



Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Engenharia Geológica

Dissertação

Sedimentação quaternária na plataforma continental a sul de Sines

Mariana Almeida Santos do Vale Luís

Orientador(es) | Carlos Alexandre Ribeiro

Patrícia Sofia Moita

Évora 2022



Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia

Mestrado em Engenharia Geológica

Dissertação

**Sedimentação quaternária na plataforma continental a sul de
Sines**

Mariana Almeida Santos do Vale Luís

Orientador(es) | Carlos Alexandre Ribeiro
Patrícia Sofia Moita

Évora 2022





A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

Presidente | António Bastos de Pinho (Universidade de Évora)

Vogais | Carlos Alexandre Ribeiro (Universidade de Évora) (Orientador)
Vitor Hugo Magalhães (Instituto Português do Mar e da Atmosfera) (Arguente)

*“What we know is a drop, what
we don’t know is an ocean.”*

Isaac Newton

Resumo

Para aprofundar o conhecimento sobre a natureza e dinâmica sedimentar da plataforma continental alentejana e para saber se esta área tem potencial como fonte de recursos minerais, realizou-se um estudo das amostras recolhidas durante a campanha MINEPLAT IV, ao longo da área entre Sines e Vila Nova de Milfontes.

Nesta dissertação, são apresentados os resultados da caracterização textural composicional e mineralométricas de 9 amostras correspondem a, maioritariamente, areias de granulometria variada, com glauconites e minerais de Fe e de Ti como minerais predominantes na fração pesada.

A acumulação de minerais pesados nos sedimentos analisados apresenta uma relação com: os agentes de transporte e fontes sedimentares na área emersa, as variações cíclicas do nível do mar e a ocorrência de paleo-litorais, as zonas de confluência dos rios com o oceano e a profundidade da plataforma continental alentejana.

Palavras – chave: Plataforma continental; Sedimentação; Quaternário; Alentejo; Sismoestratigrafia.

Quaternary Sedimentation on the Continental Shelf South of Sines

Abstract

To deepen the knowledge about the nature and sedimentary dynamics of the Alentejo continental shelf and to assess the potential of this area as a source of mineral resources, a study was carried out on a selection of samples collected during the MINEPLAT IV campaign, aiming to understand the sedimentary processes that led to the sedimentary development of the area between Sines and Vila Nova de Milfontes.

In this dissertation, the results of the textural compositional and mineralometry characterization of 9 samples are presented, corresponding to, mainly, sands of varied granulometry, with glauconites and Fe and Ti minerals as predominant minerals.

The accumulation of heavy minerals in the analysed sediments presents a relationship with the transport agents and sedimentary sources in the emerged area, the cyclic variations of the sea level and the occurrence of paleo-littorals, zones of confluence of the rivers with the ocean and the depth of the continental shelf.

Keywords: Continental shelf; Sedimentation; Quaternary; Alentejo; Seismostratigraphy.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Carlos Ribeiro e a Professora Doutora Patrícia Moita, os orientadores desta dissertação, agradeço toda a orientação, disponibilidade para tirar dúvidas, boa disposição, paciência, sugestões e recomendações dadas ao longo deste trabalho.

Ao IPMA, pela oportunidade de participar na Campanha MINEPLAT IV. Ao Doutor Pedro Terrinha, chefe de missão da Campanha MINEPLAT IV, pela disponibilidade demonstrada, e aos Dr. Marcos Rosa e Dr. João Noiva pela disponibilização dos dados batimétricos.

Ao Departamento da Terra da FCT - NOVA, na pessoa do Professor Doutor Martim Chichorro e do Diogo, pelo apoio e disponibilidade para a utilização do Separador Magnético Isodinâmico Frantz.

Ao Laboratório Hércules da Universidade de Évora, a Doutora Mafalda Costa e ao Doutor Pedro Barrulas, a quem agradeço a possibilidade de efetuar as diversas análises de Espectroscopia Raman, de SEM – EDS e de LA – ICP – MS.

A Ângela Pacheco, bolsreira do Projeto MINEPLAT, por toda a informação partilhada e pela disponibilidade para me ajudar sempre que necessário.

A Sandra Velez, técnica do Laboratório de Geociências, por toda ajuda dada ao longo deste trabalho, pelos conselhos, cafés e por todos os bolos.

Aos meus amigos e colegas, por me lembrarem que existe uma vida para além do trabalho e dos estudos, por não se chatearem com planos cancelados, pelas horas passadas numa qualquer esplanada a falar de tudo, mesmo sem saberem, deram – me motivação para concretizar os meus objetivos.

A Laura Andrade, que fez todo este percurso comigo desde a licenciatura, pelo apoio, conselhos, sermões e força que me deu ao longo desta dissertação.

A Ana Lúcia, a Carolina, a Inês Brandão e a Inês Caetano por todo o apoio e ajuda, por aturarem as minhas crises existenciais e desabafos.

A Joana Barroso, uma irmã que a vida me deu e que acompanhou esta aventura desde o primeiro instante. Tenho de te agradecer pela paciência, as palavras de incentivo, os conselhos, pelas longas conversas, e todas as aventuras que tivemos ao longo dos últimos anos.

Finalmente aos meus pais, António e Maria de Fátima, às minhas irmãs, Margarida e Maria e às minhas avós, Alda e Isabel. Pelo apoio incondicional, por estarem sempre presentes, pela constante preocupação com o meu bem-estar, mas acima de tudo, por compreenderem a minha luta. Sem vocês, não teria conseguido terminar mais esta etapa da minha vida. Obrigado pelo vosso amor.

Índice

1. Introdução.....	13
2. Área de Estudo.....	15
2.1. Enquadramento Geológico.....	15
2.2. Amostragem.....	19
3. Metodologia.....	21
3.1. Análise Granulométrica.....	22
3.2. Destruição da Matéria Orgânica.....	22
3.3. Separação de minerais pesados.....	23
3.3.1. Separação de minerais pesados por líquidos densos.....	23
3.3.2. Bateamento.....	24
3.3.3. Separação magnética dos minerais.....	25
3.3.3.1. Separação magnética com recurso a íman de mão.....	25
3.3.3.2. Separação magnética com recurso ao Separador Magnético Isodinâmico Frantz.....	26
3.4. Espectroscopia Raman.....	28
3.5. Microscópio Eletrónico de Varrimento acoplado a Espectrómetro de Raios-X de energia dispersiva (SEM – EDS).....	29
3.6. Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado indutivamente associado a sistema de ablação por laser (LA – ICP – MS).....	30
4. Resultados.....	31
4.1. Análise Granulométrica.....	31
4.2. Mineralogia e Química Mineral.....	33
4.2.1. Glauconites.....	33
4.2.1.1. Identificação Mineral (Espectroscopia Raman).....	34
4.2.1.2. Elementos Maiores (SEM – EDS).....	34
4.2.1.3. Elementos Maiores (LA – ICP - MS).....	35
4.2.1.4. Elementos Traço.....	42
4.2.1.5. Elementos Terras Raras.....	47
4.2.2. Outros Minerais autigénicos.....	52
4.2.3. Minerais de Ferro e Titânio.....	52
4.2.3.1. Ilmenites.....	54
4.2.3.1.1. Identificação Mineral (Espectroscopia Raman).....	54
4.2.3.1.2. Elementos Maiores (SEM-EDS).....	54
4.2.3.1.3. Elementos Traço (LA – ICP – MS).....	55
4.2.3.1.4. Elementos em Terras Raras.....	57

4.2.3.2.	Outros Minerais de Ferro e Titânio: Cromo-espínela, Titanite, Ulvoespínela, Pseudobrookite e Rútilo.....	67
4.2.3.2.1.	Identificação Mineral (Espectroscopia Raman).....	67
4.2.3.2.2.	Elementos Maiores (SEM-EDS).....	67
4.2.3.2.3.	Elementos Traço (LA – ICP- MS).....	69
4.2.3.2.4.	Elementos Terras Raras.....	70
4.2.4.	Outros minerais.....	72
4.2.4.1.	Identificação Mineral (Espectroscopia Raman).....	72
4.2.4.2.	Elementos Maiores (SEM-EDS).....	73
5.	Discussão.....	75
5.1.	Glauconites.....	76
5.1.1.	Elementos maiores.....	77
5.1.2.	Elementos Terras Raras.....	83
5.1.3.	Anomalia de Ce nas Glauconites.....	83
5.2.	Minerais de Ferro e Titânio.....	87
5.2.1.	Elementos maiores e Elementos Traço.....	88
5.2.2.	Elementos Terras Raras.....	90
5.3.	Comparação com o Maciço de Sines.....	91
5.4.	Glauconites e Minerais de Ferro e Titânio.....	93
6.	Considerações finais.....	97
7.	Referências Bibliográficas.....	99
Anexos.....		105
Análise Granulométrica.....		107
Espectros de Raman.....		109
Dados de SEM-EDS.....		123
Dados de LA – ICP – MS.....		129
Análises de SEM – EDS.....		137
Limites de deteção de LA – ICP – MS.....		173
Trabalhos Anteriores.....		181

Índice de Figuras

Figura 2.1. Localização da área de Estudo.....	15
Figura 2.2. Batimetria da Plataforma Continental Alentejana correspondendo, aproximadamente, à área de estudo.....	16
Figura 2.3. Carta Geológica da área imersa da plataforma continental alentejana entre Sines e Vila Nova de Milfontes (Adaptado da Carta Geológica de Portugal na escala 1/1000000, LNEG, 2010).....	18
Figura 2.4. Localização das amostras em estudo.....	20
Figura 3.1. Organograma para a Metodologia adotada para a caracterização dos sedimentos.....	21
Figura 3.2. Amostras selecionadas para a Separação por Líquidos Densos.....	23
Figura 3.3. A) Equipamento utilizado para separação por líquidos densos ; B) Separação entre o concentrado (preto) e o sobrenadante (azul).....	24
Figura 3.4. Amostras selecionadas para a separação magnética com íman de mão e para a separação magnética com separador isodinâmico Frantz.....	26
Figura 3.5. Procedimentos utilizados para a separação mineral: a) Bateamento das amostras; B) Separação magnética com recurso ao Frantz; C) Resultado obtido após o Frantz com a separação da fração magnética (1) da fração não magnética (2).....	27
Figura 4.1. Amostras em estudo representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lama (Folk, 1954).....	31
Figura 4.2. Representação dos resultados da análise granulométrica para a totalidade das amostras estudadas. (A) Granulometria vs. Assimetria; (B) Granulometria vs. Calibração.....	32
Figura 4.3. Morfologia dos grãos de glauconite observados à Lupa. A) Grão Esferoidal ou Ovalóide ; B) Grão Mamilado ; C) Grão Compósito.....	33
Figura 4.4. Resultados da Espectroscopia Raman. A) Espectro correspondente à Glauconite com os picos deste mineral assinalados; B) Local onde foi realizada a análise deste mineral....	34
Figura 4.5. A - B) Imagem SE de um grão de glauconite; C) Espectro EDS do ponto marcado em B).....	35
Figura 4.6. Projeção das análises dos grãos de glauconite no diagrama triangular $Al_2O_3 - Na_2O + K_2O - Fe_2O_3 + MgO$	36
Figura 4.7. Diagrama de dispersão Al vs Mg (wt.%) para os grãos de glauconites analisados.....	37
Figura 4.8. A) Diagrama de dispersão Al vs Ca + Na (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão Al vs Ca + Na para os grãos de glauconites.....	38
Figura 4.9. A) Diagrama de dispersão K vs Si (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão K vs Si para os grãos de glauconites.....	39
Figura 4.10. A) Diagrama de dispersão K vs Mg (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) <i>Ampliação do diagrama de dispersão K vs Mg para os grãos de glauconites analisados</i>	40
Figura 4.11. A) Diagrama de dispersão K vs Al (wt.%) para os grãos de glauconites analisados;	

B – C) Ampliação do diagrama de dispersão K vs Al para os grãos de glauconites.....	41
Figura 4.12. Projeção de dados de elementos em traço , expressos em ppm, para as glauconites.....	42
Figura 4.13. Dendrograma para as glauconites.....	43
Figura 4.14. A) Diagrama de dispersão de Cr vs Li ; B – C) Ampliação do Diagrama de dispersão Cr vs Li para as glauconites analisadas.....	45
Figura 4.15. A) Diagrama de dispersão para Cr vs ⁶⁰ Ni para os grãos de glauconites estudados; B) Diagrama de dispersão para Cr vs ⁶² Ni para os grãos de glauconites estudados.....	46
Figura 4.16. Projeção dos elementos em terras raras para as Glauconites normalizados ao condrito (Taylor & McClennan,1985). Amarelo: MP3-017-1, Azul: MP5-13-1.....	47
Figura 4.17 . A) Diagrama de Dispersão para Eu/Eu* vs Ce/Ce* normalizado ao Condrito; B – C) Ampliação do Diagrama de dispersão para Eu/Eu* vs Ce/Ce*.....	49
Figura 4.18. A) Diagrama de Dispersão para a Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao Condrito; B - C) Ampliação do diagrama de dispersão para a Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao Condrito.....	50
Figura 4.19. A) diagrama Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao PAAS para os grãos de glauconite analisados; B – C) Ampliação do diagrama Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao PAAS.....	51
Figura 4.20. Morfologia dos grãos dos óxidos observados no SEM-EDS. A) Grão Esferoidal; B) Grão multimineral subarredondado ; C) Grão multimineral subanguloso.....	53
Figura 4.21. Espectro correspondente a Ilmenite com os picos assinalados para este mineral; A) Local onde foi realizada a análise deste mineral.....	54
Figura 4.22. A) Imagem SE do grão A3; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise do grão A3; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B.....	55
Figura 4.23. A) Dados dos elementos traço (ppm) para as ilmenites; B) Ampliação do diagrama descrito em A).....	56
Figura 4.24. A) Diagrama de dispersão de Ti vs V (em ppm); B) Ampliação do diagrama descrito em A).....	57
Figura 4.25 A) Diagrama de dispersão Ti vs Cr (ppm) ; B) Diagrama de dispersão Ti vs Ni (ppm) ; C) Diagrama de dispersão Ti vs Nb ppm) ; D) Diagrama de dispersão Ti vs Mo (ppm).....	58
Figura 4.26 . Diagrama dos elementos em terras raras normalizado ao Condrito para as Ilmenites. A) Laranja/ Amarelo: MP5-013 – 1; B) Verde : MP3 – 17 – 1.....	60
Figura 4.27. A) Diagrama de Dispersão para a Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao Condrito; B) Ampliação do diagrama descrito em A).....	61
Figura 4.28. Diagrama de dispersão Mg vs ΣETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.....	62
Figura 4.29. Diagrama de dispersão Al vs ΣETR (ppm) para os grãos de ilmenites Analisados.....	63
Figura 4.30. A) Diagrama de dispersão Si vs ΣETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão que se encontra descrito em A).....	63
Figura 4.31. A) Diagrama de dispersão Y vs ΣETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados; B) Ampliação do diagrama de dispersão descrito em A).....	65

Figura 4.32. Diagrama de dispersão Mg vs Y (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.....	65
Figura 4.33. A) Diagrama de dispersão Al vs Y (ppm) para os grãos de ilmenites analisados; B) Diagrama de dispersão Si vs Y (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.....	66
Figura 4.34. A) Imagem EDS do grão de Cr-espinela analisado; B) Espectro da análise do grão do ponto em A; C) Imagem EDS do grão de rútilo analisado; D) Espectro da análise do grão do ponto em C; E) Imagem EDS do grão de titanite analisada; F) Espectro da análise do grão do ponto em E.....	68
Figura 4.35. A) Imagem EDS do grão de ulvoespinela analisado; B) Espectro da análise do grão do ponto em A; C) Imagem EDS do grão de pseudobrookite analisado; D) Espectro da análise do grão do ponto em C.....	68
Figura 4.36. Dados dos Elementos Traço (em ppm) para os minerais de titânio.....	69
Figura 4.37. Projeção dos elementos em terras raras para os minerais de Titânio. Laranja/ Amarelo: Titanites; Azul: <i>romo</i> -espinela; Roxo: Ulvoespinela e Verde : Rútilo.....	70
Figura 4.38. Diagrama de Dispersão para a Eu/Eu* vs Ce/Ce* normalizado ao Condrito.....	71
Figura 4.39. Diagrama de Dispersão para La/Lu vs Ce/Ce* normalizado ao Condrito.....	72
Figura 4.40. Resultados da Espectroscopia Raman. A) Espectro correspondente à Hematite com os picos do mineral assinalado; B) Local onde foi realizada a análise da Hematite ; C) Espectro correspondente à Goetite com os picos deste mineral assinalado; D) Local onde foi realizada a análise da Goetite; E) Espectro correspondente à Apatite com os picos deste mineral assinalado; F) Local onde foi realizada a análise da Apatite.....	73
Figura 4.41. A) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise EDS de Hematite; B) Espectro da análise EDS do grão do ponto em A; C) Imagem SE do local da análise da Apatite; D) Espectro correspondente ao ponto em C.....	74
Figura 4.42. A - B) Imagem SE do grão de Siderite com o local onde foi realizada a análise EDS no grão; C) Espectro da análise do grão no ponto em B.....	74
Figura 5.1. Amostras em estudo representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lama (Adaptado de Folk, 1954).....	75
Figura 5.2. A) Diagrama de dispersão de K ₂ O vs Fe ₂ O ₃ (wt.%); B) Diagrama de dispersão de Al ₂ O ₃ vs Fe ₂ O ₃ (wt.%); C) Diagrama de dispersão de Al ₂ O ₃ vs K ₂ O (wt.%).....	77
Figura 5.3. A) Diagrama de dispersão Mg vs Al (wt.%) para os grãos de glauconites analisados.; B) Diagrama de dispersão Al vs Ca + Na (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; C – D) Ampliação do diagrama de dispersão descrito em B).....	79
Figura 5.4. Curva do nível do mar para os últimos 200 ka (deBoer , 2010).....	82
Figura 5.5. Diagrama Ce/Ce* vs Pr/Pr* normalizado ao PAAS para as glauconites estudadas (Adaptado de Bau & Duski, 1996) (I : não existe anomalia; IIa : anomalia positiva no La causando anomalia negativa no Ce falsa; IIb : anomalia negativa no La causando anomalia positiva no Ce falsa; IIIa : anomalia positiva no Ce; IIIb: anomalia negativa no Ce; IV : anomalia positiva no La disfarça anomalia positiva no Ce).....	84
Figura 5.6. Diagrama de Ce/Ce* vs Nd (ppm) normalizado ao PAAS para as glauconites estudadas (Adaptado de Wright <i>et al.</i> , 1987).....	85

Figura 5.7. Diagrama de La_N/Sm_N vs La_N/Yb_N (valores normalizado com PAAS) para as glauconites estudadas (Adaptado de Reynard <i>et al.</i> (1999) e Kechiced <i>et al.</i> (2018)).....	86
Figura 5.8. Diagrama de dispersão Fe vs Ti (wt.%) para os óxidos estudados.....	87
Figura 5.9. Diagrama de Boxplots para os valores de V, Ni e Nb para as amostras estudadas....	89
Figura 5.10. Projeção dos dados de ETR normalizados ao condrito (Palme & O'Neill, 2003) para as rochas estudadas por Miranda (2010).....	91
Figura 5.11. Comparação dos dados de ETR de rocha total normalizados ao condrito (Palme & O'Neill, 2003) para as rochas estudadas (SD e SG) por Miranda (2010) e as amostras deste trabalho. A) Comparação entre os dados ETR de rocha total com minerais de ferro e titânio ; B – C) Comparação entre os dados ETR de rocha total com ilmenites; D) Comparação entre os dados ETR de rocha total com minerais de titânio.	93
Figura 5.12. Comparação de Eu/Eu^* vs Ce/Ce^* para todas as amostras estudadas. Verde : Glauconites e Azul : Óxidos e Minerais de Titânio.....	94
Figura 5.13. A) Comparação de La/Lu vs Ce/Ce^* par todas as amostras estudadas com a distinção entre Óxidos e Minerais de Titânio (Azul) e as Glauconites (Verde); B) Ampliação do diagrama para os óxidos e minerais de titânio; C) Ampliação do diagrama para as glauconites.....	95

Índice de Tabelas

Tabela 1. Dados da amostragem realizada com recurso à draga de Smith McIntyre.....	19
Tabela 2. Crivos utilizados na Análise Granulométrica.....	22
Tabela 3. Matriz de Correlação de Pearson para os elementos maiores que constituem as Glauconites.....	36
Tabela 4. Tabela de Coeficientes de Correlação entre os elementos em traço para as Glauconites.....	44
Tabela 5. Morfologia dos diferentes óxidos.....	53
Tabela 6 . Características das Glauconites em diferentes estágios de maturidade (Baseado em Odin & Matter, 1981;Udgata, D.,2007).....	78
Tabela 7. Amostras com valores anómalos de V, Ni e Nb (ppm).....	90

1. Introdução

Com o aumento exponencial da população mundial e o melhoramento das condições de vida, verifica-se um aumento da exploração e consumo de matérias-primas com maior incidência para as matérias-primas minerais. O aumento da procura destas matérias-primas, colide com a diminuição das reservas disponíveis na parte emersa do nosso planeta, assim como com as condicionantes decorrentes da preservação do ambiente. Consequentemente, tem-se vindo a verificar um aumento do interesse, não só da comunidade científica, mas, também, de diversas entidades empresariais, pela exploração de recursos existentes na área submersa do planeta (Pacheco *et al.*, 2020).

O conhecimento geológico da plataforma continental iniciou uma fase de maior desenvolvimento durante a década de 1970 através de levantamentos gerais e de pequeno detalhe como, por exemplo, levantamentos de batimetria, de sísmica de reflexão e de recolha de amostras. Estes trabalhos iniciais permitiram construir uma imagem rigorosa da plataforma, da sua geologia de superfície e de subsuperfície que foram resumidos em diversos documentos cartográficos (Pacheco *et al.*, 2020).

Esta dissertação surgiu no âmbito do projeto de investigação MINEPLAT que tem como principal objetivo a caracterização da cobertura sedimentar não consolidada da plataforma continental alentejana, enquadrar a evolução sedimentar da plataforma no soerguimento a que se encontrou sujeita durante o Quaternário e avaliar o seu potencial em recursos minerais metálicos (placers), como os encontrados na praia de S. Torpes a sul de Sines e em inertes (com possíveis aplicações na realimentação artificial de praias).

Numa primeira fase deste projeto, foi realizado o levantamento geofísico da plataforma continental alentejana nomeadamente batimetria multifeixe, sísmica de reflexão de ultra - alta resolução e campo magnético, ao que se seguiu a amostragem dos sedimentos mais recentes não consolidados que a recobrem.

As amostras foram selecionadas após a realização da Campanha MINEPLAT IV que decorreu entre Março e Abril de 2019 com a recolha de dados entre o sul da Serra da Arrábida e Odeceixe. Esta campanha foi realizada para a colheita de amostras tendo sido realizado paralelamente batimetria multifeixe e retro dispersão acústica do fundo marinho. Uma análise preliminar da extensa amostragem realizada, revelou que a zona da plataforma continental entre Sines e Vila Nova de Milfontes apresenta um grande potencial para a compreensão dos processos morfotectónicos e de dinâmica sedimentar que afetaram esta unidade fisiográfica durante o Plistocénico e o Holocénico.

O principal objetivo desta dissertação consiste na caracterização dos minerais dos sedimentos não consolidados do ponto de vista mineralógico e geoquímico, a sua proveniência e relação com a evolução tectónica e oceanográfica da zona.

Este trabalho pretende, de forma concisa, responder as seguintes questões:

- 1) Quais são as características texturais, composicionais e mineralométricas dos sedimentos superficiais?
- 2) Que controlo oceanográfico e tectónico da sedimentação caracteriza a área em estudo?
- 3) Qual é o potencial da cobertura sedimentar como fonte de recursos minerais?

Para a realização deste trabalho foram seleccionadas 9 amostras da área em estudo que foram analisadas, do ponto de vista sedimentológico e mineralógico. Foi dado especial ênfase aos métodos mineralométricos com vista à avaliação do maior conteúdo em minerais pesados.

Os sedimentos amostrados, e após processamento e preparação adequada, foram caracterizados com recurso a uma bateria de técnicas de análise como a Espectroscopia RAMAN, a Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplado a Espectrómetro de Raios - X de energia dispersiva (SEM-EDS) e a Espectroscopia de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente associado a sistema de ablação por laser (LA-ICP-MS).

Esta dissertação encontra-se organizada da seguinte forma:

- Capítulo 1 corresponde à introdução geral com apresentação do tema e objetivos;
- Capítulo 2, apresentação do enquadramento geográfico e geológico, integrado no estado da arte para a área em estudo;
- Capítulo 3, apresentação da metodologia seguida e técnicas de processamento e análise;
- Capítulo 4, apresentação dos resultados; • Capítulo 5, discussão dos principais resultados;
- Capítulo 6, considerações finais.
- Os anexos incluem : Análise granulométrica, Espectroscopia Raman, dados de SEM – EDS, dados de LA – ICP -MS, análises de SEM – EDS, limites de deteção de LA – ICP – MS e trabalhos anteriores.

2. Área de estudo

A área de estudo corresponde à zona submersa entre Sines e Vila Nova de Milfontes, inserida na parte *offshore* da plataforma continental alentejana e com uma extensão de 30 km e 14 km de largura (Figura. 2.1.).

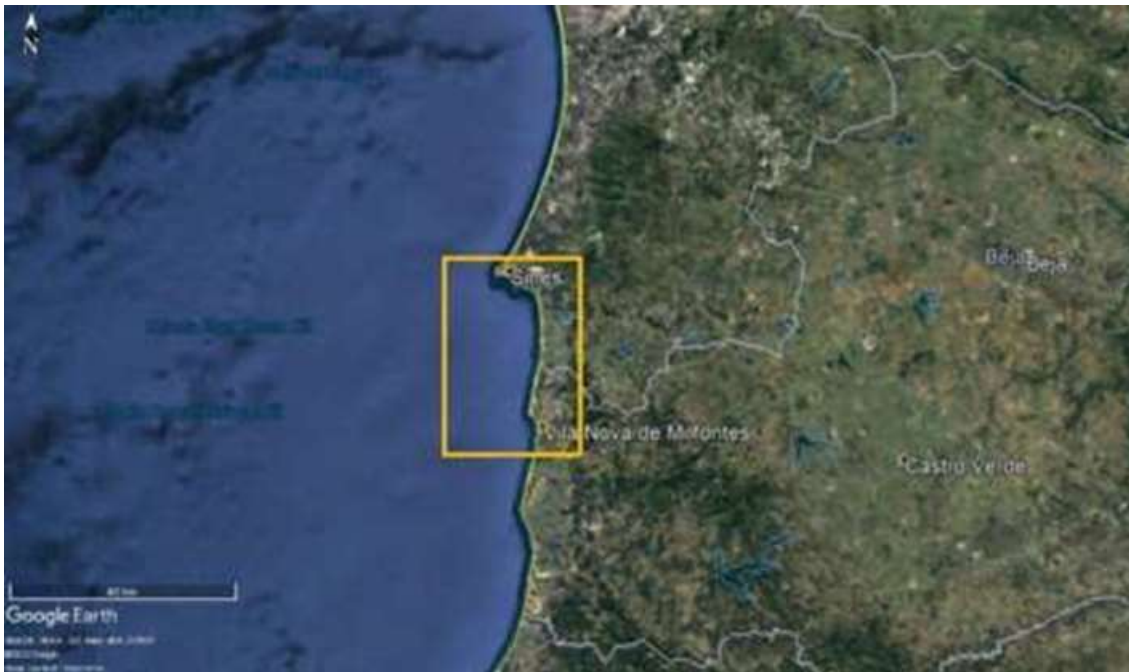


Figura 2.1. Localização da área de Estudo.

2.1. Enquadramento Geológico

A Plataforma Continental Alentejana localiza-se na margem sudoeste ibérica e estende-se entre os canhões de Setúbal e de São Vicente. Caracteriza-se por ter uma largura reduzida e uma cobertura sedimentar pouco espessa, assente sobre substrato rochoso do Paleozóico Superior e do Mesozóico. A sua morfologia é complexa pois resulta da interação da geologia com os processos oceanográficos (Teixeira *et al.*, 2019).

A margem continental alentejana é considerada uma margem passiva durante o Mesozoico (Pinheiro *et al.*, 1996), porém a sua proximidade ao limite de placas EuroAsiática e Africana, principalmente à falha Açores – Gibraltar, levou esta região a sofrer vários episódios compressivos que, consequentemente, conduziram a eventos de dobramento e a exposição subárea durante o Oligocénico (Alves *et al.*, 2003; Teixeira *et al.*, 2019; Pacheco *et al.*, 2020).

Esta unidade fisiográfica (Figura. 2.2.) apresenta uma topografia constituída por vales e blocos inclinados, fracamente desnivelados entre si, devido à propagação de um manto sedimentar neogénico com espessuras que, podem atingir, os 300 metros. As unidades morfológicas da plataforma continental são pouco acidentadas, formando uma

superfície ligeiramente inclinada, que se estende desde as serras costeiras até profundidades que ultrapassam os 1000 metros (Vanney & Mougénot, 1981; Pacheco *et al.*, 2020).



Figura 2.2. Batimetria da Plataforma Continental Alentejana correspondendo, aproximadamente, à área de estudo.

A área de estudo apresenta a seguinte diversidade litológica (Figura. 2.3):

- metassedimentos e rochas ígneas indiferenciadas do Paleozóico (P_z),
- depósitos de plataforma sin-rift do Jurássico e Cretácico inferior,
- depósitos de plataforma pós-rift do Cretácico superior, - depósitos de plataforma do Miocénico e do Pliocénico (N_{1-2}),
- depósitos indiferenciados do Quaternário (Pacheco *et al.*, 2020).

As rochas paleozóicas, mais antigas, pertencem à Faixa Piritosa Ibérica e encontram-se representadas pelo Grupo Filito-Quartzítico (PQ) e pelo Grupo VulcanoSedimentar (VS).

Devido à proximidade do Complexo ígneo de Sines, para além das litologias acima mencionadas, é possível observar a presença de sienitos, gabros e dioritos (Pacheco *et al.*, 2020).

A grande diversidade litológica é explicada pela fragmentação do supercontinente Pangeia, durante o Pérmico Médio – Cretácico, durante a qual se originaram uma série de fragmentos continentais, associados diversos episódios de rifting (Pereira, 2013; Ressurreição, 2018).

Na bacia do Alentejo, distinguem-se três fases principais de *rifting* anteriores à rotura continental, nomeadamente no Triássico superior-início do Jurássico, Jurássico inferior-Jurássico médio e Jurássico superior-início do Cretácico (Pereira, 2013; Ressurreição, 2018). De acordo com vários autores (e.g. Pereira e Alves, 2013; Ressurreição, 2018), o *rifting* atinge o seu auge em dois períodos : durante o Pliensbaquiano (Jurássico inferior) e o final do Oxfordiano - Kimmeridgiano (Jurássico superior).

A passagem do Mesozóico para o Cenozóico é marcada por uma mudança no regime tectónico e pelo início da deformação associada à orogenia alpina. A margem continental do Alentejo apresenta evidências de três episódios de compressão, relacionados com esta orogenia (Ressurreição, 2018).

O primeiro episódio compressivo iniciou-se no fim do Cretácico e está associado à rotação da Península Ibérica, com elevação dos Pirenéus e intrusão de corpos magmáticos como, por exemplo, o Complexo Ígneo de Sines, no Alentejo, o maciço de Monchique, no Algarve, e o maciço de Sintra, a norte de Lisboa. Este episódio pode ser observado na margem proximal interna sob a forma de hiatos sedimentares e reativação em regime compressivo de falhas, com consequentes movimentos inversos (Ressurreição, 2018).

O segundo episódio é atribuído ao Eocénico médio e está registado na margem proximal por intensa erosão, consequente do levantamento da margem, e por dobramento no sector distal (Ressurreição, 2018).

O terceiro episódio compressivo ocorreu entre o Oligocénico e o Miocénico médio causando, no sector próxima da margem, deformação expressa por dobramentos localizados e deslocamento em falhas com comportamento inverso. Na margem distal formaram-se anticlinais amplos, falhas inversas e cavalgamentos em duplex. A orientação WSW-ENE do eixo das dobras e das falhas sugere que a deformação principal é contemporânea da direção de compressão miocénica (Ressurreição, 2018).

O Complexo Ígneo de Sines formou-se durante o Cretácico Superior e, com exceção de uma faixa litoral com cerca de 6 km², encontra-se coberto por depósitos cenozóicos (do Pliocénico e Quaternário). O complexo intrui os calcários do Jurássico Superior provenientes da Bacia Mesozóica de Santiago do Cacém, no limite norte, e metassedimentos turbidíticos carboníferos da Formação de Mira, no limite sul (Miranda, 2010) e apresenta uma forma elíptica em que a parte emersa é constituída por rochas granulares, gabro-dioritos envolvendo sienitos que, por sua vez, são cortados por brechas eruptivas (Miranda, 2010).

As arribas das praias adjacentes ao Cabo de Sines são caracterizadas por diferentes tipos de rochas sedimentares, ígneas e metamórficas com mais de 11 700 anos (pré – holocénicas). A norte do Cabo de Sines, predominam rochas siliciclásticas do Pliocénico - Pleistocénico e rochas carbonatadas metamorfizadas do Jurássico (Praia do Norte e Praia da Ribeira de Moinhos) (Albardeiro, 2015) enquanto, a sul do Cabo de Sines, afloram rochas meta- sedimentares carbónicas e rochas sedimentares do Pliocénico - Pleistocénico (Gama *et al.*, 2021).

Relativamente à rede hidrográfica destaca-se o rio Mira que, apresenta forte encaixe com direção geral de escoamento SE - NW, subparalela à estruturação do

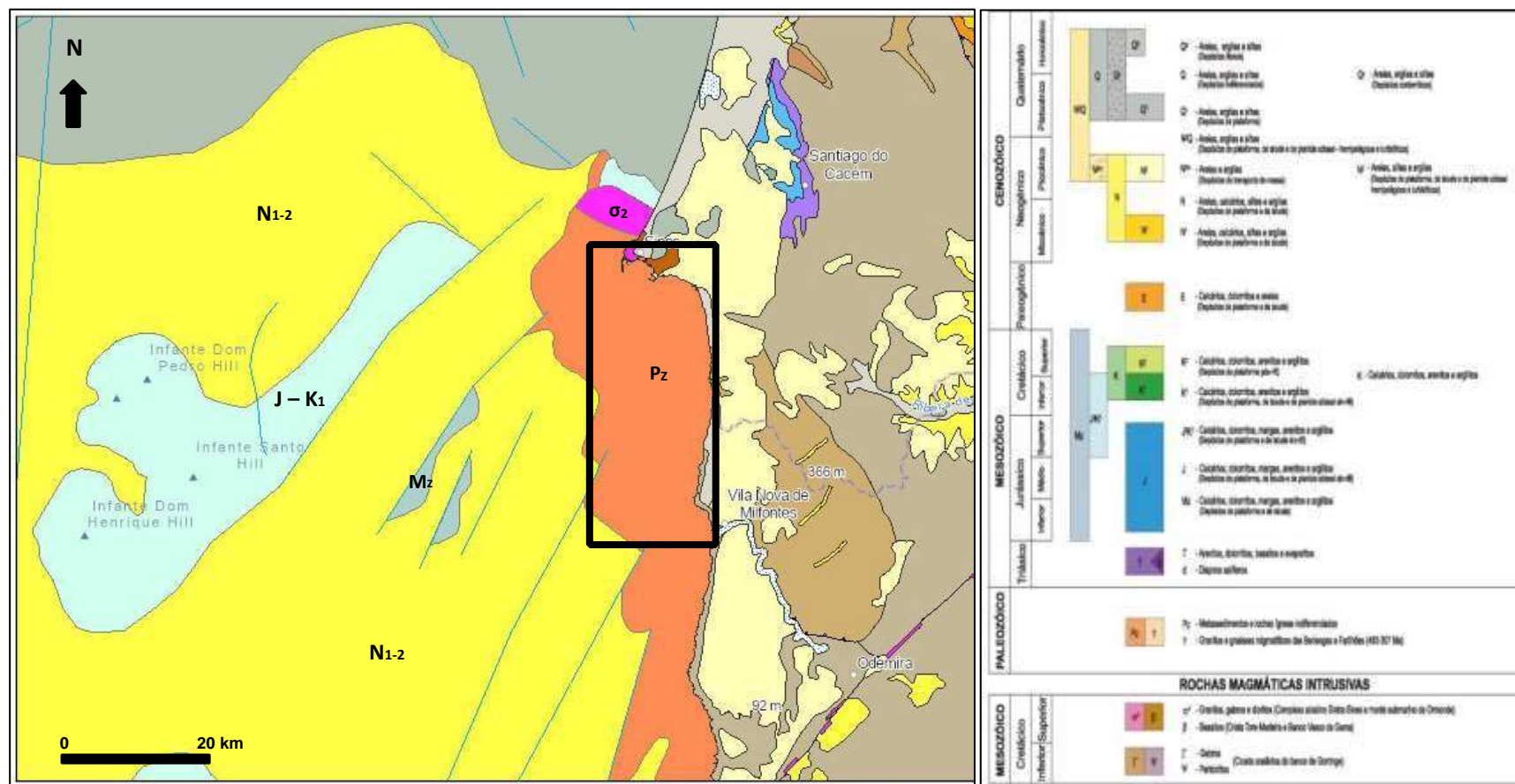


Figura 2.3. Carta Geológica da área imersa da plataforma continental alentejana entre Sines e Vila Nova de Milfontes (Adaptado da Carta Geológica de Portugal na escala 1/1000000, LNEG, 2010).

soco paleozoico. Este traçado atual encontra-se alinhado com a falha de São Marcos – Quarteira, o que leva diversos autores considerarem a existência de um controlo tectónico para o encaixe do rio Mira (Cabral *et al.*, 2017; Ressurreição, 2018). Próximo da foz, o traçado do rio inflete para ENE – WSW, mantendo essa orientação até Vila Nova de Milfontes.

No Quaternário, a combinação entre o soerguimento tectónico regional e as mudanças climáticas, que se encontram associadas à variação entre os períodos glaciais e interglaciais, levam a alteração na zona litoral com a, conseqüente, erosão dos terrenos terciários, a incisão dos sistemas fluviais, promovidas pelo soerguimento tectónico e por períodos de regressão marinha (Ramos *et al.*, 2020).

2.2. Amostragem

As amostras de sedimentos em estudo foram recolhidas durante a Campanha MINEPLAT IV que se realizou entre os dias 23 Março a 4 de Abril de 2019, a bordo do Navio de Investigação Noruega, do Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

Durante esta campanha foram recolhidas em 84 estações ao longo de uma área de 1200 km², 240 amostras de sedimentos superficiais e de pequena profundidade.

Os sedimentos aqui estudados correspondem às amostras do grupo MP3 recolhidas junto à foz do Rio Mira, em Vila Nova de Milfontes, e do grupo MP5 foram recolhidas a Sul do Porto de Sines (Figura 2.3.; Tabela 1).

Tabela 2. Dados da amostragem realizada com recurso à draga de Smith McIntyre.

Amostra	Profundidade (m)	Latitude	Longitude
MP3 – 015 – 1	60	37° 40' 22.352" N	8° 50' 22.153" W
MP3 – 016 – 1	96	37° 40' 19.853" N	8° 52' 06.623" W
MP3 – 017 – 1	138	37° 40' 20.428" N	8° 56' 43.766" W
MP3 – 018 – 1	141	37° 40' 20.553" N	8° 57' 55.818" W
MP3 – 021 – 1	114	37° 42' 23.861" N	8° 54' 12.277" W
MP3 – 996 - 1	57	37° 42' 50.388" N	8° 50' 30.086" W
MP5 – 001 – 1	90	37° 56' 17.610" N	8° 55' 16.660" W
MP5 – 013 – 1	125	37° 56' 24.106" N	8° 57' 30.459" W
MP5 – CSS02 - 1	128	37° 55' 27.855" N	8° 58' 10.018" W

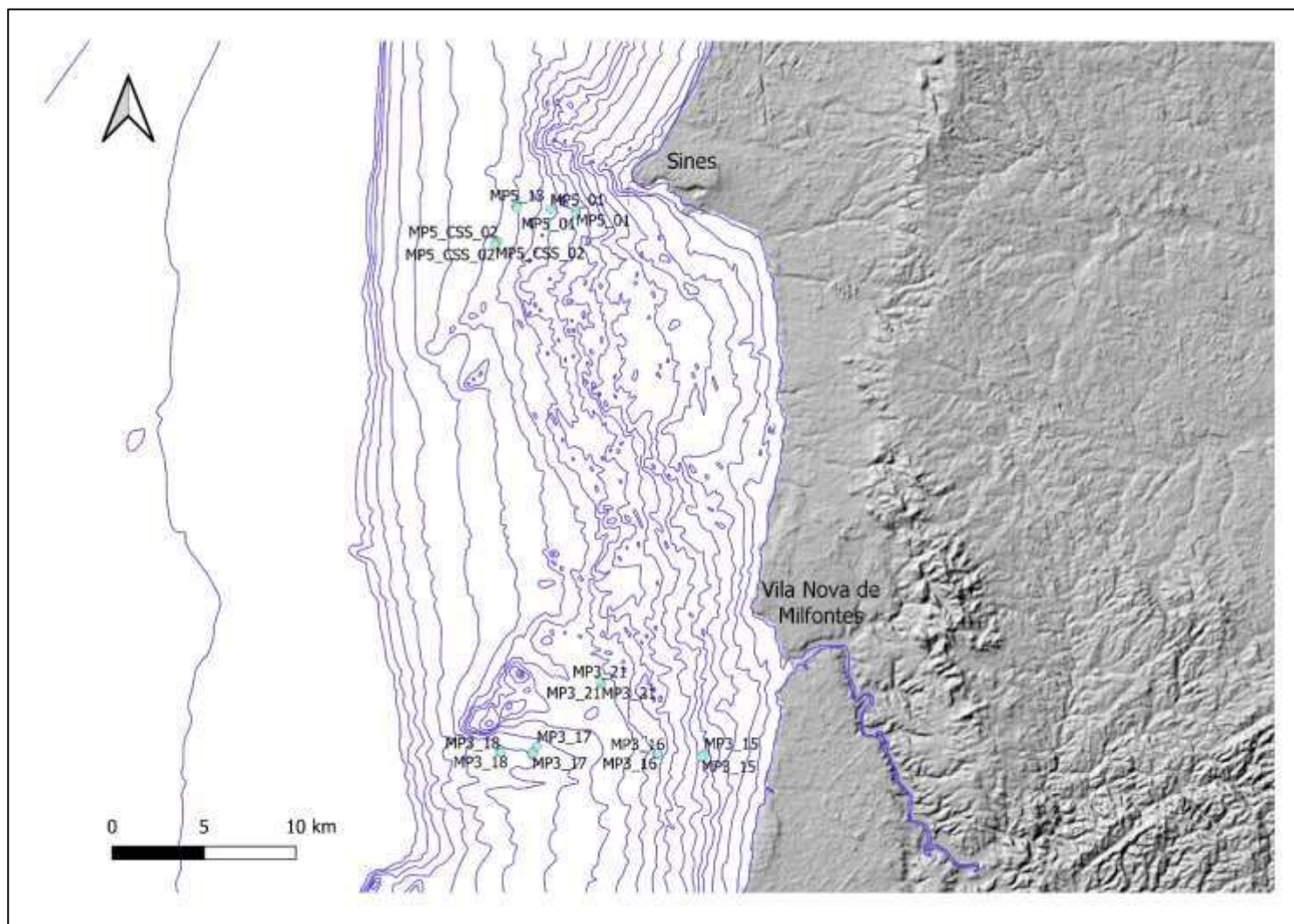


Figura 2.4. Localização das amostras em estudo.

A amostragem foi realizada com recurso a dois métodos distintos: uma draga de *Smith McIntyre* e *Multicorer*. A dragagem permite recolher cerca de 40 cm³ de sedimentos superficiais e até 25 centímetros de profundidade. Enquanto, o *Multicorer* permite a recolha de um testemunho de sedimentos até 60 cm de profundidade, conservando a estratigrafia da seção amostrada. Para além da estratigrafia, a interface entre a coluna de água e do sedimento também é preservada.

3. Metodologia

Com o objetivo de caracterizar os sedimentos amostrados, num total de 9 amostras, aplicou-se uma metodologia, que se iniciou com a preparação física das amostras (e.g. crivagem, separação mineral) seguida, por uma bateria de técnicas de análise para a caracterização textural, mineralógica e de química mineral (Raman, SEM-EDS, LA-ICPMS). A metodologia utilizada encontra-se esquematizada no organograma da Figura 3.1.

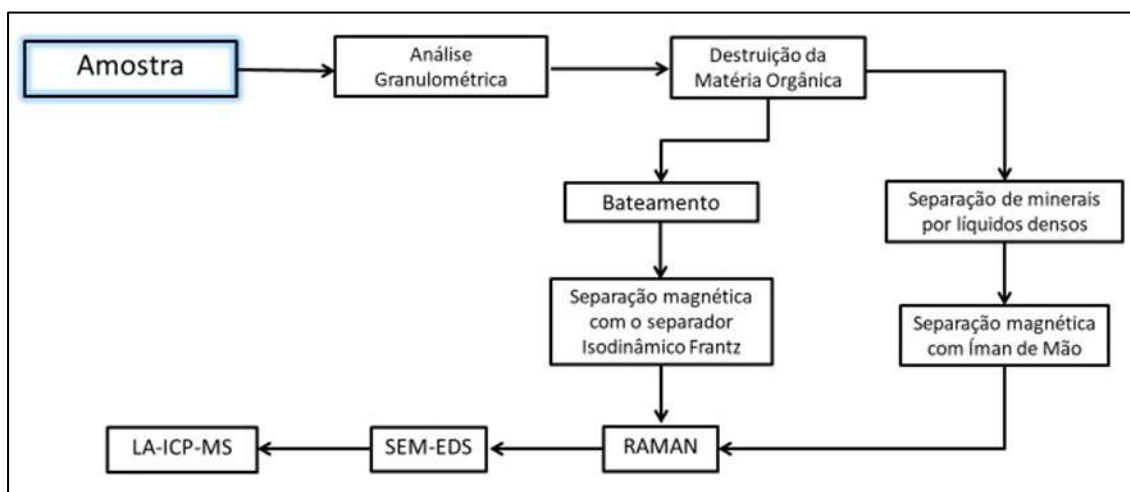


Figura 3.1. Organograma para a Metodologia adotada para a caracterização dos sedimentos.

As várias etapas da preparação física das amostras foram desenvolvidas no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geociências da Universidade de Évora. Estas etapas consistiram na Análise Granulométrica, Destruição da Matéria Orgânica, Separação de Minerais Pesados por líquidos densos e a Separação Magnética com recurso a íman de Mão.

A Separação com recurso ao Separador Isodinâmico FRANTZ foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

As técnicas de caracterização de química mineral como a Espectroscopia de Raman, o SEM-EDS e o LA-ICP-MS foram realizadas no Laboratório HERCULES, infraestrutura de Investigação da Universidade de Évora.

3.1. Análise Granulométrica

A Análise Granulométrica é um processo que permite determinar a distribuição granulométrica do sedimento em estudo, ou seja, permite determinar a distribuição do peso total das diferentes partículas de uma amostra pelas diversas classes dimensionais.

Para a separação das diferentes frações granulométricas das amostras em estudo, foi realizada a separação granulométrica via seca e com recurso a um conjunto de crivos (Tabela 2). A seleção da bateria de crivos seguiu a metodologia previamente adotada para a análise granulométrica realizada no âmbito do projeto MINEPLAT (Pacheco *et al.*, 2020), adaptada da Norma LNEC E196.

A amostra total foi sendo quarteada até obter-se, 500 g de sedimento. Uma vez que as amostras apresentavam muitas partículas agregadas, procedeu-se ao destorroamento das mesmas com recurso a um almofariz e a um pilão revestido de borracha. A amostra foi colocada num copo e pesada, registando-se o valor da massa inicial. Depois, colocou-se na sequência de crivos previamente escolhida e procedeu-se a agitação dos mesmos durante 20 minutos em ciclo contínuo.

De seguida, retirou-se cuidadosamente o primeiro crivo e recolheu-se a fração retida tendo sido colocada num copo e pesada. Cada fração retida no respetivo crivo foi pesada. Repetiu-se todo este procedimento para todas as amostras em estudo.

Tabela 2. Crivos utilizados na Análise Granulométrica.

Crivos					
ϕ	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
mm	0,710	0,500	0,250	0,125	0,063

3.2. Destruição da Matéria Orgânica

Depois da análise granulométrica, procedeu-se à destruição da matéria orgânica (MO) existente nos sedimentos, por forma a garantir que a sua presença não interferisse nos resultados de espectroscopia RAMAN. A destruição foi realizada com recurso ao peróxido de hidrogénio (água oxigenada). Para cada 3492 ml de água destilada, foi diluída 1508 ml de peróxido de hidrogénio (solução original a 35% de H₂O₂), obtendo-se uma solução a 40 volumes.

As amostras foram lavadas com peróxido de hidrogénio até deixar de se verificar reação com o sedimento. De seguida, as amostras foram lavadas com água destilada e colocadas na estufa a secar a 40°C.

O processo de destruição de MO com água oxigenada teve uma duração dependente da sua concentração sendo que o período de lavagem foi variável de amostra para amostra e, em alguns casos, de fração para fração. Este processo demorou entre 3 – 8 semanas.

3.3. Separação de minerais pesados.

3.3.1. Separação de minerais pesados por líquidos densos

A utilização de líquidos densos para a separação de minerais pesados encontra-se dependente dos diferentes tipos de minerais em causa e das suas densidades específicas.

A separação de minerais através da utilização de líquidos densos parte do princípio que os minerais com uma densidade específica inferior à densidade do líquido, flutuam, ou seja, ficam retidos na superfície do líquido, constituindo os sobrenadantes. Por outro lado, os minerais com densidade superior ao líquido denso irão, por sua vez, afundar.

O líquido utilizado para a separação de minerais pesados foi o bromofórmio (CHBr_3). É um solvente orgânico com uma densidade específica elevada ($2,89 \text{ g/cm}^3$) que se decompõe rapidamente. Utilizou-se parafilme para “selar” todo o equipamento que contém o bromofórmio e acetona para a limpeza dos concentrados bem como do material utilizado. Como, exemplo, num sedimento com grãos de quartzo e grãos de ilmenite, quando imerso em bromofórmio, verifica-se que os grãos de quartzo, menos densos ($d=2,65 \text{ g/cm}^3$), irão flutuar, enquanto os grãos de ilmenite, mais densos ($d = 4,72 \text{ g/cm}^3$), irão afundar (Allman & Lawrence, 1972).

A separação dos minerais por líquidos densos foi realizada apenas em 4 das amostras identificadas no diagrama da Figura 3.2.

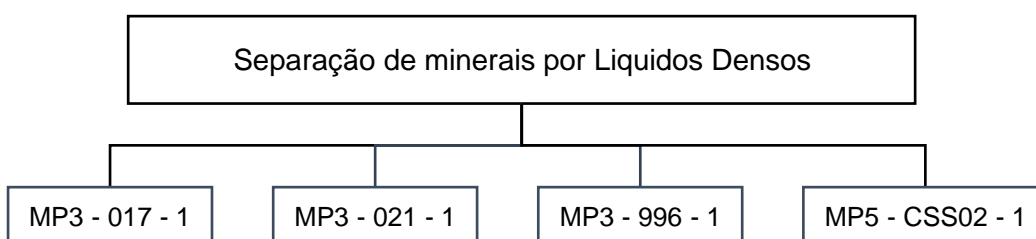


Figura 3.2. Amostras selecionadas para a Separação por Líquidos Densos.

Inicialmente procede-se à medição da densidade do bromofórmio com recurso a um densímetro¹. Seguidamente, coloca-se o bromofórmio num funil (Figura. 3.3. - A)

¹ A utilização do densímetro é importante pois permite verificar se a densidade do bromofórmio não se encontra alterada, quer pela sua degradação quer pela contaminação com outras substâncias.

adiciona-se uma pequena quantidade de amostra e deixa-se repousar alguns minutos após agitar com uma vareta de vidro. Os minerais menos densos concentram-se à superfície (sobrenadante), enquanto os minerais mais densos se acumulam no fundo do funil (Figura. 3.3. - B). Abra-se brevemente o funil superior e deixa-se escoar o bromofórmio com os minerais mais densos para um funil inferior, revestido a papel de filtro. Após o completo escoamento do bromofórmio, coloca-se o conjunto papel de filtro – minerais mais densos, num funil montado numa proveta e lava-se o conjunto com acetona. A seguir à lavagem, seca-se o papel de filtro com os minerais mais densos ao ar ou na estufa. Aplica-se um processo semelhante, ao bromofórmio com o sobrenadante. Este procedimento encontra-se descrito em Allman & Lawrence (1972).

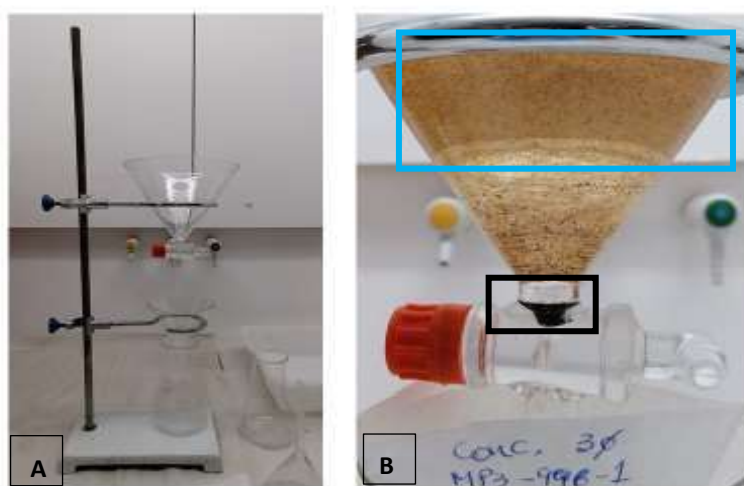


Figura 3.3. A) Equipamento utilizado para separação por líquidos densos ; B) Separação entre o concentrado (preto) e o sobrenadante (azul).

3.3.2. Bateamento

Na preparação das amostras para a separação magnética foram realizadas bateias. Estas bateias tiveram como objetivo preparar as amostras para a separação magnética com recurso ao separador magnético isodinâmico Frantz.

O bateamento das amostras é uma técnica que permite uma boa separação de grandes quantidades de amostra e permite uma separação eficaz de minerais de diferentes densidades. Para esta separação foi utilizada uma bateia cônica, uma caixa de grandes dimensões, um lavatório e um circuito de água.

Inicialmente, pousou-se a bateia na superfície da água e colocou-se a amostra no centro da bateia. Inclinou-se a bateia, para permitir a entrada de água no sistema e depois movimentou-se a bateia de forma a permitir a entrada de água num ponto e a saída noutro com movimentos oblíquos (Figura.3.4), sendo que este movimento permite

que os minerais mais leves sejam lavados pela água e a acumulação dos minerais pesados no centro da bateia.

As amostras foram bateadas em duas fases pois, depois da primeira fase de bateamento, verificou-se que as partículas mais finas não estavam a ser eliminadas na sua totalidade e houve a necessidade de reduzir ainda mais a quantidade de amostra.

3.3.3. Separação magnética dos minerais

Os minerais apresentam diferentes propriedades magnéticas – ferromagnéticas, paramagnéticas e diamagnéticas – e a separação magnética utiliza as diferenças na suscetibilidade magnética dos minerais. Os minerais com propriedades ferromagnéticas são minerais de forte suscetibilidade magnética positiva em que devido ao seu magnetismo podem ser separados dos restantes com um íman de mão. Os minerais com propriedades paramagnéticos têm fraca suscetibilidade magnética positiva e são atraídos fracamente pelo campo magnético dos ímanes enquanto os minerais diamagnéticos são minerais que têm uma fraca suscetibilidade magnética negativa e são fracamente repelidos pelo campo magnético.

O principal objetivo desta separação magnética é separar os minerais ferromagnéticos e paramagnéticos dos restantes minerais. Esta separação magnética foi realizada segundo dois procedimentos complementares sendo estes procedimentos os seguintes:

- Separação Magnética com recurso a íman de mão, que permitiu a separação dos minerais ferromagnéticos;
- Separação Magnética com recurso a um Separador Magnético Isodinâmico Frantz (SMIF), que permitiu a separação de alguns minerais ferromagnéticos e dos minerais paramagnéticos.

A Separação Magnética com recurso ao íman de mão foi realizada em 4 amostras, enquanto, a separação magnética com recurso ao SMIF foi realizada em 5 amostras. Estas amostras estão identificadas no diagrama da Figura 3.4.

3.3.3.1. Separação magnética com recurso a íman de mão

A separação com recurso ao íman de mão foi realizada nas amostras que passaram pelo processo de separação com recurso a líquidos densos.

O primeiro passo foi envolver-se o íman de mão com uma folha de papel branco e prepara-se a amostra. De seguida, passa-se o íman sobre a amostra, atraindo os minerais para os polos magnéticos do íman e separando-se, assim, os minerais magnéticos dos minerais não-magnéticos.

Estas frações são identificadas e armazenadas sendo que a fração magnética é observada à lupa para verificar se inadvertidamente não foram atraídos minerais como, por exemplo, quartzo ou micas. Alguns dos minerais paramagnéticos são atraídos pelo íman por estarem associados a minerais ferromagnesianos sob a forma de grãos poliminerálicos.

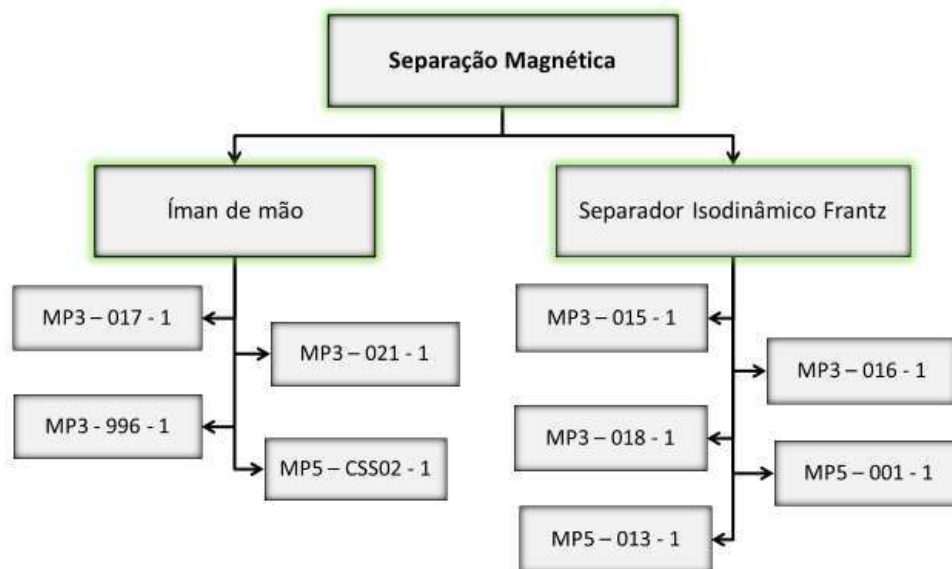


Figura 3.4. Amostras selecionadas para a separação magnética com íman de mão e para a separação magnética com separador isodinâmico Frantz.

3.3.3.2. Separação magnética com recurso ao Separador Magnético Isodinâmico Frantz.

O Separador Magnético Isodinâmico Frantz (SMIF) é um equipamento de bancada que realiza a separação magnética dos minerais a seco sendo composto por uma calha de metal vibratória com inclinação lateral e longitudinal variáveis (0° – 90°) situada entre os polos de um íman que gera, conseqüentemente, um campo magnético. O SMIF pode gerar campos magnéticos com densidades de fluxo magnético entre 0 – 20000 Gauss em que o limite superior corresponde à intensidade máxima de corrente que o equipamento atinge, que é de 1,8 A (Gonzaga *et al.*, 2015).

O SMIF permite fazer a separação dos minerais a diferentes intensidades de corrente e, conseqüentemente, campos magnéticos de diferentes intensidades (Gonzaga *et al.*, 2015). Para as amostras colocadas neste equipamento, foram consideradas duas intensidades de corrente diferentes - 0,8 A e 1,4 A – e a inclinação do equipamento foi de 90° , ou seja, vertical, pois, o principal objetivo, é separar os diferentes minerais metálicos dos minerais não metálicos.

É importante realçar que, apesar de estarmos a usar um campo magnético adequado à separação dos minerais ferromagnéticos e paramagnéticos, existem grãos de minerais

não-magnéticos que são atraídos. Durante esta separação, verificou-se que houve grãos de quartzo ou pedaços de concha que ficaram retidos junto dos minerais magnéticos.

Procedimento

Depois de se batear todas as amostras e colocá-las na estufa para secarem, é necessário proceder à limpeza das diferentes partes do Frantz, para evitar a contaminação das amostras, e a substituição da calha metálica por uma calha de papel. Optou-se por utilizar uma calha de papel para reter a fração metálica pois a calha metálica encontrava-se danificada.

O primeiro passo foi colocar o Frantz na posição vertical, com inclinação de 90°, para a separação de todos os minerais magnéticos dos não-magnéticos. Colocou-se a calha, o funil e o copo para recolha da fração não metálica no respetivo local.

Em seguida, ligou-se os interruptores do topo e acima do amperímetro. Ajustou-se o amperímetro com a amperagem previamente definida – 0,8 A e 1,5 A.

O segundo passo colocou-se a amostra no funil e, para melhorar a passagem dos grãos, deve-se percutir suavemente o funil. Quando verificarmos que não existe mais amostra a cair no copo, dobra-se a parte inferior da calha para não perder a fração magnética.

O terceiro passo, é alterar a amperagem para 1,5 A, substitui-se a calha e o copo e repete-se o passo anterior. Retira-se a calha quando a separação estiver concluída, junta-se as frações magnéticas e as frações não magnéticas, num *ependorf* e numa caixa (Figura 3.6. - C), respetivamente, da mesma amostra separadas por amperagens diferentes. O quarto e último passo, é desligar os interruptores e proceder a limpeza do equipamento antes de se realizar nova separação.

No fim de todas as separações, voltamos a montar o Frantz na sua posição inicial, a posição horizontal, e verificar se está desligado da corrente.



Figura 3.5. Procedimentos utilizados para a separação mineral: a) Bateamento das amostras; B) Separação magnética com recurso ao Frantz; C) Resultado obtido após o Frantz com a separação da fração magnética (1) da fração não magnética (2).

3.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi uma técnica aplicada com o objetivo de identificar a mineralogia de diferentes grãos sem recorrer a uma preparação prévia significativa da amostra.

O princípio da espectroscopia Raman baseia-se na espectroscopia vibracional e identifica grupos funcionais. Este equipamento funciona acoplado a um microscópio, com uma fonte de luz monocromática, da ordem dos micrómetros, diretamente na superfície dos minerais em grão e possui uma resolução de 1 – 2 μm e uma faixa espectral de 4000 – 5000 cm^{-1} .

A Espectroscopia Raman pode ser utilizada para estudar qualquer grupo mineral sendo este estudo baseado na identificação de picos diagnósticos que, por sua vez, são comparados a um espectro de referência. Cada espectro de Raman é como uma impressão digital, cada mineral tem um espectro correspondente, não havendo dois espectros iguais. A espectroscopia Raman permite realizar a identificação de minerais em grãos de reduzidas dimensões como, frequentemente, acontece com os minerais pesados existentes nos sedimentos marinhos.

A resolução do equipamento é de, aproximadamente, 1mm com a objetiva de 100x sendo esta premissa que permite determinar cristais únicos com dimensões micrométricas. Os lasers utilizados no Raman variam do ultravioleta ao infravermelho sendo que os lasers com comprimento de onda entre os 514 – 785 nm são os mais utilizados pois apresentam menos problemas associados a fenômenos de fluorescência. (Andò *et al.*, 2014)

A técnica de DRX foi utilizada para o estudo de sedimentos marinhos, em trabalhos prévios como o Projeto MINEPLAT, para a caracterização mineralógica destes sedimentos. No entanto, não foi utilizada a técnica de DRX para a análise destas amostras pois a sua utilização apresentou diversos problemas operacionais, tendo-se optado pela utilização da Espectroscopia RAMAN, na qual a identificação do grão que queremos analisar é bastante mais simples.

A Espectroscopia Raman foi realizada com recurso a um Espectrómetro Raman HORIBA Xplora equipado com laser infravermelho de 785 nm e de 638 nm e acoplado a um microscópio Olympus™. Este sistema utiliza um detetor de dispositivo de carga acoplada (CCD) que arrefece termicamente o equipamento.

Os diferentes espectros adquiridos encontram-se na faixa de 1000 – 2000 cm^{-1} . Foi utilizada a objetiva de 100x para todas as amostras, sendo que o tempo de medição, a potência do laser e o número de acumulações foram ajustados para que se evitasse danos térmicos nas amostras e obter uma boa relação sinal-ruído.

O equipamento utilizado foi controlado com recurso ao software LabSpec e os espectros obtidos foram processados com recurso a este mesmo software.

3.5. Microscópio Eletrónico de Varrimento acoplado a Espectrómetro de Raios-X de energia dispersiva

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) é uma técnica que utiliza um feixe concentrado de eletrões para gerar uma diversidade de sinais à superfície de um mineral. Os sinais resultantes da interação das partículas e da amostra revelam diversas informações referentes a amostras como, por exemplo, a textura da amostra, a composição química e a sua estrutura cristalina. Os dados são recolhidos ao longo da superfície da amostra e, assim, é gerada uma imagem bidimensional que reflete as variações superficiais nestas propriedades. A composição química é determinada utilizando a espectroscopia dispersiva de raios – X (*EDS*) (Coxito, 2016) cujo princípio fundamental é que cada elemento apresenta uma estrutura atómica única que, ao interagir com o feixe de eletrões, dá origem a um conjunto único de picos num espectro (Goldstein *et al*, 1992). As análises podem ser realizadas pontualmente, ao longo de uma linha ou numa área, construindo um mapa com diversos pontos, o que permite uma abordagem bastante útil na determinação tanto qualitativa como semi-quantitativa da composição química das fases minerais.

A utilização do SEM-EDS permite a determinação da composição química dos diferentes grãos dos sedimentos marinhos, validando, deste modo, a composição de fases minerais previamente identificadas através da espectroscopia RAMAN. O SEMEDS permite o reconhecimento de grãos poliminerálicos, zonamentos químicos internos (em cada grão analisado), desenvolvimento de capas e outros aspetos morfológicos/ texturais.

As análises de SEM – EDS foram realizadas com recurso a microscópio eletrónico de varrimento *HITACHI S – 3700 N* com um espectrómetro de energia dispersiva de raios – X emparelhado ao equipamento *Bruker XFlash 5010 SDD*. As condições de análise foram as seguintes: pressão variável com uma voltagem de aceleração de 20 kV, feixe de 5 μ m, e pressão da câmara de 40Pa. As amostras são analisadas a uma distância de ~ 10 mm do detetor de raios – X.

Os dados EDS adquiridos através de análise pontual quer de mapeamento de distribuição elementar foram processadas com o *Software Esprit 1.9*.

3.6. Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente associado a sistema de ablação por laser (LA – ICP – MS).

A espectrometria de massa por plasma acoplada com ablação a laser (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ou LA-ICP-MS) foi uma das técnicas utilizadas na caracterização dos diferentes grãos. A técnica LA - ICP-MS permite a realização de análises elementares e isotópicas diretamente nas amostras sólidas e em micro-áreas pré-selecionadas.

A Ablação por Laser (LA) promove a remoção do material irradiado, que através de um fluxo de gás (Durrant, 1999), é transportado e analisado por ICP – MS, as partículas resultantes da ablação são transportadas para uma fonte secundária para a ionização e, são estes iões, que irão ser colocados no espectrómetro de massa para análise elementar.

A análise por ICP-MS permite a deteção de concentrações até partes por milhão permitindo analisar elementos maiores e em traço.

Um elemento é considerado maior quando apresenta concentrações superiores a 1 wt% e corresponde a um constituinte essencial da fase mineral. Por outro lado, os elementos traço são elementos que irão substituir alguns átomos dos elementos maiores na rede cristalina e apresentam-se em concentrações inferiores a 0,1 wt%. Estes elementos são considerados acessórios e são utilizados como indicadores dos processos petrogenéticos. No caso das rochas magmáticas, a assinatura dos elementos traço fornecem informações referentes à composição da fonte magmática e da natureza dos processos de fusão e evolução. No caso das rochas sedimentares, os elementos traço são bons indicadores das condições paleoambientais (e.g. Eh, pH, T) prevalecentes durante a sedimentação e/ou diagénese.

As análises realizadas no LA - ICP - MS foram realizadas com recurso a um espectrómetro de massa de plasma *Agilent technologies 8800 Triple Quad* e acoplado a um sistema de *Laser Ablation LSX- 213 G2+*. Os parâmetros de análise utilizados foram uma análise pontual de 50 micras, a frequência pontual do laser de 10 Hz, a contagem de explosão de 400 e com atraso do obturador de 10s.

Os limites de deteção das análises realizadas encontram-se discriminados no Anexo VI.

4. Resultados

4.1. Análise Granulométrica

As amostras selecionadas para este trabalho apresentam uma granulometria entre a areia, a areia cascalhenta e a areia lodosa ligeiramente cascalhenta sendo estes sedimentos bem calibrados a moderadamente calibrados (Figura. 4.1.)

As amostras MP3 apresentam sedimentos que variam entre as areias lodosas ligeiramente cascalhentas e as areias ligeiramente cascalhentas enquanto as amostras MP5 são constituídas por areias ligeiramente cascalhentas e areias cascalhentas (Classificação de Folk, 1974).

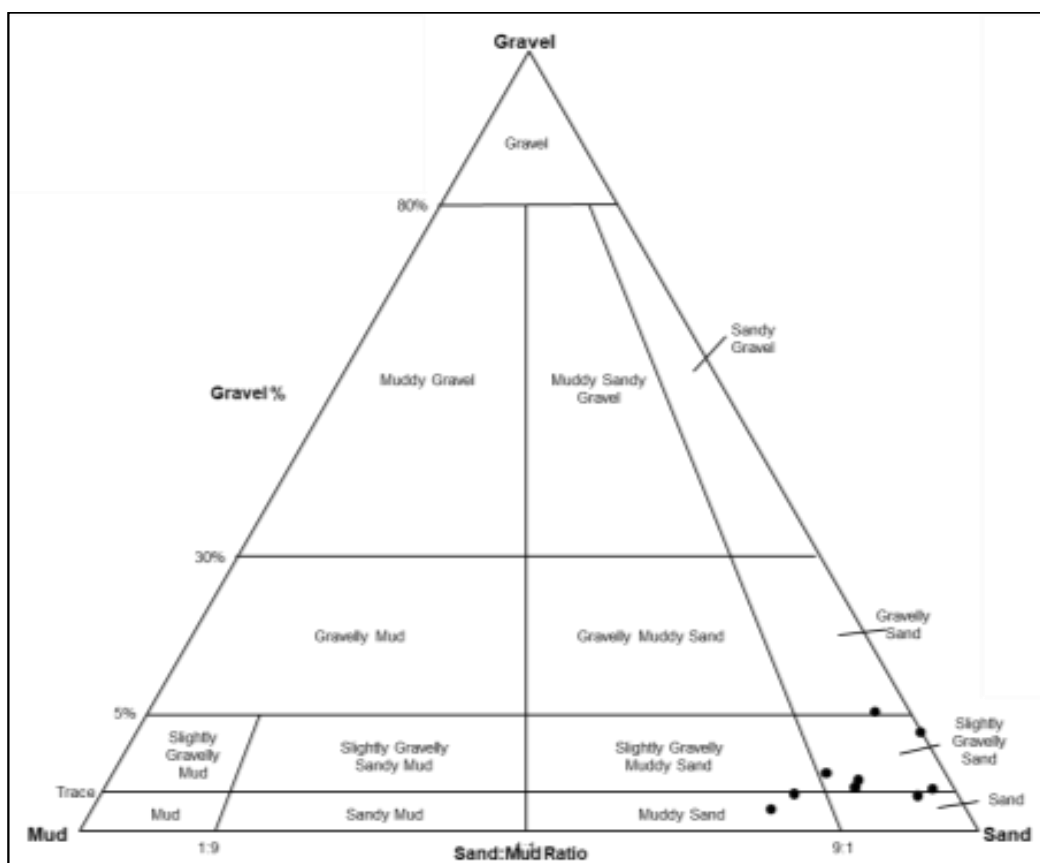


Figura 4.1. Amostras em estudo representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lama (Folk, 1954).

A grande parte das amostras recolhidas pertence ao grupo da areia fina sendo que existe alguma dispersão de classes dimensionais desde o cascalho até a areia muito fina. Os sedimentos são fracamente calibrados até moderadamente bem calibrados com alguma concentração das amostras fracamente calibradas (Figura. 4.2 - A). Quanto à dispersão, as amostras apresentam alguma dispersão, desde muito negativa a muito positiva (Figura. 4.2 - B).

A composição mineralógica das amostras recolhidas no decorrer da Campanha MINEPLAT 4 é dominada por quartzo, calcite e/ou calcite magnesiana e com menores

quantidades de aragonite, moscovite, clorite, ankerite, dolomite, titanite, feldspato potássico, andaluzite, anfíbolas, turmalinas e ilmeneo-rútilo (Pacheco *et.al*, 2020).

Uma síntese dos resultados da análise granulométrica para a totalidade das amostras encontra-se no Anexo I.

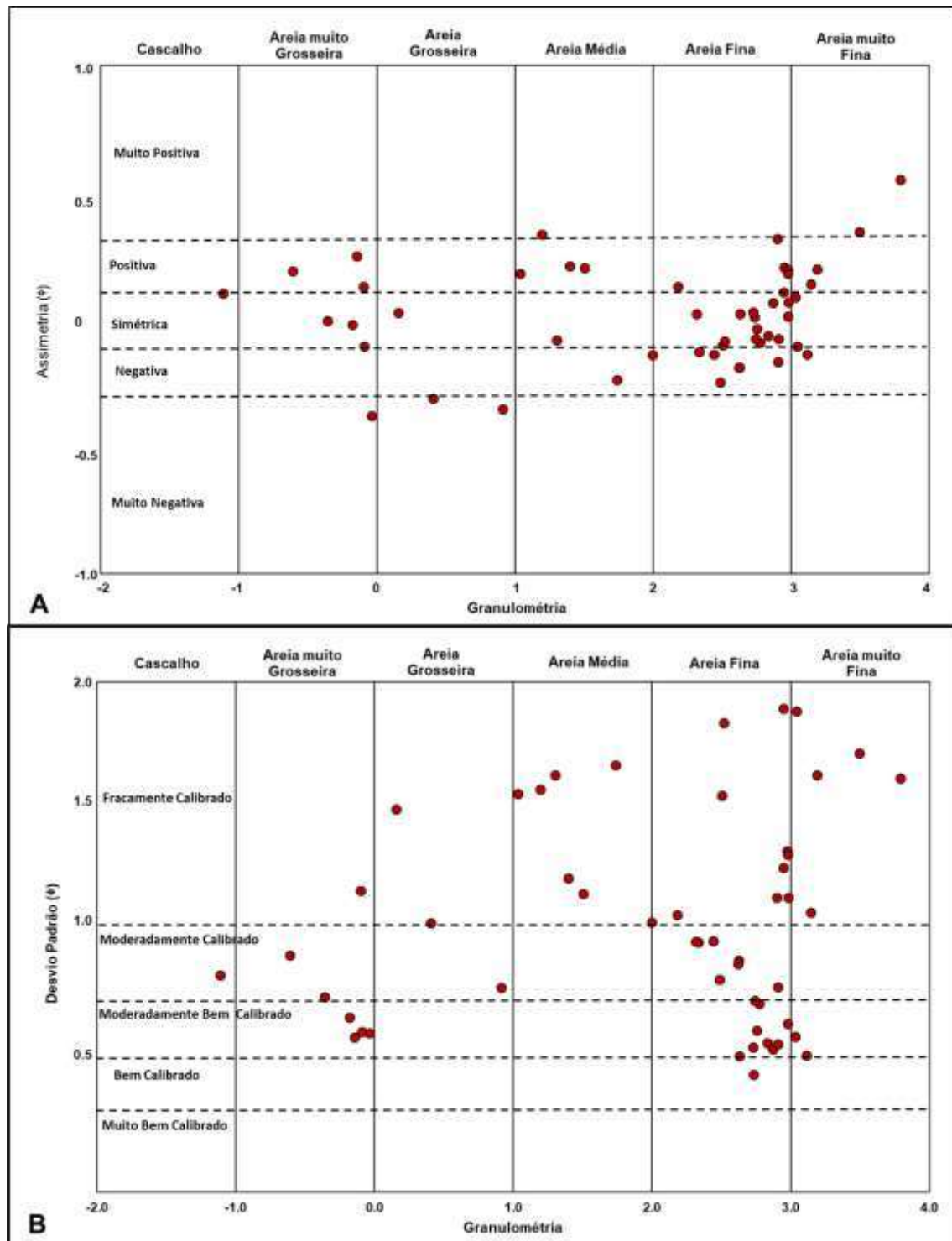


Figura 4.2. Representação dos resultados da análise granulométrica para a totalidade das amostras estudadas. (A) Granulometria vs. Assimetria; (B) Granulometria vs. Calibração.

4.2. Mineralogia e Química Mineral

4.2.1. Glauconites

Numa fase inicial, os grãos foram observados à lupa tendo sido observado grãos mamilados e esferoidais. No entanto, com recurso ao SEM-EDS, foi possível observar, também, grãos compósitos.

Os grãos esferoidais ou ovalóides (Figura.4.3 - A) apresentam uma forma mais arredondada e polida, uma cor entre o verde-escuro e o preto e podem ser observados como grãos individuais ou agregados num grão mamilado (Triplehorn, 1966). Este tipo de grão provavelmente resulta da remobilização e da abrasão de partículas preexistentes e não representa, necessariamente, a sua forma original (Freitas *et al.*, 1993). Os grãos esferoidais são grãos de glauconite mais observados e correspondem as amostras A1, C5 e C10.

Os grãos mamilados são grãos que apresentam formas irregulares com pequenos agregados e fraturas (Figura 4.3 - B). A forma destes grãos podem resultar da agregação de diferentes grãos de menor dimensão. Este tipo de grãos aparente manter a morfologia original e são mais frágeis (Triplehorn, 1966; Freitas *et. al*, 1993).

Os grãos compósitos são, por norma, de maior dimensão e são agregados de diferentes minerais numa matriz glauconítica, sendo que a cor que varia entre o verde-claro e o preto (Figura 4.3 – C) (Triplehorn, 1966; Freitas *et. al*, 1993). Estes grãos podem ser constituídos por grãos ovalóides e lobados e por moldes de foraminíferos. A matriz apresenta uma cor mais clara que os grãos nela presente, o que sugere que pode haver diferentes gerações de minerais nela presente (Freitas *et. al*, 1993). As amostras B1, B4, C3, C7, C8, C9, C11 e E6 aparentavam ser grãos esferoidais, mas após serem analisadas no SEM-EDS, verificou-se que correspondiam a grãos compósitos.

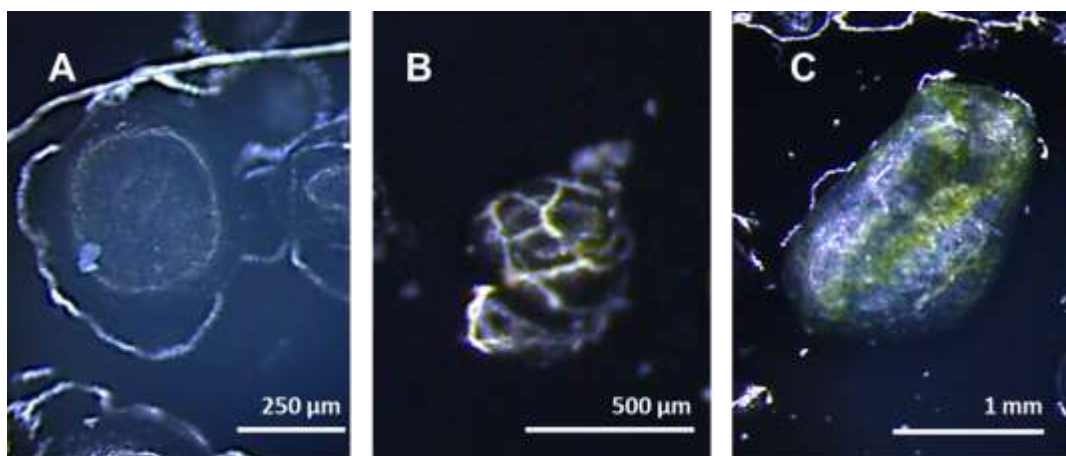


Figura 4.3. Morfologia dos grãos de glauconite observados à Lupa. A) Grão Esferoidal ou Ovalóide ; B) Grão Mamilado ; C) Grão Compósito.

4.2.1.1. Identificação Mineral (Espectroscopia Raman)

Segundo a literatura estudada, espectros correspondentes às Glauconites apresentam, normalmente, picos em 180, 270, 380, 450, 544 e 700 cm^{-1} . No entanto, existe uma grande variedade de espectros que podem caracterizar as diferentes glauconites (Coccatto *et al*, 2016).

Foram identificados 14 espectros de Glauconites e a Figura.4.4 - A corresponde a um espectro da Glauconite obtido. Neste espectro, podemos observar que os picos se encontram em 171, 259, 378, 541 e 691 cm^{-1} , valores semelhantes aos da literatura. O conjunto completo de espectros RAMAN encontra-se no Anexo II (Figura II.1 a II.8).

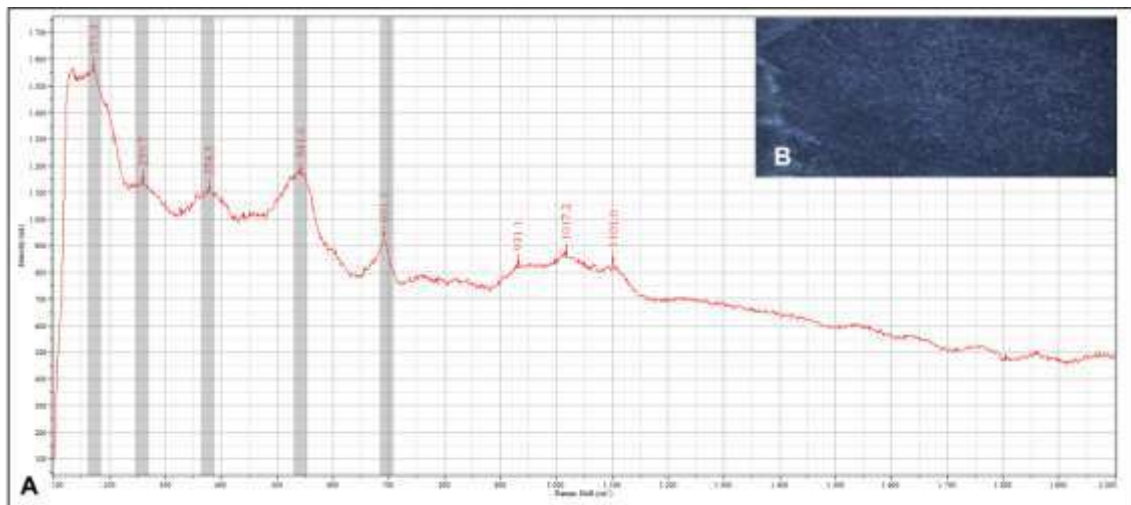
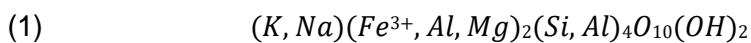


Figura 4.4. Resultados da Espectroscopia Raman. A) Espectro correspondente à Glauconite com os picos deste mineral assinalados; B) Local onde foi realizada a análise deste mineral.

4.2.1.2. Elementos Maiores (SEM-EDS)

A fórmula química das Glauconites encontra-se descrita em (1), tendo como catiões: Mg^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ .



Nas glauconites observam-se picos no espectro EDS para os seguintes elementos: Si, Al, Mg, Fe e K (Figura 4.5. - C). Nos casos em que as glauconites ocorrem associadas a outros minerais, foram realizados mapas de distribuição elementar, que se encontram no Anexo V.

A análise das glauconites no SEM-EDS permitiu confirmar os resultados obtidos na Espectroscopia Raman. Verifica-se uma variabilidade composicional significativa, em que as concentrações de SiO_2 variam entre 31 – 46 wt%, de Al_2O_3 entre 5 – 31 wt%, de MgO entre 5 – 22 wt%, de Fe_2O_3 entre 2 – 37 wt% e de K_2O entre 0 – 11 wt%.

Os dados obtidos para os elementos maiores analisados no SEM-EDS encontram-se descritos na Tabela III.1 do Anexo III.

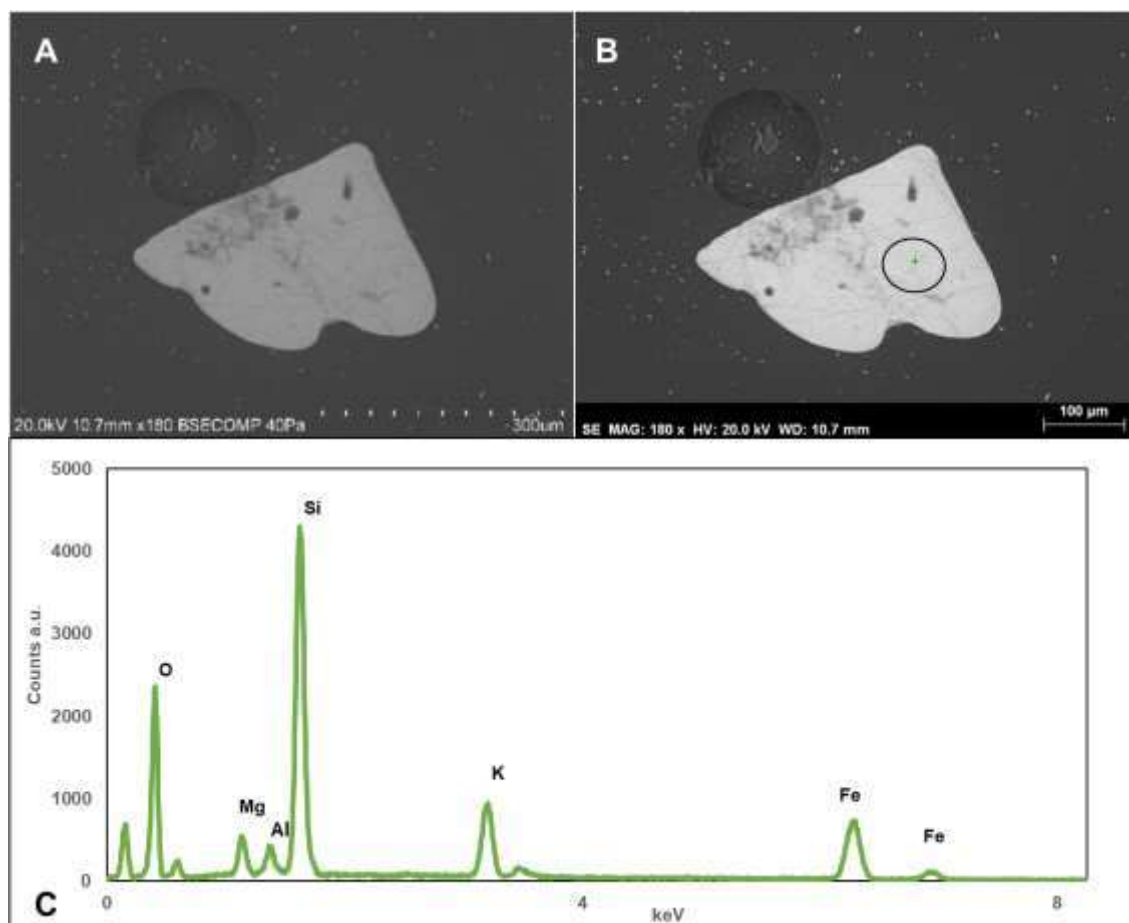


Figura 4.5. A - B) Imagem SE de um grão de glauconite; C) Espectro EDS do ponto marcado em B).

Na Figura 4.6. encontra-se representada a variedade composicional dos grãos de glauconite no diagrama triangular Al_2O_3 - $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$. Neste diagrama, consideraram-se três grupos de glauconites: i) glauconites enriquecidas em Al_2O_3 ; ii) glauconites empobrecidas em $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$; iii) glauconites empobrecidas em Al_2O_3 , sendo que estas apresentam-se com baixos valores em $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$.

4.2.1.3. Elementos maiores (LA – ICP – MS)

Todas as amostras analisadas foram comparadas a valores de controlo de qualidade que permitiu verificar que os valores se encontravam dentro desse controlo com exceção dos valores de Gálio, de Platina e de Telúrio que apresentam erros superiores ao intervalo considerado.

As análises realizadas foram calibradas a partir dos dados da concentração de ferro, provenientes das análises de EDS, sendo esta a razão pela qual as suas concentrações não irão ser utilizadas neste capítulo.

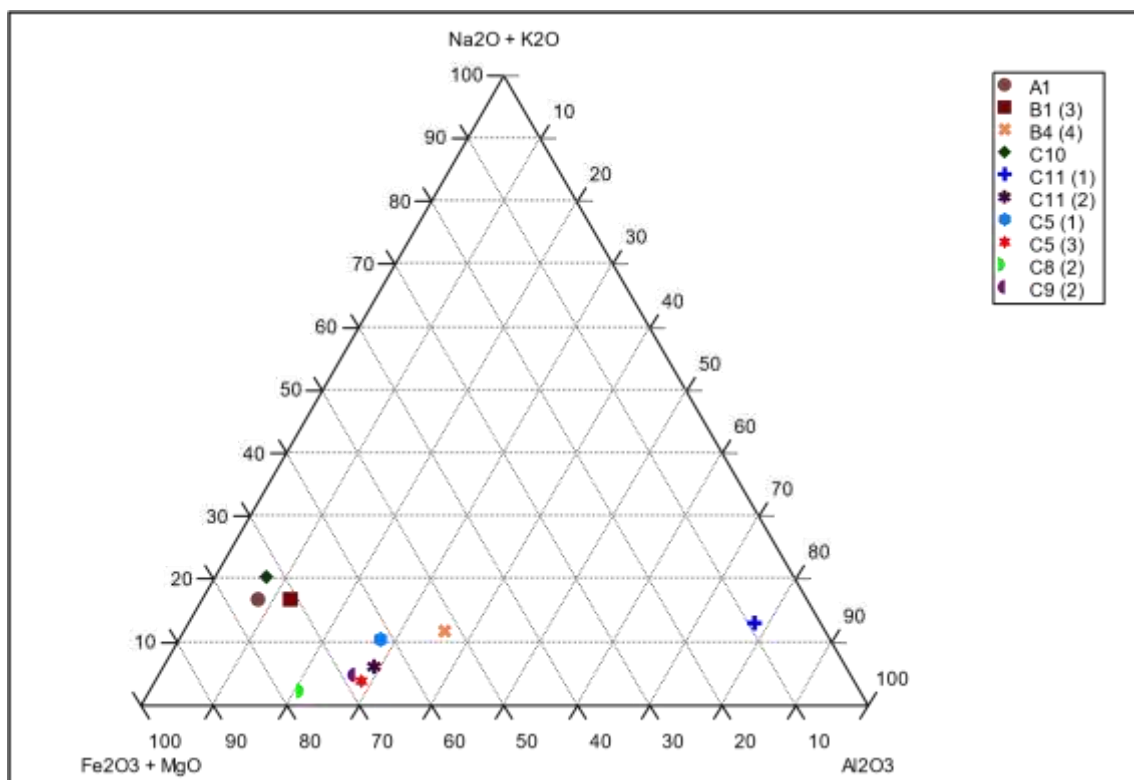


Figura 4.6. Projeção das análises dos grãos de glauconite no diagrama triangular $Al_2O_3 - Na_2O + K_2O - Fe_2O_3 + MgO$.

Na Tabela 3 encontram-se os resultados para o cálculo da matriz de correlação, com base nos elementos maiores obtidos por ICP – MS, de Pearson entre os elementos maiores que constituem as glauconites (a concentração de Na e de Ca foram somadas pois correspondem aos cátions de menor relevância nas posições interestratificadas). É possível observar, nesta tabela, a existência de correlações positivas fortes entre Al – Mg, a Al – Na + Ca e Si – K e correlações negativas fortes entre K – Mg e K – Al.

Tabela 3. Matriz de Correlação de Pearson para os elementos maiores que constituem as Glauconites.

	Mg	Al	Si	K39	Na + Ca
Mg	1,000	0,916	- 0,326	- 0,835	0,562
Al	0,916	1,000	- 0,201	- 0,816	0,809
Si	- 0,326	- 0,201	1,000	0,700	0,033
K	- 0,835	- 0,816	0,700	1,000	- 0,593
Na + Ca	0,562	0,809	0,033	- 0,593	1,000

As expressões gráficas das correlações entre os elementos referidos acima, encontram-se representadas nas seguintes figuras. Na Figura 4.7. encontra-se projetada

a variação de concentração de Mg vs a concentração de Al, onde é possível observar-se uma clara tendência de covariação positiva das duas variáveis. Apesar de não ser muito clara, observa-se uma relação idêntica na Figura 4.8, onde se observa um crescimento da soma de Na + Ca com o aumento da concentração de Al. No entanto, uma observação mais atenta da figura (Figura 4.8. B - C), sugere que existem dois conjuntos de amostras com características químicas distintas, assunto que será posteriormente detalhado.

A variação da concentração de K39 – Si encontra-se graficamente representada nos diagramas de dispersão da Figura.4.9. Nesta figura, é visível a existência de dois conjuntos composicionais distintos que, no seu conjunto, são responsáveis pelo valor do coeficiente de correlação de Pearson, apresentado na Tabela 3, mas que não correspondem a uma variação regular destas duas variáveis. No entanto, a ampliação deste diagrama de dispersão (Figura 4.9 - B), mostra uma tendência para uma relação linear entre as duas variáveis, quando apenas se considera o grupo com valores de concentração de K39 menores (amostras C5 e C8). Por outro lado, no grupo mais enriquecido em K39, não se verifica a tendência de covariação linear (Figura 4.9 - C).

A existência destes dois grupos distintos de amostras é visível, também, nos diagramas de dispersão K39 vs Mg (Figura 4.10.) e K39 vs A (Figura 4.11.).

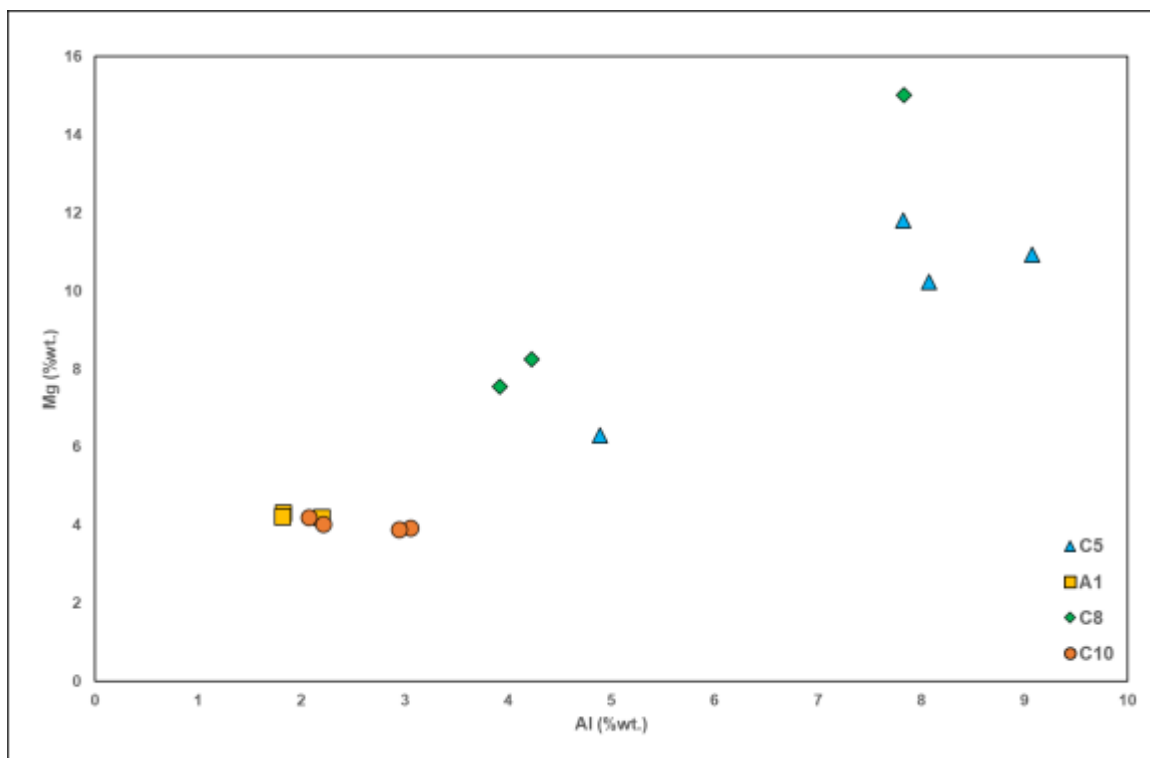


Figura 4.7. Diagrama de dispersão Al vs Mg (wt.%) para os grãos de glauconites analisados.

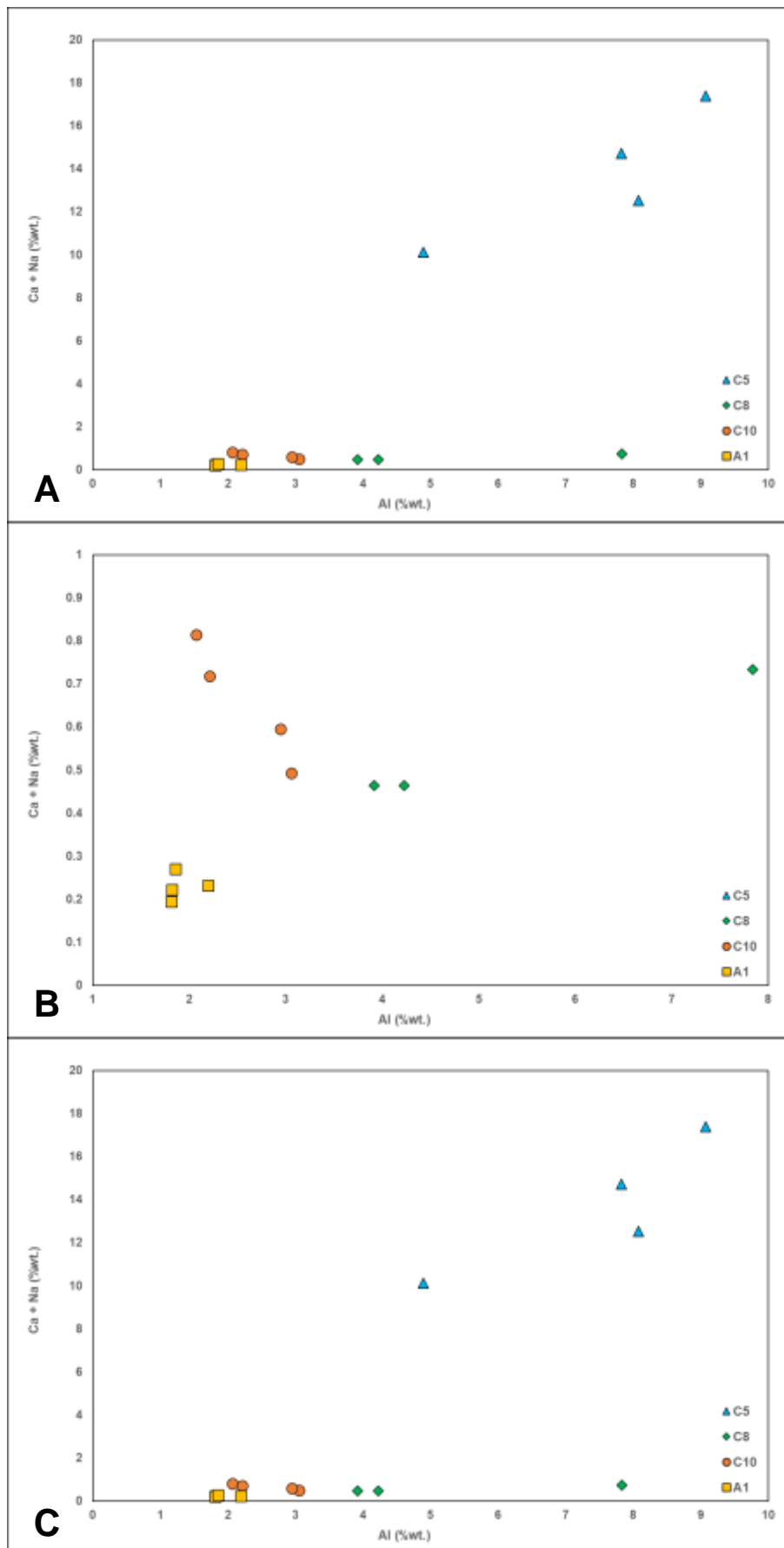


Figura 4.8. A) Diagrama de dispersão Al vs Ca + Na (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão Al vs Ca + Na para os grãos de glauconites.

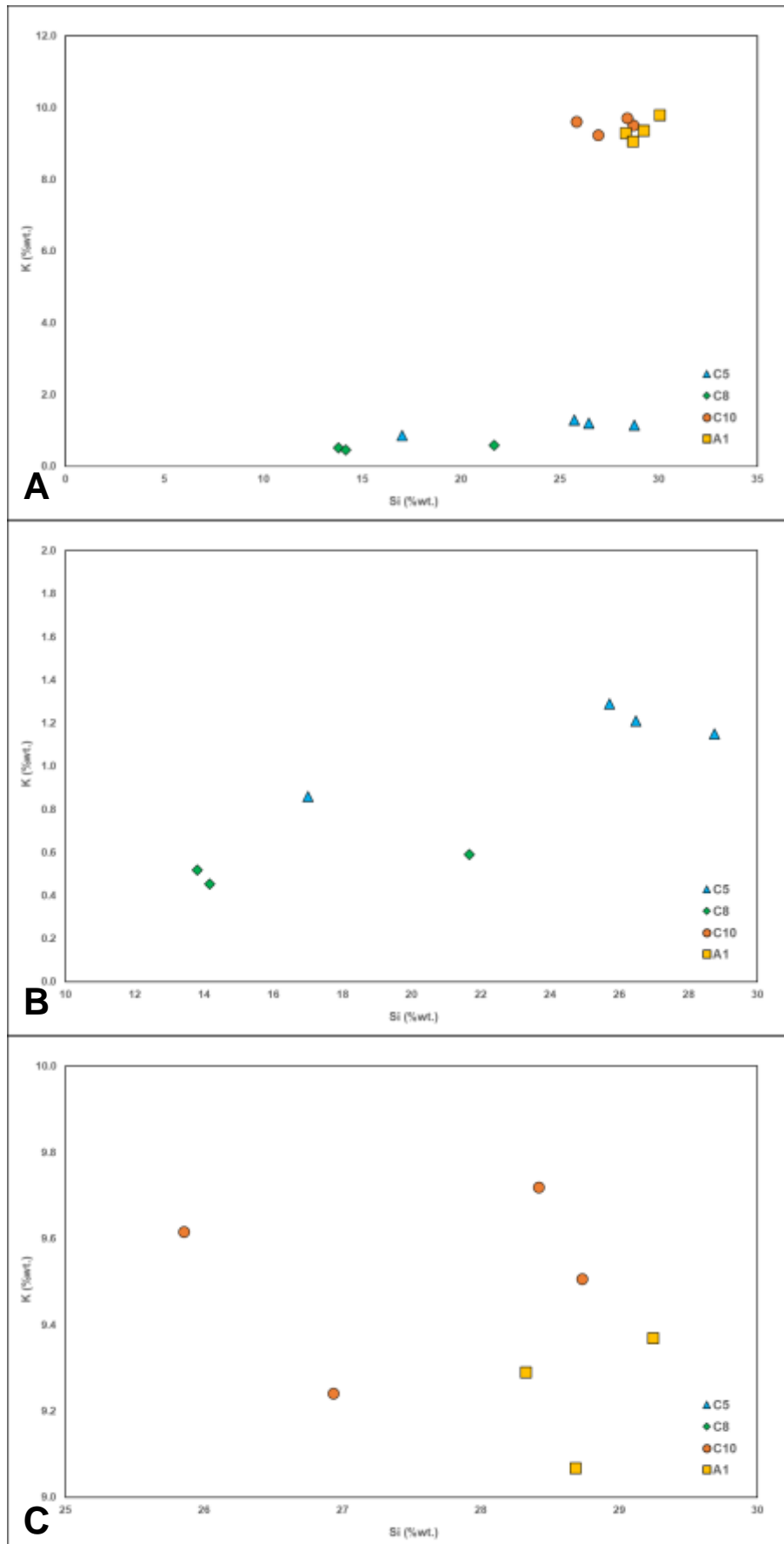


Figura 4.9. A) Diagrama de dispersão K vs Si (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão K vs Si para os grãos de glauconites analisados.

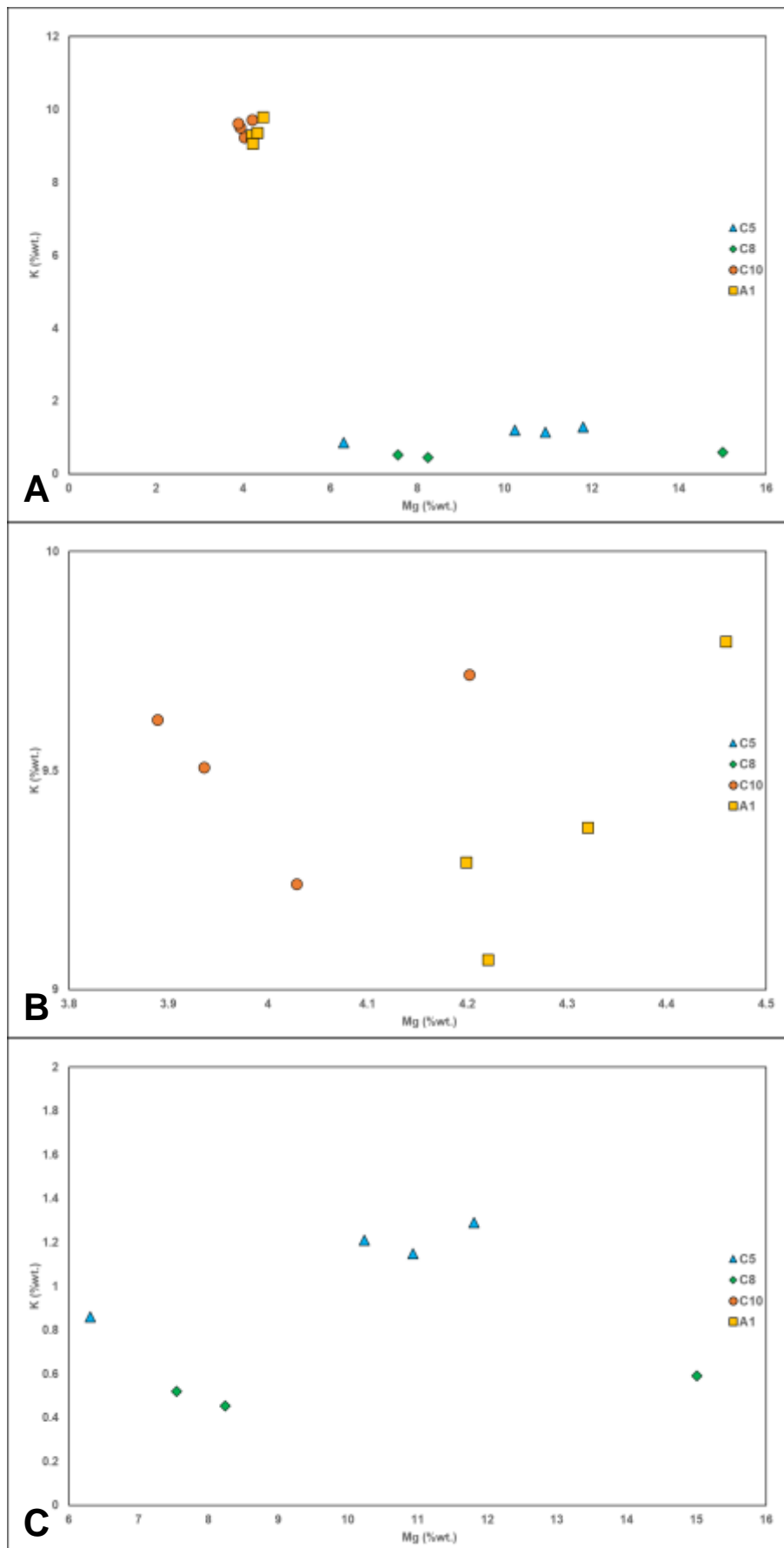


Figura 4.10. A) Diagrama de dispersão K vs Mg (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão K vs Mg para os grãos de glauconites analisados.

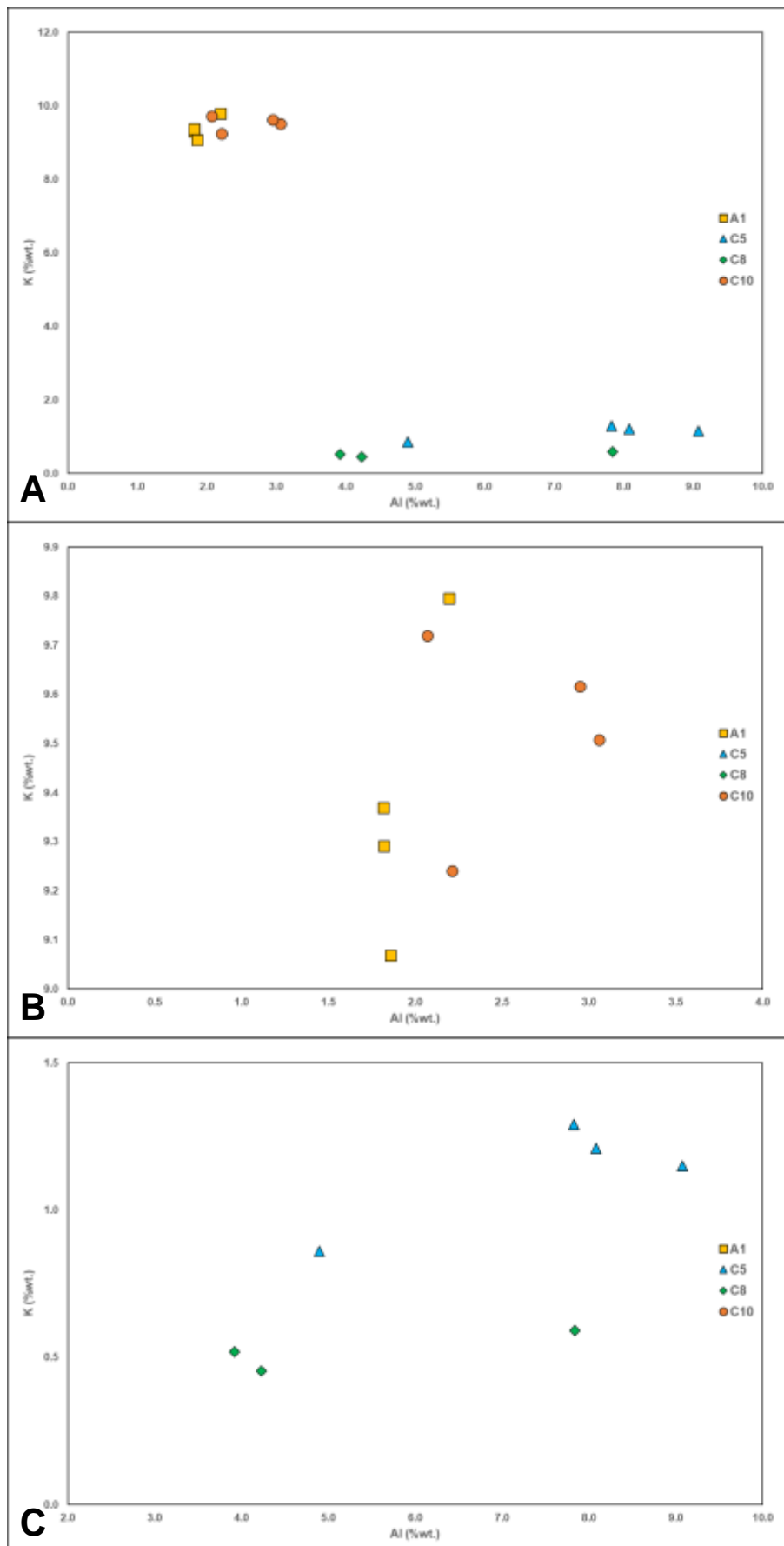


Figura 4.11. A) Diagrama de dispersão K vs Al (wt%) para os grãos de glauconites analisados; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão K vs Al para os grãos de glauconites analisados.

4.2.1.4. Elementos Traço

Os resultados para elementos traço nas glauconites, obtidos por ICP – MS, encontram-se apresentados no Anexo IV. De um modo geral apresentam concentrações significativas e forte variabilidade para os elementos considerados.

Os elementos traço considerados foram o Li, Ti, V, Cr, Co e o Ni. Nas glauconites, o Li varia entre 2 - 343 ppm (valor médio é 61 ppm), o Ti varia entre 13 – 944 ppm (M = 116 ppm), o V varia entre 9 – 476 ppm (M = 193 ppm), o Cr varia entre 2 – 129 ppm (M = 59 ppm), o Co varia entre 6 – 108 ppm (M = 13 ppm) e o Ni varia entre 2 – 314 ppm (M = 24 ppm).

Os resultados obtidos para os elementos traço nas glauconites encontram-se descritos na Tabela 2 do Anexo II e projetados na Figura 4.12.

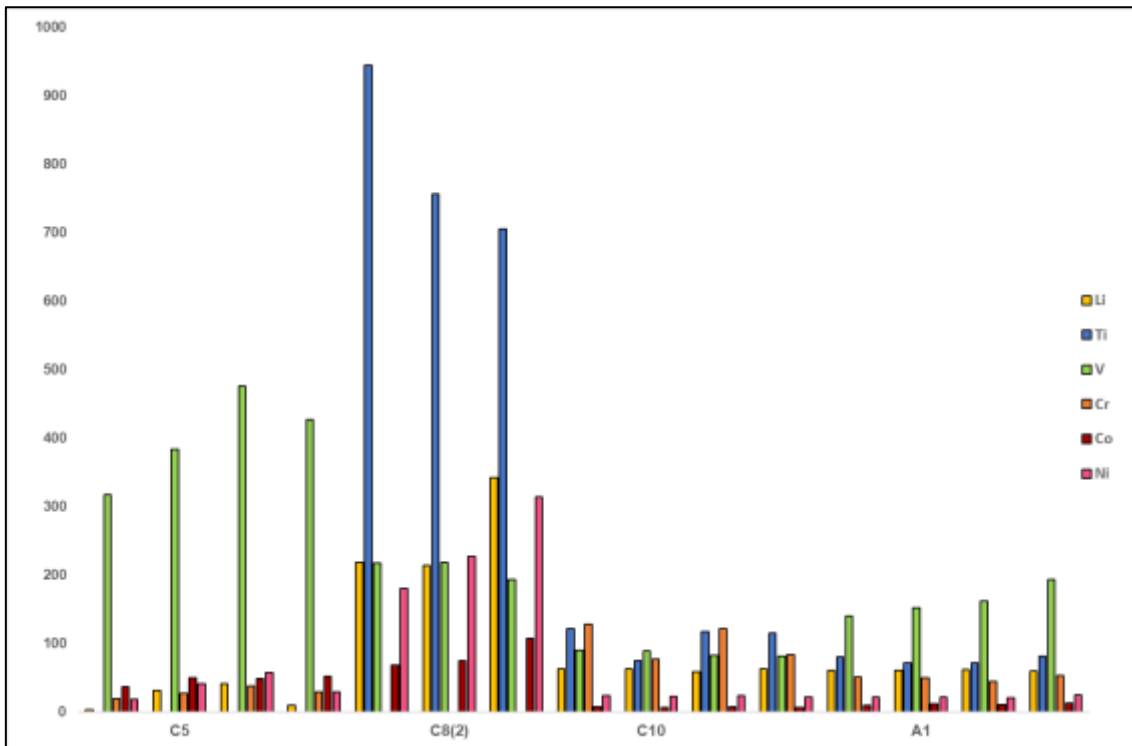


Figura 4.12. Projeção de dados de elementos em traço , expressos em ppm, para as glauconites.

No dendrograma da Figura 4.13, é visível que a distribuição dos elementos traço selecionados encontra-se a uma distância menor da concentração de titânio nos grãos analisados, e que, por sua vez, se encontra agrupado ao potássio no nível hierárquico seguinte.

Para os elementos que apresentavam uma menor distância com a variável titânio, foi calculada com uma matriz de correlação de Pearson. Os valores de concentração dos diferentes elementos variam segundo diversas ordens de grandeza (Tabela IV.1 do

Anexo IV) pelo que, antes de se proceder ao cálculo da matriz de correlação dos elementos, procedeu-se a uma transformação de dados. A transformação de dados aplicada, que permitiu reduzir o peso das variáveis com valores muito altos no cálculo das correlações, foi a transformação logarítmica em que cada valor x da matriz de dados foi substituído pelo valor de $\log_{10}(x)$ (Reyment & Savazzi, 1999). A matriz de correlação entre os elementos analisados, com exceção dos elementos das terras raras encontram-se na Tabela 4.

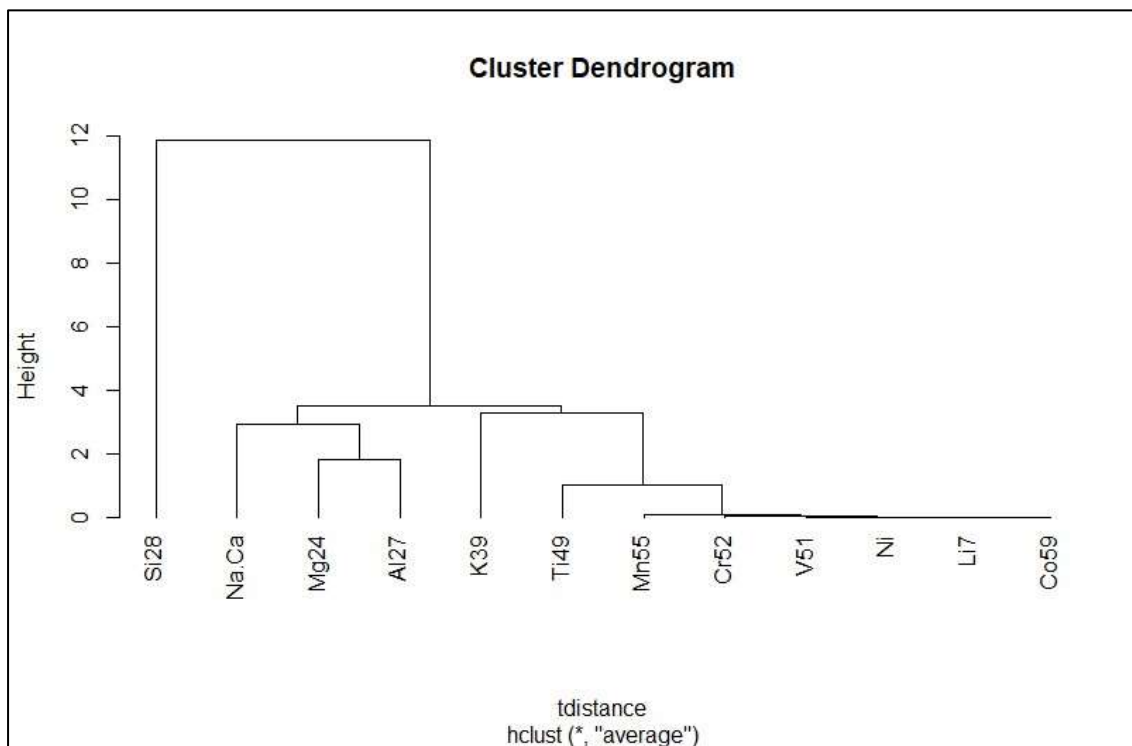


Figura 4.13. Dendrograma para as glauconites

Considerando o ponto de partida, os maiores valores do coeficiente de correlação (Tab.4) foram graficamente inspecionadas as relações existentes entre os diversos elementos. Na Figura 4.14, encontram-se projetados os valores de concentração Cr vs Li em que é clara a existência de uma tendência positiva da correlação entre as duas variáveis. Podemos verificar que, neste caso, existem dois conjuntos distintos de análise: um conjunto caracterizado por baixas concentrações de Cr e Li e outro conjunto com altas concentrações destes elementos. As figuras 4.14 - B e 4.14 - C mostram as ampliações do diagrama total e é evidente que a tendência para uma covariação positiva entre as duas variáveis que se mantêm nos dois grupos distintos de amostras

Tabela 4. Tabela de Coeficientes de Correlação entre os elementos em traço para as Glauconites

	Li	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni ⁶⁰	⁶² Ni	Ga	Ge	Y	Nb	Ta	Th
Li	1													
Ti	-0,421	1												
V	-0,195	0,931	1											
Cr	0,979	-0,290	-0,056	1										
Mn	-0,348	0,934	0,917	-0,211	1									
Co	0,732	0,271	0,492	0,830	0,360	1								
Ni ⁶⁰	0,961	-0,190	0,047	0,989	-0,114	0,878	1							
⁶² Ni	0,958	-0,182	0,057	0,990	-0,114	0,880	0,999	1						
Ga	0,620	0,369	0,530	0,657	0,416	0,880	0,742	0,731	1					
Ge	-0,380	-0,339	-0,513	-0,521	-0,369	-0,703	-0,543	-0,564	-0,450	1				
Y	-0,411	0,794	0,607	-0,320	0,798	0,122	-0,244	-0,253	0,250	-0,007	1			
Nb	-0,464	0,979	0,916	-0,331	0,980	0,244	-0,234	-0,231	0,329	-0,296	0,826	1		
Ta	-0,456	0,989	0,924	-0,319	0,969	0,255	-0,223	-0,218	0,335	-0,328	0,809	0,997	1	
Th	0,491	0,246	0,355	0,559	0,476	0,744	0,606	0,592	0,694	-0,443	0,421	0,323	0,290	1

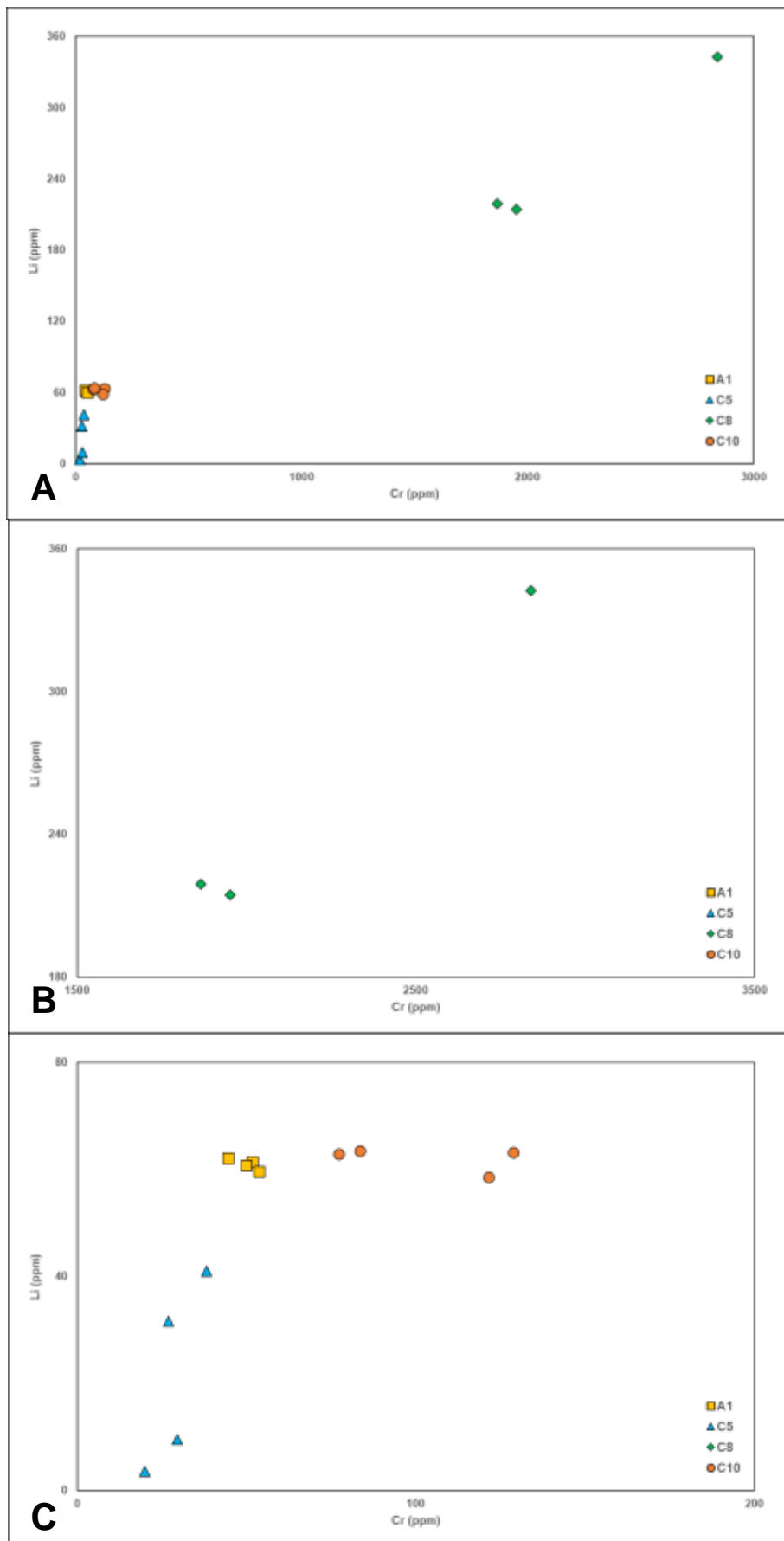


Figura 4.14. A) Diagrama de dispersão de Cr vs Li ; B – C) Ampliação do Diagrama de dispersão Cr vs Li para as glauconites analisadas.

A figura 4.15. representa a projeção da concentração em Cr com a concentração dos isótopos de Ni. Estas variáveis apresentam uma tendência de correlação linear e, como no caso anterior, é visível a existência de dois grupos distintos. O grão C8 apresenta concentrações mais elevadas de ^{60}Ni , ^{62}Ni e de Cr quando comparado com os restantes grãos.

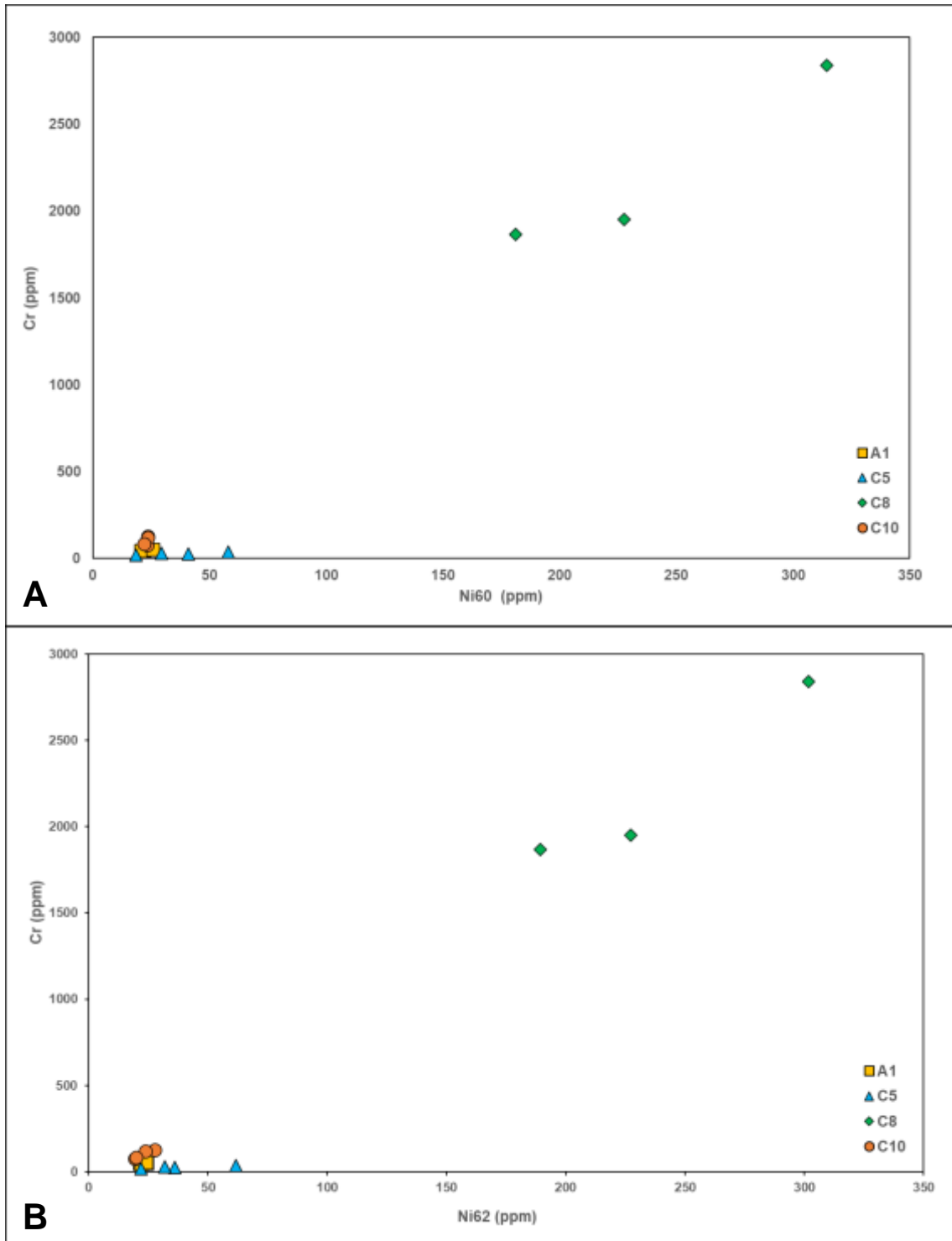


Figura 4.15. A) Diagrama de dispersão para Cr vs ^{60}Ni para os grãos de glauconites estudados; B) Diagrama de dispersão para Cr vs ^{62}Ni para os grãos de glauconites estudados.

4.2.1.5. Elementos Terras Raras

Os Elementos Terras Raras (ETR) referentes às Glauconites encontram-se projetados na Figura 4.16. As amostras do grupo MP3 – 17 – 1 (amarelo) apresentam valores normalizados ao condrito (Taylor & McClennan, 1985) mais elevados em ETR comparativamente às glauconites do grupo MP5 – 013 – 1 (azul).

As glauconites do grupo MP3 – 017 – 1 apresentam um enriquecimento maior em elementos terras-raras leves (ETRL) comparativamente aos elementos terras-raras pesados (ETRP). Aquelas apresentam anomalias quer positivas quer negativas no Eu. O grupo MP3 – 017 – 1 contém os dados para os elementos de terras raras de 4 grãos de glauconites que apresentam concentrações semelhantes de elementos em terras raras.

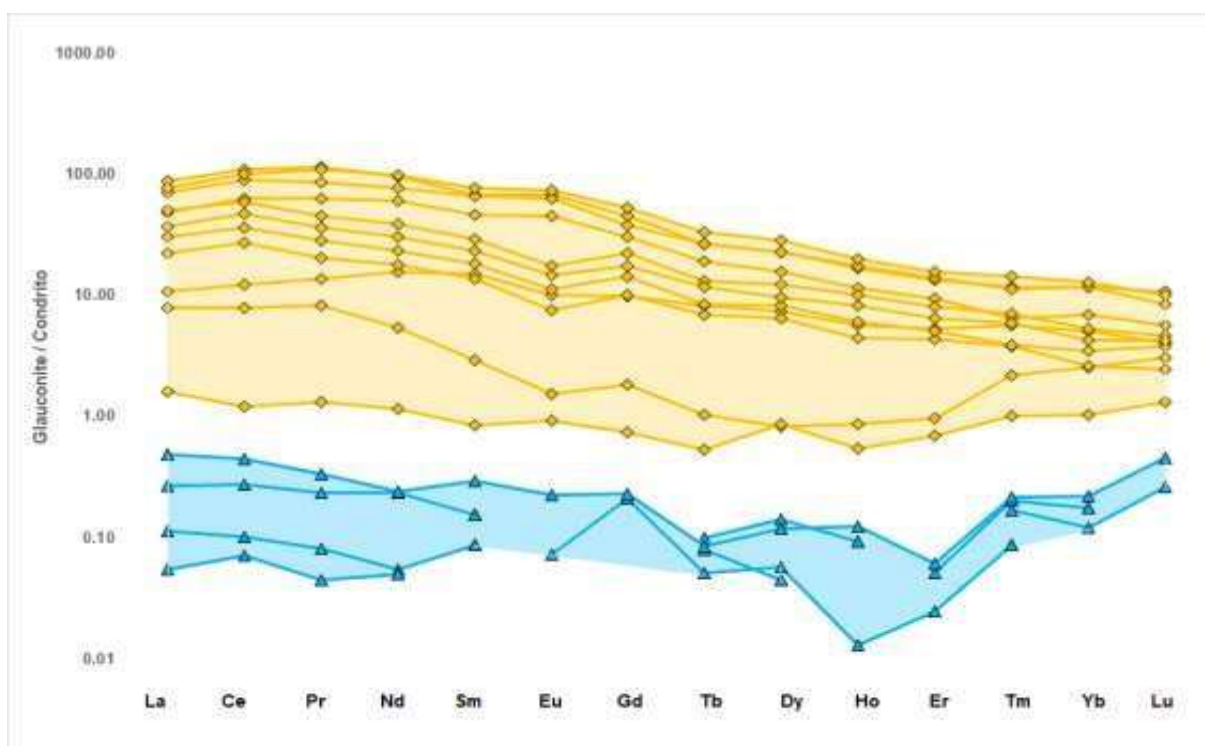


Figura 4.16. Projeção dos elementos em terras raras para as Glauconites normalizados ao condrito (Taylor & McClennan, 1985). Amarelo: MP3-017-1, Azul: MP5-03-1.

A razão La/Lu para este grupo de amostras varia entre 1,08 – 10,80 ($M = 7,91$). A anomalia em Ce para as glauconites encontra-se entre 0,84 – 1,21, o que indica que este elemento não apresenta grande variabilidade. Por outro lado, a anomalia em Eu encontra-se a variar entre 0,13 – 1,83 (Tabela IV.2. – Anexo IV).

A anomalia em Ce foi calculada segundo Wright *et al.* (1978) e a expressão utilizada encontra-se em (2), enquanto a anomalia em Eu foi calculada segundo McLennan (1989), e encontra-se representado em (3).

$$(2) \quad Ce/Ce^* = \log \left[\frac{3Ce_N}{2La_N + Nd_N} \right]$$

$$(3) \quad Eu/Eu^* = \frac{Eu_N}{(Sm_N \times Gd_N)^{0,5}}$$

No diagrama Ce/Ce* vs Eu/Eu* normalizado ao condrito (Taylor & McLennan, 1985) (Figura 4.17. - A) podemos observar a diferenciação destes dois grupos de glauconites. A anomalia em Ce não apresenta grande expressão nestas amostras pois o seu teor neste elemento é próximo de 1. Estas variáveis apresentam uma tendência de correlação linear positiva. Podemos verificar que, neste caso, existem dois grupos de análise: um conjunto caracterizado por concentrações baixas de Eu/Eu* e outro com concentrações mais altas desta elemento.

As figuras 4.17. – B e 4.17. - C mostram ampliações do diagrama total e é evidente que a tendência para uma covariação positiva entre as duas variáveis que se mantêm nos dois grupos distintos de amostras. Neste caso, os valores obtidos para grão A1 apresenta maiores concentrações de Eu quando comparado com as restantes análises.

Na figura 4.18. - A, podemos observar o diagrama Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao condrito. Tal como no diagrama anterior, é possível diferenciar a existência de dois grupos de glauconites com base na razão La/Lu. Os valores obtidos para os grãos C5 e C10 demonstram que estes grãos apresentam La > Lu. A ampliação deste diagrama (Figura 4.18. – B e 4.18. - C), mostra não existe uma tendência de covariação linear em ambos os grupos considerados.

A figura 4.19. corresponde ao diagrama Ce/Ce* vs La/Lu com os dados normalizados ao Post - Archean Australian Shale (PAAS), onde se continua a verificar a existência de dois grupos composicionais, tal com descrito acima. As figuras 4.19. – B e 4.19. – C correspondem às ampliações deste diagrama e observamos que não existe uma covariação linear em ambos os grupos.

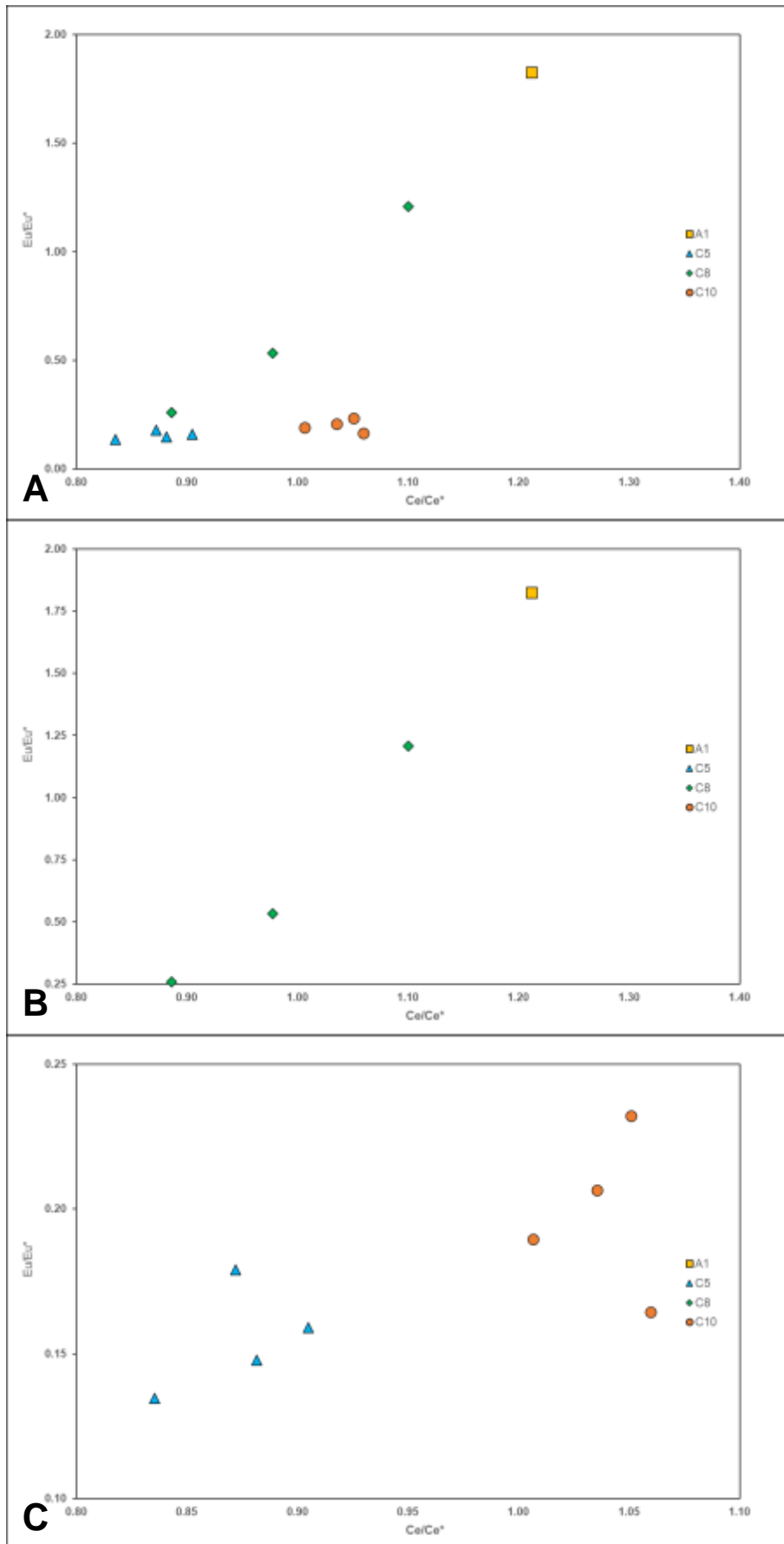


Figura 4.17 . A) Diagrama de Dispersão para Eu/Eu^* vs Ce/Ce^* normalizado ao Condrito; B – C) Ampliação do Diagrama de dispersão para Eu/Eu^* vs Ce/Ce^* .

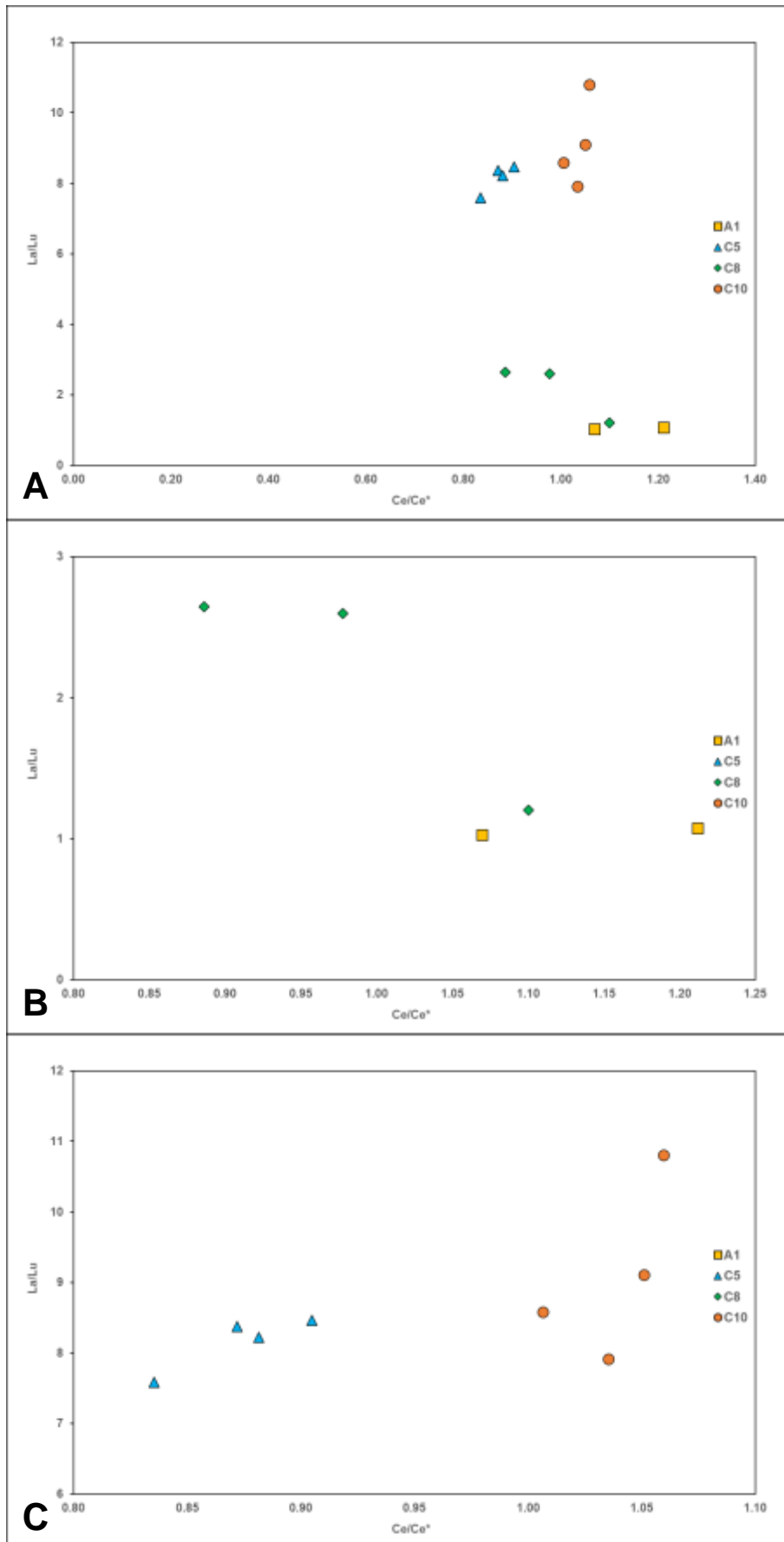


Figura 4.18. A) Diagrama de Dispersão para a Ce/Ce^* vs La/Lu normalizado ao Condrito.; B – C) Ampliação do diagrama de dispersão para a Ce/Ce^* vs La/Lu normalizado ao Condrito.

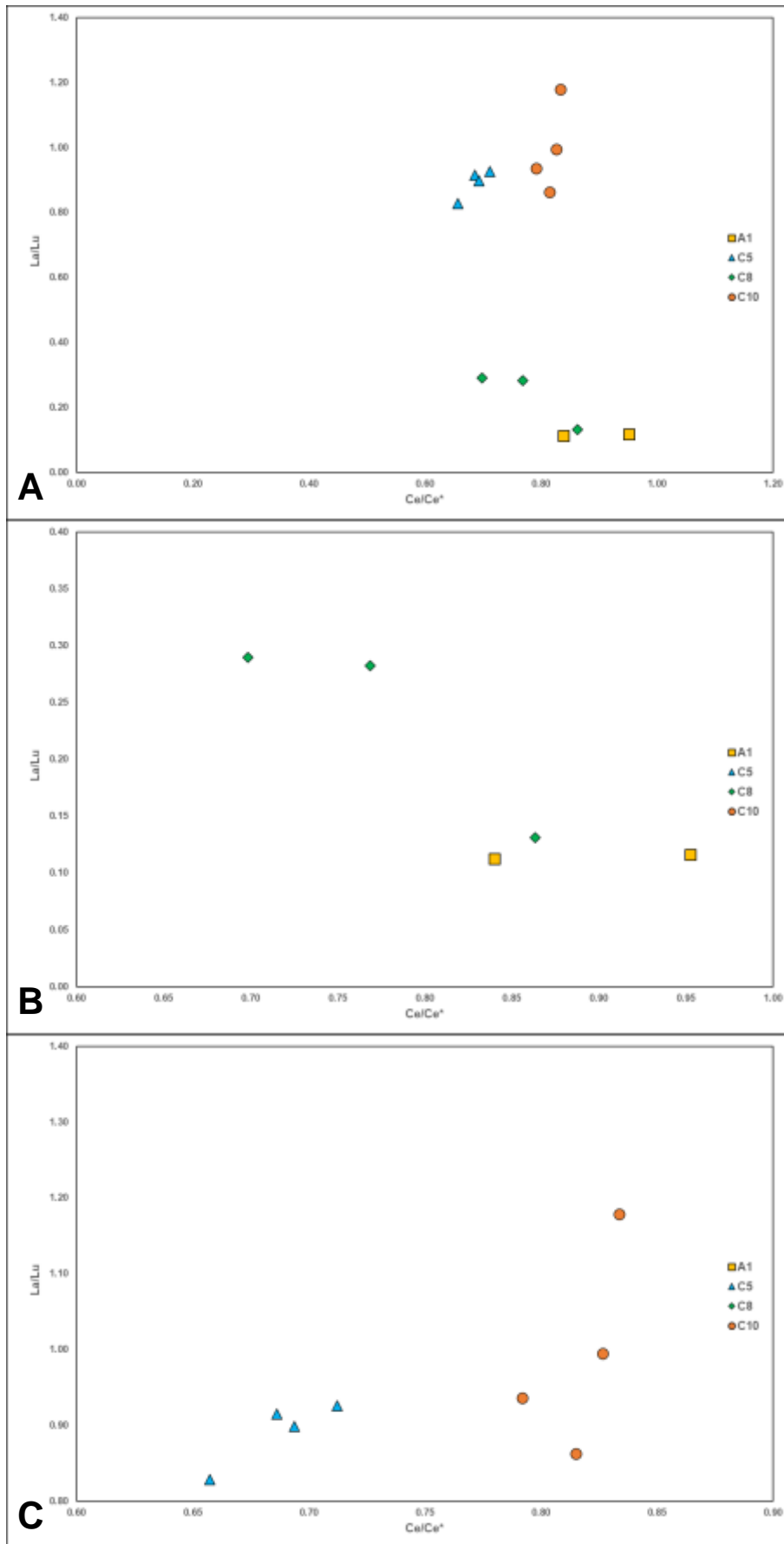


Figura 4.19. A) diagrama Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao PAAS para os grãos de glauconite analisados; B – C) Ampliação do diagrama Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao PAAS.

4.2.2. Outros minerais autigênicos

As amostras C3(2), C7 e E6 são grãos que, numa fase inicial, foram identificados como sendo grãos de glauconites.

Através das análises realizadas verificou-se que existiam discrepâncias entre os valores das análises das glauconites disponíveis na bibliografia, com os valores obtidos para estes grãos. As análises realizadas com recurso ao SEM-EDS e ao ICP-MS mostram que apresentam concentrações de elementos maiores diferentes do esperado. Com base nesta informação, foram comparados com os valores para a Odinite e a Berthierine, que se encontram associados à Glauconite.

O grão C3(2) corresponde a uma grão composto em que a concentração em SiO_2 de 64,0wt.%, o que indica que deverá ser um grão agregado de plagioclase ou piroxena com ulvoespinela.

O grão C7 não poderá ser uma glauconite pois o teor em SiO_2 é bastante baixo em todas os pontos analisados ao longo do grão. Com base na informação analisada, podemos afirmar que é um óxido de ferro e magnésio.

O grão E6 corresponde a uma grão composto, tendo sido possível identificar glauconite, apatite e hematite. Este grão apresenta um teor em Fe_2O_3 de 2,19%wt, em SiO_2 de 56,00wt.% e um teor em Al_2O_3 de 23,9 %wt , sendo que apresenta algumas semelhanças com os dados da Berthierine . No entanto, o teor em Fe é o único valor que não se encontra coincidente. Isto pode dever-se ao facto de existir, no mesmo grão, existir hematite que apresenta concentração em Fe_2O_3 de 87,05 wt.% e de 34,1 %wt, nos locais analisados (Tabela III.4. do Anexo III).

4.2.3. Minerais de Ferro e de Titânio

A abordagem utilizada para os grãos de glauconite foi aplicada aos restantes grãos estudados no presente trabalho. A classificação mineralógica dos diversos grãos, com recurso à lupa binocular, revelou-se difícil devido às suas características óticas, só se conseguindo distinguir os diferentes óxidos através de Espectroscopia Raman, com as análises de EDS. A principal implicação desta dificuldade foi a de enviesar a amostragem das diferentes espécies minerais, tendo sido analisados mais exemplares de ilmenite do que dos outros óxidos, tais como pseudobrookite, titanite, rútilo, ulvoespinela e hematite. Devido ao enviesamento referido acima, optou-se por apresentar os resultados da química mineral das ilmenites num sub-capítulo (4.2.3.1) enquanto os restantes minerais são apresentados em conjunto no sub-capítulo (4.2.3.2), uma vez que algumas das espécies minerais têm um reduzido número de grãos analisados.

Os grãos dos óxidos apresentam uma grande variedade de formas desde grãos subangulosos a grãos arredondadas. A maioria corresponde a grãos monominerálicos, mas, em alguns casos, foram analisados grãos correspondentes a agregados de vários minerais.

As ilmenites apresentam grãos de subarredondados a subangulosos, apresentado uma forma tendencialmente esférica. A morfologia observada para a cromo-espinela é semelhante às ilmenites.

Os grãos de titanite, pseudobrookite, ulvoespinela e de rútilo observados encontram-se associados a grãos multiminerias, que são grãos de maior dimensão e correspondem a agregados de diversos minerais numa matriz glauconítica. Estes tipo de grãos podem ser divididos em grãos multiminerias subarredondados e multiminerias subangulosos. Na tabela 5, podemos observar relação entre a morfologia dos óxidos e a sua espécie mineral.

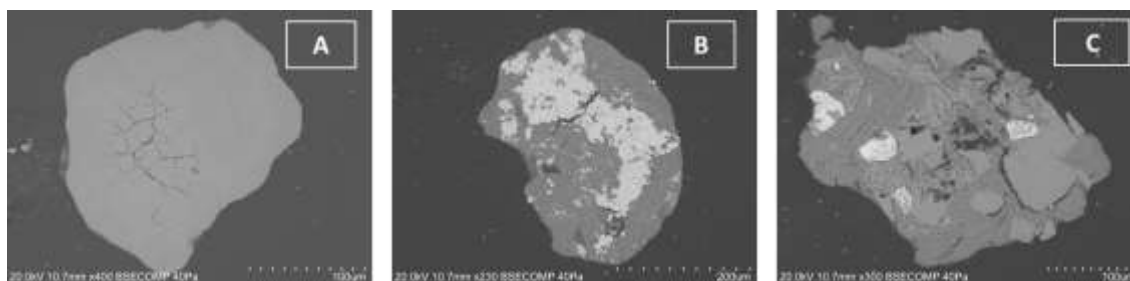


Figura 4.20. Morfologia dos grãos dos óxidos observados no SEM-EDS. A) Grão Esférico; B) Grão multiminerial subarredondado ; C) Grão multiminerial subangular.

Tabela 5. Morfologia dos diferentes óxidos

Mineral		Morfologia	
		Subarredondados	Subangulosos
Ilmenite		B5	A3, A4, B2 , B3
Cromite		A2	-
Hematite		D2, E5	C1
Multiminerias ²	Ilm + Glc	B4	B1,
	Ilm + Tit	E2, E3	-
	Ilm + Rt	-	C6
	Ilm + Ap	-	B6
	Usp + Plg	-	C2, C3
	Ilm + Tit + Hm	E1, E4	-
	Hm + Glc	C5	-
	Psb + Glc	-	C9

² Os minerais associadas a grãos multiminerias são : Ilmenite (Ilm); Glauconite (Glc); Titanite (Tit); Rútilo (Rt); Ulvoespinela (Usp); Pseudobrookite (Psb); Apatite (Ap); Plagioclase (Plg); Hematite (Hm).

4.2.3.1. Ilmenites

4.2.3.1.1. Identificação Mineral (Espectroscopia Raman)

Os espectros correspondentes às ilmenites apresentam, segundo os autores considerados (Andò et. al, 2014), picos em 222, 369 e 680 cm^{-1} .

Foram identificados 10 espectros de ilmenites, representando-se uma a título explicativo (Figura 4.21.). Neste espectro, podemos observar que os picos, bem definidos, se encontram em 227, 373 e 694 cm^{-1} , valores semelhantes aos acima mencionados. O conjunto completo de espectros para os óxidos encontra-se no Anexo II (Figuras II.8 a II.17).

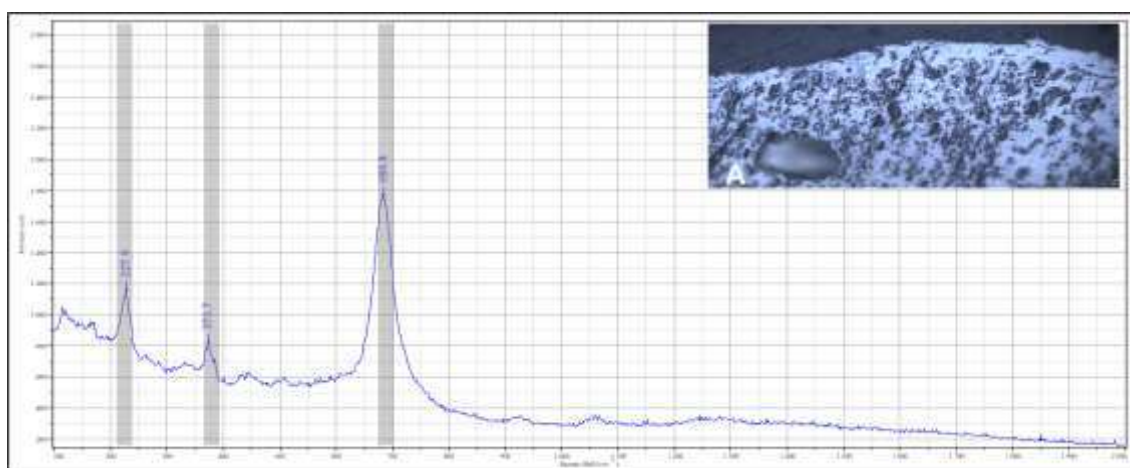


Figura 4.21. Espectro correspondente a Ilmenite com os picos assinalados para este mineral; A) Local onde foi realizada a análise deste mineral.

4.2.3.1.2. Elementos maiores (SEM-EDS)

A fórmula química das Ilmenites encontra-se descrita em (4), tendo como cátions : Fe^{2+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} .



Como expectável, nos espectros obtidos por EDS nos grãos de ilmenite, verificaram-se picos nos seguintes elementos: O, Fe e Ti (Figura 4.22. – C).

Estas análises, representadas na Tabela III.2. do Anexo III, permitiram confirmar os resultados obtidos por Espectroscopia Raman.

O teor em FeO varia entre 32,30 a 49,70 wt.% com valor médio de 42,49 wt.%. O conteúdo em TiO_2 varia entre 46,50 a 66,90 wt.% com valor médio de 58,87 wt.%. O manganês é uma presença ubíqua em todas as análises, variando a concentração de MnO entre 0,80 e 6,70 wt.% com uma média de 2,78 wt.%. Esporadicamente, as análises de ilmenites revelaram a presença de MgO, de Al_2O_3 e de SiO_2 .

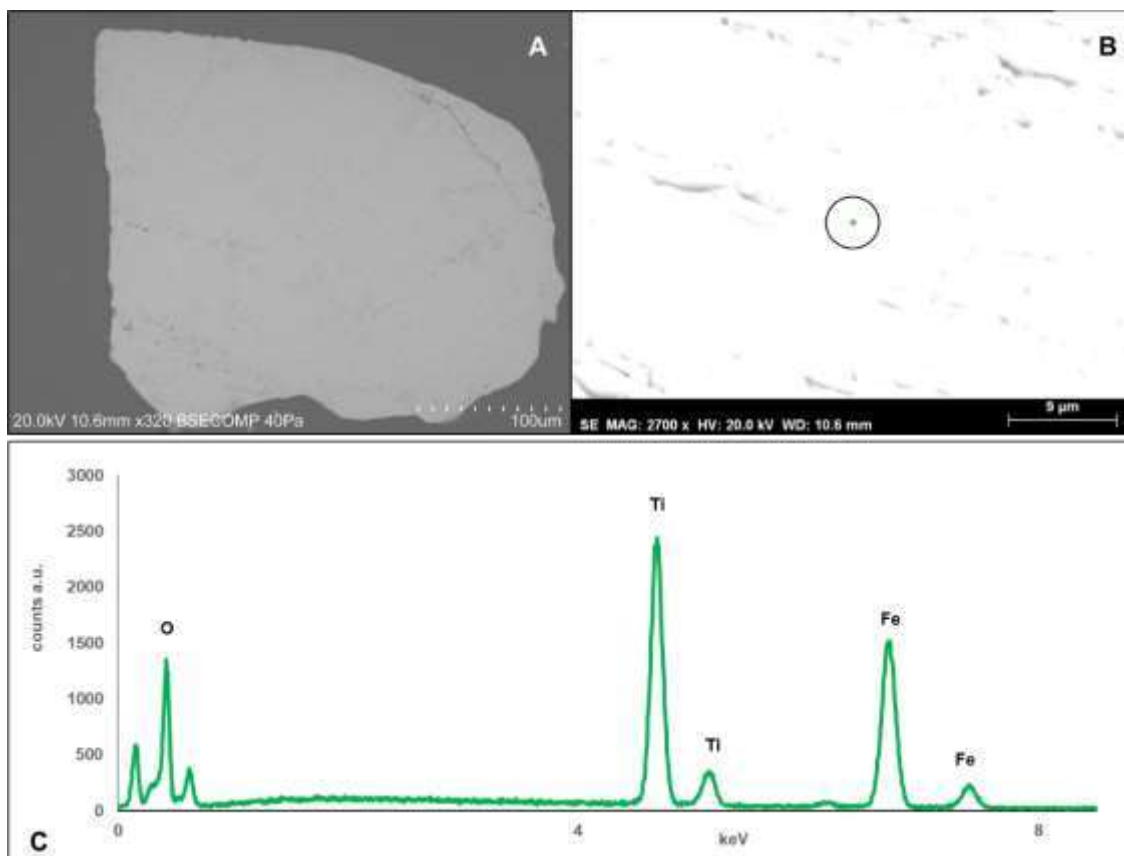


Figura 4.22. A) Imagem SE do grão A3; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise do grão A3; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B.

4.2.3.1.3. Elementos Traço (LA – ICP – MS)

Na caracterização das ilmenites, os elementos traço considerados foram o V, Cr, Co, Ni, Nb e do Mo para além dos ETR, que serão tratados num sub-capítulo à parte. Os resultados obtidos, que revelam uma forte variabilidade, encontram-se na Tabela IV.3. do Anexo IV.

Os valores de V variam entre 80 – 2898 ppm (média = 853 ppm), o Cr varia entre 1 – 657 ppm (média = 174 ppm), o Co varia entre 13 - 94 ppm (média = 31 ppm), o Ni varia entre 8 – 123 ppm (média = 44 ppm), o Nb varia entre 0.1 – 5271 ppm (média = 1144 ppm) e o Mo varia entre 0,1 – 38 ppm (média = 9 ppm).

Como é possível observar na Fig. 4.23., a amostra A4(B) destaca-se pelas concentrações superiores de V, Cr e Nb relativamente às restantes amostras.

Na Figura 4.24. - A, encontram-se projetados os valores de concentração Ti vs V em que é clara a ausência de correlação entre as duas variáveis. Podemos verificar que, neste caso e com muito pouca diferença, existem dois conjuntos de análise: um conjunto caracterizado por baixas concentrações de Ti e um conjunto com valores elevados deste elemento.

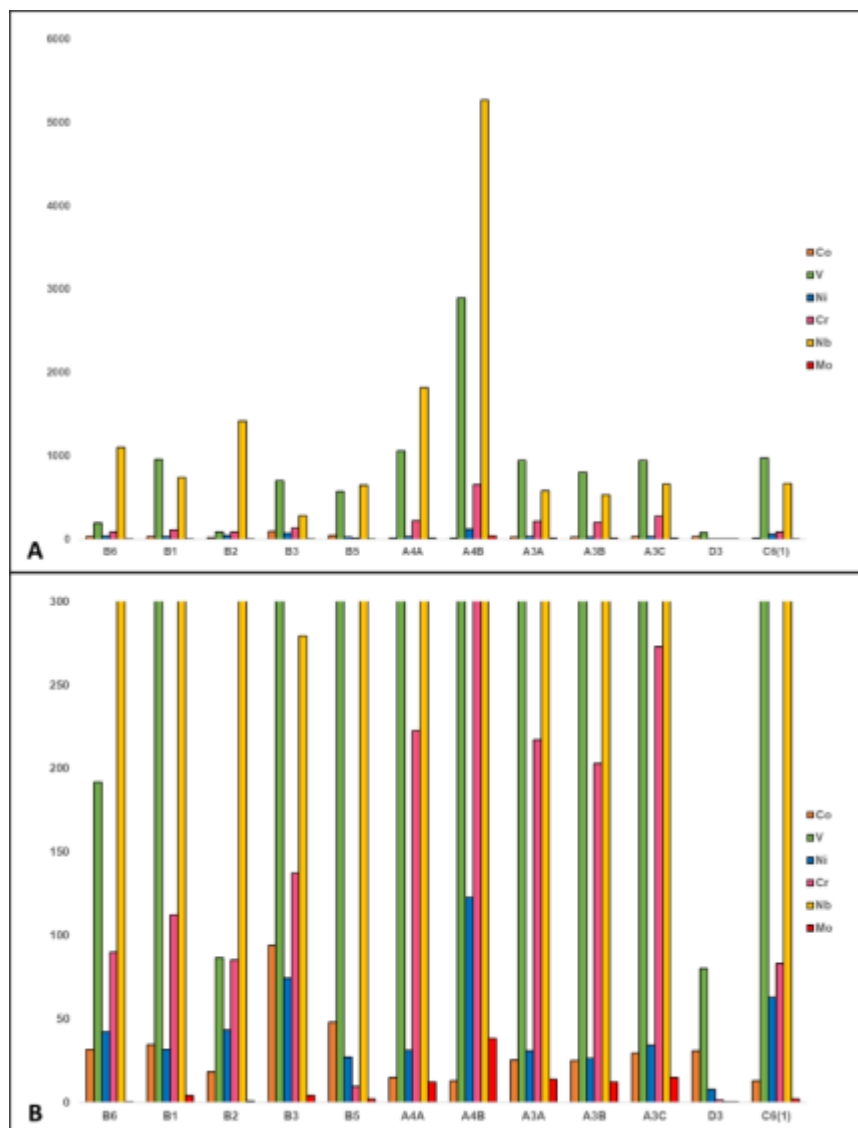


Figura 4.23. A) Dados dos elementos traço (ppm) para as ilmenites; B) Ampliação do diagrama descrito em A).

Duas amostras destacam-se por apresentarem valores de concentrações de V claramente diferentes do restante conjunto. As análises da amostra D3 encontram-se perto da origem, o que indica que este grão apresenta tem uma concentração anormalmente baixa de Ti. No entanto, os valores de elementos maiores do EDS, mostram que, do ponto de vista químico se trata de uma ilmenite. Esta questão será alvo de atenção no capítulo da discussão. Por outro lado, a análise da amostra A4(B) apresentam uma elevada concentração de Ti e V. Este padrão das amostras A4(B) e D3 verifica-se em todas as projeções realizadas.

A figura 4.25. - A apresenta a projeção da concentração em Cr dos grãos analisados *versus* a concentração de Ti. Estas variáveis apresentam uma tendência de correlação linear e, como no caso anterior, é visível a existência de duas amostras com valores distintos da maioria das análises.

A tendência de correlação linear verifica-se para a relação entre Ti vs Ni (Figura 4.25 – B), para a relação Ti vs Nb (Figura 4.25 – C) e para a relação Ti vs Mo (Figura 4.25 – D).

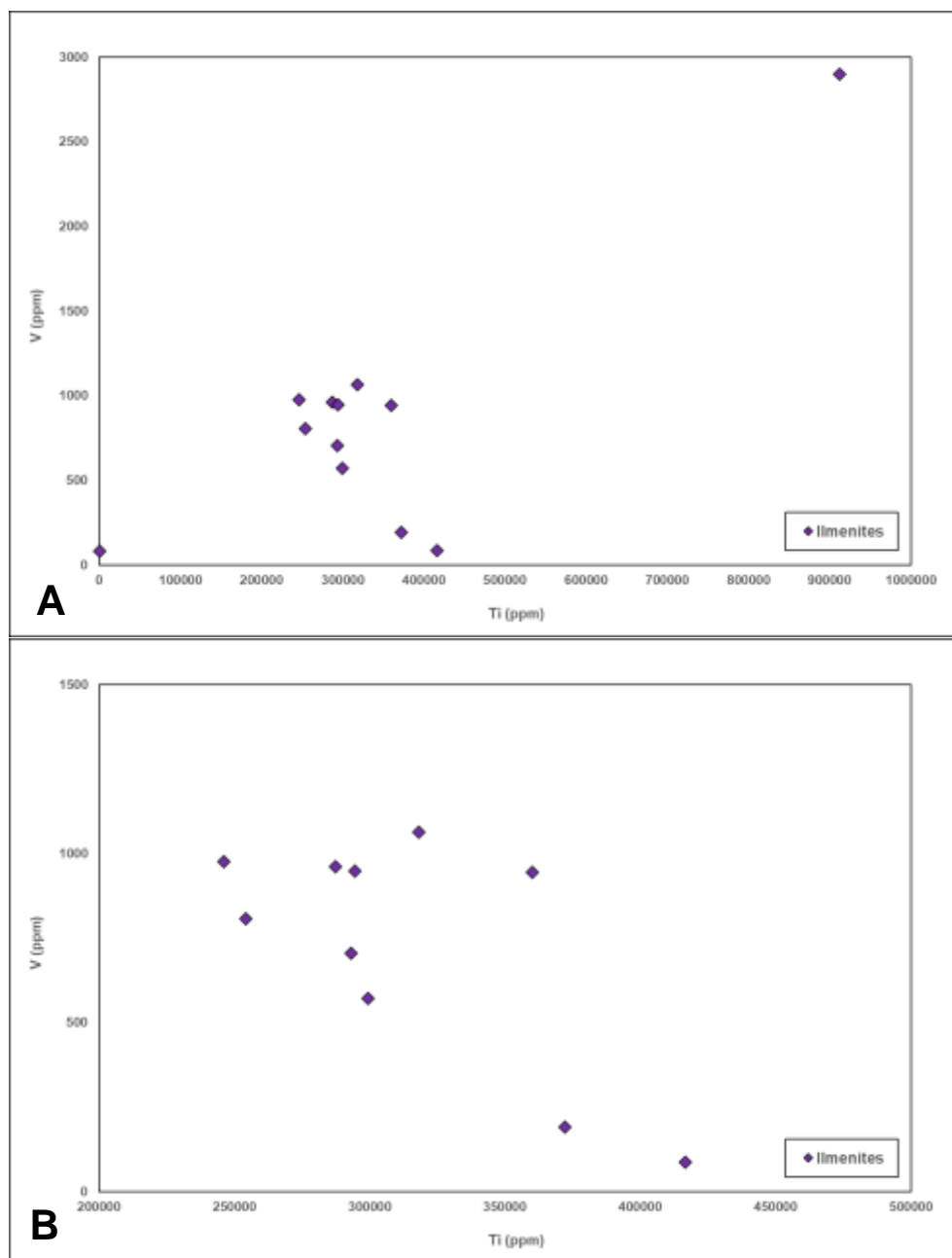


Figura 4.24. A) Diagrama de dispersão de Ti vs V (em ppm); B) Ampliação do diagrama descrito em A).

4.2.3.1.4. Elementos Terras Raras

Os elementos do grupo das Terras-Raras (ETR) apresentam baixas concentrações nos exemplares de ilmenite analisados com valores de Σ ETR variando entre 0 ppm e 36 ppm. Os dados para os elementos em terras raras nas ilmenites encontram-se na Tabela IV.3. do Anexo IV.

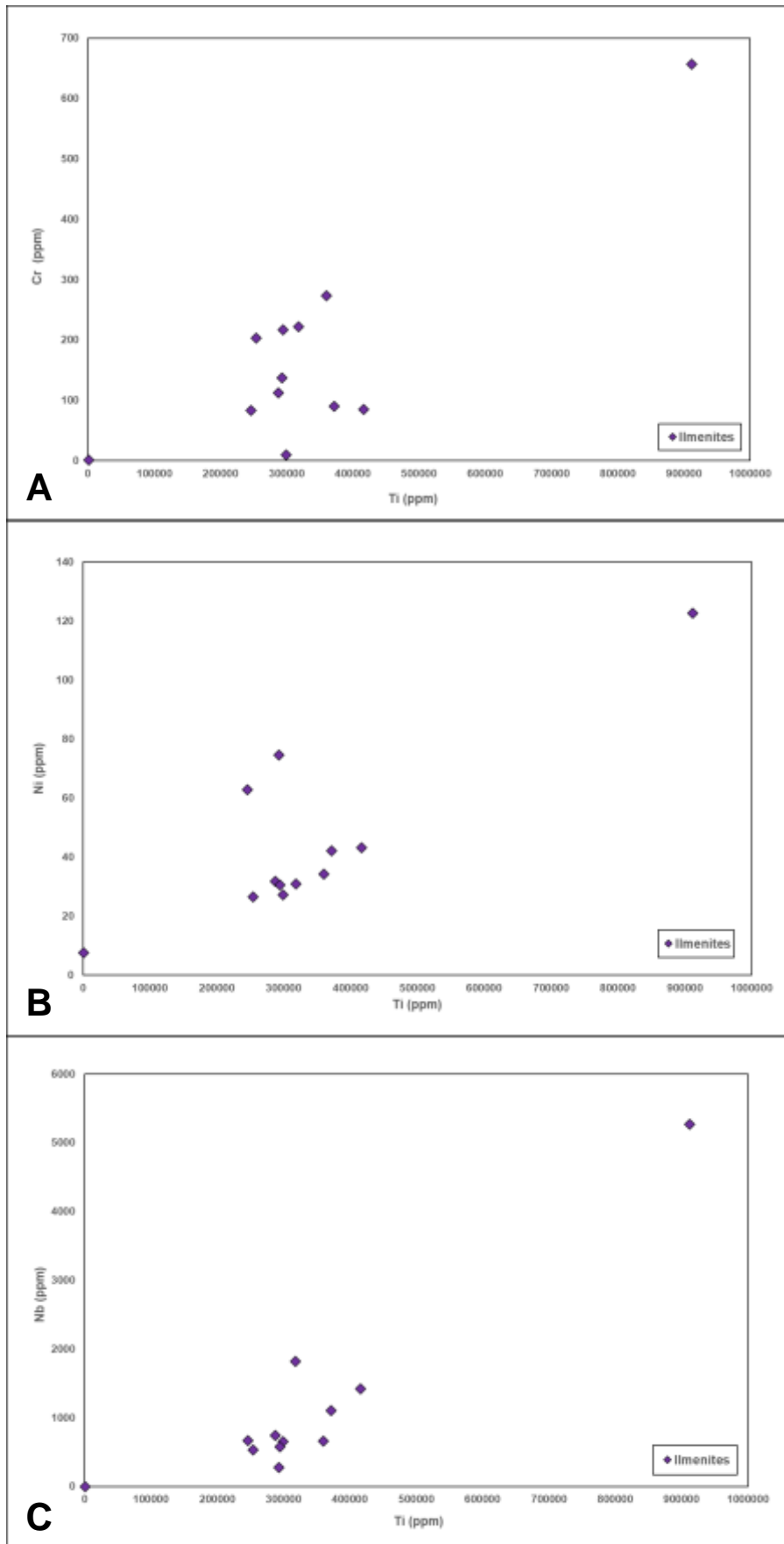


Figura 4.25 A) Diagrama de dispersão Ti vs Cr (ppm) ; B) Diagrama de dispersão Ti vs Ni (ppm) ; C) Diagrama de dispersão Ti vs Nb (ppm).

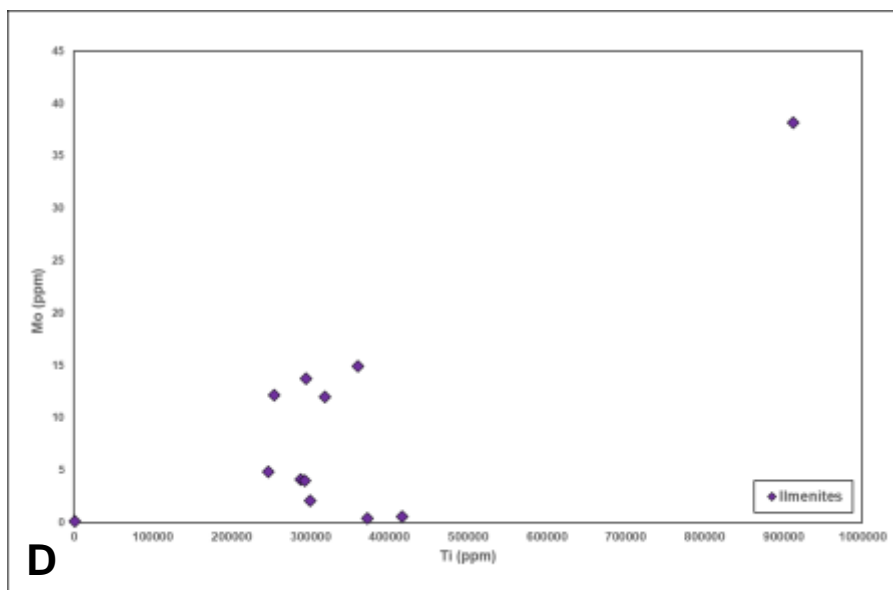


Figura 4.25 (cont.). D) Diagrama de dispersão Ti vs Mo (ppm).

As concentrações dos elementos terras raras normalizados ao condrito (Taylor & McClennan, 1985) para as ilmenites estudadas encontram-se projetadas na Figura 4.26. As amostras do grupo MP5 – 13 – 1 (amarelo e laranja) apresentam dois grupos de ilmenites com conteúdo em ETR diferentes enquanto as amostras dos grupos MP3 – 17 – 1 (verde) apresentam um teor muito baixo nestes elementos.

As amostras do grupo MP5 – 13 – 1 (Figura 4.26. – A, perfis laranja), têm um enriquecimento em Elementos Terras Raras Leves (ETRL) relativamente às Terras Raras Pesadas (ETRP) e com uma ligeira anomalia positiva no Gd. Estes perfis correspondem às amostras A4 (B) e B2 que apresentam os maiores valores de Σ ETR analisados. Por outro lado, o outro grupo (a amarelo) corresponde a amostras com um enriquecimento em ETRL e ETRP e com empobrecimento significativo em ETRM.

Na figura 4.26. – B, encontram-se projetados os dados em ETR para as ilmenites da amostra MP3 – 17 – 1. O reduzido número de análises e as baixas concentrações em ETR não permitem uma caracterização de qualidade dos minerais analisados, sendo apenas possível afirmar existir um ligeiro enriquecimento em ETRP na análise do grão C6.

A razão La/Lu nas ilmenites analisadas varia entre 0,5 – 415,0 ($M = 4,8$) e a razão La/Yb varia entre 0,002 – 77,00.

Foram calculados os valores de anomalias em Ce, Eu e Pr apresentados na Tabela IV.4. do Anexo IV. Os valores de anomalia em Ce [$Ce/Ce^* = \log(3Ce_N / (2La_N + Nd_N))$] para as ilmenite variam entre 0,02 – 0,52. A ausência de Gd na maior parte das amostras analisadas, impediu o cálculo da anomalia de Eu [$Eu/Eu^* = (Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5})$]. No entanto, para os 3 casos em que foi possível realizar o cálculo, verificou-se que o Eu apresenta anomalias negativas acentuadas variando entre 0,22 e 0,23. Por outro lado, a anomalia em Pr ($Pr/Pr^* =$

($Pr_N / (0,5Ce_N + 0,5Nd_N)$)) apresenta valores muito variáveis, tendencialmente negativos, desde fracamente negativa com valores de 0,77 a acentuadamente negativa, com valores de 0,09.

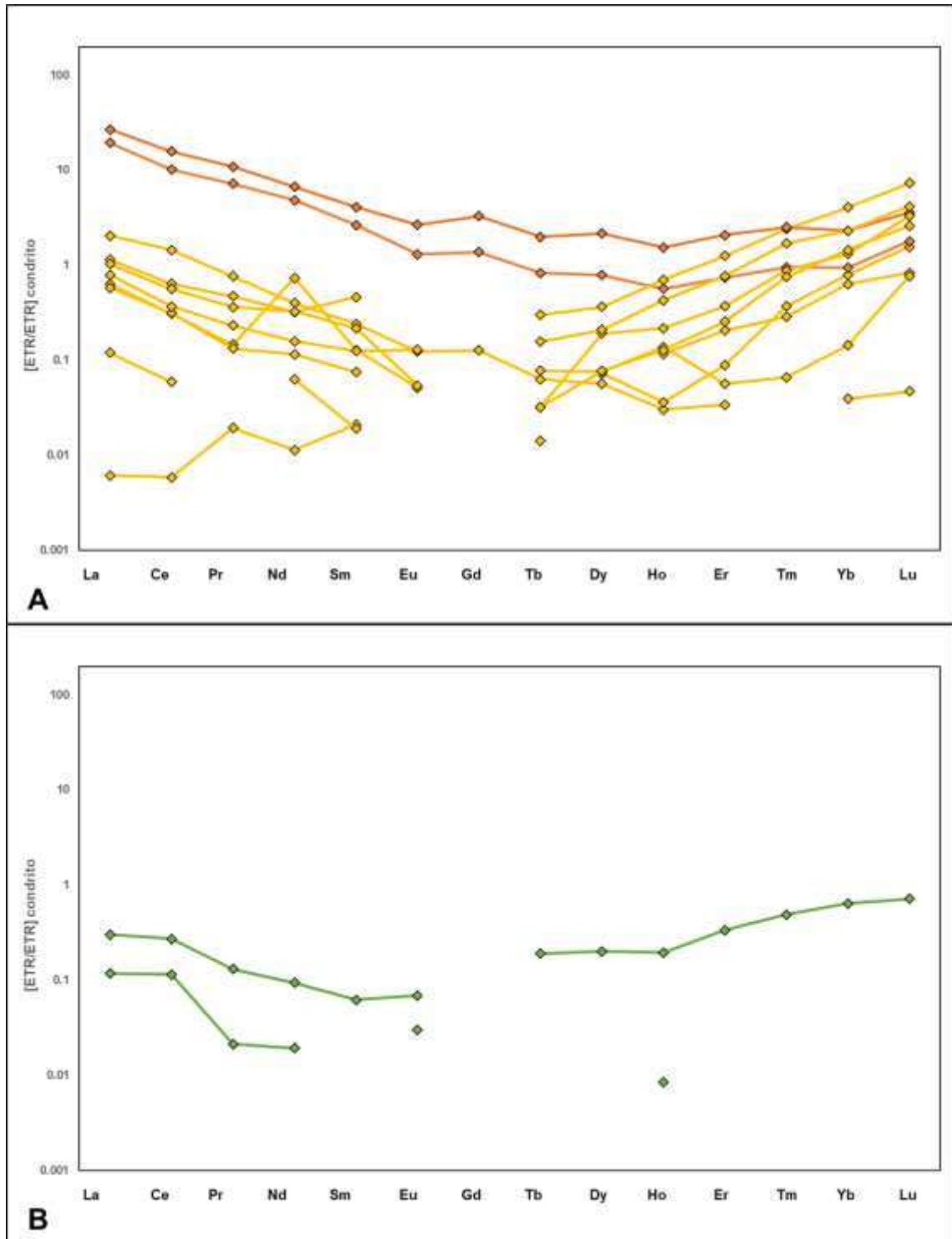


Figura 4.26 . Diagrama dos elementos em terras raras normalizado ao Condrito para as Ilmenites. A) Laranja/ Amarelo: MP5-013 – 1; B) Verde : MP3 – 17 – 1.

Na Figura 4.27.- A , encontram-se projetados os dados de Ce/Ce^* vs La/Lu normalizado ao condrito. Com exceção da amostra B6, que apresenta uma maior concentração de La relativamente ao Lu, podemos verificar que as restantes amostras apresentam um comportamento semelhante, não havendo nenhuma relação entre os valores das anomalias de Ce com a fraccionação de ETRL e ETRP (Fig.4.27. – B).

Por forma a confirmar quais os elementos maiores com afinidades à concentração dos lantanídeos, verificou-se a relação Mg, Al e Si com o somatório das concentrações dos ETR. As expressões gráficas das correlações entre os elementos referidos acima, encontram-se representadas nas seguintes figuras (Figuras 4.28., 4.29. e 4.30.). Foram, também, inspecionadas as relações das concentrações de Y com as concentrações dos elementos maiores e com o ΣETR .

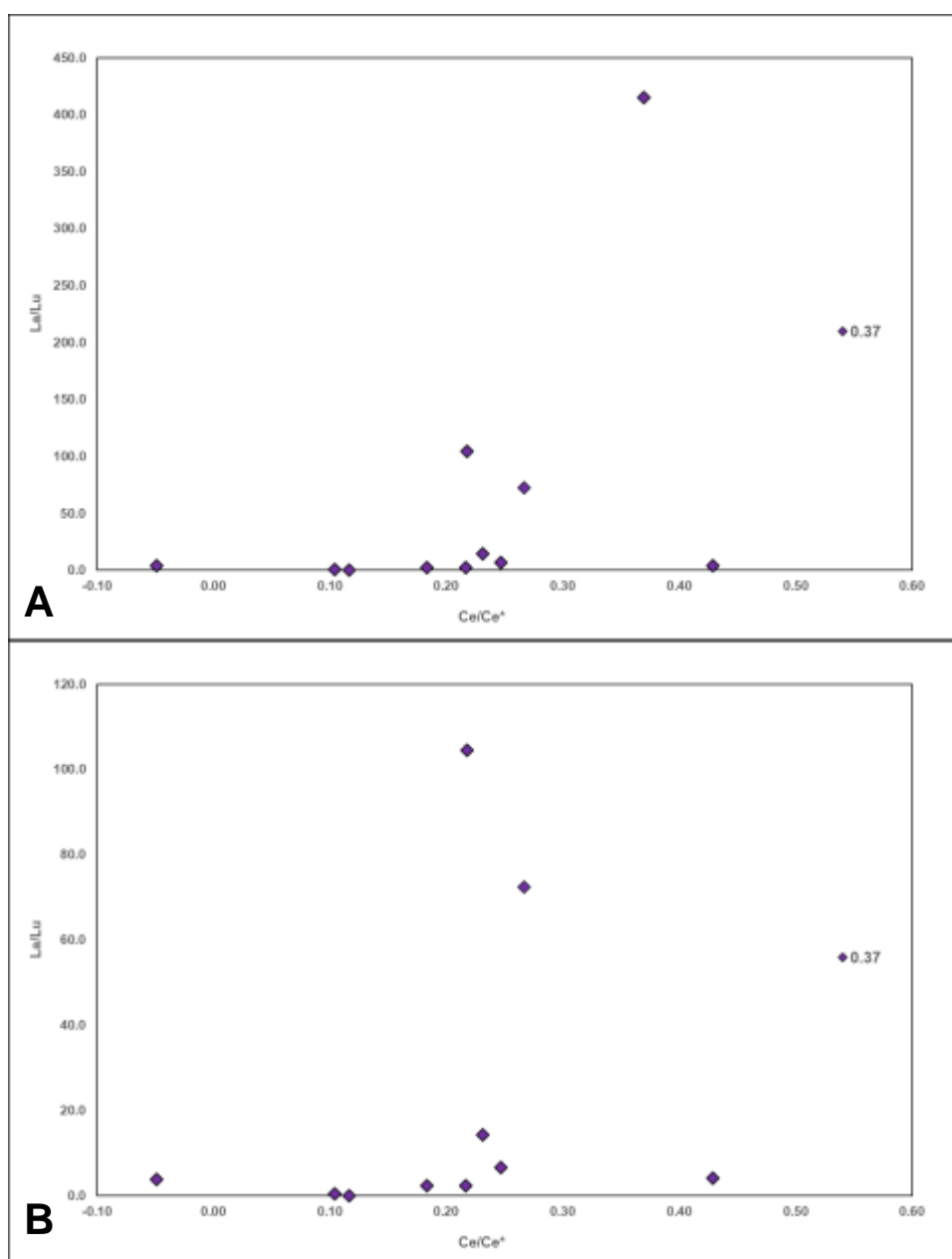


Figura 4.27. A) Diagrama de Dispersão para a Ce/Ce^* vs La/Lu normalizado ao Condrito;
 B) Ampliação do diagrama descrito em A).

Na figura 4.28., encontra-se projetada a variação da concentração de Mg vs Σ ETR, onde é possível observar-se três conjuntos composicionais diferentes. Verificamos que temos um grupo de amostras com baixa concentração de Mg e baixa concentração de ETR, temos um grupo de amostras com baixa concentração de Mg e maior concentração de ETR e um grupo com alta concentração de Mg e baixa concentração de ETR. Numa observação mais atenta do diagrama, verificamos que não existe uma tendência de covariação linear.

A variação da concentração de Al vs Σ ETR (Figura 4.29.), mostra que existe um conjunto com maior concentração em Al e em ETR e outro conjunto com menor concentração de ETR e com concentração variável em Al sendo que nenhum dos conjuntos aparenta apresentar tendência de covariação linear.

A variação da concentração do Si vs Σ ETR encontra-se projetada na Figura 4.30 e é possível verificar a existência de dois conjuntos composicionais distintos : um grupo com menor concentração de Si e menor concentração de Σ ETR e um grupo com maior concentração de Si e maior concentração de Σ ETR. No entanto, a projeção dos resultados em diagramas com escalas mais adequadas (Figura 4.30. B – C), mostra uma tendência para crescimento de Σ ETR com o aumento da concentração de Si.

A existência destes dois grupos distintos de amostras é visível, também, no diagrama de dispersão Y vs Σ ETR (Figura 4.31.).

As projeções das concentrações de Y contra as concentrações de Mg, Al e Si (Figura 4.32 e 4.33.) mostram um comportamento semelhante ao dos ETR, com ausência de correlação entre Y e o Mg e o Al e uma leve tendência para covariação com o Si.

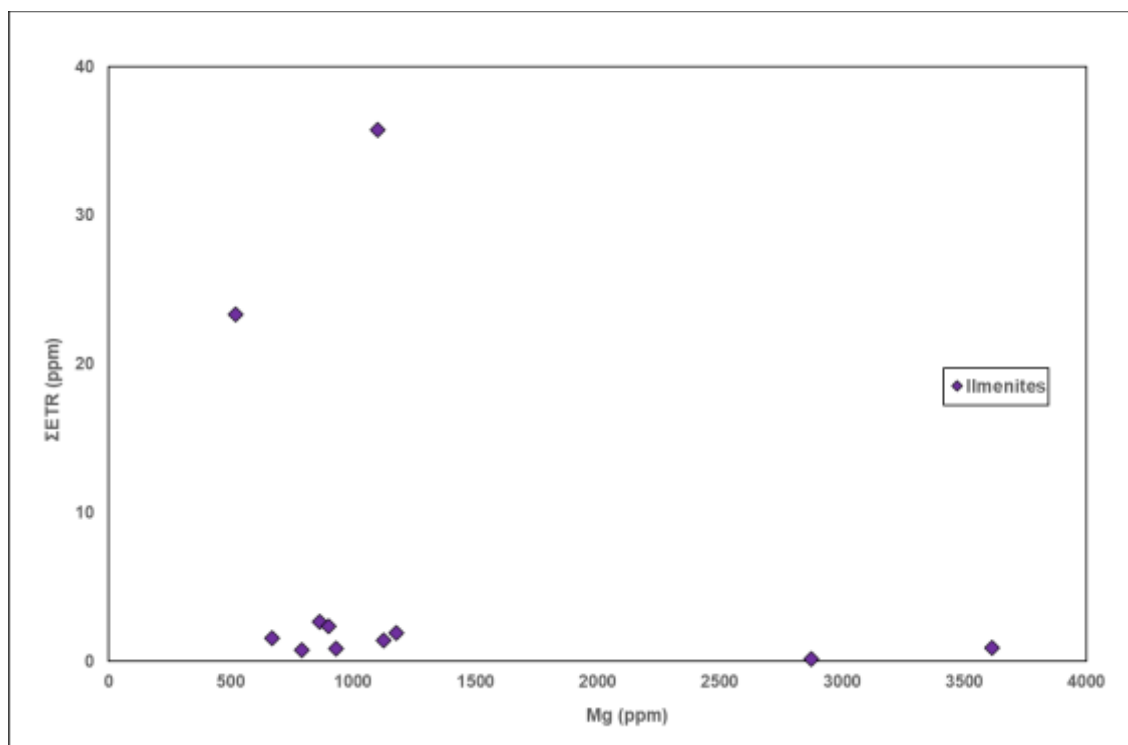


Figura 4.28. Diagrama de dispersão Mg vs Σ ETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.

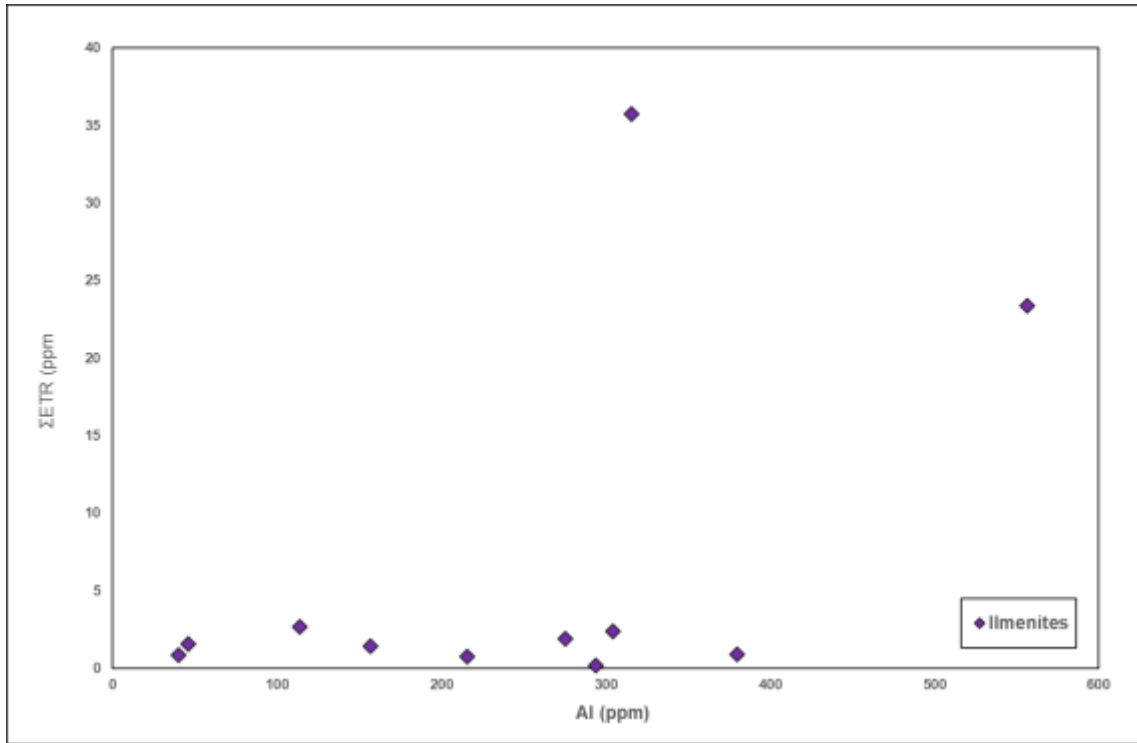


Figura 4.29. Diagrama de dispersão Al vs Σ ETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.

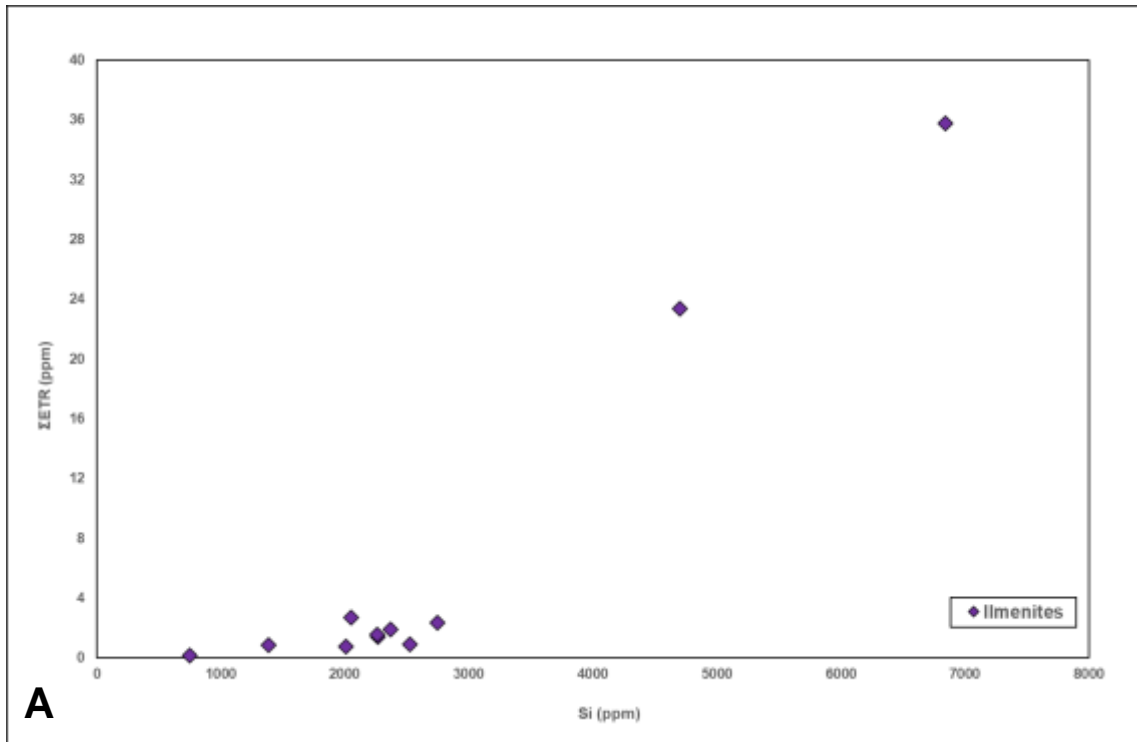


Figura 4.30. A) Diagrama de dispersão Si vs Σ ETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.

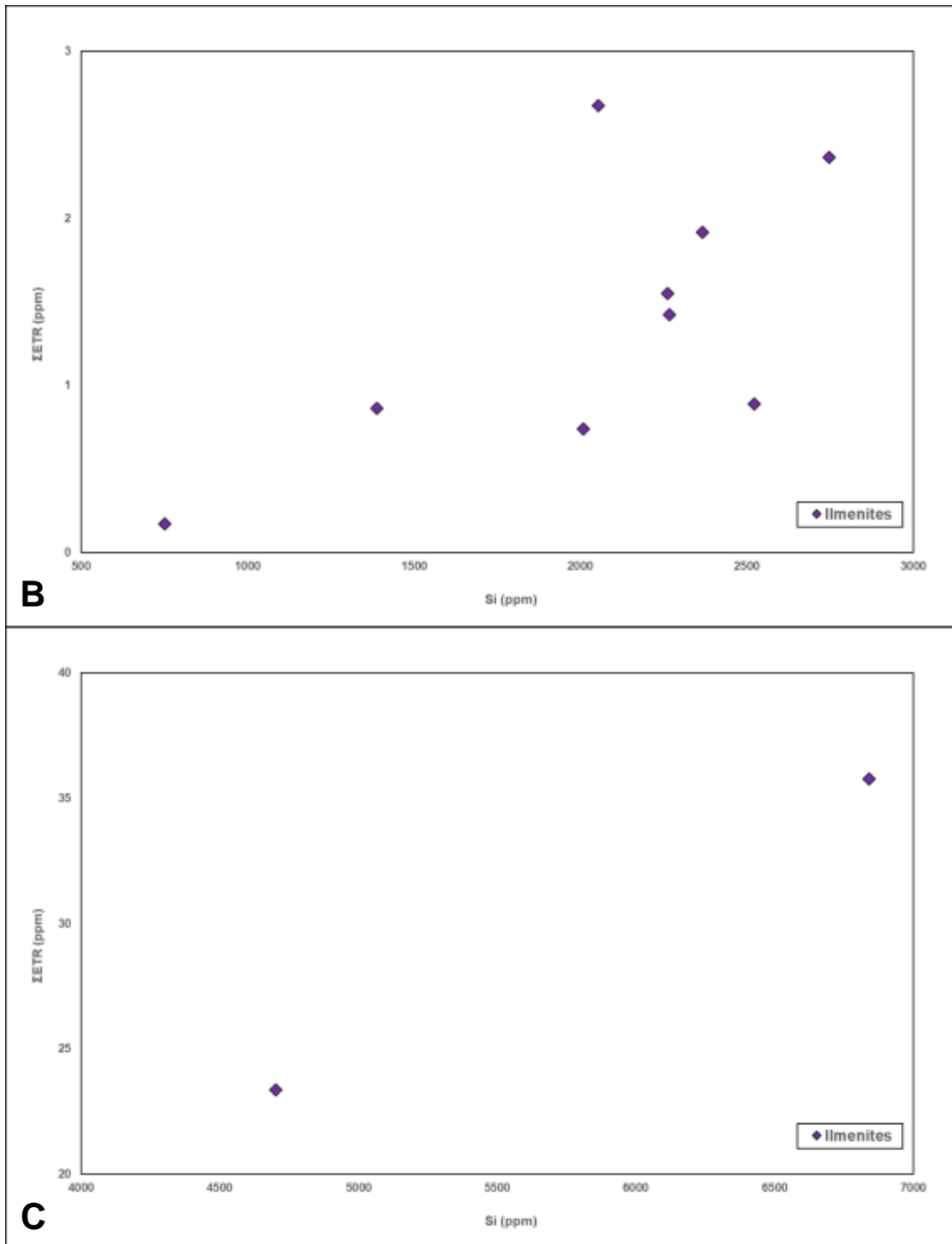


Figura 4.30. (cont.) B – C) Ampliação do diagrama de dispersão que se encontra descrito em A).

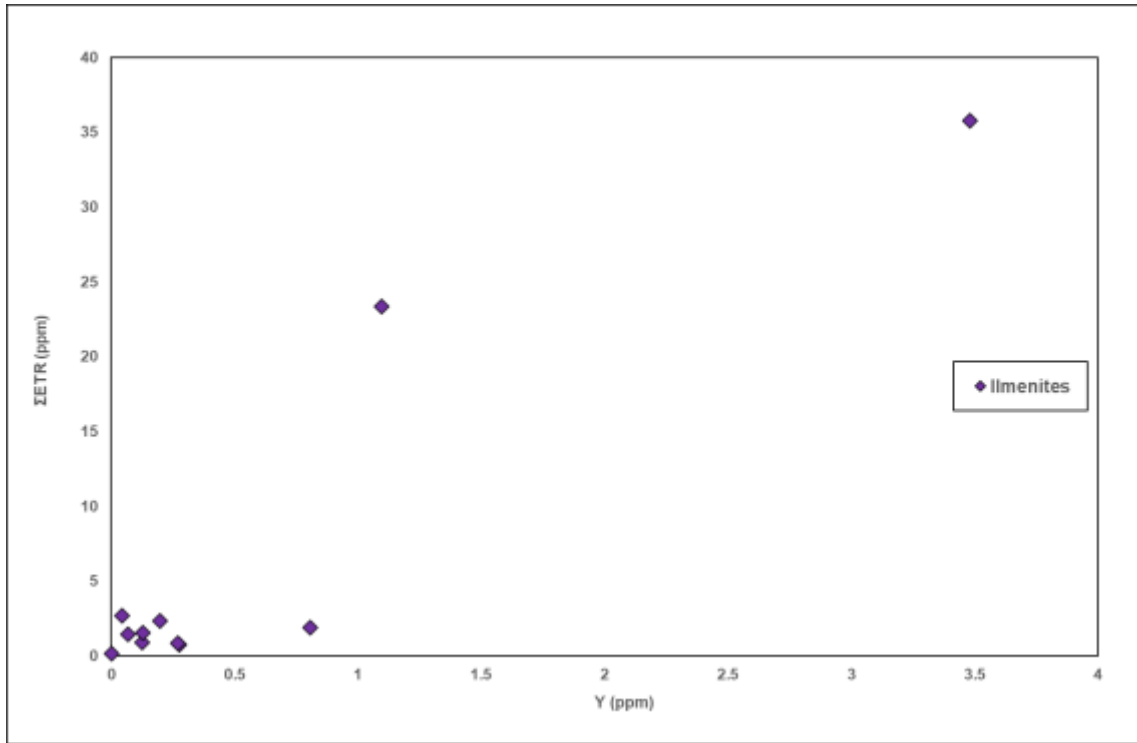


Figura 4.31. A) Diagrama de dispersão Y vs ΣETR (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.

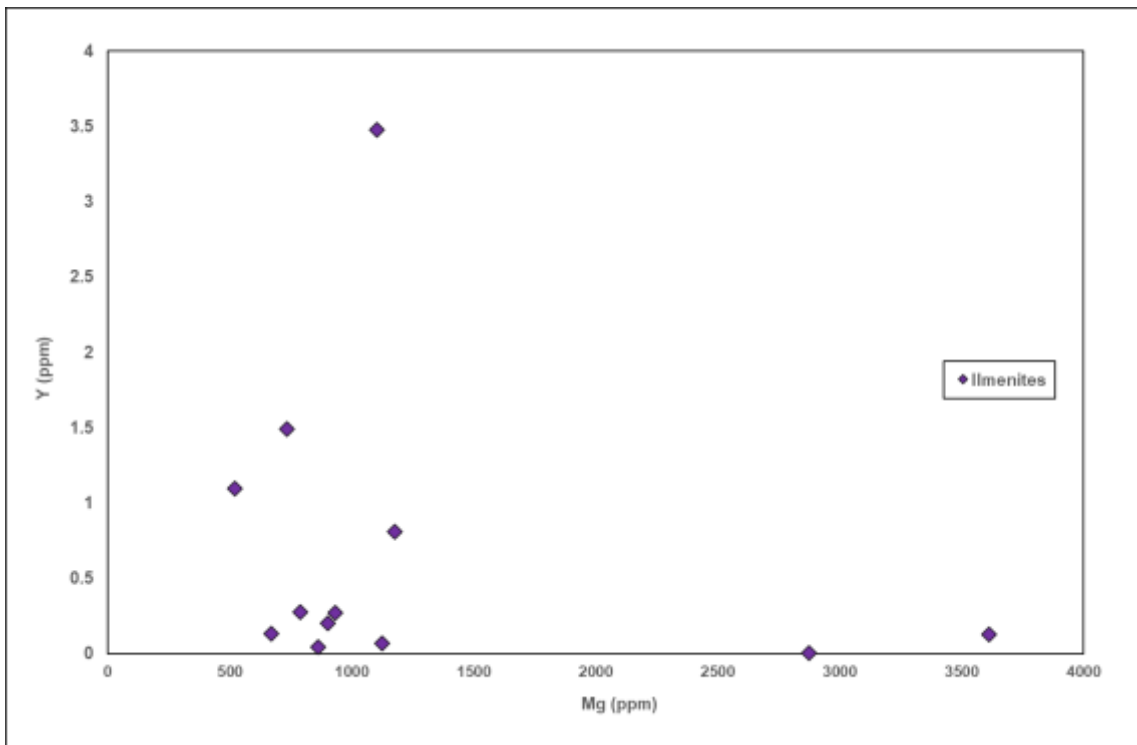


Figura 4.32. Diagrama de dispersão Mg vs Y (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.

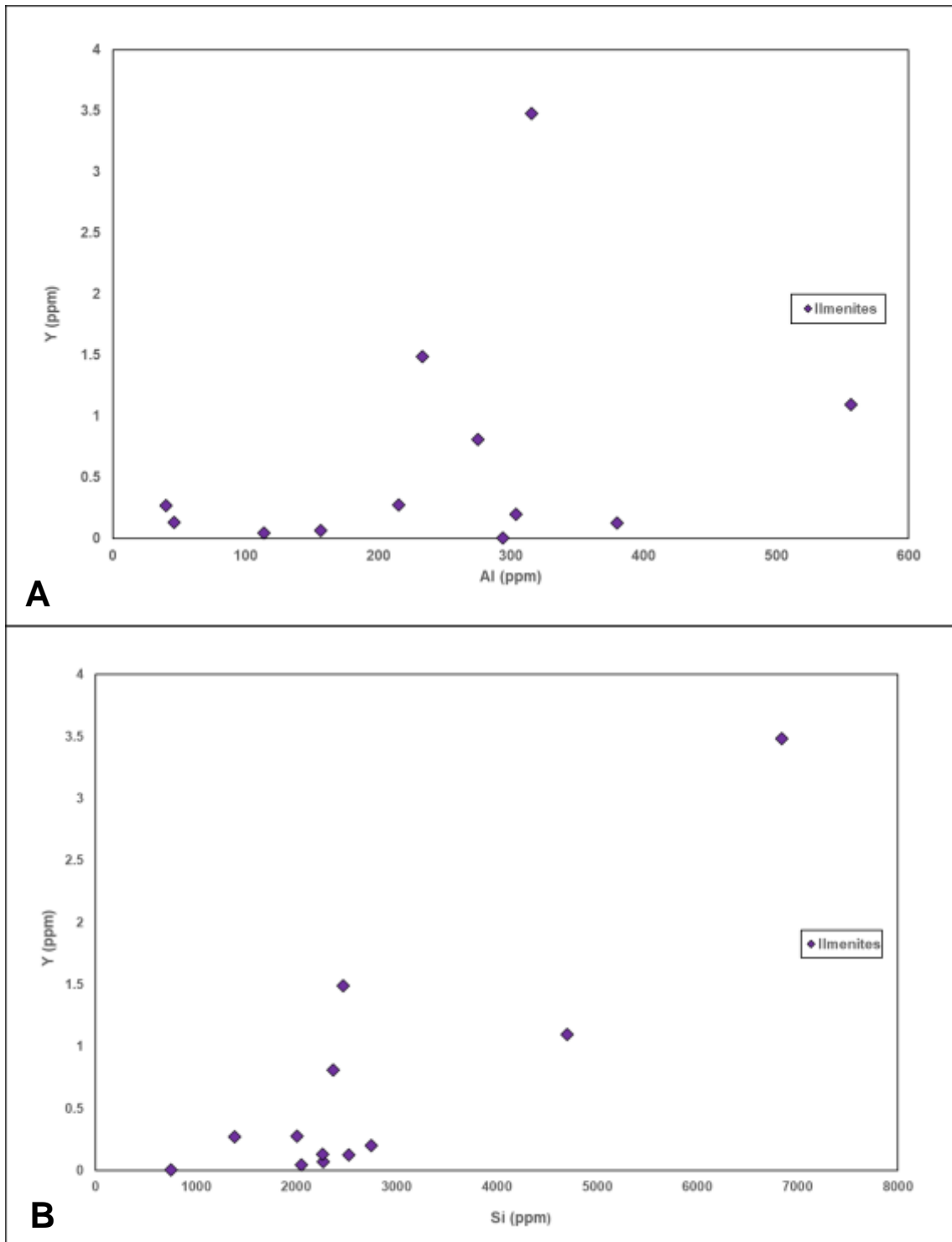


Figura 4.33. A) Diagrama de dispersão Al vs Y (ppm) para os grãos de ilmenites analisados; B) Diagrama de dispersão Si vs Y (ppm) para os grãos de ilmenites analisados.

4.2.3.2. Outros minerais de Ferro e Titânio: Cromo – espinela, Titanite, Ulvoespinela, Pseudobrookite e Rútilo.

A pseudobrookite, o rútilo, a titanite, a cromo-espinela e a ulvoespinela são os restantes minerais de Ti observados; no entanto, o conjunto de análises realizado é bastante reduzido. Como tal, os resultados serão apresentados em conjunto.

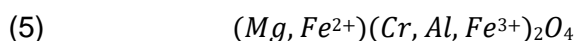
Para a pseudobrookite, os grãos analisados não tinham dimensão suficiente para serem analisados pelo LA – ICP – MS.

4.2.3.2.1. Identificação Mineral (Espectroscopia Raman)

Através da Espectroscopia Raman, não foi possível recolher nenhum espectro de titanite, de pseudobrookite, de rútilo, de cromo – espinela e de ulvoespinela.

4.2.3.2.2. Elementos Maiores (SEM-EDS)

A cromo - espinela é um óxido de ferro e cromo com a seguinte fórmula química (5) e pode resultar da substituição de Al por Cr.



O rútilo é um dióxido de titânio (TiO_2) enquanto a titanite é um nesossilicato de titânio e cálcio. As titanites apresentam a seguinte fórmula química (6) e apresentam impurezas associadas de Fe e Al.



A ulvoespinela e a pseudobrookite são dois óxidos de ferro e de titânio. A fórmula química para a ulvoespinela é Fe_2TiO_4 e para a pseudobrookite é Fe_2TiO_5 .

Devido à reduzida informação que se obteve destes minerais, estes foram englobados no mesmo grupo e, como tal, foram considerados os seguintes elementos maiores: Fe^{2+}/Fe^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} e o Cr^{3+} .

O grão identificado como cromo - espinela apresenta picos observados dos seguintes elementos: Cr, Fe, Ti, Mg e no Al (Figura 4.34 - B).

As titanites foram observadas em grãos multiminerais, associadas a ilmenites, hematites e glauconites. Observaram-se os picos para este mineral no Si, Ca e Ti (Figura 4.34 - F). O rútilo faz parte de um grão multimineral associado a ilmenite. Os picos observados no espectro EDS para este mineral são do Ti e O (Figura 4.34 - D).

A ulvoespinela e a pseudobrookite (Figura 4.35.) são minerais observados em grãos multiminerais e encontram-se associadas a glauconites e a plagioclases. Para a ulvoespinela, observaram-se picos no Fe, Ti e Si (Figura 4.35 - B) enquanto, para a pseudobrookite, os picos são observados no Fe e no Ti (Figura 4.35 - D).

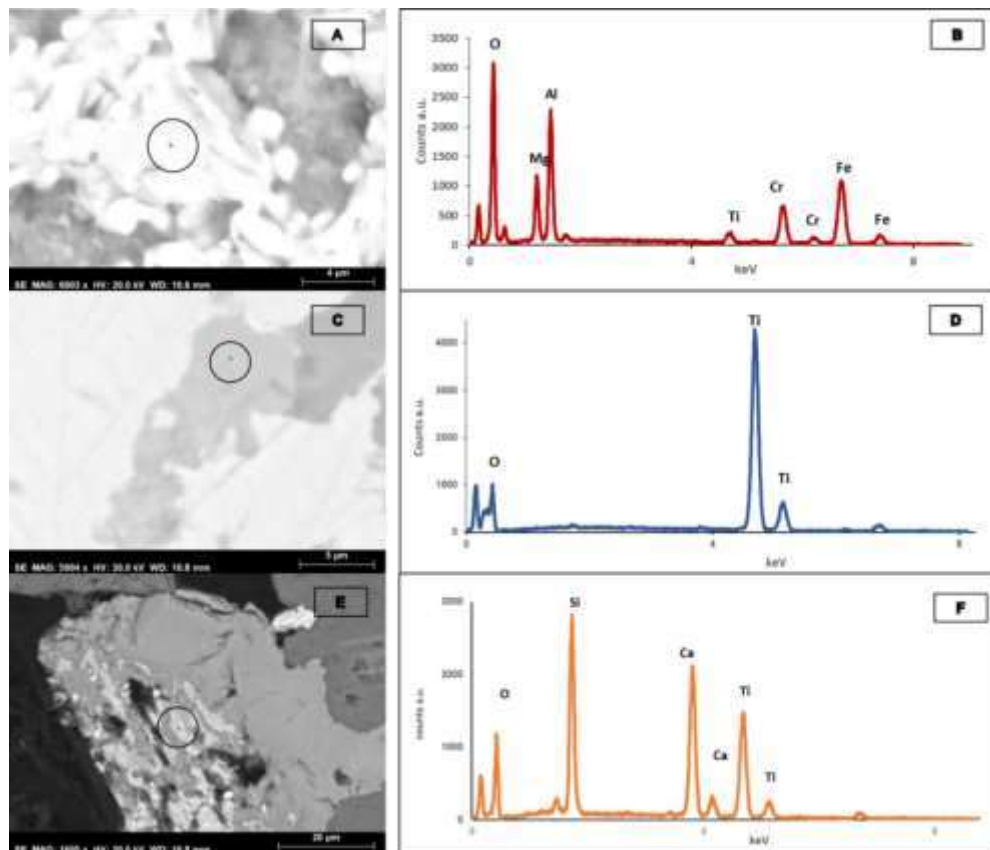


Figura 4.34. A) Imagem EDS do grão de Cr-espínela analisado; B) Espectro da análise do grão do ponto em A; C) Imagem EDS do grão de rútilo analisado; D) Espectro da análise do grão do ponto em C; E) Imagem EDS do grão de titanite analisada; F) Espectro da análise do grão do ponto em E.

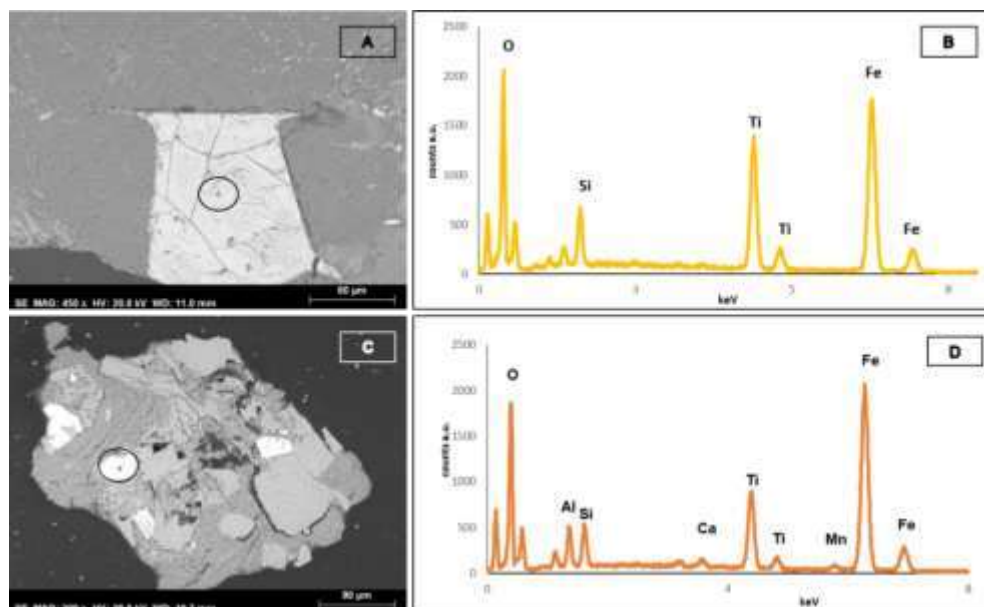


Figura 4.35. A) Imagem EDS do grão de ulvoespínela analisado; B) Espectro da análise do grão do ponto em A; C) Imagem EDS do grão de pseudobrookite analisado; D) Espectro da análise do grão do ponto em C.

Os resultados das análises de EDS mostram que, para a cromo - espinela analisada, existe uma variabilidade composicional, em que as concentrações de Fe_2O_3 variam entre 30,68 – 40,94 wt%, de TiO_2 entre 3,57 – 4,75 wt%, de Cr_2O_3 entre 7,4 – 17,9 wt%, de MgO entre 11,40 – 16,27 wt.% e de Al_2O_3 entre 10,68 – 23,97 wt.%.

Para as titanites, os resultados das análises de EDS mostram que existe uma variabilidade composicional, em que as concentrações de Fe_2O_3 variam entre 3,25 e 3,88 wt%, de TiO_2 variam entre 34,96 e 38,84 wt%, de CaO variam entre 27,60 e 28,82 wt%, de Al_2O_3 variam entre 2,14 e 3,21 wt%, de SiO_2 entre 25,52 e 27,94 wt% e de MgO entre 0,35 e 1,56 wt%. Para o rútilo, a concentração de TiO_2 é de 93,9 wt.%

Para a ulvoespinela, os resultados de EDS mostram que as concentrações de Fe_2O_3 variam entre 53,7 – 59,2 wt.%, de TiO_2 entre 26,6 – 30,3 wt.% e de SiO_2 entre 6,4 – 10,4 wt.%. Enquanto, para a pseudobrookite, os resultados de EDS mostram que a concentração de Fe_2O_3 é de 62,8 wt.% e de TiO_2 é de 17,9 wt.%

Os dados obtidos para este conjunto de minerais de titânio no SEM-EDS encontram-se descritos na Tabela III.3. do Anexo III.

4.2.3.2.3. Elementos Traço (LA – ICP-MS)

Para este grupo de minerais, foram considerados o V, Co, Cr, Ni e o Nb e os resultados estão descritos na Tabela IV.5. do Anexo IV e encontram-se projetados na Figura 4.36. Também foram analisadas as concentrações em ETR.

Nestes minerais, o V varia entre 154 – 731 ppm, o Mn varia entre 309 – 2796 ppm, o Co varia entre 1 – 269 ppm, o Ni varia entre 11 – 2348 ppm e o Nb varia entre 1 – 300 ppm. O Cr é um elemento maior para a amostra A2, e considerou-se o Cr como elemento traço das restantes amostras tendo este variado entre 2 – 1263 ppm.

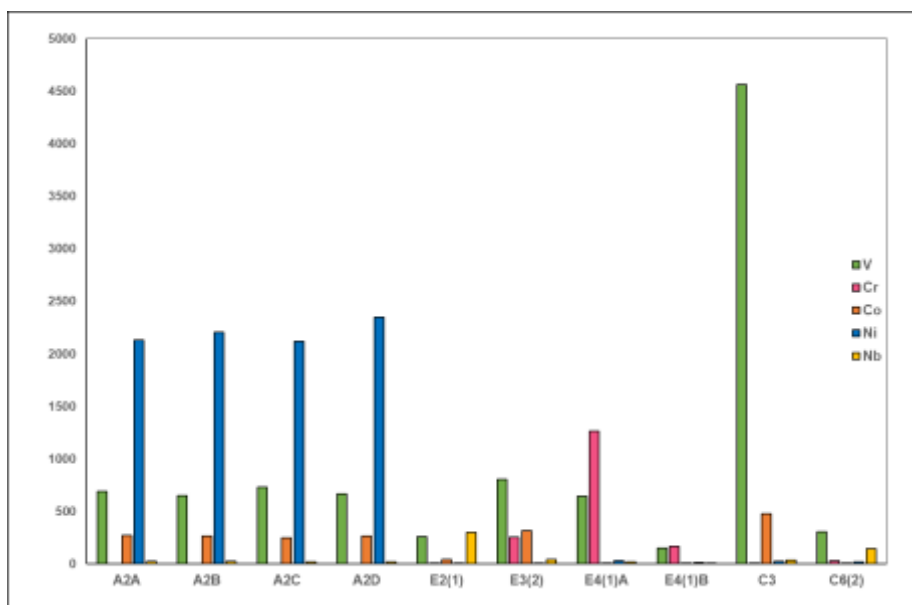


Figura 4.36. Dados dos Elementos Traço (em ppm) para os minerais de titânio.

4.2.3.2.4. Elementos terras raras

Os perfis de elementos em Terras Raras normalizados ao condrito (Taylor & McClennan, 1985), para o conjunto de minerais de Ti encontram-se projetados na Figura 4.37 e na Tabela IV.5. do Anexo IV.

As amostras correspondentes a cromo - espinela (azul) apresentam perfis muito semelhantes, com enriquecimento maior em ETRL do que ETRP e uma ligeira anomalia positiva no Eu. O rútilo (verde) apresenta um perfil semelhante aos da cromite, sendo que a concentração total em elementos do grupo das terras raras é muito menor.

Por outro lado, as titanites (laranja e amarelo) apresentam comportamentos em elementos de terras raras diferentes entre grãos. As amostras E4 (1A) e E4 (1B) correspondem aos perfis a laranja e mostram um enriquecimento em ETRM e uma acentuada anomalia negativa em Eu. A amostra E3(2) apresenta um perfil distinto dos restantes, com formato concavo, em que é possível observar um enriquecimento considerável em ETRM e em ETRP. Por outro lado, a amostra E2(1) apresenta um perfil com enriquecimento em ETRL e em ETRP, com depleção de ETRM. Este perfil apresenta uma anomalia positiva em Eu.

A ulvoespinela (roxo) apresenta um enriquecimento em ETRL com uma depleção ligeira em ETRM. Este perfil apresenta anomalia positiva em Eu e no Ho.

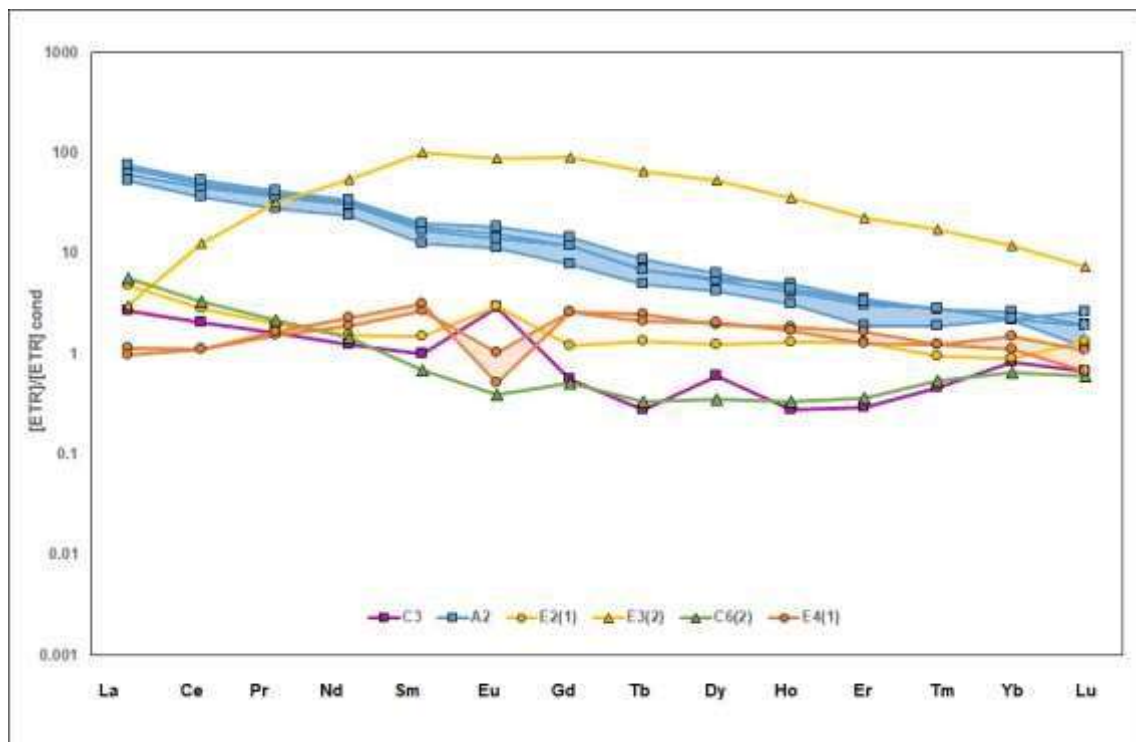


Figura 4.37. Projeção dos elementos em terras raras para os minerais de Titânio. Laranja/ Amarelo: Titanites; Azul: cromo-espinela; Roxo: Ulvoespinela e Verde : Rútilo.

A razão La/Lu para este grupo de amostras varia entre 10,2 – 498,9 ppm. Como existe alguma discrepância entre os valores de La e de Lu, foi calculada a razão La/Yb que varia entre 1,1 – 49,6 ppm.

A anomalia em Ce para este grupo encontra-se a variar entre 0,14 – 0,49 ppm, o que indica que este elemento apresenta muito pouca variabilidade e encontra-se em quantidades muito baixas enquanto a anomalia em Eu varia entre 0,06 – 0,73 ppm. Os dados para as anomalias encontram-se na Tabela IV.6. do Anexo IV.

No diagrama Ce/Ce* vs Eu/Eu* normalizado ao condrito (Taylor & McClennan, 1985) (Figura 4.38.) podemos verificar que a amostra E3(2) apresenta uma anomalia em Eu próxima de 1. Para os restantes minerais, podemos verificar que existe uma ligeira covariação linear positiva entre as duas variáveis.

Para o diagrama Ce/Ce* vs La/Lu normalizado ao condrito (Figura 4.39), podemos verificar que as diferentes espécies minerais representadas apresentam comportamentos diferentes. As amostras E4 (1A), E4(1B), E2(1) e E3(2) que correspondem as titanites apresentam valores de La/Lu muito baixos e próximos de 0. Por outro lado, a cromo-espinela (A2(A), A2(B), A2(C) e A2(D)), apresenta valores mais elevados em ETR sendo que não existe uma tendência de covariação linear entre as duas variáveis.

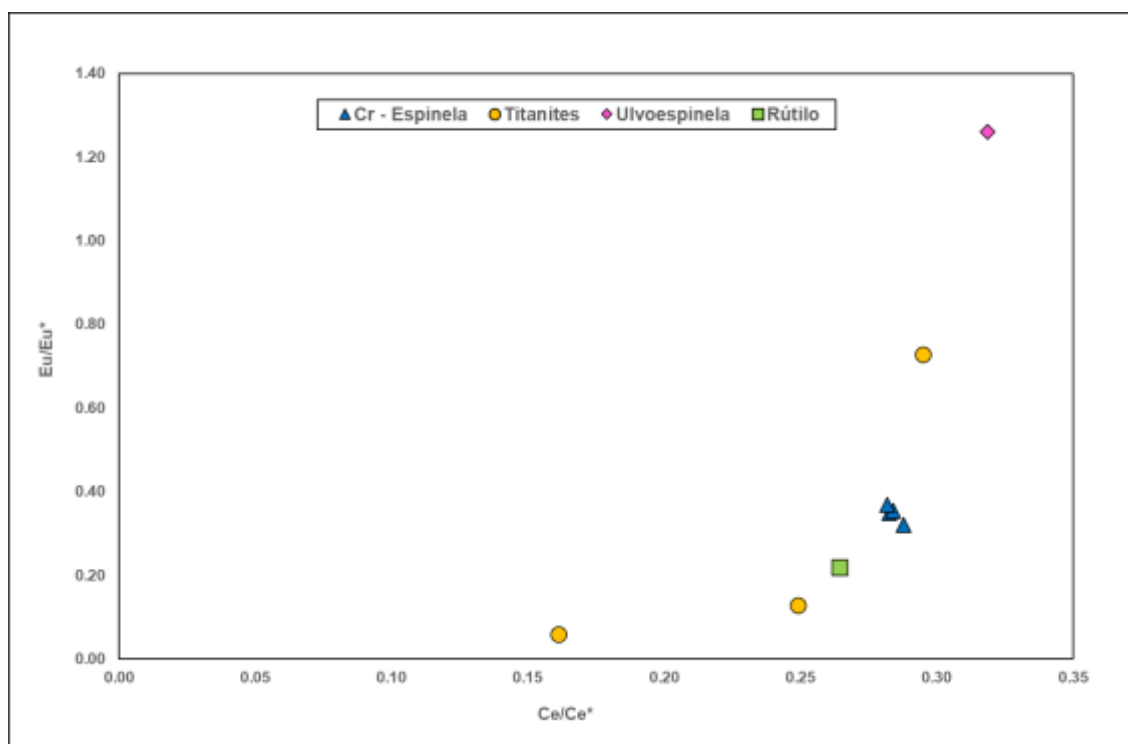


Figura 4.38. Diagrama de Dispersão para a Eu/Eu* vs Ce/Ce* normalizado ao Condrito.

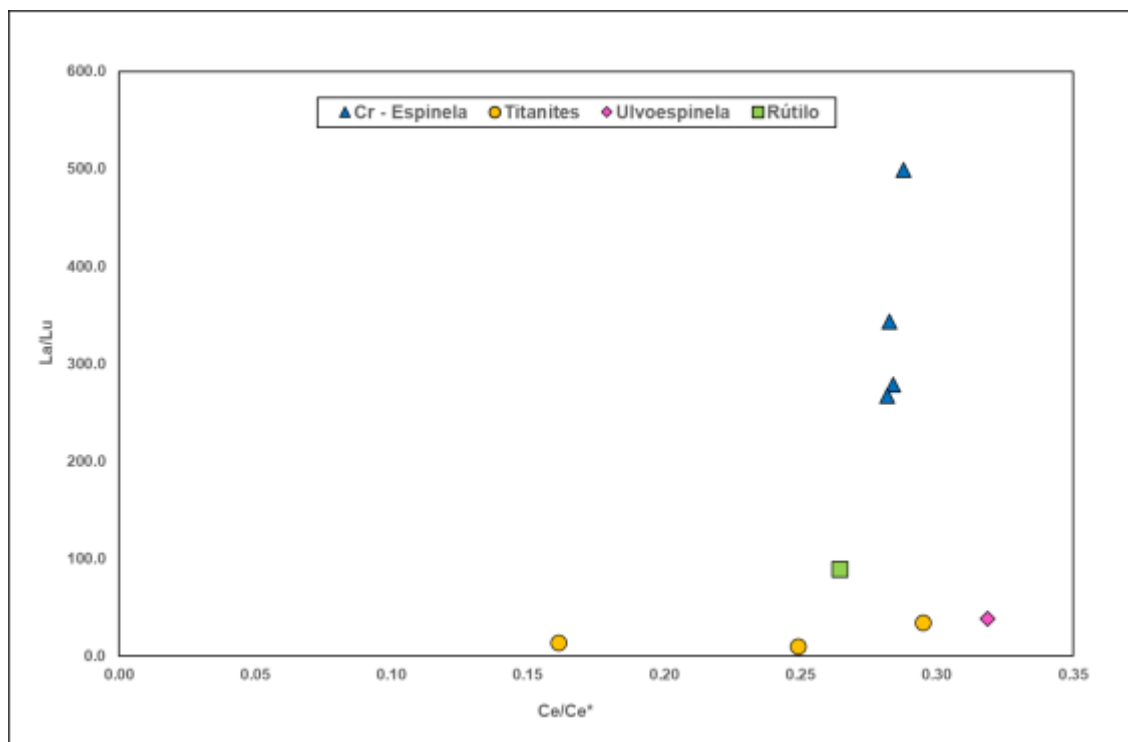


Figura 4.39. Diagrama de Dispersão para La/Lu vs Ce/Ce* normalizado ao Condrito.

4.2.4. Outros minerais

Para além dos minerais descritos nos pontos acima, foram observados outros minerais. Este grupo abrange minerais como a Hematite, a Siderite, a Goetite, a Magnetite e a Apatite.

Foi possível verificar-se a existência destes minerais acessórios na Espectroscopia Raman e no SEM-EDS. Como muitos destes minerais são de reduzidas dimensões ou encontram-se em fraturas dos grãos, não foi possível utilizar o LA - ICP - MS.

4.2.4.1. Identificação Mineral (Espectroscopia Raman)

Com recurso a Espectroscopia Raman, foi possível identificar os espectros da Apatite, da Goethite e da Hematite (Figuras II.18 a II.21 do Anexo II).

Segundo a bibliografia considerada (Faria *et al.*, 2007; Andò *et al.*, 2014), os espectros correspondentes às Hematites apresentam picos em 298, 411 e 614 cm^{-1} e o espectro obtido apresenta picos em 295, 409 e 610 cm^{-1} (Figura 4.40. - A).

Para a Goethite, os espectros estudados apresentam picos entre 240 – 250, 290 – 310, 380 – 400, 540 – 560 cm^{-1} (Faria *et al.*, 2007). O espectro obtido deste mineral apresenta picos em 249, 298, 396 e em 544 cm^{-1} (Figura 4.40. - C).

Os espectros da Apatite segundo Gianfagna *et al.* (2014) apresentam picos entre 425 – 435 e em 960 – 965 cm^{-1} . O espectro obtido (Figura 4.40. - E) para a apatite apresenta picos em 425 e em 965 cm^{-1} , valores semelhantes aos da bibliografia.

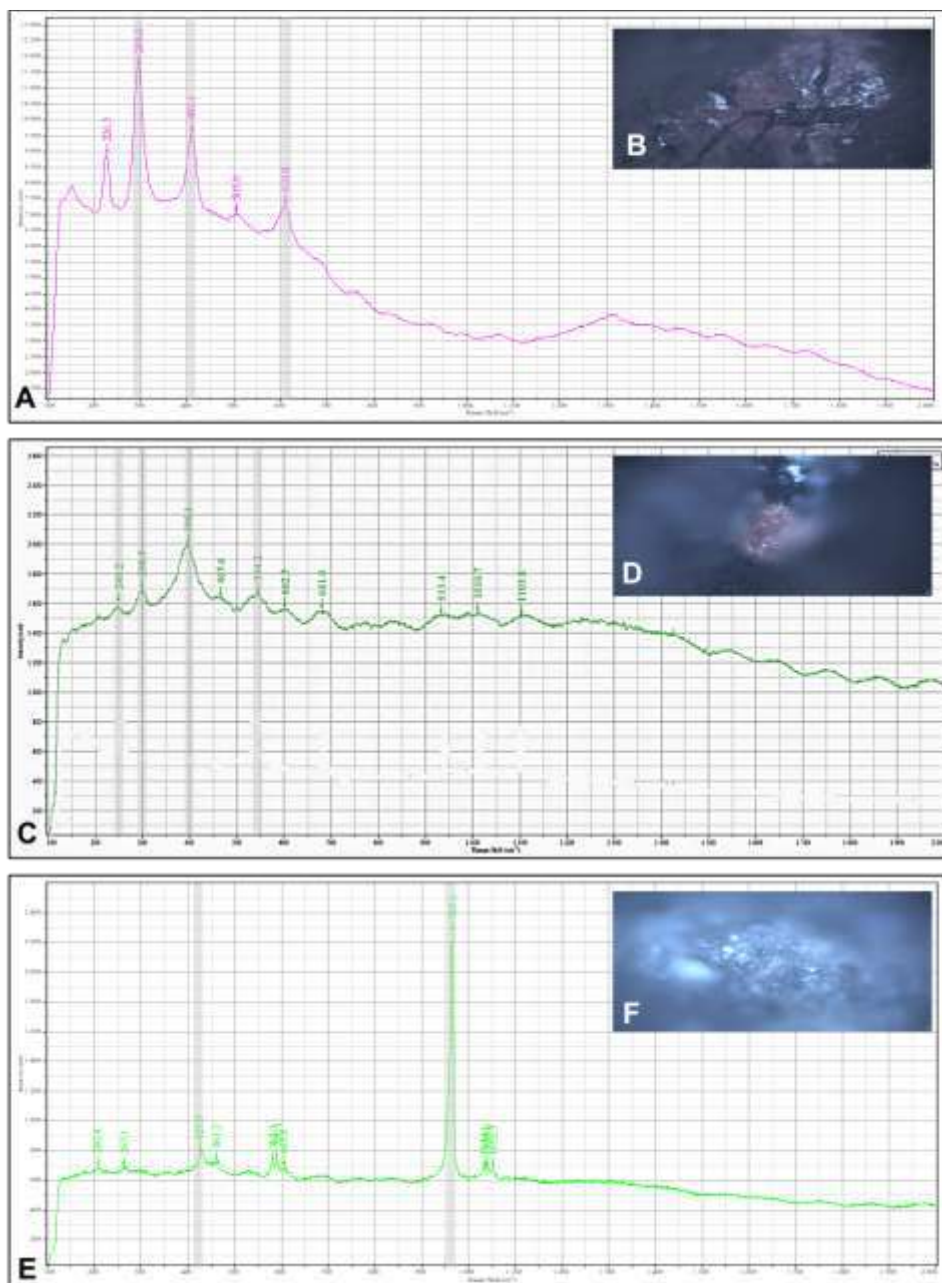


Figura 4.40. Resultados da Espectroscopia Raman. A) Espectro correspondente à Hematite com os picos do mineral assinalado; B) Local onde foi realizada a análise da Hematite ; C) Espectro correspondente à Goetite com os picos deste mineral assinalado; D) Local onde foi realizada a análise da Goetite; E) Espectro correspondente à Apatite com os picos deste mineral assinalado; F) Local onde foi realizada a análise da Apatite.

4.2.4.2. Elementos Maiores (SEM-EDS)

Os dados obtidos para este grupo de minerais no SEM-EDS encontram-se descritos na Tabela III.4 do Anexo III.

As Hematites (Figura 4.41. – A e 4.41. - B) apresentam picos no Fe. A identificação destes grãos permitiu confirmar os resultados da Espectroscopia Raman.

A Apatite é um mineral acessório e foi observado, muitas vezes, nos rebordos dos grãos ou em fraturas. Os espectros EDS para este mineral mostram que os elementos maiores são Ca, P e no Si (Figura 4.41. – C e 4.41. – D). Por outro lado, a Siderite apresenta picos no Fe e no Sr (Figura 4.42.)

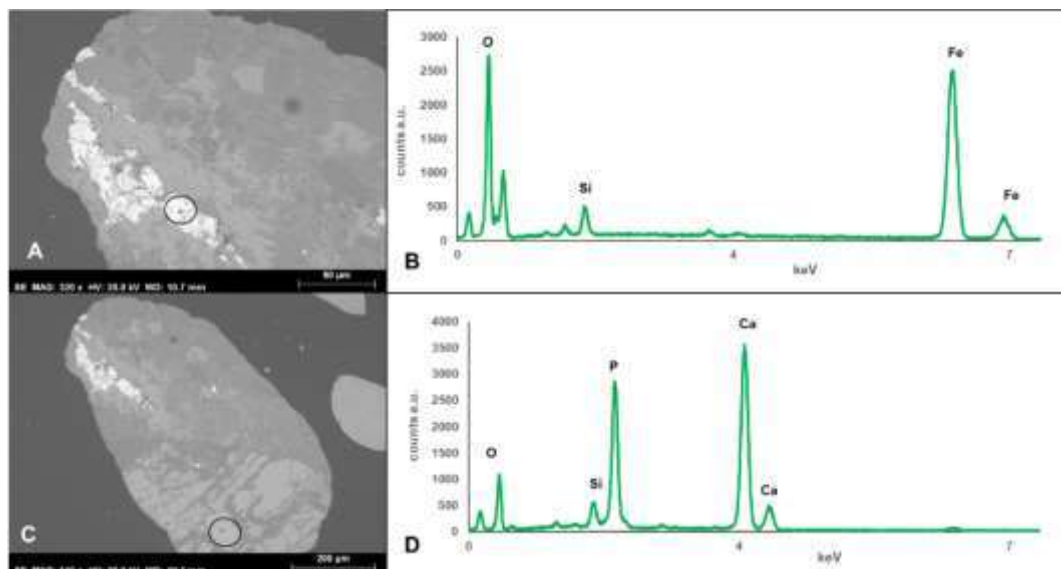


Figura 4.41. A) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise EDS de Hematite; B) Espectro da análise EDS do grão do ponto em A; C) Imagem SE do local da análise da Apatite; D) Espectro correspondente ao ponto em C.

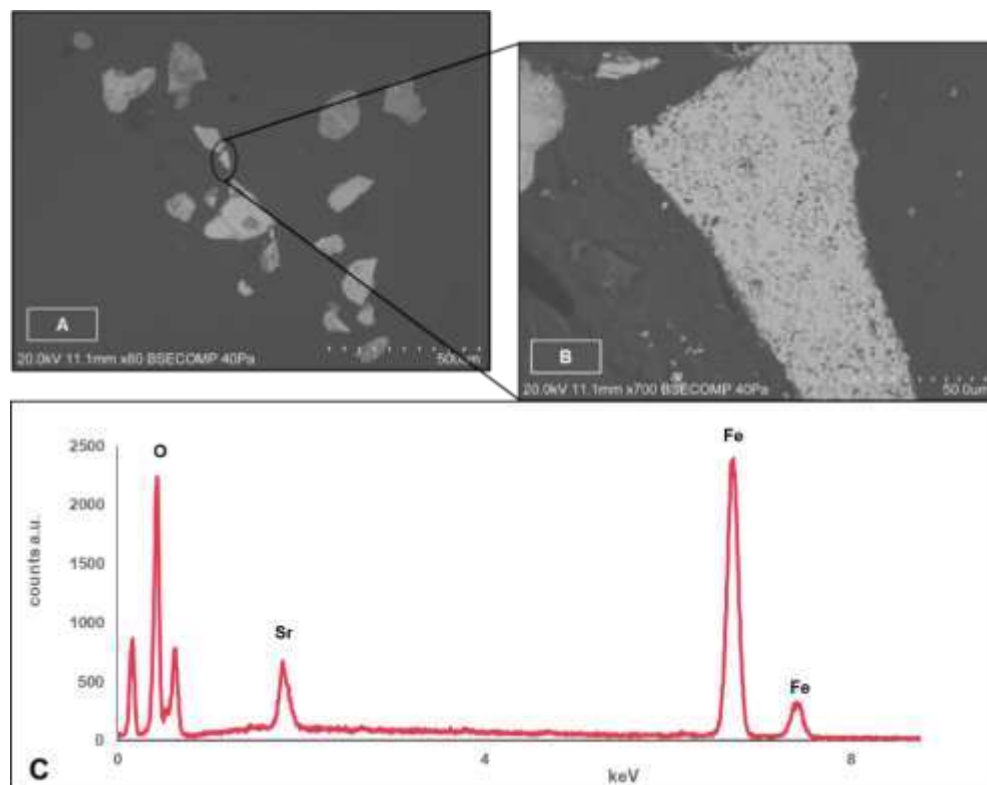


Figura 4.42. A - B) Imagem SE do grão de Siderite com o local onde foi realizada a análise EDS no grão; C) Espectro da análise do grão no ponto em B.

5. Discussão

A maioria dos sedimentos recolhidos durante a Campanha MINEPLAT IV, e estudados neste trabalho, variam do ponto de vista granulométrico entre areia, a areia lodosa ligeiramente cascalhenta e a areia cascalhenta, segundo a classificação de Folk (1964). Estes sedimentos são bem calibrados a moderadamente calibrados (Figura 5.1).

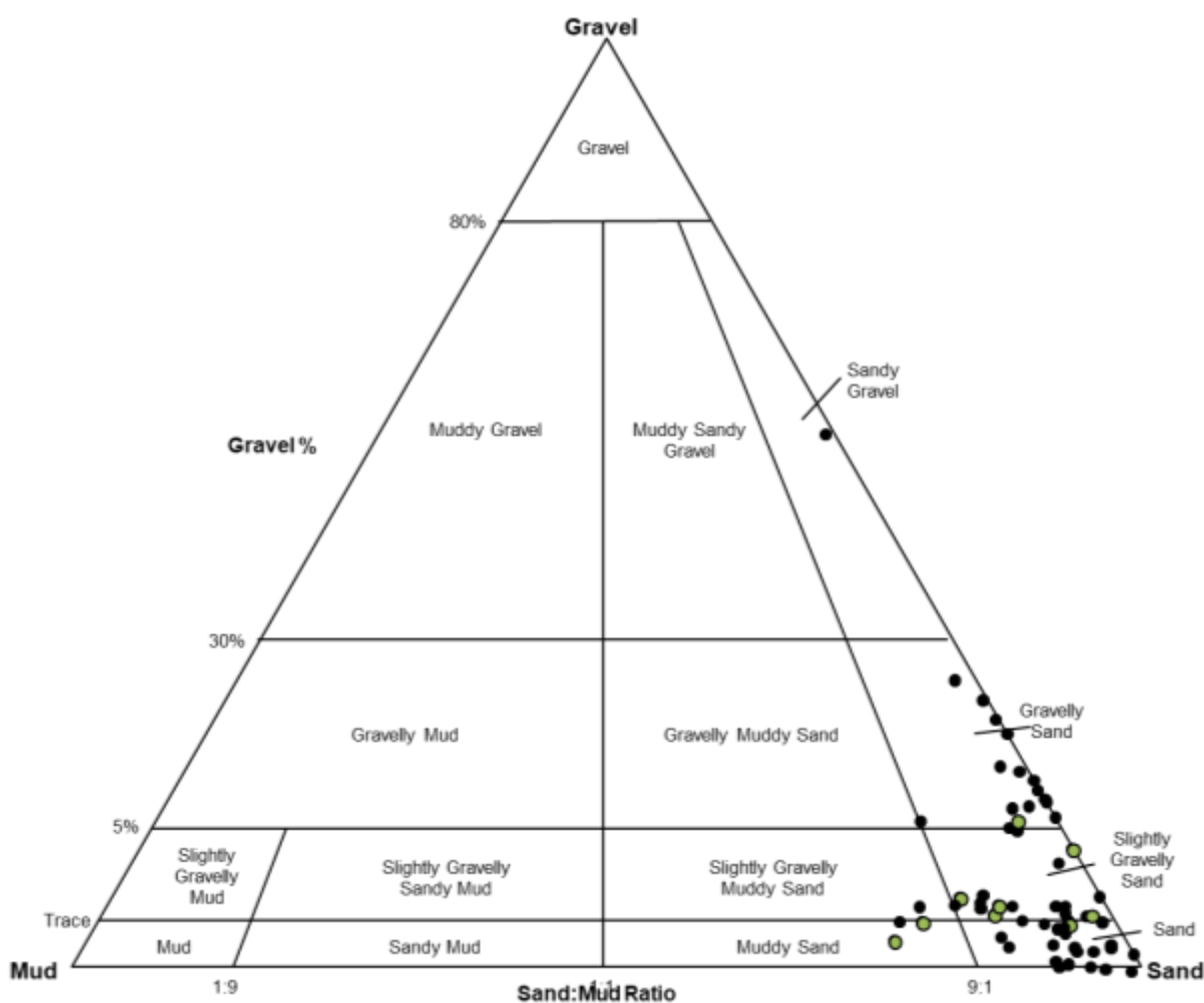


Figura 5.1. Amostras em estudo representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lama (Adaptado de Folk, 1954).

A partir de 9 amostras de sedimentos e, através das características visíveis à lupa binocular, selecionou-se um conjunto de minerais pesados para identificação por Espectroscopia Raman. Nos grãos analisados efetuada foi possível identificar espectros de glauconite, ilmenite, apatite, goethite.

Através do SEM-EDS foram realizadas 68 análises pontuais e 8 mapas de distribuição elementar em grãos dos sedimentos marinhos. O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, P, Fe, Ti e o Mn são os elementos maiores que surgem com maior predominância, dependendo do grão analisado.

No entanto, em algumas análises pontuais, surgiram, também, concentrações acima do limite de detenção de Cl, S, Cr, Zr e Nb. Para os elementos constituintes da fórmula estequiométrica dos diferentes minerais, as concentrações elementares foram convertidas para óxidos.

Os elementos traço são os elementos que não são considerados os principais constituintes estequiométricos das fases de interesse do sistema (White, 2013). Estes elementos apresentam concentrações inferiores a 1000 ppm da composição total do mineral em estudo.

Para os minerais analisados, temos de considerar a possibilidade que alguns são de origem ígnea e/ou metamórfica como, por exemplo, as ilmenites e a apatite, correspondendo a resistatos, e outros são de origem sedimentar, como as glauconites, a siderite e apatite. A hematite poderá corresponder a um produto de alteração supergênica, não havendo informação que o possa confirmar.

No caso dos resistatos de proveniência ígnea ou metamórfica, as quantidades de elementos terras raras presentes nos minerais estão, de certa forma, controladas pela disponibilidade destes elementos e pela compatibilidade destes no momento da cristalização. Por outro lado, no caso dos minerais de origem sedimentar precipitados a partir da água do mar, os elementos terras raras que os constituem encontram-se na estreita dependência da concentração desses elementos dissolvidas na água do mar, sendo que esta água é ligeiramente mais enriquecida em elementos terras raras leves (ETRL) e em elementos terras raras pesadas (ETRP) do que em elementos terras raras médias (ETRM) (Jarrar *et al.*, 2000). No caso de minerais diagenéticos, a assinatura em elementos do grupo das terras raras deverá corresponder à ação integrada dos processos sedimentares e dos processos de dissolução-reprecipitação de origem diagenética.

Os minerais pesados são erodidos do seu local de origem, são sucessivamente transportados até ocorrer a sua deposição na plataforma continental (Tzifas *et al.*, 2017).

5.1. Glauconite

A glauconite (*sensu strictu*) é um filossilicato de ferro e potássio, que pertence ao grupo das micas (Anthony *et al.*, 2004). É um mineral autogénico constituinte da plataforma continental moderna, mas que pode ser, também, encontrado em depósitos sedimentares datados desde o Pré-Câmbrico até ao Pleistocénico (Odin *et al.*, 1980; Lim *et al.*, 2000). A existência de glauconites não é só um indicador estratigráfico, mas, também, poderá ser um indicador do tipo de ambiente deposicional (Lim *et al.*, 2000).

Os diferentes grãos de glauconites estudados caracterizaram-se por terem uma forma angulosa a arredondada e com tons esverdeados, com algumas fissuras. Foi possível, observar glauconite associada a grãos poliminerálicos.

Por norma, a formação da glauconite ocorre em ambientes com taxa de sedimentação lenta, com baixo fornecimento detrítico e com determinadas condições físico – químicas (baixa

turbulência, baixa temperatura, condições redutoras e abundância de Fe e K) (Odin *et al.*, 1981; Lim *et al.*, 2000). Num determinado grupo de amostras, cada grão individual de glauconite pode apresentar uma composição química muito distinta de outro grão do mesmo grupo de amostragem (Velde & Odin, 1975).

5.1.1. Elementos Maiores

As análises de SEM-EDS nos grãos de glauconite, individuais ou em associação com outros minerais, revelam uma grande variabilidade composicional.

Esta variabilidade composicional permite diferenciar dois grupos de glauconites: i) Glauconites com $Al_2O_3 > K_2O$ (amostras C5 e C8) e ii) Glauconites com $Al_2O_3 < K_2O$ (amostras A1 e C10).

A aparente relação positiva entre o Fe_2O_3 e o K_2O (Figura 5.2. – A) pode estar relacionada com transformações pós-deposicionais, ocorrendo a substituição na posição octaédrica de Al^{3+} por Fe^{3+} e, como consequência, ocorre a fixação de K^+ nas camadas internas (Jarrar *et al.*, 2000).

Por outro lado, parece existir uma relação inversa entre o Al_2O_3 e o Fe_2O_3 (Figura 5.2. – B). O Al_2O_3 apresenta uma relação inversa com o Fe_2O_3 e com o K_2O (Figura 5.2. -C). A correlação $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ observada poderá ser um indicador da substituição de ferro e alumínio em minerais glauconíticos (Jarrar *et al.*, 2000).

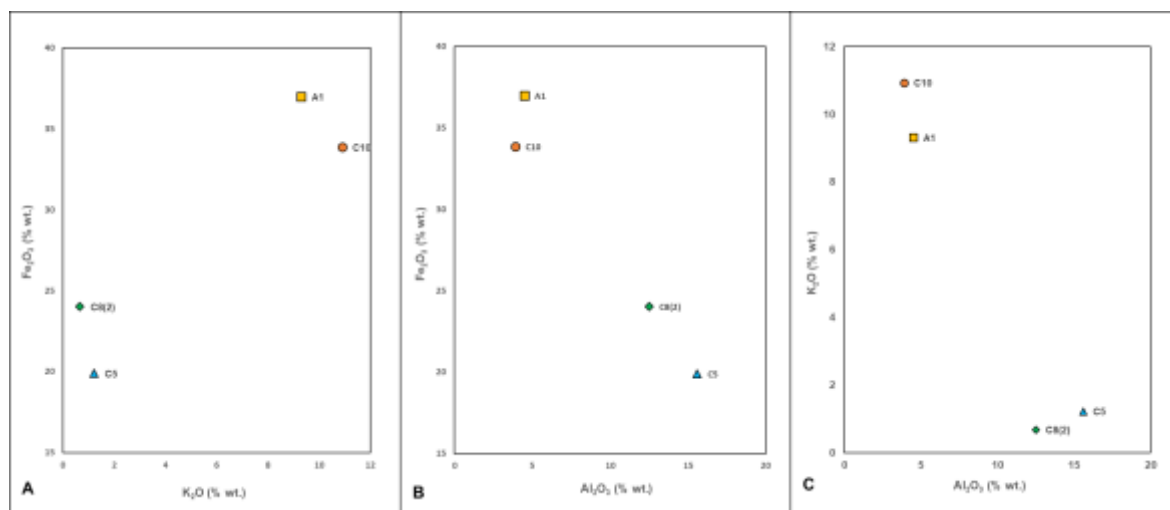


Figura 5.2. A) Diagrama de dispersão de K_2O vs Fe_2O_3 (wt.%); B) Diagrama de dispersão de Al_2O_3 vs Fe_2O_3 (wt.%); C) Diagrama de dispersão de Al_2O_3 vs K_2O (wt.%).

Para a variação de concentração Mg vs Al (Figura 5.3. - A), verificou-se que existe uma tendência de covariação positiva, em que o crescimento de Mg encontra-se relacionado com o aumento de Al. Esta relação verificou-se também, inicialmente, para a relação Al vs Na+Ca. No entanto, após uma análise mais cuidadosa do gráfico da Figura 5.3 - B, verificou-se a

existência de dois conjuntos de amostras com características químicas diferentes (Figura 5.3 C e Figura 5.3. – D).

As amostras A1, C8(2) C10 apresentam baixa concentração em Ca + Na e em Al sem que exista qualquer relação de covariação visível entre estes elementos. Por outro lado, a amostra C5 apresentam uma tendência de covariação linear positiva em que a razão Ca + Na; não fazendo parte da composição estequiométrica da glauconite é provável que o Ca²⁺ se encontre a substituir o K⁺ e/ou o Na⁺.

Odin & Matter (1981) admitiram que existem 4 tipos de glauconites que refletem os diferentes níveis de maturidade deste tipo de mineral. Podemos ter grãos do tipo *juvenil*, grãos do tipo *ligeiramente evoluído*, grãos do tipo *evoluído* e grãos do tipo *fortemente evoluído* (Udgata, 2007). Os diferentes níveis de maturidade atingidos pela glauconite estão dependentes, não só do tempo de residência dos grãos na zona de interface sedimento – água, mas também, da taxa de sedimentação. Os diferentes níveis de maturidade da glauconite são baseadas na composição química, na cor e na sua morfologia (Tabela 6) (Odin *et al.*, 1981; Udgata, 2007).

Tabela 6 . Características das Glauconites em diferentes estágios de maturidade (Baseado em Odin & Matter, 1981;Udgata, D.,2007).

Tipos de Glauconites	Maturidade	Conteúdo em K ₂ O	Cor
Juvenil	Baixa	< 4%	Esverdeado
Ligeiramente evoluída	Moderada	4 – 6 %	Verde-claro
Evoluída	Alta	6 – 8 %	Verde
Fortemente evoluída	Muito alta	>8%	Verde Escuro

O conteúdo em K₂O é utilizado para diferenciar os diferentes estágios de maturidade das glauconites (Tabela 6). As glauconites do tipo *juvenil*, o teor em K₂O é inferior a 4 wt.%, as glauconites *ligeiramente evoluídas*, o conteúdo em K₂O encontra-se entre 4 - 6 wt.%, para as *glauconites evoluídas*, o conteúdo em K₂O encontra-se entre 6 – 8wt.% enquanto, as glauconites do tipo *fortemente evoluídas*, o teor em K₂O é superior a 8 wt.% (Odin, 1988; Harding *et al.*, 2014).

Ao considerarmos este tipo de classificação de glauconites podemos verificar que as amostras A1 e C10 são glauconites *fortemente evoluídas* pois apresentam um maior teor em K₂O (9,3 wt.% e 10,9 wt.%, respetivamente) enquanto as amostras C5 e C8(2) são glauconites *juvenis* com um teor em K₂O de 1,3 wt.% e 0,67 wt.% respetivamente.

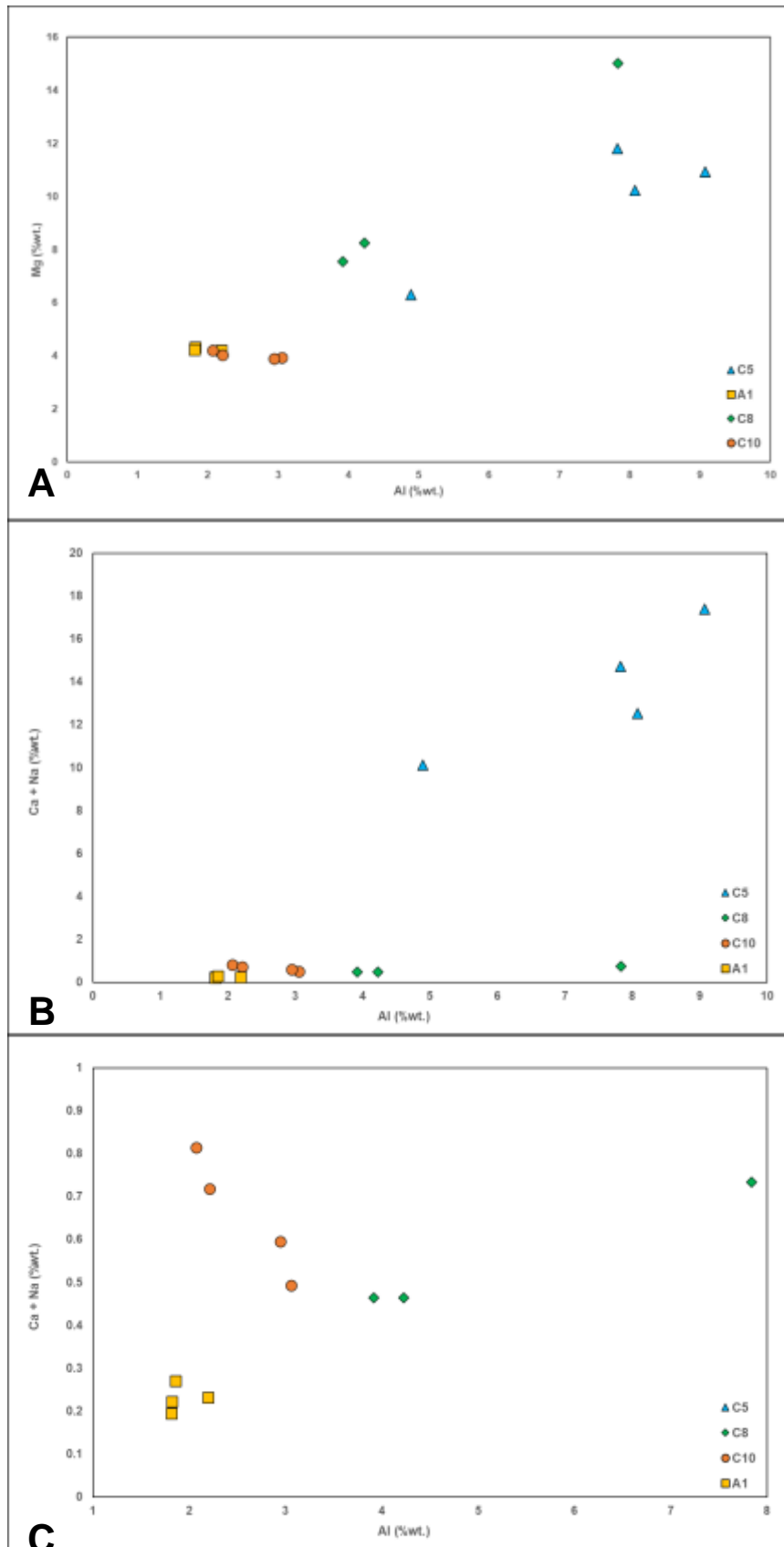


Figura 5.3. A) Diagrama de dispersão Mg vs Al (wt.%) para os grãos de glauconites analisados.; B) Diagrama de dispersão Al vs Ca + Na (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; C – D) Ampliação do diagrama em B).

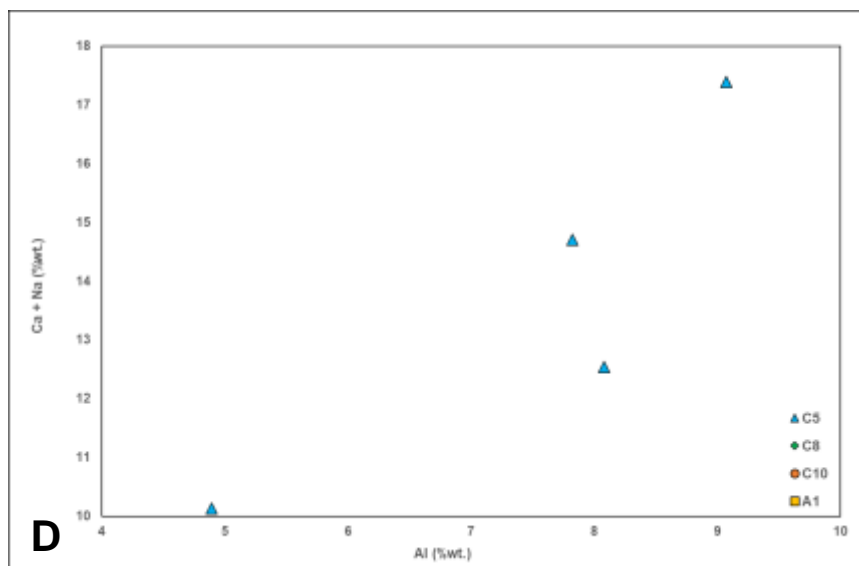


Figura 5.3. (cont.) A) Diagrama de dispersão Mg vs Al (wt.%) para os grãos de glauconites analisados.; B) Diagrama de dispersão Al vs Ca + Na (wt.%) para os grãos de glauconites analisados; C – D) Ampliação do diagrama em B).

As amostras A1 e C10 apresentam maior concentração em K_2O e são, em termos de glauconitização, grãos mais maduros, ou seja, são glauconites mais antigas, mais evoluídas do ponto de vista diagenético (Odin & Matter, 1981; Udgata, 2007; López – Quirós *et al.*, 2019). Por outro lado, as amostras C5 e C8(2) apresentam uma concentração menor em K_2O , o que poderá indicar que correspondem a glauconites que sofreram uma menor evolução diagenética estando composicionalmente mais próximas dos precipitados originais.

A formação da glauconite começa na interface sedimento – água com o desenvolvimento de argilas ricas em ferro (glauconites do *tipo juvenil*). À medida que a glauconitização evolui progressivamente, o processo de maturação destes minerais permite que ocorra a absorção de Fe no lugar do Al e a, conseqüente, absorção de K em espaços da rede cristalina para equilibrar as diferentes cargas iônicas (McRae, 1972; Odin & Matter, 1981; Udgata, 2007).

O potássio é um dos principais elementos que se encontra dissolvido na água do mar e durante a glauconitização é removido da água do mar para incorporar os grãos de glauconite supergênicos que se estão a formar (López – Quirós *et al.*, 2019). Em condições ótimas, o processo de maturação das glauconites desde o estado *juvenil* até ao *fortemente evoluído* leva, aproximadamente, 10^5 - 10^6 anos (Odin, 1988; López – Quirós *et al.*, 2019), o que, de alguma forma constrange a diferença de idades das glauconites amostradas, como sendo superior a 10000 anos. As glauconites ocorrem, preferencialmente, entre os 50 – 500 m de profundidade (López – Quirós *et al.*, 2019). As amostras das quais foram selecionadas os grãos analisados foram recolhidas aos 125 m (MP5 – 013 – 1) e 139 m (MP3 – 017 – 1) de profundidade. No caso da amostra MP5 – 013 – 1, apenas se encontraram glauconites *fortemente evoluídas*, enquanto na amostra MP3 – 017 – 1 coexistem glauconites *juvenis* com

glaucônites *fortemente evoluídas*. A coexistência de glaucônites de diferente grau de maturidade estará provavelmente relacionada com a dinâmica dos fundos marinhos, que promovem uma remobilização dos mais antigos, existentes nos sedimentos não consolidado, misturando-os com grãos mais jovens.

Para a glaucônitização, as condições ideais são : a temperatura do fundo marinho entre 10 – 15°C e circulação constante da água do mar, permitindo uma taxa de sedimentação lenta (López – Quirós *et al.*, 2019). A glaucônitização ocorre em substratos ricos em *fecal pellets* ou foraminíferos sendo que estes proporcionam um ambiente redutor favorável a este processo. No entanto, podem ocorrer condições oxidantes nos sedimentos circundantes (Harding *et al.*, 2014).

Utilizar a morfologia dos grãos para determinar a maturidade dos grãos pode ser complicado pois temos de considerar o transporte e o rearranjo dos sedimentos. Os grãos mais antigos são mais vulneráveis à meteorização mecânica dos sedimentos sendo que, durante o transporte ou bioturbação, as glaucônites são fragmentadas em grãos mais pequenos e com formas irregulares (Udgata, 2007). As glaucônites de origem detrítica são menos fidedignas para se determinar a evolução da maturidade pois são transportadas e podem não refletir as condições autigênicas existentes durante a deposição dos sedimentos (McRae, 1972; Odin & Matter, 1981; Udgata, 2007).

A água do mar apresenta uma baixa concentração em Fe, Al e Si, o que não constitui condições favoráveis à precipitação direta de glaucônites, mas, em oposição, apresenta concentração em K favoráveis à formação destes minerais. (López - Quirós *et al.*, 2019). Para que a concentração de Fe, Al e Si seja a necessária para a glaucônitização, é necessário considerar o fornecimento continental de partículas ricas nestes elementos. Nos oceanos modernos, a fonte de Fe encontra-se associada a zonas da plataforma com alta produtividade como, por exemplo, zonas de entrada de água de estuários e/ou subterrânea, de origem hidrotermal, áreas em que tenham ocorrido deslizamentos e/ou movimentos que promovam a suspensão de sedimentos na coluna de água, zonas com escoamentos glaciares e deposição atmosférica (López - Quirós *et al.*, 2019).

Mudanças do nível eustático do mar, alterações na profundidade do sedimento ou aumento da taxa de sedimentação são fatores que podem interromper ou impedir totalmente o processo de glaucônitização (McRae, 1972; Odin & Matter, 1981; Udgata, 2007).

A Figura 5.4. apresenta uma curva de variação do nível do mar (deBoer *et al.*, 2010) para os últimos 200.000 anos. É evidente da sua análise como as condições de profundidade variaram ao longo deste intervalo de tempo, implicando períodos diferentes de formação de glaucônite e justificando, de alguma forma, a coexistência de grãos de glaucônite com diferentes graus de maturação.

Num contexto de sequências estratigráficas, as glauconites encontram-se associadas a secções condensadas e a sistemas transgressivos. Um período transgressivo numa área com baixa taxa de sedimentação oferece condições favoráveis à formação de glauconites. Por outro lado, uma fase regressiva introduz um ambiente mais energético e oxidante, onde o aumento da taxa de sedimentação, inibiria o processo de glauconitização (Harding et al., 2014).

Podemos considerar que a deposição dos sedimentos na zona de plataforma possa ter ocorrido durante um intervalo de variação do nível médio das águas do mar com consequente, variação da taxa de fornecimento sedimentar. Esta sedimentação pode ter numa zona de deposição análoga à da foz de um rio como, por exemplo, o Rio Mira, zona de deposição costeira ou com uma profundidade bastante reduzida de igual modo ao que foi referido por Harding *et al.* (2014). Analisando mais detalhadamente a Figura 5.4., poderá ser levantada a hipótese de que dois dos eventos de formação de glauconite poderão estar relacionados com os episódios transgressivos atual e imediatamente após os – 150 ka.

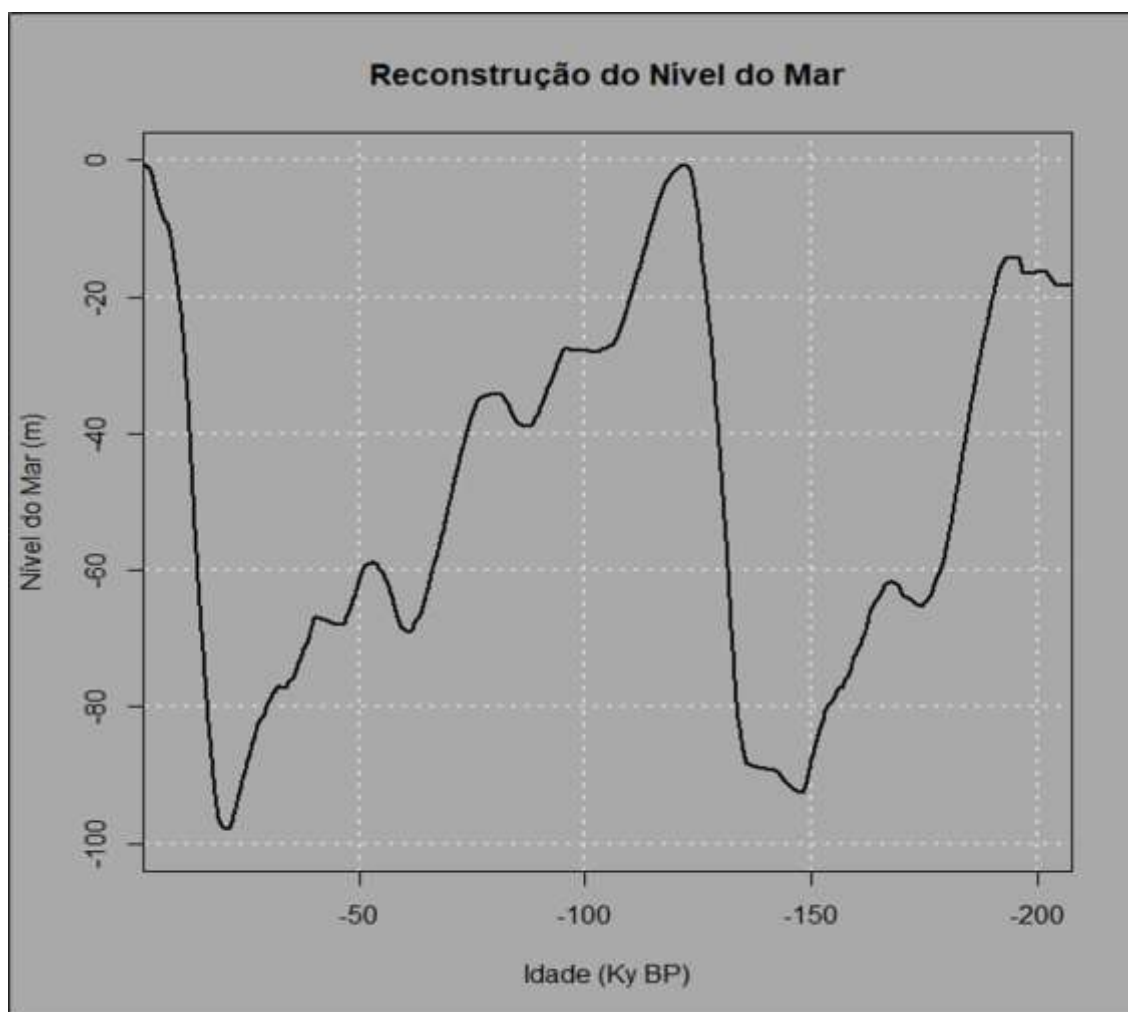


Figura 5.4. Curva do nível do mar para os últimos 200 ka (deBoer , 2010).

5.1.2. Elementos Terras Raras

A concentração de elementos do grupo das terras - raras nas glauconites estudadas mostra alguma variação entre os diferentes grãos. A formação da glauconite ocorre apenas em sedimentos que se encontram por longos períodos de tempo na interface entre os ambientes oxidantes e redutores (Jarrar *et al.*, 2000).

O comportamento geoquímico dos ETR encontra-se relacionado com o equilíbrio entre o ambiente em que ocorre a precipitação e, deste modo, a assinatura das ETR permite compreender a formação dos grãos de glauconite (Reynard *et al.*, 1999; Kechiched, 2018).

Os ETR encontram-se presentes nos sedimentos através da dissolução de material particulado na água do mar (Jarrar *et al.*, 2000), após a dissolução, são reabsorvidos nos grãos de glauconite durante o seu crescimento, tornando-se parte destes sem ocupar locais estruturais específicos (Jarrar *et al.*, 2000). Fleet *et al.* (1980) concluíram que os ETR nas glauconites resultavam do material litológico e que a contribuição da água do mar é pouco significativa. As glauconites associadas a sedimentos argilosos apresentam maior concentração de ETR.

As amostras C5, C8(2) e C10 mostram um enriquecimento em ETRL e uma anomalia negativa moderada no Eu. Enquanto, para a amostra A1, é possível observar que os elementos terras-raras se encontram próximos dos limites de deteção. Segundo Bau & Möller (1991) e Jarrar *et al.* (2000), as anomalias de Eu são uma herança do material original, refletindo a deficiências deste elemento na crosta terrestre.

Jarrar *et al.* (2000) concluiu que as glauconites mais evoluídas apresentam maior abundância em ETR do que as glauconites precoces, o que provavelmente resulta das interações fluido-mineral durante os processos diagenéticos. Consequentemente, a maturidade das glauconites é o principal fator que controla o enriquecimento em ETR nestes minerais. Esta conclusão não se verifica para as glauconites em estudo. As amostras A1 e C10 são glauconites altamente evoluídas, mas apresentam um somatório em ETR completamente distintas. Enquanto, para a amostra C10 verifica-se esta condição, para a amostra A1 não. Como referido anteriormente, a amostra A1 apresenta elementos em terras raras próximos dos limites de deteção.

5.1.3. Anomalia de Ce nas Glauconites

A anomalia negativa de Cério [$Ce/Ce^* = \log (3Ce_N / (2La_N + Nd_N))$] é uma característica comum em ambientes marinhos oxigenados e é interpretado como um proxy para condições redox (Wright *et al.*, 1987; Bau *et al.*, 1996). A referida anomalia resulta da oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} e, subsequente, dissolução preferencial de Ce relativamente às restantes terras-

raras, que incorporam preferencialmente as fases mineralógicas autígenicas. (Bau *et al.*, 1996).

A interpretação das anomalias de Ce na água do mar e nos sedimentos marinhos é complicada devido às abundâncias anômalas de La (Bau *et al.*, 1996): um excesso de La pode resultar no cálculo de uma anomalia negativa de Ce, sem que isso signifique déficit deste elemento do grupo das terras-raras. Para resolver o problema de discriminar entre falsas anomalias negativas de Ce de verdadeiras, Bau & Dulski (1996) propuseram um diagrama Ce/Ce* vs Pr/Pr* (Figura 5.5.), onde é possível observar que as amostras do campo IIa – C5(A), C5(B), A1(A) – apresentam anomalias positivas no La causando anomalias negativas no Ce falsas, as amostras do campo IIIb – A1(B), A1(D), C10 e C8(2C) – correspondem a anomalias negativas reais no Ce e as amostras do campo IV – A1(C), C5(B), C5(D), C8(2A) e C8(2B) apresentam anomalias positivas no La que disfarçam anomalias positivas no Ce. O grão A1 é o grão que apresenta uma maior dispersão pois pode refletir evidências do mineral que deu origem a glauconite.

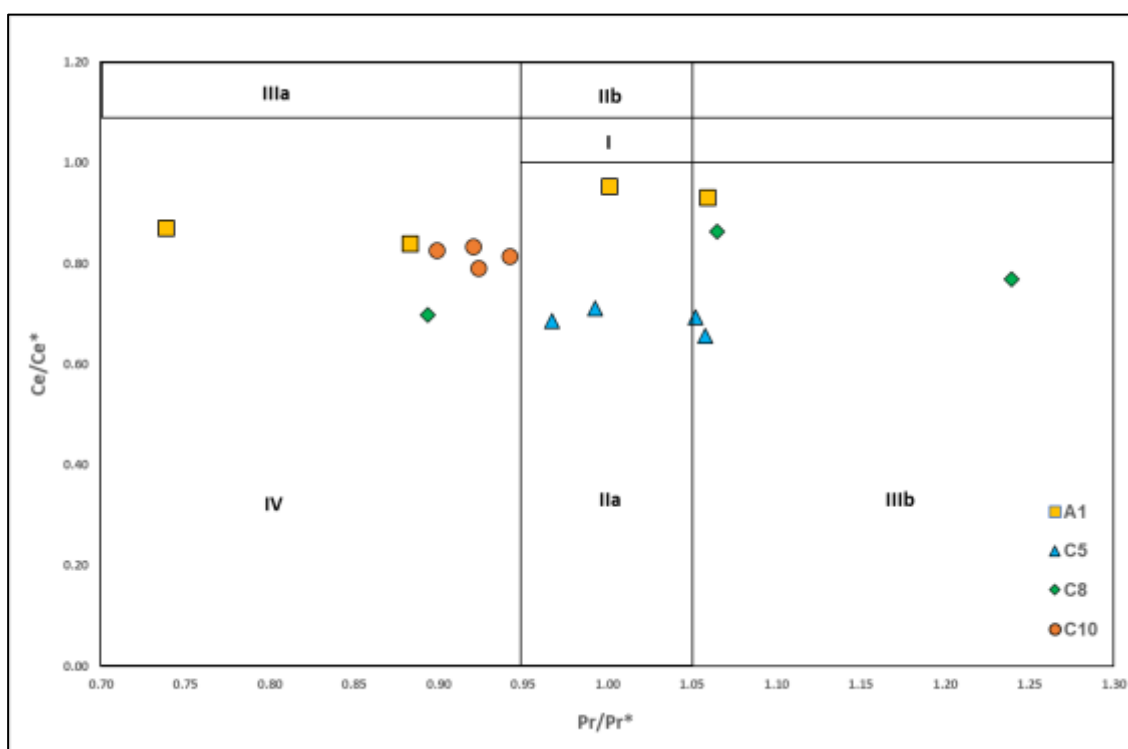


Figura 5.5. Diagrama Ce/Ce* vs Pr/Pr* normalizado ao PAAS para as glauconites estudadas (Adaptado de Bau & Duski, 1996) (I : não existe anomalia; IIa : anomalia positiva no La causando anomalia negativa no Ce falsa; IIb : anomalia negativa no La causando anomalia positiva no Ce falsa; IIIa : anomalia positiva no Ce; IIIb: anomalia negativa no Ce; IV : anomalia positiva no La disfarça anomalia positiva no Ce).

Através da análise das anomalias negativas de Ce nos grãos estudados podemos observar que temos dois grupos de glauconites, sendo que ambos se formaram em ambiente

anóxico. Podemos considerar que existe um grupo transicional em que o ritmo de sedimentação é variável.

O diagrama Ce/Ce^* vs Nd desenvolvido por Wright *et al.* (1987) discrimina entre glauconites formadas em ambientes oxidantes de glauconites formadas em ambientes anóxicos. O limite entre o anóxico e o óxico foi colocado em -0.1 (Kechiched *et al.*, 2018). A projeção dos dados, recolhidos neste estudo, no diagrama de Wright *et al.* (1987) (Figura 5.6.) permite concluir que as glauconites em estudo se depositaram em ambiente anóxico; só a amostra C8 se encontra próxima do limite óxico – anóxico, o que indica que, para esta glauconite, a taxa de sedimentação terá sido moderada a lenta. A taxa de sedimentação encontra-se dependente da solubilidade do Fe em ambientes redox, da taxa de oxidação da matéria orgânica e da incorporação do Fe no processo de glauconitização (Kechiched *et al.*, 2018). A baixa taxa de sedimentação e a glauconitização dos sedimentos pode explicar o enriquecimento em elementos terras – raras nos grãos de glauconites estudados (Kechiched *et al.*, 2018). As anomalias em Ce estudadas nas glauconites refletem a flutuação das condições de Eh no local de sedimentação (Courtois & Clauer, 1980).

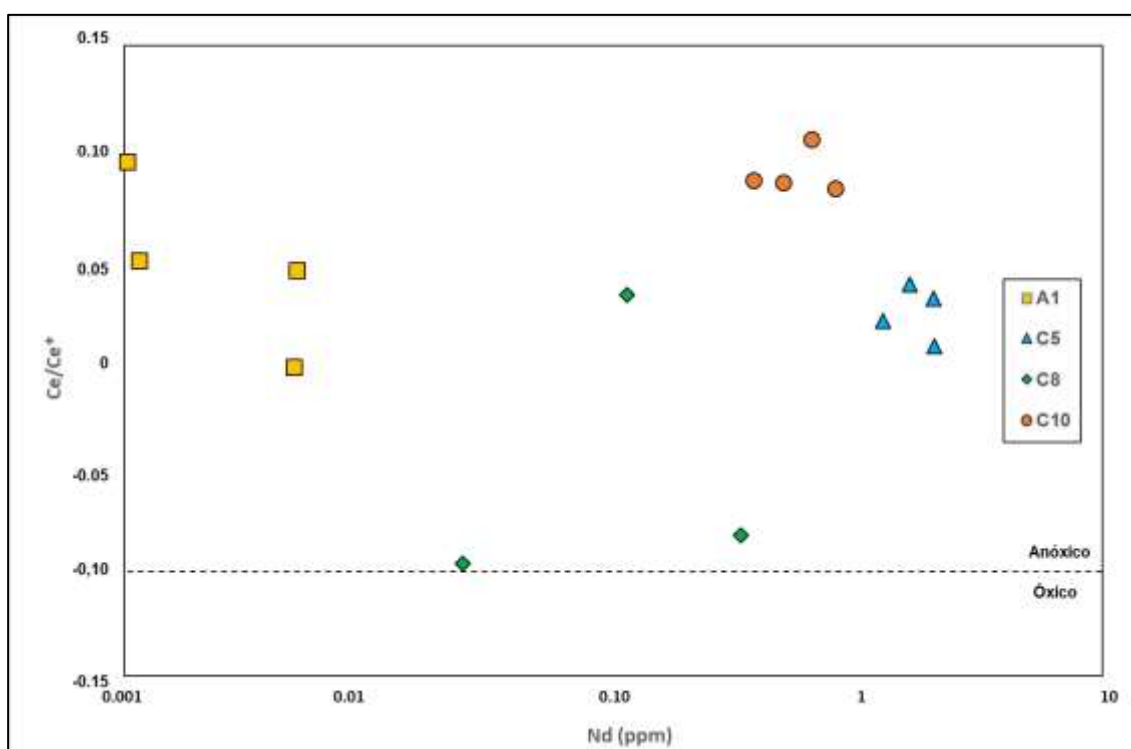


Figura 5.6. Diagrama de Ce/Ce^* vs Nd (ppm) normalizado ao PAAS para as glauconites estudadas (Adaptado de Wright *et al.*, 1987).

Uma transgressão marinha apresenta condições favoráveis à glauconitização pois os sedimentos são submersos a maiores profundidades e, conseqüentemente, estão sujeitos a águas com uma turbulência menor. Concomitantemente, a zona principal de acumulação dos

sedimentos terrígenos é deslocada para mais perto da costa, deixando assim, os grãos de glauconites expostos por um período de tempo suficientemente longo para que ocorra a glauconitização (Odin&Matter,1981). Para ambientes oxigenados, o Ce está menos dissolvido na água do mar logo os sedimentos formados em ambiente oxidante têm tendência para concentrações mais elevadas deste elemento, originando uma anomalia positiva (Thomson *et al.*, 1984; Wright *et al.*,1987; Wilde *et al.*, 1996). Por outro lado, para ambientes anóxicos, o Ce tem maior solubilidade na água do mar, o que implica uma anomalia negativa nos minerais autigênicos (Wilde *et al.*, 1995).

O diagrama (La/Yb) vs (La/Sm) normalizado ao PAAS (Reynard *et al.*,1999; Kechiced *et al.*, 2018) é utilizado para se verificar os efeitos da diagênese na distribuição de ETR nas glauconites. Nele, também, se encontram projetados os valores das razões da água do mar atual, para efeitos de comparação.

Como podemos observar na Figura 5.7, o diagrama (La/Yb) vs (La/Sm) mostra que o conjunto de amostras estudado inclui glauconites com evidências de terem sofrido apenas modificações associadas à diagênese precoce, e glauconites com evidências de terem sofrido diagênese tardia. Para as amostras C5 e C10, observamos que a razão La/Yb é ligeiramente mais elevada, o que pode ser um indicador que ocorreu adsorção de elementos em terras raras leves durante a diagênese precoce. Por outro lado, as amostras A1 e C8(2) apresentam uma razão La/Sm próxima dos valores considerados para a água do mar atual.

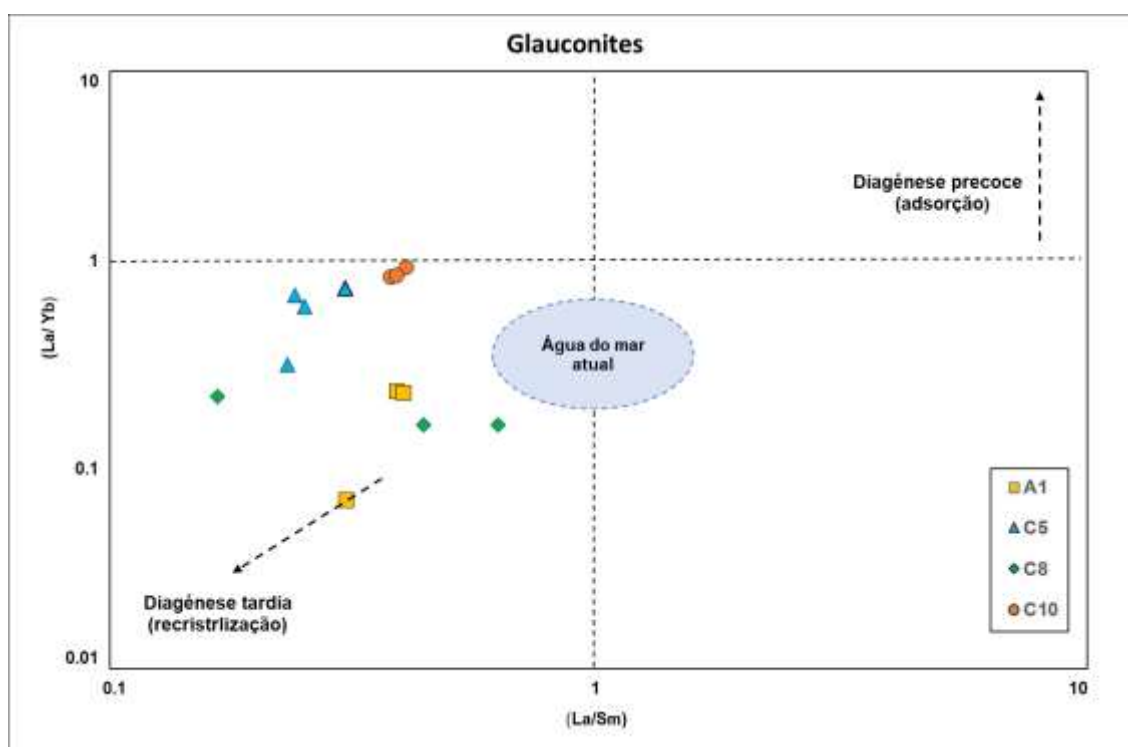


Figura 5.7. Diagrama de La_N/Sm_N vs La_N/Yb_N (valores normalizado com PAAS) para as glauconites estudadas (Adaptado de Reynard *et al.* (1999) e Kechiced *et al.* (2018)).

Estes resultados não são completamente coerentes com os resultados da concentração em K nas glauconites como indicadores do grau de maturidade dos exemplares. As análises C8 apresentam-se como *juvenis*, quando se considera o conteúdo em K e como tendo evidências de diagénese tardia, quando são consideradas os ETR. O mesmo comportamento contraditório se verifica nas amostras A1 e C10. O presente trabalho não é suficientemente extensivo por forma a resolver este problema.

5.2. Minerais de Ferro e Titânio

Os minerais de Ferro e Titânio são minerais opacos que representados através do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. (Figura 5.8.). Com base nas relações entre o ferro, titânio e o crómio foi possível identificar a existência de ilmenites, rútilo, titanite, ulvoespinela, pseudobrookite e cromoespinela nos sedimentos estudados.

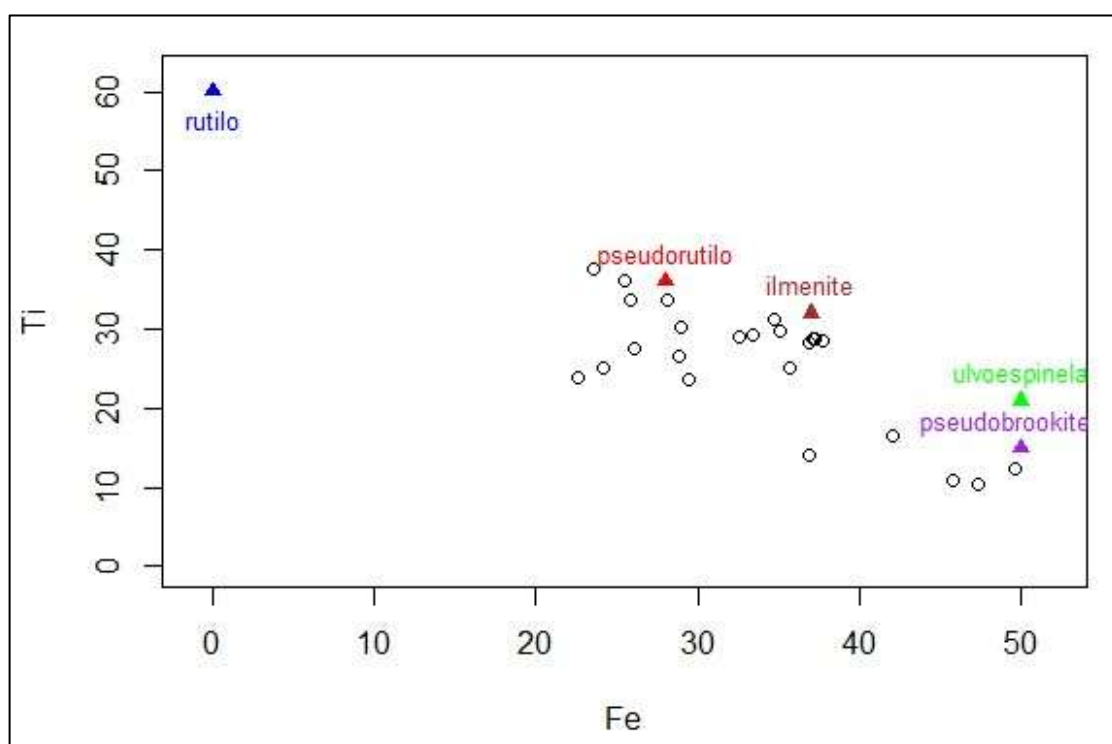


Figura 5.8. Diagrama de dispersão Fe vs Ti (wt.%) para os óxidos estudados.

As ilmenites são um óxido de ferro e de titânio ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$), que integram um grupo mineral com o mesmo nome, são paragenéticas e encontram-se associadas a rochas ígneas e metamórficas (Anthony *et al.*, 2004).

Através de certas concentrações coexistentes entre as ilmenites e outros óxidos, podemos associar estes minerais a determinadas rochas ígneas (Buddington *et al.*, 1964). Nesta situação, as ilmenites formam-se durante o arrefecimento da rocha e estão associadas a outros óxidos como, por exemplo, a magnetite titanífera. (Buddington *et al.*, 1964).

O rútilo é um dióxido de titânio e é, normalmente, um mineral diamagnético (Anthony *et al.*, 2004). O rútilo é um mineral acessório associado a rochas ígneas e metamórficas, é um dos minerais pesados mais “estáveis” do ciclo sedimentar e é um indicador da afinidade com sedimentos metapelíticos, o que torna este mineral capaz de fornecer informações relevantes sobre as litologias de origem (Meinhold *et al.*, 2010; Grammatikopoulos *et al.*, 2019).

A associação textural do rútilo e ilmenite pode dever-se : à alteração da ilmenite, à alteração de biotite rica em Ti ou pela exsolução de fases que contêm Ti (Meinhold *et al.*, 2010).

O grão C6(2) é, provavelmente, um pseudorútilo pois apresenta Fe na sua constituição. O pseudorútilo é formado pela remoção de Fe durante a oxidação de ilmenite (Meinhold *et al.*, 2010). O pseudorútilo é uma combinação entre a goetite e o rútilo, apresentando uma estrutura de intercrescimento (Ramakrishnan *et al.*, 1997). Por outro lado, a leucoxena é um mineral que contêm mais de 70% de TiO_2 e pode ser constituído quase inteiramente de rútilo e/ou anátase microcristalino nos diferentes estágios finais de alteração (Hugo & Cornell, 1991; Ramakrishnan *et al.*, 1997). Nos estágios intermédios de alteração, a ilmenite é alterada para rútilo ou anátase e para hematite (Temple, 1966; Ramakrishnan *et al.*, 1997).

A cromo-espinela é um mineral que pertence ao grupo das espinelas, e é um mineral acessório de rochas máficas e ultramáficas. A alteração da espinela deve-se à dissolução de Mg, Al e de Cr e pode ocorrer associada a processos com a serpentinização (Burkhard, 1993).

A titanite é um mineral acessório de rochas ígneas e de rochas metamórficas. As titanites podem ser particularmente ricas em elementos traço, tais como o Nb, Ta e V. A presença destes elementos pode indicar que a formação deste mineral ocorreu no último estágio de cristalização de rochas ígneas como o granito ou o pegmatito (Deer *et al.*, 2000).

O grão A2 (A2A, A2B, A2C, A2D) é uma cromo-espinela pois apresenta na sua constituição uma percentagem relativa de Mg, Al e de Fe. Enquanto as amostras E2(1), E3(2) e E4(1) correspondem a titanites.

5.2.1. Elementos Maiores e Elementos Traço

A alteração composicional nos óxidos pode ser devido a processos exogénicos sofridos durante o seu transporte desde a rocha original até ao local de deposição (Ramakrishnan *et al.*, 1997). O grau de alteração das ilmenites é um indicador do seu valor económico e, portanto, a sua caracterização composicional poderá ajudar a otimizar o seu processamento industrial (Ramakrishnan *et al.*, 1997).

A maioria dos grãos de ilmenite alterados mostram que as diferentes fases de alteração são aleatórias (Frost *et al.*, 1983). Estes autores demonstraram que as impurezas de SiO_2 e de Al_2O_3 nos grãos de ilmenite aumentam com o aumento do grau de alteração sendo que esta influência a qualidade e a recuperabilidade da ilmenite (Hugo *et al.*, 1991). O aumento das impurezas está relacionado com a precipitação dos produtos de alteração ou da relação

entre a formação de minerais argilosos nos espaços vazios entre as diferentes fases de alteração (Frost *et al.*, 1983; Hugo *et al.*, 1991).

Durante a alteração da ilmenite, o alumínio e a sílica são retirados do meio e são precipitados ou adsorvidos como produtos de alteração destes óxidos. A dependência do conteúdo de Al e de Si é consistente com um mecanismo de alteração em duas fases (Hugo *et al.*, 1991).

A alteração dos produtos dos óxidos de Fe e Ti são importantes indicadores ambientais, e são utilizados para a exploração de petróleo e de urânio (Weibel, 2003). Estes óxidos podem estar sujeitos a alteração e/ou erosão durante o transporte para os locais onde se depositam (Weibel, 2003).

Os óxidos de Fe e Ti podem apresentar-se com concentrações importantes de Nb, de Ta, de V e de Co (Tzifas *et al.*, 2017). Os minerais pesados que contêm Ti e Nb são minerais resistentes e que podem acumular junto a zona costeira.

A Figura 5.8., apresenta *boxplots* para os valores de V, Ni e Nb. O limiar de valores anómalos para este elementos é, respetivamente, 1160 ppm para o V, 123 ppm para o Ni e 1419 ppm para o Nb. As concentrações dos *outliers* chegam a atingir 0,53 wt.% no caso do Nb, 0,46 wt.% para o V e 0,23 wt.% no caso de Ni. Na Tabela 7 encontram-se os minerais que apresentam valores anómalos das concentrações destes 3 elementos.

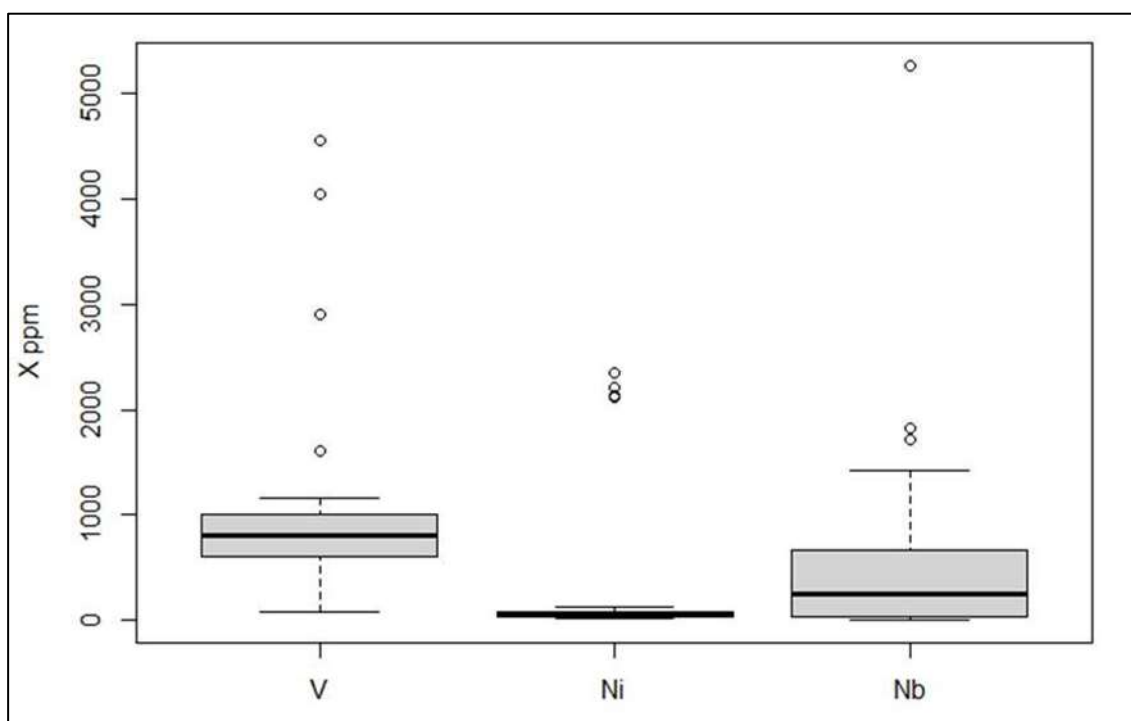


Figura 5.9. Diagrama de Boxplots para os valores de V, Ni e Nb para as amostras estudadas.

Atualmente, a acumulação de minerais pesados está associada às quebras de energia do agente de transporte sedimentar, na zona de confluência dos sistemas fluviais com o oceano (Ramakrishnan *et al.*,1997). No entanto, no ambiente geológico em estudo, com as variações cíclicas do nível do mar, poderemos encontrar antigas zonas de confluência dos rios com o oceano, correspondentes aos paleo-litorais, a diversas profundidades na plataforma continental alentejana. A praia de S. Torpes, com as suas acumulações de minerais pesados, constitui um análogo dos depósitos que foram encontrados ao longo deste estudo.

Tabela 7. Amostras com valores anómalos de V, Ni e Nb (ppm).

Amostra	V	Ni	Nb
A2	693	2132	24
	653	2207	24
	731	2119	21
	670	2348	18
A4	1064	31	1821
	1064	123	5271
B2	87	43	1419
B6	571	42	1103
C3	4564	80	35

5.2.2. Elementos Terras Raras

A distribuição de ETR nos sedimentos pode ser controlada por diferentes processos tais como: i) remoção através dos óxidos de Fe e Ti (Brito *et al.*,2018); ii) condições de redox na coluna de água sobrejacente ao sedimento (Bau *et al.*, 1996; Brito *et al.*,2018); iii) composição das fontes de sedimento (Taylor & McLennan, 1985; Brito *et al.*,2018) e fontes antrópicas (Brito *et al.*,2018).

A maioria das ilmenites estudadas apresenta-se sob a forma de grãos homogéneos inalterados. No entanto, estes óxidos podem estar associados a grãos compostos formados por exsolução, oxidação ou através da alteração durante o arrefecimento das rochas ígneas. Os grãos compostos são, petrograficamente, distintos dos grãos formados através da alteração da ilmenite. Estes grãos alterados estão associados a depósitos de minerais pesados (Hugo *et al.*,1991).

Os grãos com menor teor em Al apresentam menor quantidade de ETR (Brito *et al.*, 2018). A correlação positiva entre os ETR e o Al e Mn sugerem que os aluminossilicatos, os hidróxidos de Al e os oxihidróxidos de Fe-Mn são responsáveis pelas primeiras fases de remoção das diferentes fases de terras raras, porém esta remoção esta ainda dependente de fatores como o transporte, o tamanho dos grãos e a taxa de sedimentação (Brito *et al.*, 2018).

5.3. Comparação com o Maciço de Sines

Os óxidos existentes nos sedimentos não consolidados da plataforma continental alentejana podem ter duas proveniências distintas. Uma é o Maciço de Sines, cujas rochas (sienitos, gabros e dioritos essencialmente) têm na sua constituição óxidos de Ti e de Fe (Canilho, 1989; Miranda, 2010); a segunda fonte provável são as formações da Zona Sul Portuguesa. Foi possível comparar dados obtidos com os dados para os Gabros e Dioritos de Sines de Miranda (2010). No entanto, os dados de Sines correspondem a amostras de rocha total e o diagrama multielementar, normalizado ao manto primordial de Palme & O'Neill (2003), encontra-se na Figura 5.10.

As amostras analisadas por Miranda (2010) mostram que estas rochas apresentam um enriquecimento em La/Yb = (8,8 – 15,2) e ligeiras anomalias positivas em Eu ($Eu/Eu^* = 0,97 - 1,23$). O autor sugere que estas rochas resultam, provavelmente, da acumulação de diversas fases empobrecidas em ETR.

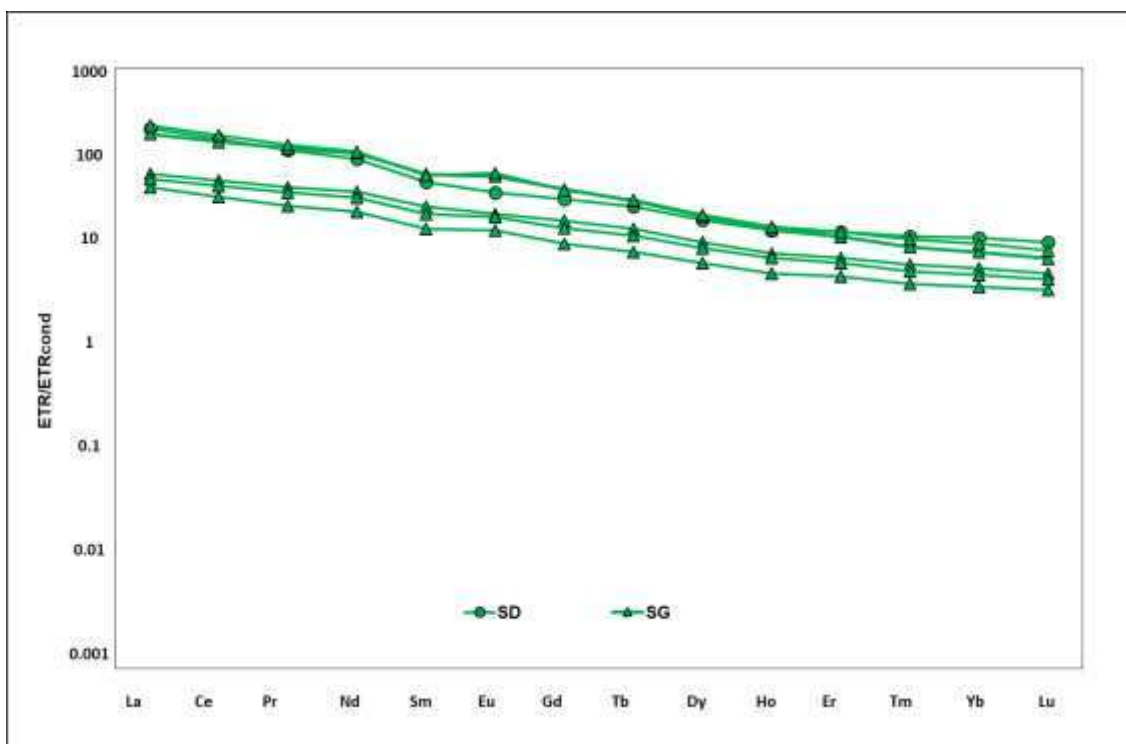


Figura 5.10. Projeção dos dados de ETR normalizados ao condrito (Palme & O'Neill, 2003) para as rochas estudadas por Miranda (2010).

Miranda (2010) divide os gabros do Maciço de Sines em dois grupos: os gabros de Pedras Negras e os gabros da Praia Vasco da Gama. Os gabros de Pedras Negras (PN) podem ser menos enriquecidos em elementos traço, mas mostram uma anomalia no Ti, devido a acumulação de óxidos de Fe-Ti e clinopiroxena. Os gabros anfibolíticos da praia Vasco da Gama (PVG) apresentam-se mais enriquecidos em ETR e com uma pequena anomalia negativa em Ti, o que pode indicar que este ficou retido no processo de cristalização dos gabros de Pedras Negras.

As rochas da Praia Vasco da Gama, com maior enriquecimento em ETR, resultam do arrefecimento da parte superior da câmara magmática, onde o líquido residual se encontrava mais evoluído (Miranda, 2010). Os gabros da PVG mostram razões baixas nas razões (Gd/Lu), devido a acumulação de anfíbolos. O gabro de PN corresponde aos níveis mais profundos da câmara magmática, onde ocorre a precipitação de minerais máficos como a olivina e a clinopiroxena (Miranda, 2010). As amostras do diorito de Sines mostram um padrão de ETR suave com pequenas anomalias negativas ou inexistentes (Miranda, 2010).

Comparando os resultados, podemos observar, no diagrama da figura 5.11. - A, que existem semelhanças entre os gabros e o diorito de Sines com as amostras A2, A4(B), B2 e C6(2). Estas amostras apresentam um enriquecimento em ETR que varia entre $(La/Yb) = 9 - 33$. As amostras A2(A), A2(B), A2(C) e A2(D) apresentam pequenas anomalias positivas no $Eu/Eu^* = 0,98 - 1,12$ enquanto as restantes apresentam anomalias negativas no $Eu/Eu^* = 0,67 - 0,72$.

Neste grupo de amostra, observamos ilmenite (A4(B), B2), cromo-espinela (A2(A), A2(B), A2(C) e A2(D)) e rútilo/pseudorútilo (C6(2)). A amostra A2 é a que apresenta maior semelhança com os perfis de Sines, apresentando enriquecimento significativo em elementos de terras raras leves e menor enriquecimento em terras raras pesadas. Ao contrário da amostra A2, as restantes apresentam um empobrecimento ligeiro em ETRM.

Para as ilmenites estudadas (Figura 5.11 - B e 5.11. - C), podemos verificar que os ETR existem em quantidades muito pequenas, sendo possível verificar-se que existe um empobrecimento em terras raras médias (Sm - Dy) e um enriquecimento mais elevado em ETRP. Os elementos de terras raras médias (ETRM's) são elementos que são mais compatíveis com anfíbolos e a depleção destes elementos nos grãos estudados, como o Eu e o Gd, pode ser um indicador de que estes elementos foram "utilizados" e removidos aquando ocorreu a cristalização das anfíbolos (Miranda, 2010).

Ao contrário das ilmenites, as titanites e a ulvoespinela apresentam padrões de terras raras distintos pois encontram-se associadas a grãos multiminerias (Figura 5.11. - D). Temos titanites com enriquecimentos ligeiros em ETRM (E4 - A, E4 - B), mas que apresentam uma anomalia negativa bastante pronunciada no Eu. A titanite E3(2) apresenta um ligeiro enriquecimento em LERT e uma anomalia positiva no Eu. Por outro lado, podemos observar

que a amostra E2(1) apresenta apenas ETRP em quantidade significativa, sendo que muitos dos ETRL são praticamente inexistentes.

A ulvoespinela (C3) apresenta um ligeiro enriquecimento em ETRL, com uma anomalia positiva no Eu e no Dy e uma depleção nos ETRM.

O teor de ETR nas titanites pode ser indicador que este mineral se formou numa altura que ainda não estaria a ocorrer a cristalização de anfíbolos ou então resulta da alteração de outro óxido de ferro e/ou de, por exemplo, plagioclases em titanite e ganhou semelhanças com padrões de ETR resultantes dessa alteração.

A comparação dos resultados do corrente trabalho com análises de óxidos de Fe – Ti da Zona Sul Portuguesa, especialmente de formações constituintes da Faixa Piritosa Ibérica, não foi possível.

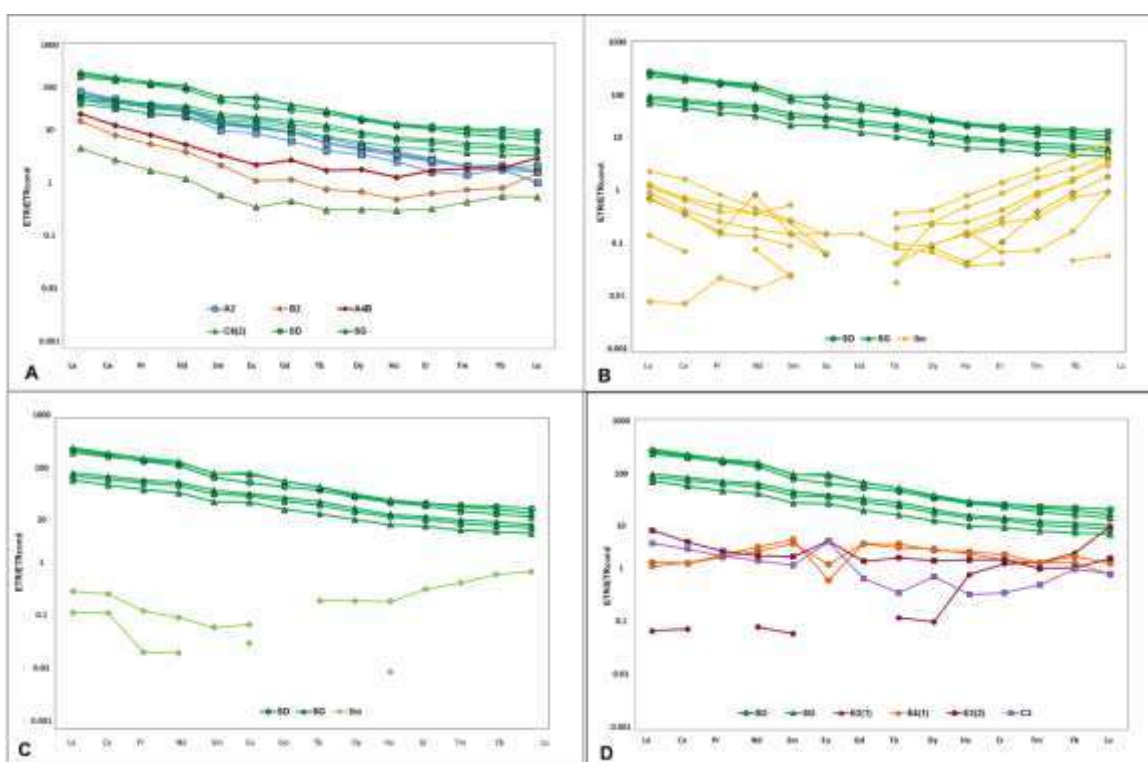


Figura 5.11. Comparação dos dados de ETR de rocha total normalizados ao condrito (Palme & O’Neill, 2003) para as rochas estudadas (SD e SG) por Miranda (2010) e as amostras deste trabalho. A) Comparação entre os dados ETR de rocha total com minerais de ferro e titânio ; B – C) Comparação entre os dados ETR de rocha total com ilmenites; D) Comparação entre os dados ETR de rocha total com minerais de titânio.

5.4. Glauconites e Minerais de Ferro e Titânio

Podemos verificar que entre os ETR e os óxidos não se verifica qualquer relação. As glauconites apresentam teores superiores a estes elementos quando comparadas com as ilmenites, cromo-espinelas, ulvoespinela, pseudorútilo e titanites.

A Figura 5.12. corresponde ao diagrama Eu/Eu^* vs Ce/Ce^* , em que existem dois grupos de amostras. O primeiro grupo apresenta pequenas anomalias de Ce e de Eu enquanto o segundo apresenta anomalias próximas de 1 para o Ce. O primeiro grupo corresponde aos óxidos enquanto o segundo as glauconites. A amostra E3 (1A) apresenta um comportamento distinto das restantes ilmenites pois apresenta concentrações em Ce e Eu semelhantes às glauconites, encontrando-se englobada no segundo grupo.

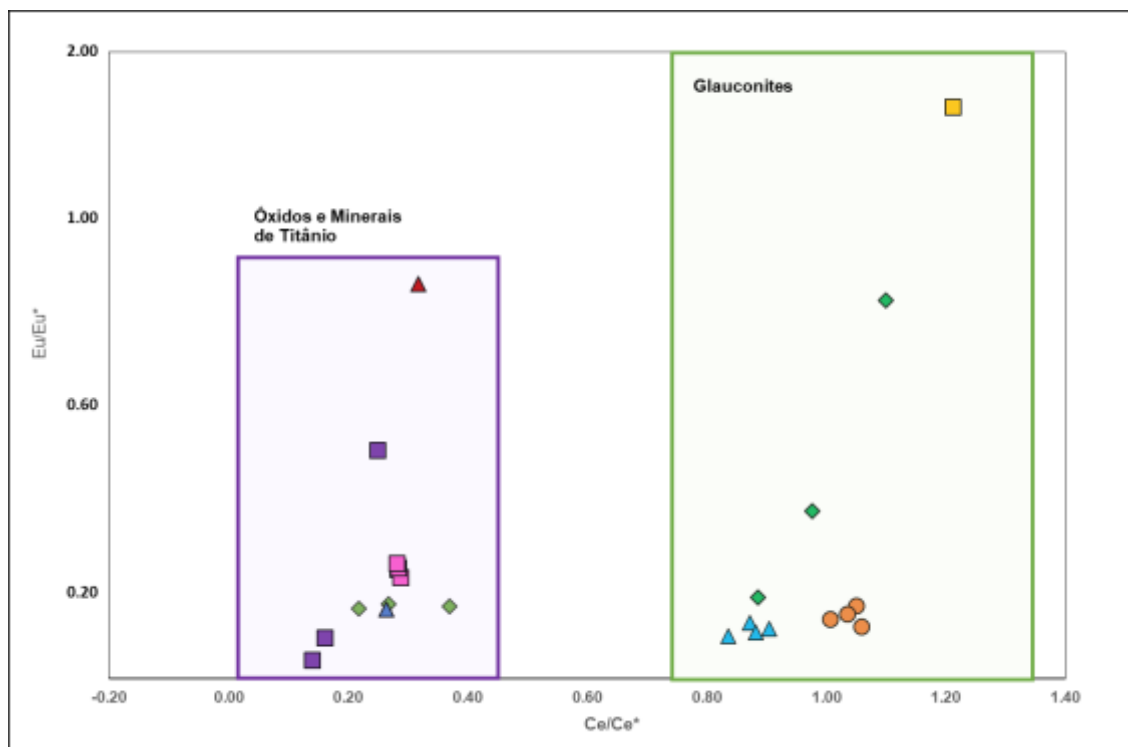


Figura 5.12. Comparação de Eu/Eu^* vs Ce/Ce^* para todas as amostras estudadas. Verde : Glauconites e Roxo : Óxidos e Minerais de Titânio.

Na figura 5.13. - A, podemos observar o diagrama Ce/Ce^* vs La/Lu normalizado ao condrito (Taylor & McClennan, 1985). Tal como no diagrama anterior, é possível diferenciar a existência de dois grupos distintos caracterizados por valores distintos na razão Ce/Ce^* : o primeiro grupo se caracteriza por valores menores na razão Ce/Ce^* (0,05 – 0,52) e outro com valores maiores ($Ce/Ce^* = 0,84 – 1,18$). A ampliação deste diagrama (Figura 5.13. – B e 5.13. - C), mostra não existe uma tendência de covariação linear em ambos os grupos considerados.

É possível observar que a razão La/Lu para os óxidos apresenta maior relevância do que para as glauconites. A Cromo – espinela (A2) e a Ilmenite (B6) apresentam maior concentração de La do as restantes amostras. Estes minerais poderão ter – se formado durante uma altura em que havia uma maior disponibilidade em ETRL.

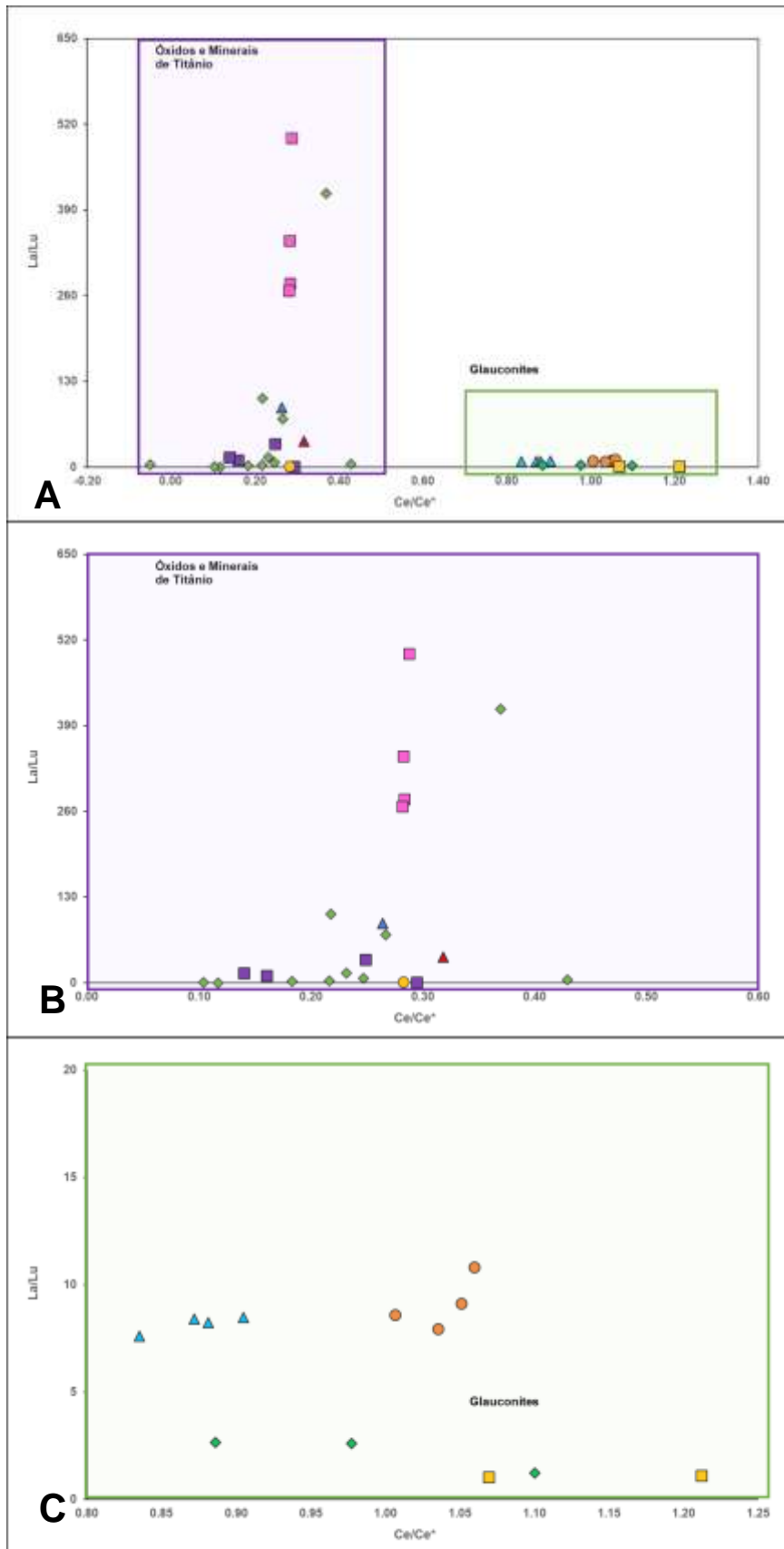


Figura 5.13. A) Comparação de La/Lu vs Ce/Ce* par todas as amostras estudadas com a distinção entre Óxidos e Minerais de Titânio (Roxo) e as Glauconites (Verde); B) Ampliação do diagrama para os óxidos e minerais de titânio; C) Ampliação do diagrama para as glauconites.

6. Considerações finais

O principal objetivo desta dissertação é caracterizar os processos sedimentares que permitiram o desenvolvimento da cobertura sedimentar do sector Sines – Vila Nova de Milfontes. Os sedimentos estudados variam entre as areias lodosas ligeiramente cascalhentas, a areias ligeiramente cascalhentas e a areias cascalhentas. Através das diversas análises realizadas podemos identificar diversos tipos de minerais desde glauconites, ilmenites, pseudobrookite, ulvoespinela, titanites e rútilo.

As glauconites são minerais que se formam em ambientes com uma baixa taxa de sedimentação, com pouco fornecimento detrítico e com determinadas condições físico-químicas. As glauconites apresentam uma grande variabilidade composicional em que foi possível identificar dois grupos de glauconites (Glauconites com $Al_2O_3 > K_2O$ e Glauconites com $Al_2O_3 < K_2O$). Através do conteúdo de K_2O foi possível classificar as glauconites segundo o seu nível de maturidade, em que temos glauconites juvenis, mais recentes, e glauconites fortemente evoluídas, mais antigas, o que indica que houve dois episódios diferentes que permitiram a formação destes minerais. No entanto, os resultados obtidos para as ETR destes minerais não se encontram de acordo com estes indicadores de maturidade.

Os minerais de ferro e de titânio foram observados, na sua grande maioria, como grãos multiminerias. O grau de alteração destes minerais pode ser um indicador do valor económico e a caracterização composicional poderá ajudar a otimização dos processos de exploração deste tipo de minerais. Alguns dos exemplares analisados apresentam concentrações de metais como V, Co e Ni na ordem da décimas de percentagem.

Os óxidos podem ter duas proveniências distintas sendo que a comparação dos dados obtidos com os dados de rochas do maciço de Sines demonstraram que existem algumas semelhanças. As ilmenites, a cromo-espinela e o rútilo poderão ter proveniência do Maciço de Sines. No entanto, seria necessária recolher mais informações e realizar uma comparação com um maior grupo de amostras.

Os restantes óxidos poderão ter uma proveniência diferente do Maciço de Sines, mas não foi possível verificar esta informação devido à dificuldade de arranjar dados das formações da Zona Sul Portuguesa mais próximas do sector estudado.

Na área em estudo, a acumulação de minerais pesados está relacionada com as diferenças entre os agentes de transporte, as variações cíclicas do nível do mar, zonas de confluência dos rios com o oceano e as diversas profundidades na plataforma continental alentejana.

Apesar do carácter exploratório deste trabalho, poderá dizer-se, em suma, que a cobertura sedimentar da plataforma continental alentejana apresenta potencial como fonte de recursos

minerais, ligados às concentrações de metais de ferro e titânio, no entanto, será necessário haver mais informação para que haja viabilidade para um futuro projeto de exploração.

7. Referências Bibliográficas

- Albardeiro, L. (2015). Aplicação da geocronologia U-Pb em zircão a areias e rochas do substrato do litoral do sudoeste de Portugal: implicações para a proveniência, dinâmica sedimentar e história geológica da região. *Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, 354p.* Repositório : hdl.handle.net/10174/18275.
- Allman, M., Lawrence, D. F., & Kirkaldy, J. F. (1972). *Geological laboratory techniques* (1st. ed.) London Blandford Press.
- Andò, S., & Garzanti, E. (2014). Raman spectroscopy in heavy-mineral studies. *Geological Society, London, Special Publications, 386* (1), 395-412.
DOI: 10.1144/SP386.2.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., & Nichols, M.C., (2004) *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, USA.
<http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research, 79* (1 - 2), 37 - 55. DOI: 10.1016/0301-9268(95)00087-9.
- Brito, P., Prego, R., Mil-Homens, M., Caçador, I., & Caetano, M. (2018). Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal. *Science of The Total Environment, 621*, 317 - 325. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.245.
- Buddington, A. F., & Lindsley, D. H. (1964). Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of petrology, 5*(2), 310-357. DOI: 10.1093/petrology/5.2.310
- Cabral, J., Brito Mendes, V., Figueiredo, P., Brum da Silveira, A., Pagarete, J., Ribeiro, A., Dias, R., Ressurreição, R., (2017). Active tectonics in Southern Portugal (SW Iberia) inferred from GPS data. *Implications on the regional geodynamics. Journal of Geodynamics, 112*, 1-11. DOI: 10.1016/j.jog.2017.10.002.
- Canilho, M. H. (1989) Elementos de geoquímica do Maciço eruptivo de Sines. *Ciências da Terra (UNL) (10)* 65 – 80 Repositório: hdl.handle.net/10362/4425.
- Coccatto, A., Bersani, D., Coudray, A., Sanyova, J., Moens, L., & Vandenaabeele, P. (2016). Raman spectroscopy of green minerals and reaction products with an application in Cultural Heritage research. *Journal of Raman Spectroscopy, 47*(12), 1429 - 1443. DOI: 10.1002/jrs.4956.
- Courtois, C., & Clauer, N. (1980). Rare earth elements and strontium isotopes of polymetallic nodules from southeastern Pacific Ocean. *Sedimentology, 27*(6), 687-695. DOI: 10.1111/j.1365-3091.1980.tb01655.x
- Coxito, A. (2016). Estudo de ligas de ouro por XRF e SEM-EDS . *Dissertação de*

Mestrado, Universidade de Coimbra, 107p. Repositório:
hdl.handle.net/10316/32037.

- De Boer, B., Van de Wal, R., Bintanja, R., Lourens, L., & Tuenter, E. (2010). Cenozoic global ice-volume and temperature simulations with 1-D ice-sheet models forced by benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Annals of Glaciology*, 51(55), 23-33. DOI:10.3189/172756410791392736.
- Durrant, S. (1999). Laser ablation inductively coupled plasma mass spectroETRM: achievements, problems, prospects. *Journal of Analytical Atomic SpectroETRM*, 14(9), 1385 - 1403. DOI: 10.1039/A901765H.
- Faria, D. L. A., & Lópes, F. N. (2007). Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45 (2), 117-121. DOI: 10.1016/j.vibspec.2007.07.003.
- Fleet, A. J., Buckley, H. A., & Johnson, L. R. (1980). The rare earth element geochemistry of glauconites and celadonites. *Journal of the Geological Society*, 137(6), 683-688. DOI: 10.1144/gsjgs.137.6.0683.
- Folk, R. L., (1954). The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *The Journal of Geology*, 62(4), 344-359. DOI: 10.1086/626171.
- Freitas, M. C., Magalhães, F., Dias, J. M. A., & Andrade, C. (1993) Sobre o grau de evolução da glaucónia. Alguns exemplos portugueses. *Gaia* 6, 30 – 37.
- Frost, M., Grey, I., Harrowfield, I., & Mason, K. (1983). The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia. *Mineralogical Magazine*, 47(343), 201 - 208. DOI: 10.1180/minmag.1983.047.343.10.
- Gama, C., Pereira, M., (2021) As Praias de Sines e o seu legado geológico. *Imprensa da Universidade de Évora*. DOI: 10.24902/uevora.23.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., & Lifshin, E. (1992). Coating and conductivity techniques for SEM and microanalysis. In: J. Goldstein, D. Newbury, J. Michael, N. Ritchie, J. Scott & D. Joy (Eds.) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 671-740). Springer, Boston, MA. DOI: 10.1007/978-1-4613-0491-3_13.
- Gonzaga, L., Neumann, R., Tavares, L. (2015) Caracterização mineralógica e implicações na separação magnética de itabiritos. In: 45^o Ironmaking / 6^o Iron Ore/ 3^o Agglomeration, 45 (45), 385 – 395. DOI: 10.5151/4444-4444-26743
- Grammatikopoulos, T., Howard, S., Alexander, C., Luciano, K., Mallinson, D., Corbett, D. R., & Walsh, J. P. (2020). Investigation of low-grade REE offshore sands from

- North and South Carolina, and Georgia, USA, using automated mineralogy. *Journal of Geochemical Exploration*, 208, 106398. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.106398
- Harding, S. C., Nash, B. P., Petersen, E. U., Ekdale, A. A., Bradbury, C. D., & Dyar, M. D. (2014). Mineralogy and geochemistry of the main glauconite bed in the middle eocene of texas: Paleoenvironmental implications for the verdine acies. *PLOS one*, 9(2), e87656. DOI: 10.1371/journal.pone.0087656
- Hugo, V.E. & Cornell, D. H. (1991). Altered ilmenites in Holocene dunes from Zululand, South Africa: Petrographic evidence for multistage alteration. *South African journal of geology*, 94(5), 365 - 378.
- Jarrar, G., Amireh, B., & Zachmann, D. (2000). The major, trace and rare earth element geochemistry of glauconites from the early Cretaceous Kurnub Group of Jordan. *Geochemical Journal*, 34 (3), 207-222. DOI: 10.2343/geochemj.34.207.
- Kechiched, R., Laouar, R., Bruguier, O., Salmi-Laouar, S., Kocsis, L., Bosch, D., Fougou, A., Ameer – Zaimche, O., & Larit, H. (2018). Glauconite-bearing sedimentary phosphorites from the Tébessa region (eastern Algeria): Evidence of REE enrichment and geochemical constraints on their origin. *Journal of African Earth Sciences*, 145, 190-200. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2018.05.018
- Lim, D. I., Park, Y. A., Choi, J. Y., Cho, J. W., & Khim, B. K. (2000). Glauconite grains in continental shelf sediments around the Korean Peninsula and their depositional implications. *Geo-Marine Letters*, 20(2), 80-86. DOI: 10.1007/s003670000045
- López – Quirós, A., Escutia, C., Sánchez – Navas, A., Nieto, F., Garcia – Casco, A., Martín – Algarra, A., Evangelinos, D., & Salabarnada, A. (2019) Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of antarctic glaciation. *Scientific reports*, 9(1), 1-12. DOI: 10.1038/s41598-019-50107-1
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*, 169-200. DOI: 10.1515/9781501509032-010.
- McRae, S. (1972). Glauconite. *Earth-Science Reviews*, 8(4), 397 - 440. DOI: 10.1016/0012-8252(72)90063-3
- Meinhold, G. (2010). Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, 102(1-2), 1-28. DOI: 10.1016/j.earscirev.2010.06.001
- Miranda, R. (2010). Petrogenesis and geochronology of the Late Cretaceous alkaline magmatism in the west Iberian Margin. *Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa*, 488p. Repositório: hdl.handle.net/10451/2240
- Odin, G. S. (1988). *Green Marine Clays: Oolitic Ironstone Facies, Verdine Facies*,

- Glaucony Facies and Celadonite-Bearing Rock Facies-A Comparative Study*. Elsevier.
- Odin, G. S., & Letolle, R. (1980). Glauconitization and phosphatization environments: a tentative comparison. In *Marine Phosphorites – Geochemistry, Occurrence, Genesis* (29). SPEM Society for Sedimentary Geology. DOI: doi.org/10.2110/pec.80.29.0227
- Odin, G. S., & Matter, A. (1981). De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 28 (5), 611-641. DOI: 10.1111/j.1365-3091.1981.tb01925.x
- Pacheco, A., Luís, M., Nogueira, P., Magalhães, V., Noiva, J., Velez, S., Moita, P., Tsoupras, A., Terrinha, P., & Ribeiro, C. (2020) Caracterização da cobertura sedimentar da plataforma continental alentejana. *Geonovas*, 33 (1-2), 137 – 146.
- Palme, H., & O'Neil, H., (2003). Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. *Treatise on Geochemistry*, 2, 1 - 38. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/02177-0
- Pereira, R., 2013. Continental rifting and post-breakup evolution of Southwest Iberia: Tectono-stratigraphic record of the first segment of the North Atlantic Ocean. *Tese de Doutoramento, School of Earth and Ocean Sciences - Cardiff University, 368p*. Repositório: orca.cardiff.ac.uk/id/eprint/49558.
- Pereira, R., Alves, T.M. 2013. Crustal deformation and submarine canyon incision in a Meso-Cenozoic first-order transfer zone (SW Iberia, North Atlantic Ocean). *Tectonophysics*, 601, 148-162. DOI: 10.1016/j.tecto.2013.05.007.
- Pinheiro, L., Wilson, R., Pena dos Reis, R., Whitmarsh, R., & Ribeiro, A. (1996). The western Iberia margin: a geophysical and geological overview. In R. Whitmarsh, D. Sawyer & D. Masson (Eds.) *Proceedings-ocean Drilling Program Scientific Results* (3 – 26p). National Science Foundation.
- Ramakrishnan, C., Mani, R., & Babu, D. S. (1997). Ilmenite from the Chavara deposit, India: a critical evaluation. *Mineralogical Magazine*, 61(405), 233 - 242. DOI: 10.1180/minmag.1997.061.405.06
- Ramos, C. & Ramos – Pereira, A. (2020) Landscapes of Portugal: Paleogeographic Evolution, Tectonics and Geomorphology. In Vieira, G., Zêzere, J. L., & Mora, C. (Eds.) *Landscapes and Landforms of Portugal*. (3 – 31p) Springer.
- Ressurreição, R. (2018). Evolução tectono-estratigráfica cenozóica do litoral alentejano (sector Melides-Odemira) e enquadramento no regime geodinâmico actual. *Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 327p*. Repositório: hdl.handle.net/10451/35915
- Reynard, B., Lécuyer, C., & Grandjean, P. (1999). Crystal-chemical controls on rareearth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for

- paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155(3-4), 233-241. DOI: 10.1016/S0009-2541(98)00169-7
- RRUFF. Database of Raman, X-ray diffraction and chemistry of minerals. RRUFF. [Online] <http://rruff.info/>
- Savazzi, E., & Reyment, R. (1999). *Aspects of multivariate statistical analysis in geology*. Elsevier.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution (1st. ed.) 312p. Oxford.
- Teixeira, M., Terrinha, P., Roque, C., Rosa, M., Ercilla, G., & Casas, D. (2019). Interaction of alongslope and downslope processes in the Alentejo Margin (SW Iberia)–Implications on slope stability. *Marine Geology*, 410, 88-108. DOI: 10.1016/j.margeo.2018.12.011
- Temple, A. (1966). Alteration of ilmenite. *Economic Geology*, 61(4), 695 - 714. DOI: 10.2113/gsecongeo.61.4.695
- Thamban, M., & Rao, V. P. (2000). Distribution and composition of verdine and glaucony facies from the sediments of the western continental margin of India. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial* 66, 233 – 244. DOI:10.2110/pec.00.66.0233
- Thompson, G. R., & Hower, J. (1975). The mineralogy of glauconite. *Clays and Clay Minerals*, 23(4), 289 – 300.
- Thomson, J., Carpenter, M. S. N., Colley, S., Wilson, T. R. S., Elderfield, H., & Kennedy, H. (1984). Metal accumulation rates in northwest Atlantic pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10), 1935-1948. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90376-4
- Triplehorn, D. M. (1966). Morphology, internal structure, and origin of glauconite pellets. *Sedimentology*, 6(4), 247 - 266. DOI: 10.1111/j.1365-3091.1966.tb01894.x
- Tzifas, I., Misaelides, P., Godelitsas, A., Gamaletsos, P., Nomikou, P., Karydas, A. G., Karydas, A. & Papadopoulos, A. (2017). Geochemistry of coastal sands of Eastern Mediterranean: The case of Nisyros volcanic materials. *Geochemistry*, 77(3), 487-501. DOI: 10.1016/j.chemer.2017.07.002
- Udgata, D. (2007). Glauconite as an indicator of sequence stratigraphic packages in a lower Paleocene passive-margin shelf succession, Central Alabama. *Tese de Doutorado, Universidade de Auburn, 124p*. Repositório: hdl.handle.net/10415/134
- Vanne, J-R. & Mougnot, D. (1981). La Plateforme continentale du Portugal et les provinces adjacentes: Analyse geomorphologique. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, (28) 51-54.

- Velde, B. (2003). Green clay minerals. Em H.D. Holland & K.K. Turekian (Eds.) *Treatise on geochemistry*, 7 (1^a Ed., 309 – 324). DOI:10.1016/B0-08-043751-6/07090-0.
- Velde, B., & Odin, G. S. (1975). Further information related to the origin of glauconite. *Clays and Clay Minerals*, 23 (5), 376-381.
- Weibel, R. (2003). Alteration of detrital Fe-Ti oxides in Miocene fluvial deposits, central Jutland, Denmark. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 50(2), 141 - 208. DOI: 10.37570/bgsd-2003-50-14
- Wilde, P., Quinby-Hunt, M. S., & Erdtmann, B. D. (1996). The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sedimentary Geology*, 101(1 - 2), 43 - 53.
- Wright, J., Schrader, H., & Holser, W. T. (1987). Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), 631-644.

Anexos

Os anexos que acompanham esta dissertação, contêm :

- Anexo I: Análise Granulométrica
- Anexo II : Espectros de Raman
- Anexo III : Dados de SEM - EDS
- Anexo IV : Dados de LA – ICP - MS
- Anexo V: Análises de SEM - EDS
- Anexo VI: Tabelas de Limites de Detecção do LA – ICP - MS
- Anexo VII: Trabalhos anteriores

Análise Granulométrica

Tabela I.1. Dados da Análise Granulométrica obtidos através do Software *Grandistat*

		MP5			MP3						
		001-1	013-1	CSS02-1	015-1	016-1	017-1	018-1	021-1	996-1	
Erro de Peneiramento		0.8%	0.6%	0.5%	0.6%	0.8%	0.9%	0.8%	0.7%	0.1%	
Tipo de amostras		Unimodal, Mal calibrado	Unimodal, Moderadamente calibrado	Trimodal, Mal calibrado	Unimodal, Mal calibrado	Unimodal, Mal calibrado	Unimodal, Mal calibrado	Bimodal, Moderadamente calibrado	Bimodal, Mal calibrado	Unimodal, Moderadamente calibrado	
Grupo Textural		Areia ligeiramente cascalhenta	Areia ligeiramente cascalhenta	Areia Cascalhenta	Areia lodosa ligeiramente cascalhenta	Areia lodosa ligeiramente cascalhenta	Areia ligeiramente cascalhenta	Areia ligeiramente cascalhenta	Areia ligeiramente cascalhenta	Areia ligeiramente cascalhenta	
Método de Folk e Ward (1954)	μm	Média (M_G)	113.2	198.4	299.9	72.17	109.6	176.1	200.8	174.5	531.3
		Desviopadrão (σ_G)	2.138	1.973	3.189	3.080	3.101	2.938	1.974	3.576	1.743
		Assimetria (Sk_G)	-0.140	0.128	0.238	-0.550	-0.197	0.101	-0.022	0.085	0.351
		Distribuição (K_G)	3.097	1.027	0.740	3.613	3.176	1.483	0.944	1.900	1.270
	φ	Média (M_Z)	3.143	2.334	1.737	3.792	3.190	2.505	2.316	2.518	0.912
		Desviopadrão (σ_i)	1.096	0.980	1.673	1.623	1.633	1.555	0.981	1.838	0.802
		Assimétria (Sk_i)	0.140	-0.128	-0.238	0.550	0.197	-0.101	0.022	-0.085	-0.351
		Distribuição (K_G)	3.097	1.027	0.740	3.613	3.176	1.483	0.944	1.900	1.270
	Descrição	Média	Areia muito fina	Areia fina	Areia Média	Areia muito fina	Areia muito fina	Areia fina	Areia fina	Areia fina	Areia grosseira
		Desviopadrão	Mal calibrado	Moderadamente calibrado	Mal calibrado	Mal calibrado	Mal calibrado	Mal calibrado	Moderadamente calibrado	Mal calibrado	Moderadamente calibrado
		Assimétria	Positiva	Negativa	Negativa	Muito positiva	Positiva	Negativa	Simétrica	Simétrica	Muito negativa
		Distribuição	Extremamente leptocúrtica	Mesocúrtica	Platicúrtica	Extremamente leptocúrtica	Extremamente leptocúrtica	Leptocúrtica	Mesocúrtica	Muito leptocúrtica	Leptocúrtica

Espectros de RAMAN

Glaucônites

1) MP3 – 017 – 01

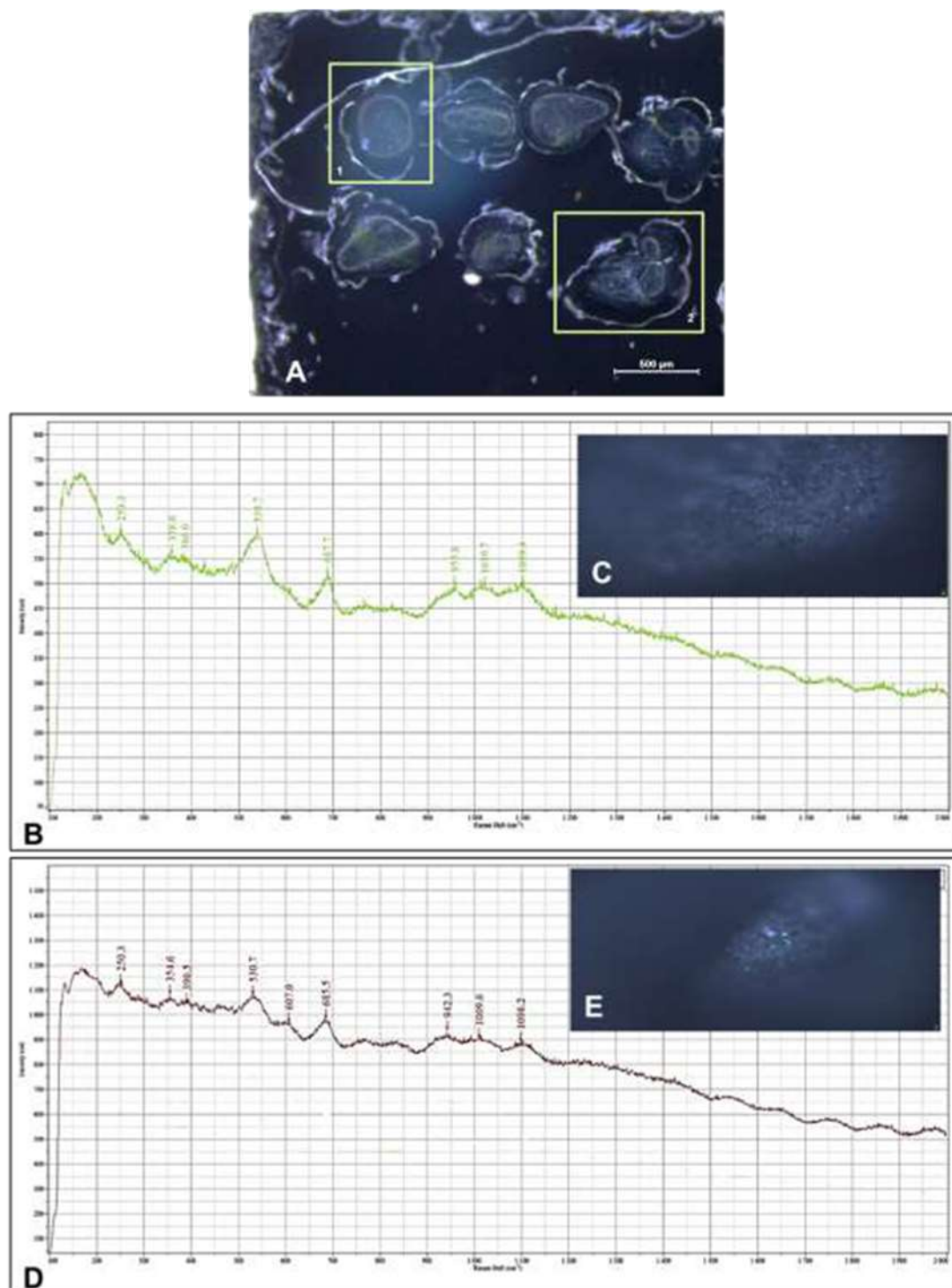


Figura II.1. A) Imagem de lupa binocular de dois grãos de glauconite analisados; B) Espectro Raman correspondente ao grão de glauconite (1); C) Local onde foi realizada a análise do Espectro em B); D) Espectro Raman correspondente ao grão de glauconite (2); E) Local onde foi realizada a análise do Espectro em D).

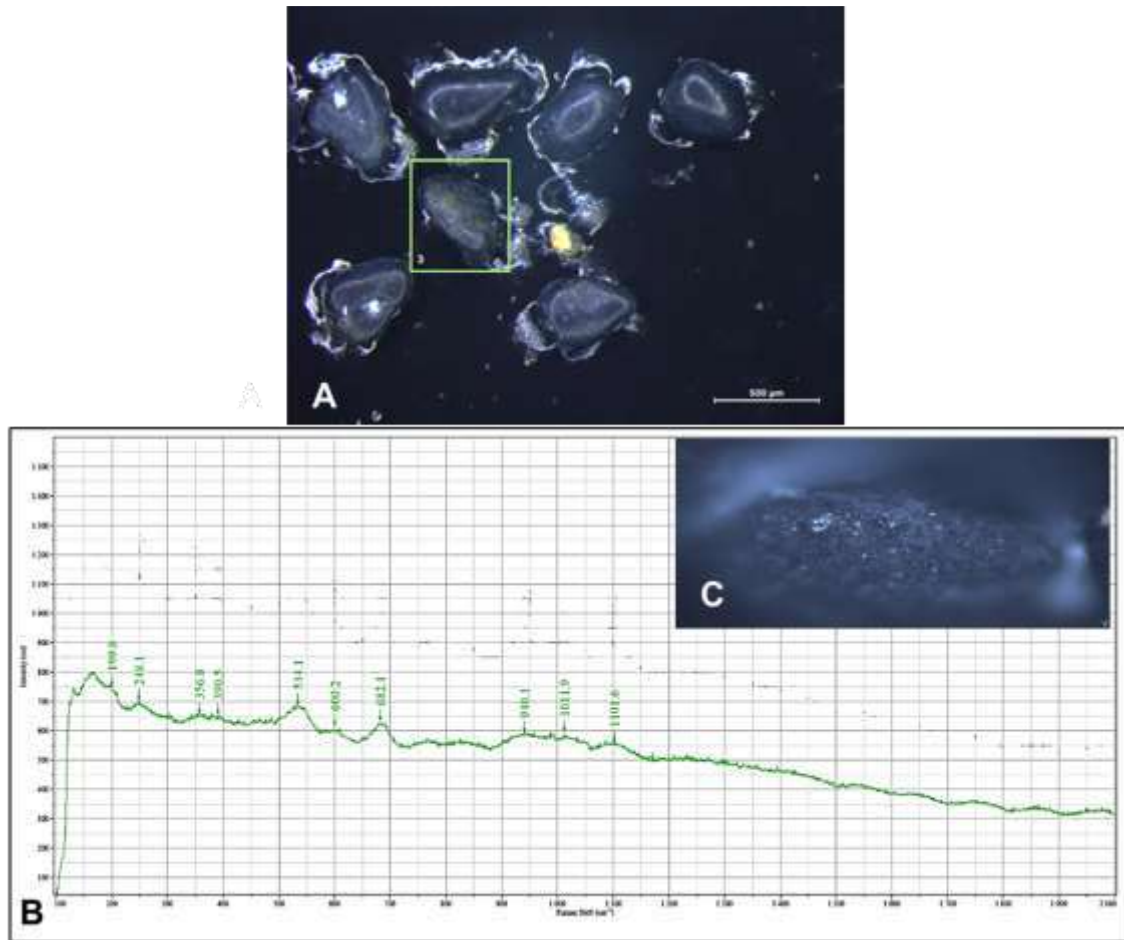


Figura II.2. A) Imagem de lupa binocular do grão de glauconite analisado; B) Espectro Raman correspondente ao grão de glauconite (3); C) Local onde foi realizada a análise do Espectro em B).

2) MP3 – 018 – 01

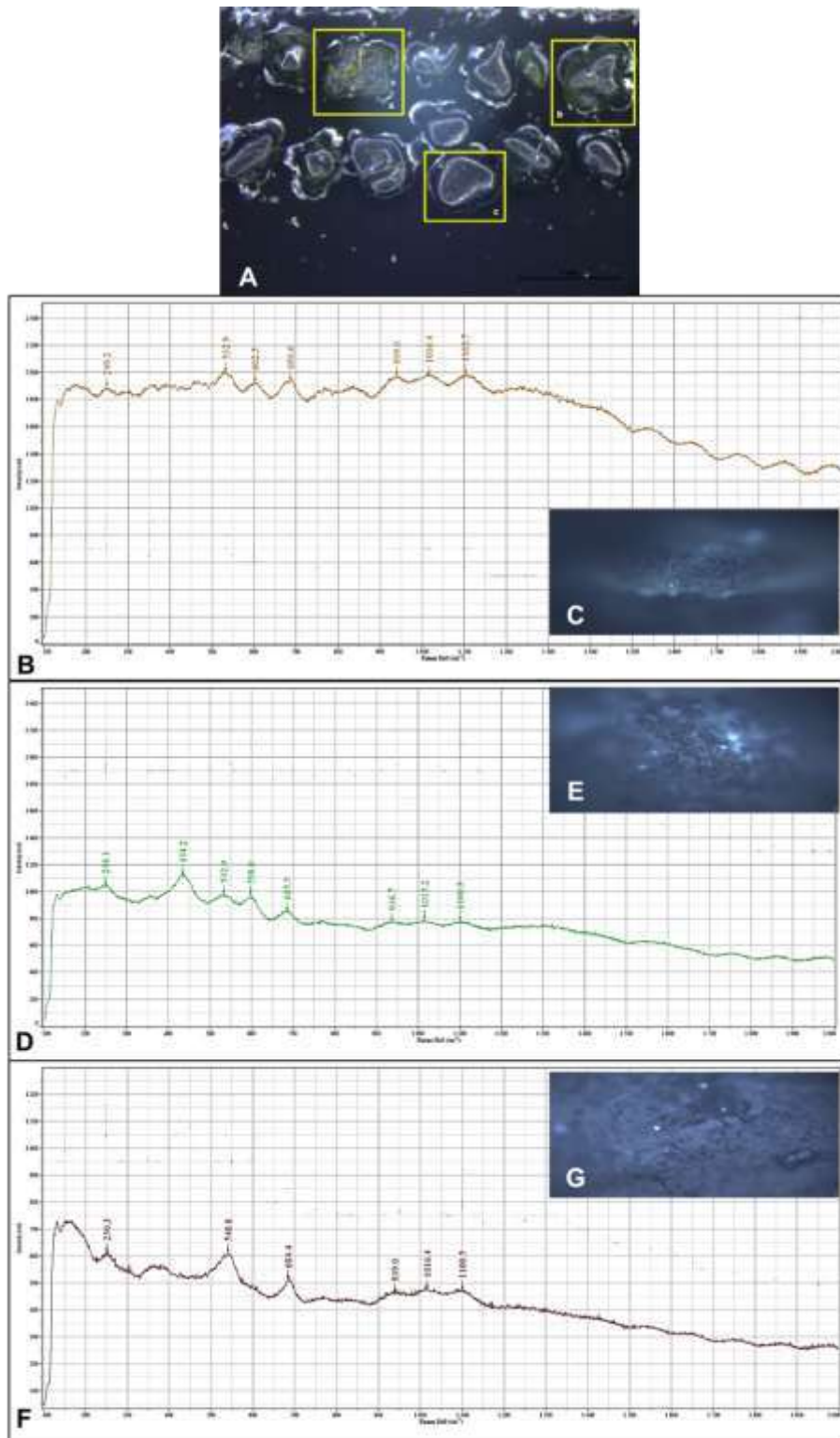


Figura II.3. A) Imagem de lupa binocular dos três grãos de glauconite analisados ; B) Espectro correspondente ao grão de glauconite (a); C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B); D) Espectro correspondente ao grão de glauconite (b); E) Local onde foi realizada a análise do espectro em D); F) Espectro correspondente ao grão de glauconite (c); G) Local onde foi realizada a análise do espectro em F).

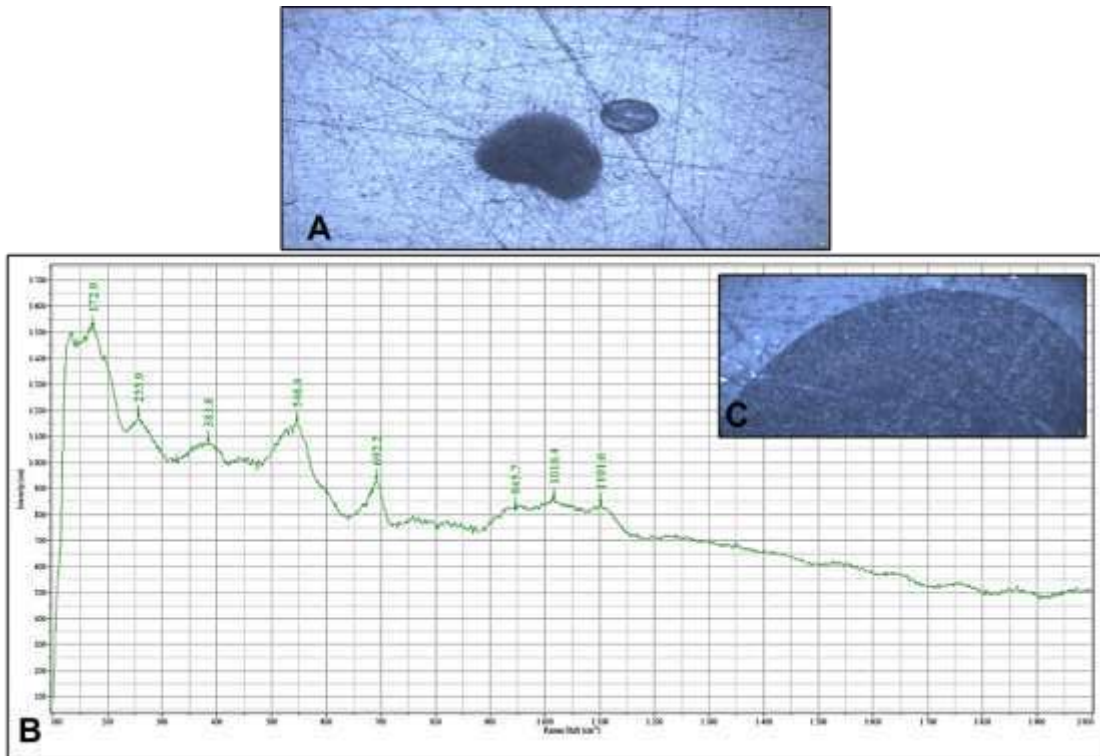


Figura II.4. A) Imagem do grão de glauconite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de glauconite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

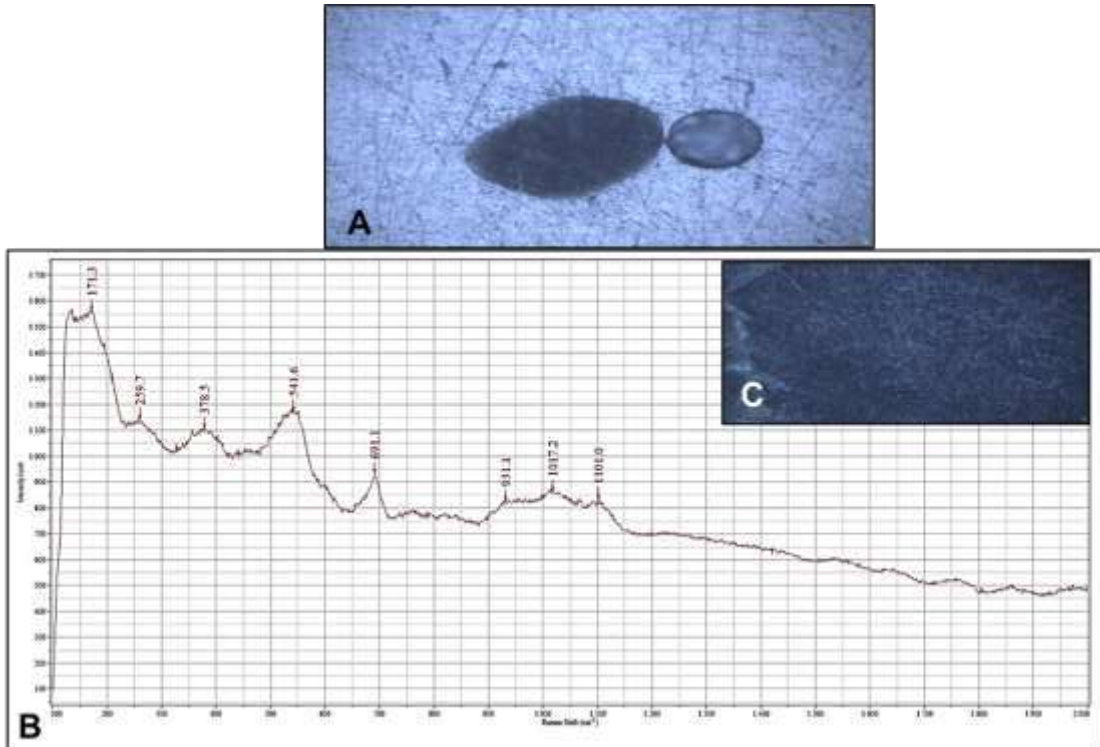


Figura II.5. A) Imagem do grão de glauconite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de glauconite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

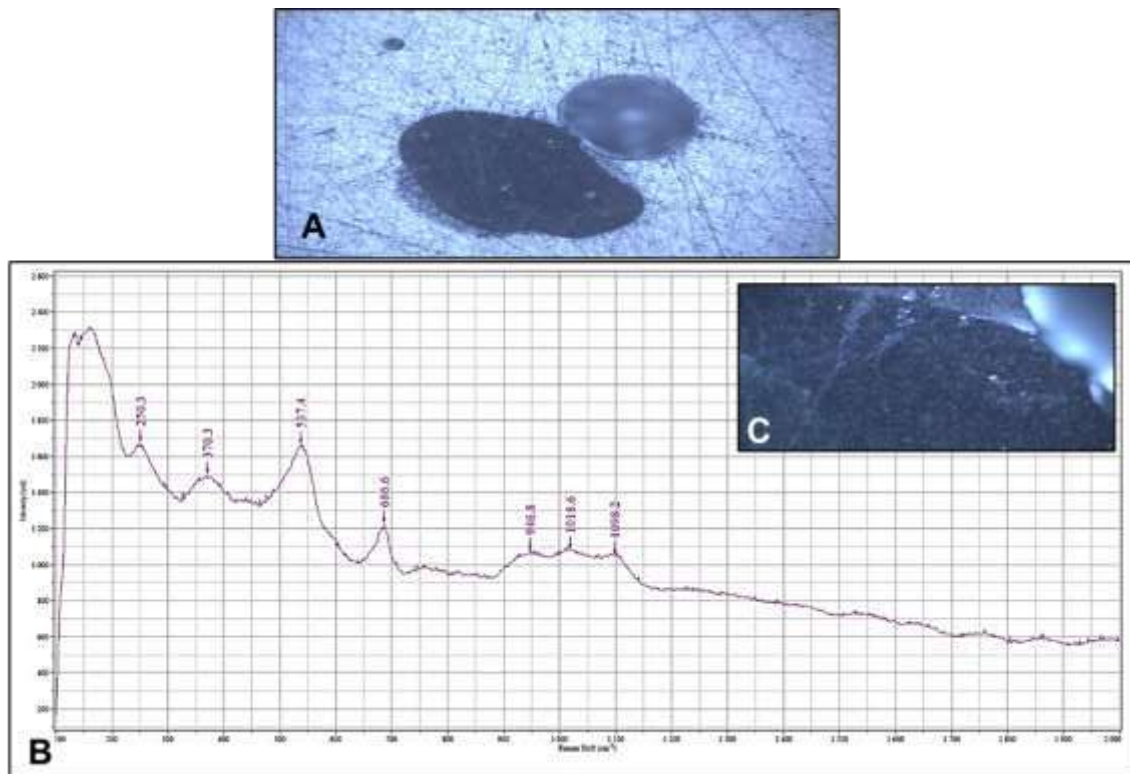


Figura II.6. A) Imagem do grão de glauconite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de glauconite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

3) MP3 – 021 – 01

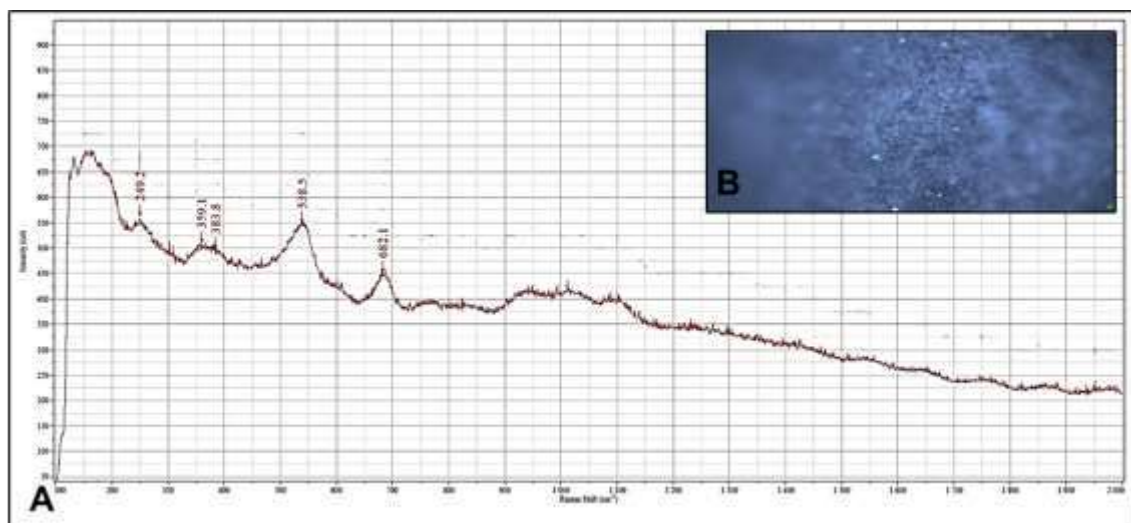


Figura II.7. A) Espectro correspondente ao grão de glauconite; B) Local onde foi realizada a análise do espectro em C)

4) MP5 – 013 – 1

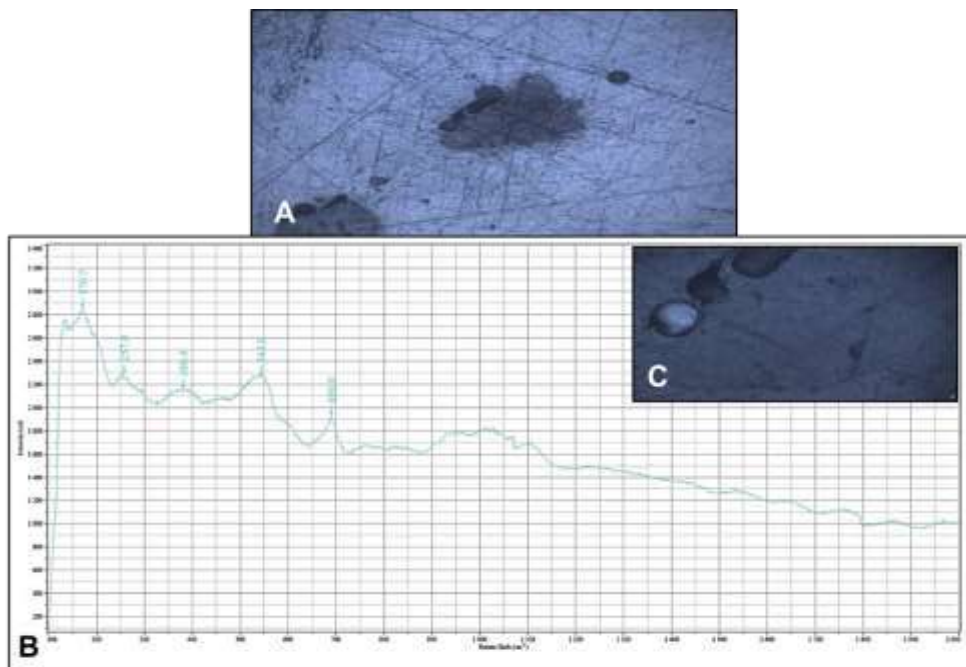


Figura II.8. A) Imagem do grão de glauconite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de glauconite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

Ilmenites

1) MP5 – 013 – 1

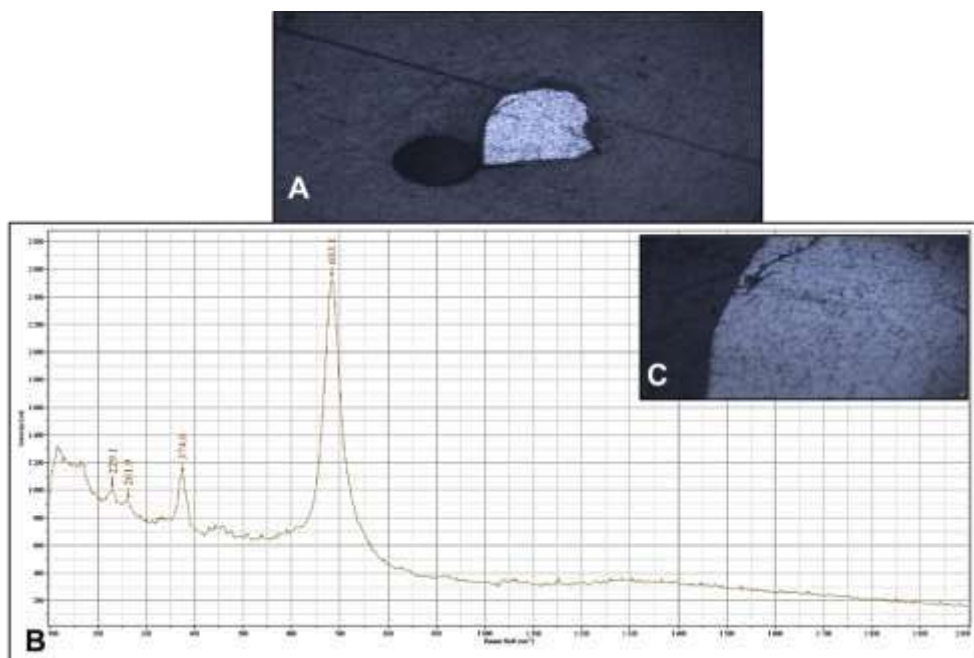


Figura II.9. A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

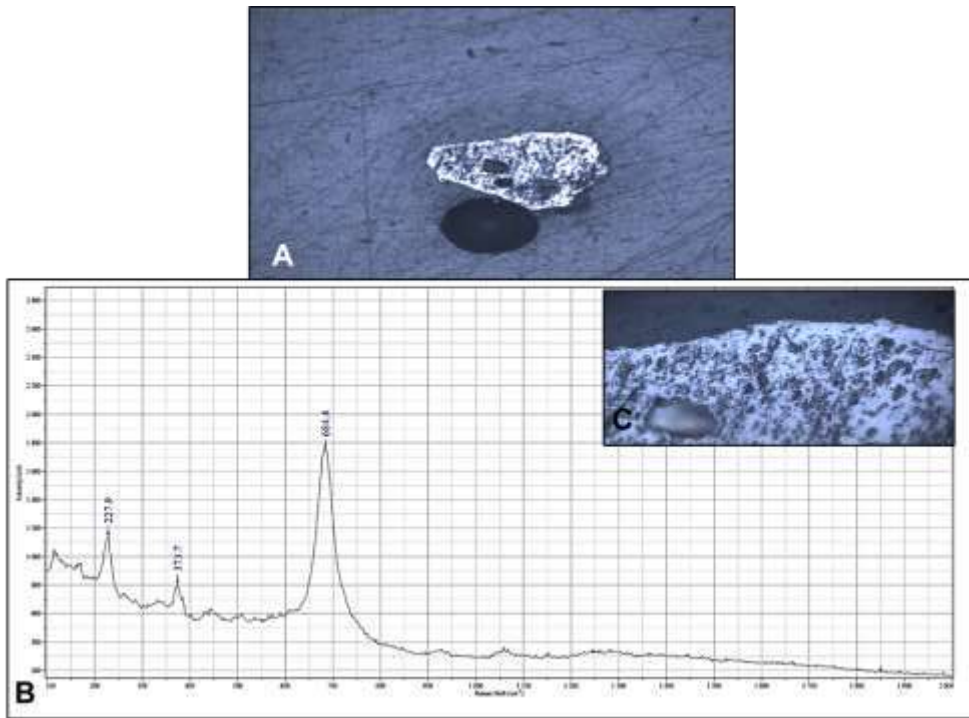


Figura II.10. A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

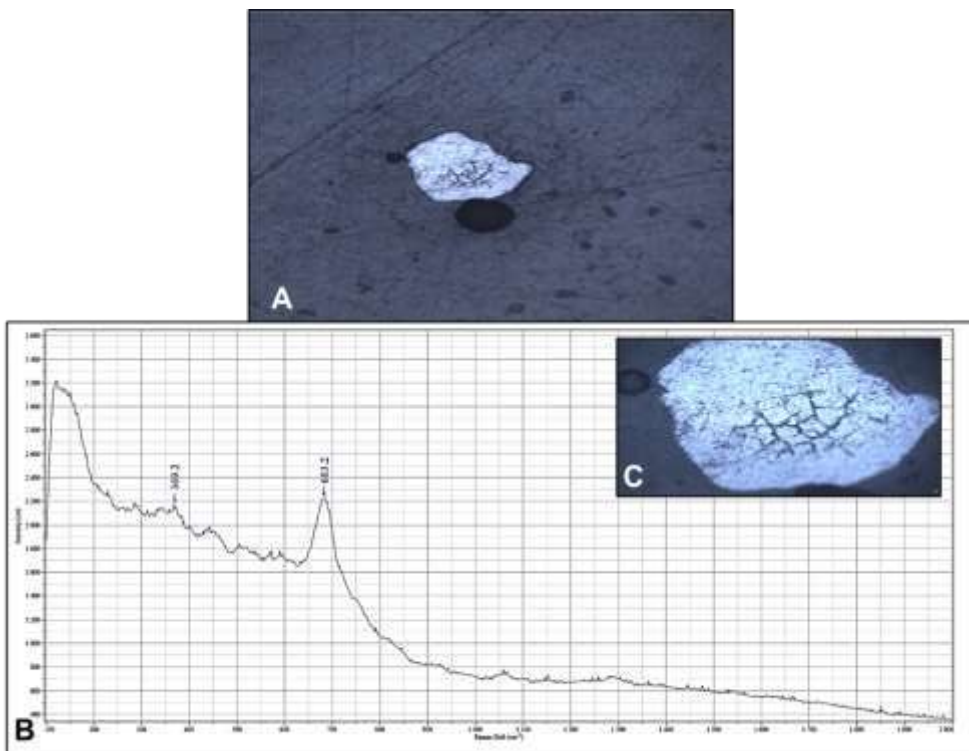


Figura II.11. A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

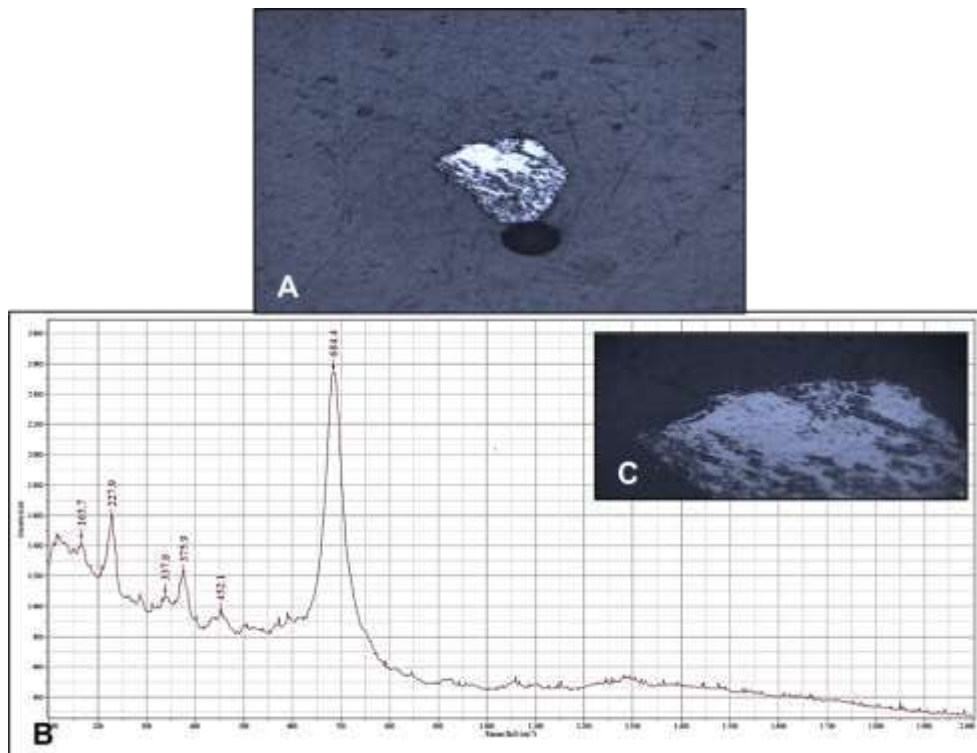


Figura II.12. A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

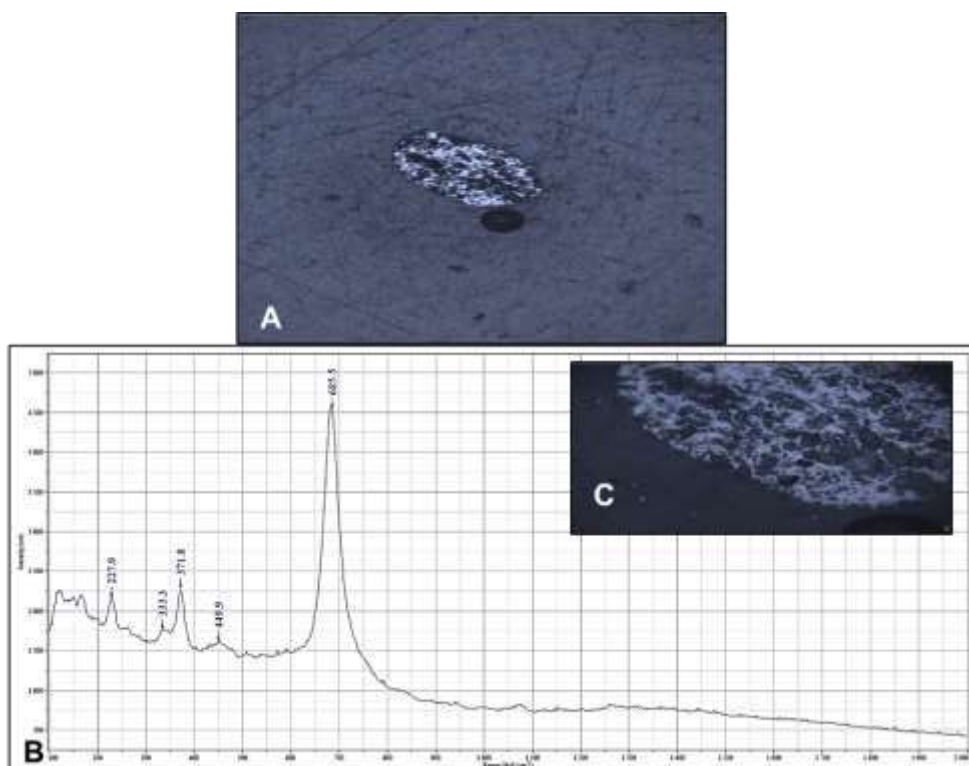


Figura II.13 A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

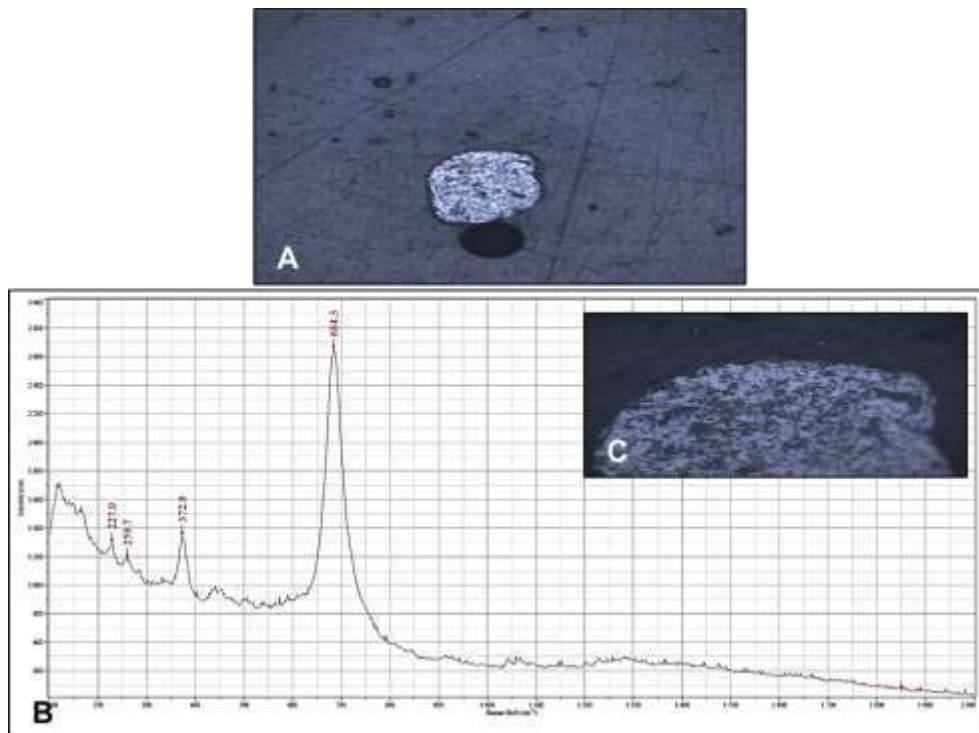


Figura II.14 A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

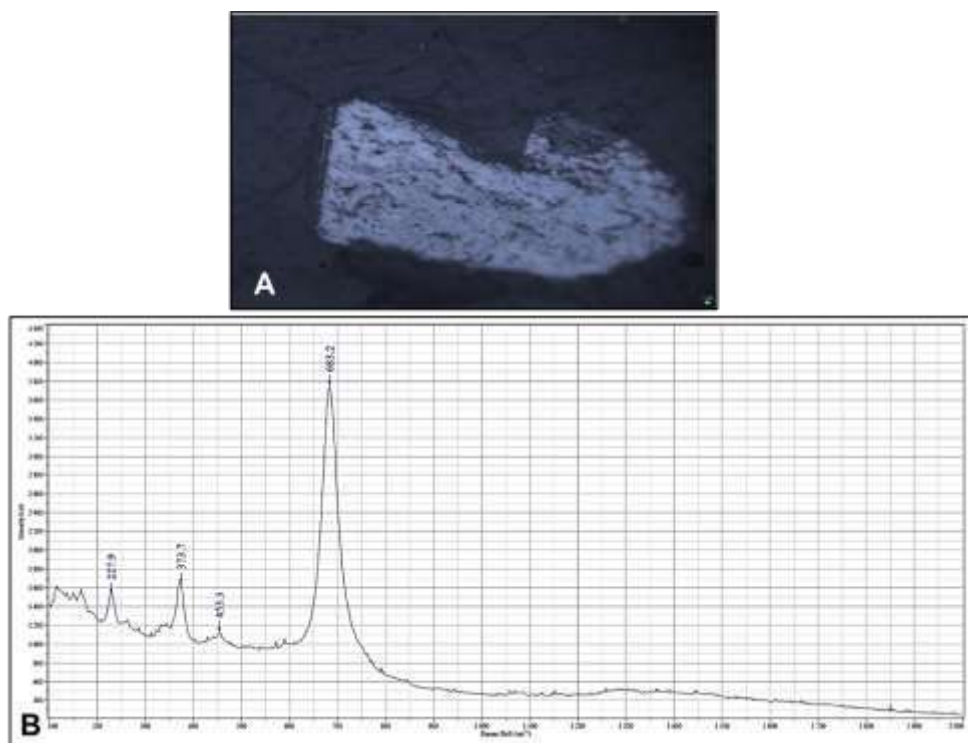


Figura II.15 A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite.

2) MP3 – 017 – 01

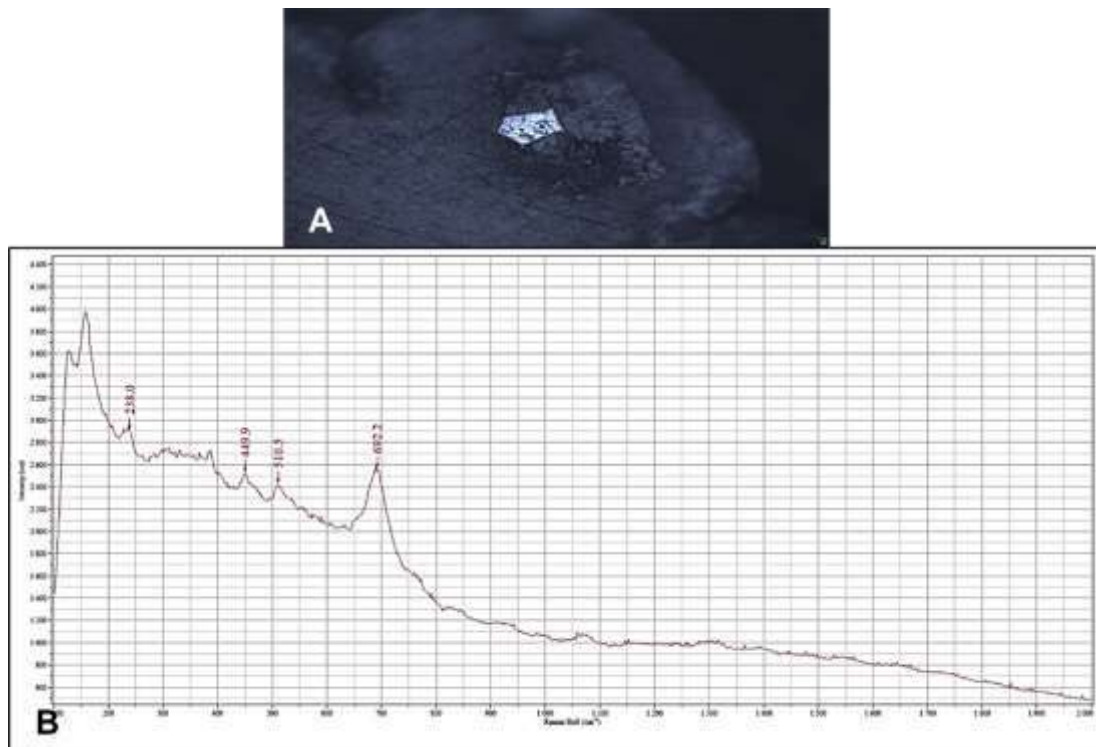


Figura II.16.A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite.

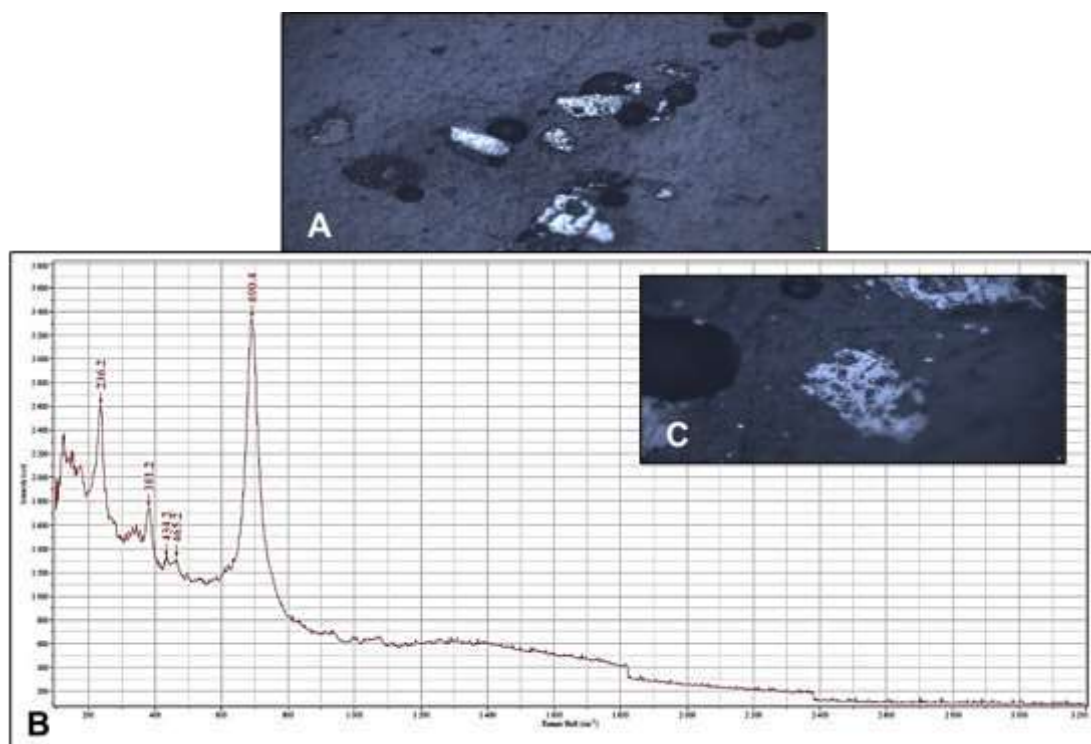


Figura II.17. A) Imagem do grão de ilmenite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de ilmenite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

Goetite

1) MP5 – CSS02 – 1

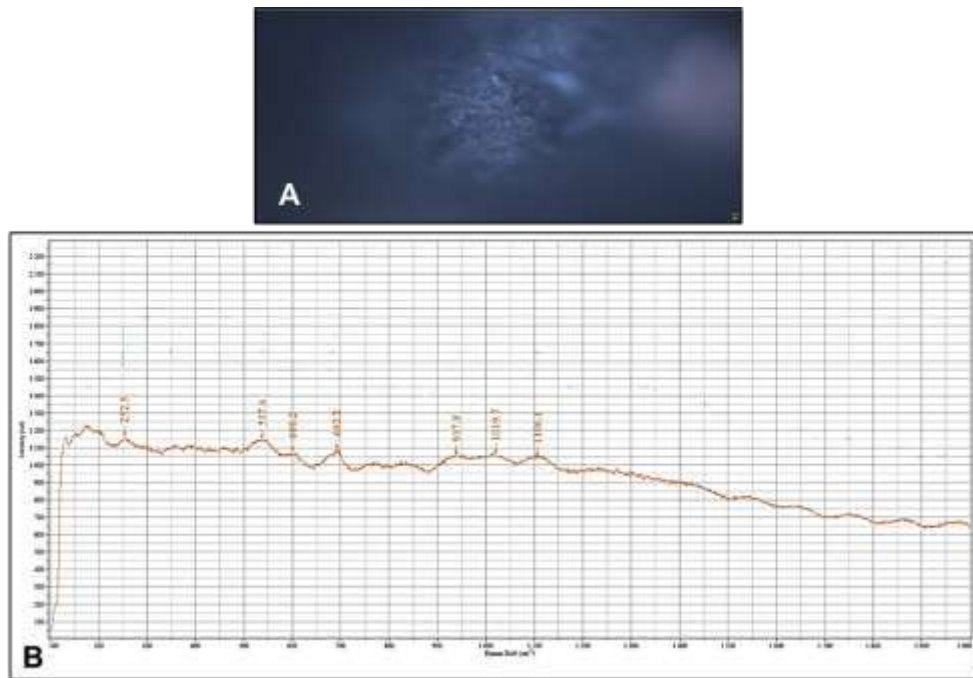


Figura II.18. A) Imagem do grão de goetite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de goetite.

Apatite

1) MP3 – 017 – 1

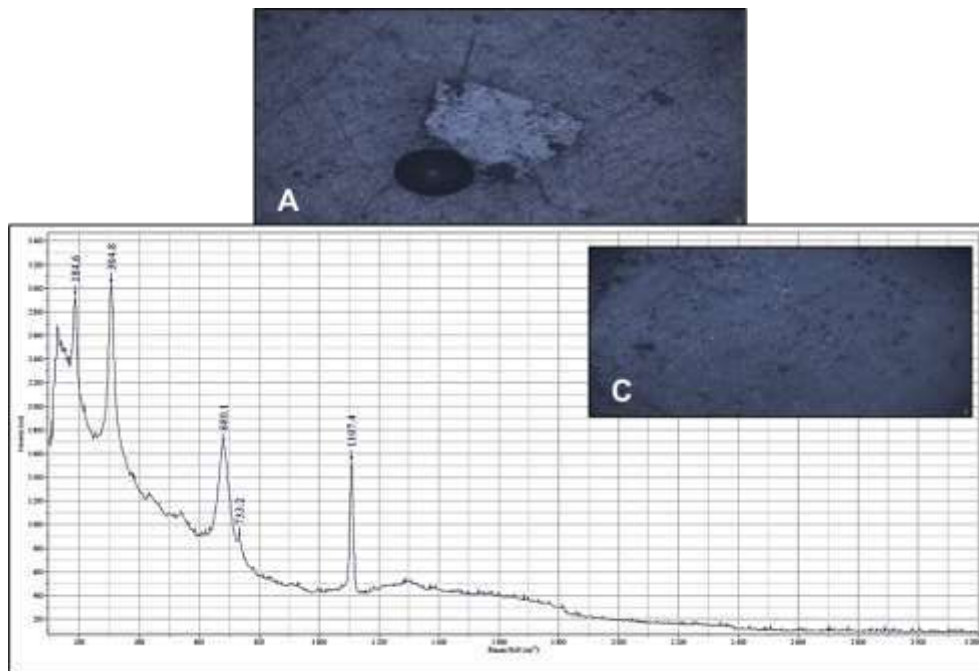


Figura II.19. A) Imagem do grão de apatite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de apatite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

2) MP3 – 021 – 1

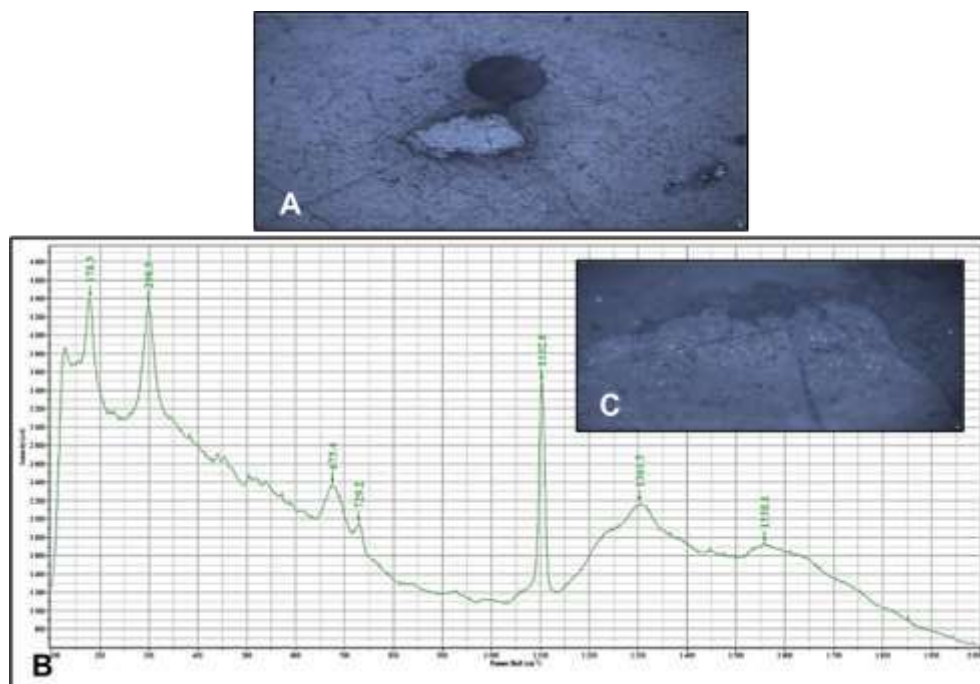


Figura II.20. A) Imagem do grão de apatite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de apatite; C) Local onde foi realizada a análise do espectro em B).

Siderite

1) MP5 – CSS02 – 1

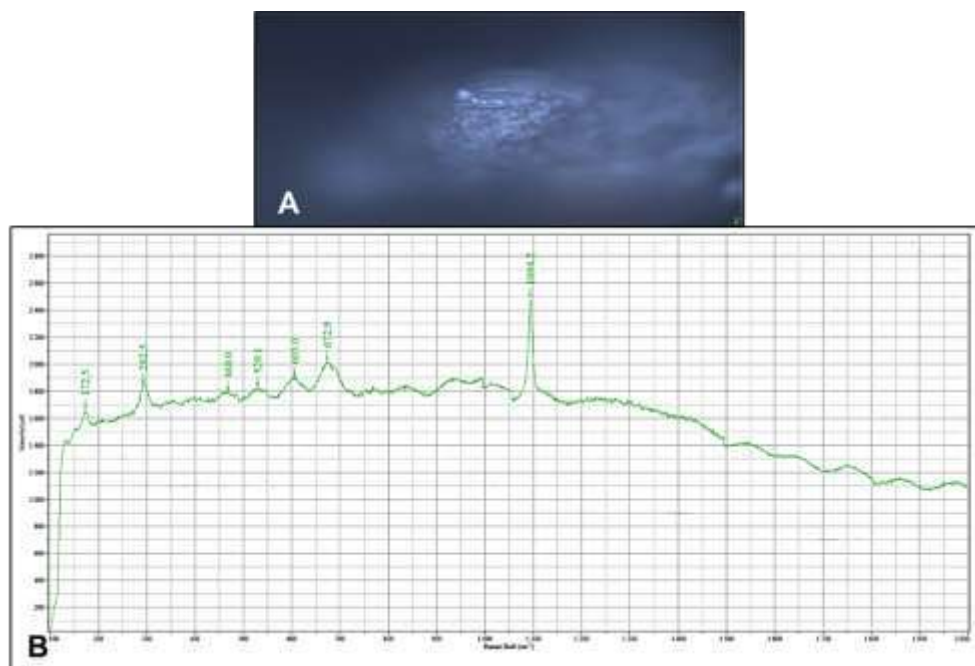


Figura II.21. Imagem do grão de siderite analisado com recurso à Espectroscopia Raman; B) Espectro correspondente ao grão de siderite.

Dados de SEM-EDS

Tabela III.1. Dados do SEM-EDS (% wt.) para as Glauconites

	MP5-013-1			MP3-017-1						
	A1	B1(3)	B4(4)	C5(1)	C5(3)	C8(2)	C9(2)	C10	C11(1)	C11(2)
Na₂O	-	1,38	1,26	3,47	1,32	0,59	1,61	-	4,66	1,64
MgO	5,47	5,79	9,55	14,23	18,21	22,71	13,90	5,16	1,56	13,61
Al₂O₃	4,52	5,61	13,91	13,14	18,09	12,52	9,14	3,91	31,89	9,62
SiO₂	43,74	45,16	31,37	35,10	33,19	38,59	39,20	46,15	44,23	39,88
K₂O	9,31	6,09	3,15	1,30	1,13	0,67	0,00	10,93	0,65	0,37
P₂O₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	12,47	1,97	0,91	23,01	-	14,23	22,60
Fe₂O₃	36,96	26,43	10,55	14,74	25,01	24,01	9,78	33,85	2,16	7,82
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO₂	-	9,55	30,20	5,55	1,08	-	3,37	-	0,62	4,47
Cr₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb₂O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela III.2. Dados do SEM-EDS (% wt.) para as Ilmenites

	MP5-013-1												MP3-017-1
	A3	A4	B1		B2		B3	B4		B5	B6		C6(1)
Na₂O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-
SiO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	-	-	-	-
K₂O	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
P₂O₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-
Fe₂O₃	49,7	45,9	38,6	49,1	34,2	36,3	49,2	40,8	39,1	48,8	45,7	32,3	43,3
MnO	1,5	3,6	1,2	1,8	2,8	2,5	1,3	3,2	3,5	2,8	0,9	0,8	6,7
TiO₂	48,8	50,5	60,2	49,1	63,0	61,2	49,5	56,0	52,8	48,4	53,4	66,9	50,1
Cr₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb₂O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela III.3. Dados do SEM-EDS (wt.%) para os óxidos de titânio

	MP5-013-1		MP3-017-1				MP3-021-1						
	Cr – Espinela		Ulvoespinela		Rútilo	Pseudobrookite	Titanite						
	A2		C2(3)	C3(1)	C6(2)	C9(1)	E1(4)	E2		E3(2)	E4		
Na₂O	-	-	-	-	-	-	0.4	0.6	-	-	-	-	-
MgO	11.4	16.3	2.4	1.5	-	3.3	1.6	0.7	0.4	16.0	0.4	1.3	2.0
Al₂O₃	24.0	10.7	4.4	2.6	-	6.9	3.2	2.4	2.1	14.9	2.2	1.1	1.5
SiO₂	1.1	24.5	10.4	6.4	-	6.0	27.9	25.5	25.5	34.0	26.0	3.2	3.3
K₂O	-	-	-	-	-	0.6	0.6	1.0	1.2	10.4	0.4	0.6	0.5
P₂O₅	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	4.9	2.5	-	-	1.0	27.6	27.8	28.9	-	28.8	0.6	0.6
Fe₂O₃	40.9	30.7	53.7	59.2	5.4	62.8	3.7	3.9	3.7	15.9	3.3	10.8	39.0
MnO	-	-	-	-	0.8	1.5	-	-	-	-	-	0.9	6.6
TiO₂	4.7	3.6	26.6	30.3	93.9	17.9	35.0	38.1	38.2	8.8	38.8	81.6	46.5
Cr₂O₃	17.9	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb₂O			-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela III.4. Dados SEM-EDS (% wt) para a Hematite, Siderite e Apatite.

	MP3-017-1				MP3-021-1						MP3-017-1			MP3-021-1		
	Hematite										Siderite	Apatite				
	C1	C5(2)	C8(1)	D2(1)	E1(1)	E4(3)	E5	E6(1)	E6(4)	D4	B4(5)	B4(6)	B6(3)	E1(3)	E6(2)	
Na₂O	-	1.45	-	-	1.16	-	-	1.72		-	2.40	-	3.96	1.37	-	
MgO	-	4.34	2.88	0.55	1.53	1.62	1.21	1.67	15.06	-	2.83	3.96	-	1.52	0.70	
Al₂O₃	2.31	5.30	3.30	0.10	3.25	1.73	2.80	2.44	1.19	-	2.30	3.27	-	3.57	0.27	
SiO₂	6.05	9.86	6.42	0.39	6.02	4.44	4.41	5.25	46.62	-	9.31	22.17	3.72	6.06	4.41	
K₂O	-	-	-	-	0.43	0.47	0.61	0.60	0.28	-	1.11	3.05	-	0.81	-	
P₂O₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27.5	18.3	28.8	32.9	33.6	
CaO	-	2.34	-	-	1.50	0.63	1.57	0.53	1.30	-	44.8	30.4	44.5	51.0	58.7	
Fe₂O₃	89.15	75.41	85.51	97.18	82.95	86.73	72.07	87.05	34.09	87.12	5.96	13.29	7.32	1.83	2.23	
MnO				1.08		0.71	-	-	1.46	-	-	-	-	-	-	
TiO₂	2.48	1.31	1.90	0.71	3.17	3.66	17.33	0.74			3.82	5.55	11.75	0.96		
Cr₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ZrO₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.88	-	-	-	-	-	
Nb₂O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Dados de LA – ICP - MS

Tabela IV.1. Dados para os elementos menores (ppm) e elementos em terras raras (ppm) das Glauconites.

	MP5-013-1				MP3-017-1										
	A1				C5				C8(2)			C10			
Li	61.4	60.7	62.1	59.5	3.5	31.6	41.0	9.5	219.0	214.4	342.5	63.1	62.9	58.5	63.5
Ti	80.6	71.4	72.2	81.2	30760.1	29617.2	50952.8	43052.4	944.4	756.9	705.7	121.7	75.1	117.8	115.6
V	140.7	152.8	162.5	193.9	317.3	383.9	476.4	427.1	217.1	218.6	193.5	90.1	88.9	82.9	81.6
Cr	51.7	50.0	44.6	53.7	20.0	27.0	38.2	29.5	1865.6	1951.4	2839.7	128.8	77.4	121.5	83.6
Mn	49.5	51.6	48.8	59.7	2494.3	3995.1	3069.4	3312.7	280.2	335.1	581.8	61.3	48.2	58.8	51.6
Co	10.5	12.0	10.9	13.3	37.5	49.9	49.1	52.7	68.2	75.2	107.9	8.3	6.6	7.9	7.0
Ni60	22.1	21.9	20.6	25.7	18.4	41.0	58.0	29.4	181.1	227.7	314.4	23.6	23.4	23.6	21.9
Ni62	21.5	24.2	21.8	24.1	22.0	36.0	61.6	31.9	189.3	227.3	301.8	27.7	19.2	23.8	19.9
La	0.5	0.3	0.1	0.1	48	89	71	78	8	2	11	22	51	30	37
Ce	0.4	0.3	0.1	0.1	63	111	91	100	8	1	12	27	60	36	48
Pr	0.3	0.2	0.1	-	63	114	87	111	8	1	14	20	45	28	36
Nd	0.2	0.2	0.1	0.1	60	97	78	98	5	1	16	18	39	24	31
Sm	0.3	0.2	0.1	-	47	68	66	78	3	1	15	14	29	18	23
Eu	0.2	-	-	0.1	45	68	64	74	2	1	10	8	17	11	15
Gd	0.2	-	-	0.2	30	46	38	53	2	1	10	10	22	14	17
Tb	0.1	0.1	0.1	0.1	19	27	26	34	1	1	8	7	13	8	12
Dy	0.1	0.1	-	0.1	16	23	23	29	1	1	7	6	12	8	10
Ho	0.1	0.1	-	-	12	17	18	20	1	1	6	4	10	6	8
Er	0.1	-	0.1	-	9	13	14	16	1	1	5	4	8	5	7
Tm	0.2	0.2	0.2	0.1	7	12	11	14	2	1	6	4	7	4	6
Yb	0.2	0.1	0.2	-	7	12	12	13	3	1	5	3	5	4	4
Lu	0.5	0.3	-	-	6	11	8	10	3	1	4	2	5	4	4
ΣREE	4	2	1	1	433	708	608	727	48	14	130	151	325	202	259

Tabela IV.2. Dados para as anomalias das Glauconites normalizadas ao Condrito e ao PAAS.

	Condrito			PAAS	
	Ce/Ce*	Eu/Eu*	La/Lu	Ce/Ce*	La/Lu
C5	0,87	0,18	8,37	0,69	0,91
	0,88	0,15	8,22	0,69	0,90
	0,90	0,16	8,46	0,71	0,93
	0,84	0,13	7,59	0,66	0,83
C8(2)	0,98	0,53	2,60	0,77	0,28
	1,10	1,21	1,20	0,86	0,13
	0,89	0,26	2,64	0,70	0,29
C10	1,05	0,23	9,11	0,83	0,99
	1,06	0,16	10,80	0,83	1,18
	1,04	0,21	7,91	0,82	0,86
	1,01	0,19	8,58	0,79	0,94
A1	1,21	1,83	1,08	0,95	0,12
	1,07	-	1,03	0,84	0,11
	1,18	-	-	0,93	-
	1,11	-	-	0,87	-

Tabela IV.3. Dados para os elementos menores (ppm) e elementos em terras raras (ppm) das Ilmenites.

	MP5 - 013 - 1										MP3 - 017 - 1	
	A3			A4		B1	B2	B3	B5	B6	C6(1)	D3
Mg	736	789	902	670	1102	1126	522	3615	1178	863	932	2875
Al	233	216	304	46	316	157	556	380	275	114	40	294
Si	2468	2008	2746	2261	6841	2268	4701	2523	2368	2055	1389	752
Ti	294538	254265	360205	318289	912059	287479	416594	293292	299508	372107	246224	1079
V	948	807	944	1064	2898	961	87	705	571	192	976	80
Cr	217	203	273	222	657	112	85	137	10	90	83	1
Mn	9445	7954	9949	24519	31923	9975	18615	8760	21168	6312	44700	2217
Fe	386177	386177	386177	356852	356852	340903	274135	382558	379333	303190	336299	352696
Co	25	25	29	15	13	34	18	94	48	32	13	31
Ni	31	26	34	31	123	32	43	75	27	42	63	8
Nb	580	533	663	1821	5271	744	1419	279	650	1103	667	0.1
Mo	14	12	15	12	38	4	1	4	2	0.4	5	0.1
Ta	34	31	40	100	274	44	188	24	30	101	33	0.01
La	0.79	0.12	1.03	1.14	26.86	0.63	19.42	0.58	0.01	2.04	0.30	0.12
Ce	0.37	0.06	0.57	0.63	15.77	0.31	10.19	0.31	0.01	1.45	0.27	0.11
Pr	0.23	-	0.36	0.47	10.88	0.15	7.20	0.13	0.02	0.76	0.13	0.02
Nd	0.16	0.06	0.33	0.32	6.68	0.73	4.84	0.12	0.01	0.40	0.09	0.02
Sm	0.13	0.02	0.22	0.46	4.10	0.13	2.64	0.08	0.02	0.24	0.06	-
Eu	0.13	-	0.05	-	2.66	0.05	1.30	-	-	0.12	0.07	0.03
Gd	-	-	-	-	3.29	-	1.37	-	-	0.13	-	-
Tb	0.03	0.03	0.16	0.08	1.99	-	0.83	0.01	0.30	0.06	0.19	-
Dy	0.19	0.08	0.21	0.08	2.15	0.07	0.79	-	0.37	0.06	0.20	-
Ho	0.22	0.13	0.43	0.14	1.53	0.04	0.56	0.12	0.70	0.03	0.20	0.01
Er	0.37	0.25	0.77	0.06	2.08	0.09	0.74	0.21	1.25	0.03	0.33	-
Tm	0.88	0.75	1.69	0.07	2.51	0.37	0.95	0.29	2.40	-	0.49	-
Yb	1.31	1.45	2.31	0.14	2.31	0.79	0.94	0.63	4.05	0.04	0.64	-
Lu	3.28	2.61	4.15	0.77	3.57	1.56	1.79	0.83	7.29	0.05	0.72	-
ΣREE	8	6	12	4	86	5	54	3	16	5	4	0.3

Tabela IV.4. Dados para as anomalias das Ilmenites normalizadas ao Condrito e ao manto superior (Palme *et al.*, 2003)

	Condrito					Palme (2003)	
	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Pr/Pr*	La/Lu	La/Yb	Ce/Ce*	Eu/Eu*
A3	0.18	-	0.27	2.3	0.9	0.37	-
	0.10	-	-	0.4	0.1	- 0.44	-
	0.22	-	0.26	2.4	0.7	0.74	-
A4	0.23	-	0.31	14.3	12.0	1.04	-
	0.27	0.24	0.30	72.5	12.0	10.04	0.72
B1	- 0.05	-	0.10	3.9	1.2	1.58	-
B2	0.22	0.22	0.30	104.4	30.7	10.22	2.09
B3	0.25	-	0.19	6.7	1.4	0.28	-
B5	0.12	-	0.77	0.01	0.002	- 31.39	-
B6	0.37	0.23	0.25	415.0	77.0	0.89	2.15
C6(1)	0.43	-	0.22	4.1	0.7	0.24	-
D3	0.52	-	0.09	-	-	- 0.24	-

Tabela IV.5. Dados para os elementos menores (ppm) e elementos em terras raras (ppm) dos minerais de titânio

	A2				C3	C6(2)	E2(1)	E3(2)	E4(1)	
Mg	113781	110606	98474	120699	3348	476	59681	5373	57930	13890
Al	197655	203707	174864	213590	7737	449	54452	6988	37483	5431
Si	42894	31371	29129	26175	22546	879	130124	37286	125459 29830	
Ti	14528	13573	15544	13354	175214	69442	38126	41234	16051	1334
V	693	653	731	670	4564	305	261	808	646	154
Cr	107429	110349	103314	113106	6	34	2	253	1263	169
Mn	2290	2156	2204	2161	477	1836	2796	316	1347	309
Fe	278350	278350	278350	278350	459971	37606	123284	22792	76074	76074
Co	269	265	247	267	27	4	44	4	1	2
Ni	2132	2207	2119	2348	80	17	11	8	33	13
Nb	24	24	21	18	35	147	300	40	21	1
Mo	0.2	-	0.2	-	4	1	1	0.2	0.2	0.1
Ta	1	1	1	1	1	7	12	1	1	0.1
La	69.2	61.3	75.2	52.5	2.7	5.7	4.8	3.1	1.2	1.0
Ce	49.0	44.8	53.1	36.9	2.1	3.3	2.8	12.6	1.1	1.1
Pr	38.4	36.9	41.5	27.7	1.6	2.2	2.0	31.9	1.5	1.7
Nd	31.8	29.9	33.9	23.8	1.2	1.5	1.5	54.8	1.9	2.3
Sm	18.4	16.7	19.9	12.7	1.0	0.7	1.5	101.1	2.7	3.2
Eu	15.7	13.9	18.4	11.2	2.9	0.4	3.0	87.8	1.0	0.5
Gd	11.8	11.9	14.6	7.8	0.6	0.5	1.2	91.3	2.6	2.6
Tb	6.9	6.8	8.6	4.9	0.3	0.3	1.4	65.3	2.5	2.1
Dy	5.6	5.3	6.4	4.2	0.6	0.4	1.2	53.3	2.0	2.1
Ho	4.9	4.1	4.4	3.1	0.3	0.3	1.3	35.9	1.9	1.7
Er	3.5	3.0	3.3	1.9	0.3	0.4	1.3	22.6	1.6	1.3
Tm	2.8	2.8	2.8	1.9	0.5	0.6	1.0	17.3	1.2	1.2
Yb	2.6	2.2	2.2	2.2	0.8	0.7	0.9	11.9	1.5	1.1
Lu	1.9	1.2	2.6	1.9	0.7	0.6	1.3	7.3	1.1	0.7
ΣREE	263	241	287	193	15	17	25	596	24	23

Tabela IV.6. Dados para as anomalias das Ilmenites normalizadas ao Condrito e ao manto superior (Palme *et al.*, 2003).

	Condrito					Palme (2003)	
	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Pr/Pr*	La/Lu	La/Yb	Ce/Ce*	Eu/Eu*
A2	0.28	0.35	0.30	343.2	38.9	-0.06	1.07
	0.29	0.32	0.31	498.9	41.8	-0.05	0.98
	0.28	0.35	0.30	278.6	49.6	-0.06	1.08
	0.28	0.37	0.29	267.4	35.3	-0.06	1.12
C3	0.32	1.26	0.31	38.6	4.8	2.66	11.84
C6(2)	0.26	0.22	0.28	89.7	13.0	-0.11	0.67
E2(1)	0.29	-	-	0.09	0.05	0.01	-
E3(2)	0.25	0.73	0.29	34.3	7.8	-0.11	2.23
E4(1)	0.16	0.13	0.35	10.2	1.1	-0.10	0.39
	0.14	0.06	0.34	14.2	1.3	-0.10	0.18

Análises do SEM – EDS

Amostra MP5 – 013 - 1

1) Análises Pontuais

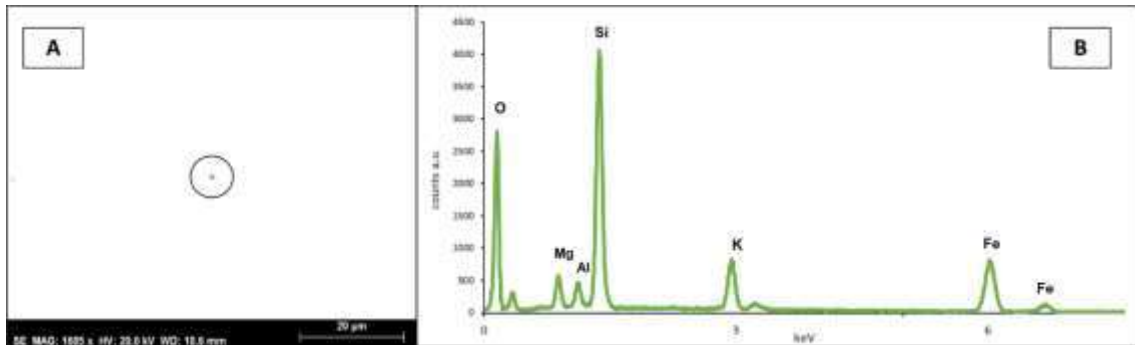


Figura V.1. A) Imagem SE com o local onde foi realizada a medição do grão A1 (Glauconite) assinalado com cruz verde; B) Espectro da análise EDS do grão A1.

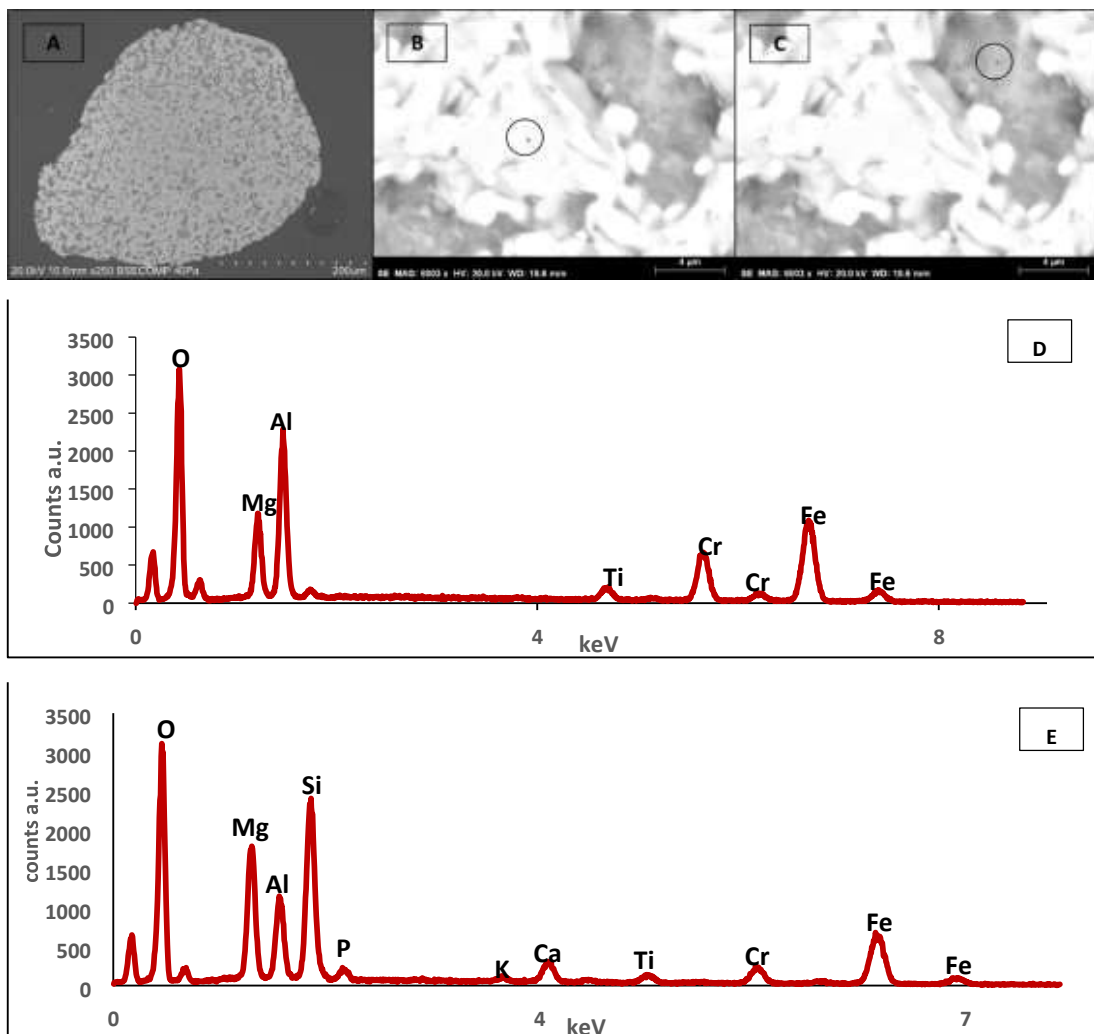


Figura V.2. A) Imagem SE do grão A2 analisado; B – C) Imagem SE do local onde foi realizada a análise do grão A2 assinalada com cruz verde; D) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; E) Espectro da análise EDS do ponto em C.

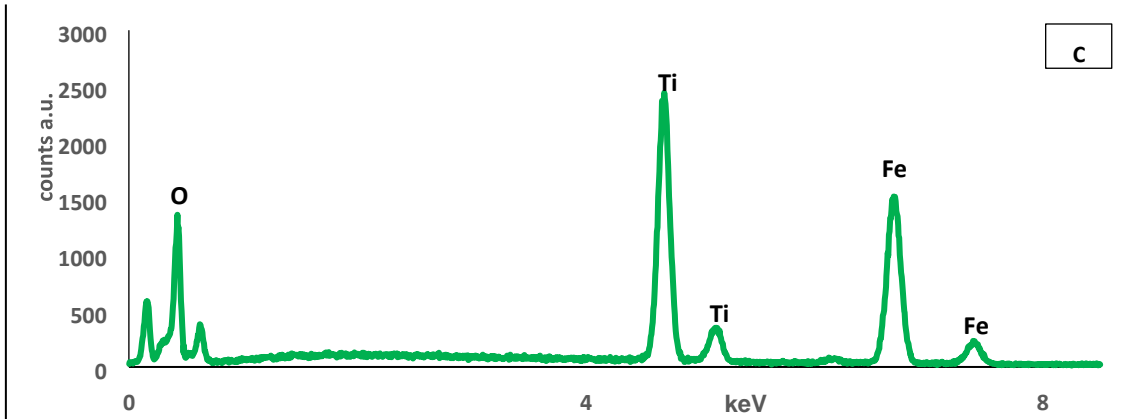
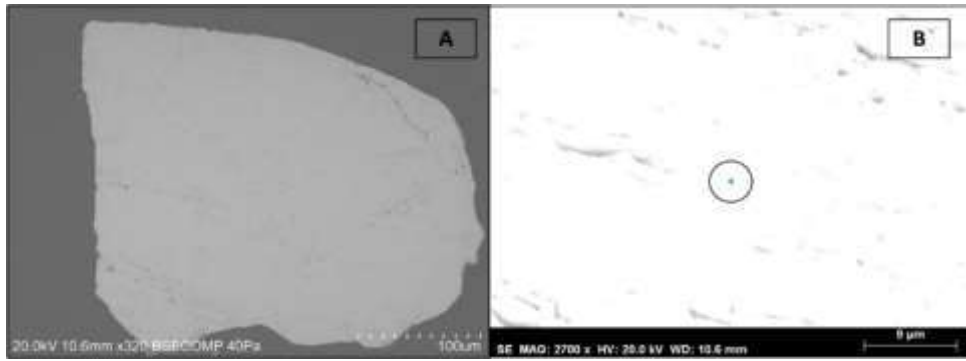


Figura V.3. A) Imagem SE do grão A3; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise do grão A3; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B.

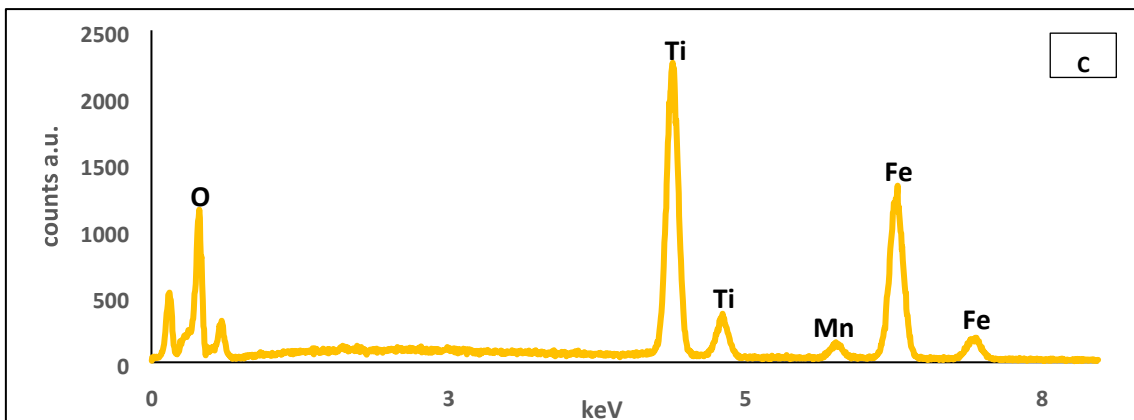
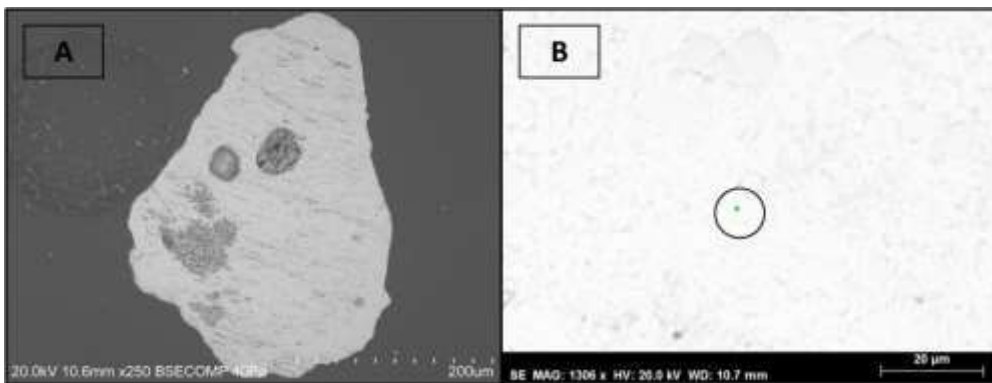


Figura V.4. A) Imagem SE do grão A4; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise do grão; C) Espectro da análise EDS do grão em B.

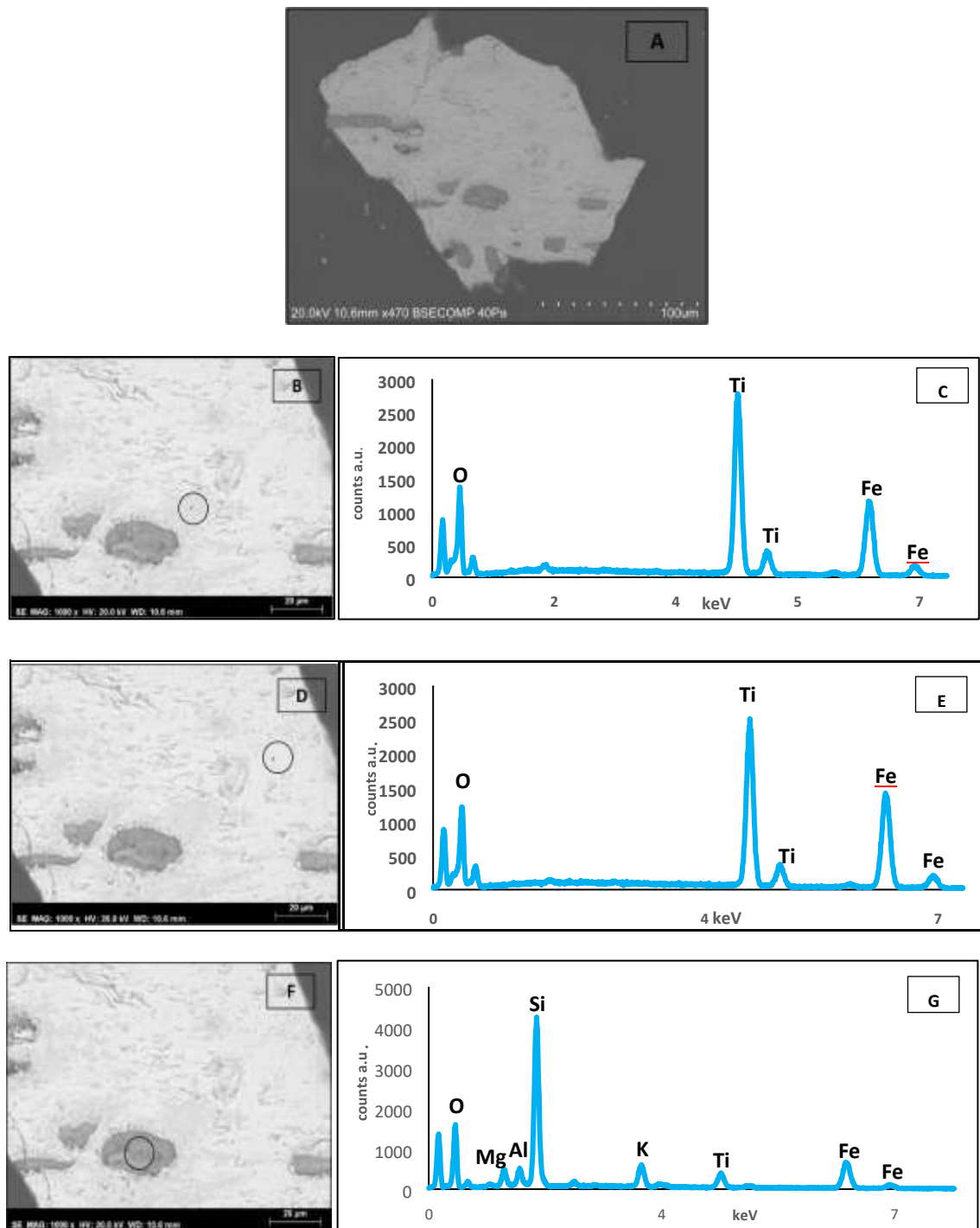


Figura V. 5.A) Imagem SE do grão B1; B) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do ponto analisado; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto identificado em D; F) Imagem SE do ponto analisado; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto identificado em F.

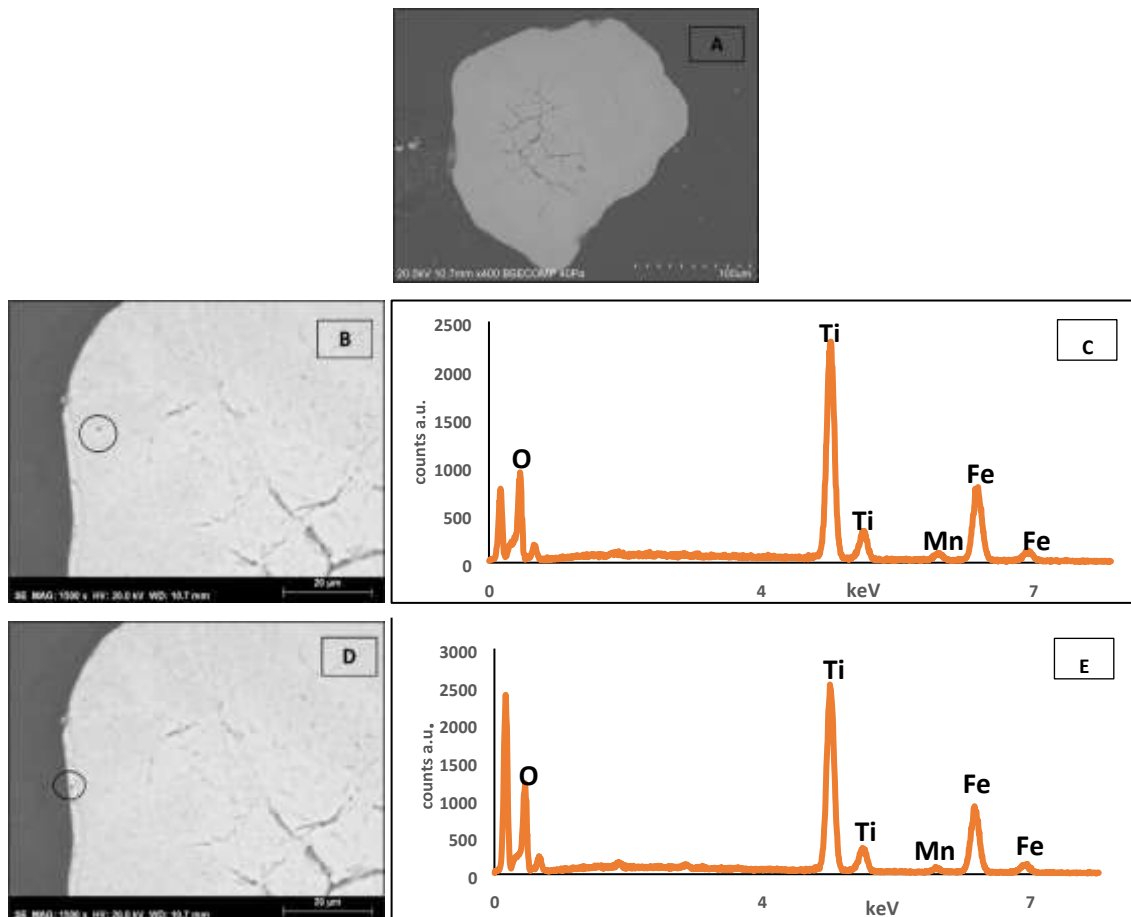


Figura IV. 6. A) Imagem SE do grão B2 analisado; B) Imagem SE do local onde foi realizada a análise do grão B2 assinalada; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE de ponto analisado; E) Espectro da análise EDS do ponto em D.

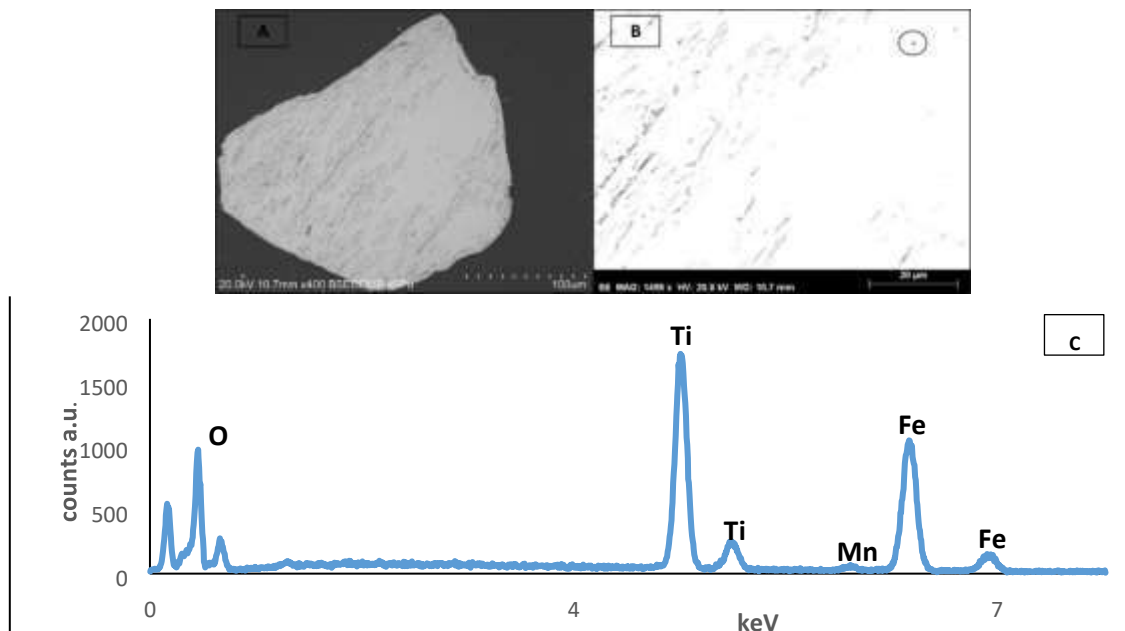


Figura V.7. A) Imagem SE do grão B3; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão identificado em B.

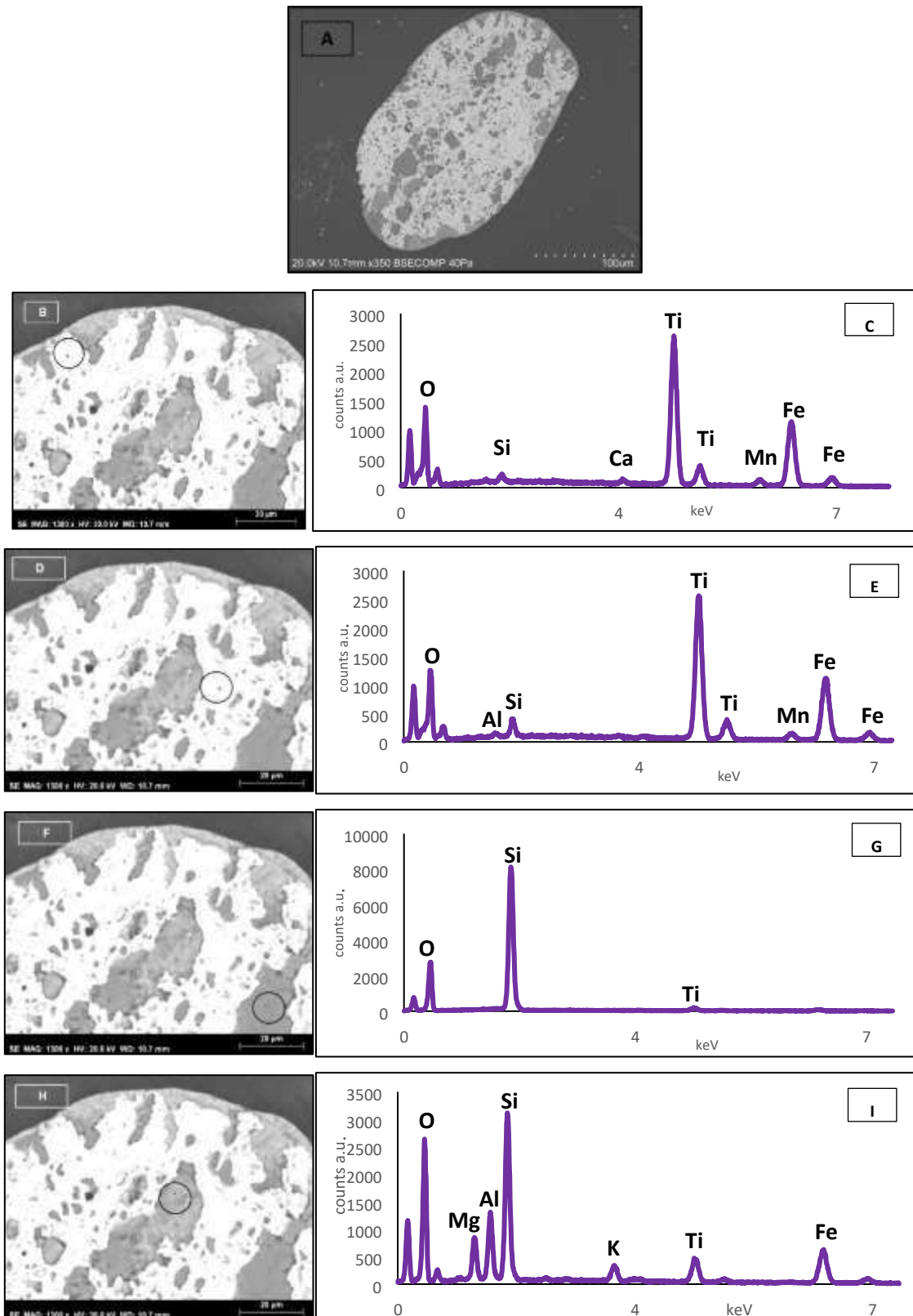


Figura V.8. A) Imagem SE do grão B4; B) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto e, B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F; H) Imagem SE do local da análise; I) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em H.

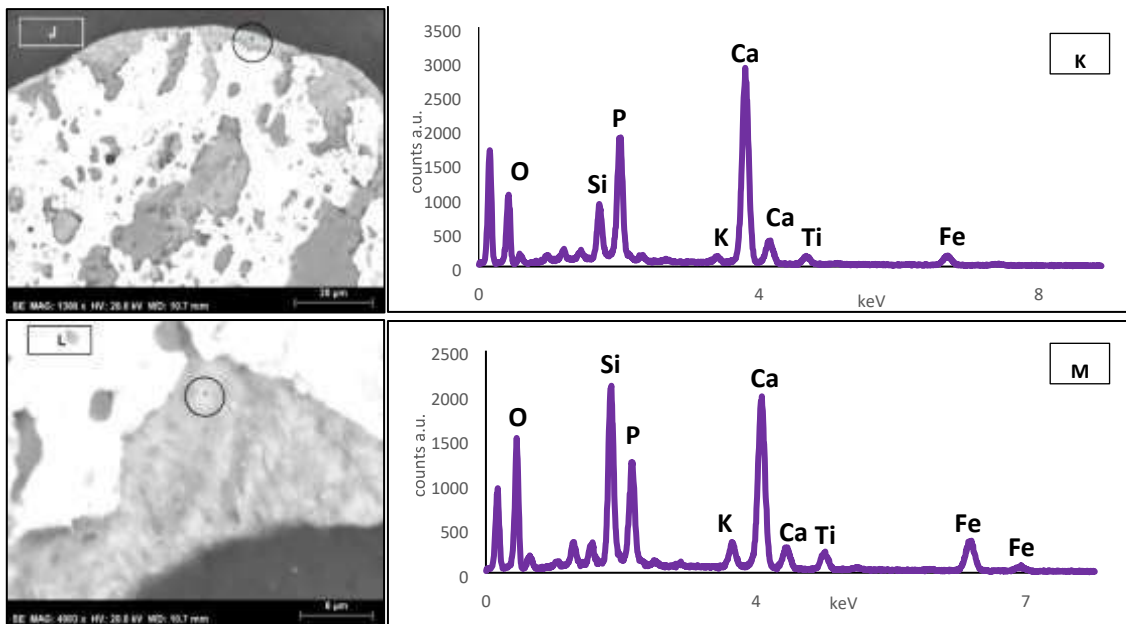


Figura IV.8. (cont.). J) Imagem SE do local da análise; K) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em J; L) Imagem SE do local da análise; M) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em L.

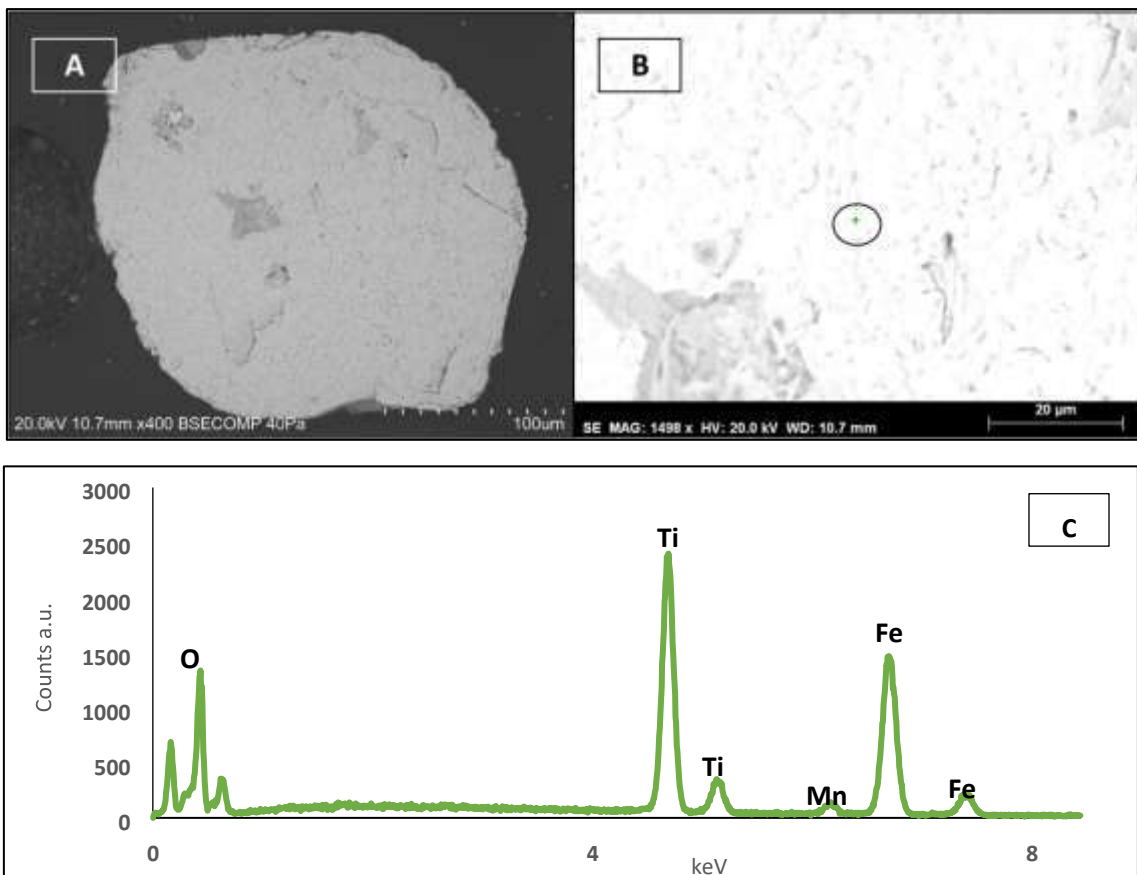


Figura V.9. A) Imagem SE do grão B5; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B.

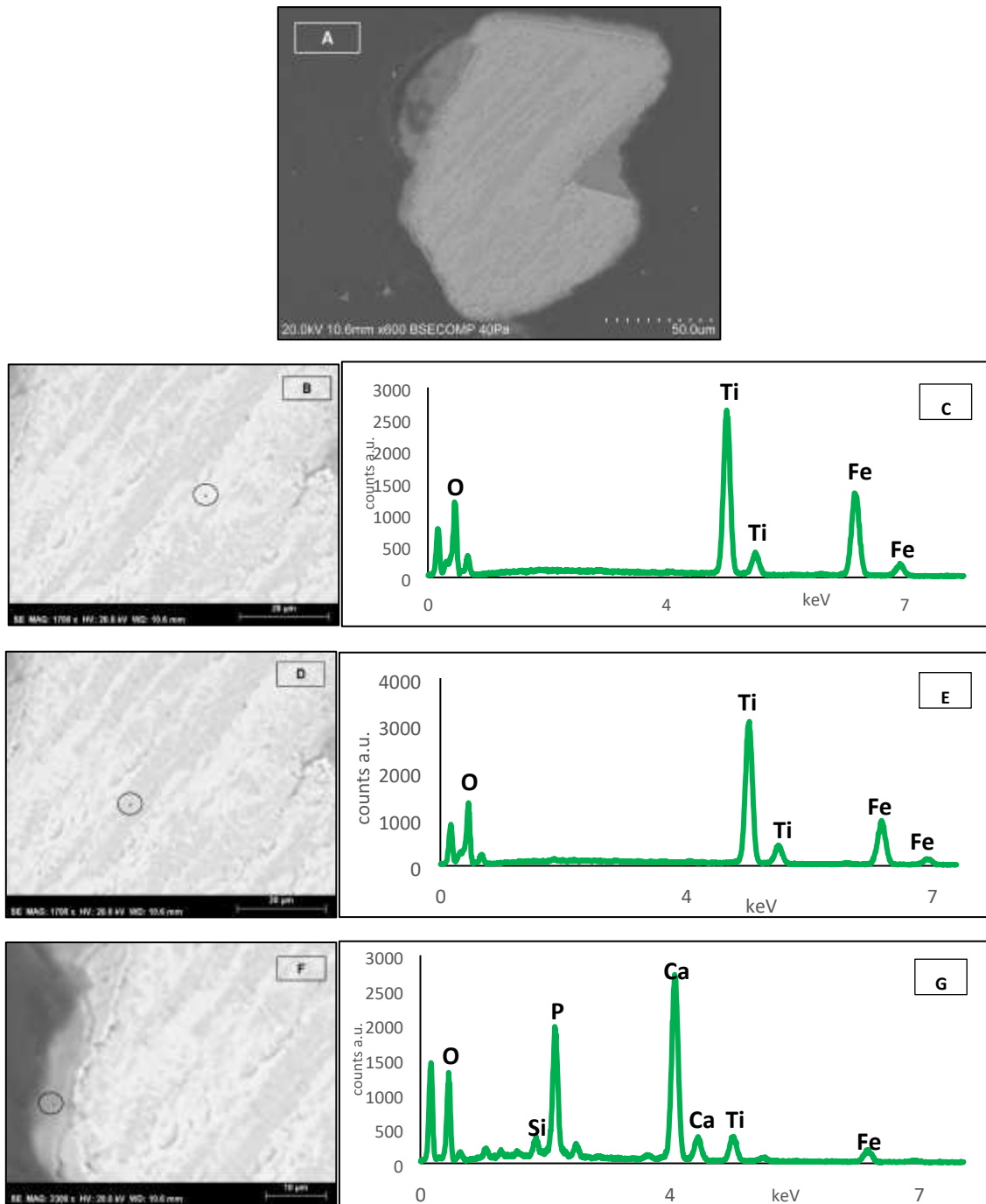


Figura V.10. A) Imagem SE do grão B6; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F.

2) Mapas Composicionais

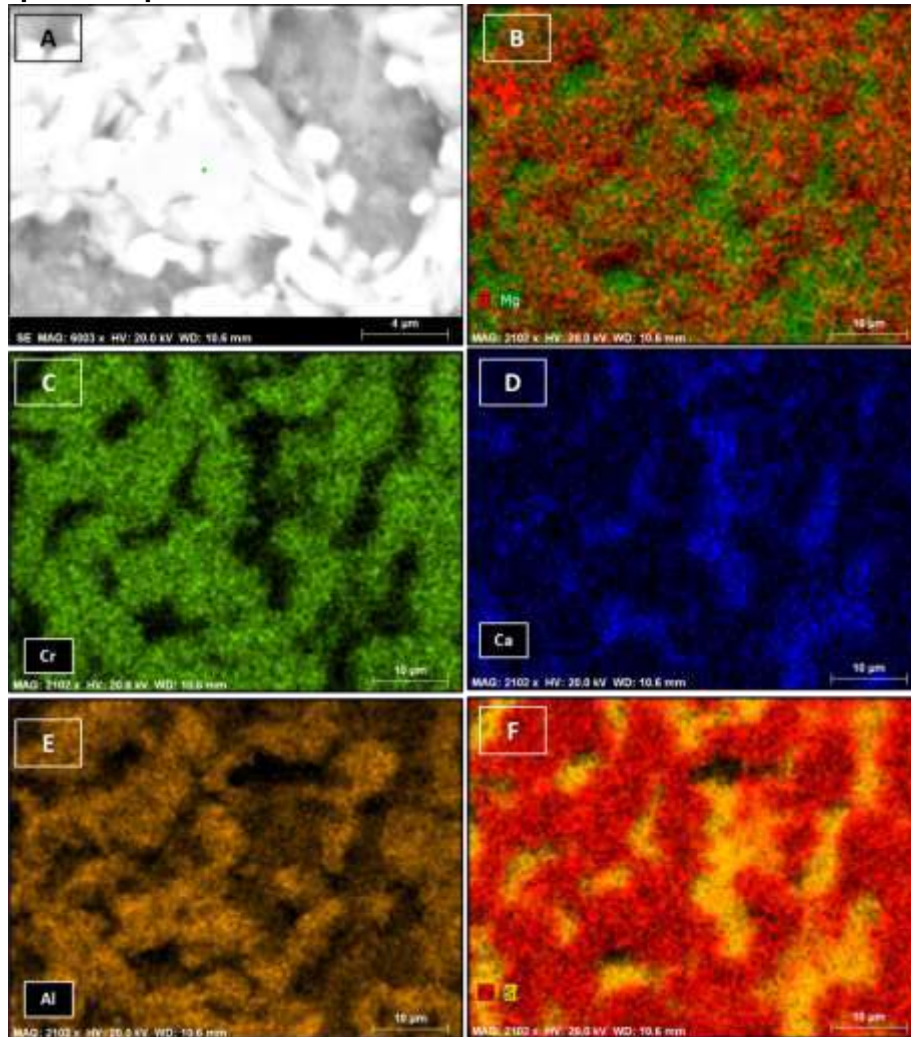


Figura V.11. A) Imagem SE da zona onde se realizou um mapa composicional do grão A2; B) Mapa Composicional combinado para o Ti (Vermelho) e Mg (Verde) ; C) Mapa Composicional para o Cr; D) Mapa Composicional para o Ca; E) Mapa Composicional para o Al; F) Mapa Composicional combinado para Fe (Vermelho) e Si (Amarelo); G) Espectro obtido nesta análise EDS.

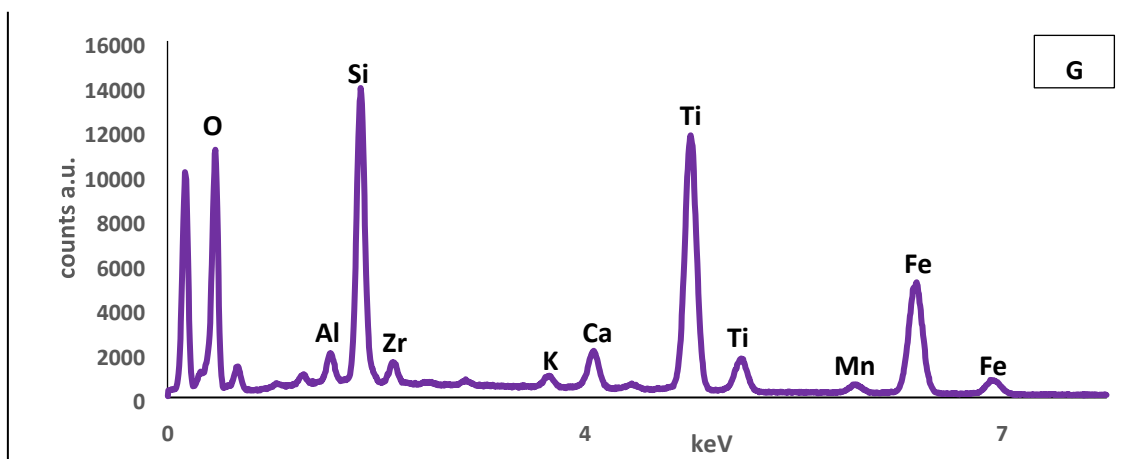
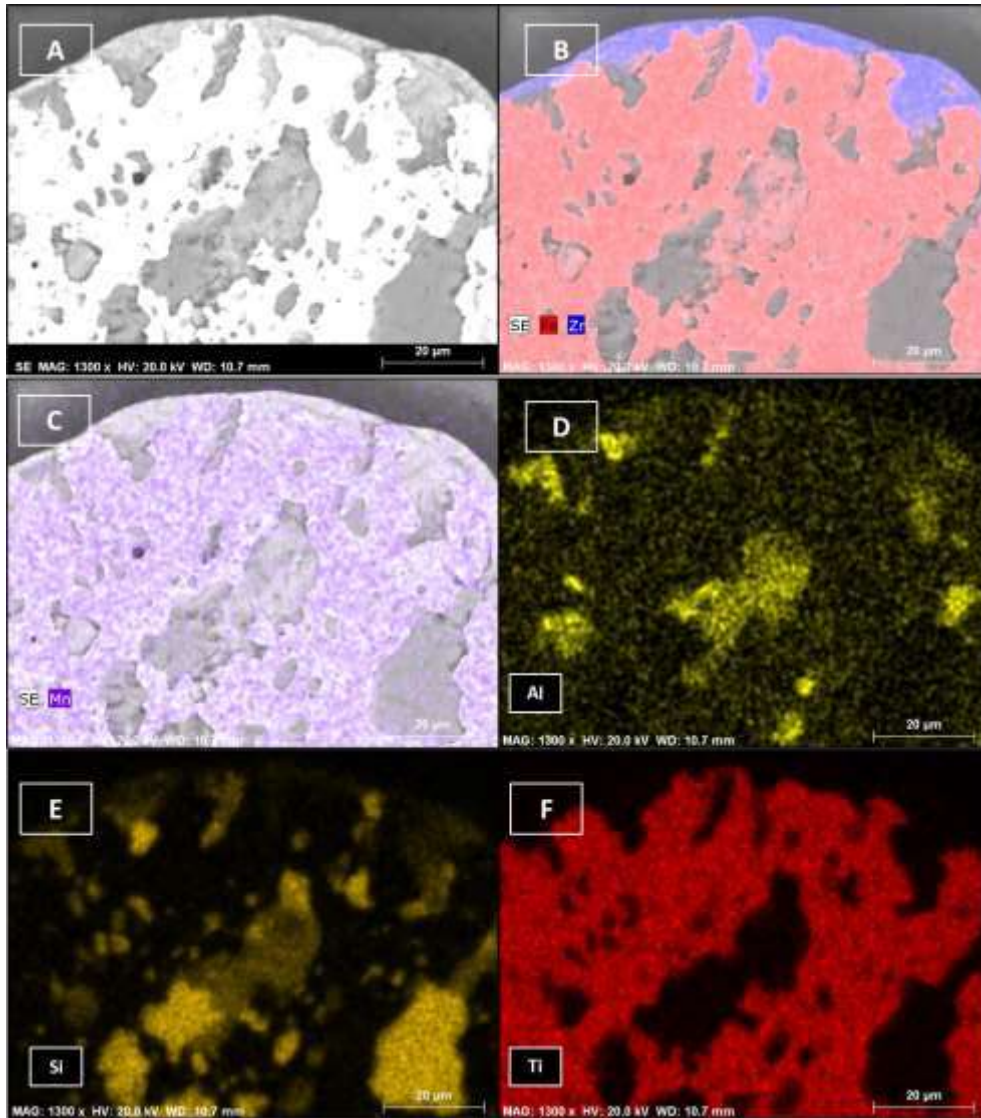


Figura V.12. A) Imagem SE da zona onde se realizou um mapa composicional do grão B4; B) Mapa Composicional combinado para o Fe (Vermelho) e Zr (Azul); C) Mapa Composicional combinado para o Mn; D) Mapa Composicional para o Al; E) Mapa Composicional para o Si; F) Mapa Composicional para Ti; G) Espectro obtido nesta análise EDS.

Amostra MP3 – 017 – 1

1) Análises Pontuais

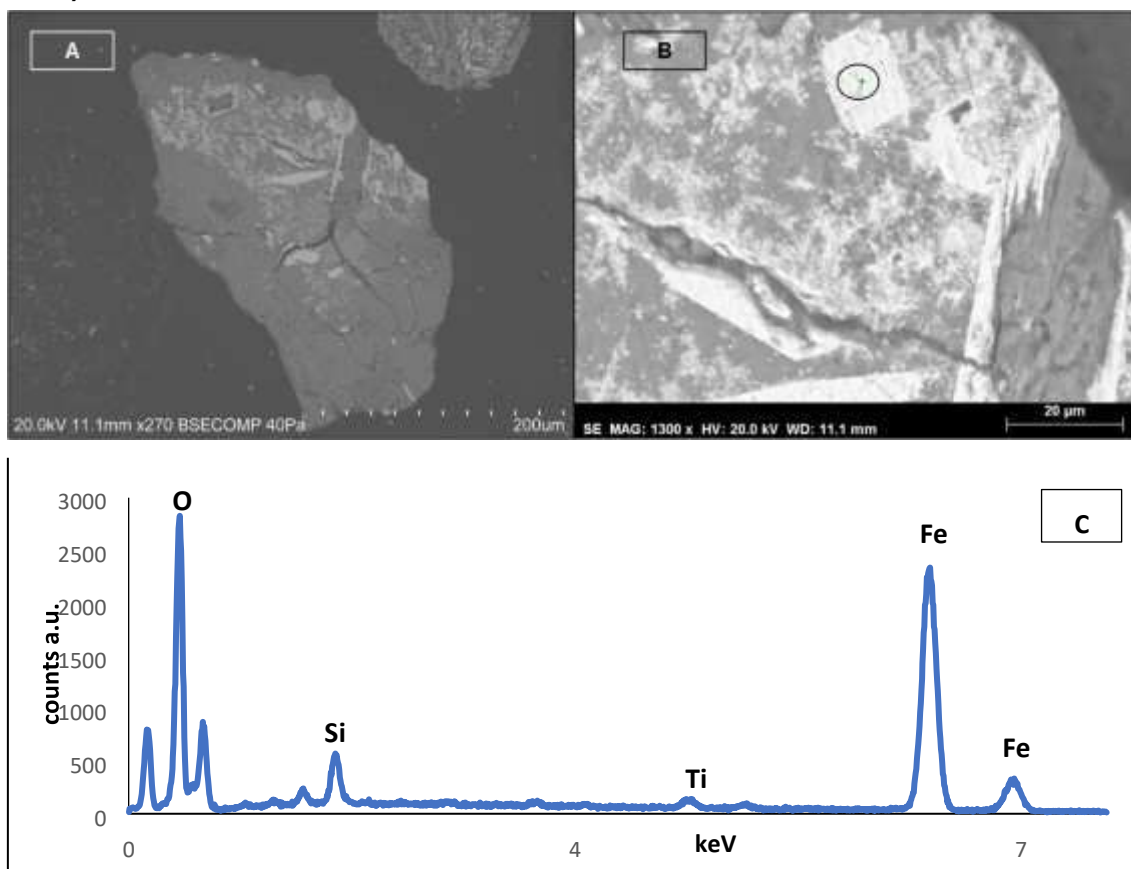


Figura V.13. A) Imagem SE do grão C1; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão no ponto em B.

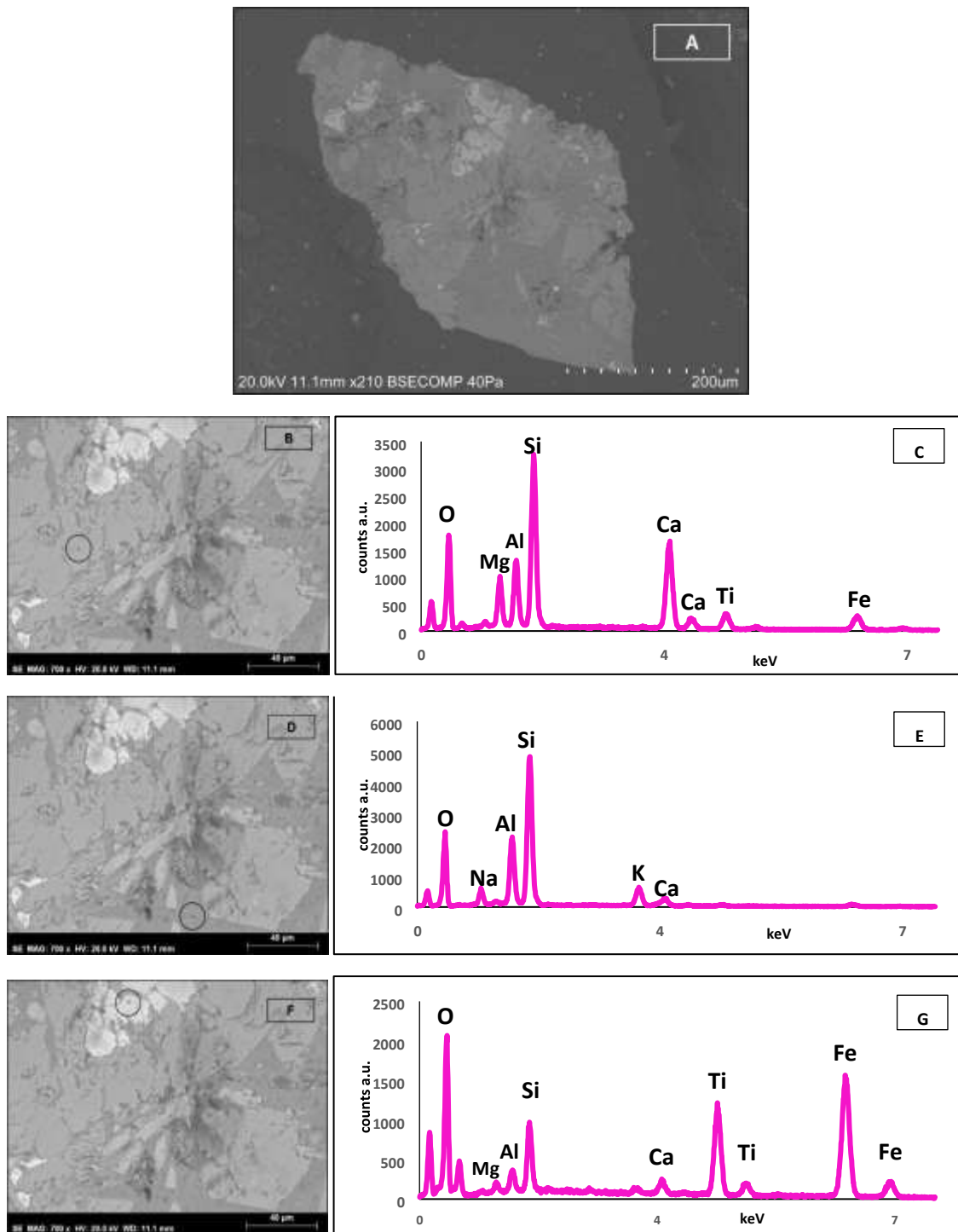


Figura V.14. A) Imagem SE do grão C2; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS no ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F.

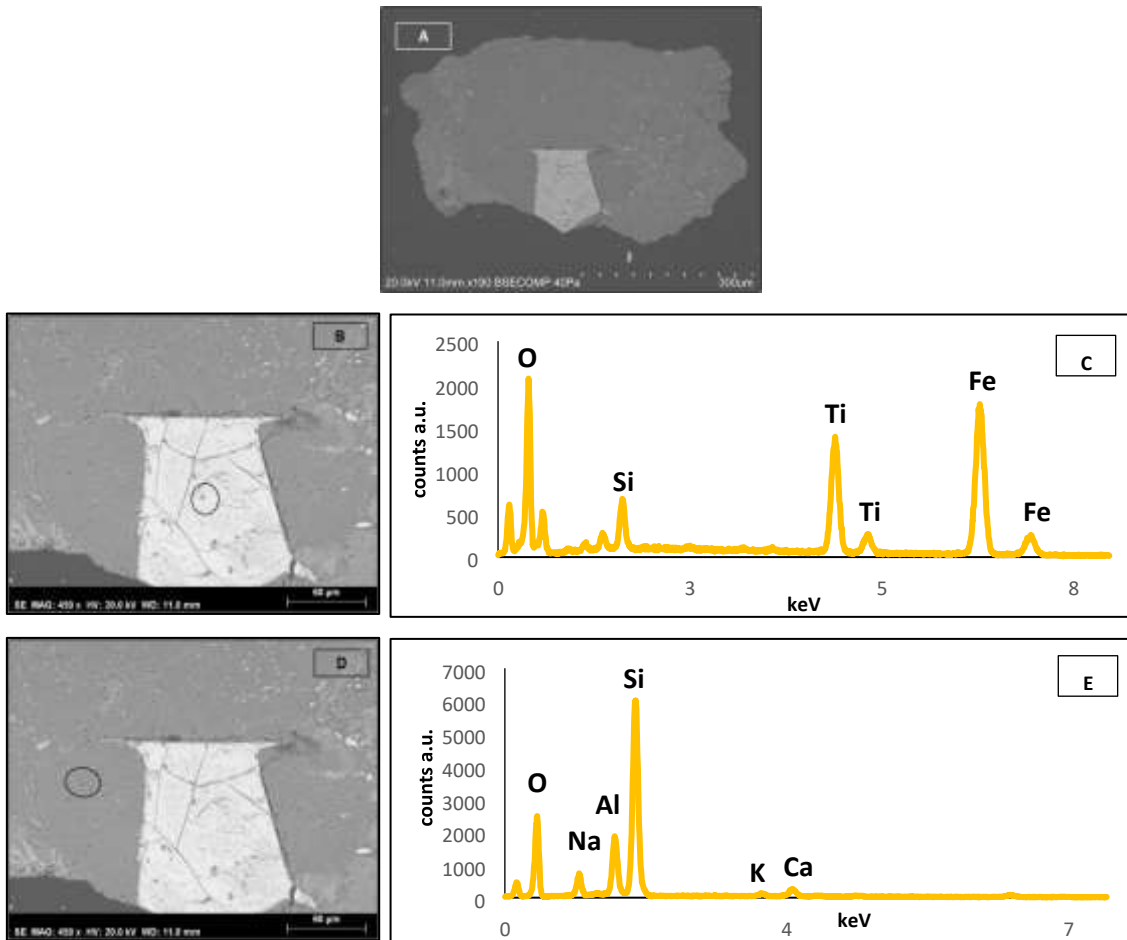


Figura V.15. A) Imagem SE do grão C3; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão no ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D.

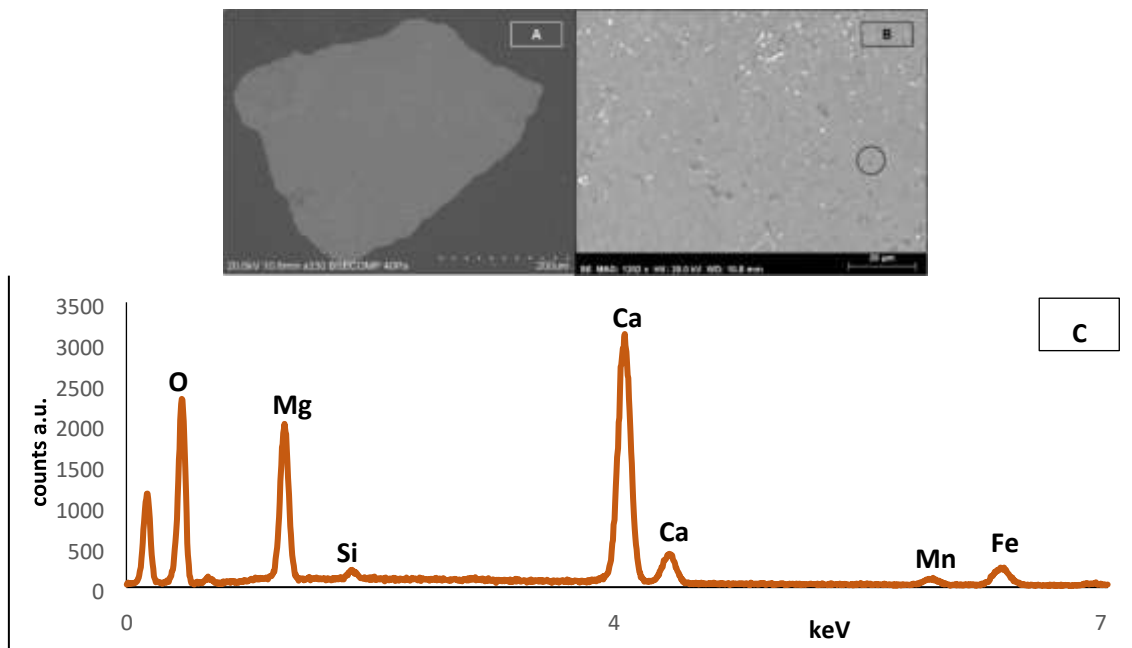


Figura V.16. A) Imagem SE do grão C4; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão no ponto em B.

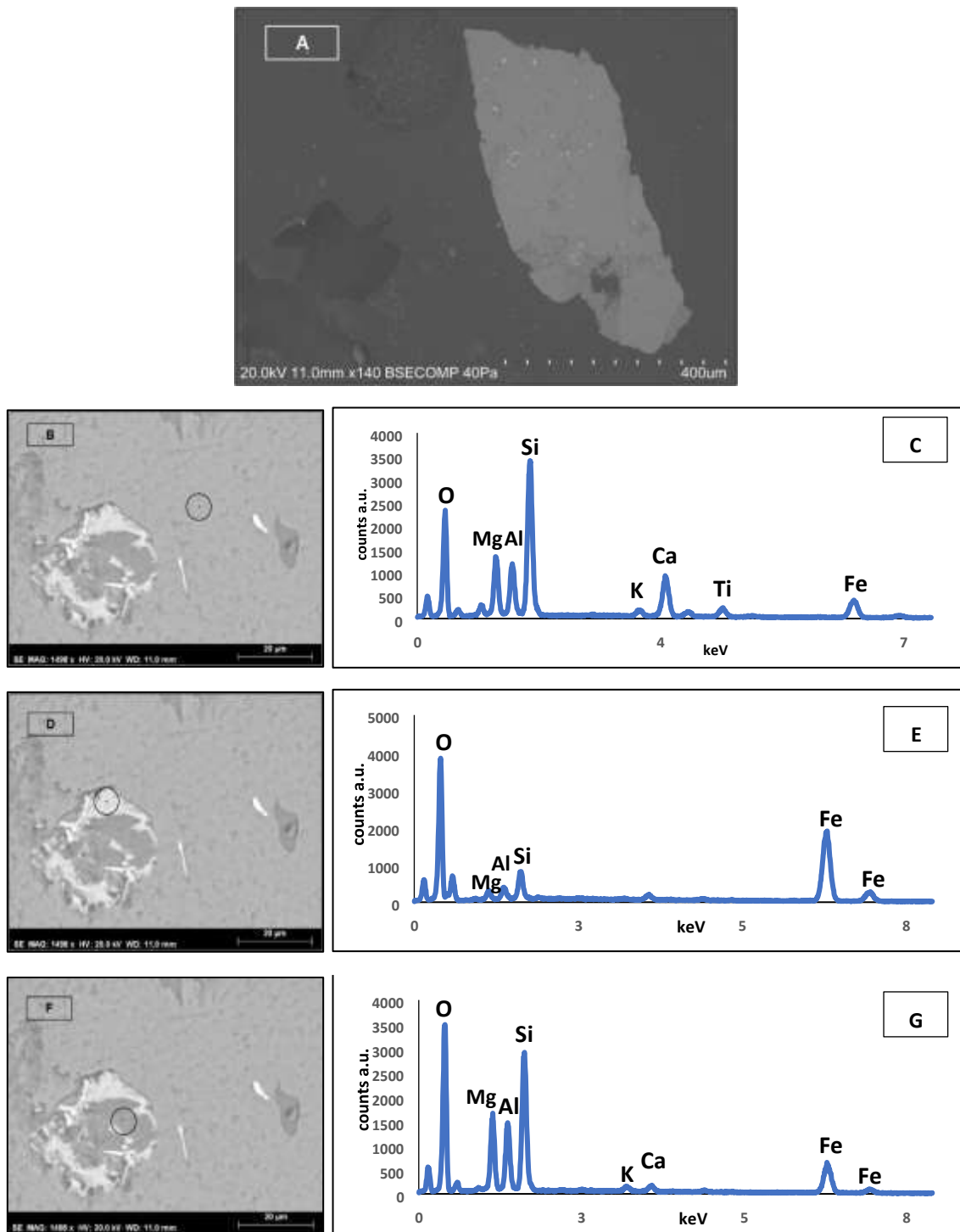


Figura V.17. A) Imagem SE do grão C5; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise de EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F.

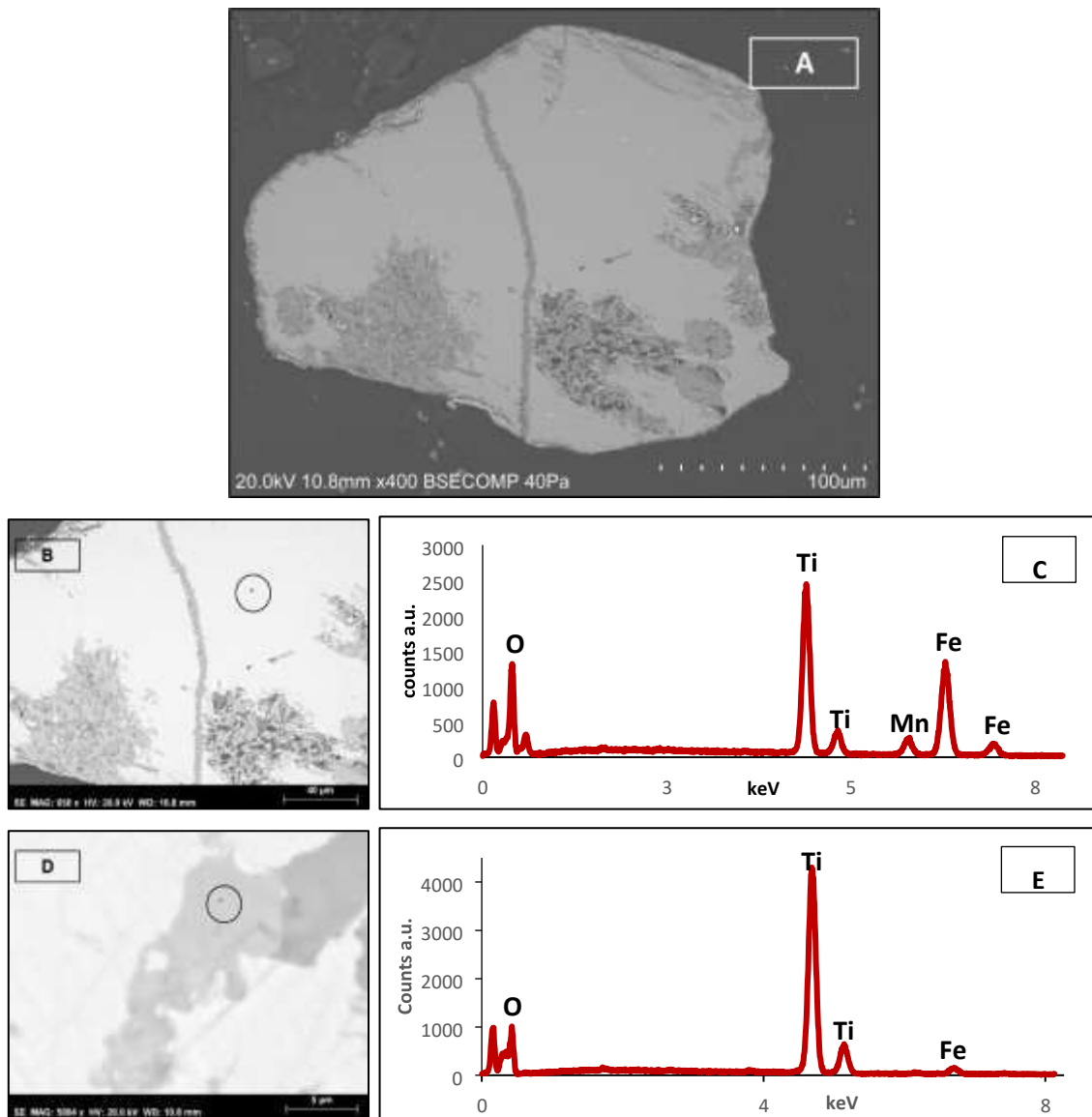


Figura V.18. A) Imagem SE do grão C6; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D.

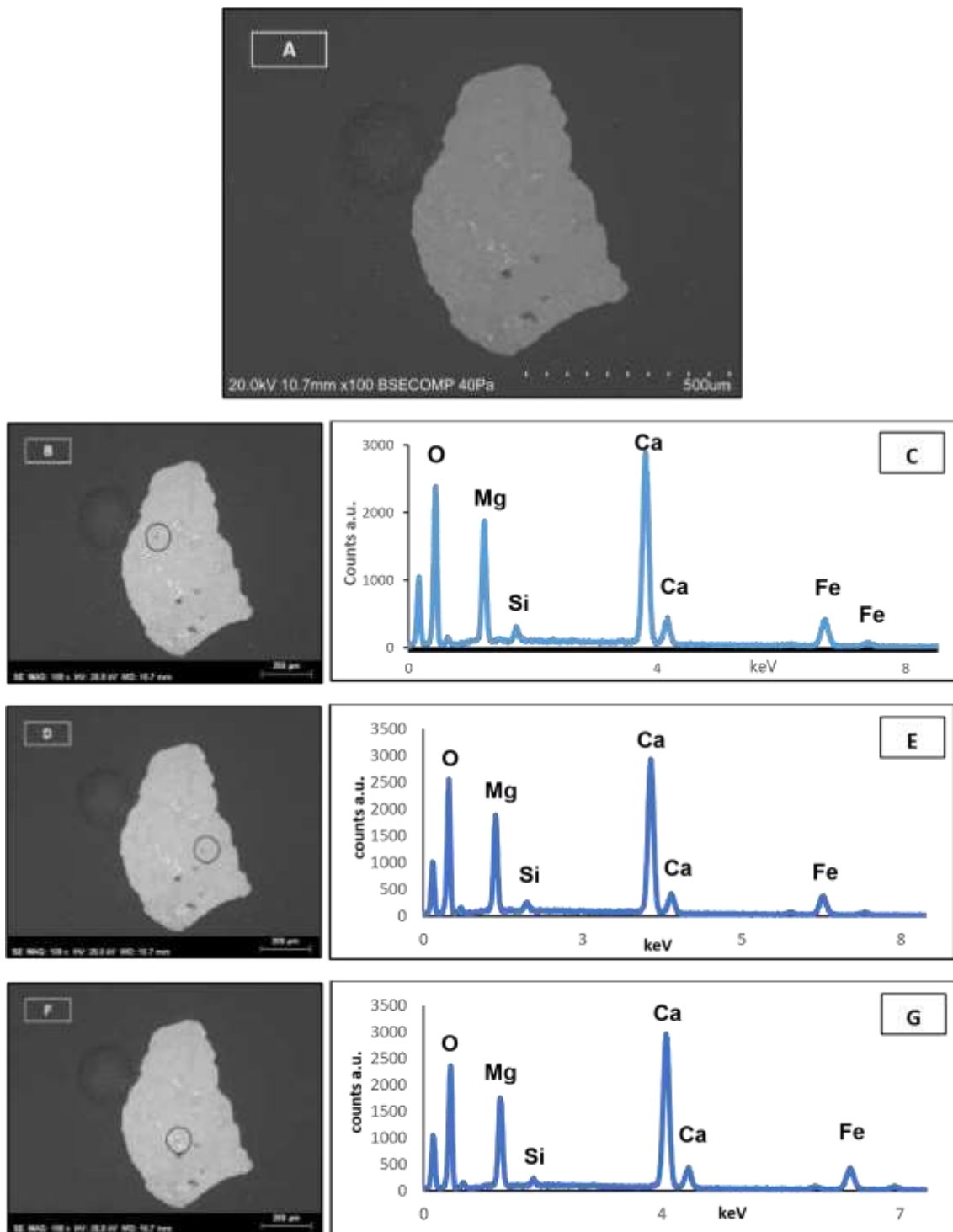


Figura V.19. A) Imagem SE do grão C7; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F.

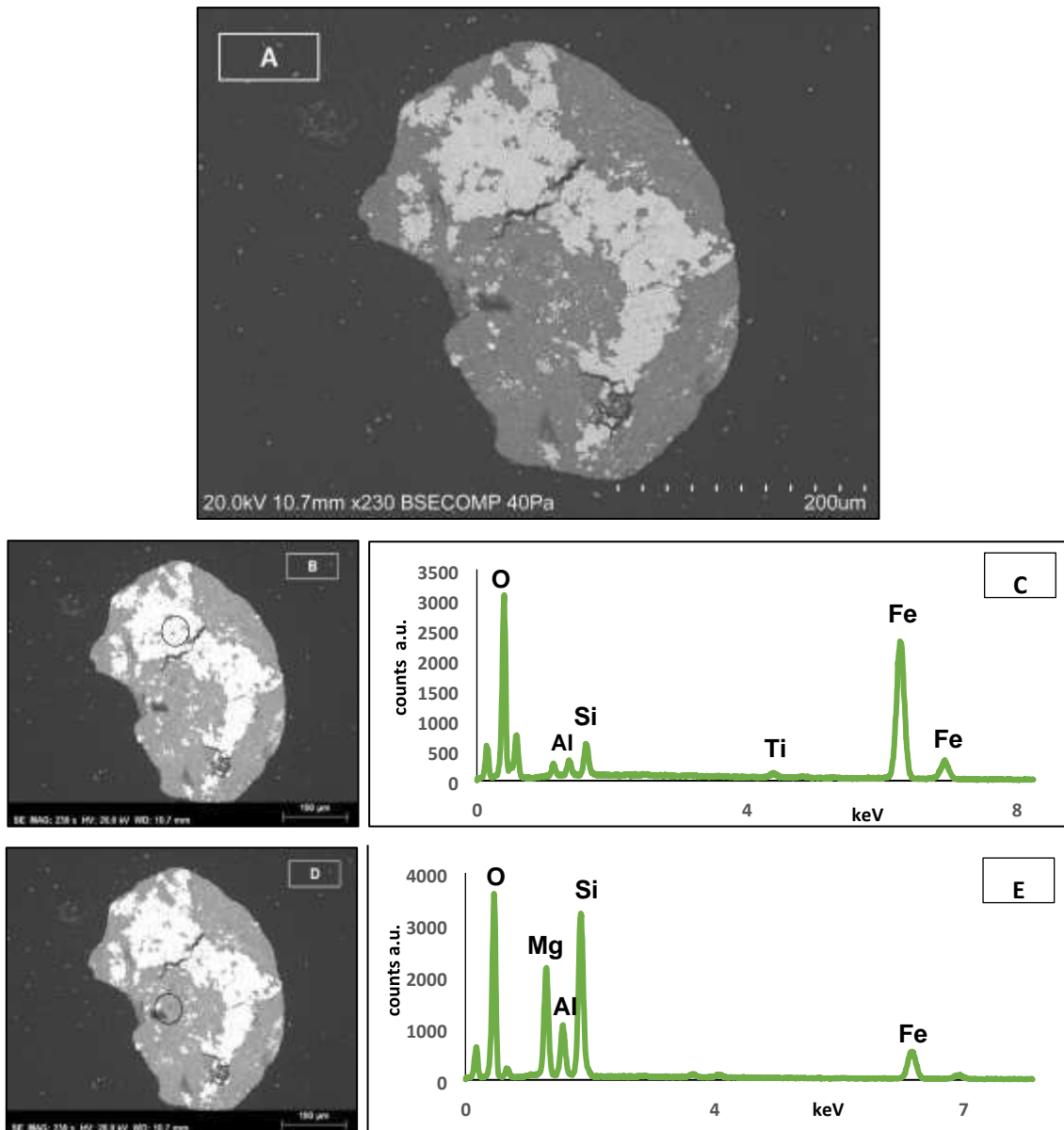


Figura V.20. A) Imagem SE do grão C8; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D.

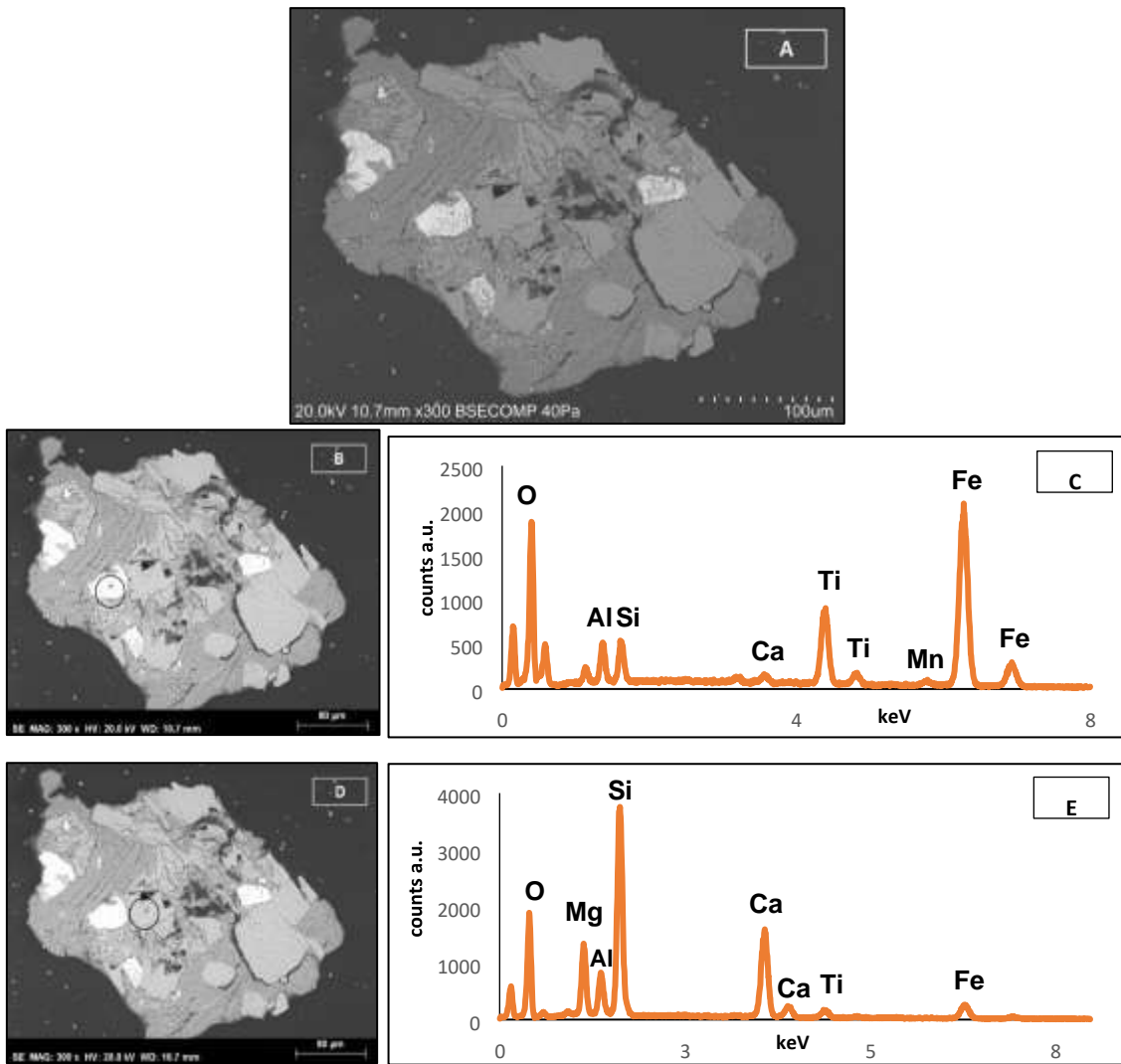


Figura V.21. A) Imagem SE do grão C9; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D.

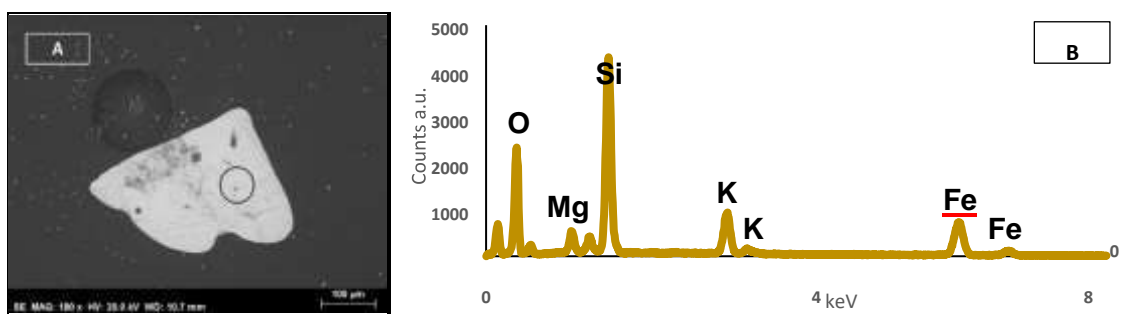


Figura V.22. A) Imagem SE do grão C10 com o local onde foi realizada a análise no grão; B) Espectro da análise EDS do grão no ponto em A.

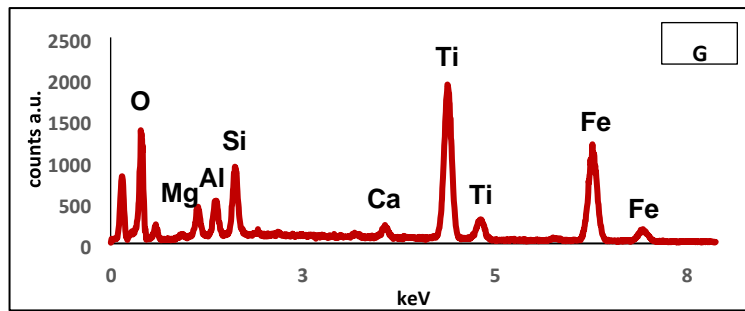
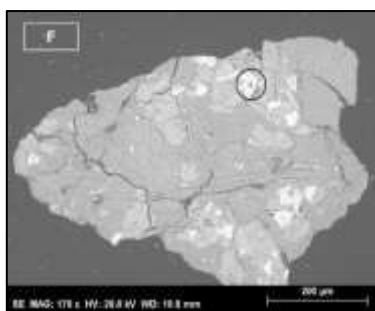
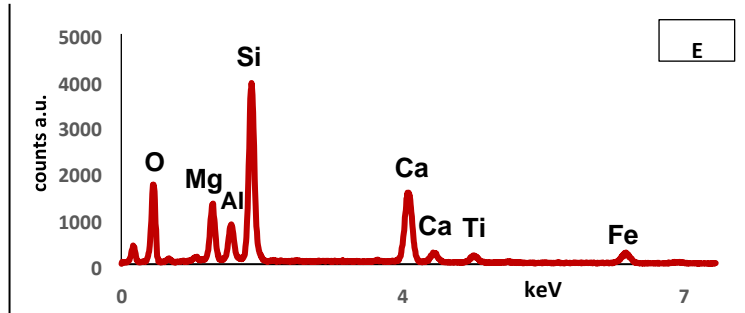
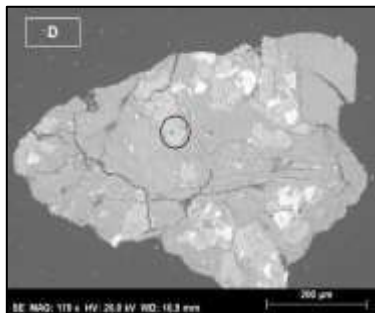
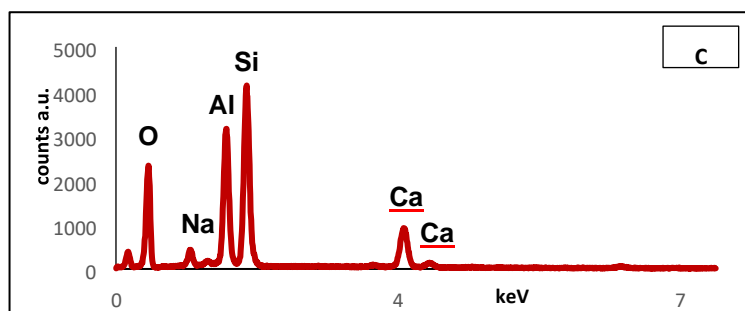
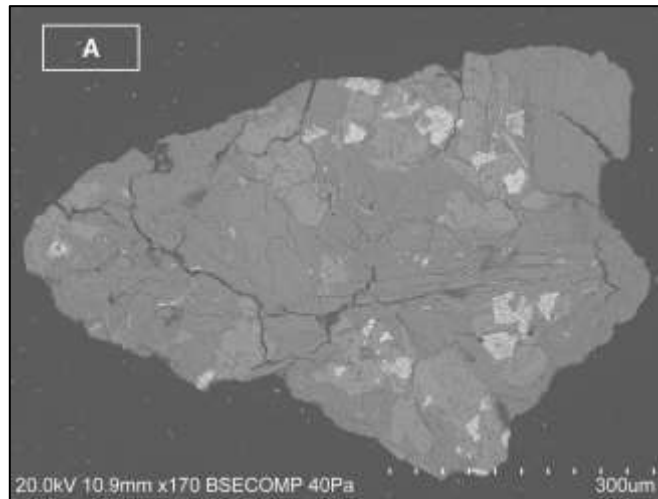


Figura V.23. A) Imagem SE do grão C11; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F.

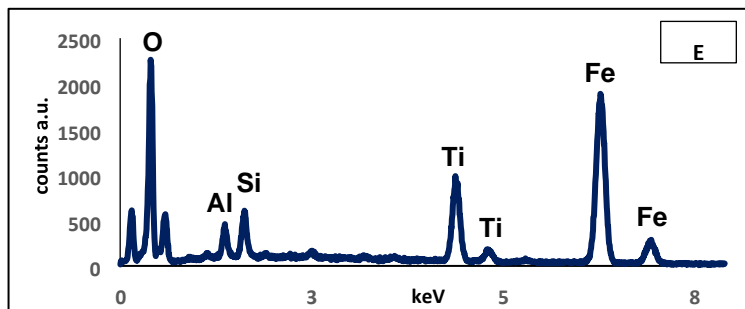
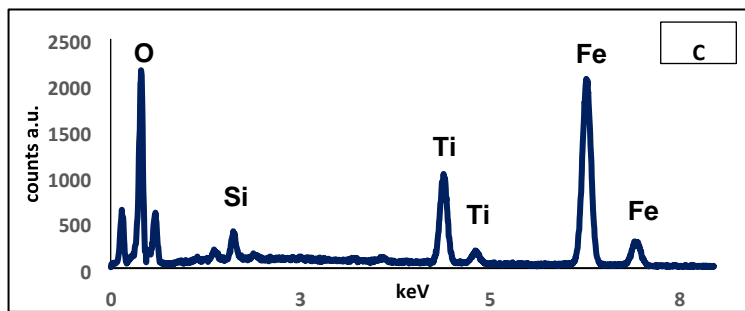
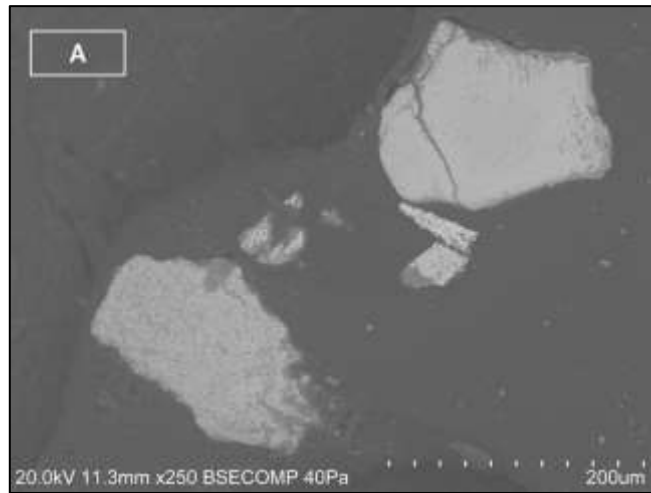


Figura V.24. A) Imagem SE do grão D1; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão no ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D.

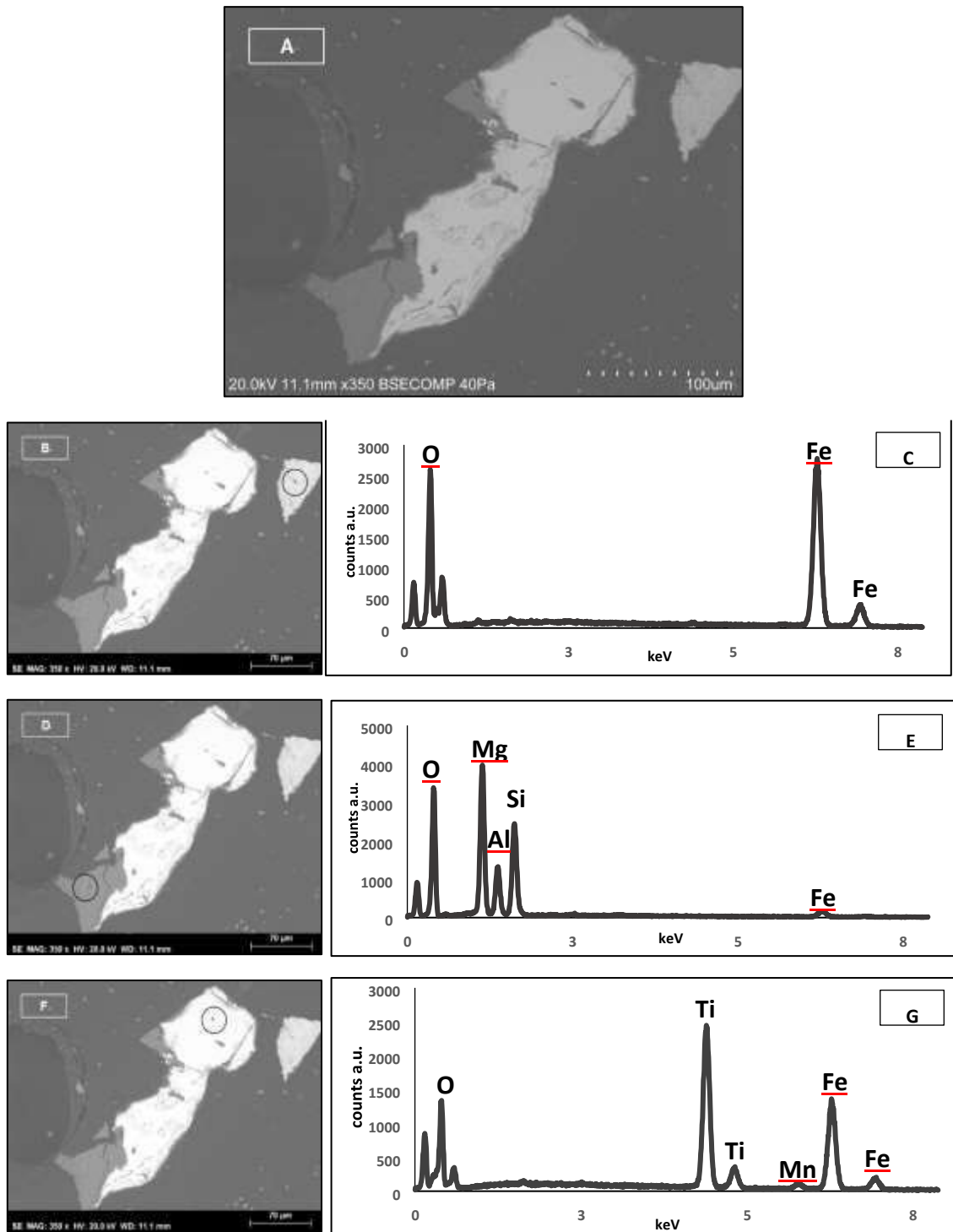


Figura V.25. A) Imagem SE do grão D2 e D3; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão D2; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise no grão D2; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise no grão D3; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F.

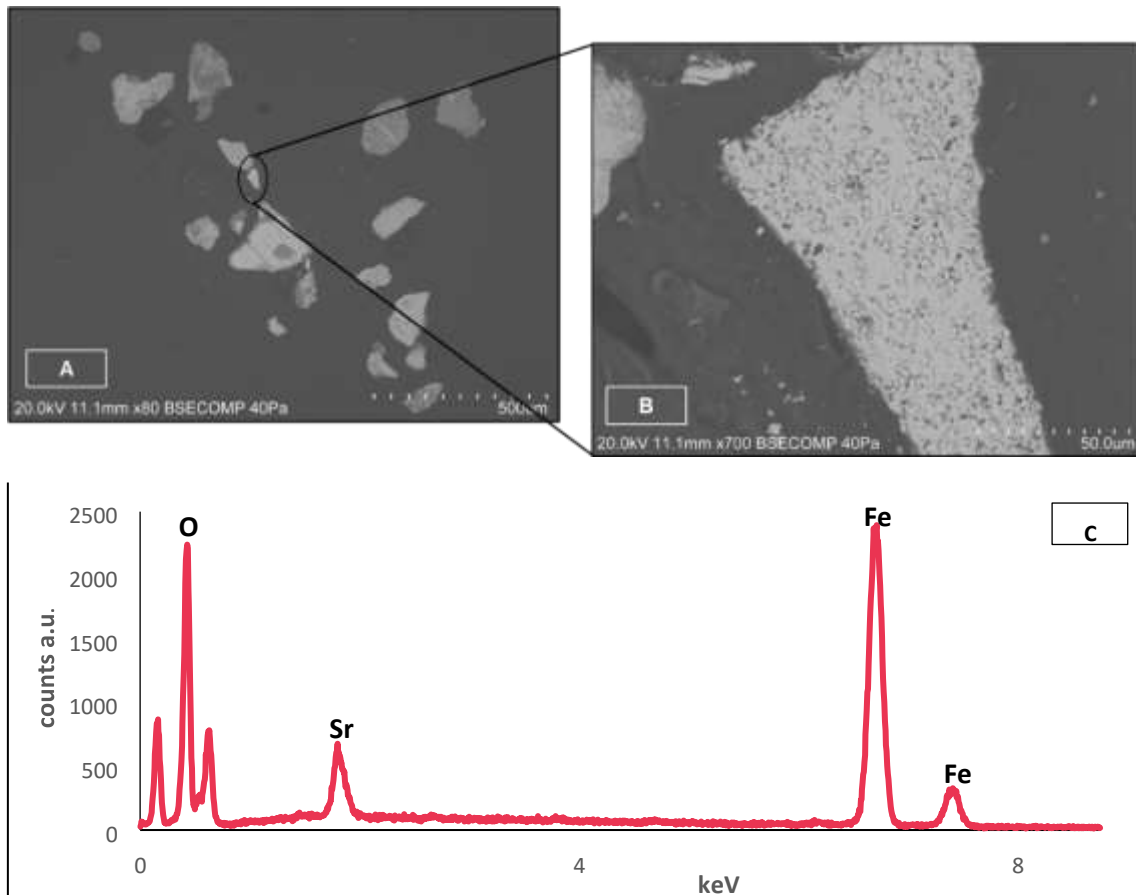


Figura V.26. A - B) Imagem SE do grão D4 com o local onde foi realizada a análise no grão;
 C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B.

2) Mapas Composicionais

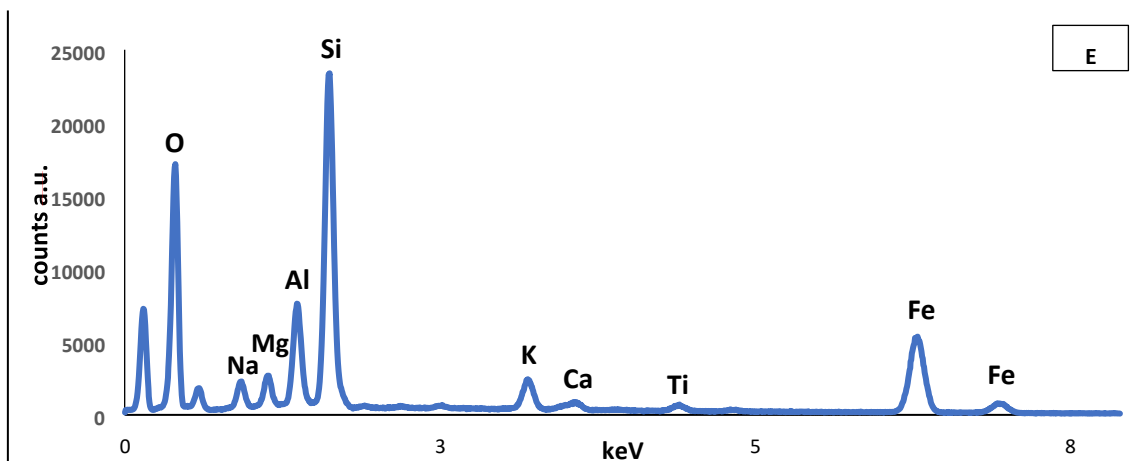
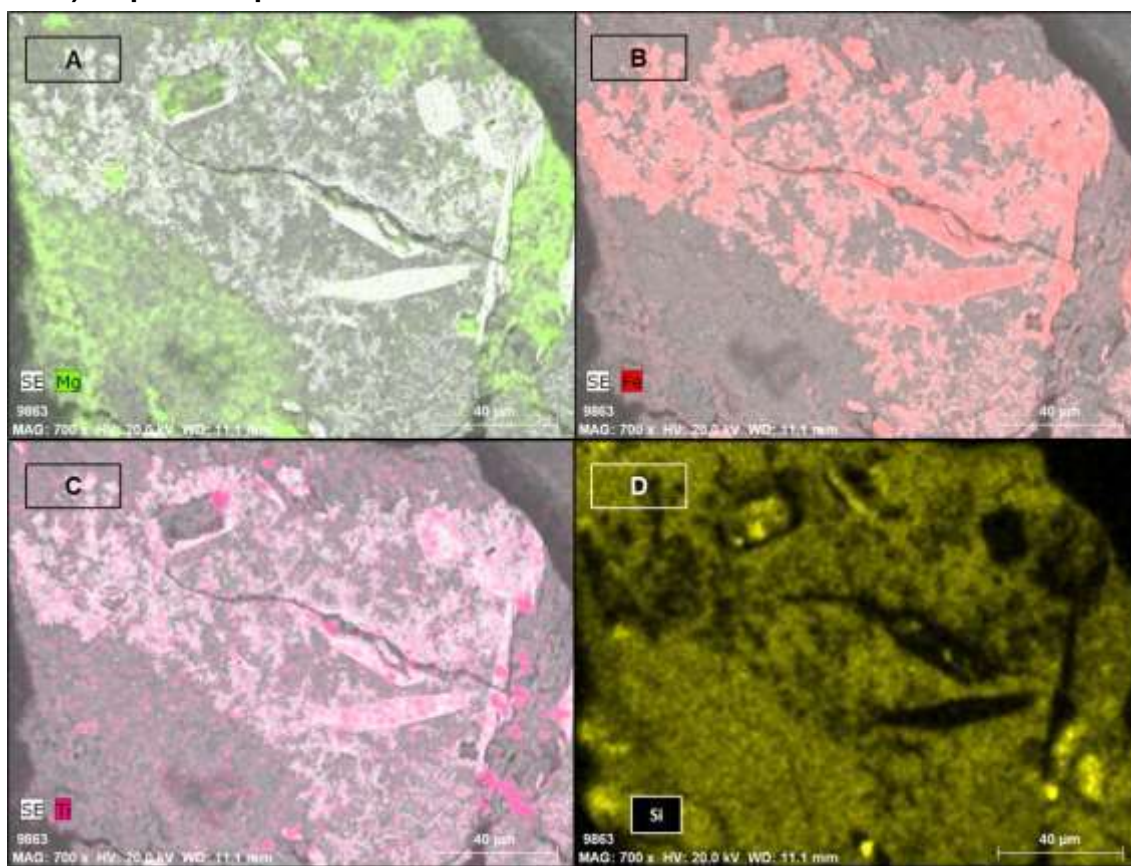


Figura V. 27. A) Mapa Composicional combinado para o Mg ; B) Mapa Composicional combinado para o Fe; C) Mapa Composicional combinado para o Ti; ED) Mapa Composicional para o Si; E) Espectro obtido nesta análise EDS composicional do grão C1.

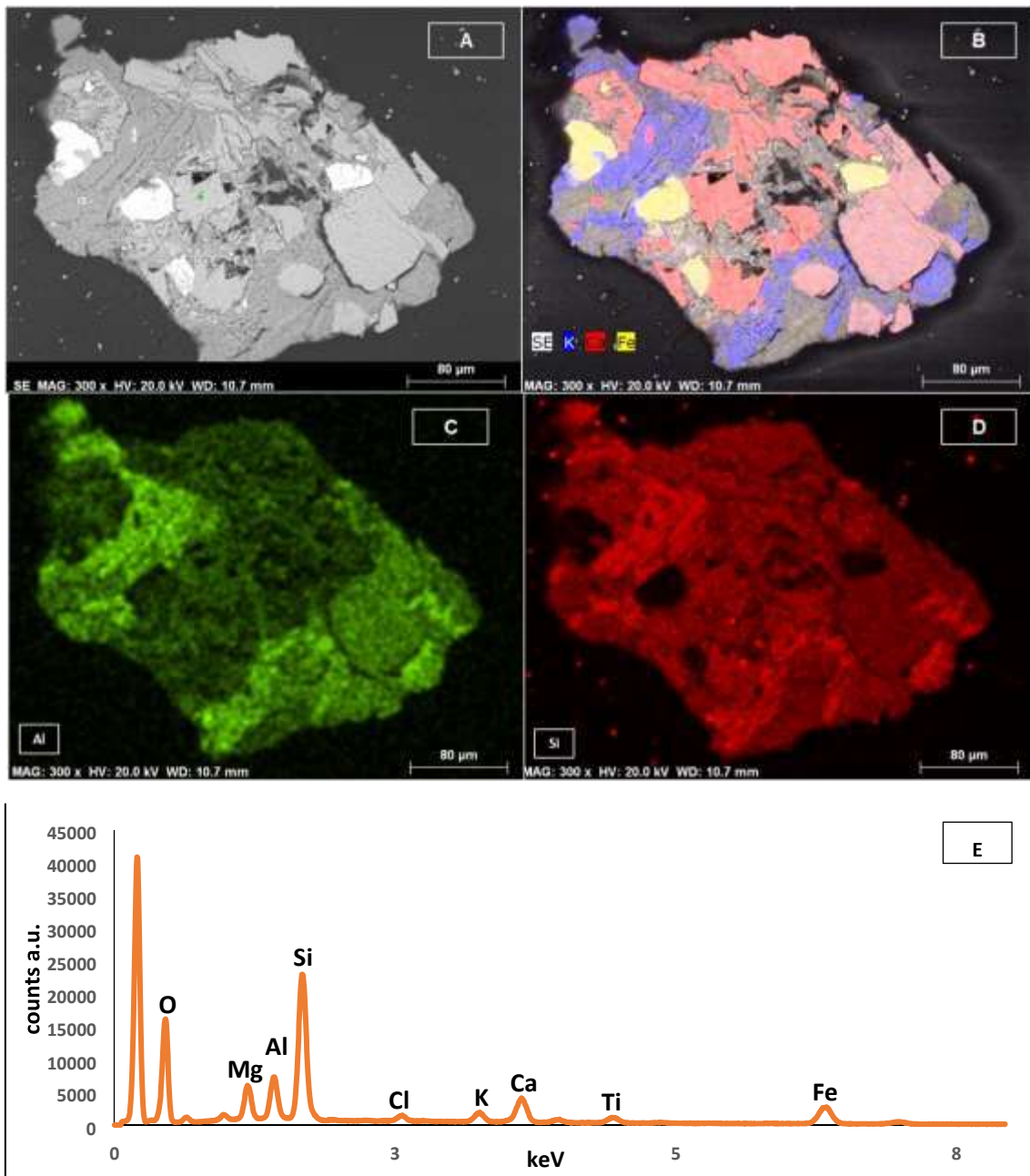


Figura V.28. A) Imagem SE da zona onde se realizou um mapa composicional do grão C9; B) Mapa Composicional combinado para o K (Azul), Fe (Amarelo) e Ca (Vermelho); C) Mapa composicional para o Al; D) Mapa composicional para o Si; E) Espectro obtido nesta análise EDS.

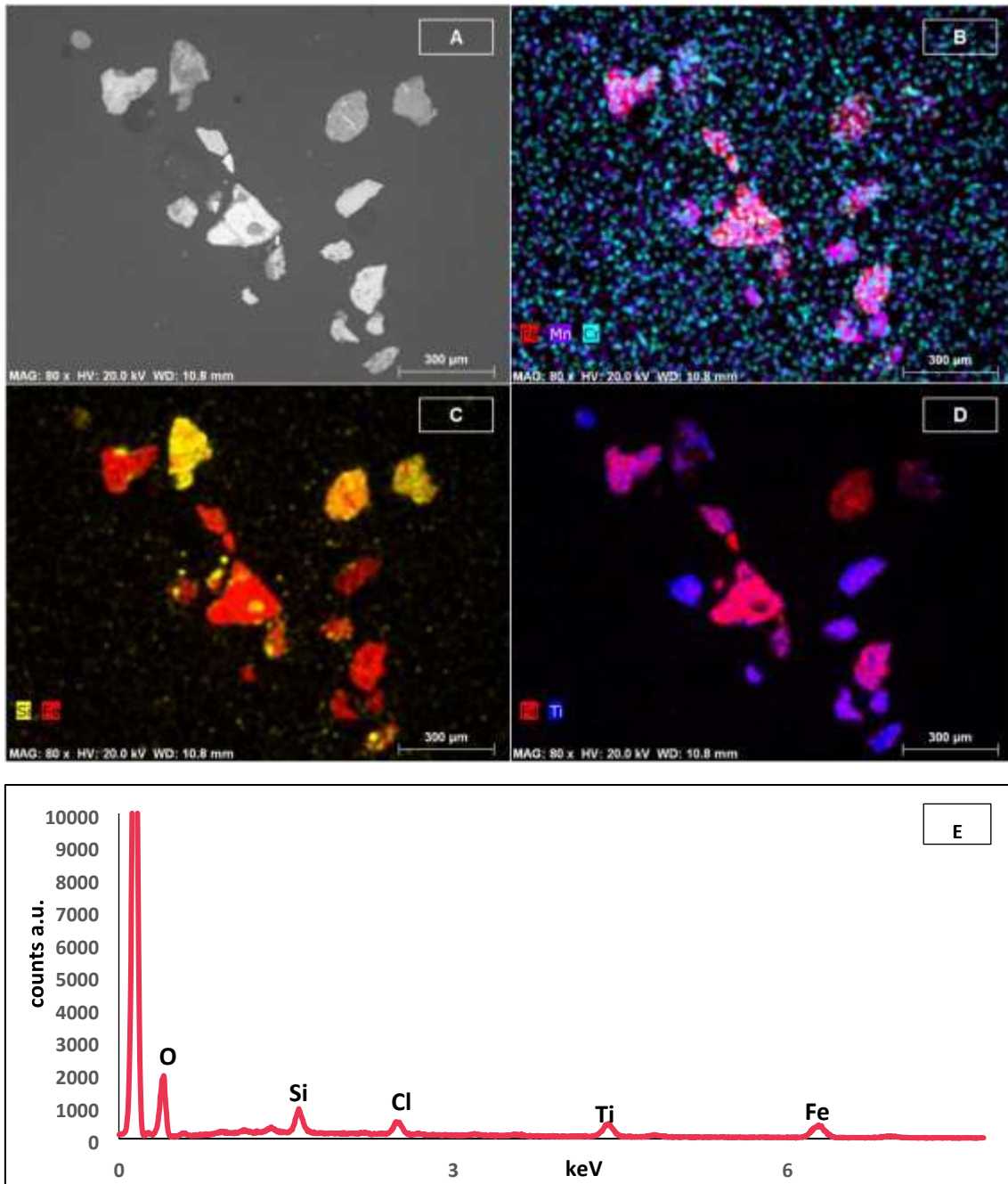


Figura V.29. A) Imagem SE da zona onde se realizou um mapa composicional do grão D4; B) Mapa Composicional combinado para o Fe (Vermelho), Mn (Roxo) e Cr (Azul Turquesa); C) Mapa composicional combinado para o Si (Amarelo) e Fe (Vermelho); D) Mapa composicional combinado para o Fe (Vermelho) e Ti (Azul); E) Espectro obtido nesta análise EDS.

Amostra MP3 – 021 – 1

1) Análises Pontuais

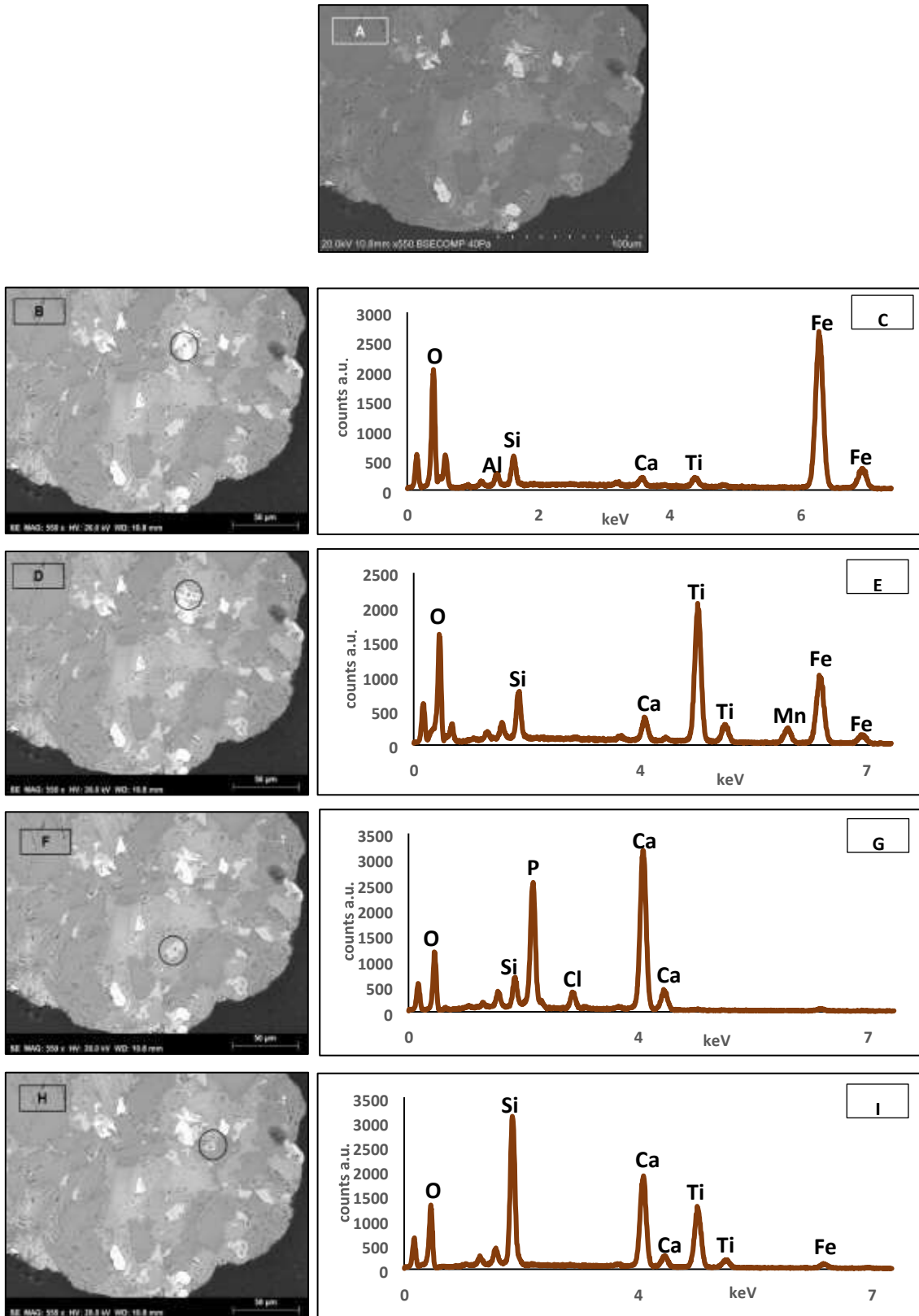


Figura V.30. A) Imagem SE do grão E1; B) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F; H) Imagem SE do local da análise; I) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em H.

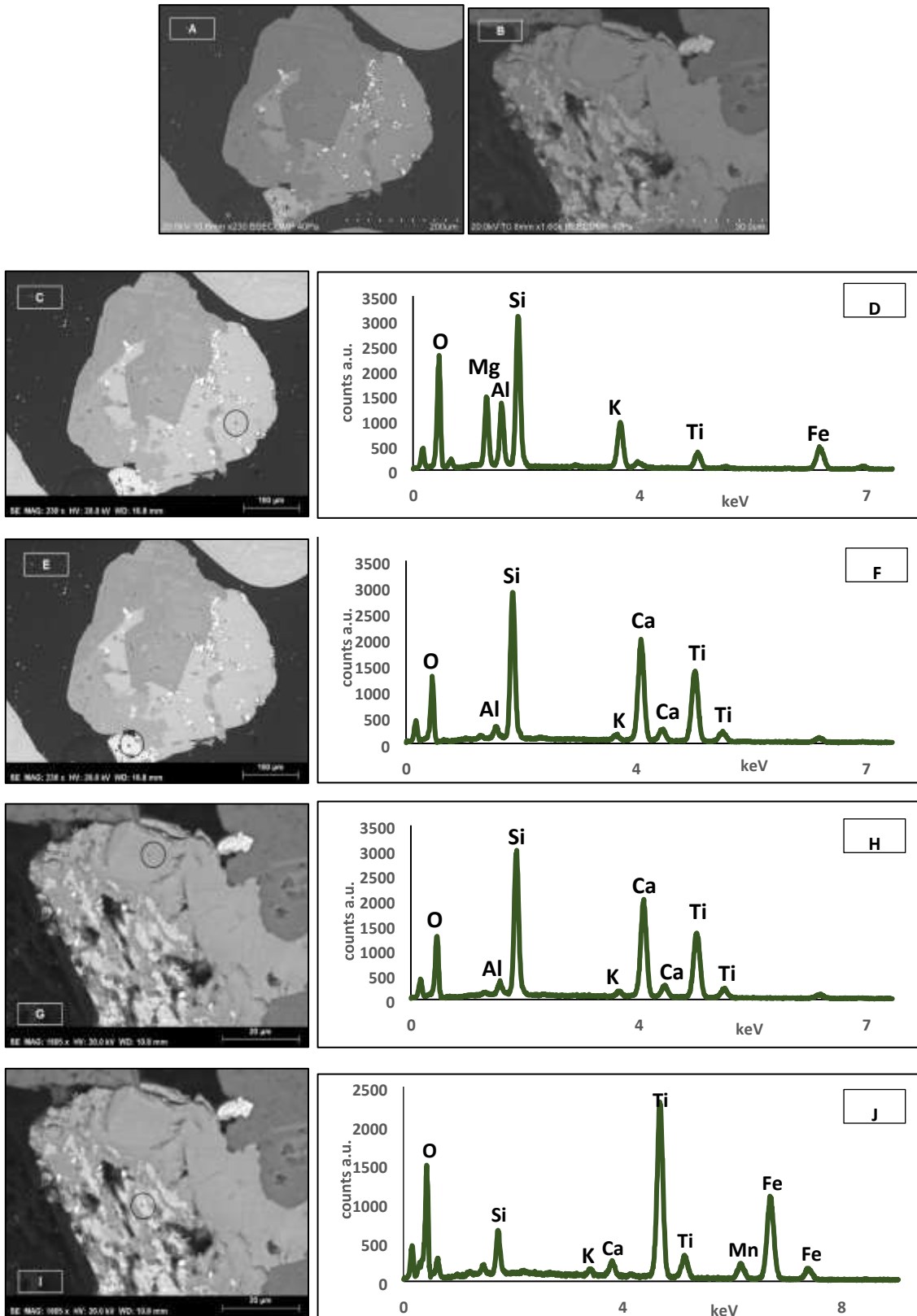


Figura V.31. A - B) Imagem SE do grão E2; C) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise no grão; D) Espectro da análise EDS do grão do ponto em C; E) Imagem SE do local da análise; F) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em E; G) Imagem SE do local da análise; H) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em G; I) Imagem SE do local da análise; J) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em I.

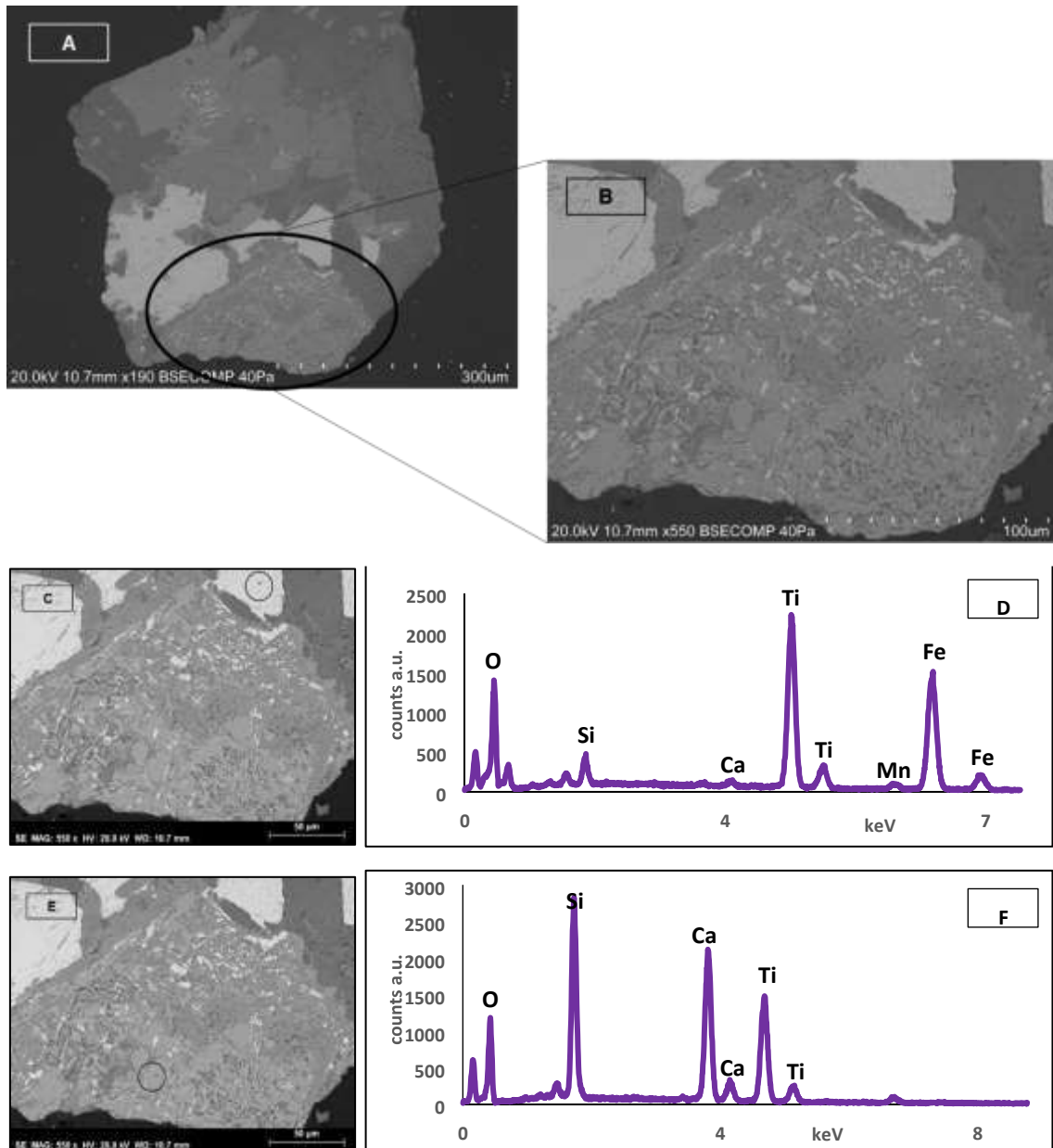


Figura V.32. A - B) Imagem SE do grão E3; C) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise no grão; D) Espectro da análise EDS do grão do ponto em C; E) Imagem SE do local da análise; F) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em E.

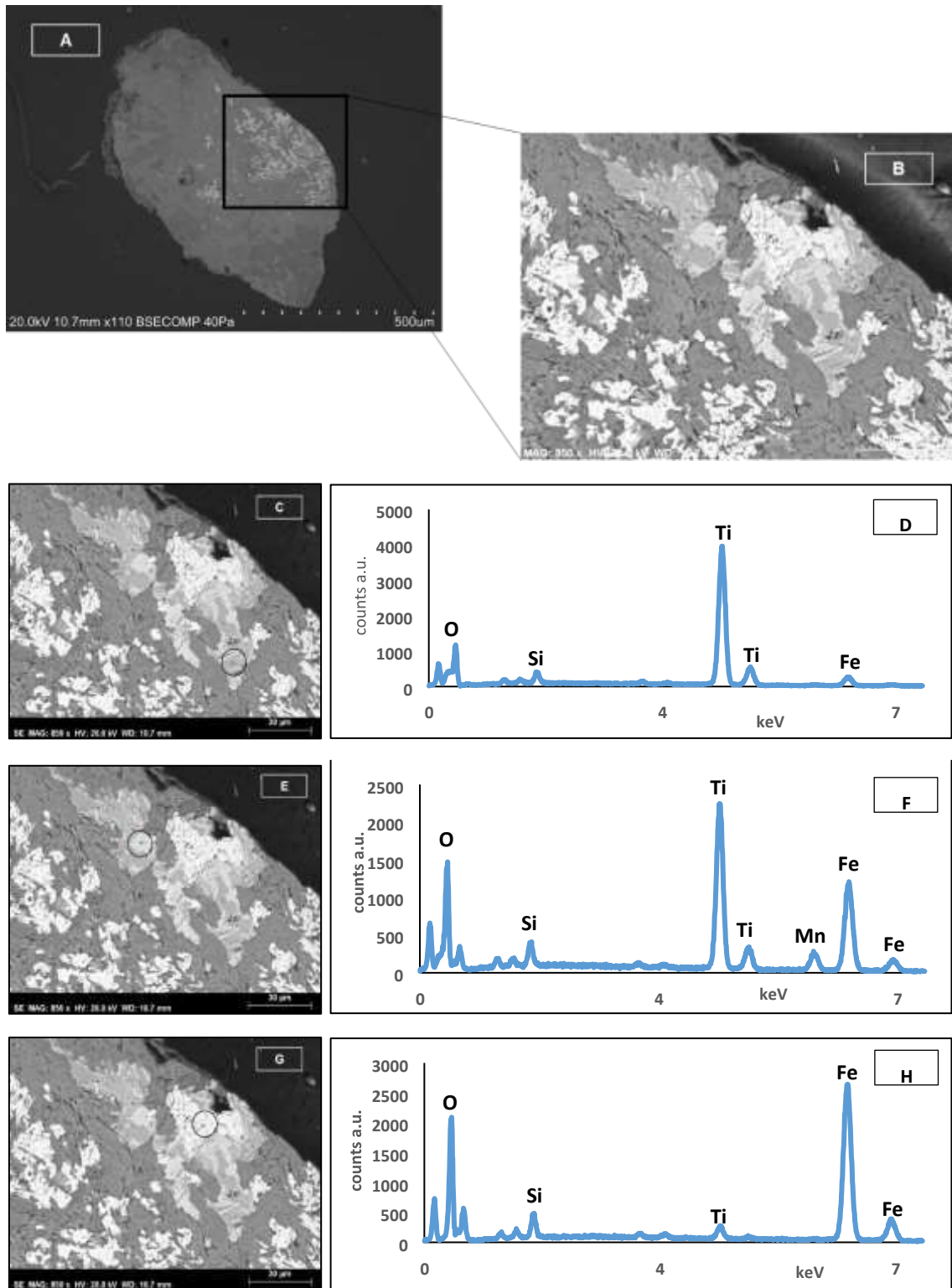


Figura V.33. A - B) Imagem SE do grão E4; C) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; D) Espectro da análise EDS do grão do ponto em C; E) Imagem SE do local da análise no grão ; F) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em E; G) Imagem SE do local da análise no grão; H) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em G.

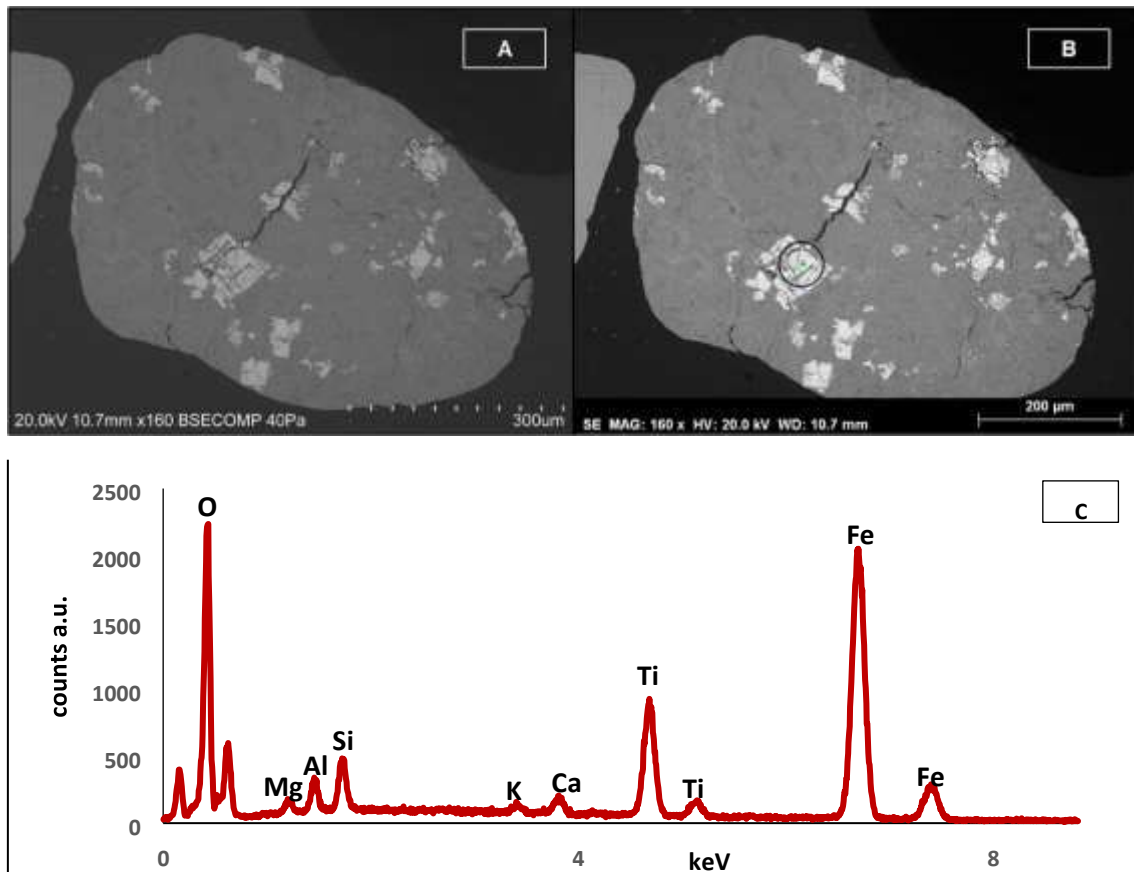


Figura V.34. A) Imagem SE do grão E5; B) Imagem SE com o local onde foi realizada a análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão no ponto em B.

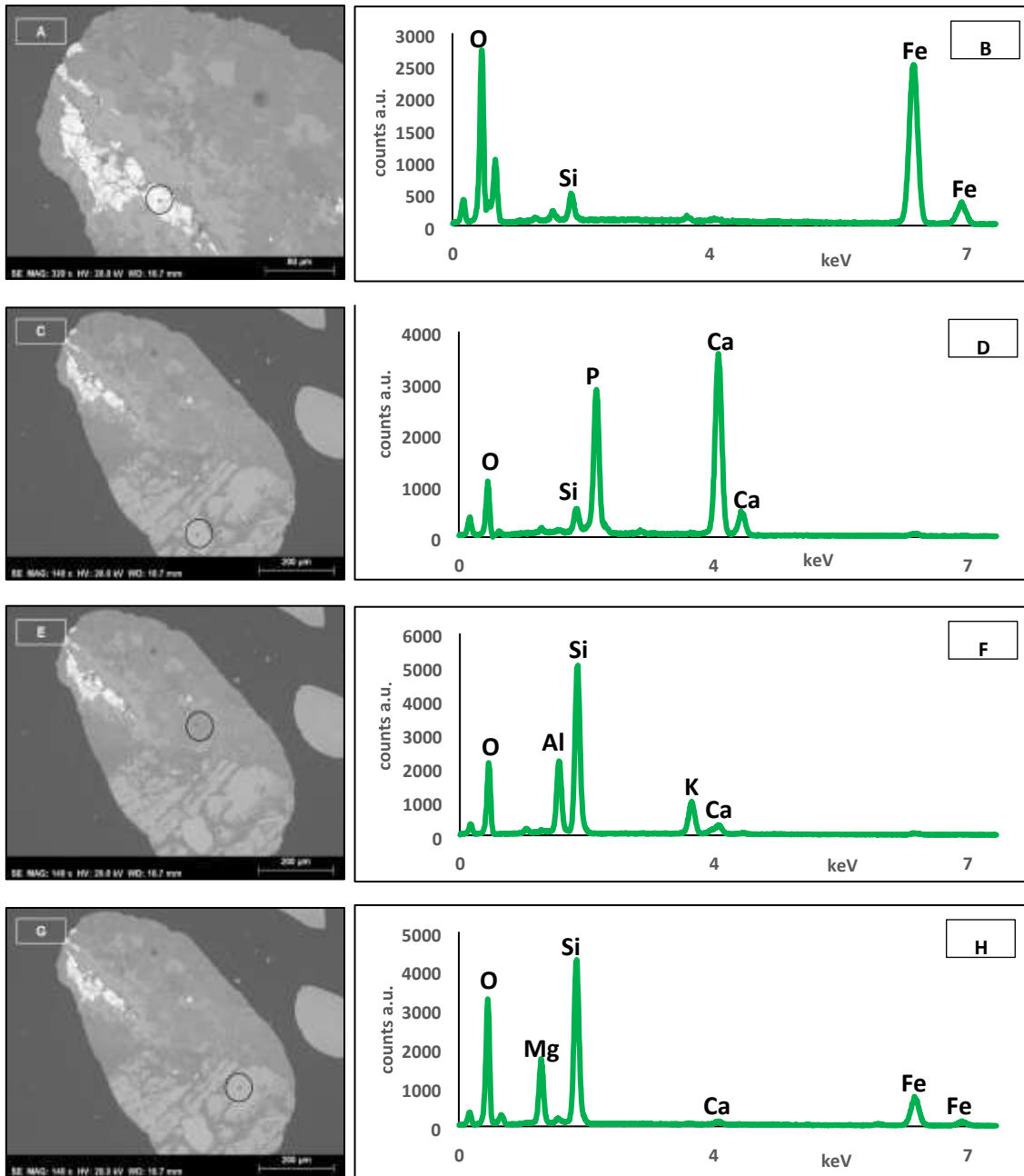


Figura V.35. A) Imagem SE do grão E6; B) Imagem SE do local onde foi realizada uma análise no grão; C) Espectro da análise EDS do grão do ponto em B; D) Imagem SE do local da análise; E) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em D; F) Imagem SE do local da análise; G) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em F; H) Imagem SE do local da análise; I) Espectro da análise EDS correspondente ao ponto em H.

2) Mapas Composicionais

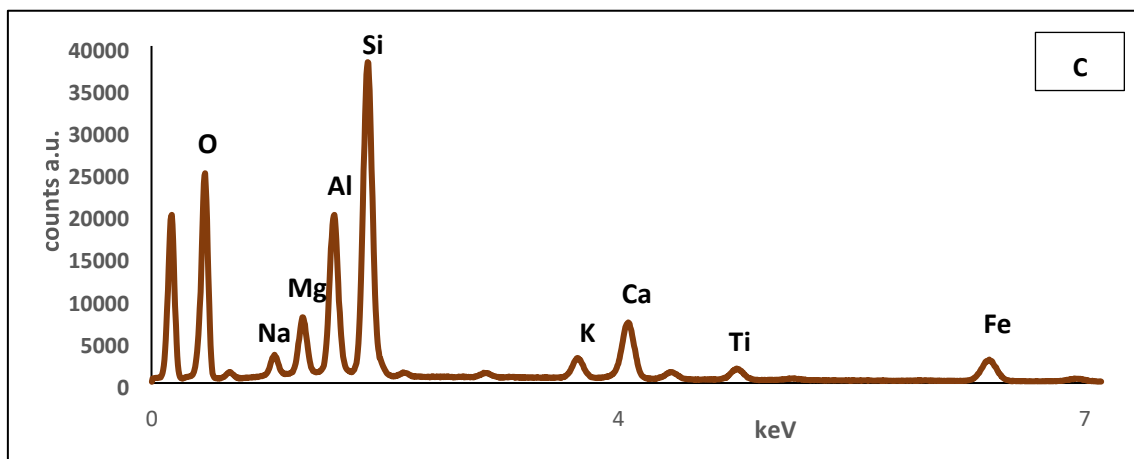
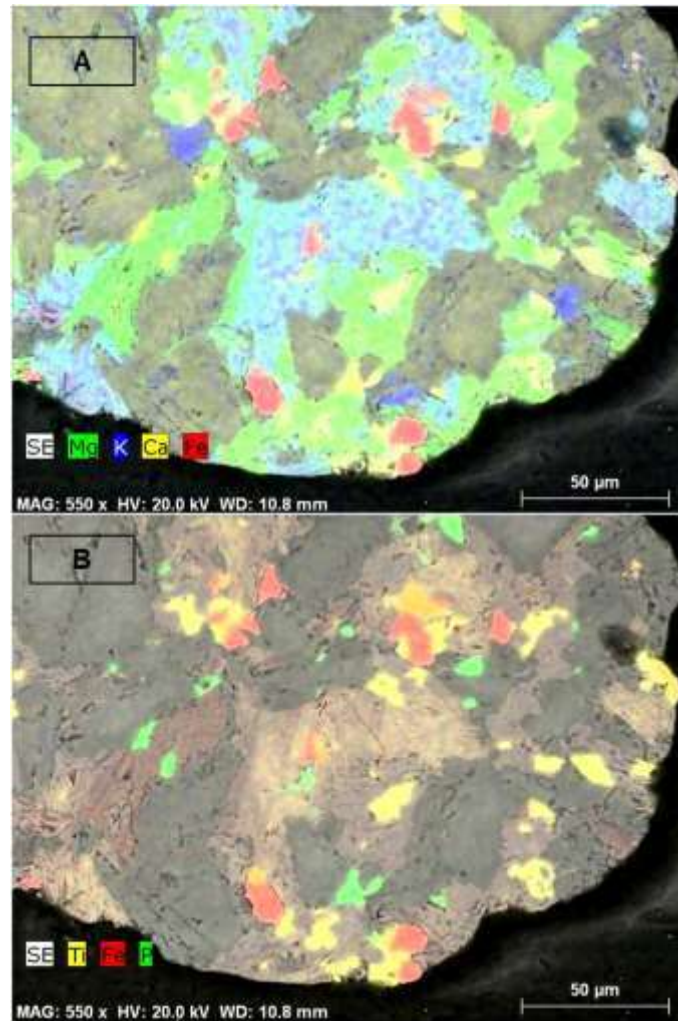


Figura V.36. A) Mapa Composicional combinado para o Fe (Vermelho), Mg (Verde), Ca (Amarelo) e K (Azul); B) Mapa composicional combinado para o Ti (Amarelo), P (Verde) e Fe (Vermelho); E) Espectro obtido nesta análise EDS para o grão E1.

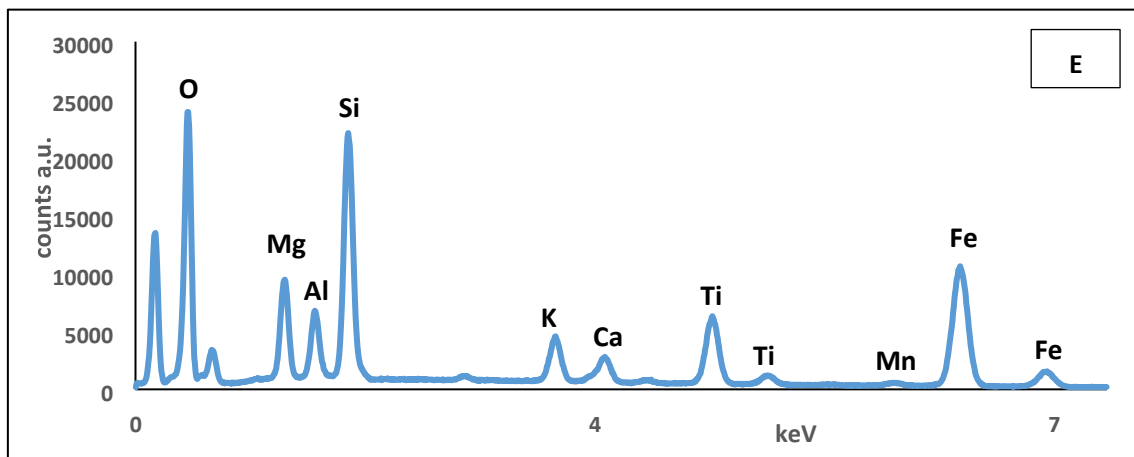
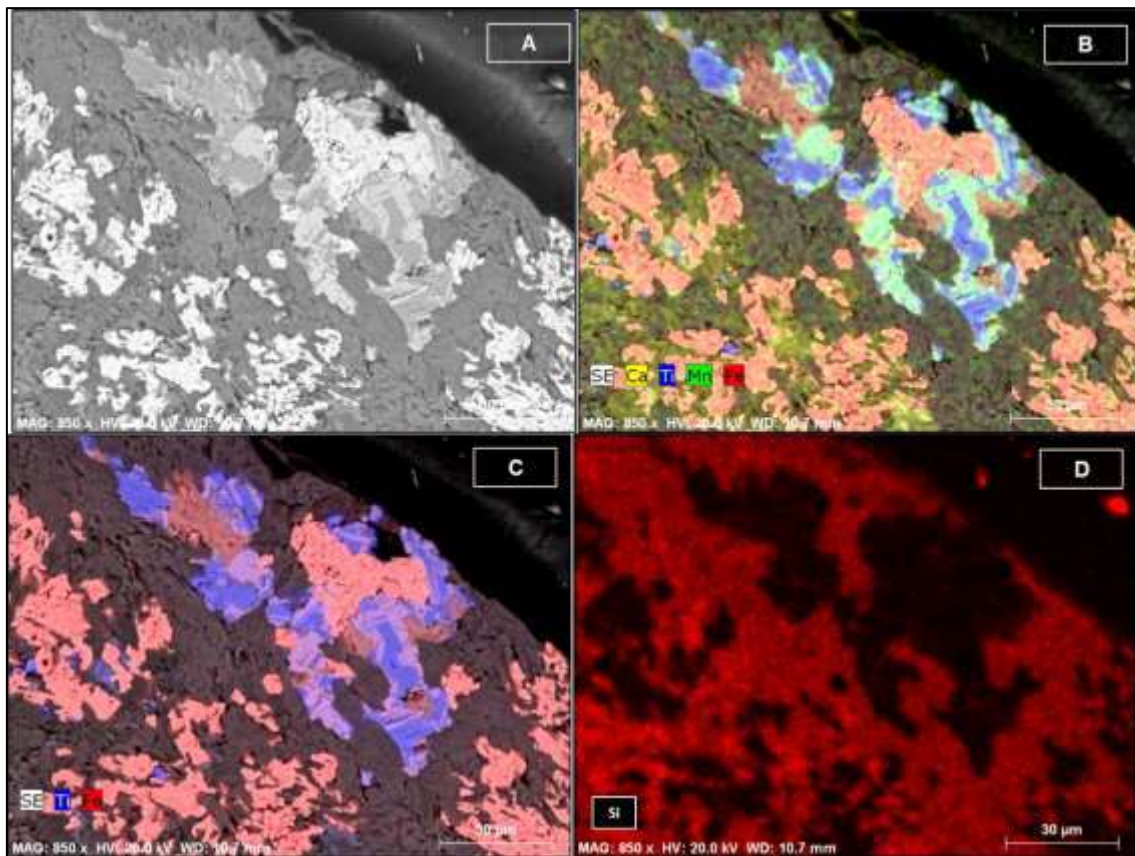


Figura V.37. A) Imagem SE da zona onde se realizou um mapa composicional do grão E4; B) Mapa Composicional combinado para o Fe (Vermelho), Ca (Amarelo), Ti (Azul) e Mn (Verde); C) Mapa composicional combinado para o Ti (Azul) e Fe (Vermelho); D) Mapa composicional para o Si; E) Espectro obtido nesta análise EDS.

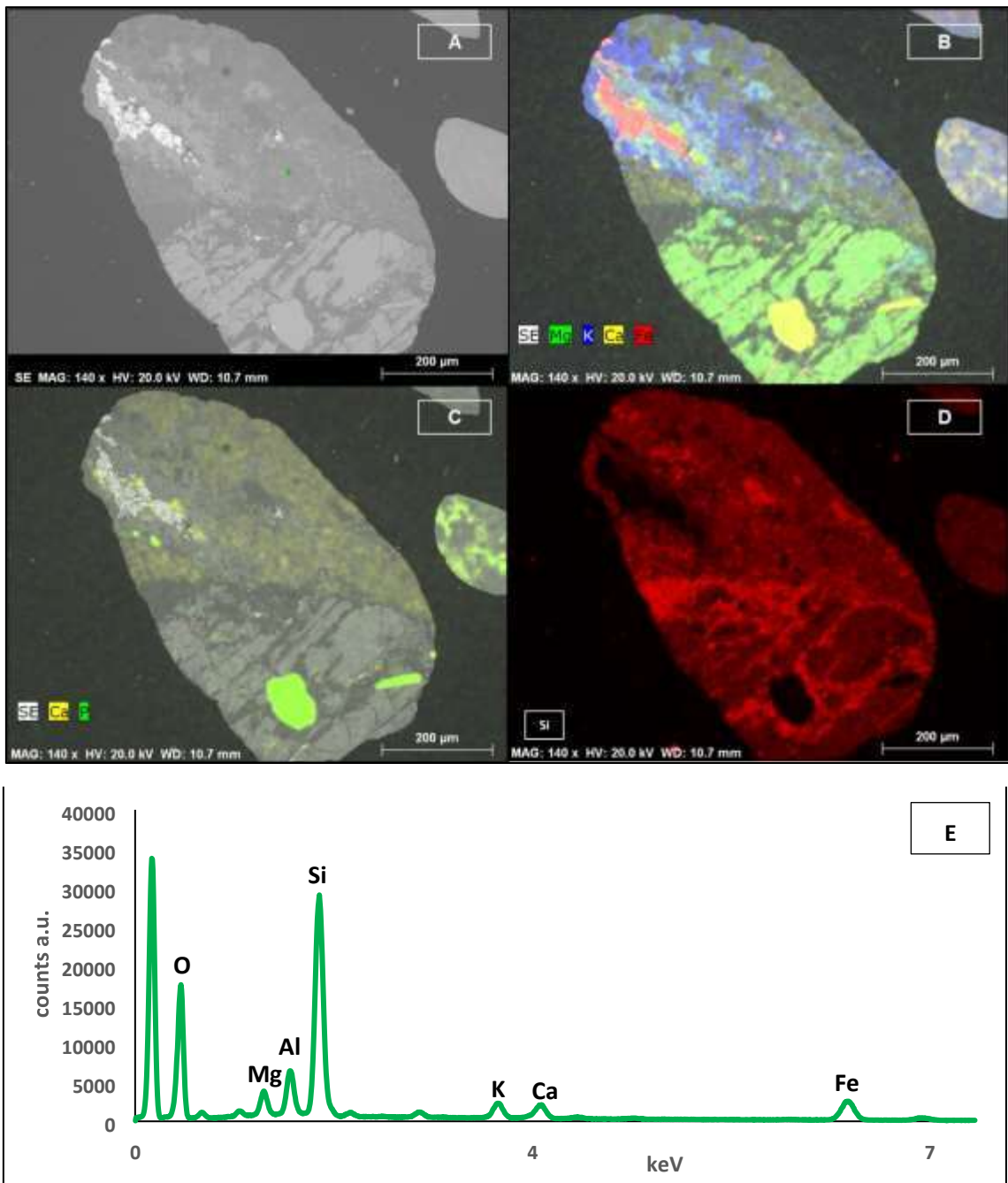


Figura V.38. A) Imagem SE da zona onde se realizou um mapa composicional do grão E6; B) Mapa Composicional combinado para o Fe (Vermelho), Ca (Amarelo), Ti (Azul) e Mg (Verde); C) Mapa composicional combinado para o Ca (Amarelo) e P (Verde); D) Mapa composicional para o Si; E) Espectro obtido nesta análise EDS.

Limites de detecção do LA-ICP-MS

Tabela VI.1. Limites de detecção mínimos (ppm) das análises realizadas nas Glauconites

	MP3-017-1											MP5 -013 -1			
	C5				C8 (2)			C10				A1			
⁷ Li	0.469	0.802	0.712	0.753	0.395	0.388	0.586	0.753	0.545	0.55	0.578	0.499	0.493	0.515	0.477
²³ Na	9.75	16.24	14.59	15.67	7.81	7.95	12.02	15.67	11.04	11.29	11.53	10.43	10.16	10.51	9.91
²⁴ Mg	0.377	0.742	0.688	0.697	0.391	0.347	0.539	0.697	0.518	0.619	0.575	0.556	0.521	0.533	0.488
²⁷ Al	0.791	1.37	1.23	1.31	0.653	0.651	1.04	1.31	0.946	0.987	0.942	0.902	0.87	0.85	0.896
²⁸ Si	118	194.69	174.11	187.11	95.32	96.48	148.22	187.11	134.36	136.33	140.55	131.49	126.87	130.51	123.72
³⁹ K	13.05	21.65	19.61	20.99	10.63	10.74	16.28	20.99	15.06	15.16	15.92	14.45	14	14.41	13.77
⁴² Ca	161.41	272.66	242.43	261.88	130.06	131.69	200.07	261.88	186.45	179.77	191.14	174.58	158.73	168.04	156.77
⁴⁹ Ti	<0.0000	2.08	1.83	<0.0000	<0.0000	0.813	1.01	<0.0000	1.47	1.46	1.38	1.94	<0.0000	1.28	1.57
⁵¹ V	0.0597	0.0924	0.0835	0.0924	0.0455	0.0434	0.0735	0.0924	0.0745	0.0757	0.067	0.0708	0.0522	0.0588	0.0619
⁵² Cr	0.528	0.855	0.766	0.824	0.42	0.424	0.642	0.824	0.582	0.603	0.608	0.554	0.541	0.553	0.527
⁵⁵ Mn	0.422	0.677	0.617	0.67	0.336	0.342	0.527	0.67	0.484	0.484	0.506	0.434	0.439	0.456	0.426
⁵⁷ Fe	8.7	13.24	13.6	12.34	6.61	7.44	9.68	12.34	9.22	9.28	9.59	8.43	8.6	8.36	7.83
⁵⁹ Co	0.0443	0.0759	0.066	0.0728	0.0358	0.0359	0.0517	0.0728	0.0561	0.0518	0.0478	0.0448	0.0463	0.0429	0.0447
⁶⁰ Ni	0.125	0.164	0.203	0.204	0.0946	0.104	0.158	0.204	0.149	0.166	0.142	0.138	0.137	0.162	0.14
⁶² Ni	1.35	2.2	2.07	1.95	1.15	0.929	1.57	1.95	1.46	1.62	1.53	1.29	1.39	1.36	1.34
⁷³ Ge	0.317	0.476	0.418	0.468	0.264	0.287	0.39	0.468	0.419	0.335	0.406	0.364	0.318	0.39	0.303

89Y	0.00364	<0.00000	<0.00000	0.00586	<0.00000	0.00211	<0.00000	0.00586	<0.00000	0.00291	0.00433	0.00382	0.00273	0.0028	0.00582
93Nb	0.0029	0.00481	<0.00000	0.00466	0.00234	<0.00000	<0.00000	0.00466	0.00464	0.00326	<0.00000	0.00303	0.00305	<0.00000	0.00504
97Mo	0.0484	0.147	0.0997	0.135	0.0552	0.0396	0.11	0.135	0.1	0.0769	0.0811	0.0772	0.0832	0.0741	0.093
125Te	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000

139La	<0.00000	<0.00000	0.00551	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00471	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00283	<0.00000	<0.00000
140Ce	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00346	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00411	0.00293	<0.00000	0.00279
141Pr	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00291	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00235
146Nd	<0.00000	<0.00000	0.0206	<0.00000	<0.00000	0.0115	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
147Sm	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
153Eu	0.00672	0.0208	0.0138	0.0132	0.0054	0.00671	0.00832	0.0132	0.0107	0.0106	0.0125	0.0121	0.00863	0.00887	0.00475
157Gd	0.0538	0.097	0.0784	0.0738	0.037	0.0531	0.0806	0.0738	0.0551	0.0707	0.0545	0.0658	0.0641	0.0584	0.04
159Tb	<0.00000	0.00395	0.00347	0.00663	<0.00000	0.00194	0.00588	0.00663	0.00379	0.00266	<0.00000	0.00427	0.00248	<0.00000	<0.00000
163Dy	0.0104	<0.00000	<0.00000	0.0237	0.0118	0.00849	<0.00000	0.0237	0.0117	0.0165	<0.00000	<0.00000	0.0154	0.0112	<0.00000
165Ho	<0.00000	0.00614	<0.00000	0.0042	0.0021	<0.00000	<0.00000	0.0042	0.00509	<0.00000	0.00308	<0.00000	<0.00000	0.0028	<0.00000
166Er	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00848	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0119	<0.00000	<0.00000	0.0111	0.0112	0.0115	<0.00000
169Tm	<0.00000	<0.00000	0.00628	0.004	0.002	<0.00000	0.00308	0.004	<0.00000	0.00278	0.00415	0.00366	<0.00000	0.00378	<0.00000
172Yb	<0.00000	0.0207	0.0257	<0.00000	0.0174	<0.00000	0.0154	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.013	<0.00000	0.0214
175Lu	0.0039	0.00646	0.00401	0.00989	0.00585	0.00317	<0.00000	0.00989	0.0062	0.00435	0.00649	0.00286	0.00288	0.00512	0.00475
181Ta	<0.00000	0.0062	0.00769	<0.00000	0.00212	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0042	0.00295	<0.00000	<0.00000	0.00276	0.00283	0.00263
195Pt	0.15	0.239	0.231	0.166	0.0859	0.141	0.208	0.196	0.147	0.192	0.166	0.167	0.152	0.167	0.18
23Th	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00393	<0.00000

Tabela VI.2. Limites de detecção mínimos (ppm) das análises realizadas nas Ilmenites

	MP5 – 013 - 1										MP3-017-1	
	A3			A4		B1	B2	B3	B5	B6	C6(1)	D3
²⁴ Mg	0.265	0.311	0.313	0.331	0.694	0.239	0.251	0,315	0,256	0,18	0,315	0,18
²⁷ Al	0.655	0.626	0.659	0.569	1.43	0.547	0.516	0,671	0,493	0,363	0,671	0,363
²⁸ Si	97.72	99.62	106.98	100.58	224.66	74.87	81.1	105,54	78,12	56,4	105,54	56,4
⁴² Ca	190.51	198.35	203.14	200.41	448.42	163.32	164.79	180,98	135,93	95,4	180,98	95,4
⁴⁹ Ti	1.25	<0.00000	1.16	0.6	1.7	0.543	0.721	1,33	0,77	<0.00000	1,33	<0.00000
⁵¹ V	0.0394	0.0405	0.0402	0.042	0.0962	0.0322	0.0308	0,0481	0,0353	0,0245	0,0481	0,0245
⁵² Cr	0.484	0.489	0.526	0.5	1.13	0.368	0.403	0,483	0,356	0,26	0,483	0,26
⁵⁵ Mn	0.451	0.445	0.488	0.442	1.02	0.336	0.345	0,4	0,306	0,218	0,4	0,218
⁵⁷ Fe	8.98	9.19	10.47	9.67	21.11	8.02	6.98	7,79	6,41	4,27	7,79	4,27
⁵⁹ Co	0.0346	0.0357	0.0397	0.0338	0.0716	0.0284	0.031	0,0379	0,0278	0,0204	0,0379	0,0204
⁶⁰ Ni	0.1	0.115	0.115	0.102	0.206	0.0827	0.0871	0,106	0,0792	0,0494	0,106	0,0494
⁶² Ni	1.14	1.33	1.18	1.17	2.78	1	1	1,15	0,912	0,592	1,15	0,592
⁷³ Ge	0.295	0.322	0.299	0.313	0.648	0.239	0.218	0,269	0,199	0,131	0,269	0,131
⁸⁹ Y	0.00435	<0.00000	<0.00000	0.00446	0.0089	0.00237	0.00296	0,00217	0,00382	0,00113	0,00217	0,00113
⁹³ Nb	<0.00000	0.00513	<0.00000	0.00436	0.01	0.00267	0.00193	<0.00000	0,00307	0,00223	<0.00000	0,00223
⁹⁷ Mo	0.0764	0.0668	0.0718	0.0657	0.206	0.0529	0.0427	0,048	0,0573	0,0251	0,048	0,0251
¹³⁹ La	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0033	0.00537	<0.00000	0.00253	0,00394	0,00163	<0.00000	0,00394	<0.00000

¹⁴⁰Ce	<0.00000	<0.00000	0.00268	0.00244	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0,00125	<0.00000	0,00125
¹⁴¹Pr	0.002	0.00295	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00222	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁴⁶Nd	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0124	0.0287	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁴⁷Sm	0.0144	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0341	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0,0106	<0.00000	<0.00000	0,0106
¹⁵³Eu	<0.00000	0.00732	<0.00000	0.00587	<0.00000	0.00698	0.00451	<0.00000	0,0029	0,00211	<0.00000	<0.00000	0,00211
¹⁵⁷Gd	0.0305	0.0494	0.0434	0.0442	0.0323	0.0315	0.0322	0,041	0,0367	0,0214	0,041	0,041	0,0214
¹⁵⁹Tb	<0.00000	<0.00000	0.0032	<0.00000	<0.00000	0.0022	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0,00149	<0.00000	<0.00000	0,00149
¹⁶³Dy	<0.00000	0.00915	0.0139	<0.00000	<0.00000	0.00674	<0.00000	0,00881	0,00631	<0.00000	0,00881	<0.00000	<0.00000
¹⁶⁵Ho	<0.00000	<0.00000	0.0025	0.00323	0.00526	<0.00000	0.00175	<0.00000	0,00226	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁶⁶Er	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00502	0.00507	<0.00000	0,0073	0,00431	<0.00000	<0.00000	0,00431
¹⁶⁹Tm	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00504	0.00233	0.00411	0,00212	0,00152	0,00111	0,00212	0,00212	0,00111
¹⁷²Yb	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00823	<0.00000	0,0152	0,00773	0,0159	0,0152	0,0152	0,0159
¹⁷⁵Lu	<0.00000	<0.00000	0.00263	0.00338	0.00551	<0.00000	<0.00000	0,00235	<0.00000	0,00123	0,00235	0,00235	0,00123
¹⁸¹Ta	<0.00000	0.0033	<0.00000	<0.00000	0.00527	0.00187	<0.00000	<0.00000	0.00228	0.00171	0.00227	0.00227	<0.00000
¹⁹⁵Pt	0.215	0.208	0.216	0.231	0.398	0.196	0.161	0.237	0.175	0.173	0.122	0.122	0.0807

Tabela VI.3. Limites de detecção mínimos (ppm) das análises realizadas nos óxidos de titânio

	Cromite				Ulvoespinela	Rútilo	Titanite			
	A2				C3	C6(2)	E2 (1)	E3(2)	E4 (1)	
²⁴ Mg	0.265	0.311	0.313	0.331	0.408	0.265	0.239	0.251	0,315	0,256
²⁷ Al	0.655	0.626	0.659	0.569	0.693	0.099	0.547	0.516	0,671	0,493
²⁸ Si	97.72	99.62	106.98	100.58	112.79	15.42	74.87	81.1	105,54	78,12
⁴² Ca	190.51	198.35	203.14	200.41	197.23	25.31	163.32	164.79	180,98	135,93
⁴⁹ Ti	1.25	<0.00000	1.16	0.6	1.12	0.128	0.543	0.721	1,33	0,77
⁵¹ V	0.0394	0.0405	0.0402	0.042	0.0463	0.00737	0.0322	0.0308	0,0481	0,0353
⁵² Cr	0.484	0.489	0.526	0.5	0.522	0.0711	0.368	0.403	0,483	0,356
⁵⁵ Mn	0.451	0.445	0.488	0.442	0.435	0.0628	0.336	0.345	0,4	0,306
⁵⁷ Fe	8.98	9.19	10.47	9.67	9.51	1.31	8.02	6.98	7,79	6,41
⁵⁹ Co	0.0346	0.0357	0.0397	0.0338	0.0441	0.00561	0.0284	0.031	0,0379	0,0278
⁶⁰ Ni	0.1	0.115	0.115	0.102	0.118	0.0157	0.0827	0.0871	0,106	0,0792
⁶² Ni	1.14	1.33	1.18	1.17	1.28	0.162	1	1	1,15	0,912
⁷³ Ge	0.295	0.322	0.299	0.313	0.306	0.042	0.239	0.218	0,269	0,199
⁸⁹ Y	0.00435	<0.00000	<0.00000	0.00446	0.00551	0.00044	0.00237	0.00296	0,00217	0,00382
⁹³ Nb	<0.00000	0.00513	<0.00000	0.00436	0.00442	0.00035	0.00267	0.00193	<0.00000	0,00307
⁹⁷ Mo	0.0764	0.0668	0.0718	0.0657	0.0825	0.0103	0.0529	0.0427	0,048	0,0573

¹³⁹La	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0033	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00253	0,00394	0,00163
¹⁴⁰Ce	<0.00000	<0.00000	0.00268	0.00244	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁴¹Pr	0.002	0.00295	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00222	<0.00000	<0.00000
¹⁴⁶Nd	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0124	<0.00000	0.00175	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁴⁷Sm	0.0144	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁵³Eu	<0.00000	0.00732	<0.00000	0.00587	0.00418	0.00058	0.00698	0.00451	<0.00000	0,0029
¹⁵⁷Gd	0.0305	0.0494	0.0434	0.0442	0.0469	0.00784	0.0315	0.0322	0,041	0,0367
¹⁵⁹Tb	<0.00000	<0.00000	0.0032	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0022	<0.00000	<0.00000	<0.00000
¹⁶³Dy	<0.00000	0.00915	0.0139	<0.00000	0.0129	<0.00000	0.00674	<0.00000	0,00881	0,00631
¹⁶⁵Ho	<0.00000	<0.00000	0.0025	0.00323	0.00231	<0.00000	<0.00000	0.00175	<0.00000	0,00226
¹⁶⁶Er	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.012	0.00184	0.00502	0.00507	<0.00000	0,0073
¹⁶⁹Tm	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.0022	0.0003	0.00233	0.00411	0,00212	0,00152
¹⁷²Yb	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0.00823	<0.00000	0,0152	0,00773
¹⁷⁵Lu	<0.00000	<0.00000	0.00263	0.00338	0.00344	<0.00000	<0.00000	<0.00000	0,00235	<0.00000
¹⁸¹Ta	<0.00000	0.0033	<0.00000	<0.00000	0.00575	<0.00000	0.00187	<0.00000	<0.00000	0.00228
¹⁹⁵Pt	0.215	0.208	0.216	0.231	0.0945	0.0216	0.196	0.161	0.237	0.175

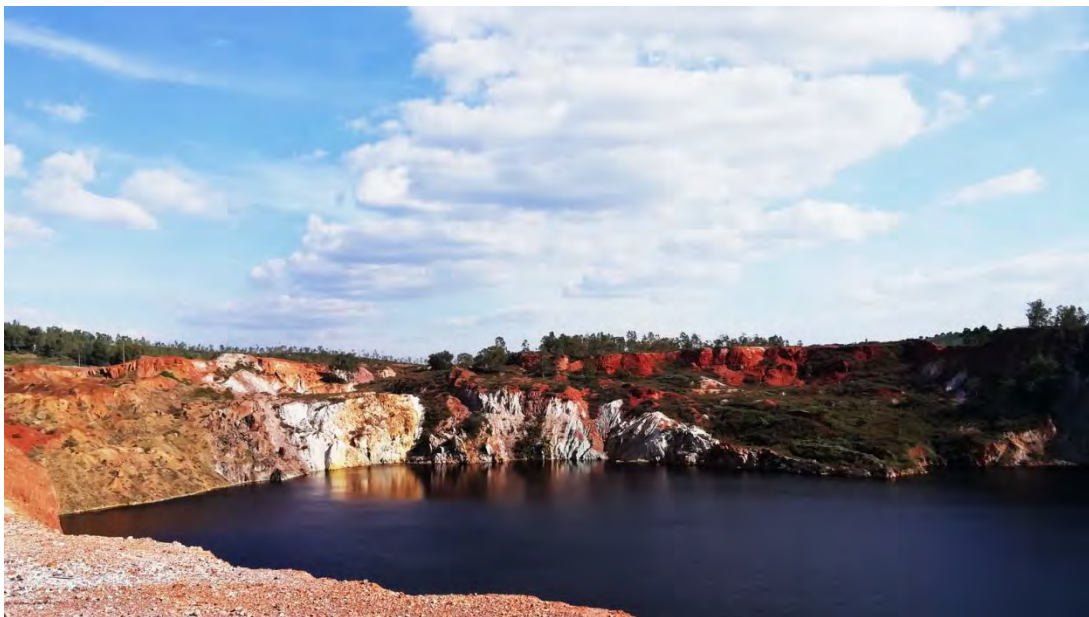
Trabalhos Anteriores



**IX Congresso Jovens
Investigadores em Geociências, LEG 2019**

**Livro de Actas
Abstracts**

IX Congresso Jovens Investigadores em Geociências, LEG 2019



**23 e 24. Novembro. 2019
Pólo de Estremoz da Universidade de Évora**



Caracterização Granulométrica e Mineralógica da Cobertura Sedimentar da Plataforma Continental Alentejana

Sedimentary Cover Grain Size Analysis and Mineralogy of the Alentejo's Continental Shelf

A. Pacheco^{1*}, M. Luís², P. Nogueira³, V. Magalhães⁴, S. Velez³, P. Moita⁵, A. Tsoupras⁶, P. Terrinha⁴, C. Ribeiro³

¹ Universidade de Évora, Departamento de Geociências, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

² Universidade de Évora, Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

³ Universidade de Évora, Departamento de Geociências, ICT - Instituto de Ciências da Terra, Pólo do Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

⁴ Instituto Português do Mar e da Atmosfera, Divisão de Geologia e Georecursos Marinhos, Rua C do Aeroporto 1749-077 Lisboa, Portugal e Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande Edifício C1, Piso 1, 1749-016 Lisboa, Portugal

⁵ Universidade de Évora, Departamento de Geociências, Laboratório HERCULES - Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda, Largo Marquês de Marialva 8, Évora, Portugal

⁶ Universidade de Évora, Laboratório HERCULES - Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda, Largo Marquês de Marialva 8, Évora, Portugal

* apacheco@uevora.pt

Resumo: No âmbito do projeto MINEPLAT, realizaram-se campanhas de levantamento geofísico e de amostragem, com o objetivo de aprofundar o conhecimento relativo à plataforma continental Alentejana.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares do estudo de sedimentos, recolhidos na campanha de amostragem, que correspondem a areias, com frações mais grosseiras de proporções variadas, cuja constituição mineralógica é dominada por quartzo e por calcite.

A granulometria dos sedimentos analisados não apresenta uma relação direta com a profundidade a que foram recolhidos. Esta observação poderá ser explicada pela existência de paleo-litorais ou pela ação de correntes de fundo.

Palavras-chave: Plataforma continental alentejana, Sedimentação, Granulometria, Mineralogia.

Abstract: Under the project MINEPLAT, geophysical and sampling campaigns were done in the Alentejo's continental shelf.

In this work we present the main preliminary results of the sedimentological analysis of the surface sediment samples. The sedimentary cover of the continental shelf is mainly made of sands with variable amounts of the coarser component which mineralogical composition is dominated by the quartz and the calcite.

The sediment grain size is not directly related to the water depth. This observation suggest that other factors than the distance to the sediment source are the responsible for the spatial distribution of the sediments, such as the existence of paleo-shorelines or the activity of bottom currents.

Key-words: Continental shelf, Sedimentation, Grain size, Mineralogy.

INTRODUÇÃO

O aumento exponencial da população mundial, bem como a melhoria das condições de vida, tem levado ao aumento do consumo de matérias-primas nomeadamente matérias-primas minerais.

Este aumento da procura, associado à diminuição das reservas disponíveis na parte emersa do nosso planeta e aos condicionalismos decorrentes da preservação do ambiente, tem implicado um aumento do interesse, tanto da comunidade científica como das entidades empresariais, por recursos existentes na porção submersa do planeta.

O projeto MINEPLAT tem como objetivo principal caracterizar a cobertura sedimentar não consolidada da plataforma continental alentejana, enquadrar a evolução sedimentar da plataforma no soerguimento a que esteve sujeita bem como nas variações do nível do mar durante o Quaternário e avaliar o seu potencial em recursos minerais metálicos (placers) e em inertes (com possíveis aplicações na realimentação artificial de praias).

Neste trabalho apresentam-se os primeiros resultados da caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos recolhidos durante a campanha MINEPLAT4.

AMOSTRAGEM E MÉTODOS

Durante a campanha MINEPLAT 4 a bordo do NI Noruega, foram recolhidas cerca de 240 amostras de sedimentos superficiais, em 84 estações (Figura 1) ao longo da plataforma continental alentejana, através de dois métodos distintos: Draga de Smith McIntyre que permite recolher cerca de 40 cm³ de sedimento superficial (até 25 centímetros de profundidade abaixo do fundo do mar); e Multicorer que permite a recolha de um testemunho de sedimento até cerca de 60 centímetros de profundidade abaixo do fundo do mar, preservando intacta a interface entre a coluna de água e o sedimento e preservando também intactas as relações estratigráficas ao longo da secção amostrada. As amostras foram posteriormente analisadas por granulometria de crivos (Laboratório de Sedimentologia da Universidade de Évora) e por Difração de raios-X (Laboratório HERCULES da Universidade de Évora). Os dados da granulometria foram tratados com recurso ao programa Gradistat (Blott & Pye, 2001).

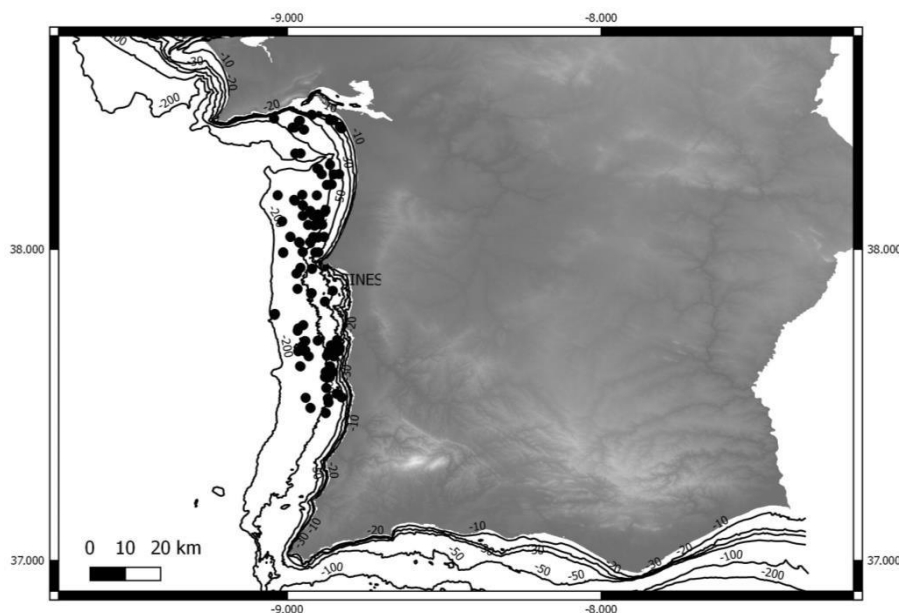


Figura 1 - Mapa de amostragem da Campanha MINEPLAT 4.

Foram igualmente amostradas áreas caracterizadas como tendo sedimentos arenosos na Carta de Sedimentos Superficiais da Plataforma Continental (IH, 2010), nas proximidades de Odeceixe, através de Vibrocorer e a profundidades máximas de três metros. Às amostras recolhidas foram aplicados os procedimentos descritos acima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras recolhidas na zona de Odeceixe correspondem, na sua totalidade, a sedimentos que variam do tipo areia ligeiramente cascalhenta a areia cascalhenta (Figura 2).

A sua mineralogia consiste essencialmente em quartzo, calcite e calcite magnesiana, com quantidades acessórias de aragonite, moscovite e clinocloro.

Relativamente às amostras recolhidas no decorrer da Campanha MINEPLAT 4 correspondem a sedimentos que variam entre a areia ligeiramente cascalhenta, a areia cascalhenta e areia lamacenta ligeiramente cascalhenta (Figura 2).

A sua constituição mineralógica é dominada por quartzo, calcite e/ou calcite magnesiana, com a presença em menores quantidades de aragonite, moscovite, clorite e feldspato potássico. Foi, ainda, registada presença de ankerite, dolomite e titanite.

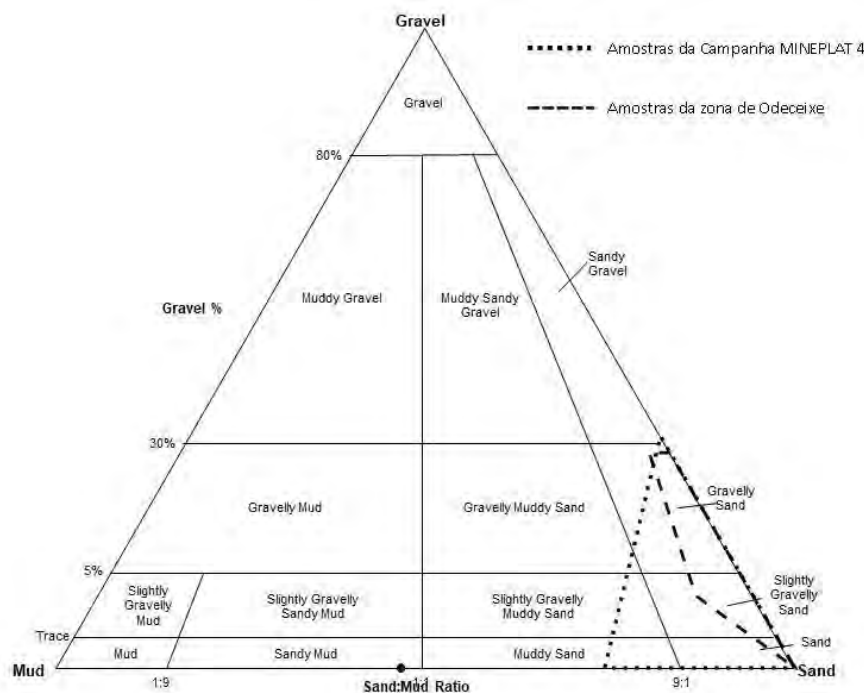


Figura 2 - Amostras da zona de Odeceixe e da Campanha MINEPLAT 4 representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lama (Folk, 1954).

A variação espacial da granulometria dos sedimentos estudados não apresenta qualquer relação com a distância à linha de costa, ou a cursos de água principais. Seria expectável observar uma diminuição da dimensão média dos sedimentos com o aumento da profundidade e da distância às áreas emersas, que não se verifica.

Uma análise preliminar da batimetria da plataforma continental alentejana revela que a variabilidade granulométrica dos sedimentos superficiais que a recobrem deverá muito provavelmente estar relacionada com a existência de paleo-litorais formados durante épocas em que o nível do mar terá estado mais baixo do que atualmente (Ribeiro et al., 2019).

Bibliografia

- Blott, S. J., & Pye, K. (2001). GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth surface processes and Landforms*, 26(11), 1237-1248.
- Folk, R. L. (1954). The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *The Journal of Geology*, 62(4), 344-359.
- IH (2010) - Cartografia dos sedimentos superficiais da plataforma continental na escala 1/150 000: do Cabo de Sines ao Cabo de S. Vicente (Folha SED6), 1ª edição. Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Ribeiro, C., Terrinha, P., Brito, P., Noiva, J., Rosa, M., Batista, L., Neres, M. & Magalhães, V., (2019). Cataloguing Quaternary paleo-coastlines in West and Southwest Portugal. Economic, societal and geologic implications. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 21. EGU General Assembly 2019.

Agradecimentos: Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto MINEPLAT (ALT20-03-0145-FEDER-000013 financiado pelo Programa Alentejo 2020). Um agradecimento a toda a equipa científica da campanha MINEPLAT4 e à tripulação e comandante do NI Noruega.

Caracterização da Cobertura Sedimentar da Plataforma Continental Alentejana

A. Pacheco¹*, M. Luís¹, P. Nogueira², V. Magalhães³, J. Noiva³, S. Velez¹, P. Moita⁴,
A. Tsoupras⁴, P. Terrinha³, C. Ribeiro²

¹Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

²Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora; ICT - Instituto de Ciências da Terra, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

³Instituto Português do Mar e da Atmosfera, Divisão de Geologia e Georrecursos Marinhos, Rua C do Aeroporto 1749-077 Lisboa, Portugal e IDL Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande Edifício CI, Piso 1, 1749-016 Lisboa, Portugal

⁴Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Laboratório HERCULES - Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda, Universidade de Évora, Largo Marquês de Marialva 8, Évora, Portugal

*Autor correspondente: apacheco@uevora.pt

Resumo

No âmbito do projeto MINEPLAT, realizaram-se campanhas de levantamento de dados de geofísica marinha e de amostragem, com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre a natureza e dinâmica sedimentar da plataforma continental do Alentejo, para investigar o seu potencial para utilização em realimentação artificial de praias, assim como o seu potencial em recursos minerais metálicos, com interesse tanto para a comunidade científica como para a indústria extrativa.

Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização sedimentar e mineralógica do material não consolidado da plataforma, que corresponde maioritariamente a areias de granulometria variada, com o quartzo e a calcite como minerais predominantes.

A granulometria dos sedimentos analisados não apresenta uma relação direta com a profundidade a que se encontram na plataforma continental o que poderá estar relacionado com a ocorrência de paleo-litorais, talhados em períodos em que o nível do mar se encontrava mais baixo.

Palavras-chave: Plataforma continental alentejana, Sedimentação, realimentação artificial de praias, recursos minerais metálicos.

Abstract

Within the scope of the MINEPLAT project, geophysical surveying and sampling campaigns were carried out, with the aim of improving the knowledge on the Alentejo continental shelf. The characterization of the platform's sediments aimed to verify its viability for use in artificial beach nourishment and ascertain its potential in metallic mineral resources, with interest for both the scientific community and the extractive industry.

In this work, the results of sedimentological and mineralogical studies of the unconsolidated sediments of the platform are presented, which mostly correspond to sands of varying granulometry, with quartz and calcite as the predominant minerals.

The granulometry of the analyzed sediments does not have a direct relationship with the water depth at which they were sampled on the continental shelf and may be related to the occurrence of paleo-coastlines, cut during periods of low sea stand.

Keywords: Continental shelf, Sedimentation, artificial beach nourishment, metallic mineral resources.

I. Introdução

Devido ao aumento da população mundial, tem havido um aumento sucessivo da produção de matérias-primas de forma a acompanhar o aumento do consumo das mesmas. Neste sentido, pela diminuição de reservas em zona emersa, assim como pelos condicionalismos subsequentes da preservação ambiental, as reservas em zona submersa têm despertado maior interesse quer a nível científico, quer a nível empresarial.

I.1. Enquadramento geológico

A plataforma continental do Alentejo localiza-se na margem sudoeste ibérica, considerada uma margem continental passiva durante o Mesozóico (Pinheiro *et al.*, 1996). A proximidade da margem continental alentejana ao limite de placas Euro-Asiática e Africana, sobretudo à falha Açores-Gibraltar, levou esta região a sofrer diversos episódios compressivos, que consequentemente conduziram a eventos de dobramento e exposição subaérea durante o Oligocénico (Alves *et al.*, 2003; Teixeira *et al.*, 2019). A plataforma continental alentejana apresenta uma largura reduzida e uma cobertura sedimentar pouco espessa, sendo também caracterizada por ter sido formada sobre terrenos do Paleozóico superior e do Mesozóico. Segundo Teixeira *et al.*, 2019, esta região apresenta uma morfologia complexa resultante da interação da geologia com a oceanografia. A topografia irregular da plataforma continental alentejana, constituída por vales e blocos inclinados, fracamente desnivelados entre si, deve-se à propagação de um vasto manto sedimentar neogénico com espessuras que chegam aos 300 metros. Estas estruturas pouco acidentadas, formam uma espécie de plano ligeiramente inclinado, desde as serras costeiras até profundidades que ultrapassam os 1000 metros (Vannev & Mougénou, 1981). A área de estudo apresenta várias litologias (Fig.1): metassedimentos e rochas ígneas indiferenciadas do Paleozóico; depósitos de plataforma sin-rift do Jurássico e Cretácico inferior; depósitos de plataforma pós-rift do Cretácico superior; depósitos de plataforma do Miocénico; depósitos de plataforma do Pliocénico; depósitos de plataforma do Plistocénico e depósitos indiferenciados do Quaternário. Para além destas litologias, ainda se podem encontrar sienitos, gabros e dioritos do Complexo Ígneo de Sines.

I.2. Objetivos

Com este trabalho pretendemos alargar o conhecimento sobre a plataforma continental

alentejana, através da caracterização textural e mineralógica dos sedimentos não consolidados, relacionando a evolução sedimentar com a existência de paleo-litorais, resultantes de variações eustáticas, ocorridas durante o Quaternário, e de soerguimento tectónico. Esta caracterização permitirá a avaliação do potencial da plataforma continental alentejana em recursos minerais nomeadamente: (i) em agregados com potencial para aplicações na realimentação artificial de praias (zona de Odeceixe); (ii) e em recursos minerais metálicos, que constitui o objetivo do projeto.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostragem de agregados para realimentação artificial de praias

Foi amostrada uma área, nas proximidades de Odeceixe, incluída numa mancha cartografada na Carta de Sedimentos Superficiais da Plataforma Continental (IH, 2010) como sendo de sedimentos arenosos, com recurso a um *vibrocorer*. A amostragem consistiu em onze cores verticais de sedimento marinho (Fig.2), com comprimentos máximos de três metros. Assim as profundidades variaram entre os 0,54 metros e os 3 metros.

Este conjunto de amostras destinou-se exclusivamente a avaliar o potencial dos sedimentos para a realimentação artificial de praias, tendo-se seguido as indicações constantes na Portaria nº 1450/2007 de 12 de novembro e no Decreto-Lei nº 226-A/2007 de 31 de maio. Nestes documentos é determinado que apenas material dragado de classe de qualidade I poderá ser utilizado na realimentação artificial de praias, sendo esta classificação baseada na sua granulometria e na sua composição química. Neste trabalho apenas serão apresentados os resultados de granulometria e composição mineralógica, estando a decorrer a análise química das amostras.

2.2. Amostragem de sedimentos não consolidados da plataforma continental para avaliação de potencial em recursos minerais metálicos

Numa primeira etapa, foram recolhidas cinco amostras de sedimento, ao longo da praia de S. Torpes entre a Ribeira da Junqueira e a Ribeira de Morgavél (Fig. 3).

Numa segunda etapa, durante a campanha MINEPLAT 4 a bordo do NI Noruega, foram

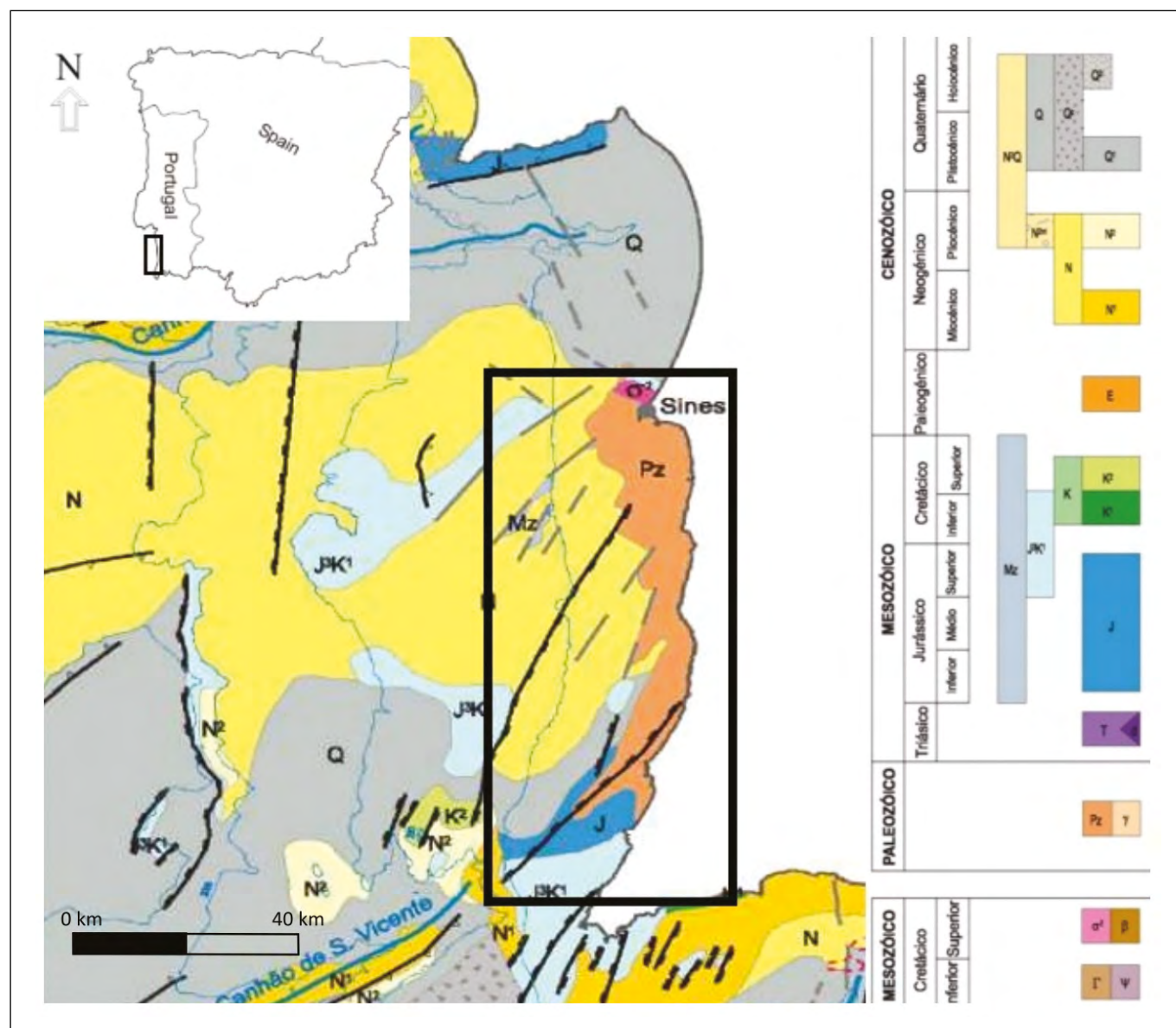


Figura 1 – Carta Geológica da área imersa da plataforma continental alentejana (adaptado da Carta Geológica de Portugal na escala 1/1.000.000, LNEG, 2010).

Figure 1 – Geological chart from the immersed area of the Alentejo's continental shelf. (adapted from the Geological chart of Portugal at 1/1.000.000 scale, LNEG, 2010).

recolhidas cerca de 240 amostras de sedimentos superficiais, em 84 estações (Fig. 4) ao longo da plataforma continental alentejana, através de dois métodos distintos: draga Smith McIntyre que permite recolher cerca de 40 cm³ de sedimento superficial (até 25 centímetros de profundidade); e multicorer que permite a recolha de um testemunho de sedimento até cerca de 60 centímetros de comprimento, preservando intacta a interface entre a coluna de água e o sedimento e preservando também intactas as relações estratigráficas ao longo da secção amostrada.

2.3. Métodos analíticos

As amostras das dragas, assim como subamostras dos vibrocóres e multicóres, que foram colhidas a cada 5 cm de profundidade, foram posteriormente lavadas com água oxigenada a 40 Vol para eliminação da matéria orgânica, e de seguida analisadas por granulometria de crivos (Laboratório de Sedimentologia da Universidade de Évora) e por Difração de raios-X em modo Macro (Laboratório HERCULES da Universidade de Évora). Os dados da granulometria foram tratados com recurso ao programa

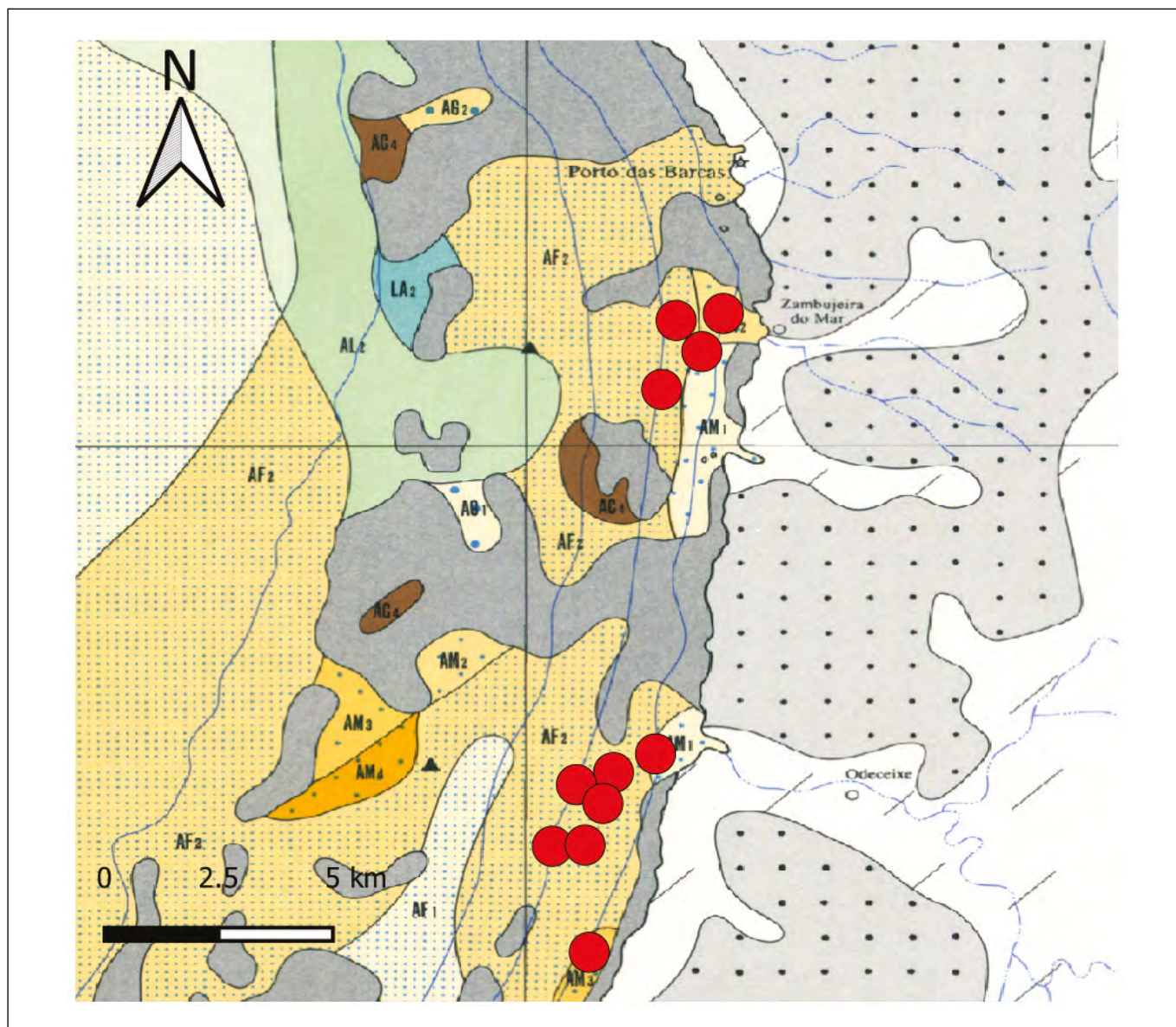


Figura 2 – Mapa de amostragem de agregados (adaptado da Carta dos Sedimentos Superficiais do Cabo de Sines ao Cabo de S. Vicente - Instituto Hidrográfico).

Figure 2 – Sampling map of aggregates (adapted from the Superficial sediments chart from Cabo de Sines to Cabo de S. Vicente - Hydrographic Institute).

Gradistat (Blott & Pye, 2001). Foi posteriormente realizada uma separação gravítica por líquidos densos em todos os sedimentos, sendo o bromofórmio o líquido selecionado para este estudo com uma densidade de 2,86. Neste procedimento, utilizaram-se as frações granulométricas visualmente mais promissoras por apresentarem maior abundância de minerais escuros (geralmente entre os 0,250 e os 0,063 milímetros), previamente descarboxatizadas com ácido clorídrico (HCl) a 10%. De seguida, para remover qualquer tipo de resíduo/impureza existente, os minerais pesados foram lavados primeiro com acetona e depois por ultra-sons.

Para além destes métodos, as amostras de sedimentos não consolidados foram sujeitas a uma análise semi-quantitativa por Difração de raios-X em modo Micro e por SEM-EDS, para avaliação de potencial em recursos minerais metálicos.

Relativamente à Difração de raios-X em modo macro, as análises foram efetuadas num difratómetro BrukerTM D8 Discover equipado com uma fonte de Cu Ka a 40 kV e 40 mA e um detetor unidimensional de energia dispersiva Bruker LynxEye. No modo micro foi acoplado ao equipamento um espelho Goebel e um colimador de feixe. Os difratogramas foram adquiridos no intervalo 2θ de 3° a 75° (modo macro)



Figura 3 – Mapa de amostragem da praia de S. Torpes.

Figure 3 – Sampling map of the S. Torpes beach.

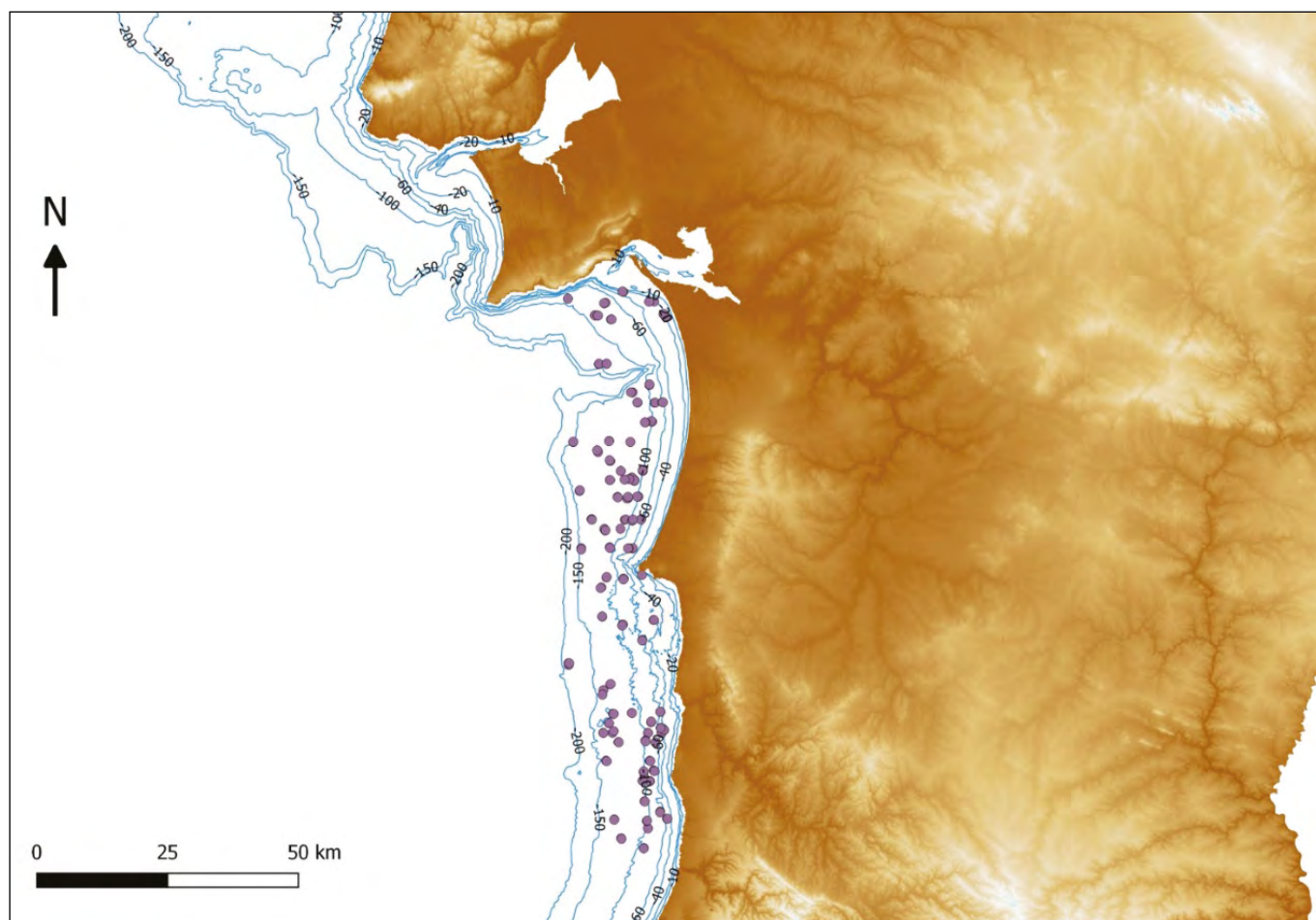


Figura 4 – Mapa de amostragem da Campanha MINEPLAT 4.

Figure 4 – Sampling map of the MINEPLAT 4 campaign.

e de 5° a 70° (modo micro), com incremento de $0,05^{\circ}$ e tempo por passo de 1 segundo. A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada com o software V3.0 DIFFRAC.EVA utilizando a base de dados ICDD PDF-2.

Quanto ao SEM-EDS (Microscopia Eletrónica de Varrimento com detetor de Energia Dispersiva de raios-X) foi realizada uma análise elementar pontual e ainda mapas de distribuição de elementos. Foi usado um microscópio eletrónico de varrimento HITACHI S-3700N com um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X acoplado ao equipamento Bruker XFlash 5010 SDD. As condições de análise foram as seguintes: pressão variável com uma voltagem de aceleração de 20 kV e pressão da câmara de 40Pa. Os dados EDS foram adquiridos por microanálise pontual e mapeamento de distribuição elementar com o software Esprit 1.9.

3. Resultados

As amostras recolhidas na zona de Odeceixe correspondem, na sua totalidade, a sedimentos que

variam entre areia e areia cascalhenta (Classificação de Folk, 1954) (Fig. 5). A sua mineralogia consiste essencialmente em quartzo, calcite e calcite magnesiana, com quantidades acessórias de aragonite, moscovite e clinoclóro.

Quanto às amostras recolhidas na praia de S. Torpes, estas correspondem unicamente a sedimentos da classe granulométrica areia (Classificação de Folk, 1954) (Fig. 6). A sua mineralogia é constituída essencialmente por quartzo e calcite, mas também apresenta em quantidades menores de aragonite, moscovite, feldspato potássico, ilmenite, anortite, diópsido, riebeckite e de pargasite.

As amostras recolhidas no decorrer da Campanha MINEPLAT 4 contêm sedimentos que variam entre a areia, a areia cascalhenta e a areia lodosa ligeiramente cascalhenta (Classificação de Folk, 1954) (Fig. 7). A sua composição mineralógica é dominada por quartzo, calcite e/ou calcite magnesiana, com a presença em menores quantidades de aragonite, moscovite, clorite e de feldspato potássico. Foi, ainda, registada presença de ankerite, dolomite e

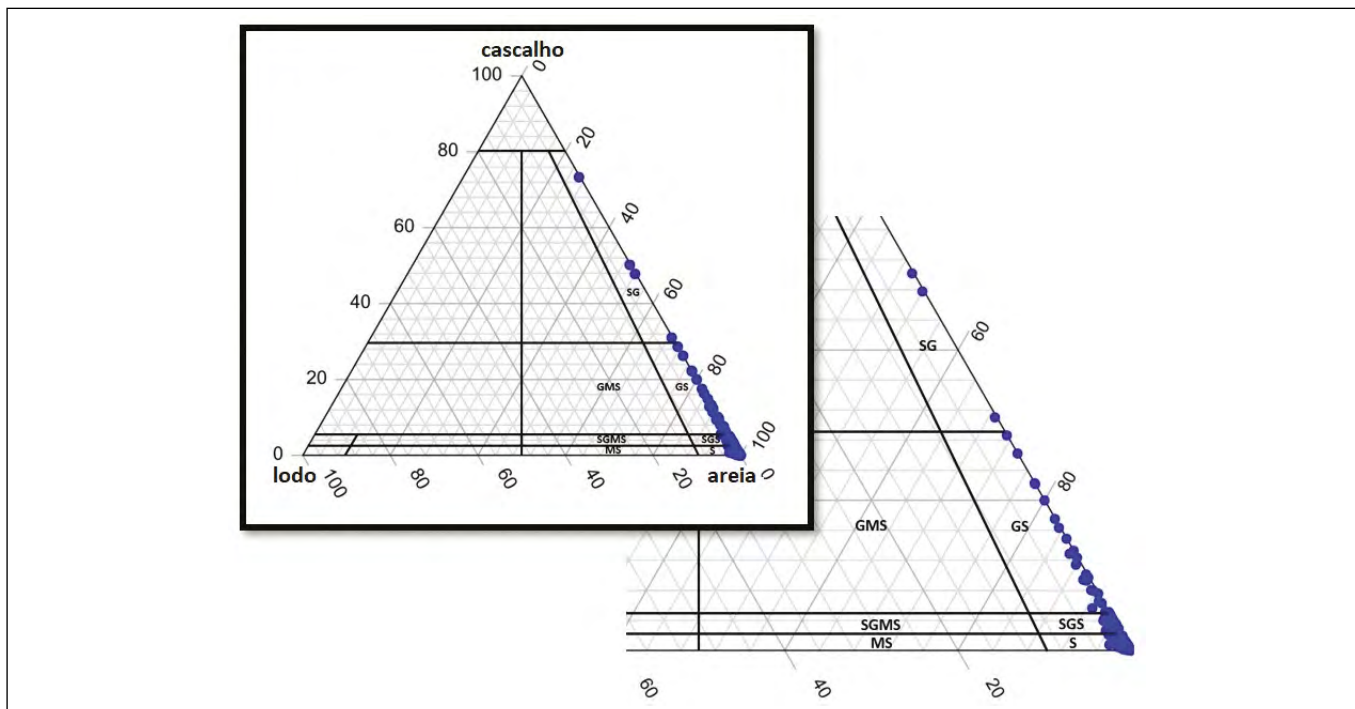


Figura 5 – Amostras da zona de Odeceixe representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lodo, adaptado de Folk, 1954. SG – cascalho arenoso; GMS – areia lodosa cascalhenta; GS – areia cascalhenta; SGMS – areia lodosa ligeiramente cascalhenta; SGS – areia ligeiramente cascalhenta; MS – areia lodosa; S – areia.

Figure 5 – Samples from the Odeceixe area represented in the gravel-sand-mud diagram, adapted from Folk, 1954. SG – Sandy Gravel; GMS – Gravelly Muddy Sand; GS – Gravelly Sand; SGMS – Slightly Gravelly Muddy Sand; SGS – Slightly Gravelly Sand; MS – Muddy Sand; S – Sand.

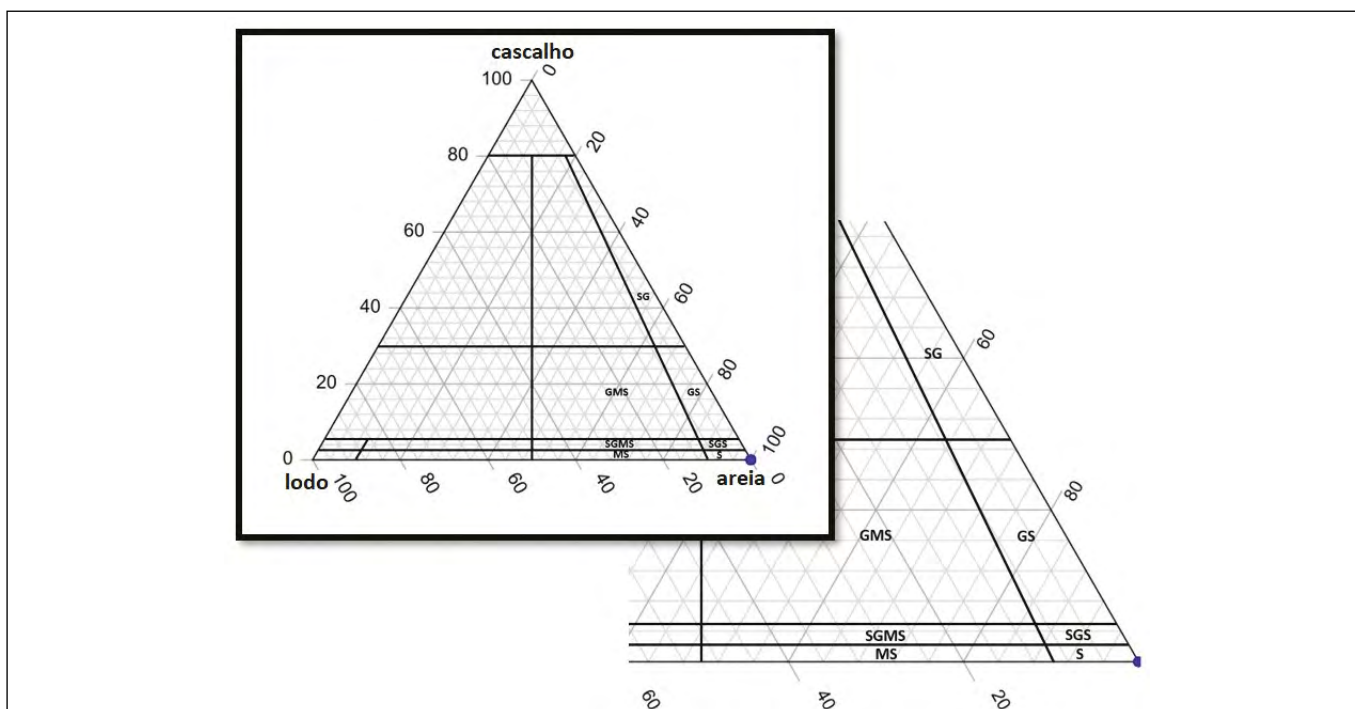


Figura 6 – Amostras da praia de S. Torpes representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lodo, adaptado de Folk, 1954. SG – cascalho arenoso; GMS – areia lodosa cascalhenta; GS – areia cascalhenta; SGMS – areia lodosa ligeiramente cascalhenta; SGS – areia ligeiramente cascalhenta; MS – areia lodosa; S – areia.

Figure 6 – Samples from the S. Torpes beach represented in the gravel-sand-mud diagram, adapted from Folk, 1954. SG – Sandy Gravel; GMS – Gravelly Muddy Sand; GS – Gravelly Sand; SGMS – Slightly Gravelly Muddy Sand; SGS – Slightly Gravelly Sand; MS – Muddy Sand; S – Sand.

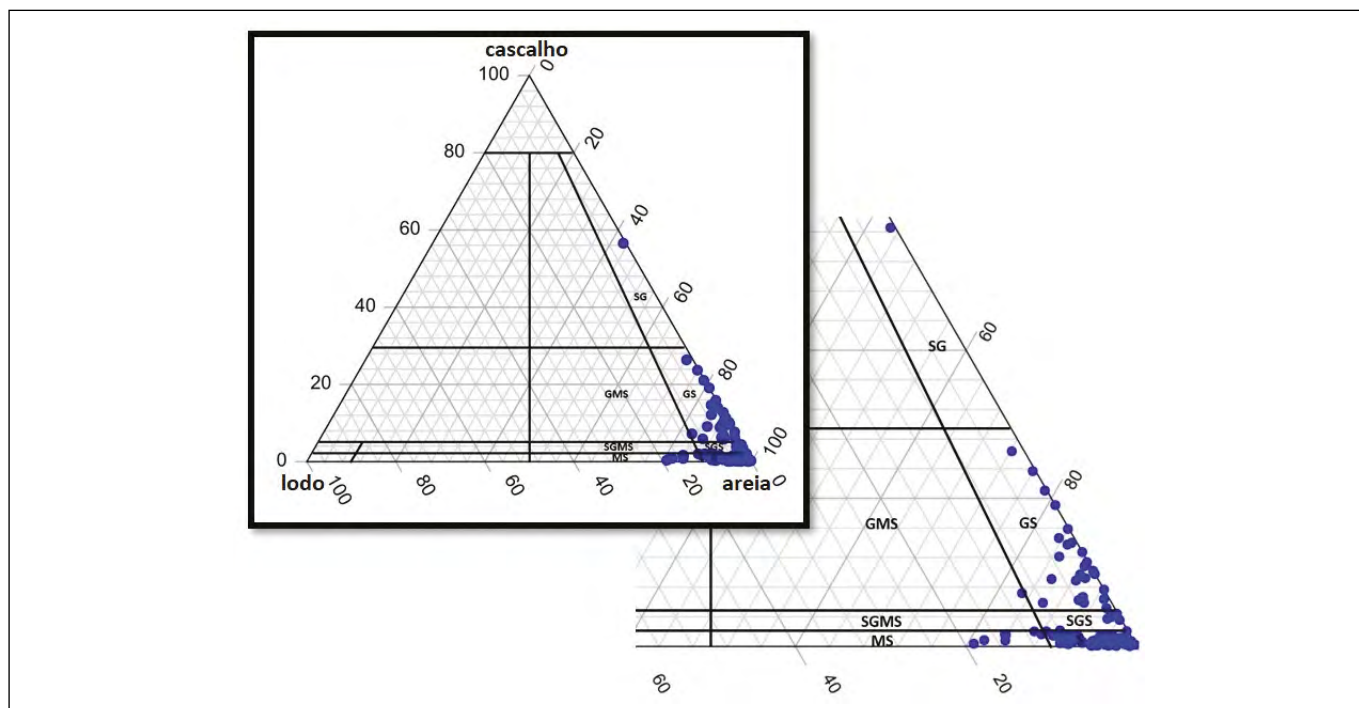


Figura 7 – Amostras da campanha MINEPLAT 4 representadas no diagrama triangular cascalho-areia-lodo, adaptado de Folk, 1954. SG – cascalho arenoso; GMS – areia lodosa cascalhenta; GS – areia cascalhenta; SGMS – areia lodosa ligeiramente cascalhenta; SGS – areia ligeiramente cascalhenta; MS – areia lodosa; S – areia.

Figure 7 – Samples from the MINEPLAT 4 campaign represented in the gravel-sand-mud diagram, adapted from Folk, 1954. SG – Sandy Gravel; GMS – Gravelly Muddy Sand; GS – Gravelly Sand; SGMS – Slightly Gravelly Muddy Sand; SGS – Slightly Gravelly Sand; MS – Muddy Sand; S – Sand.

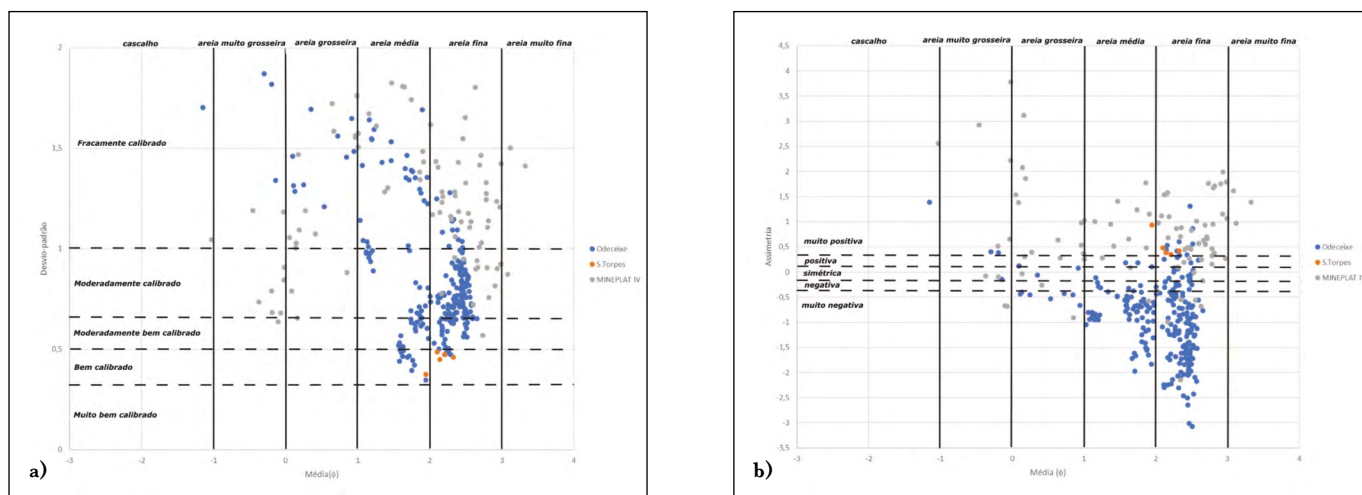


Figura 8 – Representação dos resultados da análise granulométrica para a totalidade das amostras estudadas.

(A) Granulometria vs. Calibração; (B) Granulometria vs. Assimetria.

Figure 8 – Representation of the granulometric analysis for all the studied samples. (A) Grain size vs. Sorting; (B) Grain size vs. Asymmetry.

titanite. Após nova análise por difração de raios-X de concentrados de minerais densos, ainda se destacaram minerais de titanite, andalusite, anfíbolos, turmalina e ilmeno-rútilo.

Uma síntese dos resultados da análise granulométrica para a totalidade das amostras encontra-se nos gráficos da Figura 8.

A maioria das amostras pertence ao grupo da areia fina, havendo, no entanto, exemplares de classes dimensionais até à areia muito grosseira. Os sedimentos são essencialmente bem calibrados a moderadamente calibrados, com um grupo grande de amostras fracamente calibradas. As amostras recolhidas durante a campanha MINEPLAT IV

apresentam uma maior dispersão do que as amostras recolhidas na zona de Odeceixe. Quanto à assimetria, as amostras têm maioritariamente uma assimetria muito negativa no caso das amostras de Odeceixe e uma grande dispersão de valores, de muito negativa a muito positiva, para as amostras da campanha MINEPLAT IV.

4. Discussão e Conclusões

Relativamente à distribuição granulométrica, previa-se a diminuição da dimensão média dos sedimentos à medida que a profundidade e a distância à linha de costa aumentassem, no entanto, este facto não se confirmou, pelo que a variabilidade da granulometria dos mesmos, não está diretamente relacionada com a profundidade ou distância à área emersa.

Através da análise dos dados da batimetria, foi possível obter uma noção mais consistente da plataforma continental alentejana, e verificar a existência de paleo-litorais formados em alturas em que o nível do mar estaria mais baixo (Ribeiro *et al.*, 2019). Neste contexto de uma morfologia da plataforma irregular, marcada pela ocorrência de antigos litorais, com potencial para uma sedimentação semelhante à que se encontra na praia de S. Torpes a sul de Sines (Pombo *et al.*, 2014), a localização relativamente aos paleo-litorais poderá ser uma das principais responsáveis pela distribuição granulométrica dos sedimentos da plataforma continental alentejana.

Relativamente à mineralogia dos mesmos, foram encontrados minerais com potencial interesse económico, nomeadamente óxidos de titânio, fosfatos e glauconite, cuja composição química se encontra a ser determinada por LA-ICP-MS.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto MINEPLAT (ALT20-03-0145-FEDER-000013 financiado pelo Programa Alentejo 2020). Agradece-se à Fundação Ciência e Tecnologia através do projeto UIDB/04683/2020 - ICT (Instituto das Ciências da Terra). Um especial agradecimento do Professor Doutor João Cascalho pelos seus comentários que em muito contribuíram para o aperfeiçoamento deste manuscrito.

Bibliografia

- Alves, T., Gawthorpe, R., Hunt, D., Monteiro, J., (2003). Cenozoic tectono-sedimentary evolution of the western Iberian margin. *Marine Geology* 195, 75-108.
- Blott, S. J., & Pye, K., (2001). GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth surface processes and Landforms*, 26(11), 1237-1248.
- Folk, R. L., (1954). The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *The Journal of Geology*, 62(4), 344-359.
- IH (2010) - Cartografia dos sedimentos superficiais da plataforma continental na escala 1/150 000: do Cabo de Sines ao Cabo de S. Vicente (Folha SED6), 1ª edição. Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Pinheiro, L.M., Wilson, R.C.L., Pena dos Reis, R., Whitmarsh, R.B., Ribeiro, A., (1996). THE WESTERN IBERIA MARGIN: A GEOPHYSICAL AND GEOLOGICAL OVERVIEW. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 149, 3-23.
- Pombo, J., Cascalho, J., Rodrigues, A., Taborda, R., Oliveira, A., (2006). The Sines sub-volcanic intrusive complex: imprint on the inner shelf sedimentary cover (Sines, Portugal). *Journal of Coastal Research*, SI 39, (Proceedings of the 8th International Coastal Symposium), 250-254. Itajaí, SC, Brazil, ISSN 0749-0208.
- Ribeiro, C., Terrinha, P., Brito, P., Noiva, J., Rosa, M., Batista, L., Neres, M. & Magalhães, V., (2019). Cataloguing Quaternary paleo-coastlines in West and Southwest Portugal. Economic, societal and geologic implications. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 21. EGU General Assembly 2019.
- Teixeira, M., Terrinha, P., Roque, C., Rosa, M., Ercilla, G., Casas, D., (2019). Interaction of alongslope and downslope processes in the Alentejo Margin (SW Iberia) – Implications on slope stability. *Marine Geology* 410, 88-108.
- Vanney, J-R., Mougenot, D., (1981). LA PLATE-FORME CONTINENTALE DU PORTUGAL ET LES PROVINCES ADJACENTES: ANALYSE GEOMORPHOLOGIQUE. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, número 28, 51-54.



United. Inspired.

Soluções completas para a prospeção mineira.

A Epiroc é um dos líderes mundiais em soluções inovadoras para aplicações de exploração geológica à superfície e em subterrâneo. Produzimos equipamentos e consumíveis com tecnologia de ponta para aumentar a segurança e a rentabilidade das suas campanhas de prospeção.

epiroc.com

Epiroc Portugal

Email: info.portugal@epiroc.com

Tel: +351 210 400 300



 **Epiroc**