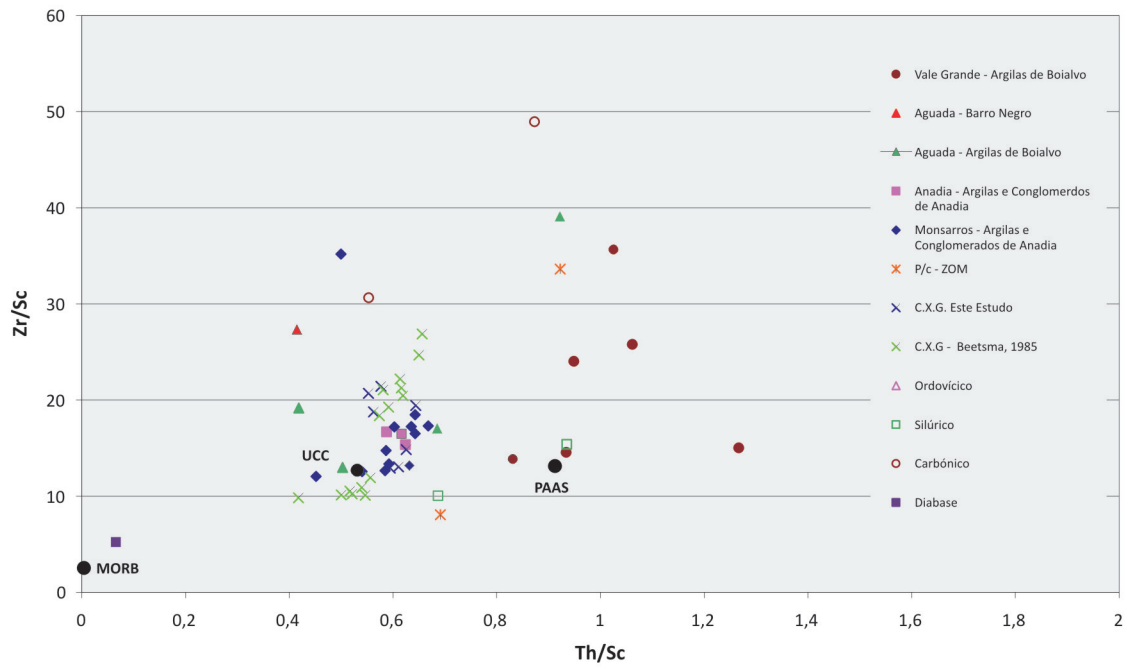


Figura 5.52. Diagrama binário Th/Sc versus Zn/Sc.

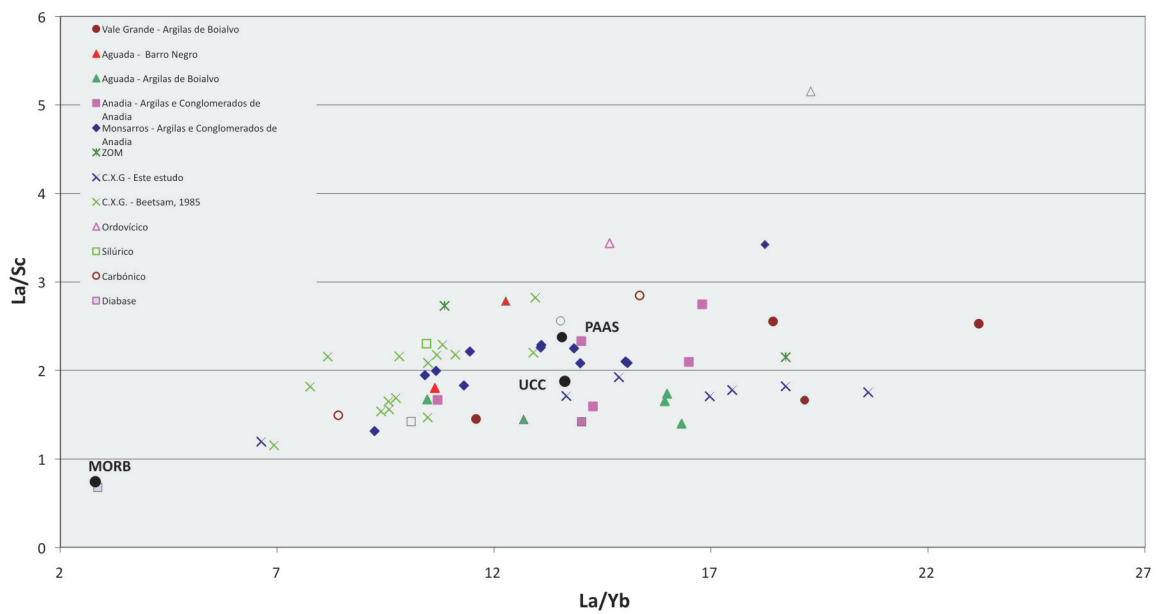


Figura 5.53. Diagrama binário La/Y versus La/Sc.

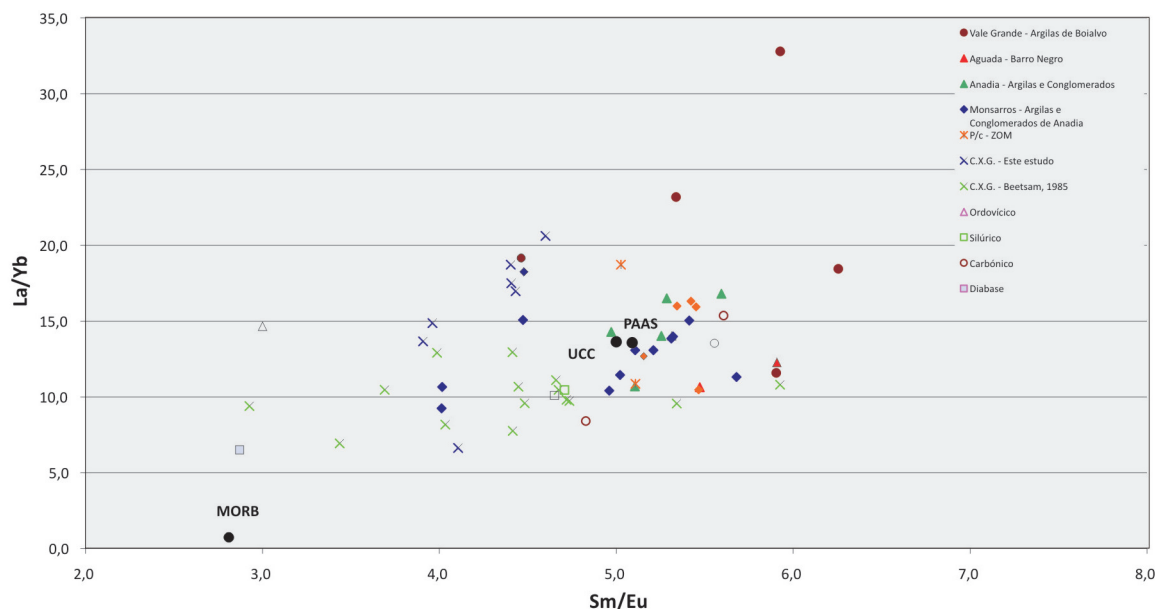


Figura 5.54. Diagrama binário Sm/Eu versus La/Yb.

que a amostragem estudada por Beetsam, 1985, colhida longe da área deste estudo apresente maior dispersão. Por outro lado, verifica-se que as amostras das diferentes unidades do sinclinal do Buçaco se projectam na sua maioria fora do domínio das argilas, o que implica uma diferente composição, não sendo muito possivelmente as rochas-fonte predominantes das argilas em estudo.

Em estudos de pormenor já realizados em rochas sedimentares, Taylor e MacLennan (1985) mostram a importância de certos elementos não móveis em várias condições geológicas para a determinação da proveniência desses sedimentos. Pode explicar-se pelo facto de que durante a alteração, os elementos alcalinos e calco alcalinos são muito solúveis e outros como Al, Zr, Hf, Sc, Y, Nb, Th e REE são relativamente estáveis. Deste modo, as concentrações de REE, Th, e elementos traço de transição, como o Sc, assim como, as respectivas razões, dão boas indicações nos estudos de proveniência.

Na tabela 5.4, comparam-se as razões dos elementos traço La/Sc, Co/Th, Cr/Th e Th/Sc das

argilas estudadas com as das possíveis rochas-fonte (Zona de Ossa Morena, Complexo Xisto-Grauváquico e formações do sinclinal do Buçaco). Estão também indicadas as razões do PAAS e ainda as razões de areias derivadas das rochas félsicas e máficas.

No sentido mais lato, verificámos que as razões obtidas nas amostras das argilas estudadas apontam, como não podia deixar de ser, para origem félsica. Do mesmo modo, também se verifica que as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico e da Zona Ossa Morena, assim como as formações do Sinclinal do Buçaco, terão tido origem a partir de rochas com uma forte componente félsica.

No sentido mais restrito, quando se comparam as razões dos diferentes elementos das argilas com as possíveis rochas-fonte, verificamos que são as amostras colhidas no Complexo Xisto-Grauváquico que apresentam uma maior similitude quando comparadas com as amostras colhidas nas outras formações.

Também elementos como Zr, Y, Nb, Ti, e Ni e as

Litologia	La/Sc		Sc/Th		Cr/Th		Co/Th
	Variação	Média	Variação	Média	Variação	Média	Variação
<b>Argilas</b>							
Anadia	1,42-2,74	1,97	0,96-1,97	1,58	10,5-13,3	12,07	0,13-1,26
Aguada	1,40-2,78	1,78	1,46-2,41	1,88	8,84-11,21	9,91	0,09-1,53
Monsarros	1,32-3,42	2,15	1,50-2,22	1,72	12,23-14,70	13,29	0,04-1,48
Vale Grande	1,45-2,83	2,2	0,79-1,20	1,01	6,97-7,47	7,22	0,17-0,84
Pre-câmbrio da Zona Ossa Morena	2,15-2,73	2,44	1,08-1,45	1,27			1,74-1,91
Complexo Xisto-Grauváquico da ZCI	1,20-1,92	1,7	1,55-1,81	1,7	10,70-14,03	12,36	0,01-2,28
Complexo Xisto-Grauváquico da ZCI	1,15-2,82	1,93	1,52-2,39	1,79	10,68-16,23	12,46	0,22-1,54
Ordovícico do Sinclinal do Buçaco	3,40-49,3	19,3	0,21-1,09	0,64	7,79-13,06	10,95	
Silúrico do Sinclinal do Buçaco	2,15-2,73	2,44	1,07-1,46	1,26	13,49-13,61	13,55	0,28-0,44
Carbónico do Sinclinal do Buçaco	1,49-2,85	2,3	0,98-1,81	1,31	6,25-24,79	15,26	0,53-0,98
Diabase do Sinclinal do Buçaco		10,2		15,1		38,7	
Areias derivadas rochas félsicas	2,5-16		0,05-1,2		0,5-7,7		0,22-1,5
Areias derivadas de rochas máficas	0,44-1,1		20-25		22-100		7,1-8,3
Post-Archaean Australian Shale (PAAS)		2,81		1,27		7,94	
U.C.C		2,7		1		3,3	

**Tabela 5.4.** Variação das razões La/Sc, Sc/Th, Cr/Th, Co/Th, Eu/Eu\* de algumas razões das argilas estudadas em comparação com possíveis rochas-fonte (Complexo Xisto-Grauváquico e formações do Sinclinal do Buçaco). (Cont. pag seguinte)>>

razões Zr/Y, Zr/Nb, Zr/La, Zr/Co, Zr/Cr, Zr/Ni, Nb/Y, Nb/La, Nb/Co, Nb/Cr, Nb/Ni, Y/La, Y/Co, Y/Ni, La/Cr e La/Co são, muitas vezes, utilizados na determinação das características das rochas-fonte.

Na figura 5.55, apresentam-se os diagramas de variação dos valores médios das razões Zr/Y, Zr/Nb, Zr/La, Zr/Co, Zr/Cr, Zr/Ni, Nb/Y, Nb/La, Nb/Co, Nb/Cr, Nb/Ni, Y/La, Y/Co, Y/Ni, La/Cr, normalizados à Crusta Continental Superior, referentes às argilas de Anadia, Aguada, Monsarros e Vale Grande quando comparadas com os valores médios das mesmas razões das rochas da ZOM, do Complexo Xisto-Grauváquico, Ordovícico, Silúrico, Carbónico, Grés do Buçaco e Diabase.

As médias das razões entre elementos referidos normalizados ao UCC (*Upper Continental Crust*) para as argilas de Anadia, Aguada, Monsarros e Vale Grande apresentam um perfil muito semelhante ou muito próximo e são caracterizadas por enriquecimento em Zr/Co, Zr/Ni, Nb/Co, Y/Co e La/Co. Este facto permite inferir que a assinatura geoquímica é muito semelhante entre os diferentes jazigos, o que implica uma mesma proveniência para os sedimentos que neles ocor-

rem.

Comparando os perfis dos diferentes jazigos com os perfis das diferentes formações, torna-se evidente que são as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico que apresentam um perfil mais semelhante. De facto, uma análise mais cuidada mostra que as amostras do Complexo Xisto-Grauváquico se apresentam também, enriquecidas em Zr/Co, Zr/Ni, Nb/Co, Y/Co e La/Co. Esta similitude permite-nos inferir, mais uma vez, que, dentro das rochas apresentadas como possíveis candidatas a área fonte, são as do Complexo Xisto-Grauváquico que mais contribuíram.

A concentração de REE tem sido igualmente usada para inferir a fonte das rochas sedimentares (McLennan et al., 1993; Asiedu et al., 2000). De facto, como é sabido, as rochas máficas apresentam razões baixas de LREE/HREE e não apresentam anomalias do európio, enquanto que as rochas félsicas normalmente contêm a razão HREE/LREE elevada e uma anomalia negativa no európio (Taylor e McLennan, 1985; Roddaz et al, 2006). A anomalia do európio nas rochas sedimentares é normalmente vista como uma herança das rochas fonte. Contudo, os perfis de Terras Raras obtidos nos sedimentos podem

Eu/Eu*			
Média	Varição	Média	
0,62	0,62-0,76	0,7	Este estudo
0,83	0,63-0,76	0,7	Este estudo
0,53	0,64-0,80	0,7	Este estudo
0,42	0,58-0,78	0,65	Este estudo
1,83	0,62-0,71	0,67	Este estudo
0,82	0,74-0,86	0,81	Este estudo
0,63			Beetsma, 1985
4,30	0,17-0,65	0,48	Este estudo
0,36	0,74	0,74	Este estudo
0,77	0,62-0,68	0,65	Este estudo
32,1		0,65	Este estudo
	-		Cullers, 1994; Cullers et al., 1988
			Bauluz et al., 2000
1,59			Taylor e McLennan, 1985
0,90		0,61	Taylor e McLennan, 1985

>> Tabela 5.4. Cont.

ajudar a inferir a natureza do protólito (Taylor e McLennan, 1985). Deste modo, utilizamos também os perfis de Terras Raras para as argilas da nossa área de estudo e comparamos esses perfis com os das amostras do Complexo Xisto-Grauváquico, da Zona de Ossa Morena, do Ordovícico, Silúrico, Carbónico, Grés do Buçaco e Diabase do Sinclinal do Buçaco.

Os perfis de Terras Raras normalizados ao condrito (ver figura 5.56) indicam que, apesar de uma variação no seu conteúdo, a maioria das amostras de argilas colhidas nas diferentes áreas têm uma similitude nos perfis de Terras Raras. As amostras de argilas são caracterizadas por um enriquecimento em Terras Raras Leves, uma anomalia negativa no európio e um ligeiro enriquecimento em Terras Raras Pesadas.

Constatou-se que os perfis de Terras Raras das argilas estudadas são paralelos aos perfis obtidos nas amostras do Complexo Xisto-Grauváquico e afastam-se dos perfis das amostras colhidas nas outras unidades.

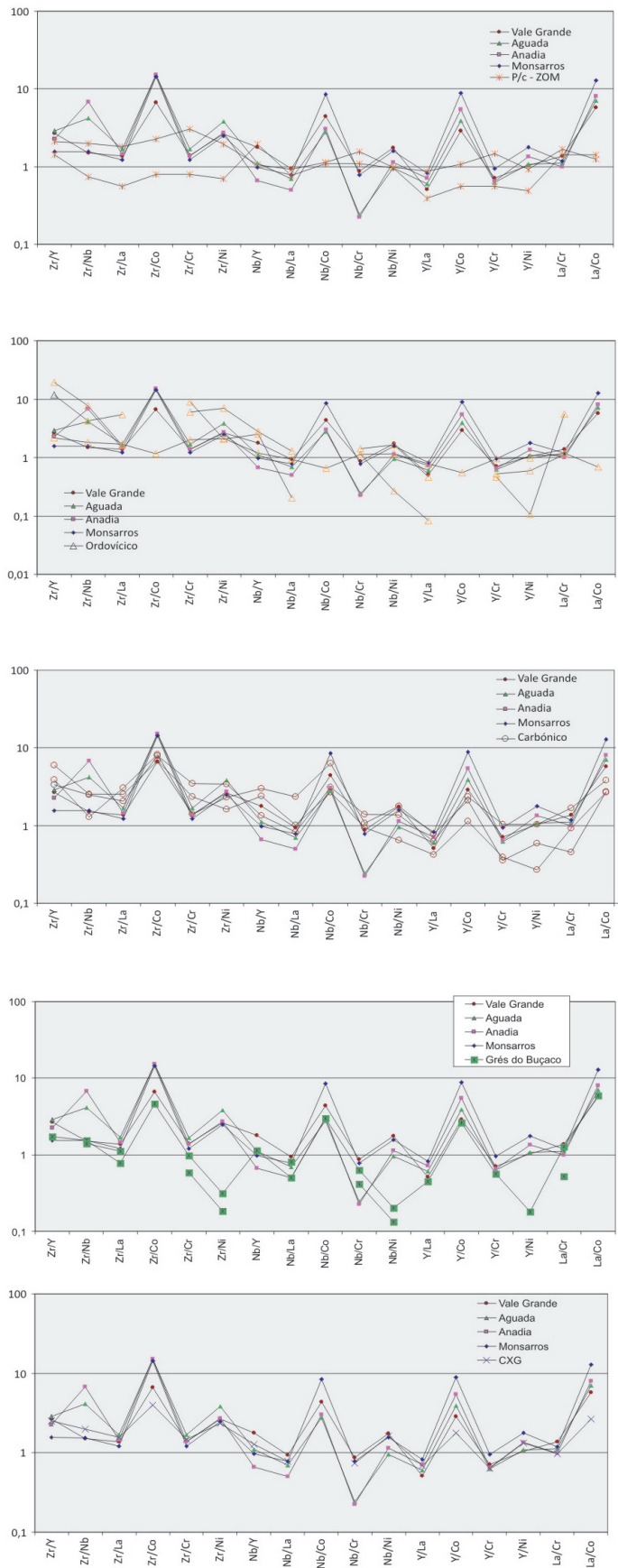
## 5.2.2 Método Rb-Sr e Sm-Nd de rocha total

### 5.2.2.1 O Método Rb-Sr

O rubídio é um metal alcalino pertencente ao grupo IA da tabela periódica. O seu raio iónico (1,48 Å) é semelhante ao do potássio (1,33 Å), o que lhe permite substituir o potássio em todos os minerais ricos neste elemento (Faure, 1986). O rubídio não forma minerais próprios, ocorrendo em quantidades próximas de 1 % em minerais de potássio, como a lepidolite, leucite, carnalite e em concentrações facilmente detectáveis (~1000 ppm) na biotite e na moscovite, onde substitui o potássio nas camadas interlamelares (Faure, 1986). O feldspato potássico também incorpora Rb<sup>+</sup>, mas em menor extensão, apresentando geralmente teores muito inferiores a 1000 ppm. Nas anfíbulas, o Rb<sup>+</sup> não substitui facilmente o K<sup>+</sup> (Simmons, 1999).

O estrôncio é um membro do grupo IIA da tabela periódica, pertencendo ao grupo dos elementos alcalino-terrosos (Faure, 1986).

Como o seu raio iónico (1,13 Å) é apenas ligeiramente superior ao do cálcio (0,99 Å), o Sr tende a substituir o Ca em muitos minerais, tais como



**Figura 5.55.** Média das razões das argilas de Anadia, Aguada, Monsarros e Vale Grande normalizadas à Crusta Continental Superior comparadas com os valores das amostras das possíveis áreas fonte (ZOM – Zona Ossa Morena, CXG – Complexo Xisto - Grauváquico; Ordovícico, Silúrico, Carbónico, Grés do Buçaco e Diabase).

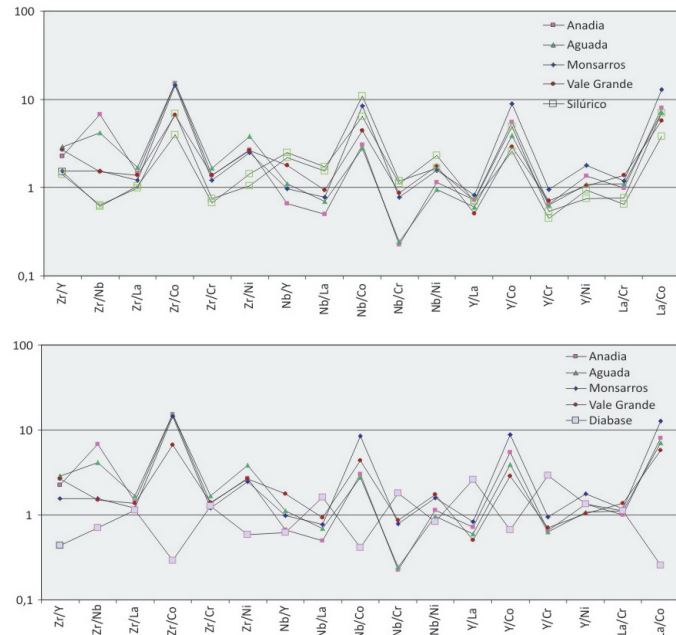


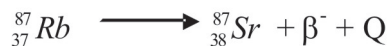
Figura 5.55. Continuação da pág. 202.

plagioclase, apatite, sulfatos (gesso e anidrite) e carbonatos (calcite, dolomite e especialmente aragonite) (Faure, 1986). É o catião principal na estroncianite ( $\text{SrCO}_3$ ) e na celestite ( $\text{SrSO}_4$ ), minerais que ocorrem em certos depósitos hidrotermais e em rochas carbonatadas (Faure, 1986).

A capacidade do estrôncio para substituir o potássio é bastante mais restrita. No entanto, os iões de  $\text{Sr}^{2+}$  podem ocupar as posições do  $\text{K}^+$  na estrutura do feldspato potássico, desde que a substituição de  $\text{K}^+$  por  $\text{Sr}^{2+}$  seja acompanhada pela substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , preservando assim a neutralidade das cargas eléctrica (Faure, 1986).

O rubídio tem dois isótopos naturais, o  $^{85}\text{Rb}$  e  $^{87}\text{Rb}$  com abundâncias de 72,1654 % e 27,8346 %, respectivamente, enquanto o Sr ocorre na natureza sob a forma de quatro isótopos ( $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$ ) com as seguintes abundâncias relativas actuais de 0,56 %, 9,87 %, 7,04 % e 82,53 % (Faure e Mensing, 2005).

O método Rb-Sr tem como base o decaimento radioactivo do isótopo de rubídio de massa 87 ( $^{87}\text{Rb}$ ) para o isótopo de estrôncio de massa 87 ( $^{87}\text{Sr}$ ) por emissão de partículas  $\beta^-$ . Esta transformação tem um tempo de meia vida de  $48,8 \times 10^9$  anos e pode ser traduzida pela seguinte expressão:



em que Q corresponde à energia resultante da reacção do decaimento radioactivo.

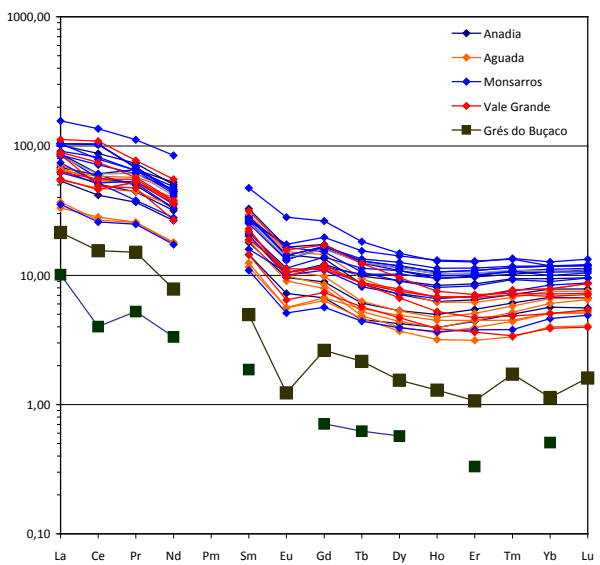
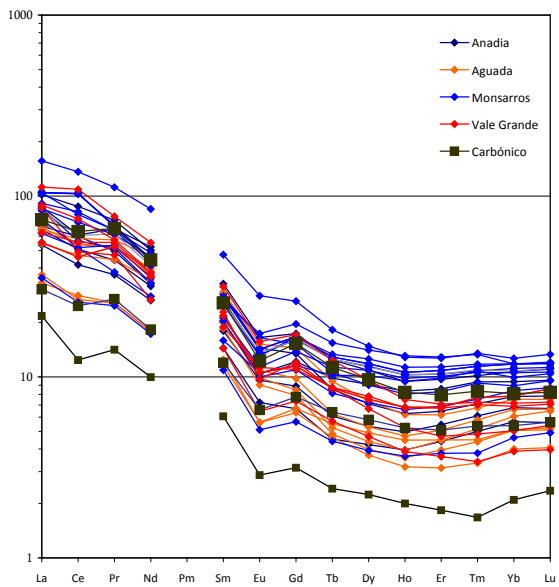
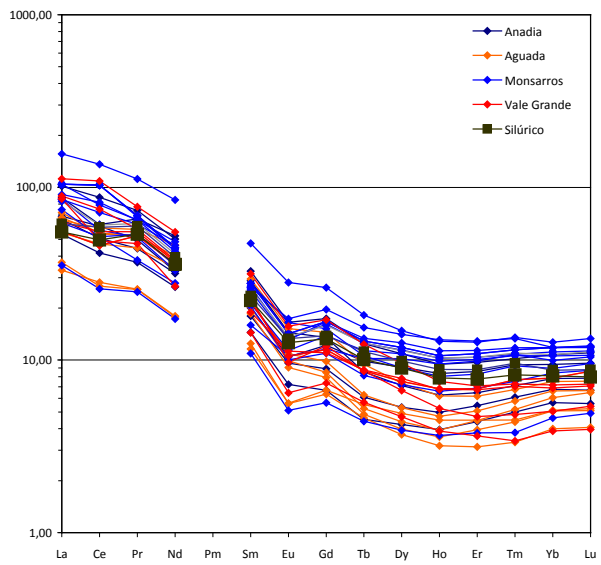
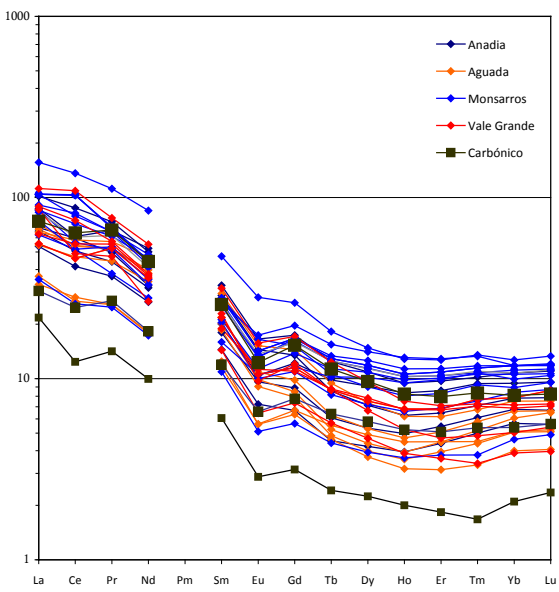
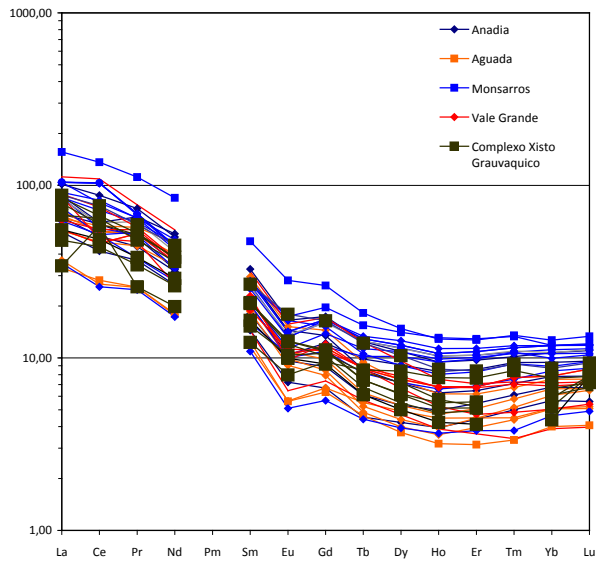
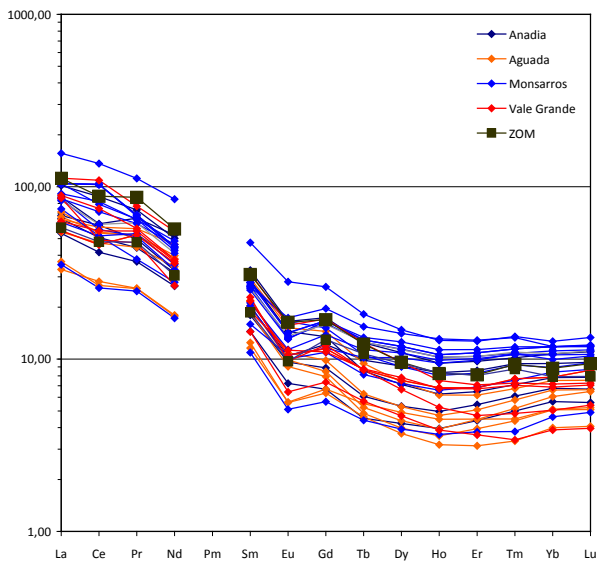
Em qualquer material geológico de idade t, o número total de átomos de  $^{87}\text{Sr}$  presentes actualmente no sistema é dado pela seguinte equação:

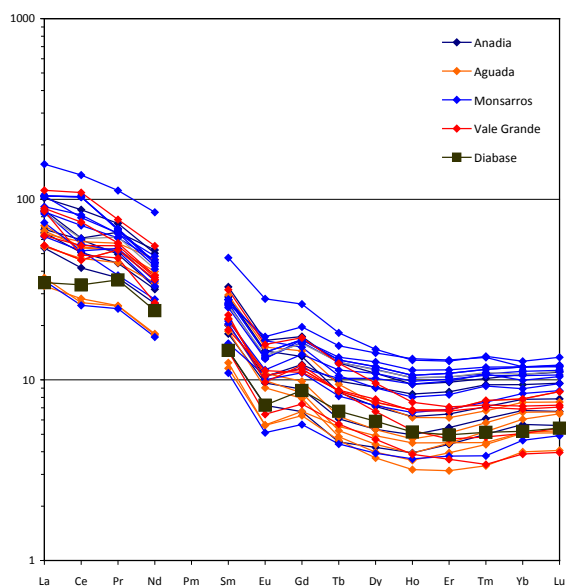
$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_i + {}^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$$

em que  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{87}\text{Rb}$  representam o número de átomos destes isótopos no momento presente;  ${}^{87}\text{Sr}_i$  corresponde ao número de átomos de  $^{87}\text{Sr}$  que existiam no sistema no momento da sua formação e  $\lambda$  é a constante de decaimento do  $^{87}\text{Rb}$ . Tendo em conta que em análise de espectrometria de massa se medem razões isotópicas tendo como referência o  $^{86}\text{Sr}$  estável, a equação anterior passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} = \left( \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_i + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Esta equação constitui a base para a determinação de idades pelo método Rb-Sr. Para resolver a equação em ordem a t, é necessário que o valor da razão ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) inicial seja conhecido ou possa ser assumido (idade convencional). Quando a razão inicial é desconhecida, a determinação





**Figura 5.56.** Comparação dos perfis de Terras Raras normalizadas ao condrito das argilas estudadas com os das possíveis rochas fonte (ZOM – Zona Ossa Morena, Complexo Xisto-Grauváquico, Ordovício; Silúrico, Carbónico, Grés do Buçaco, Diabase).

da idade pode ser feita através da projecção das razões  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtidas para um conjunto de amostras co-genéticas num diagrama isocrónico. Tendo em conta que a equação fundamental do decaimento corresponde à equação de uma recta do tipo  $y = b + mx$ , a ordenada na origem da recta que melhor se ajusta aos pontos projectados permite-nos determinar a razão inicial (Faure, 1986). Por outro lado, é possível calcular a idade  $t$  através da inclinação da recta ( $m = e^{\lambda t} - 1$ ), uma vez que o valor da constante de decaimento do  $^{87}\text{Rb}$  é conhecido ( $1,42 \times 10^{-11}/\text{ano}$ ) (Faure, 1986).

Deve salientar-se, contudo, que o método Rb-Sr só pode ser aplicado na datação de rochas ou minerais se forem satisfeitos os seguintes pressupostos:

- Todas as amostras (rocha total e/ou minerais) eram homogéneas, ou seja, tinham idêntica razão isotópica inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no momento do bloqueio isotópico do sistema;
- As rochas/minerais analisados comportaram-se como sistemas fechados relativamente ao rubídio e ao estrôncio, i.e., não sofreram ganhos ou perdas de átomos de  $^{87}\text{Sr}$  e de  $^{87}\text{Rb}$  por outros processos que não sejam a desintegração radioactiva. Se esta condição não for satisfeita, e o rubídio e o estrôncio forem adicionados ou perdidos, o valor de  $t$  calculado através da equação pode não ter

significado geocronológico;

- O arrefecimento das rochas/minerais ocorreu num intervalo de tempo relativamente curto, quando comparado com a idade de cristalização.

Além da sua aplicação em Geocronologia, os isótopos de Sr têm sido cada vez mais usados com outras finalidades, sendo de destacar a sua importância na identificação e caracterização de reservatórios-fonte, na discriminação de processos petrogenéticos e em estudos ambientais.

A razão inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constitui um parâmetro fundamental para estabelecer a proveniência das rochas. De facto, tendo em consideração que os processos de diferenciação da Terra conduziram à formação de uma crosta continental mais enriquecida em rubídio (cerca de 100 ppm) do que o manto (cerca de 4 ppm) e que o decaimento radioactivo de  $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$  levou a um aumento progressivo das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas rochas crustais, os valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  nas rochas da crosta ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i > 0,705$ ) são tendencialmente mais elevados do que nos materiais de origem mantélica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i < 0,704$ ). Para valores intermédios, admitem-se modelos de mistura com contribuição mantélica e crustal.

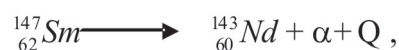
Durante o ciclo de sedimentação, os iões Rb e Sr também se comportam de modo diferente

como consequência da solubilidade preferencial do Sr. Com efeito, o Rb é mais facilmente absorvido pelos minerais de argila, enquanto o Sr tende a ser libertado da estrutura cristalina e a ser incorporado nos fluidos intersticiais. Este facto favorece o processo de “uniformização isotópica de estrôncio” durante a deposição de sedimentos e é responsável pela homogeneidade das suas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , especialmente nos casos em que os sedimentos são muito finos e a sua composição mineralógica é enriquecida em minerais de argila expansivos.

#### 5.2.5.2 O Método Sm-Nd

O Sm e o Nd pertencem ao grupo dos Elementos Terras Raras ou lantanídeos (Grupo IIIB). Todos os elementos deste grupo apresentam propriedades químicas e físicas semelhantes e uma elevada estabilidade química, o que os torna excelentes traçadores geoquímicos. Nem o Sm, nem o Nd formam minerais próprios, ocorrendo, sobretudo, a substituir os elementos maiores na estrutura cristalina dos minerais constituintes das rochas (feldspatos, biotite, moscovite, apatite, piroxenas, granadas, monazite, etc.).

Cada um deles tem sete isótopos naturais. O samário ocorre como  $^{144}\text{Sm}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{150}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$  e  $^{154}\text{Sm}$ , enquanto os isótopos de neodímio são:  $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{148}\text{Nd}$  e  $^{150}\text{Nd}$  (Dickin, 1997). O  $^{147}\text{Sm}$  é radioactivo e decai por emissão alfa para  $^{143}\text{Nd}$ :



onde  $\alpha$  é a partícula alfa e Q a energia libertada.

A equação fundamental do decaimento radioactivo aplicada a este sistema isotópico pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_i + \frac{^{147}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} (e^{\lambda t} - 1)$$

em que  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  correspondem às razões isotópicas medidas no espectrómetro de massa;  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  à razão isotópica inicial,  $\lambda$  à constante de decaimento do  $^{147}\text{Sm}$  e t ao tempo que decorreu desde a formação do mineral/rocha (Faure, 1986). A constante de decaimento ( $\lambda$ ) do  $^{147}\text{Sm}$  é de  $6.54 \cdot 10^{-12}/\text{ano}$  (Lugmair e Marti, 1978) e o seu tempo de meia-vida é de  $10^6$  Ga.

Devido ao longo tempo de meia-vida do  $^{147}\text{Sm}$ , o sistema Sm-Nd tem sido amplamente aplicado na datação de rochas terrestres muito antigas, meteoritos e rochas lunares. As determinações de idade por este método, são feitas normalmente através de isócronas de minerais uma vez que a maioria das sequências de rochas co-genéticas não têm dispersão suficiente das razões Sm/Nd para permitir a definição do declive de uma isó-

crona de rocha-total nos diagramas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs.  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ .

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{amostra}}^t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{medido}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{medido}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Durante os episódios de metamorfismo, alteração hidrotermal e meteorização, o Sm e Nd apresentam muito menor mobilidade do que o Rb e Sr. Por isso, as razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  constituem indicadores geoquímicos bastante fiáveis em estudos de proveniência. Contudo, deve ter-se em atenção que as razões Sm/Nd nas rochas podem ser modificadas durante os processos de reciclagem crustal se houver formação de minerais que fraccionam fortemente o samário em relação ao neodímio, como por exemplo a granada.

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR}}^t = 0.512638 - 0.1967 (e^{\lambda t} - 1)$$

em que:

$$\epsilon\text{Nd}_t = \left[ \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{amostra}} - 1}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR}}} \right] * x 10^4$$

Apesar destes constrangimentos, as razões de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  fornecem informação relevante sobre a natureza dos reservatórios- fonte dos materiais geológicos. No decurso dos processos de diferenciação manto-crusta, o Nd foi extraído ao manto e adicionado à crusta, enquanto o Sm ficou comparativamente mais enriquecido no manto. As fontes crustais são caracterizadas por razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$  relativamente baixas, enquanto as rochas derivadas do manto apresentam elevadas razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$ .

Os valores 0.512638 e 0.1967 correspondem às razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  do CHUR na actualidade (Jacobsen e Wasserburg, 1980, 1984).

O valor de  $\epsilon\text{Nd}$  pode ser calculado para o tempo presente ( $t = 0$ ) ou para um qualquer tempo  $t$ , desde que se saibam as razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  da amostra e do CHUR. Valores muito positivos de  $\epsilon\text{Nd}$  implicam razões Sm/Nd superiores às do CHUR, indicando que o magma a partir do qual a rocha se formou resultou da fusão parcial de um reservatório mantélico empobrecido.

Para facilitar o tratamento e interpretação das razões isotópicas de Nd, De Paolo e Wasserburg (1976) introduziram o parâmetro  $\epsilon\text{Nd}$ . Esta notação permite exprimir o desvio das razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  das rochas em relação ao reservatório condrítico uniforme (CHUR) através da seguinte equação:

Em contrapartida, os valores muito negativos de  $\epsilon\text{Nd}$  correspondem a reservatórios com razões Sm/Nd inferiores às do condrito, como é o caso dos protólitos crustais antigos.

REF	Rb	Sr	Sm	Nd	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2s)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Erro (2s)
Vale Grande								
8291NM	96,8	34,6	4,4	26,9	0,753863	0,000032	0,512272	0,000018
8294NM	76,46	12,88	3,19	15,04	0,746942	0,000054	0,512194	0,000011
Aguada Cima								
7166 NM	122,3	19,25	4,29	24,44	0,748357	0,000046	0,512239	0,000015
7196NM	59,7	22,17	2,68	12,62	0,75357	0,00005	0,512212	0,000012
Anadia								
7024 NM	130,4	25,91	3,34	18,84	0,76019	0,000038	0,512216	0,000019
7048NM	175	69,07	8,15	38	0,747824	0,00003	0,512145	0,000013
Monssaros								
8502NM	54,81	24,64	2,52	12,29	0,753886	0,000038	0,512226	0,000014
7152NM	157,73	37,69	3,68	19,84	0,757918	0,000033	0,512208	0,000013
CXG 4	61,57	51,05	3,53	18,6	0,73688	0,000041	0,512302	0,000015
CXG 6	127,48	42,41	4,79	26,87	0,766314	0,000043	0,512196	0,000013

**Tabela 5.5.** Resultados das razões isotópicas Rb/Sr e Sm/Nd para as argilas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsaros.

À semelhança do que acontece com o Nd, também é possível definir o parâmetro epsilon ( $\epsilon$ ) para o sistema Rb-Sr:

$$\epsilon_{\text{Sr}_t} = \left[ \frac{\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{amostra}}}{\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{UR}}} - 1 \right] \times 10^4$$

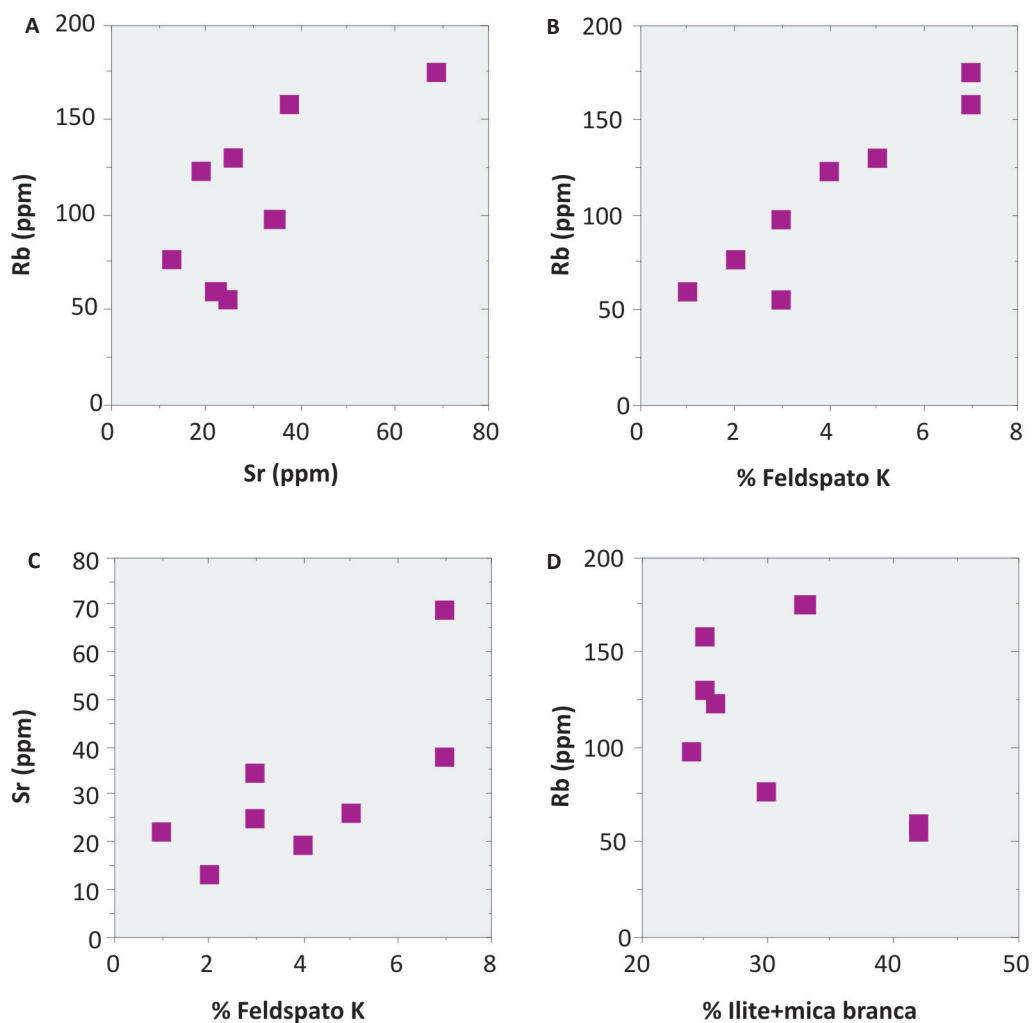
em que as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  amostra, t e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  UR, t correspondem respectivamente às razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da amostra e do reservatório UR (reservatório uniforme) no tempo t.

A combinação dos dados isotópicos de  $\epsilon_{\text{Nd}}$  e de  $\epsilon_{\text{Sr}}$  é especialmente útil para discriminar rochas derivadas do manto e da crosta. Com efeito, os basaltos das cristas médias oceânicas apresentam razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  baixas e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  elevadas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7035$ ;  $\epsilon_{\text{Nd}} > +6$ ), sugerindo fontes mantélicas empobrecidas. Este empobrecimento indica que estas regiões do manto sofreram fenómenos de extracção de fundidos parciais em consequência dos quais a razão Rb/Sr diminuiu e a razão Sm/Nd aumentou. Em contrapartida, os basaltos das ilhas oceânicas tendem a mostrar assinaturas isotópicas mais compatíveis com uma origem a partir de reservatórios mantélicos enriquecidos e/ou primitivos ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,7030$ ;  $\epsilon_{\text{Nd}} < +8$ ).

Por fim, as rochas da crosta continental superior são caracterizadas por elevadas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  claramente inferiores às do manto ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,7050$ ;  $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$ ), enquanto os materiais da crosta inferior apresentam razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  não muito diferentes dos valores actuais do manto e razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  variáveis.

Em sistemas sedimentares, a assinatura isotópica Sr-Nd dos sedimentos permite, por outro lado, estabelecer a natureza do(s) protólito(s) a partir dos quais se formaram e as contribuições relativas dos diferentes tipos de fontes envolvidas na sua génese. Como a velocidade de desintegração do  $^{87}\text{Rb}$  e do  $^{147}\text{Sm}$  são muito lentas, as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  dos sedimentos não são significativamente afectadas pelo fenómeno de decaimento radioactivo, reflectindo a composição isotópica dos materiais que lhes deram origem. Para além disso, nem o Sr nem o Nd sofrem fraccionamento significativo durante os processos sedimentares devido à sua elevada massa atómica.

Os primeiros trabalhos de Nelson e De Paolo (1988), em bacias continentais do Terciário do SW dos Estados Unidos, demonstram bem a aplicabilidade destes sistemas isotópicos em estudos de proveniência. A partir dos dados isotópicos



**Figura 5.57.** Diagrama de correlação teor de Sr versus teor de Rb (A); percentagem de feldspato versus teor de Rb (B); percentagem de feldspato versus teor de Sr (C); percentagem de Ilite+Mica versus teor de Rb (D);

de Sr e Nd nos sedimentos pós-oligocénicos, os autores postularam uma origem mista para estes depósitos e definiram como extremos da mistura as rochas do soco Precâmbrico e as rochas vulcânicas do Oligocénico. Num outro estudo, McLennan et al. (1990) mostraram que os sedimentos recentes drenados e depositados em bacias de margem passiva têm valores de  $\epsilon\text{Nd}$  fortemente negativos (entre -9,9 e -24,9), enquanto os sedimentos de bacias fore-arc apresentam valores positivos de 0,7 a 8,3.

### 5.2.5.3 Resultados obtidos

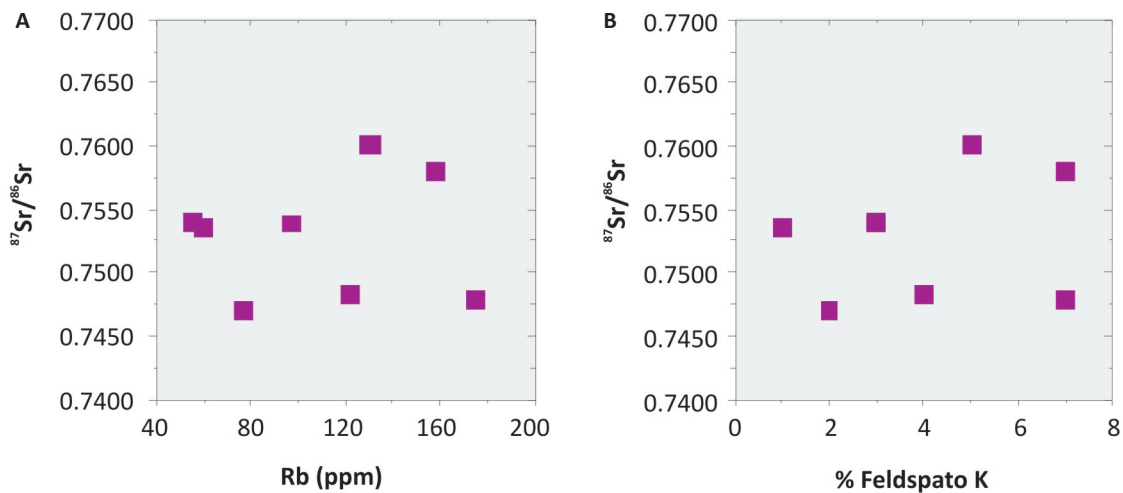
Os dados isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd obtidos em 8 amostras de argila representativas dos jazigos de

Aguada, Anadia, Monsarros e Vale Grande, são apresentados na tabela 5.5.

Para efeitos de comparação, analisaram-se ainda duas amostras, de um metapelito (CXG-4) e de um metagrauwaque (CXG-6) do Complexo Xisto Grauváquico ante-Ordovícico (CXG), cujas composições isotópicas também se incluem na Tabela 5.5.

Em termos de teores em Rb e em Sr, o conjunto de amostras de argila analisadas apresenta um intervalo de variação relativamente restrito (Rb = 54,8 – 175,0 ppm; Sr = 12,88 – 69,07 ppm) e razões Rb/Sr compreendidas entre 2,22 e 6,35.

Como se mostra no diagrama da figura 5.57, o Sr e o Rb definem uma correlação positiva en-



**Figura 5.58.** Diagrama de correlação teor de Rb versus razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (A); percentagem de feldspato versus razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (B).

tre si, sugerindo que os teores destes elementos sejam controlados pela abundância de uma fase mineral que incorpora ambos, como é o caso do feldspato potássico. Com efeito, as concentrações de Rb e de Sr tendem a aumentar à medida que as proporções de feldspato potássico crescem, reforçando a hipótese colocada. Por outro lado, a ausência de tendências de variação regulares entre o Rb e a % de ilite + mica branca parece demonstrar que estas fases não têm uma influência tão significativa no comportamento destes elementos.

As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das argilas dos diferentes jazigos são bastante uniformes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,747824 - 0,760190$ ) e não revelam correlações claras com os teores de Rb e de Sr ou mesmo com a mineralogia (% de feldspato potássico), o que leva a concluir que os depósitos de argila atingiram um elevado grau de homogeneização isotópica e deverão ter tido uma origem comum (figura 5.58).

É de salientar ainda que as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das argilas estudadas caem no intervalo de valores referido na bibliografia para as rochas do CXG, incluindo os resultados obtidos nas duas amostras analisadas no âmbito deste trabalho (figura 5.59). As fortes semelhanças encontradas sugerem que os materiais do CXG possam constituir as principais áreas-fonte dos depósitos argilosos. Apesar da dispersão, verifica-se que a

maioria das rochas do CXG apresentam razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  compreendidas entre 0,740 e 0,770, sendo, por isso, perfeitamente compatíveis com o modelo proposto.

No diagrama da figura 5.59, projectaram-se também os valores máximos e mínimos das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtidas para os granitóides sin-tectónicos de duas micas e para os granitóides biotíticos tardi-pós-tectónicos instalados durante a orogénia varisca na Zona Centro Ibérica.

Note-se que as amostras de argila exibem assinaturas isotópicas de Sr tendencialmente menos radiogénicas que as dos granitóides sin-cinemáticos, levando a excluir uma possível derivação a partir deste tipo de rochas. Já a eventual contribuição dos granitóides biotíticos tardi-pós-tectónicos para a formação dos jazigos de argila não pode ser totalmente descartada, dada a semelhança das composições isotópicas de Sr entre as argilas e este grupo de plutonitos variscos.

Quando se comparam as razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  das argilas com as dos potenciais materiais-fonte (figura 5.60), é bem evidente a sobreposição existente entre as amostras analisadas e as rochas do CXG, o que apoia a relação de proveniência inferida anteriormente. Sendo as razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  muito pouco afectadas pelos processos sedimentares, a concordância regis-

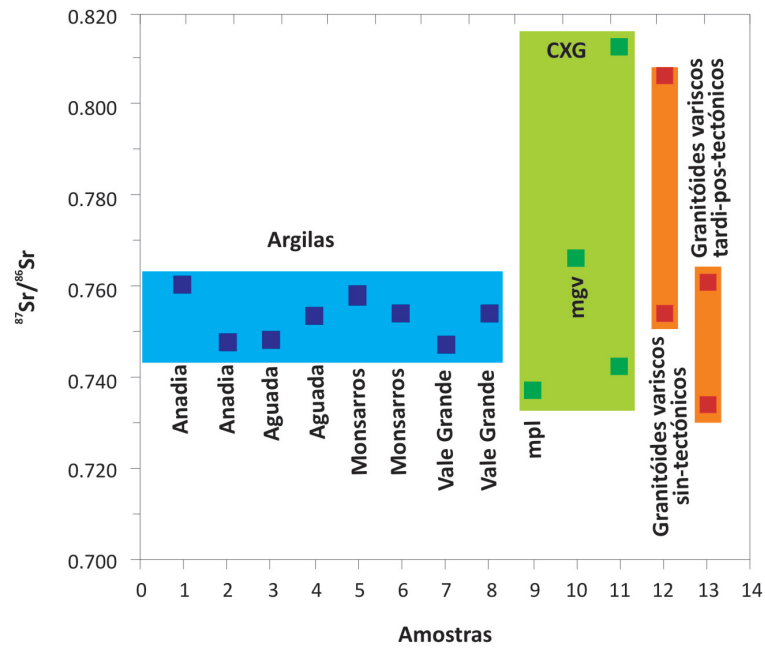


Figura 5.59. Composições isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas amostras dos diferentes jazigos de argila. Apresentam-se também os intervalos de variação das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas rochas do CXG e dos granitoides variscos (extraído de Beetsma, 1995; Medina, 1996; Vinha da Silva, 1995; Valle Aguado et al., 2005).

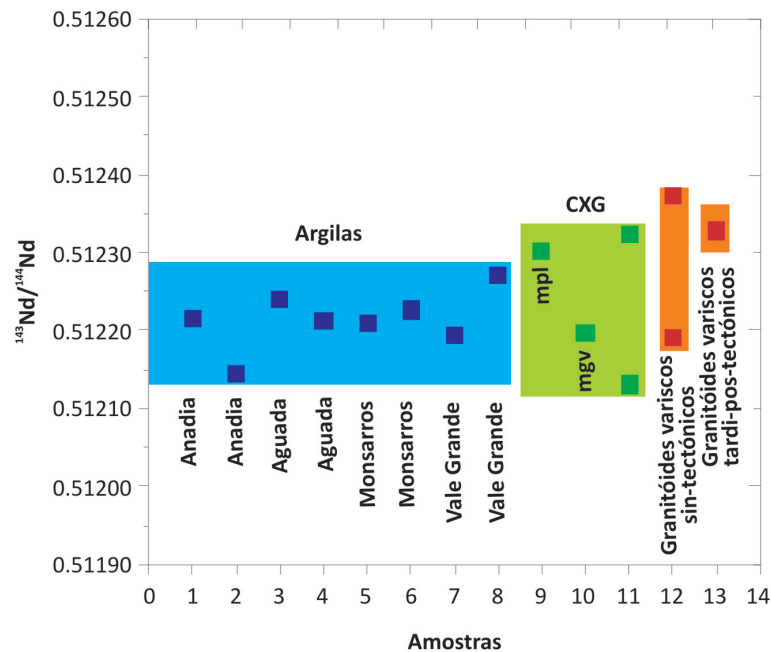


Figura 5.60. Composições isotópicas de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  nas amostras dos diferentes jazigos de argila. Apresentam-se também os intervalos de variação das razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  nas rochas do CXG e dos granitoides variscos (extraído de Beetsma, 1995; Medina, 1996; Vinha da Silva, 1995; Valle Aguado et al., 2005).

tada constitui uma evidência inequívoca da contribuição do CXG para a génese destas argilas.

Por outro lado, o facto dos granitóides biotíticos tardi-pós-tectónicos apresentarem razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  superiores às das argilas permite excluir a sua eventual participação como rochas-fonte.

Deve referir-se, ainda, que a extrema uniformidade nas composições isotópicas de Nd nas argilas dos vários jazigos aponta para uma pro-

veniência comum. As ligeiras diferenças entre as razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  nas amostras do mesmo jazigo poderão ser atribuídas a pequenas flutuações nas proporções das fases acessórias portadoras de Terras Raras (apatite, monazite, zircão).

Articulando os dados isotópicos obtidos pelo método Rb-Sr e Sm-Nd, poderá concluir-se que o Complexo Xisto-Grauváquico foi o grande fornecedor de sedimentos para as argilas em estudo.





## A Coluna Tipológica

Numa determinada bacia sedimentar, a apresentação da carta geológica, conjuntamente com a coluna litológica, constituem duas ferramentas essenciais que nenhum explorador de argilas poderá dispensar, visto darem informações sobre a ocorrência de camadas a explorar, o seu posicionamento e, assim, a possibilidade de prever a sua ocorrência em outros locais na bacia. É, assim, uma ferramenta imprescindível para a localização mais correcta e progressão das explorações nas bacias e cálculo do respectivo volume de matéria-prima a explorar.

No entanto, como é sabido, dentro de uma bacia sedimentar ocorrem variações laterais e verticais de fácies, o que implicam variações da composição mineralógica e granulométrica, que se reflectem nas propriedades tecnológicas intrínsecas de cada nível argiloso. Este facto, acarreta, necessariamente, sucessivas variações da qualidade das matérias-primas, facto a que nenhum explorador de matérias-primas pode ficar indiferente, dado que exige ao transformador sucessivas afinações nas pastas cerâmicas.

Num sector tão competitivo como o da indústria cerâmica, onde é imperativa a qualidade do produto final, é exigido um fornecimento de matérias-primas para satisfazer as necessidades de produção, sem soluções de continuidade para além da manutenção da constância da qualidade dos *stocks* de matérias-primas. Para tal, o conhecimento, sempre actualizado da composição mineralógica, química, textural e tecnológica

das matérias-primas é condição indispensável para o planeamento da exploração com garantia de *stocks* de qualidade média constante para determinado segmento de fabrico, o que permite assim a sua racionalização.

A ponte entre a informação contida na coluna litológica e a tipologia das matérias-primas é feita através das colunas tipológicas. Deste modo, quanto a nós, as cartas geológicas devem conter também as colunas tipológicas.

Entende-se por coluna tipológica de determinada área mineira, a forma de projectar o máximo de informação disponível, em termos da posição espacial e temporal, das matérias-primas em questão (coluna litoestratigráfica), conjuntamente com a informação da variabilidade das propriedades no centro geométrico da sua área de influência (coluna tipológica). Trata-se, por isso, a nosso ver, de um instrumento fundamental para a exploração sustentada do jazigo, na óptica do utilizador.

Com esta ferramenta, será possível fornecer de imediato, aos potenciais utilizadores, as áreas mais favoráveis à ocorrência de matérias-primas que cumprem as especificações exigidas. Contribui assim para evitar a implementação de barreiros em locais inadequados e ainda racionalizar a exploração cada jazigo.

Além desta possibilidade, a utilização das colunas tipológicas permite, de um modo bastante

preciso, distinguir diferentes enchimentos argilosos, resultantes de diferentes rochas-fonte e, dentro de cada enchimento, evidenciar de entre as várias camadas argilosas, aquelas que apresentam melhor aptidão cerâmica.

Após a elaboração de um modelo sedimentar para uma determinada bacia, a coluna permite a previsão de áreas mais susceptíveis à ocorrência de certos níveis argilosos de características peculiares para o fabrico de produtos específicos. Trata-se, por isso, de um instrumento particularmente útil para a elaboração das chamadas cartas previsoras de ocorrência de matérias-primas.

Permite racionalizar as explorações, pois indica, dentro de cada jazigo, a aptidão industrial dos diferentes níveis, evitando desta forma a exploração desordenada de um dado jazigo.

Permite a elaboração, para cada jazigo, de parques de matérias - primas *in situ*, aproveitando, assim a diferenciação geológica operada pela natureza, ou seja, a não mistura de matérias primas distintas, o que constitui a base indispensável à obtenção dos parques sectoriais ao nível de empresa, representativos de uma pequena parcela do jazigo, o que, como é obvio, prolonga a “vida” do jazigo.

Permite diminuir acentuadamente os parâmetros caracterizadores de cada nível a explorar. Permite, a todo o momento, posicionar-nos no

jazigo, não só em termos espaço-temporais, mas também com bastante segurança no que respeita à qualidade expectável da matéria-prima em questão, isto é, permite-nos com bastante segurança saber onde se posicionam os níveis pretendidos para o fabrico de determinado produto, diminuindo o risco da continuação de uma exploração infrutífera.

## 6.1 COLUNAS TIPOLOGICAS – CLASSIFICAÇÃO

Para a elaboração da coluna tipológica de cada área mineira estudada foi considerada a posição litológica das amostras, em complemento com os resultados na natureza laboratorial, obtendo-se deste modo, as respectivas colunas, com os resultados médios em cada área.

Na sua definição, foram consideradas as afinidades mineralógicas dos níveis argilosos, caracterizados pelos minerais não argilosos (quartzo e feldspato) e pelos minerais argilosos ilite e caulinite.

No âmbito da tecnologia, consideramos a textura; a fracção inferior a 2 micra; a fracção 2-63 micra; a fracção > 63 micra; o índice de plasticidade e a resistência mecânica em cru e cozido a uma temperatura da ordem de 950 °C.

#### 6.1.1 A coluna tipológica na região de Aguada

Na área de Aguada, o enchimento argiloso é constituído, como já foi referido, por duas unidades argilosas, a unidade “Barro Negro” e as “Argilas de Boialvo”, que fossilizam um enchimento arenoso, a que atribuímos a designação “Areias de Mala”.

A unidade “Barro Negro”, mais antiga, formada pelas argilas ílíticas-quartzosas-cauliníticas com textura argilo-siltosa, com propriedades químicas muito favoráveis, nomeadamente, a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e o teor em Fe (total), e com excelentes propriedades cerâmicas, com aplicação na indústria cerâmica de barro branco, constitui-se como a parte mais nobre do jazigo de Aguada de Cima (Águeda).

A unidade “Argilas de Boialvo”, que assenta sobre a unidade “Barro Negro”, é composta por argilas quartzosas-iliíticas-cauliníticas, de textura silto-argilosa, com propriedades químicas e cerâmicas que limitam a sua utilização industrial, mas que podem ser utilizadas no sector da cerâmica estrutural (telha), sendo, contudo, a unidade mais possante naquele jazigo.

#### 6.1.2 A coluna tipológica na região de Vale Grande

Nesta área, ocorre somente a unidade “Argilas de Boialvo”, não existindo evidências de argilas das do tipo da unidade do “Barro Negro”. São

argilas quartzo-ilito-cauliníticas, com valores de quartzo ligeiramente superiores ao desta mesma unidade em Aguada. São argilas silto-areno-argilosas. As argilas apresentam características tecnológicas que apontam para uma utilização no sector na telha.

#### 6.1.3 A coluna tipológica nas regiões de Anadia e Monsarros

No jazigo de Monsarros e Anadia, a unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” é constituída por argilas de composição mineralógica, textura, quimismo e comportamento cerâmico perfeitamente compatíveis com as características apresentadas pelas argilas da unidade “Argilas de Boialvo” do jazigo de Aguada de Cima.

Tratando-se de formações sedimentares de atitude sub-horizontal, as condições geológicas do jazigo de Monsarros, onde as “areias de fundo” ocorrem, em média, a cotas 10 metros mais elevadas que no jazigo de Aguada de Cima, inviabilizariam, à partida, a deposição de argilas do tipo das da unidade “Barro Negro”.

Acresce que os estudos laboratoriais efectuados vieram confirmar essa hipótese, não permitindo identificar, em Monsarros, argilas com características equivalentes às do nível do “Barro Negro”, pelo que, se é levado a admitir que, neste jazigo, a sedimentação lutítica se restringe à unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”.

Na figura 6.1 (ver anexo) apresenta-se a coluna tipológica do enchimento argiloso das diferentes unidades estudadas nas quatro áreas, onde se condensa a informação média relevante para as argilas envolvidas, evidenciando-se o figurino químico-mineralógico e tecnológico próprio de cada nível argiloso, sendo notória a melhor e mais ampla aptidão cerâmica das argilas da unidade de “Barro Negro” relativamente às da unidade “Argilas de Boialvo” e/ou “Argilas e Conglomerados de Anadia”.

Por outro lado, dentro da unidade “Argilas de Boialvo” é notória a melhor qualidade das argilas de Aguada de Cima.

Em síntese, a impressão digital que distingue as argilas da unidade inferior “Barro Negro” e as argilas da unidade “Argilas de Boialvo” e/ou “Argilas e Conglomerados de Anadia” é, do ponto de vista mineralógico, a ocorrência de mica/ilite como mineral preponderante e com teores de Fe (total) < 2 %. Do ponto de vista textural, é evidente a percentagem da fracção inferior a 2 micra acima dos 50 %.

Por outro lado, as argilas da unidade superior apresentam, do ponto de vista mineralógico, o quartzo e o feldspato em percentagens superiores a 50 % e valores da fracção siltosa superiores a 70 %.

Na figura 6.2 (ver anexo) apresenta-se, o levantamento geológico das unidades de interesse mineiro da Bacia do Cértima, em conjunto com as respectivas colunas litológicas e, ainda, a informação das características mineralógicas e tecnológicas das diferentes unidades consideradas (colunas tipológicas).

Deste modo, para além da informação geológica contida nesta carta, o potencial utilizador fica também, com a informação mineralógica e tecnológica das diferentes unidades estudadas. De facto, apesar da unidade de “Argilas de Boialvo” ocorrer na área de Vale Grande e de Aguada torna-se evidente que as argilas desta última área apresentam propriedades cerâmicas superiores.

De forma rápida e prática, o potencial utilizador fica também com a informação da variabilidade

das características da bacia, não só em termos de profundidade, mas também na sua correlação lateral. Desta forma, consegue saber os locais da bacia onde existem argilas com melhor aptidão e pode também informar-se, perante a necessidade de características específicas, a bacia tem ou não possibilidade de satisfazer as suas pretensões.

Assim, além da possibilidade de estimar a volumetria das reservas existentes em cada área considerada, o utilizador fica, também, com um conhecimento das características tecnológicas das argilas em questão.

Com base nos resultados das investigações realizadas, admite-se que na chamada bacia sedimentar da Pampilhosa (figura 6.2, ver anexo), por se tratar de um graben, o tecto das “areias de fundo” Pliocénicas poderá ocorrer a cotas compatíveis com a sedimentação do nível do “Barro Negro” da área de Aguada: parte daí o interesse pela extensão das investigações à bacia da Pampilhosa.



## Conceito de Argilas Especiais Cerâmicas

Existe, da parte daqueles que se interessam pelas argilas como matéria-prima da indústria cerâmica - exploradores, transformadores e até dos geólogos que se dedicam à sua pesquisa - a “tentação” de chamar “argilas especiais” às argilas que, por força de um conteúdo adequado em matéria orgânica, possuam melhores características plásticas e mecânicas ou, ainda, exibam cor branca ou quase branca após cozedura. Os mercados que trabalham com este tipo de argilas são os produtores de louça decorativa e utilitária e louça sanitária.

Em nossa opinião, trata-se de um critério excessivamente abrangente, pois, ao não ter em consideração a componente mineralógica, as argilas especiais abarcam, em muitos casos, argilas destinadas ao fabrico de produtos da Cerâmica de Construção, ainda que de qualidade.

Esta situação aplica-se às argilas da unidade de “Argilas e Conglomerados de Anadia” da Formação Aguada, em particular ao jazigo de Monzarros, onde ocorrem algumas lenticulas argilosas com um teor em matéria orgânica que lhes confere boa aptidão cerâmica, apresentando contudo, em média, *composição quartzo-ilito-caulinítica*, quase sempre com um teor excessivo de minerais cromóforos, não configurando, inteiramente, o conceito de argila adoptado pelos *Comités de Nomenclature de la Association Internationale pour l'Étude des Argiles* e da *Clay Minerals Society* que é assim definido (in GOMES, 2002):

*“Argila - material natural composto fundamentalmente por minerais de grão fino (< 2 micra), principalmente filossilicatos hidratados, os chamados minerais argilosos, que apresenta geralmente comportamento plástico e que endurece após secagem e cozedura; associados aos minerais argilosos podem ocorrer outros minerais, os minerais não argilosos, em regra, fazendo parte das fracções de grão mais grosso mas que também podem existir na fracção < 2 micra. Para além dos minerais argilosos e dos minerais não-argilosos, todos eles cristalinos, podem ocorrer, ainda, compostos orgânicos e compostos inorgânicos criptocristalinos e amorfos”.*

Em nossa opinião, as argilas especiais cerâmicas são aquelas que servem de base às pastas destinadas ao fabrico de produtos da gama alta da Indústria Cerâmica - Cerâmica Técnica, Cerâmica Utilitária e Decorativa e Cerâmica Sanitária – devendo reger-se, para tal, por um padrão mineralógico, químico e tecnológico que passará, obrigatoriamente, pelas seguintes premissas:

- *Na sua composição, o mineral mais abundante deverá ser um mineral argiloso do Grupo da illite (dioctaédrico) ou do Grupo do caulino (dioctaédrico). O teor de Fe (total), estruturado ou não, deverá ser inferior a 2 %.*
- *Manifestar, após cozedura a cerca de 1100 °C, cor branca ou quase branca.*



## Conclusões

Resultantes do estudo mineralógico, químico e tecnológico efectuado nas argilas das unidades “Argilas de Boialvo”, Unidade “Barro Negro” de Aguada e “Argilas e Conglomerados de Anadia”, apresentam-se em seguida as principais conclusões obtidas neste trabalho.

Na área de Vale Grande aflora a unidade “Argilas de Boialvo”. Esta última unidade, e a unidade de “Barro Negro” de Aguada, ocorrem no jazigo de Aguada. A unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” afloram nas áreas de Anadia e Monsarros.

### Área de Vale Grande

#### Mineralogia

A mineralogia global na unidade “Argilas de Boialvo” é predominantemente constituída por quartzo e filossilicatos, onde a mica/ ilite exhibe em regra teor superior ao da caulinite. Como minerais acessórios foram identificados o feldspato potássico e a hematite.

Relativamente à mineralogia da fracção inferior a 2 micra, as associações mineralógicas são dominadas pela caulinite e ilite, sendo que a caulinite se sobrepõe à ilite. Como minerais acessórios, verifica-se a existência de quartzo, feldspato potássico e minerais de ferro (hematite e lepidocrocite). Em algumas amostras identificou-se vermiculite e montemorilonite e, ainda, inter-

estratificados de ilite-montemorilonite.

As ilites são do politipo 2M e apresentam uma cristalinidade elevada, com os valores do índice de Kübler a variar entre 0.202 e 0.415. As razões I (002)/I (001) apontam, para todas as amostras, uma composição pertencente ao domínio das moscovites.

#### Química

As amostras são constituídas, essencialmente, por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  e, ainda, por valores consideráveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Textura

As argilas possuem uma granulometria no domínio do silto-arenoso registando-se, também, a presença de amostras no domínio da areia siltítica. Reportam-se, ainda, algumas amostras no domínio das areias.

#### Tecnologia

As amostras apresentam valores baixos nos limites de consistência, o que se traduz em amostras com plasticidade baixa.

Em seco, as amostras apresentam baixos valores de retracção linear e baixos valores de resistên-

cia mecânica à flexão.

Em cozido, à temperaturas de 950 °C, as amostras apresentam valores de retracção li-near baixos, assim como valores de resistência mecânica à flexão relativamente baixos, bem como valores elevados de absorção de água.

Para temperaturas mais elevadas (até 1100 °C) as amostras apresentam um aumento na retracção linear e também um incremento na resistência mecânica à flexão.

Perante estas propriedades cerâmicas, pode dizer-se que as amostras apresentam características que as encaminham para a utilização na cerâmica estrutural.

#### **Área de Aguada**

##### **Unidade “Barro Negro” de Aguada**

###### Mineralogia

As amostras da unidade “Barro Negro” de Aguada são predominantemente constituídas por mica/ilite, quartzo e caulinite, tendo como minerais acessórios o feldspato potássico, a hematite, o rútilo e a esmectite.

###### Química

Na área de Aguada, as argilas da unidade “Barro Negro” apresentam teores mais baixos em SiO<sub>2</sub>, Fe (total) e mais elevados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O quando comparados com as argilas de unidade “Argilas de Boialvo”.

###### Textura

As argilas apresentam um diâmetro médio reduzido e caracterizam-se por serem do domínio argilo-siltoso.

###### Tecnologia

As argilas pertencentes a esta unidade apresentam os valores mais elevados para o índice de plasticidade, a variar entre 27,31 % e 29,78 %.

Apresentam valores mais elevados de resistência mecânica à flexão em cru e em cozido do que as amostras da unidade “Argilas de Boialvo”.

As argilas da unidade “Barro Negro” apresentam características mineralógicas, químicas e tecnológicas compatíveis com o fabrico de produtos de cerâmica branca. Correspondem por isso, a argilas especiais.

#### **Unidade “Argilas de Boialvo”**

##### Mineralogia

Do ponto de vista mineralógico, são argilas essencialmente de natureza quartzo-ilitico-caulinítico e apresentam como minerais acessórios o feldspato potássico, a hematite e o rútilo.

##### Química

Comparativamente com a Unidade “Barro Negro” de Aguada, apresentam valores mais elevados de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e mais baixos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Observam-se, também, valores muito baixos de  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  e moderados em  $\text{TiO}_2$ .

##### Textura

As argilas desta unidade apresenta um valor de  $d_{50}$  a variar entre 2,549 e 5,750. Trata-se de argilas fracamente silto - argilo - arenosas.

##### Tecnologia

As argilas da unidade “Argilas de Boialvo” na área de Aguada apresentam valores para o índice de plasticidade mais baixos, com a média de 22,39 %, quando comparadas com os valores obtidos para a unidade “Barro Negro” de Aguada.

Os valores de resistência mecânica em cru são

moderados, mas, no entanto, mais baixos do que nas argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada.

A cozedura cerâmica forneceu um aumento da resistência mecânica à flexão, mas os valores obtidos foram cerca de metade dos valores das argilas da Unidade “Barro Negro”.

#### **Unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia”**

##### Mineralogia

Apresentam quartzo, mica/ilite e caulinite como minerais dominantes, ao passo que o feldspato potássico e os minerais de ferro (hematite e/ou goetite) são acessórios. Correspondem, por isso, a argilas quartzo-mica/ilite-cauliníticas. No entanto, muito pontualmente, em algumas amostras foram detectadas argilas ílítico - quartzo - cauliníticas.

A fracção < 2 micra é predominantemente constituída por filossilicatos, onde a ilite supera a caulinite. Segue-se o quartzo, como mineral acessório, e o feldspato potássico, a hematite, montemorilonite e interestratificados de 14 Å em quantidades vestigiais.

As ilites são do politipo 2M, e o Índice Kübler determinado varia entre 0,206 e 0,297, o que indica uma cristalinidade muito elevada. As razões  $I(002)/I(001)$  apontam para uma com-

posição no domínio das moscovites, para todas as micas/ilites.

#### Química

Os valores da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  são elevados (a variar entre 2,89 e 6,14) indicando que estamos na presença de argilas quartzosas. Estas argilas apresentam, também, um elevado conteúdo em Fe(total), indicando deste modo que estamos na presença de argilas comuns.

As argilas são constituídas, essencialmente, por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , verificando-se uma variação no conteúdo daqueles óxidos ao longo da sondagem estudada, reflectindo, assim, a sua composição mineralógica.

#### Textura

Trata-se de argilas silto-argilosas muito finas. As curvas granulométricas obtidas mostram que estas argilas apresentam uma fracção superior a 63 micra cuja média é de 3,50 %.

#### Tecnologia

As amostras estudadas apresentam valores para os quais os limites de consistência são baixos a moderados, o que significa que possuem uma plasticidade baixa.

Relativamente à retracção linear, verificamos que o seu valor está compreendido entre 3 % e 9 %, sendo que na maioria das amostras é inferior a 5 %, pelo que são manifestamente baixos.

No que respeita à resistência mecânica (à flexão em cru), os valores obtidos são, na grande maioria das amostras, muito baixos, inferiores a 10  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , com excepção de algumas amostras da base da sondagem onde os valores obtidos variam entre os 14 e 52  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

As amostras apresentam uma tonalidade variada com cores oscilando entre a vermelha, alaranjada e amarelada, podendo, por vezes, ocorrer níveis argilosos de cor acinzentada.

Os valores obtidos para a resistência mecânica após tratamento térmico (1050 °C), são heterogéneos e variam entre os 8  $\text{kg}/\text{cm}^2$  e os 179  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , tendo como valor médio 52  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

Depois da cozedura a 1050 °C verificamos que a retracção seco-cozido sofrida pelos corpos cerâmicos apresenta valores baixos (1 %).

O ensaio de absorção de água realizado após cozedura a 1050 °C, revelou valores a variar entre os 26 % e 37 %, a que corresponde uma média de 27 %. Os valores elevados obtidos estão relacionados com a composição quartzosa das amostras estudadas e, ainda, como o seu conteúdo íltico.

Assim, e de acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as argilas da unidade “Argilas de Boilavo” e as argilas da “Unidade Argilas e Conglomerados de Anadia” são compatíveis, podendo admitir-se que se trata da mesma unidade.

Geoquímica (elementos maiores, menores e Terras Raras

Os resultados dos elementos maiores evidenciam que as argilas da unidade “Barro Negro” apresentam os valores mais elevados em  $Al_2O_3$  e  $K_2O$  e mais baixos em  $SiO_2$  e Fe (total), quando comparados com as argilas das unidades de “Argilas de Boialvo” e “Argilas e Conglomerados de Anadia”. Relativamente ao PAAS (*Post-Archean Australian Shale*), verifica-se que as argilas da unidade “Barro Negro” de Aguada apresentam um conteúdo mais baixo em  $SiO_2$  e mais elevado em  $Al_2O_3$ . Para os restantes elementos, evidencia-se uma composição média inferior. As amostras de argilas na unidade “Argilas de Boialvo” e “Argilas e Conglomerados de Anadia” apresentam sempre uma composição média inferior quando comparadas com o PAAS, com excepção do teor em  $SiO_2$ .

Os teores dos elementos HFS (*High Field Strength*), quando comparados com os do PAAS indicam que as argilas estudadas apresentam valores mais elevados em Zr, com a excepção das argilas de Aguada - Unidade “Barro Negro”. As argilas de Monsarros, Anadia e Aguada - Unidade “Argilas de Boialvo” apresentam concen-

trações médias muito semelhantes deste elemento químico.

Por outro lado, as argilas estudadas apresentam, em média, teores mais baixos em Y e Nb. As argilas de Monsarros apresentam as concentrações médias mais elevadas naqueles elementos, enquanto que as argilas de Aguada Unidade “Barro Negro” apresentam as concentrações mais baixas.

No que respeita ao teor em LILE (*Large Ion Lithophile Elements*), comparativamente com o PAAS verifica-se que as argilas estudadas apresentam menor concentração. Quando comparamos as diferentes unidades, verifica-se que as amostras de argila da unidade “Barro Negro” são as que contêm os teores mais baixos; por outro lado, as argilas da unidade “Argilas e Conglomerados de Anadia” e de Monsarros contêm teores mais elevados.

Já no que respeita aos elementos traço de transição, quando comparados com o PAAS, verificamos que os valores médios obtidos nas argilas das diferentes áreas são, na sua maioria, sempre inferiores, com excepção do teor de Cr, que nas argilas de Monsarros é ligeiramente superior.

De facto, quando comparadas com o PAAS, as amostras estudadas apresentam, em geral, valores médios inferiores ou muito próximos, como é o caso do Pr, Nd e Eu. Por outro lado, verificamos que as argilas da unidade “Barro Ne-

gro” de Aguada são as que apresentam valores médios mais baixos para todos os elementos analisados. Este facto pode ser explicado pelo carácter essencialmente argiloso destas argilas, ou seja, pela baixa concentração de minerais como o zircão e monazite e outros que ocorrem em calibres mais grosseiros.

Relativamente ao total de Terras Raras, quando comparamos os diferentes jazigos verifica-se que as argilas do jazigo de Monsarros apresentam em média uma concentração mais elevada ( $\Sigma\text{REE} = 165,91$ ), enquanto que as amostras das argilas do jazigo de Aguada apresentam o conteúdo mais baixo ( $\Sigma\text{REE}=123,19$  e  $\Sigma\text{REE}=65,16$  respectivamente, nível de “Argilas de Boialvo” e “Barro Negro” de Aguada). Em termos de maior concentração de Terras Raras, temos as argilas de Anadia  $\Sigma\text{REE} = 153,04$  e, por último, as argilas de Vale Grande ( $\Sigma\text{REE} = 137,02$ ).

De um modo geral, as diferentes amostras das unidades estudadas apresentam um padrão de Terras Raras normalizadas ao condrito, típico da crosta continental superior, com diferentes fraccionamentos de Terras Raras Leves, Terras Raras Pesadas e diferentes anomalias no Eu e Ce explicadas pela variações mineralógicas e granulométricas.

Estudos de proveniência

Os estudos de natureza mineralógica e química

que foram realizados em rochas candidatas a possível rocha-fonte, revelam que as rochas do Complexo Xisto-Grauváquico foram as que mais contribuíram com material para a formação dos sedimentos argilosos que ocorrem nas diferentes áreas.

De facto, de acordo com os resultados mineralógicos, verificamos que as rochas do Complexo Xisto-Grauváquico apresentam valores elevados em mica/ilite. Do mesmo modo, também se verifica que a composição mineralógica da amostra global das argilas em estudo revelaram que mica/ilite é um dos minerais dominantes. Na fracção inferior a 2 micra, o teor em ilite supera sempre o da caulinite.

O diagrama de feldspatos associado com os valores do índice de alteração mostra que as amostras de argilas colhidas nos diferentes jazigos estão projectadas próximo do eixo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ , entre os domínios da ilite e caulinite, o que indicia possivelmente que estas argilas foram submetidas a um elevado grau de meteorização química da rocha fonte, apresentando CIA (Chemical Index Alteration) superior a 83 %.

A composição da área fonte varia entre uma rocha félsica a intermédia, ou seja, entre a composição de um granito a granodiorito. Estas tendências passam pela composição do PAAS. Relativamente às possíveis rochas-fonte que projectamos nos mesmos diagramas, verificamos que os sedimentos do Complexo Xisto-

Grauváquico estão perfeitamente enquadrados na linha de tendência de meteorização química, o que pode indicar que as argilas em estudo derivam daquela unidade.

Com a utilização de diagrama binários onde constam as razões entre os elementos do grupo HFSE La/Sc, Th/Sc, Cr/Th e Zr/Sc, onde se projectaram as amostras das argilas e das possíveis rocha-fonte, verificou-se que ambas se projectam muito próximos da posição da crusta continental superior e no PAAS, o que sugere a sua proveniência a partir da Crusta Continental Superior. A dispersão observada pode ser explicada pela proveniência, a partir de uma fonte não homogénea e/ou de diferentes áreas -fonte.

As amostras do Complexo Xisto-Grauváquico projectam-se no domínio das argilas estudadas sugerindo uma composição muito semelhante e apontando, deste modo, o Complexo Xisto - Grauváquico como rocha - fonte predominante para as argilas em estudo.

Os diagramas de variação dos valores médios das razões Zr/Y, Zr/Nb, Zr/La, Zr/Co, Zr/Cr, Zr/Ni, Nb/Y, Nb/La, Nb/Co, Nb/Cr, Nb/Ni, Y/La, Y/Co, Y/Ni, La/Cr, normalizados à Crusta Continental Superior, das argilas das diferentes áreas quando comparados com os valores médios das mesmas razões das possíveis rochas-fonte, mostram que a assinatura geoquímica é muito semelhante entre os diferentes jazigos, indicando uma mesma proveniência. Igualmente se verifica uma simili-

tude entre as argilas e as rochas do Complexo Xisto-Grauváquico, indicando que estas foram as que mais contribuíram com material para a formação de argilas.

Os elementos de Terras Raras foram também importantes para o estudo da discriminação da proveniência dos materiais argilosos. Relativamente aos materiais argilosos das diferentes áreas em estudo, verifica-se que apresentam um perfil semelhante à Crusta Continental Superior, com um enriquecimento de Terras Raras Leves relativamente às Pesadas e uma anomalia negativa no Európio, com um ligeiro enriquecimento em Terras Raras Pesadas. Quando comparamos os diferentes jazigos, verifica-se que os perfis de terras raras são muito semelhantes, e paralelos, o que sugere uma proveniência semelhante.

Quando se comparam os perfis de Terras Raras normalizados ao condrito, das argilas das diferentes áreas com os perfis das possíveis rocha-fonte (C.X.G. e ZOM, rochas do Ordovícico, Silúrico, Carbónico, Diabase e Grés do Buçaco do Sinclinal do Buçaco), constatamos que estes são paralelos aos perfis obtidos nas amostras do Complexo Xisto-Grauváquico e se afastam dos perfis das amostras colhidas nas outras unidades.

As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das argilas dos diferentes jazigos são bastante uniformes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,747824 - 0,760190$ ), o que leva a concluir que os depósitos de argila atingiram

um elevado grau de homogeneização isotópica e deverão ter tido uma origem comum.

Os dados isotópicos obtidos pelo método Rb-Sr e Sm-Nd, nas argilas das diferentes áreas, quando comparados com os dados para as possíveis rochas-fonte (Complexo Xisto-Grauváquico, Granitos sin-tectónicos e pós-tectónicos) permitem concluir que o Complexo Xisto-Grauváquico foi o grande fornecedor de sedimento para as argilas em estudo.

Finalmente, a aplicação do conceito de coluna tipológica aos depósitos lutíticos das áreas de Vale Grande, Aguada de Cima (Águeda), Anadia e de Monsarros, permitiu retirar as seguintes conclusões:

1. As argilas da unidade “Barro Negro”, no jazigo de Aguada de Cima, têm composição illite-quartzo-caulinite. São, efectivamente, do ponto de vista cerâmico, argilas especiais. Todavia, encontram-se praticamente esgotadas.
2. As argilas da unidade “Argilas de Boalvo”, no jazigo de Aguada de Cima, têm composição quartzo-illite-caulinite. São, efectivamente, do ponto de vista cerâmico, argilas comuns e existem ainda reservas disponíveis para exploração, na ordem dos 25 000 000 de toneladas.
3. Não há indícios de deposição de argilas

do tipo das argilas da unidade “Barro Negro” nas áreas de Vale Grande, Anadia e Monsarros.

4. Baseados nas colunas tipológicas estabelecidas para as áreas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros e com base em dados tectono-estruturais da região, é provável que as argilas do tipo das da unidade de “Barro Negro” possam existir na vizinha bacia sedimentar de Pampilhosa, probabilidade merecedora de definição.

Com base neste estudo ficam, assim, melhor definidos e caracterizados os níveis argilosos fundamentais destes depósitos, tal como a sua hierarquização em termos de aptidão cerâmica e a sua provável ocorrência em áreas vizinhas.

Foi, também, definido o conceito de argilas especiais cerâmicas, como sendo aquelas que servem de base às pastas destinadas ao fabrico de produtos da gama alta da Indústria Cerâmica - Cerâmica Técnica, Cerâmica Utilitária e Decorativa e Cerâmica Sanitária - devendo reger-se, para tal, por um padrão mineralógico, químico e tecnológico que passará, obrigatoriamente, pelas seguintes premissas:

- Na sua composição, o mineral mais abundante deverá ser um mineral argiloso do Grupo da Illite (trioctaédrico) ou do Grupo da Caulinite (dioctaédrico).

- O teor de Fe (total) estruturado ou não, deverá ser inferior a 2 %.
- As argilas devem manifestar, após cozedura a cerca de 1100 °C, cor branca ou quase branca.

### 8.1 TRABALHOS FUTUROS

Com base numa reflexão cuidada realizada ao longo deste trabalho, foram várias as ideias que surgiram para a continuação deste estudo e a concretização de futuras investigações.

Numa primeira fase, efectuar um estudo de pormenor na bacia da Pampilhosa, efectuar um estudo mineralógico, químico e tecnológico dos materiais argilosos que aí ocorrem para estabelecer a coluna tipológica nessa área, de modo a completar o conhecimento das argilas em toda a bacia do Cértima.

Posteriormente, estender o conceito de coluna tipológica para o sul do Rio Mondego, nomeadamente, nos depósitos sedimentares de Redinha, Pombal e Barracão, procedendo ao estudo mineralógico, químico (elementos maiores, menores e Terras Raras), propriedades cerâmicas e, ainda, ao estudo de proveniência para cada depósito.

Uma outra investigação a concretizar seria o estabelecimento da comparação do ponto de vista

mineralógico, químico e tecnológico e de proveniência, entre os depósitos localizados a norte do Rio Mondego (área Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros) objecto deste trabalho, com os existentes a sul daquele rio (Redinha, Pombal (Alto dos Crespos) e Barracão).

A aplicação de técnicas de tratamento estatístico, a duas dimensões, e análise multivariada, abrangendo o conjunto das amostras estudadas nos diversos depósitos de modo a testar as relações possíveis entre o conjunto de variáveis e, destas, com as amostras, para definir assinaturas geoquímicas, aparece também como uma alternativa viável para um novo estudo e, numa fase mais posterior, realizar, igualmente, um estudo nas bacias sedimentares interiores, quer do ponto de vista mineralógico, químico e de propriedades cerâmicas e, ainda, de estudos de proveniência, para se proceder ao estabelecimento de comparações com os depósitos da Orla Ocidental.



## BIBLIOGRAFIA

- AGUILAR, M.J., RAMÍREZ DEL POZO, J., RIBA, O., 1971. Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico inferior en la zona de Utrillas Villarroya de los Pinares (Teruel), Est. Geol., 27: 497-512.
- ANDRADE DA SILVA, D. R., PIMENTEL MIZUSAKI, A.M., COUTOS DOS ANJOS S. M. KOESTER, E. WEISSHEIMER DE BORBA, A., 2006. Provenance of fine-grained sedimentary rocks derived from Rb-Sr and Sm-Nd analyses: The example of Santa Maria Formation (Triassic, Parana Basin, Southern Brasil, Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis, 13 (2): 135-149.
- ASIEDU, D.K., SUZUKI, S., NOGAMI, K., SHIBATA, T., 2000. Geochemistry of Lower Cretaceous Sediments, Inner Zone of southwest Japan: constraints on provenance and Tectonic Environment, J. Geochem., 34: 155-173.
- ATTERBERG, A., 1911. Über die physikalische bodenuntersuchung and über die plastizität der tone. International Mitteilgen Bodenkunde, 1: 10-43.
- BAIN, J.A., 1970. A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays. Clay Minerals, 9: 1-17
- BANFIELD, J.F., EGELTON, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering, Clays Clay Miner., 37: 113-127.
- BARBERA G., GIUDICE A., MAZZOLENI P., PAPPALARDO A., 2009. Combined statistical and petrological analysis of provenance and diagenetic history of mudrocks: Application to Alpine Tethydes Shales (Sicily, Italy). Sedimentary Geology, 213: 27-40.
- BARBOSA, B.P., 1981. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000. Notícia Explicativa da folha 16-C (Vagos). Serviços Geológicos de Portugal, 60 pp.
- BARBOSA, B.P., 1986. Identificação sedimentológica de uma unidade arenítico-conglomerática equivalente à Formação de Bom-Sucesso (Paleogénico-Miocénico indiferenciados. Comu. Serv. Geol. Portugal, T. 71, 1/2: 137-141.
- BARBOSA, B.P., 2000. Problemática da cartografia dos depósitos Quaternários. Estudos do Quaternário, APEQ, Lisboa, 3: 15-20.
- BARBOSA, B.P., SOARES, A.F., ROCHA, R. B., MANUPPELA, G., HENRIQUES, M.H., 1988. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000. Notícia Explicativa da folha 19-A (Cantanhede). Serviços Geológicos de Portugal, 46 pp.
- BARNA, L., 1967. Plasticity of clay minerals, American society Bulletin, 46: 1091-1093.
- BARRA, A., OLIVEIRA, A., GOMES, A., GRADE,

- J., BARBOSA, B. 2003. Significado tectónico dos depósitos pliocénicos e plio-pleistocénicos de Águeda-Anadia. *Ciências da Terra, Vol.espec.*, 5: 12-15.
- BASU, A., YOUNG, S.W., SUTTNER, L.J., JAMES, W.C., MACK, G.H., 1975. Re-evaluation of the use of undulatory extinction and polycrystallinity in detrital quartz for provenance interpretation, *J. Sediment. Petrol.*, 45: 873-882.
- BATHIA, M.R., TAYLOR, S.R., 1981. Trace-element geochemistry and sedimentary provinces: a study from the Tasman Geosyncline Australia, *Chem. Geol.*, 33: 115-125.
- BAULUZ, B., MAYAYO, M.J., YUSTE, A., FERNANDEZ-NIETO C., GONZALEZ LOPEZ, J.M., 2003. Occurrence and genesis of kaolinite in sedimentary deposits from the Southern Iberian Range (Spain), *Geophys. Res. Abstr.*, 5: 6836.
- BEA, F., PEREIRA, M.D., STROH, A., 1994. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study), *Chem. Geol.* 117: 291-312.
- BEETSMA, J.J., 1995. The late Proterozoic/Paleozoic and Hercynian crustal evolution of the Iberian Massif, N Portugal. PhD Thesis, Vrije University, Netherlands, 223 pp., unpublished.
- BISCAYE, P.E., 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 76: 803-832.
- BLAZEK, A., 1972. Thermal analysis. Van Nostrand Reinhold Company, London
- BOCK, B., MCLENNAN, S.M., HANSON, G.H., 1998. Geochemistry and provenance of the Middle Ordovician Austin Glen Member (Normanskill Formation) and the Taconian Orogeny in New England, *Sedimentology*, 45: 635-655.
- BRIJRAJ K. DAS, AL-MIKHLAFI, A.S., KAUR, P., 2006. Geochemistry of Mansar Lake sediments, Jammu, India: Implication for source-area weathering, provenance, and tectonic Setting, *Journal of Asian Earth Sciences*, 26 (6): 649-668.
- BRIJRAJ K.DAS, BRIGIT-GAYE, KAUR, P., 2008. Geochemistry of Renuka Lake and wetland sediments, Lesser Himalaya (India): Implications for source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *Environmental geology*, 54: 147-163.
- BRINDLEY, G. W., BROWN, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, Monograph 5: 495.
- BRUNGUERA, 1985. J., 1985. Manual pratico de cerâmica; 1ª edição. Editora Omega. Barcelona.
- BUTTON, A., TYLER, N., 1979. Precambrian Paleoweathering and erosion surfaces in southern Africa: review of their character and economic significance. *Econ.*

- Geol. Res. Unit, Univ. Witwatersrand, Johannesburg, info. Cric., 135: 37.
- CABRAL, J., 1995. Neotectónica em Portugal Continental. Memórias do Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 31: 265 pp.
- CACHÃO, M. A. P., SILVA, C. M., 19 .The pliocene of Portuguese west margin (Pombal- Marinha Grande sector). Biostratigraphy, Paleoecology, sedimentology evolution . IX R. C. M. N. S. Congress (Abstrats Book), Barcelona: 83-85.
- CAGGIANELLI A., FIORE, S., MONGELLI, G., SALVEMINI, A., 1992. REE distribution in the clay fractions of pelites from the southern Apennines, Italy, Chem. Geol., 99: 253-263.
- CARVALHO, G.S., 1951. A Geologia do Baixo Mondego nos arredores de Coimbra (Estado actual do seu conhecimento). Mem. Notícias, Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra, 29: 1-33.
- CARVALHO, C. I. P., 2001. Classificação tipológica do jazigo sedimentar das argilas da Cruz da Légua, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 140 pp.
- CAPUTO, H.P., 1998. Mecanica dos solos e suas aplicações. Fundamnetos. Rio de Janeiro. Livros tecnicos e Cientificos. +
- CHAMINÉ, H. I., 2000. Estratigrafia e estrutura da faixa metamórfica de Espinho-Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena): Implicações Geodinâmicas. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto. 497 pp.
- CHAMINÉ, H. I., RIBEIRO, A., PEREIRA , E., 1995. Cartografia Geológica e Estratigrafica da Faixa Pré-câmbrica do sector Espinho-Albergaria-a-Velha (Zona de Ossa Morena). Actas do IV congresso nacional de Geologia: 329-333.
- CONDIE K.C., 1991. Another look at rare earth elements in shales, Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 2527-2531.
- CONDIE, K.C., DENGATE, J., CULLERS, R.L., 1995. Behaviour of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the front range, Colorado, USA, Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 279-294.
- CONDIE, K. C., NOLL, JR., P.D. CONWAY, C. M., 1992. Geochemical and detrital mode evidence for two sources of Early Proterozoic sedimentary rocks from the Tonto Basin Supergroup, Central Arizona, Sediment. Geol., 77: 51-76.
- COROADO, J. P. P. F. C., 2000. Propriedades das argilas das unidades litoestratigráficas “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar”. Tese de Doutoramento, Univer. Aveiro, 367 pp.
- COURTOIS C., CHAMLEY, H., 1978. Terres rares et minéraux argileux dans le Crétacé et le Cénozoïque de la marge atlantique orientale, C. R. Acad. Sci. Paris, 286: 671-674.
- COX, R., LOWE D.R, CULLERS, R.L., 1995. The influence of sediment recycling and

- basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2919-2940.
- CRICHTON, J.G., CONDIE, K.C., 1993. Trace elements as source indicators in cratonic sediments: a case study from the Proterozoic Libby Creek Group, southwestern Wyoming, *J. Geol.*, 113: 319-332.
- CULLERS R.L., BASU A., SUTTNER L., 1988. Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholite, Montana, USA, *Chem. Geol.*, 70: 335-348.
- CULLERS R.L., BERENDSEN, P., 1998. The provenance and chemical variation of sandstones associated with the Mid-continent Rift System, USA, *Eur. J. Mineral.*, 10: 987-1002.
- CULLERS R.L., GRAF, J., 1983 Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks, ore petrogenesis. In: Henderson, P. (Editor), *Rare-Earth Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam: 275-312.
- CULLERS R.L., PODKOBYROV, V.N., 2002. The source and origin of terrigenous sedimentary rocks in the Mesoproterozoic U1 group, southeastern Russia, *Precambrian Res.*, 117: 157-183.
- CULLERS R.L., STONE, J., 1991. Chemical and mineralogical comparison of the Pennsylvanian Fountain Formation, Colorado, USA (an uplifted continental block) to sedimentary rocks from other tectonic environments, *Lithos*, 27: 115-131.
- CULLERS, R.L. BARRET T., CARLSON R., ROBINSON B., 1987. Rare-earth element and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA, *Chem. Geol.*, 63: 275-295.
- CULLERS, R.L. CHAUDHURI S., KILBANE N., KOCH R., 1979. Rare earths in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the USA, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1285-1301.
- CULLERS, R.L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies, *Lithos*, 51: 181-203.
- CULLERS, R.L., 2002. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA, *Chem. Geol.*, 191: 305-327.
- CULLERS, R.L., CHAUDHURI, S., ARNOLD, B., LEE M., WOLF JR., C.W., 1975. Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-size fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma, *Geochim. Cosmochim.*, 39: 1691-1703.
- CUNHA, P.M., 1992. *Estratigrafia e sedimento-*

- logia das depósitos do Cretácico superior e Terciário de Portugal Central a Leste de Coimbra. Tese de Doutoramento. Universidade de Coimbra, 262 pp.
- CUNHA, P.M., 1999. Unidades litoestratigráficas do Terciário da Beira Baixa (Portugal). *Comunic. Inst. Geol. Mineiro*, 82: 87-130.
- CUNHA, P.M., REIS R., 1992. Síntese de evolução Geodinâmica e paleogeográfica do sector Norte da Bacia Lusitânica, durante o Cretácico e Terciário. *Actas 3º Congres. Geológico de España*: 107-112.
- DE PAOLO, D. J., WASSERBURG, G. J., 1976. Nd Isotopic Variations and Petrogenetic Models. *Geophys. Res. Lett.* 3: 249-252.
- DIAS, R., RIBEIRO, A., 1995. The Ibero-Armorican Arc: collision effect against an irregular continent?. *Tectonophysics*, 246: 113-128.
- DICKIN, A. P., 1997. *Radiogenic Isotope Geology*, Cambridge Univ Pr: 490 pp.
- DINIS, P.A., 1999. Arquitectura do registo sedimentar que acompanha a plataforma litoral na margem esquerda do Rio Cértima (centro oeste de Portugal) *Mem. Not. Public. Mus. Lab. Min Geol. Univ. Coimbra*. pp.
- DINIS, P.A., 2001. Leques aluviais quaternários entre Águeda e Anadia (Centro-Oeste de Portugal). *Actas Encontros de Geomorfologia*: 145-150.
- DINIS, P.A., 2001. Terraços Quaternários no vale do Rio Cértima. V Requi/I CQPLio.
- DINIS, P.A., 2001. Um Horst litoral entre os rios Vouga e Mondego. *Actas da 7º Confª Anual do GGET*: 66-68.
- DINIS, P.A., 2003. Sedimentos pliocénicos e quaternários da região de Anadia-o papel da tectónica. *Ciências da Terra (UNL)*, Lisboa, nº esp. 5: 34-36.
- DINIS, P.A., 2004. *Evolução Pliocénica e Quaternária do Vale do Cértima*. Tese de Doutoramento, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, 351 pp.
- DINIS, P.A., 2005. Condicionantes geomorfológicas na deposição do Pliocénico na área entre Águeda e Pampinhosa (Centro-oeste de Portugal), *Encontros de Geomorfologia*, 69-73.
- DINIS, P.A., 2006. Depósitos Neogénicos Anteriores á incisão fluvial actual entre Coimbra e Aveiro: Fáceis, arquitectura Depositional e Controlos sobre a Sedi- mentação. *Comunicações Geológicas*, 93: 81-104.
- DINIS, P., CABRAL, J. SOARES, A. F., 2007. Génesis of deformation structures affecting Plio-Pleistocene sediments in the western Portuguese mainland (West Ibéria). *Implication on regional neotectonics*. *Geodinamica Acta*, 20/6, 41: 5-431.
- DOKUZ A., TANYOLU E., 2006. Geochemical constraints on the Provenance, Mineral Sorting and Subaerial Weathering of

- Lower Jurassic and Upper Cretaceous Clastic Rocks of the eastern Pontides, Yusufeli (Artvin), NE Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 15: 181-209.
- DOMINGOS, L. C., FREIRE, J. L., GOMES DA SILVA, F., GONÇALVES, F., PEREIRA, E., RIBEIRO, A., 1983. The structure of intramontane Upper Carboniferous basins in Portugal. *Carboniferous of Portugal*. Lemos de Sousa M.J., Oliveira J. T., (Eds), Mem. Ser. Geol. Portugal, 29, 187-194.
- ELDERFIELD, E., UPSTILL-GODDARD, R., SHOLKOVITZ, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 971-991.
- ESQUEVIN, J., 1969. Influence de la composition chimique des illites sur le cristallinité, *Bull. Centre Rech. Pau. SNPA* 3: 147-157.
- FARIAS, P., GALLASTEUI, G., LODEIRO, F.G., MARQUINEZ, J., PARRA, L.M.M., CATALÁN, J.R.M., MACIÁ, G. P. & FERNANDEZ, L.R.R., 1987. Apportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. IX Reunión de Geología do Oeste Peninsular. Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências do Porto, 1: 411-431.
- FAURE, G., 1986. Principles of isotope geology . John Willey & Sons, 587 pp.
- FAURE, G., MENSING, T. M., 2005. *Isotopes -Principles Applications* (3ª edição), Wiley. pp.
- FENG R. KERRICH, R., 1990. Geochemistry of fine-grained clastic sediments in the Archean Abitibi greenstones belt, Canada: implications for provenance and tectonic setting, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1061-1081.
- FERRAZ, E.J.M.O., 2004. *Caulinos de Alvarães: Propriedades e aplicações cerâmicas*. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 392 pp.
- FERREIRA, A., 2005. *Contribuição para o estudo geológico e tecnológico das argilas de Aguada*. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 139 pp.
- FERREIRA, A., VELHO, J., 2006. *Geologia da Sub-bacia de Aguada de Cima*. Livro de Actas VII Congresso Nacional de Geologia, Univ. Évora.
- FOLK, R., 1968. *Petrology of Sedimentary Rocks*, Hemphill's, Austin, 177 pp.
- GARRELS, R.M., MACKENZIE, F. T., 1971. *Evolution of sedimentary Rocks*. Norton: 397 pp.
- GINGELE, F.X., DE DECKKER P., 2005. Clay mineral, geochemical and Sr-Nd isotopic fingerprinting of sediments in Murray-Darling fluvial System, southeast Austrália. *Australian journal of earth sciences*, 52: 965-974.

- GIPPINI, E. 1969. Contribution à l'étude des propriétés de moulage des argiles et des mélanges optimaux de matières. *L'industrie Céramique*, 619: 423-435.
- GOMES C.S.F., SERRANO L., 1977. As argilas do Jazigo Sedimentar de Aguada de Cima. Aspectos Mineralógicos. Relatório interno. Serviço de Fomento Mineiro.
- GOMES C.S.F., 1987. Minerais da carga sólida em suspensão de rios e ribeiros que afluem à ria de Aveiro. *Geociências, Rev. Univ. de Aveiro*, 2 (1-2): 41-46.
- GOMES C.S.F., 1988. Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian (ed.), 457 pp.
- GOMES, C.S.F., 1990. Minerais industriais: Matérias-primas cerâmicas. Lisboa, Instituto Nacional de Investigação Científica (ed.), 247 pp.
- GOMES, C.S.F. (ed.) 2000. First Latin-American Clay Conference, Funchal. Madeira. Vol.1-Invited Lectures: 384 pp; Vol. 2-Extended Abstracts: 393 pp.
- GOMES, C.S.F., 2002. Argilas. Aplicações na Indústria. Aveiro: 338 pp.
- GRADE J., 1973. Argilas negras de Aguada de Cima: Estudo Geológico e Avaliação de reservas. Relatório interno. Serviço de Fomento Mineiro.
- GRADE J., 2000. Da Jazida ao Parque de Matérias-Primas: As Colunas Tipológicas como Instrumento de Gestão. CERÂMICA-Indústria Sustentável em Matérias-Primas Nacionais. Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro. 8 de Junho de 2000.
- GRADE J., MOURA, A.C., 1977. As argilas do Jazigo Sedimentar de Aguada de Cima. Estudo tecnológico e algumas considerações de ordem sedimentológica. Relatório interno. Serviço de Fomento Mineiro.
- GRADE, J., MOURA, A.C., 1977. As argilas do jazigo sedimentar de Aguada de Cima. Síntese dos resultados do seu estudo tecnológico aplicada à exploração. *Boletim de Minas*, 14 (2): 197-207.
- GRADE, J., MOURA, A.C., 1980-1981. Le bassin sédimentaire d'Aguada de Cima (Centre du Portugal), *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, 22: 197-207.
- GROMET L.P., SILVER, L.T., 1983. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 925-939.
- JACOBSEN, S.B., WASSERBURG, G.J., 1979. Mean age of mantle and crustal reservoirs *Journal of geophysical Research*, 84: 7411-7427 .
- JACOBSEN, S.B., WASSERBURG, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50: 139-155.
- JACOBSEN, S.B., WASSERBURG, G.J., 1984. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth Planet. Sci.*

- Lett. 67: 137-150.
- JULIVERT, M., FONTBOTÉ, J., RIBEIRO, A., CONDE, L. 1974. Memória explicativa del mapa tectónico de la Peninsula Ibérica y Baleares. Inst. Geol. Min. Esp., 113 pp.
- KASANZU, C., MABOKO, M.A.H., MANYA, S., 2008. Geochemistry of fine-grained clastic sedimentary rocks of the Neoproterozoic Ikorongo Group, NE Tanzânia: Implications for provenance and source rock weathering. *Precambrian Research* 164, 201-213.
- KÜBLER, B., 1964. Les argiles, indicateurs de métamorfisme. *Revue d'Institut Français du Pétrole*, 19: 1093-1112.
- KÜBLER, B., 1967. La cristallinité de líllite et les zonas tout à fait superiores de métamorfisme. In: Schaer J.p. (Ed.), *Colloque sur les étages tectoniques. À la Baconnière, Neuchâtel*: 105-122.
- KÜBLER B., 1968. Evaluation quantitative du métamorfisme PAR LA CRISTALLINITÉ DE LÍLLITE. *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, 2: 385-397.
- KULLBERG, J. C., ROCHA, R. B., SOARES A.F., REY J., TERRINHA, P., CALLAPEZ P., MARTINS L. A., 2006. Bacia Lusitana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. DIAS, R., ARAÚJO, A., TERRINHA, P., KULLBERG, J.C., (eds): 317-368.
- LEE, Y., 2009. Geochemistry of shales of the Upper Cretaceous Hayang Group, SE Korea: Implications for provenance and source weathering at an active continental margin. *Sedimentary Geology*, 215: 1-12.
- LIMA, W., 1882-90. Notícias sobre as camadas Permocarbónica do Bussaco. *Com. Trab. Geol. Port.*, 2: 129-152.
- LÓPEZ G.J.M., BAULUZ, B., YUSTE, A., MAYAYO M. J., FERNÁNDEZ-NIETO, C., 2005. Mineralogical and trace element composition of clay-sized fractions from Albian siliciclastic rocks (Oliete Basin, NE Spain). *Clay minerals*, 40: 565-580.
- LÓPEZ J. M. G., BAULUZ B., NIETO C. F., OLIVETE A. Y., 2006. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks; The Albian Kaolinite-rich deposits of the Oliete basin (NE Spain). *Chemical Geology*, 214: 1-19.
- MACHADO, M.J.C., SANTOS, R., 2006. Proficiency testing programs- a tool in the validation process of analytical methodology for quantification of rare earth elements by ICP-MS, *Spectra analyse*, 252: 28-39.
- MACKENZIE, R.C., 1957. The differential thermal investigation of clays. *Mineralogical society, London*, 456 pp.
- MAHJOOR A. S., 2008. Mineralogical and Geochemical characteristics of clays Deposits from Douth Abarkouh District of clay Deposit (Central Iran) and their applications. *Journal of Applied Sci-*

- ences: 1-12.
- MARQUES, F.O., MATEUS, A., TASSINARI, C., 2002. Late variscan fault network in central-northern Portugal (NW Ibéria): a re-evaluation. *Tectonophysics*, 359: 255-270.
- MCLENNAN, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., MacKay, G. A., (Editors), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Min. Soc. Am., *Rev. Mineral.*, 21: 169-200.
- MCLENNAN, S.M., HEMMING, S.R., MCDANIEL D.K., HANSON, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In: Johnson M.J., Basu, A. (Editors), *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*, *Spec. Pap., Geol. Soc. Am.*, 284: 21-40.
- MCLENNAN, S.M., NANCY W.B., TAYLOR, R., 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 1833-1839.
- MCLENNAN, S.M., TAYLOR S.R., KRONER, A., 1983. Geochemical evolution of Archaean shales from South Africa: I. The Swaziland and Pongola Supergroups, *Precambrian Res.* 22: 93-124.
- MCLENNAN, S.M., TAYLOR, S.R., MCCULLOCH, M.T. AND MAYNARD, J.B., 1990. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 2015-2050.
- MEDINA, J., 1996. Contribuição para o conhecimento da geologia do Grupo das Beiras (CXG) na região Caramulo-Buçaco, Tese de Doutoramento. Univ. Coimbra: 200 pp.
- MIEKELEY, N., COUTINHO DE JESUS, H., PORTO DA SILVEIRA, C.L., LINSALATA P., MORSE, R., 1992. Rare-earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil, *J. Geochim. Explor.* 45: 365-387.
- MIRABELLA, A., 2000. La caratterizzazione dei minerali argillosi mediante la diffrazione ai raggi X. In: S. Fiore (Ed.), *Incontri Scientifici*, vol. II - *Metodi di Analisi di Materiali Argillosi*, Potenza, Istituto di Ricerca sulle Argille: 73-108.
- MONGELLI, G., 1995. Trace elements distribution and mineralogical composition in the 2- $\mu$ m size-fraction of southern apenninic shales (Italy), *Miner. Petrol.*, 53: 103-114.
- MONGELLI, G., CULLERS R.L., MUELHEISEN, S., 1996. Geochemistry of Late Cretaceous-Oligocene shales from the Varicolori Formation, southern Apennines, Italy: implications for mineralogical, grain-size control and provenance, *Eur.*

- J. Mineral. 8: 733-754.
- MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C., 1997. X-ray Diffraction and the identification and Analysis of clays minerals, 2<sup>o</sup> edition, Oxford University press, New York. pp.
- NELSON, B.K., DE PAOLO, D.J., 1988. Comparison of Isotopic and Petrographic Provenance Indicators in Sediments from Tertiary Continental Basins of New Mexico. *J. Sed. Petrol.* 58: 348-357.
- NESBITT, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite, *Science*, 279: 206-210.
- NESBITT, H.W., MARKOVICS, G., PRICE, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalines and alkaline earths during continental weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 1659-1666.
- NESBITT H.W., YOUNG, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and past plate motions inferred from major element chemistry of lutites, *Nature*, 299: 715-717.
- NESBITT H.W., YOUNG, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1523-1534.
- NYAKAIRU G.W.A., KOEBERL C., 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal*, 35: 13-28.
- PALAIN, C., 1976. Une série détritique terrigène. Les grés de Silves: Trias et Lias inférieur du Portugal. *Serv. Geol. Portugal*, 25: 377.
- PEREIRA, V.B., 1993. Prospecção de argilas especiais na região de Anadia. *Boletim de Minas*, 30 (4): 353-363.
- PIOVANO E.L., ROSS G.R., GUEVARA S. R., ARRIBÉRE M.A., DEPETRIS P.J., 1999. Geochemical tracers of source rocks in a Cretaceous to Quaternary sedimentary sequence (Eastern Sierras Pampeanas, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences*, 12: 489-500.
- PIPER, D. Z., 1974. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology*. 114: 95-114.
- PRUDÊNCIO M.I. FIGUEIREDO, M.O., CABRAL, J.M.P. 1989. Rare earth distribution and its correlation with clay mineralogy in the clay-sized fraction of cretaceous and Pliocene sediments (Central Portugal), *Clay minerals*, 24: 67-74.
- QUESADA, C., 1991. Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes Iberian Massif. *Tectonophysics*, 185: 225-245.
- QUESADA, C., 1992. Evolución tectónica del Macizo Ibérico (Una historia de crecimiento por acreencia sucesiva de terrenos durante el Proterozoico superior y el Paleozoico). In: Gutiérrez Marco, J.C., Saavedra, J. y Rábano, I. (Eds.) (1992). *Paleozoico Inferior de Ibero-América*: 173-190.

- REIS, R.P., CUNHA, P.M., 1989. Comparison de los rellenos terciários en dos regions del borde occidental del Macizo Hesperico (Portugal Central). *Stvdia Geológica Salmanticensia*, 5: 253-172.
- REIS, R.P., SOARES, A.F., ANTUNES, M. T., 1981. As argilas da Silveirinha. *Mem. Not. Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra*, 91-92: 245-267.
- REIS, R.P., 1979. La formation argilo-gréseuse et conglomératique de Senhora do Bom sucesso-étude sediementologique. *Mem. Not. Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra*, 87: 3-18.
- RIBEIRO, A., ANTUNES, M.T., FERREIRA, M.P., ROCHA, R.B., SOARES, A. F., ZBYSZEWSKI, G., MOITINHO DE ALMEIDA, F., CARVALHO, D., MONTEIRO, J.H., 1979. *Introdução á la Géologie Générale du Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa. 114 pp.
- RIBEIRO, A., PEREIRA, E., DIAS, R., 1990. Allochthonous sequences: Structure in the northwest of the Iberian Peninsula. In Dallmeyer, R.D., Martinez Gargia, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* Springer-Verlag: 399-409.
- RIBEIRO, A., QUESADA, C., DALLMEYER, R.D. 1987. Tectonostratigraphic Terranes and the geodynamic evolution of the variscan fold belt. *Abstracts-Conference on deformation and plate Tectonics*. Ovideo.
- RIBEIRO, A., KULLBERG, J.C., MANUPPELLA, G., PHIPPS, S., 1990. A review of alpine tectonics in Portugal: Foreland detachment in basement and cover rocks. *Tectonophysics*, 184: 357-366.
- RIBEIRO, S.M., MACHADO, N., MEDINA, J., AZEVEDO, M.R., SANTOS, J.F., 2006. Análises isotópicas de estrôncio e Neodímio em padrões geoquímicos por espectrometria de massa de ionização térmica (TIMS). *Actas do VII Congresso Nacional de Geologia*: 229.
- ROALDSET, E., 1973. Rare-earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway, *Lithos*, 6: 349-372.
- ROCHA, F., 1998. Statistical Analysis of Mineralogical and Geochemical Parameters Used as Lithostratigraphic and Environmental Markers. *Proceedings of the 2nd Mediterranean Clay Meeting*, 1: 128-152.
- ROCHA, F.J.F.T., 1993. *Argilas aplicadas a estudos Litoestratigráficos e Paleo-ambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro*. Tese de Doutoramento, Univ. de Aveiro, 398 pp.
- RODDAZ, M., VIERS, J., BRUSSET, S., BABY, B., BOUCAYRAND C., HÂRAIL, G., 2006. Controls on weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments. *Chem. Geol.*, 226: 31-65.
- ROLLINSON, H.R., 1993. *Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation*, Longman, 352 pp.
- RONOV, A.B., BALASHOV, Y.A., GIRIN, Y.P., BRATISHKO R.K., KAZAKOV, G.A., 1972. Trends in rare-earth distribution

- in the sedimentary shell in the earth's crust, *Geochem. Int.* 9: 987-1016.
- RONOV, A.B., BALASHOV, Y.A., GIRIN, Y.P., BRATISHKO R.K., KAZAKOV G.A., 1974. Regularities of rare earth distribution in the sedimentary shell and in the crust of the earth, *Sedimentology*, 21: 171-193.
- ROY, P.D., SMYKATZ-KLOSS, W., 2007. REE Geochemistry of the recent playa sediments from the thar Desert, India: An implication to playa sediment provenance, *Chemie der Erde*, 67: 55-68.
- SEGONZAC, G., DUNOYER DE., 1969. Les minéraux argileux dans la diagenèse- Passage au métamorphisme. Mémoire service Carte Géologique Alsace-Lorraine, 29: 321pp
- SEQUEIRA, A.J., SOUSA, M.B., 1991. O Grupo das Beiras (Complexo Xisto-Grauváquico) da Região Coimbra Lousã. Mem e Not. Mus. Lab. Mineral. Geol., 112: 1-13.
- SHEPARD, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24 (3): 151-158.
- SILVA, M.M. DA VINHA G., 1995. Mineralogia, Petrologia e Geoquímica de encaves de rochas graníticas de algumas regiões Portuguesas. Tese de Doutoramento Universidade de Coimbra, 288 pp.
- SINGH P., 2009. Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: Influence of provenance and sedimentary processes, *Chemical Geology* 266: 251-264.
- SINGH P., RAJAMANI V., 2001. REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India: implication to source area weathering and sedimentary processes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 3093-3108.
- SOARES A.F., 2000. As unidades Pliocénicas e Quaternárias do Baixo Mondego (uma perspectiva de ordem. *Estudos do Quaternário*, 2: 7-17.
- SOARES A.F.; CUNHA, L.S., MARQUES, J.F., ALMEIDA, A. C., LAPA , M.R., 1993. Depósitos de vertente no cabo Mondego. Integração no modelo evolutivo do Quaternário do Baixo Mondego. *Actas da III reunião do Quaternário Ibérico*: 199-208.
- TAYLOR S.R., MCLENNAN S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell. 312 pp.
- TEIXEIRA, C., 1979. Plio-Plistocénico de Portugal. *Com. Serv. Geol. Portugal, Lisboa*, 65: 35-46.
- TEIXEIRA, C., ZBYSZEWSKI, G., 1951. Note sur le Pliocène de la région à l' Ouest de Portugal. *Com. Serv. Geol. De Portugal, Lisboa*, 32: 295-302.
- TEIXEIRA, R.J.S., 2000. Serpentina, Asbesto e Talco: Impacte Ambiental das suas explorações no Nordeste de Portugal. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra. pp. 247.
- THOREZ, J., 1976. *Practical identification of clay minerals*. Bélgica: G. Lelotte: 90 p.

- TRINDADE, M. J. F., 2007. Geoquímica e Mineralogia de argilas da bacia Algarvia: Transformações Térmicas. Tese de Doutorado, Univ. de Aveiro, 432 pp.
- TRINDADE, M.J. ROCHA, F., DIAS, M.I., 2006. Journal of Geochemical Exploration, 888: 450-453.
- VALLE AGUADO, B., AZEVEDO, M.R., SCHALTEGGER, U., MARTÍNEZ CATALÁN, J.R., NOLAN, J., 2005. U-Pb zircon and monazite of Variscan magmatism related to syn-convergence extension in central northern Portugal. Lithos, 82: 169-184.
- VITAL, H., STATTEGGER, K., GARBE-SCHÖNBERG, C.D., 1999. Composition and trace-element geochemistry of detrital clay and heavy mineral suites of the lowermost Amazon river: a provenance study, J. Sediment. Res. 69: 563-575.
- VITAL, H., STATTEGGER, K., 2000. Major and trace elements of stream sediments from lowermost Amazon River, Chem. Geol. 168:151-168.
- VLASOV, K.A., 1968. Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits, Genetic Types of Rare-element Deposits vol. III, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem: 916 pp.
- WATKINSON, M., 1989. Triassic to Middle Jurassic sequences from the Lusitanian Basin Portugal and their equivalents in other North Atlantic Margin basins, PhD Thesis, Open University, 390 pp.
- WEDEPOHL, K.H., 1978. Handbook of Geochemistry. Sect. II, 92-G1, Springer, Berlin.
- WEISSHEIMER DE BORBA A., MIZUSAKI, A.M.P., ANDRADE DA SILVA, D.R., KAWASHITA, K., 2003. Razões isotópicas  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  como traçadores de proveniência de rochas sedimentares siliciclásticas: exemplos no Grupo Camaquã (Paleozóico inferior, Rio Grande do Sul), Pesquisas em Geociências,30(2): 39-50.
- WILDEMAN T.R., CONDIE K.C., 1973. Rare-earth in Archaean greywackes from Wyoming and from Fig Tree Group, South Africa, Geochim. Cosmochim. Acta 37: 439-453.
- WRONKIEWICZ D.J., CONDIE K.C., 1987. Geochemistry of Archaean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance, Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 2401-2416.
- WRONKIEWICZ D.J., CONDIE K.C., 1989. Geochemistry and provenance of sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: evidence for a 3.0-Ga-old continental craton. Geochim. Cosmochim. Acta 53: 1537-1549.
- YOUNG, P. T., 1988. The litostatigraph of the upper Ordovician of Central Portugal. Journal of the Geological Society London, 56: 377-392.



ANEXOS

Sondagem	Amostra N°	Cotas	Amostra Global					
			Ilite	Caulinite	Quartzo	Feld K	Rútilo	Hematite
S.18	8495NM	(2,00-4,35)m	42	24	25	3	1	3
S.18	8496NM	(7,85-12,30)m	34	18	40	3	1	4
S.18	8497NM	(12,30-15,51)m	15	12	67	4	1	1
S.18	8498NM	(18,88-19,70)m	32	17	40	4	1	6
S.18	8499NM	(19,70-20,63)m	42	24	27	4	1	2
S.18	8500NM	(20,63-23,68)m	32	19	42	3	1	3
S.18	8501NM	(23,68-25,54)m	36	17	40	3	1	3
S.18	8502NM	(25,54-27,30)m	42	20	33	3	1	1
S.18	8503NM	(27,30-28,60)m	40	18	38	3	1	
S.18	8504NM	29,70-31,00)m	37	19	37	4	2	1
S.18	8505NM	(31,00-32,10)m	25	16	44	9	1	5
S.18	8506NM	(32,12-34,00)m	40	20	35	3	1	1
S.18	8507NM	(34,50-36,82)m - Areia	7	9	73	8		3

Sondagem	Amostra N°	Química						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>total</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
S.18	8495NM	63,76	18,72	6,28	<0,02	0,06	0,36	<0,20
S.18	8496NM	69,76	15,19	5,42	<0,02	0,05	0,29	<0,20
S.18	8497NM	78,03	12,05	2,34	<0,02	<0,04	0,20	<0,20
S.18	8498NM	63,55	17,77	7,42	<0,02	0,04	0,36	<0,20
S.18	8499NM	60,68	22,88	3,35	<0,02	0,06	0,50	0,24
S.18	8500NM	67,73	17,82	4,18	<0,02	0,06	0,35	<0,20
S.18	8501NM	69,06	16,56	4,07	<0,02	0,05	0,36	0,28
S.18	8502NM	67,33	19,17	1,79	<0,02	0,06	0,47	0,26
S.18	8503NM	68,93	18,18	1,09	<0,02	0,08	0,44	0,31
S.18	8504NM	65,13	20,77	0,99	<0,02	0,15	0,53	<0,20
S.18	8505NM	64,97	18,41	5,16	0,02	0,11	0,44	<0,20
S.18	8506NM	71,37	16,30	2,42	0,10	0,07	0,38	<0,20
S.18	8507NM	85,43	5,62	4,35	<0,02	<0,04	0,01	<0,20

Sondagem	Amostra N°	Grau de Brancura					
		Em pó			A 950°C		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
S.18	8495NM	76,1	12,2	30,3	64,3	29,0	33,1
S.18	8496NM	77,6	9,8	31,3	65,6	27,2	31,7
S.18	8497NM	77,1	5,1	17,6	69,9	21,9	26,6
S.18	8498NM	73	10,7	30,8	63,9	29,3	30,9
S.18	8499NM	75,1	5,2	17,3	72,6	20,3	19,7
S.18	8500NM	77,6	8,3	27,7	68,6	24,9	28,2
S.18	8501NM	78,4	7,4	28,1	68,9	25,8	29,3
S.18	8502NM	75,5	3,9	14,9	78,4	15,5	21,8
S.18	8503NM	71,4	2,9	9,8	83,8	8,3	14,5
S.18	8504NM	66	3,8	10,4	84,2	6,4	11,6
S.18	8505NM	74,8	8	29,1	64,5	27,3	28,2
S.18	8506NM	76,2	5,1	21,9	73,3	19,1	25,9
S.18	8507NM						

Anexo.1. Resultados analíticos obtidos para a sondagem S.18 Monsarros.

(Cont. pag seguinte)>>

		Fracção <2 micra									
Vermicul.	Ilite-Verm.	Ilite	Caulinite	Quartzo	Feld K	Hematite	Vermicul.	Ilite-Verm.	Montmor.	Ilite-Montm.	Lepidocrocite
1	1	46	45	4	1	2	1	1	0	0	0
		49	42	5	1	2	0	1	0	0	0
		50	42	2	1	1	0	0	0	4	vest.
		52	39	5	1	2	0	0	0	1	0
		47	42	6	2	1	0	0	1	0	1
		58	38	2	1	1	0	0	0	0	0
		54	40	4	1	1	vest.	vest.	0	0	0
vest.		55	40	3	1	vest.	1	vest.	0	0	0
		53	41	4	1	0	0	vest.	1	0	0
		49	40	7	2				1	1	
		46	42	8	vest.	2			2		
		61	36	2	1						
		22	70		1	3					4

				Granulometria		
K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.Rubro	<2	<2-63	>63
2,69	0,97	0,04	7,02	22,76	68,67	8,57
2,40	0,92	0,05	5,40	21,25	69,73	9,02
1,73	0,96	<0,03	4,29	19,30	60,02	20,68
2,83	1,02	0,11	6,35	19,87	72,12	8,01
3,32	1,14	0,05	7,46	28,50	70,43	1,07
2,86	0,99	0,07	5,55	17,34	77,56	5,10
2,89	0,96	0,06	5,38	15,93	79,74	4,33
3,23	1,10	0,04	6,20	17,18	77,03	5,79
3,02	1,04	0,04	6,50	16,94	78,52	4,54
3,33	1,17	0,04	7,61	21,94	77,60	0,46
2,85	0,98	0,12	6,51	22,88	71,05	6,07
2,59	0,91	0,09	5,25	16,42	71,47	12,11
0,84	0,14	0,11	3,02	14,78	29,46	55,76

pH		Absorção	Resistência Mecânica		Retração		Limites de Atterberg		
Água									
1'	15'	950°C	Em crú	A 950°C	Em crú	A 950°C	Lim.Fluides	Lim. Plast.	Índice Plast.
4,28	4,27	30,92	6	9	4	1	63,75	37,22	26,53
3,93	3,94	28,59	6	19	4	1	57,68	35,66	22,02
4,35	4,36	21,52	5	18	5	1	47,22	26,67	20,55
4,41	4,47	34,49	5	11	6	1	65,73	42,65	23,09
4,47	4,37	29,33	10	31	5	1	60,14	37,29	22,84
4,29	4,29	33,55	5	19	5	1	62,81	40,64	22,17
4,62	4,56	29,66	5	7	5	1	49,62	35,66	13,97
4,65	4,65	28,5	6	22	4	1	43,49	31,16	12,33
3,47	3,51	26,84	8	23	5	0	40,89	28,8	12,09
4,04	4,05	27,87	8	18	5	1	46,62	31,65	14,97
4,66	4,61	24,52	12	31	6	1	54,15	34,03	20,12
5,03	4,97	24,81	7	20	6	1	51	31,05	19,95
4,26	4,31								

>>Anexo 1. Cont.

Sondagem	Amostra Nº	Cotas	Fracção <2micra						
			Ilite	Caulinite	Quartzo	hematite	Feld K	Montmor.	Ilite-montmor.
S.13	7133NM	(1,20-2,23) m	51	38	5	1	1	vest.	4
S.13	7134Nm	(2,40-2,80) m	63	32	4	0	1	0	0
S.13	7135NM	(2,80-4,00) m	58	35	4	0	1	2	0
S.13	7136NM	(4,00-5,58) m	45	43	7	0,5	1	4	0
S.13	7137NM	(5,58-6,85) m	44	42	9	0,5	1	4	0
S.13	7138NM	(6,85-7,50) m	53	36	6	1	1	1	2
S.13	7139NM	(7,50-9,65) m	48	42	4	3	1	0	2
S.13	7140NM	(9,65-10,00) m	52	42	4	1	1	0	0
S.13	7141NM	(11,80-13,00) m	54	38	6	1	1	0	0
S.13	7142NM	(15,12-16,38) m	65	29	4	1	1	0	0
S.13	7143NM	(16,18-17,30) m	64	31	4	0,5	1	0	0
S.13	7144NM	(17,30-18,90) m	61	33	4	1	1	0	0
S.13	7145NM	(22,55-28,00) m	60	33	5	1	1	0	0
S.13	7146NM	(28,00-28,70) m	43	42	13	0	2	0	0
S.13	7147NM	(28,70-29,56) m	54	36	5	1	vest.	vest.	4
S.13	7148NM	(29,87-31,80) m	54	39	4	2	1	0	0
S.13	7149NM	(31,80-33,65) m	54	38	4	1	1	0	2
S.13	7150NM	(33,65-35,30) m	50	40	5	1	1	0	3
S.13	7151NM	(35,30-36,00) m	46	43	3	1	1	0	6
S.13	7152NM	(36,00-37,09) m	60	32	5	0,5	1	2	0
S.13	7153NM	(37,09-38,57) m	55	39	2	1	1	2	0
S.13	7154NM	(38,57-39,34) m	54	36	3	1	1	vest.	5
S.13	7155NM	(39,34-40,39) m	58	35	4	0,5	1	2	0
S.13	7156NM	(40,39-42,48) m	57	35	4	1	1	2	0
S.13	7157NM	(42,48-43,57) m	61	25	9	0	1	4	0
S.13	7158NM	(43,57-44,10) m	61	36	1	1	1	vest.	0
S.13	7159NM	(48,90-50,05) m	61	29	5	0	1	0	0
S.13	7160NM	(50,05-51,97) m	48	40	5	2	2	0	0
S.13	7161NM	(52,00-53,20) m	49	30	5	1	vest.	0	0

Sondagem	Amostra Nº	Química							
		SiO2	Al2O3	Fe total	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O
S.13	7133NM								
S.13	7134Nm								
S.13	7135NM								
S.13	7136NM	64.34	21	2.08	0.02	0.04	0.34	0.2	2.76
S.13	7137NM								
S.13	7138NM								
S.13	7139NM	66.38	15.75	8.53	0.02	0.04	0.28	0.2	2.47
S.13	7140NM								
S.13	7141NM								
S.13	7142NM	66.78	17.96	5.22	0.02	0.04	0.34	0.2	3.15
S.13	7143NM								
S.13	7144NM								
S.13	7145NM								
S.13	7146NM								
S.13	7147NM	71.2	15.46	4.49	0.02	0.04	0.31	0.2	2.59
S.13	7148NM								
S.13	7149NM	64.02	20.32	4.2	0.02	0.04	0.39	0.2	3.28
S.13	7150NM								
S.13	7151NM								
S.13	7152NM	62.72	22.21	3.02	0.02	0.06	0.44	0.2	2.93
S.13	7153NM								
S.13	7154NM								
S.13	7155NM								
S.13	7156NM	65.14	18.11	5.48	0.02	0.06	0.38	0.2	2.96
S.13	7157NM								
S.13	7158NM								
S.13	7159NM	66.52	20.05	1.89	0.02	0.08	0.49	0.2	3.3
S.13	7160NM	68.88	16.36	4.47	0.02	0.08	0.4	0.2	2.71
S.13	7161NM	65.9	17.12	6.64	0.02	0.07	0.4	0.2	2.81

Anexo.1a. Resultados médios obtidos para a sondagem S.13 Monsarros.

(Cont. pag seguinte)>>

Amostra Tal-qual												
Clorite	Illite-clorite	Lepidocrocite	Mont	Illite-Mont	Illite	caulinite	quartzo	Feld K	Feld Na	Hematite	Goethite	rutilo
0	0	0	0		28	14	52	3		2	1	vest.
0	0	0	0		29	11	54	4			1	1
0	0	0	0		30	13	51	4			1	1
0	0	0	0		25	17	51	5			1	1
0	0	0	0		5	13	75	5			1	1
0	0	0	0		15	11	69	4			vest.	1
0	0	0	0	2	23	15	52	4		1	2	1
0	0	0	0		25	11	56	3		4	vest.	1
0	0	0	0		27	11	54	3		3	1	1
0	0	0	0		29	14	49	4		2	1	1
0	0	0	0		28	11	49	3		8		1
0	0	0	0		35	17	40	3		2	2	1
0	0	0	0		24	14	54	4		3		1
0	0	0	0		29	14	52	3		1		1
0	0	0	0		26	11	54	3		4	1	1
0	0	0	0		26	8	59	4		2	1	
0	0	0	0		31	16	39	5		5	3	1
0	0	0	0		30	21	38	5		3	2	1
0	0	0	2	3	27	31	26	4		5	1	1
0	0	0	0	3	24	15	47	6		2	1	2
0	0	0	0	2	23	12	53	4		3	2	1
0	0	0	1	2	26	14	50	4		2	1	vest.
0	0	0	0		21	11	61	4			2	1
0	0	0	0		26	18	44	5		6		1
0	0	0	2		37	19	35	5				2
0	0	0	0		26	15	51	4		2		2
4	1	0	0		30	14	49	4		2		1
3	vest.	0	0		23	14	54	4		3	1	1
	3	12	0		30	13	47	4		4	1	1

TiO2	P2O5	P,R,
1.07	0.04	8.27
0.8	0.03	5.71
0.89	0.05	5.31
0.85	0.04	4.83
1.08	0.05	6.46
1.15	0.03	7.14
1.02	0.09	6.64
1	0.04	6.54
0.92	0.07	5.88
0.94	0.1	5.92

>>Anexo 1a. Cont.

Sondagem	Amostra N°	Granulometria			Grau de Brancura				
		<2	2-63	>63	Em pó			A 950°C	
					L*	a*	b*	L*	a*
S.13	7133NM	17.2	77.38	5.42	79.9	8.6	27,0	67.4	23.3
S.13	7134Nm	14.22	78.9	6.88	85.2	1.4	12.4	75.6	14.5
S.13	7135NM	17.71	80.21	2.08	67.7	4.8	9.8	84.6	6.1
S.13	7136NM	23.28	75.2	1.52	74.7	5.5	15.6	78.9	13,0
S.13	7137NM	21.79	74.51	3.7	77.7	4.2	20.4	71,0	19.2
S.13	7138NM	23.79	73.03	3.18	78.6	6.1	30.4	69.9	23.2
S.13	7139NM	19.68	75.07	5.25	71.2	16.7	34.4	57.4	30.1
S.13	7140NM	14.64	73.68	11.68	70.5	17.8	26.9	66.1	22.2
S.13	7141NM	17.9	75.05	7.05	71.4	16.5	34.4	62.8	27.7
S.13	7142NM	16.13	81.94	1.93	78.2	10.3	31.5	63.1	26,0
S.13	7143NM	16.96	78.64	4.4	69.9	15.5	34.2	68,0	22.7
S.13	7144NM	16.56	80.42	3.02	75.5	10.1	23,0	64.5	25,0
S.13	7145NM	22.76	74.27	2.97	74.6	9.6	29.6	66.6	25.3
S.13	7146NM	15.57	72.53	11.9	81.7	5.4	15.4	72.7	18.9
S.13	7147NM	17.02	74.71	8.27	67.1	19.7	24.3	63.4	24.9
S.13	7148NM	18.73	77.73	3.54	69,0	18.9	26.6	63.7	26.7
S.13	7149NM	25.03	73.84	1.13	76,0	5.2	21.9	69,0	24.8
S.13	7150NM	28.29	70.7	1.01	67.6	9.9	21.6	71.8	20.1
S.13	7151NM	33.36	65.26	1.38	66.7	16.4	22.5	63.7	22.8
S.13	7152NM	32.24	66.7	1.06	76.2	4.7	16.5	74.4	20.2
S.13	7153NM	24.69	72.24	3.07	74.2	10.8	32.2	63,0	27.3
S.13	7154NM	20.23	76.6	3.17	75.0	8.3	25.8	65.3	26.5
S.13	7155NM	20.13	77.47	2.4	70.2	4.5	15.9	73.1	20.2
S.13	7156NM	20.96	78.26	0.78	70.8	6,0	24.1	63,0	27.7
S.13	7157NM	24.08	75.21	0.71	62,0	3.6	9.0	78.9	11.1
S.13	7158NM	17.55	79.23	3.22	77.5	3.3	16.2	62.6	28.1
S.13	7159NM	17.96	78.8	3.24	72.4	2.9	11.6	78.8	13.2
S.13	7160NM	19.94	77.14	2.92	70.7	6.1	23.9	67.2	25.6
S.13	7161NM	22.63	73.92	3.45	76.5	9.6	32.7	60.5	29.8

Anexo.1a. Cont. Resultados médios obtidos para a sondagem S.13 Monsarros.

(Cont. pag seguinte)>>

b*	pH		Absorção	Resistência Mecânica		Retração		Limites de Atterberg		
	1'	15'		Crú	950°C	Crú	950°C	L. Fluidez	L. Plast.	Índ. Plast
27.4	3.43	3.57	32.41	2	3	4	1	52.97	34.13	18.84
20.1	3.92	3.9	28.48	2	5	3	1	41.09	31.75	9.34
9.6	5.37	5.33	30.93	4	21	4	1	48.67	34.09	14.58
20.7	5.44	5.41	26.74	7	30	5	1	56.81	34.06	22.75
24.3	5.61	5.58	22.69	9	33	4	1	43.77	26.56	17.22
27.6	5.51	5.55	27.04	4	12	5	1	57.21	32.5	24.71
29.4	5.33	5.38	31.62	3	5	4	1	55.02	35.62	19.4
26,0	5.53	5.57	25.74	2	3	4	1	40.48	28.01	12.48
31,0	5.41	5.43	28.28	4	16	4	1	47.28	33.48	13.79
29,0	5.43	5.45	35.27	2	5	5	1	53.64	37.96	15.68
26.7	5.59	5.6	34.63	2	5	4	1	54.18	36.1	18.08
25.5	5.66	5.64	33.17	2	3	6	1	48.76	36.03	12.73
30.1	5.45	5.45	28.39	6	11	4	1	46.44	31.32	15.12
21.4	6.1	6.06	27.48	4	6	4	1	42.17	28.57	13.6
24.6	5.29	5.29	29.84	3	4	3	1	53.36	33.28	20.08
26.6	5.91	5.9	32.45	3	12	2	1	54.74	37.34	17.4
32.4	5.19	5.19	29.61	7	26	5	1	56.8	37.43	19.37
28.9	5.68	5.67	27.66	8	36	5	1	54.09	32.29	21.79
20.8	5.44	5.43	25.65	14	133	8	2	72.99	40.54	32.45
27.6	5.22	5.24	27.06	12	28	9	1	67.68	37.86	29.72
29.3	5.95	5.97	27.43	10	54	5	2	64.86	37.68	27.18
32.2	6.03	6,00	28.24	6	8	4	1	49.02	32.29	16.73
24.1	6.01	5.91	28.51	10	20	5	1	45.68	31.09	14.58
31.9	5.09	5.09	30.97	11	31	5	1	54.23	38.22	16.01
14.3	5.27	5.29	26.38	7	23	5	1	52.36	35.32	17.03
30.6	5.16	5.15	28.55	5	20	4	1	43.1	32.44	10.66
21,0	4.87	4.86	30.19	5	16	4	1	46.43	31.17	15.26
32,0	5.75	5.83	24.2	10	23	4	1	37.87	30.45	7.43
29.9	5.82	5.76	27.14	12	23	5	1	57.89	33.93	23.96

>>Anexo 1a. Cont.

	Amostra nº		Mineralogia da fracção < 2 micra							
			esmectite	llite	caulinite	quartzo	Fk	Hema	Goetite	Rútilo
Aguada	7162NM	Águada de argila - Argila Preta	-	40	28	27	2	-	-	3
Aguada	7164NM	Águada de argila - Argila Preta vale de erva	1	41	26	30	1	-	-	1
Aguada	7165NM	Almas de Areosa	0	39	28	30	-	-	-	3
Aguada	7195NM	Aguada P77	2	43	22	31	-	-	1	1
Aguada	7196NM	Aguada P77	1	42	23	32	1	-	-	1
Aguada			2	41	25	32	1	-	-	-
Aguada	7198NM	Aguada P77	-	27	20	49	3	-	-	1
Aguada	7163NM	Águada de argila - Argila Preta vale de erva	-	29	21	48	1	-	-	1
Aguada	7167NM	Argila cinzenta	-	30	21	44	4	-	-	1
Aguada	7194NM	Aguada N2	-	29	17	46	4	3	1	vest
Aguada	7209NM	Aguadalto N2	-	20	14	60	3	3	-	-
Aguada	7210NM	Aguadalto N2 faceis inferior	-	27	18	51	2	2	-	-
Aguada	7199NM	Aguada P77	-	28	21	44	6	1	-	-
Aguada	7197NM	Aguada P78	-	28	20	48	4	-	-	-
Aguada	7108NM	Sondagem 3-D 3,22 a 4,50	-	20	15	56	6	3	-	-
Aguada	7110NM	Sondagem 3-D 11,90 a 14,80	-	24	16	57	2	1	-	-
Aguada	7113NM	Sondagem 3-D 11,90 a 14,80	-	26	19	47	6	2	-	-
Aguada	7114NM	Sondagem 3-D 18,06 a 19,53	-	27	18	51	3	1	-	-

	Amostra nº	Química										
		SiO2	Al2O3	Fe total	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	P,R,
Aguada	7162NM	52,50	28,22	1,67	<0,02	0,21	0,66	<0,20	3,22	0,56	0,04	12,45
Aguada	7164NM	58,88	25,42	2,57	<0,02	0,04	0,43	<0,20	3,70	0,79	0,04	7,47
Aguada	7165NM	56,04	26,89	1,63	<0,02	0,12	0,60	<0,20	3,08	0,89	0,04	7,90
Aguada	7195NM	60,27	25,65	1,27	<0,02	0,04	0,46	<0,20	4,16	1,03	0,04	6,66
Aguada	7196NM	60,18	25,00	1,89	<0,02	0,04	0,48	<0,20	4,00	1,04	0,04	6,61
Aguada		57,57	26,24	1,81	<0,02	0,09	0,53	<0,20	3,63	0,86	0,04	8,22
Aguada	7198NM	64,72	20,27	3,59	<0,02	0,03	0,41	<0,20	2,86	1,19	0,04	6,10
Aguada	7163NM	64,27	21,94	1,28	<0,02	0,07	0,44	<0,20	2,95	0,98	0,04	6,42
Aguada	7167NM	62,85	21,48	2,21	<0,02	0,12	0,54	<0,20	2,77	0,77	0,04	8,51
Aguada	7194NM	64,90	18,20	5,91	<0,02	0,04	0,42	<0,20	3,27	0,88	0,04	5,05
Aguada	7209NM	71,46	14,31	5,69	<0,02	0,04	0,26	0,22	2,12	0,70	0,10	4,68
Aguada	7210NM	68,64	18,46	3,05	<0,02	0,04	0,30	0,20	2,83	1,04	0,04	5,33
Aguada	7199NM	64,72	20,27	3,59	<0,02		0,41	<0,20	2,86	1,19	0,03	6,10
Aguada	7197NM	66,08	21,14	2,11	<0,02	0,03	0,34	<0,20	3,17	1,10	0,04	5,52
Aguada	7108NM	69,71	14,46	6,28	<0,02		0,24	<0,20	2,07	0,73	0,04	5,11
Aguada	7110NM	71,77	15,45	2,73	<0,02		0,36	<0,20	2,40	0,66	0,04	4,53
Aguada	7113NM	67,15	18,78	3,77	<0,02		0,33	<0,20	2,73	0,84	0,04	5,62
Aguada	7114NM	69,76	17,58	1,94	<0,02		0,31	<0,20	2,66	1,08	0,04	5,65

Anexo.2. Resultados médios obtidos para as amostras de Aguada.

(Cont. pag seguinte)>>

Granulometria			IP	RMcru	Rmcoz
<2micra	2-63micra	>63micra			
66,23	32,89	1,6	28,21	43,00	100,00
65,43	32,22	2,35	27,72	36,00	72,00
66,49	31,61	1,90	27,80	37,00	78,00
59,35	38,65	2,00	27,40	30,00	60,00
64,10	32,40	3,50	27,31	38,00	70,00
66,37	31,03	2,60	29,78	38,00	81,00
23,4	72,48	4,12	24,05	12	25
24,04	72,53	3,43	22,42	13	26
25,46	72,04	2,50	24,34	15	25
23,67	73,08	3,25	24,12	12	24
18,30	70,87	10,83	18,31	10	18
23,58	72,77	3,67	20,21	13,00	22,00
23,42	72,09	4,49	21,23	14	23
22,61	70,96	6,43	21,59	12	21
19,28	70,86	9,86	18,14	10	18
22,61	70,96	6,43	18,34	9	20
24,12	72,92	2,96	24,48	10	23
24,7	71,66	3,64	22,39	11	22

>>Anexo 2. Cont.

Amostra	Cotas	Mineralogia da fracção < 2 micra							
		Ilite Mont	Mont	Ilite	caulinite	Quartzo	FK	Fna	Hemat
7023NM	3,23-4,45	1	0	44	42	7	2	0	4
7024NM	4,45-6,15	2	0	46	42	8	1	0	1
7025NM	6,15-7,57	1	0	48	42	6	1	0	1
7026NM	9,24-10,30	1	0	48	40	7	1	0	2
7027NM	10,30-10,84	2	0	52	39	5	1	0	1
7028NM	10,84-12,67	2	0	46	47	3	1	0	1
7029NM	12,67-13,51	1	0	43	48	4	1	0	2
7030NM	18,75-23,07	0	0	52	40	6	1	0	1
7031NM	23,07-23,37	2	4	41	41	8	2	0	1
7032NM	23,37-24,00	1	1	49	42	4	1	0	1
7033NM	24,00-26,72	2	0	51	41	4	1	0	1
7034NM	26,72-28,03	0	0	54	37	6	1	0	1
7036NM	29,1-31,0	4	0	55	35	4	1	0	1
7037NM	31,0-35,60	2	0	50	40	5	1	0	2
7038NM	35,6-38,9	2	1	52	37	6	1	0	1
7039NM	38,9-40	2	1	56	36	3	1	0	1
7040NM	40,0-41,10	1	0	47	48	2	1	0	1
7041NM	41,10-41,90	1	1	50	41	6	1	0	1
7042NM	41,90-42,90	1	1	53	39	4	1	0	1
7043NM	42,9-43,41	1	1	55	37	4	1	0	1
7044NM	43,41-49,70	0	1	49	43	5	1	0	1
7045NM	49,70-51,10	1	1	59	33	4	1	0	0
7046NM	51,10-51,55	0	7	46	41	5	0	0	0
7047NM	51,55-52,50	0	14	41	42	2	0	0	0
7048NM	52,50-53,37	0	1	55	39	4	1	0	0

Amostra	RM		Retracção		1050	pH		Parâmetros Cromáticos Crú		
	RMcrú	Rmcoz	v/s	total		1'	15'	L*	a*	b*
7023NM	3	8	3	3	25,72	4,61	4,5	71,6	15,7	31,7
7024NM	4	10	4	4	32,71	4,47	4,49	75,7	11,4	31
7025NM	2	9	3	4	24,16	4,81	4,63	76,5	8,6	24,3
7026NM	4	21	4	6	26,52	4,9	4,79	69,5	18,1	31,8
7027NM	7	20	4	5	26,97	4,75	4,69	77,7	10,7	26,6
7028NM	6	65	4	4	27,2	4,71	4,64	77,1	12,2	23,1
7029NM	4	10	3	3	29,49	4,74	4,61	70,5	17,6	23,7
7030NM	2	9	3	4	30,34	4,48	4,52	80,7	7,6	27,7
7031NM	9	33	5	6	22,51	5,04	4,91	72,3	6	19,7
7032NM	8	44	6	6	23,91	4,86	4,8	82	4,9	22
7033NM	3	21	4	4	31,54	4,67	4,59	72,2	16,2	19,6
7034NM	3	24	3	4	37,26	4,57	4,57	73,5	17,8	28,4
7036NM	6	69	5	5	26,15	5,05	5,01	82,2	4,3	19
7037NM	4	55	8	8	28,49	4,85	4,84	68,9	19,4	24,4
7038NM	7	51	5	6	24,18	4,72	4,69	72,7	9,4	28
7039NM	6	45	5	5	26	4,7	4,69	76	4,9	19,3
7040NM	9	94	4	6		4,83	4,78	74,7	14,5	22,7
7041NM	6	108	4	5	24,7	4,58	4,56	80,4	4,4	16,2
7042NM	8	38	5	5	29,64	4,29	4,38	66,6	19,1	25,1
7043NM	17	153	6	7,5	20,47	5,11	5,06	72,7	7,4	18,1
7044NM	5	43	5	6	27,45	5,13	5,07	73,2	13,5	20,7
7045NM	14	88	6	7	20,2	5,66	5,58	80,8	3,8	15,2
7046NM	41	179	8	10	14,05	5,87	5,72	73,6	8	15,6
7047NM	52	147	9	10	18,79	5,57	5,45	74,4	4,5	20,6
7048NM	26	99	5	6,5	22,55	4,78	4,76	74,6	2,2	9,8

Anexo.3. Resultados médios obtidos para as amostras de Anadia.

(Cont. pag seguinte)>>

Mineralogia Tal qual							Granulometria			
Illite	caulinite	quartzo	Fk	Rútilo	Hema	Goetite	<2micra	2-63micra	>63micra	I.P
24	12	53	3	4	3	1	22,78	70,88	6,34	-
25	12	51	5	3	4	0	22,97	74,7	2,33	22,78
15	4	72	4	1	4	1	17,79	73,5	8,71	-
20	12	61	3	1	2	1	21,66	74,3	4,04	22,07
27	13	50	5	1	3	1	25,58	71,89	2,53	-
32	18	41	3	1	3	2	30,85	64,49	4,66	-
30	18	48	3	1	0	0	21,23	74,62	4,15	-
32	17	47	2	0	2	0	17,69	76,7	5,61	-
39	20	35	2	1	3	1	33,5	63,71	2,79	-
23	17	50	5	1	3	1	30,41	63,63	5,96	-
35	20	37	4	1	2	1	32,01	65,96	2,03	-
40	23	28	3	1	4	1	32,4	66,27	1,33	-
26	14	53	4	1	1	1	26,11	70,03	3,86	-
34	16	42	3	1	3	1	23,64	73,68	2,68	27,31
32	12	50	4	1	1	0	20,49	73,73	5,78	-
22	15	53	6	1	2	1	28,6	67,37	4,03	-
33	24	34	4	1	4	0	24,99	73,24	1,77	-
34	17	40	5	1	2	0	22,39	76,12	1,49	-
30	18	43	4	1	4	0	23,43	74,06	2,51	23,5
24	14	51	5	2	3	1	29,9	69,1	1	-
31	18	47	3	0	0	1	21,37	73,58	5,05	22,78
26	17	50	5	1	0	1	26,8	68,18	5,02	23,54
41	16	39	4	0	0	0	32,48	66,23	1,28	-
33	18	38	8	0	2	0	30,54	67,93	1,53	32,77
33	24	35	7	0	1	0	30,53	68,44	1,03	-

Análise Química										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>total</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.R.
69,37	14,64	7,03	0,02	0,07	0,36	0,20	2,19	0,80	0,05	5,34
64,26	17,60	7,04	0,02	0,04	0,43	0,20	2,68	0,93	0,05	6,63
76,37	12,44	3,26	0,02	0,04	0,33	0,20	1,93	0,76	0,05	4,22
71,39	14,73	5,11	0,02	0,04	0,43	0,20	2,26	0,86	0,05	4,73
67,77	17,23	4,45	0,02	0,04	0,43	0,26	2,60	1,12	0,04	5,52
65,50	18,90	4,59	0,02	0,04	0,47	0,20	2,87	0,93	0,03	6,27
68,25	15,63	6,56	0,02	0,04	0,61	0,20	2,54	0,85	0,04	5,19
67,54	18,24	3,4	0,02	0,04	0,56	0,2	3,37	0,94	0,05	5
62,49	20,87	3,91	0,02	0,05	0,42	0,20	2,46	1,11	0,03	8,32
65,82	19,11	3,76	0,02	0,04	0,46	0,32	2,77	0,92	0,05	6,30
67,18	17,62	4,79	0,02	0,04	0,46	0,33	3,00	0,91	0,04	5,09
63,91	20,13	4,95	0,02	0,04	0,47	0,20	3,65	0,99	0,05	5,53
69,87	17,24	2,79	0,02	0,04	0,44	0,20	2,84	1,24	0,03	5,05
64,57	17,73	7,06	0,02	0,04	0,47	0,20	2,88	0,92	0,05	5,56
69,36	14,88	5,70	0,02	0,04	0,45	0,28	2,49	0,89	0,08	5,55
70,64	16,17	3,29	0,02	0,04	0,37	0,20	2,44	0,96	0,04	5,53
62,41	20,65	4,94	0,02	0,05	0,53	0,35	3,34	1,05	0,04	6,41
64,93	20,68	2,12	0,02	0,06	0,75	0,31	3,36	1,05	0,04	6,32
63,02	17,99	7,99	0,02	0,05	0,5	0,2	2,8	1,01	0,05	6,25
62,42	20,58	3,4	0,02	0,09	0,59	0,67	2,87	1,06	0,04	7,76
65,9	18,6	4,53	0,02	0,06	0,48	0,2	2,94	0,98	0,05	6,12
64,23	20,56	2,39	0,02	0,09	0,71	0,36	3,33	1,15	0,04	6,77
65,3	17,79	4,33	0,02	0,12	0,88	0,2	3,24	0,8	0,05	7,22
62,41	18,29	5,95	0,02	0,12	0,99	0,19	3,13	0,79	0,07	7,69
62,43	21,61	1,87	0,02	0,1	0,88	1	3,29	0,9	0,06	7,71

>>Anexo 3. Cont.

		Mineralogia tal-qual							
	Amostra	Ilite/ver	Vermiculite	ilite	Caul	Qtz	FK	FNa	Hem
Vale Grande	8291NM	-	1	23	26	45	3	0	2
Vale Grande	8292NM	1	-	14	19	65	1	0	1
Vale Grande	8293NM	-	-	33	28	37	1	0	1
Vale Grande	8294NM	-	-	24	26	46	2	0	2
Vale Grande	8296NM	-	-	15	11	69	4	0	1
Vale Grande	8297NM	-	-	10	10	75	4	0	1
Vale Grande	8298NM	-	-	5	5	85	4	0	1
Vale Grande	8300NM	-	-	30	27	40	1	0	2
Vale Grande	8302NM	-	-	26	23	47	1	0	0
Vale Grande	8303NM	-	-	25	24	45	2	0	1
Vale Grande	8304NM	-	-	26	17	55	1	0	1
Vale Grande	8306NM	-	-	6	4	82	8	0	0

		Química								
	Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>total</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Vale Grande	8291NM	60,13	21,85	5,49	<0,02	0,04	0,34	0,27	2,29	1,18
Vale Grande	8292NM	74,67	13,96	3,14	<0,02	0,07	0,25	0,29	1,52	0,67
Vale Grande	8293NM	61,35	23,24	3,27	<0,02	0,05	0,4	0,29	3,01	0,82
Vale Grande	8294NM	61,82	21,66	3,94	<0,02	0,07	0,44	0,27	2,18	0,85
Vale Grande	8296NM	76,4	13,02	2,5	<0,02	0,06	0,23	0,2	1,77	0,67
Vale Grande	8297NM	78,37	11,44	2,91	<0,02	0,04	0,19	0,2	1,63	0,44
Vale Grande	8298NM	87,97	5,94	1,72	<0,02	0,07	0,17	<0,20	1,12	0,19
Vale Grande	8300NM	60,65	22,19	4,9	<0,02	0,08	0,4	0,29	2,53	0,71
Vale Grande	8302NM	68,77	17,7	3,06	<0,02	0,04	0,35	0,29	2,36	0,86
Vale Grande	8303NM	65,03	19,26	4,56	<0,02	<0,04	0,3	0,25	1,79	0,91
Vale Grande	8304NM	68,64	17,8	3,17	<0,02	0,04	0,38	0,3	2,39	0,91
Vale Grande	8306NM	84,24	6,94	2,84	<0,02	0,06	0,27	0,22	2,02	0,48

		Granulometria			Ab. H <sub>2</sub> O	G. Branca em pó (em pó)			G. Branca em cozido (950°C)		
	Amostra	<2mm	2-63mm	>63mm	a 950°C	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Vale Grande	8291NM	6,62	76,03	15,32	-	67,4	18,8	30,2	59,3	29,2	28,9
Vale Grande	8292NM	5,47	56,61	33,57	27,78	73,7	12,9	32,7	64,0	28,2	30,7
Vale Grande	8293NM	5,99	82,37	9,99	34,98	76,9	7,7	30,1	66,4	25,7	29,5
Vale Grande	8294NM	10,35	75,57	13,79	-	77,1	5,8	26,8	65,7	25,7	31,8
Vale Grande	8296NM	8,12	51,70	36,16	21,75	75,3	8,3	30,6	60,8	29,8	29,7
Vale Grande	8297NM	7,09	44,31	44,41	21,13	72,3	10,6	31,3	59,7	28,2	28,9
Vale Grande	8298NM	7,87	41,62	47,90	18,46	75,8	5,7	25,9	62,1	25,5	30,5
Vale Grande	8300NM	8,72	80,60	9,60	28,11	74,4	10	28,9	64,1	25,7	27,2
Vale Grande	8302NM	5,71	73,31	19,28	28,84	75,3	7,2	29,9	65,2	25,3	29,7
Vale Grande	8303NM	6,07	50,78	38,16	27,15	69,6	17,3	33,9	61,5	31,4	34,6
Vale Grande	8304NM	6,45	76,00	17,08	28,73	75,4	7,8	29	66,5	24,8	29,7
Vale Grande	8306NM	6,05	41,04	52,90	20,13	68,3	10,9	28,3	54,8	28,6	32,9

Anexo.4. Resultados médios obtidos para as amostras de Vale Grande.

(Cont. pag seguinte)>>

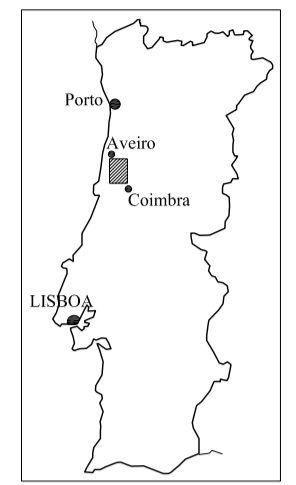
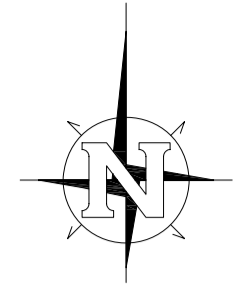
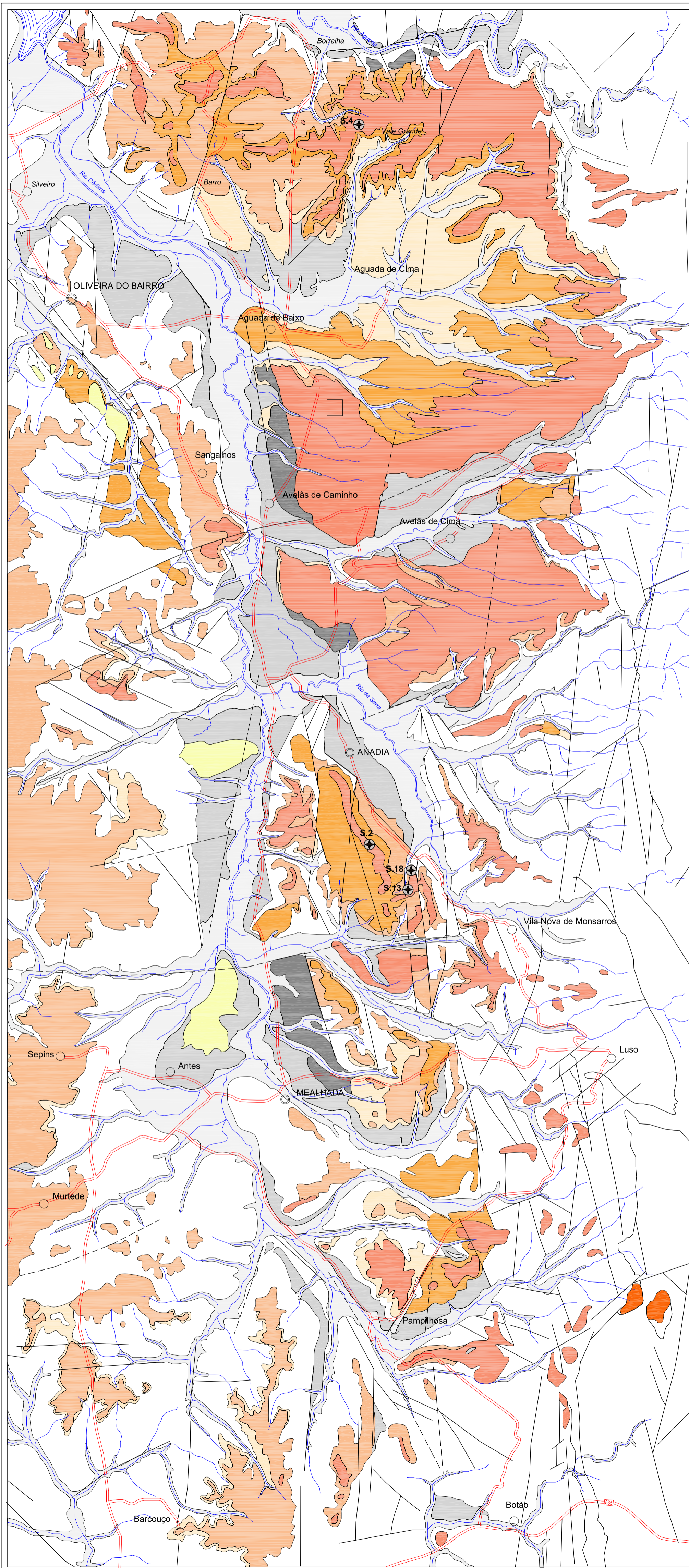
Ilite/ver	mont	Ilite-Mont	ilite	Fracção < 2 micra					
				Caul	Qtz	FK	Lepidocrocite	Hem	vermiculite
1	-	-	16	80	-	-	-	2	1
Vest.	-	-	16	78	3	-	-	3	-
-	-	-	16	76	1	-	5	1	1
-	-	1	25	72	1	-	-	1	-
-	-	-	23	72	3	-	1	1	-
-	-	1	18	72	5	Vest.	3	1	-
-	2	-	22	61	13	1	-	1	-
-	-	-	20	77	Vest.	-	2	1	Vest.
-	-	-	25	66	2	-	6	1	Vest.
-	-	-	14	82	1	-	-	3	Vest.
-	-	-	26	69	-	-	3	1	1
-	1	-	27	57	7	4	-	4	-

K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
2,29	1,18
1,52	0,67
3,01	0,82
2,18	0,85
1,77	0,67
1,63	0,44
1,12	0,19
2,53	0,71
2,36	0,86
1,79	0,91
2,39	0,91
2,02	0,48

pH		Limites Atterberg			Resist. mecânica		Retracção		
1'	15'	LP	LL	IP	cru	cozido (950°C)	v/seco	cozido	total
5,17	5,09	-	-	-	-	-	-	-	-
6,90	6,87	38,23	31,95	6,28	4	8	5	1	6
5,69	5,44	55,1	43,2	11,9	4	7	5	1	6
5,31	5,20	77,27	35,1	42,17	25	48	9	2	11
5,86	6,00	36,95	25,85	11,1	11	14	5	1	6
6,36	6,47	31,03	24,81	6,22	4	5	4	1	5
8,23	8,30	24,8	20,02	4,78	4	6	5	0	5
6,46	6,40	58,37	35,48	22,89	7	16	6	1	7
5,96	6,03	43,98	35,9	8,08	3	7	5	0	5
5,83	5,98	41,4	34,52	6,88	5	8	5	0	5
5,95	5,95	44,59	34,84	9,75	3	5	3	0	3
7,88	7,92	25,73	22,71	3,01	3	5	4	0	4

>>Anexo 4. Cont.





Localização da área estudada

**LEGENDA**

- Aluvião
- Areias eólicas (Areias de Antes e Areias de Gândara)
- Terraço baixo
- Terraço alto - Areias de Cantanhede
- Cascalheiras de Sargalhos
- Argilas de Boialvo
- Argilas e Conglomerados de Anadia
- Areias e Conglomerados de Carquejo
- Areias de Vale do Grou - Areias de Catraia
- Areias de Mala - Barro Negro de Aguada
- Conglomerados de Carvalheiras
- Substrato ante Cenozóico
- Falhas observadas
- Falhas interpretadas
- + Sondagem

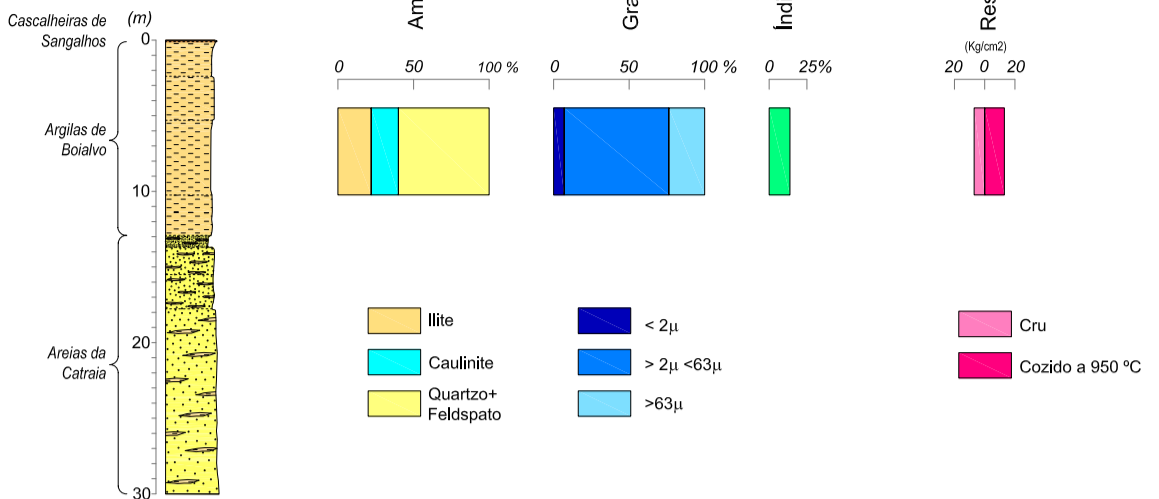
0 1 2 Km

Des: Carlos Fernandes

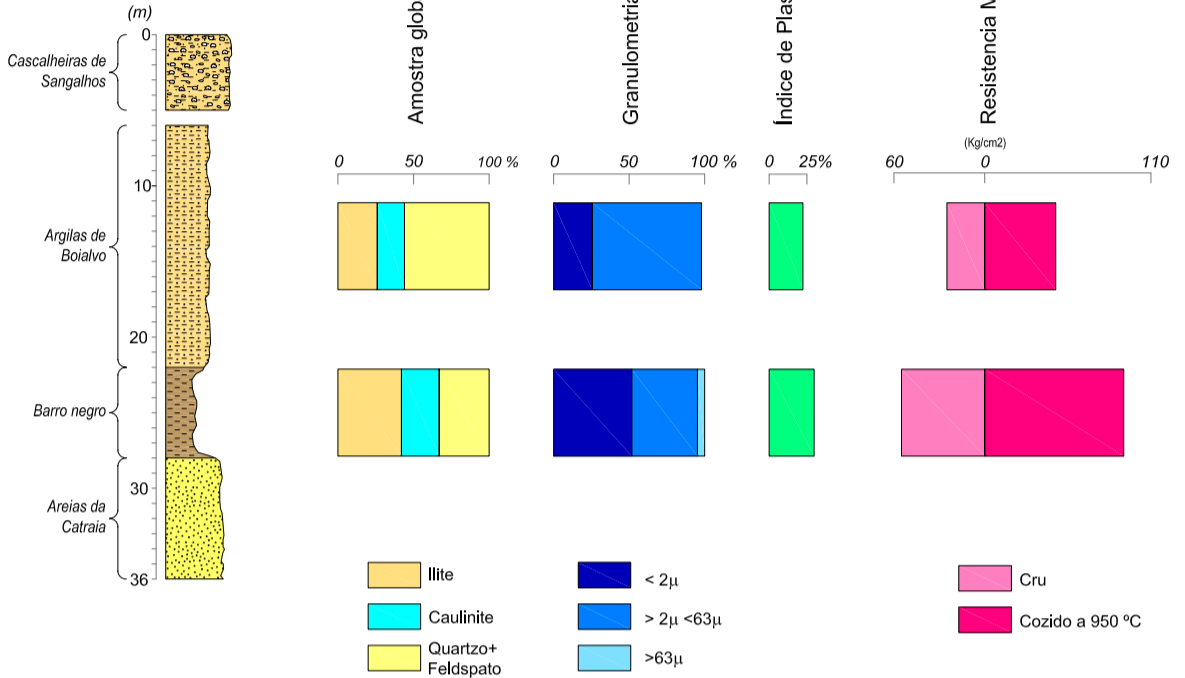
Informação geológica de base, extraída da Carta Geológica do Vale do Cértima, de Dinis 2004 (modificado)

**Fig. 2.4 - As unidades do Cenozóico da bacia do Cértima**

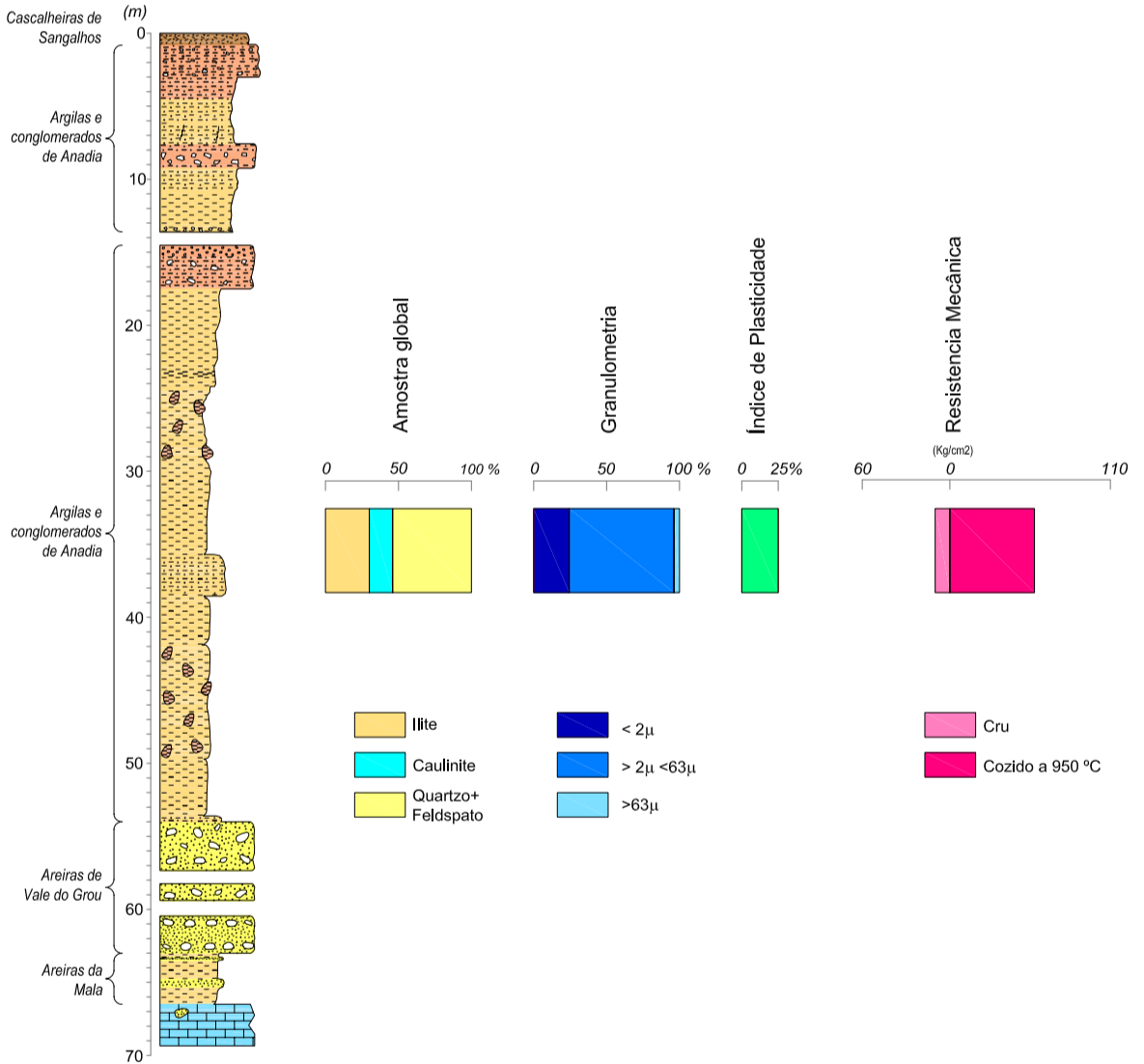
### Área de Vale Grande



### Área de Aguada de Cima



### Área de Anadia



### Área de Monsarros

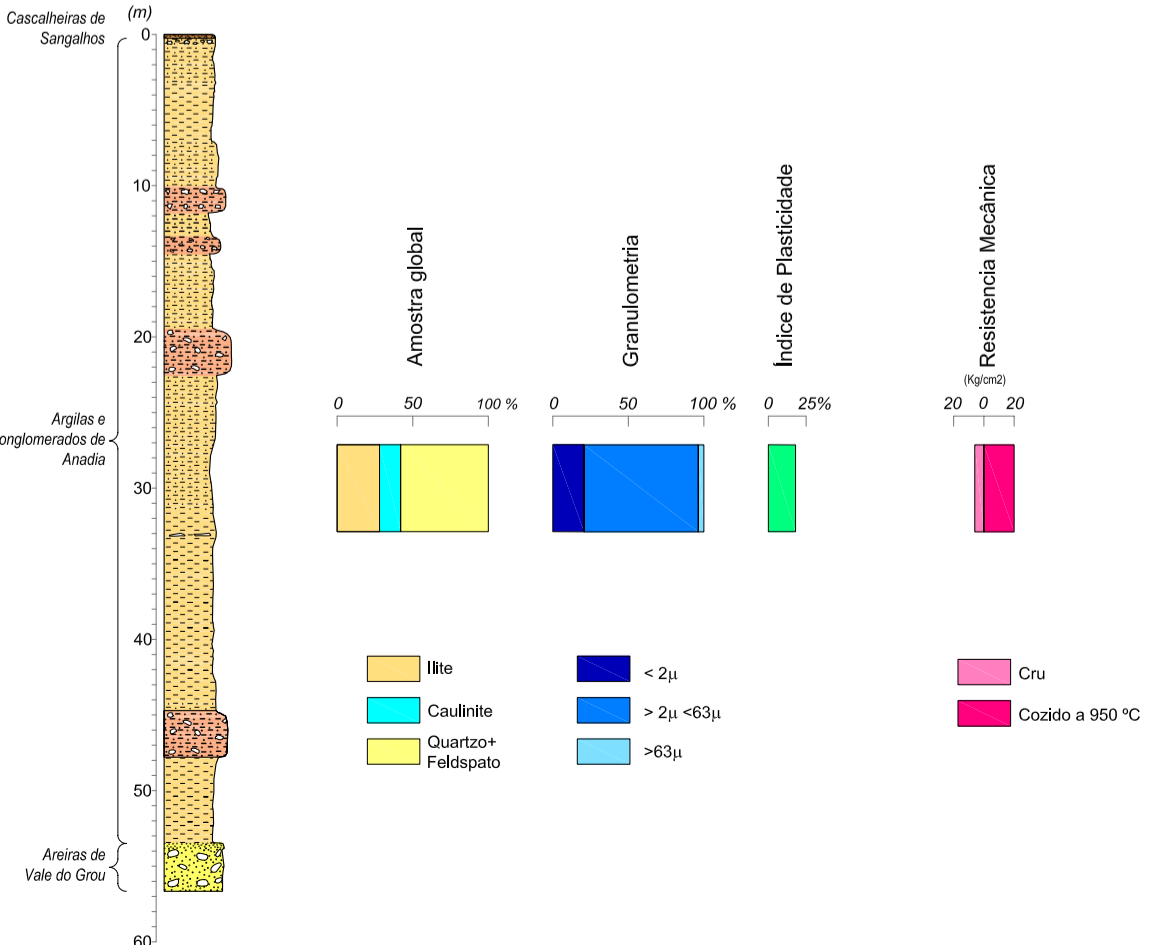
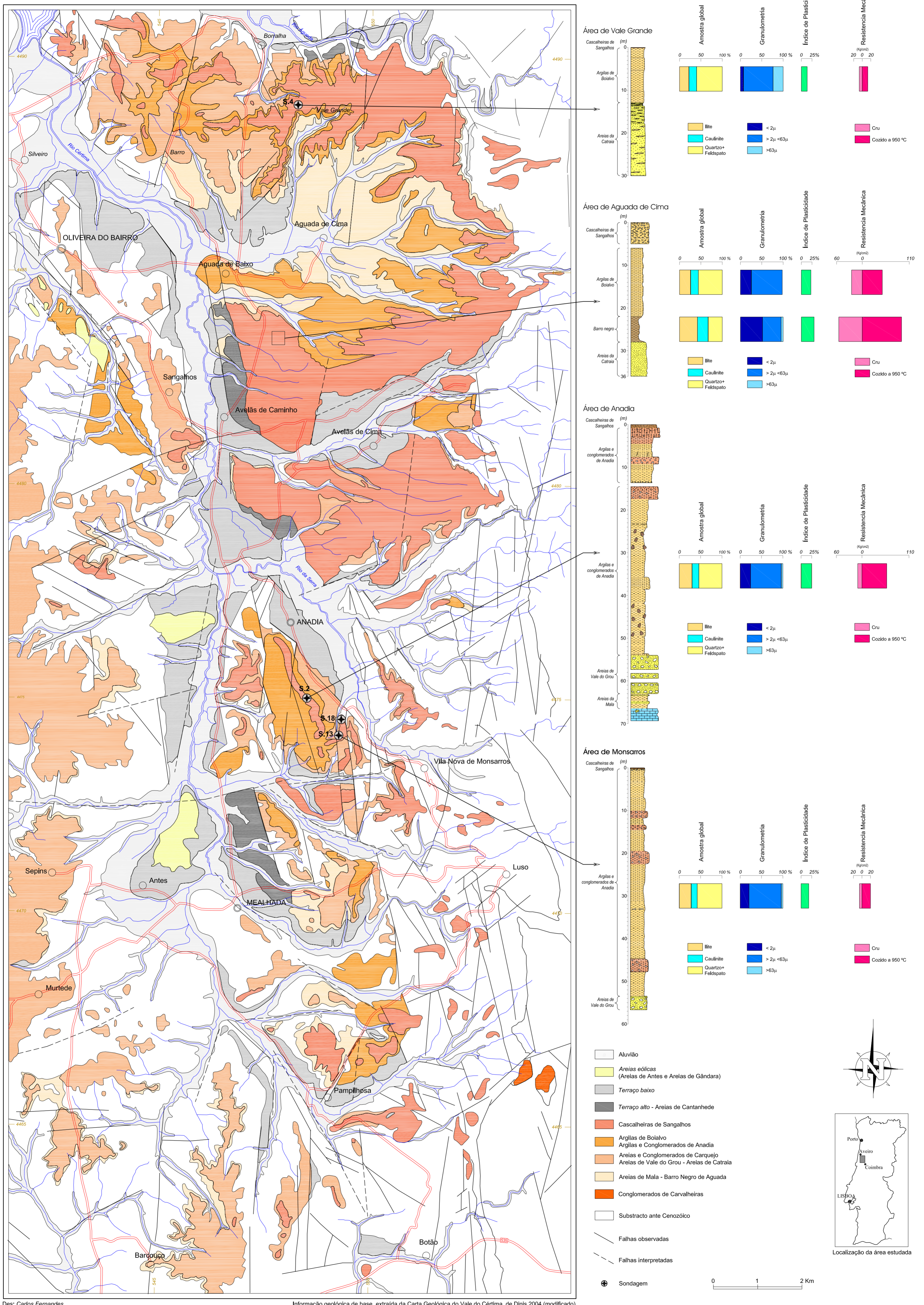


Fig. 6.1 - Colunas tipológicas representativas das áreas de Vale Grande, Aguada, Anadia e Monsarros



Des: Carlos Fernandes

Informação geológica de base, extraída da Carta Geológica do Vale do Cértima, de Dinis 2004 (modificado)

Fig. 6.2 - As argilas do Vale do Cértima, sua tipologia