

Carlos Alexandre da Silva Ribeiro

# Evolução Diagenética e Tectono-Sedimentar do Carixiano da Região de Sagres, Bacia Algarvia

Orientador: Prof. Dr. Rui Manuel Soares Dias (Universidade de Évora)  
Co-Orientador Prof. Dr. Pedro António Gancedo Terrinha (Universidade de Lisboa)

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri

UE  
169  
412

Universidade de Évora  
2005

Carlos Alexandre da Silva Ribeiro

Evolução diagenética e tectono-sedimentar do Carixiano da  
região de Sagres, Bacia Algarvia



169 212

Orientador: Prof. Dr. Rui Manuel Soares Dias (Universidade de Évora)  
Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro António Gancedo Terrinha (Universidade de Lisboa)

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri

Universidade de Évora  
2005

2866

15.º f. 05

Domingo

*Quanto àqueles que escrevem eruditamente para serem julgados pela minoria dos doutos, que não recusam o juízo de Pérsio ou Lélio, parecem-me mais míseros do que beatos, porque perpetuamente se torturam. Acresentam, mudam, suprimem, repõem, repetem, refazem, insistem, guardam o manuscrito durante nove anos, e nem assim ficam satisfeitos (...).*

(*Elogio da Loucura*—Erasmo, 1508)

## RESUMO

O registo sedimentar do Carixiano (Pliensbachiano inferior, Jurássico inferior) no sector ocidental da Bacia Algarvia é marcado pela ocorrência da Formação de Calcários e calcários dolomíticos com nódulos de sílex, constituída por uma sequência de camadas de calcários, calcários margosos, calcários calciclásticos, calcários bioclásticos, calcários dolomíticos e dolomitos, interestratificados com leitos de cherte e intersectados por nódulos e diques de cherte em grande abundância, e ainda por filões e veios de quartzo. Todos os corpos silíciosos que intersectam os sedimentos estratificados apresentam um notável controlo tectónico, relacionado com a tracção bidireccional de orientações sub-perpendiculares, relacionadas com as fases de rifting do Atlântico central e do Neo-Tétis ocidental.

Os estratos dos sedimentos silíciosos apresentam uma pequena continuidade lateral, com geometria lenticular, evoluindo gradualmente para litologias calcárias de natureza calciclástica e biocalciclástica. Os nódulos de cherte ocorrem em morfologias irregulares com contactos graduais com as rochas carbonatadas encaixantes, na base da Formação e com formas mais regulares (frequentemente de gotas e gotas invertidas) e com limites bem marcados nas camadas do topo da formação. Os diques de cherte são estruturas planares, bem delineadas, que cortam as litologias carbonatadas e que são abundantes no topo da Formação e raros a inexistentes na porção basal.

Para além da transição lateral, gradual que se observa à escala mesoscópica entre os estratos de cherte e os estratos de natureza calciclástica, também se observam evidências de substituição de litologias carbonatadas nos nódulos e diques de cherte. As evidências de substituição de material carbonatado por material silíciosos são claras nas observações em microscopia electrónica de varrimento onde se encontram os percursos, de natureza calcítica, a serem dissolvidos e substituídos por fases silíciosas. Na petrografia óptica convencional esta epigenização não é evidente. A microtermometria de inclusões fluidas em quartzo dos filões permitiu caracterizar os fluidos silicificantes como hidrotermais ( $Th > 200^{\circ}\text{C}$ ) e hipersalinos (salinidade superior a 23,3 % eq.NaCl). Os chertes do Carixiano são, pois, um produto de substituição de calcários calciclásticos e biocalciclásticos, resultante da interacção com um fluido hidrotermal canalizado através de estruturas distensivas das fases iniciais de rifting da Bacia Algarvia.

A distribuição da dolomitização é heterogénea ao longo da Formação, encontrando-se um espectro quase completo entre calcários e dolomitos. Na vertical também ocorre uma diferenciação do grau de dolomitização com os estratos inferiores a estarem, em geral, menos dolomitizados, preservando muitas das estruturas e texturas sedimentares, tal como o seu conteúdo fossilífero. Para o topo, a Formação encontra-se mais intensamente dolomitizada, com a maior parte das características originais do sedimento obliteradas pela dolomite.

O enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  que as rochas dolomíticas apresentam relativamente aos calcários e à razão isotópica da água do mar do Carixiano (McArthur, 1998), revela que estas rochas não correspondem a sedimentos primários e são um produto de alteração diagenética.

As relações paragenéticas entre a chertificação e a dolomitização mostram que estes dois processos diagenéticos são precoces na evolução pós-sedimentar da Formação.

A deformação sin-sedimentar carixiana originou o desenvolvimento de falhas normais e de diaclases co-genéticas, sob o efeito de dois regimes de tensão distintos. Durante o Carixiano inferior e parte do Carixiano médio este sector encontra-se sob o efeito de uma distensão bi-direccional que induz a actividade alternada de dois sistemas de falhas: um de direcção aproximada WNW-ESE e um outro de direcção próxima de N-S. Na parte final do Carixiano médio o regime de tensão muda e as falhas activas passam a ter uma direcção próxima de NE-SW. Durante a primeira etapa de distensão ocorre um episódio de inversão breve responsável pelo rejogo inverso de algumas das falhas normais sin-sedimentares (Terrinha, 2002).

As diaclases co-genéticas das falhas de direcção WNW-ESE foram aproveitadas para a injecção de sedimentos calciclásticos, fluidizados, o que está na origem do desenvolvimento de nódulos e diques (calciclásticos) cuja substituição pela sílica origina a profusão de nódulos e diques de cherte que caracteriza, actualmente, a Formação.

As relações mesoscópicas permitem conjecturar que a chertificação e precipitação de filões de quartzo possam fazer parte do mesmo processo de silicificação que se inicia por circulação difusa do fluido hidrotermal ao longo dos estratos mais permeáveis dando origem aos chertes, e que evolui para um sistema de circulação focalizada, devido à degradação da permeabilidade durante a chertificação, com

precipitação dos filões e vénulas de quartzo. Este ciclo repetiu-se pelo menos duas vezes durante o Carixiano inferior e o Carixiano médio.

A dolomitização ocorreu, provavelmente durante o Carixiano superior, induzida pela mistura da água formacional de origem marinha com água meteórica, proveniente das zonas emersas, muito enriquecida em Sr radiogénico, numa época que corresponde a um hiato de sedimentação que poderá estar relacionado com uma diminuição da lâmina de água, neste sector da Bacia Algarvia.

## ABSTRACT

The Carixian (lower Pliensbachian, Lower Jurassic) of the western sector of the Algarve Basin consists of an alternate sequence of limestones, marly limestones, calciclastic and biocalciclastic limestones, dolomitic limestones and dolostones, interbedded with chert beds and intersected by chert nodules and dikes and quartz dykes and veins. The silica dykes and veins display systematic orientations, i.e. were controlled by the tectonic stretching associated with the earlier rifting phases of the western Neo-Tethys and North Atlantic oceans.

The chert layers are lenticular and pass laterally to calciclastic and biocalciclastic original lithologies. The chert nodules, at the base of the Formation, display irregular shapes and show transitional boundaries with the carbonates. Towards the top of the Formation the chert nodules display regular shapes (e.g. drop-like and symmetrical drop-like shapes) and sharp boundaries. The chert dikes are planar, with sharp boundaries, are abundant at the top half of the Formation and rare at the base.

Substitution of the limestone by chert is observed in layers as well as in dikes, both at mesoscopic scale and at sub-microscopic scale using scanning electronic microscopy (SEM) techniques. However, this epigenetic process is not observed at conventional transmitted light microscopy. Micro-thermometric studies of fluid inclusions in quartz crystals from the quartz veins yielded homogenization (liquid phase) temperatures above 200°C and salinities of 23.3% eq. NaCl. Hence, the Carixian cherts result from interaction of a hydrothermal hypersaline fluid with the carbonate original sediments during development of extensional rifting structures (normal faults and joints).

The dolomitisation distribution is heterogeneous both vertically and horizontally along the Formation and an almost continuous spectrum of limestones through dolostones can be found. However, dolomitisation is fairly more intense towards the top of the Formation. At the base of the Formation the primary sedimentary structures and fossil contents are still preserved, whilst at the top the original structures were destroyed by crystallisation of dolomite.

The important  $^{87}\text{Sr}$  enrichment of the dolostones with respect to the unaltered limestones and the Carixian sea water (e.g. McArthur, 1998) clearly shows that the Carixian dolomites are not primary sediments and result from diagenetic alteration.

The paragenesis of the cherts and dolomites also show that these two rocks formed shortly after the sedimentation of the original limestones.

Syn-sedimentary tectonics led to the simultaneous formation of extensional faults and joints under different stress regimes. During the lower and middle Carixian this region was stretched in two directions inducing alternate movement on WNW-ESE and N-S trending normal faults. At the end of the middle Carixian stretching was accommodated on NW-SW trending normal faults. An episodic event of compression occurred during the first of these two main stretching events (Terrinha et al., 2002).

The WNW-ESE trending tensile joints formed during the first main stretching event and were injected by fluidized calciclastic sediments (calciclastic dikes) that were later substituted by chert, originating the chert dikes and nodules.

The mesoscopic *in situ* observations indicate that the formation of the chert and quartz precipitation in the dikes were probably two sequential stages of one and same process that initiated by diffuse fluid flow along strata (forming chert) that evolved to circulation along fractures (formation of quartz veins and dikes). This cycle occurred at least twice during the lower and upper Carixian.

The dolomitisation was caused by the mixing of marine formational water with radiogenic strontium-rich meteoric continental water. This process occurred after the Carixian extensional tectonic events and before the deposition of the lower Domerian limestones, a period of tectonic quiescence that corresponds to a stratigraphic hiatus, i.e. possibly a shallow water environment prone to underground invasion of exotic continental waters.

## **Agradecimentos**

Ao Professor Doutor Rui Dias a orientação e o apoio dado à realização desta dissertação.

Ao Professor Doutor Pedro Terrinha por me ter apresentado ao problema e pela disponibilidade permanente.

Ao Doctor John Cosgrove pelo acompanhamento na realização desta dissertação durante a fase inicial e por me ter ensinado os rudimentos da mecânica de fracturação recorrendo a uma poça de lama e a uma lapiseira.

Ao Professor Doutor Fernando Noronha, da Universidade do Porto por ter permitido a utilização dos equipamentos do GIMEFE e pelas discussões sobre as inclusões fluidas.

Ao Professor Doutor Celso Gomes e Professor Doutor Fernando Rocha, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, pela realização de alguns difractogramas e pelo auxílio na sua interpretação.

À Professora Doutora Maria do Rosário Azevedo e ao Professor Doutor José Francisco Santos do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro pela realização das análises  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e por terem permitido a utilização do equipamento de moagem daquele Departamento.

Ao Professor Doutor Rogério Rocha do Departamento de Ciências da Terra da Universidade Nova de Lisboa, pela gentileza de mostrar a estratigrafia do Jurássico inferior da zona de Sagres.

Ao Professor Doutor João Pais do Departamento de Ciências da Terra da Universidade Nova de Lisboa, pela autorização de uso do equipamento de microscopia electrónica de varrimento e pelo apoio dado durante a sua utilização.

À Professora Doutora Manuela Carrot do Departamento de Química da Universidade de Évora pela autorização de uso do Laboratório de

Instrumentação daquele Departamento e pelas horas gastas à volta das amostras.

À Professora Doutora Alexandra Guedes, do GIMEFE, pela paciência de me ensinar os pequenos truques da microtermometria.

Ao Dr. Brahim Ouahjain da Universidade de El Jadida pelo insubstituível auxílio na petrografia das rochas carbonatadas.

À Doutora Conxita Taberner do Institut de Ciencies de la Terra Jaume Almera (Barcelona) pelas longas discussões sobre a génese dos dolomitos.

Os agradecimentos pessoais são mais numerosos e não constarão desta página porque são mil intimidades que eu guardo.

No final deste percurso árduo confirmamos as palavras do poeta quando escreve: *No man is an island...*; e sentimos que a sós a tarefa não faria sentido.

Mas de todos os agradecimentos pessoais, há um que tem de aqui constar:

Para a minha filha Iris vai o mais especial dos agradecimentos  
pela paciência com o tempo que nos foi roubado, pelo sorriso  
que me aguardava em cada regresso e por me ter ajudado a  
crescer.

## **Índice**

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento geológico	3
1.1.1. Estratigrafia	4
1.1.2. Estrutura da Bacia Algarvia e Evolução Tectónica	18
1.2. Dolomitização	26
1.3. Chertificação	36
<b>2. Observações mesoscópicas</b>	<b>49</b>
2.1. Introdução	50
2.2. Afloramento do Cabo de S. Vicente	52
2.2.1. Litologia	53
2.2.2. Estrutura	57
2.2.2.1. Falhas normais sin-sedimentares	58
2.2.2.2. Falhas normais de idade indeterminada	60
2.2.2.3. Falhas inversas de idade indeterminada	60
2.2.2.4. Falhas com preenchimentos quartzosos	61
2.2.2.5. Diaclasses	62
2.2.2.5.1. Diaclasses sem preenchimento	62
2.2.2.5.2. Diaclasses com preenchimento	63
2.2.2.5.3. Diques clásticos	66
2.2.3. Afloramento da Aspa – Pedra das Gaivotas	68
2.2.3.1. Afloramento da Aspa	68
2.2.3.1.1. Estrutura	68
2.2.3.1.2. Preenchimentos quartzosos	69
2.2.3.2. Afloramento da Pedra das Gaivotas	70
2.2.3.2.1. Estrutura	70
2.2.4. Afloramento do Forte do Belixe	73
2.2.4.1. Litologias carbonatadas	75
2.2.4.2. Chertes	75
2.2.4.3. Estruturas de injecção	79
2.2.4.4. Preenchimentos tardios	82
2.2.5. Afloramento da Praia do Belixe	82
2.2.5.1. Litologias carbonatadas	83
2.2.5.2. Chertes	84
2.2.5.3. Estruturas de injecção	90
2.2.5.4. Estrutura	92

2.5.4.1.	<b>Falhas normais sin-sedimentares</b>	92
2.5.4.2.	<b>Falhas normais de idade indeterminada</b>	94
2.5.4.3.	<b>Falhas inversas e falhas invertidas</b>	97
2.5.4.4.	<b>Falhas com preenchimentos quartzosos</b>	97
2.5.4.5.	<b>Diaclases estéreis</b>	99
2.5.4.6.	<b>Diaclases com preenchimento</b>	102
2.5.4.6.1.	<b>Nódulos e diques de cherte</b>	103
2.5.4.6.2.	<b>Vénulas de quartzo</b>	106
2.5.4.6.3.	<b>Vénulas de óxidos/hidróxidos de ferro</b>	107
2.5.5.	<b>Dissolução de nódulos</b>	108
2.6.	<b>Síntese e discussão</b>	109
3.	<b>Mineralogia e petrografia</b>	119
3.1.	<b>Introdução</b>	121
3.2.	<b>Petrografia de luz transmitida</b>	122
3.2.1.	<b>Litologias do Carixiano</b>	122
3.2.1.1.	<b>Litologias Carbonatadas</b>	122
3.2.1.2.	<b>Chertes</b>	122
3.2.1.3.	<b>Preenchimentos quartzosos</b>	123
3.2.1.3.1.	<b>Filões de quartzo</b>	125
3.2.1.3.2.	<b>Vénulas de quartzo e calcedónia</b>	127
3.2.2.	<b>Litologias do Malm</b>	130
3.2.2.1.	<b>Dolomitos</b>	130
3.2.2.2.	<b>Chertes</b>	130
3.3.	<b>Sequência paragenética das rochas carbonatadas e chertes do Carixiano</b>	131
3.3.1.	<b>Dolomite</b>	132
3.3.2.	<b>Sílica</b>	132
3.3.3.	<b>Calcite</b>	133
3.3.4.	<b>Óxidos/hidróxidos de ferro</b>	133
3.3.5.	<b>Relações paragenéticas</b>	133
3.4.	<b>Microscopia electrónica de varrimento</b>	139
3.5.	<b>Microtermometria</b>	143
3.6.	<b>Difracção de RX</b>	145
3.7.	<b>Síntese e discussão</b>	148
4.	<b>Litogegeoquímica</b>	153
4.1.	<b>Litologias carbonatadas</b>	155

4.1.1. Elementos maiores e elementos menores	155
4.1.1.1. Caracterização das litologias carixianas	155
4.1.1.2. Comparação com a composição em elementos maiores e menores das litologias carbonatadas do Malm	166
4.1.2. Elementos em traço	169
4.1.2.1. Caracterização das litologias carixianas	169
4.1.2.2. Comparação com a composição em elementos em traço das litologias carbonatadas do Malm	174
4.1.3. Balanço de massa	175
4.1.3.1. Factor de volume	177
4.1.3.2. Balanço de massa dos elementos maiores	179
4.1.3.3. Balanço de massa dos elementos em traço	182
4.1.4. Terras-raras	184
4.1.4.1. Normalização	184
4.1.4.2. Caracterização dos padrões de elementos do grupo das terras-raras das litologias do Carixiano	188
4.1.4.2.1. Normalização relativamente ao PAAS	189
4.1.4.2.2. Normalização relativamente à composição em ETR da amostra FB-5	196
4.1.4.3. Comparação com os padrões de elementos do grupo das Terras-raras das litologias do Malm	197
4.2. Chertes	199
4.2.1. Elementos maiores e elementos menores	200
4.2.1.1. Caracterização das litologias carixianas	200
4.2.1.2. Comparação com a composição em elementos maiores e menores do Malm	201
4.2.2. Elementos em traço	201
4.2.2.1. Caracterização das litologias carixianas	202
4.2.2.2. Comparação com a composição em elementos em traço do Malm	208
4.2.3. Terras-raras	209
4.2.3.1. Caracterização dos chertes do Carixiano	209
4.2.3.2. Comparação com a composição em elementos do grupo das terras-raras do Malm	212
4.3. Preenchimentos quartzosos	214

4.3.1. Elementos maiores e menores	214
4.3.2. Elementos em traço	217
4.3.3. Elementos do grupo das terras-raras.	219
4.4. Síntese e discussão	221
5. Geologia Isotópica - estrôncio	231
5.1. Introdução	233
5.2. Amostras e métodos analíticos	236
5.3. Resultados	237
5.3.1. Litologias do Carixiano	237
5.3.2. Litologias do Malm	246
5.4. Discussão	247
6. Discussão e Conclusões	255
6.1. Discussão	257
6.2. Conclusões	261
7. Bibliografia	265
8. Anexos	285

## **Lista de Figuras**

### **Figura**

- 1.1 Mapa Geológico da Bacia Algarvia
- 1.2 Geologia da zona de Sagres
- 1.3 A Coluna litoestratigráfica do Triassico da Bacia Algarvia segundo Palain (1976)
- 1.3 B Coluna litoestratigráfica do Triassico da Bacia Algarvia segundo Rocha (1976)
- 1.4 Posição do vulcanismo ao longo da Bacia Algarvia
- 1.5 Quadro correlativo das unidades litoestratigráficas propostas por vários autores para o Triássico e base do Jurássico
- 1.6 Síntese da litoestratigrafia da Bacia do Algarve, do Triásico ao Jurássico Médio, segundo Azeredo et al (2003).
- 1.7 Colunas estratigráficas do Carixiano da zona de Sagres (Adaptado de Rocha, 1976).
- 1.8 Coluna estratigráfica do afloramento da Baía de Armação Nova, onde o Toarciano se encontra melhor representado.
- 1.9 Coluna estratigráfica Jurássico médio do afloramento da Praia da Mreta, (adaptado de Rocha, 1976).
- 1.10 Mapa da flexura Querença-Algoz-Portimão-Sagres com divisão das fácies. (Rocha, 1976)
- 1.11 Curvas de subsidência para várias zonas da Bacia Algarvia e para a sondagem off-shore Corvina
- 1.12 Curvas de afundimento para a Bacia Algarvia
- 1.13 Mapa síntese das principais estruturas da Bacia Algarvia segundo Terrinha (1998)
- 1.14
- 1.15 Estruturas do sector ocidental da Bacia Algarvia
- 1.16 Estruturas resultantes de um episódio de inversão da Bacia Algarvia no final do Carixiano
- 1.17 Estruturas resultantes de um episódio de inversão da Bacia Algarvia no final do Caloviano – base do Oxfordiano
- 1.18 Estruturas resultantes de um episódio de inversão da Bacia Algarvia no Titoniano - Berriasiano
- 1.19 Modelo de laguna hipersalina ou refluxo
- 1.20 Modelo Sabkha
- 1.21 – A partir de água do mar inalterada. A: bombagem por correntes oceânicas; B: circulação de Kohout; C: Bombagem tidal

1.22 Modelo de aquífero de mistura de águas

1.23 Tipo de afundimento/compacção

Diagrama conceptual das transformações diagenéticas das principais fases silicicas autigénicas. A escala vertical no diagrama corresponde a condições cada vez mais profundas na coluna sedimentar com o consequente aumento de temperatura e diminuição da permeabilidade, devida à compacção. A escala horizontal pretende representar variações das condições iniciais de sedimentação. O percurso diagenético A representa a evolução da sílica inicialmente depositada como opala-A (pela acumulação de diatomáceas ou radiolários, por exemplo) que por dissolução seguida de reprecipitação se transforma em Opala-CT e, para condições de maior afundimento, microquartzo. O percurso diagenético C representa o percurso de chertes formados precocemente durante a diagénesis, no qual a formação de microquartzo ocorre em condições superficiais. Durante as diferentes etapas há permanente troca de componentes entre as fases mineralógicas silicicas e os fluidos intersticiais.

1.25 Variação da solubilidade de várias fases de sílica com a temperatura. (Adaptado de Williams & Crear, 1985)

1.26 Variação da solubilidade da opala-A, opala-CT e quartzo com a área das partículas. (Adaptado de Williams et al, 1985)

1.27 Variação da solubilidade da sílica amorfa com o pH. As linhas a tracejado representam as concentrações das espécies aquosas e a área a cinzento indica as condições aproximadas nas quais ocorrem espécies polimerizadas de silício. (Adaptado de Dove & Rimstidt, 1994)

1.28 Possível contexto diagenético para a formação inorgânica de nódulos de cherte por substituição das litologias carbonatadas originais. O enriquecimento em sílica das águas meteóricas é devido à dissolução de carapaças e esqueletos silicosos durante a percolação através das sequências carbonatadas.

2.1 Reprodução da Carta Topográfica do nº 609 A (escala original 1:25 000) com a localização dos afloramentos estudados

2.2 Aspecto geral do afloramento dos sedimentos carixianos na arriba sul do Cabo de S. Vicente.

2.3 A Enquadramento do afloramento do Cabo de S. Vicente. A – Coluna estratigráfica adaptada de Rocha (1976);

2.3 B Mapa geológico adaptado da Carta Geológica da Região do Algarve (1:100.000) dos Serviços Geológicos de Portugal; a sobrecarga amarela representa o afloramento do Carixiano

2.4 Figuras de carga dentro do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente. As condições de luminosidade não permitem reconhecer o carácter calcidétrítico da camada superior.

2.5 Nódulos carbonatados nos sedimentos carixianos.

2.6 Exemplo dos leitos de cherte (vermelho escuro) no afloramento do Cabo de S. Vicente. Estes leitos caracterizam-se pela irregularidade dos seus contactos com as rochas carbonatadas e pela pequena continuidade lateral.

2.7 Esquema da passagem gradual de um calcário conquífero a cherte ao longo de uma camada. Em A o calcário está inalterado apresentando abundância de restos de conchas; em B começam a observar-se o desenvolvimento da silicificação do calcário dando origem a pequenos nódulos de cherte; a abundância e dimensão destes pequenos nódulos aumenta em direcção a C onde a rocha já é um cherte mas onde ainda é

- possível observar alguns testemunhos das conchas originais cuja silicificação foi incompleta.
- 2.8 Nódulos de cherte (Ch) em associação espacial com nódulos de natureza carbonatada (Cc). Os nódulos carbonatados correspondem a litologias calciclásticas.
- 2.9 Esquema da relação entre um nódulo de cherte (a cinzento) e uma diaclase que parece constituir uma barreira ao desenvolvimento do nódulo.
- 2.10 Exemplo de um horst sin-sedimentar a afectar os níveis inferiores do Carixiano e o Sinemuriano. Na projecção estereográfica encontram-se projectadas as orientações das falhas que delimitam o horst (rede de Schmidt, hemisfério inferior).
- 2.11 Projecção das falhas normais sin-sedimentares do afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.12 Falhas normais de idade indeterminada cartografadas nos sedimentos do Carixiano do afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.13 Falhas inversas de idade indeterminada cartografadas nos sedimentos do Carixiano do afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior)
- 2.14 Falhas com preenchimentos quartzosos cartografadas nos sedimentos do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.15 Diaclases estéreis cartografadas nos sedimentos do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.16 Diaclases com preenchimentos quartzosos cartografadas nos sedimentos do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.16 A Diaclases com preenchimentos quartzo-ferruginosos cartografadas nos sedimentos do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.17 Projecção da orientação de todas as diaclases e vénulas cartografadas no afloramento do Cabo de S. Vicente. Diagrama II dos pólos das diaclases e vénulas (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.17 A Projecção da orientação de todas as diaclases e vénulas cartografadas no afloramento do Cabo de S. Vicente. Diagrama de contorno dos polos das diaclases e vénulas (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.18 Mapa de um sector do afloramento do Cabo de S. Vicente mostrando as relações cronológicas entre diaclases, vénulas de quartzo e nódulos de cherte.
- 2.19 Corte representando as relações entre um dique calciclástico e as litologias encaixantes no afloramento do Cabo de S. Vicente
- 2.20 Corte geológico da estrutura da Aspa e projecção das orientações das falhas que a limitam (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

- 2.21 Corte representativo do plano de falha que constitui o bordo sul do graben de Aspa. Neste corte é ainda visível o filão de quartzo associado e as pequenas falhas normais que recortam tanto o plano de falha principal como o filão de quartzo e que deverão corresponder a planos de estratificação do Sinemuriano cinematicamente activos.
- 2.22 Ilha da Pedra das Gaivotas. A fotografia encontra-se orientada E (à direita) - W (à esquerda) e nela é possível observar o contacto entre os sedimentos carixianos, a este, com os sedimentos sinemurianos, a oeste.
- 2.23 Esboço da estrutura da ilha da Pedra das Gaivotas.
- 2.24 Esboço geológico com a interpretação da estrutura da Pedra das Gaivotas durante o Carixiano.
- 2.25 Mapa estrutural simplificado da área de Aspa – Pedra das Gaivotas.
- 2.26 Mapa geológico com a localização do afloramento do Forte do Belixe, adaptado da Carta Geológica da Região do Algarve escala 1:100.000 dos Serviços Geológicos de Portugal (1992). A sobrecarga de círculos amarelos representa os sedimentos do Carixiano.
- 2.27 Panorâmica do corte do Forte do Belixe onde a série sedimentar se encontra exposta desde o Sinemuriano até ao Toarciano; (coluna estratigráfica adaptada de Rocha, 1976).
- 2.28 Exemplos de nódulos carbonatados no Carixiano do afloramento do Forte do Belixe. Na fotografia inferior é bem visível o carácter detritico destes nódulos.
- 2.29 Exemplo de um nódulo de cherte de morfologia muito irregular.
- 2.30 Pequeno dique de cherte numa camada de calcário dolomítico.
- 2.31 Camada de cherte apresentando os contactos com as camadas de rochas carbonatadas muito irregulares.
- 2.32 Nódulo de cherte no qual o processo de silicificação foi incompleto, encontrando-se ainda preservadas algumas características originais do calcarenito. Para uma explicação mais detalhada ver o texto.
- 2.33 Molde externo de gastrópode no interior de um nódulo de cherte indicando que este se deve ter formado pela substituição de uma rocha carbonatada.
- 2.34 Aspecto de nódulo com uma auréola de pequenos poros, constituída essencialmente por quartzo (no canto superior direito da fotografia encontra-se uma lapiseira como escala). Para mais explicações ver o texto.
- 2.35 Pequeno dique calciclástico injectado numa diaclase.
- 2.36 Estrutura de injeção de sedimentos calciclásticos substituída no topo e na base por cherte. Devido ao mau ângulo da fotografia apresenta-se um esquema representando a estrutura vista de frente Para mais detalhes ver texto.
- 2.37 Afloramento da Praia do Belixe. (Carta geológica adaptada de Carta Geológica da Região do Algarve escala 1:100.000 dos Serviços Geológicos de Portugal; 1992. Coluna estratigráfica adaptada de Rocha, 1976)
- 2.38 Superfície erosiva a separar os sedimentos do Domeriano inferior dos sedimentos do Toarciano no afloramento da Praia do Belixe.
- 2.39 Exemplo de um nódulo de cherte irregular encontrado nas camadas mais antigas expostas no afloramento.

- Exemplo da relação entre os sedimentos siliciosos e os sedimentos carbonatados. Neste caso uma camada de calcarenito não foi completamente substituída ainda sendo possível observar a sua textura original na zona não silicificada. Como o contraste de cores não é muito favorável optou-se por apresentar também um esquema representativo da fotografia.
- 2.41 Nódulos de cherte com forma de gotas, associados a diaclases.
- 2.42 Nódulos de cherte com forma de gotas invertidas (setas) por vezes com o topo achatado.
- 2.43 Alinhamento vertical entre uma cúspide do topo de uma camada de cherte com dois nódulos em forma de gota invertida.
- 2.44 Nódulo com a forma de gota associado a uma irregularidade da base de uma camada de cherte semelhante a uma figura de carga.
- 2.45 Nódulos em forma de gota e de gota invertida, dispostos simetricamente dentro da mesma camada de calcário dolomítico.
- 2.46 Cúspide e figura semelhante a figura de carga de uma mesma camada de cherte alinhadas verticalmente.
- 2.47 Diques de cherte a cortar as litologias carbonatadas.
- 2.48 Estruturas de injeção de sedimentos. Para mais explicações ver texto.
- 2.49 Exemplo de uma falha normal (F-F') sin-sedimentar. Para uma explicação mais detalhada ver texto.
- Projecção das orientações das falhas sin-sedimentares do afloramento da Praia do Belixe. O círculo negro representa a orientação das estrias medidas no plano de falha correspondente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.50 Falha normal sin-sedimentar com rejogo inverso. Para mais explicações consultar o texto.
- 2.52 Terminação da falha representada na Figura 2.51. Os sedimentos do Domeriano, que se encontram no esquema interpretativo correspondem à bancada de calcários mais espessa que se observa na fotografia.
- Projecção das orientações das falhas normais de idade indeterminada do afloramento da Praia do Belixe. As estrias encontram-se representadas por círculos negros.
- 2.53 Projecção das orientações das falhas inversas e invertidas do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior)
- 2.55 Preenchimento quartzoso de uma falha normal de idade indeterminada do afloramento da Praia do Belixe.
- Projecção das orientações das falhas com preenchimentos quartzosos do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.57 Corte geológico do afloramento da Praia do Belixe, onde se observam as estruturas principais, descritas no texto, e os contactos entre as diferentes formações.
- 2.58 Esquema de um conjunto de diaclases do afloramento da Praia do Belixe onde se encontram sintetizados os critérios para a classificação das diaclases como diaclases de cisalhamento.

- 2.59 Projecção das orientações das diaclases estéreis de tracção pura (rede de Schmidt – hemisfério inferior) e diagrama de densidade dos pólos das diaclases do afloramento da Praia do Belixe. Os valores de densidade estão apresentados em percentagem.
- 2.60 Projecção das orientações das diaclases de cisalhamento estéreis do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.61 Rosa vectorial das direcções dos eixos maiores dos nódulos de cherte (amarelo) e dos diques de cherte (azul) medidos sobre as superfícies de estratificação (valores em percentagem).
- 2.62 Projecção do espaçamento entre os nódulos existentes em cada camada *versus* a espessura da camada. A linha a cheio representa a recta de correlação dos dados e as curvas a tracejado limitam o intervalo de confiança de 95% da regressão.
- 2.63 Nódulos de cherte numa superfície de estratificação.
- 2.64 Vénula de quartzo e calcedónia (seta preta) instalada nas litologias carbonatadas do Carixiano da Praia do Belixe.
- 2.65 Projecção das orientações das vénulas de quartzo e calcedónia do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior) e diagrama de densidade dos pólos das vénulas de quartzo e calcedónia (valores em percentagem do número de observações).
- 2.66 Projecção das direcções de vénulas de óxidos/hidróxidos de ferro do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior).
- 2.67 Zona de dissolução dos nódulos de cherte. As cavidades apresentam características morfológicas semelhantes à dos nódulos do resto do afloramento.
- 3.1 Aspecto geral dos sedimentos siliciosos, onde se observa o micro-quartzo, principal constituinte dos chertes, alguns cristais de dolomite (D) e grãos de quartzo de maiores dimensões.
- 3.2 Carbonatos disseminados no cherte. A natureza destes carbonatos é maioritariamente calcítica; as setas brancas apontam para dois cristais de dolomite.
- 3.3 Zona de contacto entre o cherte, à esquerda, e o dolomito encaixante, à direita.
- 3.4 Restos de equinodermes preservados num nódulo de cherte.
- 3.5 Quartzo da geração I dos filões de quartzo, onde são visíveis as inclusões e os bordos corroídos. No canto inferior direito da fotografia são visíveis fragmentos resultantes da cataclase desta geração de quartzo
- 3.6 Segunda geração de quartzo cortada por uma fractura sublinhada pela geração III, no topo da fotografia. De destacar a ausência de inclusões nos grãos desta geração.
- 3.7 Fracturas tardias (setas brancas) sublinhadas pelo preenchimento com quartzo da geração mais tardia, dos filões de quartzo. O quartzo que se encontra fracturado pertence à geração II.
- 3.8 Vénula de quartzo e calcedónia a cortar um dolomito e um nódulo de cherte. A maior parte da vénula é constituída por calcedónia mas no canto inferior esquerdo (próximo da escala) pode observar-se grãos de quartzo mesocristalino.

- 3.9 Cristais de calcite tardia (Ca) em vénulas de quartzo e calcedónia.
- 3.10A Fracturas transgranulares, tardias, a afectar uma vénula de quartzo e calcedónia, com preenchimento de microquartzo. A seta indica uma das fracturas.
- 3.10B Ampliação de uma das fracturas da Figura 3.10a.
- 3.11 Aspecto genérico dos dolomitos do Malm. Muitos cristais de dolomite apresentam evidências de desdolomitização.
- 3.12 Aspecto genérico dos chertes do Malm.
- 3.13 Quadro paragenético das modificações sofridas durante a diagénese pelos sedimentos do Carixiano.
- 3.14 Cherte fracturado com precipitação de dolomite D<sub>2</sub>.
- 3.15 Nódulo de cherte onde é visível o quartzo microcristalino, com desenvolvimento de quartzo mesocristalino (centro da fotografia) provavelmente da geração S2. No interior do cherte observam-se alguns cristais de dolomite D1.
- 3.16 Micro-veio cortando um cherte com precipitação de dolomite D<sub>4</sub> e de sílica S<sub>3</sub>. A antecedência da precipitação da dolomite é demonstrada pelos romboedros de dolomite truncados pela sílica (setas).
- 3.17 Dolomite D<sub>5</sub> em porosidade secundária.
- 3.18 Precipitação de calcite e dolomite (setas) em concha dissolvida de organismo.
- 3.19 Fracturas preenchidas por sílica tardia a cortarem o cherte (S<sub>1</sub>) e o dolomito (D<sub>2</sub>).
- 3.20 Precipitação de sílica tardia em poro secundário no interior de um dolomito.
- 3.21 Fragmento de concha de lamelibrânquio silicificado.
- 3.22 Cristal de dolomite (provavelmente da geração D1) com evidências de dissolução nos bordos (corrosão) e no interior (*pitting*).
- 3.23 Cristal de calcite com evidências de corrosão e precipitação de sílica ao longo das zonas dissolvidas.
- 3.24 Cristal de dolomite com evidências de corrosão e *pitting* e com precipitação de sílica nas zonas corroídas e no centro do cristal de dolomite.
- 3.25 Estado mais avançado de dissolução de dolomite (D) e precipitação de sílica.
- 3.26 Sílica tardia precipitada numa microfractura a cortar nódulo de cherte.
- 3.27 Sílica tardia, provavelmente de natureza calcedonítica, precipitada em poro.
- 3.28 Estruturas esféricas de óxido de ferro, tardias, precipitadas sobre as faces de cristais de dolomite.
- 3.29 Mineral de argila em poro. Os resultados de EDS deste mineral apenas acusaram a presença de Si e Al.
- 4.1 Projecção dos valores das concentrações de SiO<sub>2</sub> contra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O para as litologias

carbonatadas do Carixiano

- 4.2 – Projecção dos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.3 Projecção dos valores de  $\text{SiO}_2$  contra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.4 Projecção dos valores de  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  contra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano
- 4.5 Projecção dos valores de  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  contra  $\text{CaO}+\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Lias
- 4.6 A – Projecção das concentrações de  $\text{CaO}$  versus  $\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras.
- 4.6 B – Projecção das concentrações de  $\text{CaO}$  versus  $\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B.
- 4.7 Projecção das concentrações de  $\text{CaO}+\text{MgO}$  versus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano
- 4.8 A Projecção das concentrações de  $\text{MgO}$  versus  $\text{CaO}+\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras.
- 4.8 B Projecção das concentrações de  $\text{MgO}$  versus  $\text{CaO}+\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B.
- 4.9 A Projecção das concentrações de  $\text{CaO}$  versus  $\text{CaO}+\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B
- 4.9 B Projecção das concentrações de  $\text{CaO}$  versus  $\text{CaO}+\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B
- 4.10 Resultados da classificação por variáveis (A) e por amostras (B) tendo como base o conjunto de amostras de litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.11 Diagramas elementares para o conjunto de amostras carbonatadas do Carixiano (quadrados preenchidos) e do Malm (quadrados sem preenchimento).
- 4.12 Projecção das concentrações de  $\text{Cu}$  e  $\text{Sr}$  versus a razão  $\text{CaO}/\text{MgO}$  para as amostras das litologias carbonatadas do Lias.
- 4.13 Diagramas de variação das concentrações de  $\text{Sr}$  com os óxidos dos principais metais alcalino-terrosos  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}+\text{MgO}$  e  $\text{CaO}/\text{MgO}$ , para as amostras de litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.14 Variação da concentração de  $\text{Sr}$  com a razão  $\text{CaO}/\text{MgO}$  das amostras dolomitizadas do Carixiano.
- 4.15 Projecção dos factores de volume ( $f_V$ ) calculados para a condução  $X_N=0$  para a amostra B-E-1. A faixa cinzenta representa a gama de  $f_V$ 's onde existe uma aglomeração de elementos, nomeadamente  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Th}$ . A média dos valores contidos nesta faixa é considerada como sendo o factor de volume para

a amostra.

- 4.16 Factores de volume calculados para as amostras estudadas.
- 4.17 Projecção dos principais componentes maiores *versus* o factor de volume para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.18 Resultados do cálculo do balanço de massa pelo método de Gresens para o conjunto de elementos maiores das amostras de litologias dolomitizadas do Carixiano
- 4.19 Resultados dos cálculos de balanço de massa pelo método de Gresens (1967) para os elementos menores das litologias carbonatadas do Carixiano
- 4.20 Padrões de elementos dos grupos da terras-raras, da amostra CSV-1, normalizados para o material condritico (Condrit), European Shale (ES), Post-Archean Australian Sediments (PAAS) e North American Shale Composite (NASC)
- 4.21 Padrões de elementos dos grupos da terras-raras, da amostra CSV-1, normalizados para o European Shale (ES), Post-Archean Australian Sediments (PAAS) e North American Shale Composite (NASC).
- 4.22 Padrões de elementos do grupo das terras raras para as litologias carbonatadas do Carixiano, normalizadas relativamente ao PAAS
- 4.23 Projecção das anomalias de Ce e Pr das amostras carbonatadas do Carixiano no diagrama de Bau & Dulski (1996). Campo I – sem anomalias de Ce ou de La; Campo IIa – anomalia positiva de La e sem anomalia de Ce; Campo IIb – anomalia negativa de La e sem anomalia de Ce; Campo IIIa – anomalia positiva de Ce; Campo IIIb – anomalia negativa de Ce
- 4.24 Projecção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *versus* Σ ETR para as litologias carbonatadas do Carixiano
- 4.25 Projecções da variação do conteúdo total em ETR com CaO, CaO+MgO, CaO/MgO e CaO/(CaO+MgO) para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.26 Variação das anomalias de Ce e Pr e das razões Dy<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> e La<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub> com a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.27 Variação das anomalias de Ce e Pr e das razões Dy<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> e La<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub> com o conteúdo total em ETR para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.28 Variação da razão Dy<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> com a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as litologias carbonatadas do Carixiano.
- 4.29 Padrão dos elementos do grupo das terras-raras normalizados para a composição de FB-5, das amostras de dolomitos do Carixiano
- 4.30 Padrões de ETR normalizados relativamente ao PAAS para as amostras de rochas carbonatadas do Carixiano e do Malm
- 4.31 Projecção dos valores de SiO<sub>2</sub> *versus* CaO + MgO para as amostras de cherte do Carixiano
- 4.32 Projecções das concentrações de Cl e F *versus* a concentração de SiO<sub>2</sub> (A) e a concentração de CaO + MgO (B) para as amostras de cherte do Carixiano.

- 4.33 Projecção das concentrações de Y, Zr e U versus CaO + MgO para as amostras de cherte do Carixiano.
- 4.34 Projecção das concentrações de Nb, Hf e Th versus CaO + MgO para as amostras de cherte do Carixiano
- 4.35 Projecção das concentrações de Y, Zr e U versus SiO<sub>2</sub> para as amostras de cherte do Carixiano.
- 4.36 Projecção das concentrações de Nb, Hf e Th versus SiO<sub>2</sub> para as amostras de cherte do Carixiano
- 4.37 Padrões da composição em elementos do grupo das terras-raras das amostras de cherte do Carixiano, normalizadas relativamente ao PAAS.
- 4.38 Projecção das anomalias de Ce e Pr das amostras de cherte do Carixiano no diagrama de Bau & Dulski (1996) Campo I – sem anomalias de Ce ou de La; Campo IIa – anomalia positiva de La e sem anomalia de Ce; Campo IIb – anomalia negativa de La e sem anomalia de Ce; Campo IIIa – anomalia positiva de Ce; Campo IIIb – anomalia negativa de Ce
- 4.39 Padrões da composição em elementos do grupo das terras-raras da amostra de cherte do Malm, normalizada relativamente ao PAAS. Para facilidade de comparação apresentam-se os padrões das amostras do Carixiano
- 4.40 Projecção das concentrações de SiO<sub>2</sub> versus as concentrações de CaO, MgO e CO<sub>2</sub> das amostras dos preenchimentos quartzosos.
- 4.41 Projecção das concentrações de CaO + MgO versus CO<sub>2</sub>, F e Cl para as amostras dos preenchimentos quartzosos
- 4.42 Projecção das concentrações de Na<sub>2</sub>O versus SO<sub>4</sub> e B para as amostras dos preenchimentos quartzosos
- 4.43 Projecção das concentrações de SiO<sub>2</sub> versus as concentrações de Sr, Zr e U das amostras dos preenchimentos quartzosos
- 4.44 Projecção das concentrações de CaO + MgO versus as concentrações de Sr, Zr e U das amostras dos preenchimentos quartzosos
- 4.45 Padrões de ETR das amostras de preenchimentos quartzosos, normalizados relativamente a PAAS
- 4.46 Padrões de ETR da amostra de preenchimento quartzoso FPW e das litologias carbonatadas do Carixiano, normalizadas relativamente ao PAAS
- 4.47 Padrões de elementos do grupo de terras-raras normalizados relativamente à água do mar (Elderfield & Greaves, 1982) para as amostras de litologias carbonatadas do Carixiano (pequenos pontos negros) e para o padrão PAAS (quadrados).
- 5.1 Variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da água do mar para o Fanerozóico. (retirado de Veizer, 1999).
- 5.2 Curva de variação da composição isotópica de Sr da água do mar durante o Fanerozóico. (retirado de Davis, 2001). C – Câmbrico; O – Ordovício; S – Silúrico; D – Devónico; M – Mississipiano; 'P – Pensilvaniano; P – Pérmico; Tr – Triássico; J – Jurássico; K – Cretácico; T – Terciário
- 5.3 Principais fontes que contribuem para o balanço de Sr nos oceanos: A – Sr proveniente da alteração hidrotermal dos basaltos das cristas oceânicas; B – Sr proveniente da diagénese de rochas carbonatadas durante o afundimento; C – Sr proveniente da crosta continental transportado pelos rios. (Adaptado de

McArthur, 1998)

- 5.4 Projecção das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para as todas as amostras analisadas
- 5.5 Projecção da percentagem de catiões de Al versus a concentração de Rb para as amostras de rochas carbonatadas e chertes do Carixiano
- 5.6 Projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inicial para as amostras do Carixiano. O rectângulo cinzento representa os valores da razão isotópica do Sr da água do mar durante o Pliensbachiano segundo Veizer et al (1999)
- 5.7 Projecção dos valores da concentração de Sr versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras do Carixiano
- 5.8 Projecção dos valores da percentagem de catiões de Mg nas amostras estudadas versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras do Carixiano
- 5.9 Projecção dos valores da razão Mg/(Mg+Ca) nas amostras estudadas versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras do Carixiano
- 5.10 Projecção dos valores da razão Mg/(Mg+Ca) nas amostras estudadas versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras de rochas carbonatadas dolomitizadas do Carixiano
- 5.11 Projecção dos valores da razão Mg/(Mg+Ca) nas amostras estudadas versus a concentração de Sr para as amostras de rochas carbonatadas do Carixiano
- 5.12 Projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das amostras de rochas carbonatadas (círculos) e de chertes (estrelas) do Carixiano no diagrama de variação da razão isotópica da água do mar adaptado de McArthur (2001). A caixa cinzenta marca os limites temporais do Pliensbachiano.
- 5.13 Projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das amostras de rochas carbonatadas (estrelas) e de chertes (quadrado) do Malm no diagrama de variação da razão isotópica da água do mar adaptado de McArthur (2001).
- 5.14 Variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar para os últimos 200 Ma. O círculo branco representa o valor máximo determinado nas amostras do Carixiano estudadas. (adaptado de Veizer, 1999).
- 5.15 Razões isotópicas em  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar actual, de algumas águas de rios e de solos.

## Preambulo

A Formação do Carixiano no sudoesta da Bacia Algarvia é caracterizada pela associação de sedimentos carbonatados (calcários, calcários dolomíticos e dolomitos) e sedimentos siliciosos (chertes). Esta associação entre chertes e rochas dolomíticas é encontrada em Formações de outras idades (v.g. dolomitos com nódulos de cherte do Oxfordiano médio), no entanto, os sedimentos carixianos destacam-se pela morfologia particular do cherte e pela ocorrência, singular em toda a Bacia Algarvia de filões e vénulas de quartzo.

A referência mais antiga aos nódulos de cherte surge no trabalho de Choffat (1887) e é posteriormente retomado por Rocha (1976). No entanto, a regularidade morfológica singular dos sedimentos siliciosos é posta em evidência apenas por Terrinha (1996; 1998) assim como os primeiros modelos tectónicos e suposições sobre a origem dos mesmos.

A singularidade morfológica dos nódulos de cherte, a existência de diques de cherte e a ocorrência dos corpos quartzosos levantaram uma série de questões referentes à génese e evolução dos sedimentos carixianos. A presente dissertação é a tentativa de dar resposta a essas questões, nomeadamente:

- i) os sedimentos siliciosos são de origem primária ou resultam de um processo de substituição diagenético incluindo uma origem hidrotermal?
- ii) os dolomitos são primários, resultantes da precipitação directa de dolomite a partir da água do mar ou são também resultantes de um processo de substituição durante a diagénese?
- iii) que factores condicionaram as morfologias regulares e repetitivas dos nódulos de cherte assim como o seu padrão regular de ocorrência horizontal e vertical?
- iv) qual a relação entre filões e vénulas de quartzo e os chertes?
- v) qual a proveniência da sílica quer no caso dos chertes quer dos preenchimentos quartzosos?

De uma forma mais genérica o objectivo principal desta dissertação é esclarecer quais os processos que afectaram os sedimentos carixianos, em que condições físicas e químicas ocorreram, qual a sua idade e por quanto tempo se prolongaram?

Para atingir os objectivos, o trabalho incluiu levantamentos de campo de detalhe sobre os afloramentos da formação em estudo na zona de Sagres-Cabo de S.

Vicente, focalizados nas relações geométricas dos chertes com as rochas carbonatadas e das estruturas com preenchimentos quartzosos com o resto da formação. Durante estes levantamentos para além da caracterização das estruturas presentes, foi também feita uma caracterização mesoscópica das litologias presentes e uma amostragem detalhada das litologias carbonatadas e das litologias siliciosas, tanto os chertes como os filões e vénulas de quartzo.

As amostras recolhidas foram caracterizadas por microscopia convencional, difracção de raios-X, e microscopia electrónica de varrimento. Um conjunto representativo dos litótipos existentes foi seleccionado para análise geoquímica de rocha-total. Os litótipos carbonatados foram, analisados para determinar as suas razões isotópicas de estrôncio.

Para além da caracterização do Carixiano foram recolhidos dados de um conjunto litológico análogo, datado do Jurássico superior. A proximidade geográfica dos afloramentos e as similitudes litológicas estiveram na base da decisão de recolher dados do Jurássico superior para fins comparativos.

O primeiro capítulo da presente dissertação é uma introdução na qual se enquadra a formação estudada no contexto estratigráfico em que se encontra e são apresentados os traços gerais da evolução tectónica mesozóica e cenozóica da bacia algarvia. Ainda na introdução foram incluídas sinopses sobre as problemáticas ligadas à génesis de dolomitos e de chertes.

No segundo, terceiro, quarto e quinto capítulo da dissertação são apresentados os dados obtidos nas diferentes etapas do estudo. No final de cada um destes capítulos é feita a integração dos dados e uma discussão parcial dos resultados.

O sexto capítulo da dissertação inclui uma discussão geral sobre os resultados obtidos e as principais conclusões atingidas.

## **Capítulo 1 - Introdução**



## 1.1 ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A Bacia Algarvia, é uma bacia com cerca de 150 km de extensão e 30 km de largura, na sua parte emersa, tem uma orientação aproximadamente E-W e localiza-se no extremo SW da Península Ibérica (Figura 1.1).

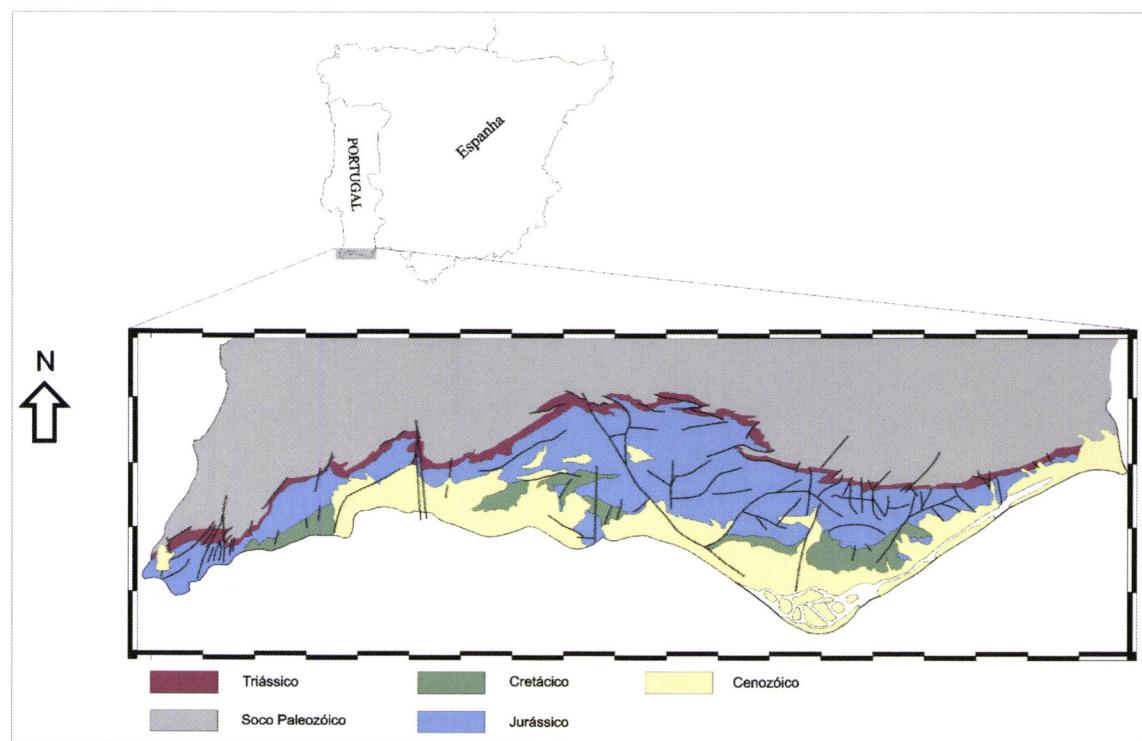


Figura 1.1 – Mapa geológico da Bacia Algarvia. (Adaptado Carta Geológica do Algarve 1:100000, Instituto Geológico e Mineiro – 1996)

O seu preenchimento sedimentar que se estende do Triásico ao Quaternário corresponde ao preenchimento de duas bacias com estruturas diferentes, uma de idade mesozóica e outra de idade cenozóica. No Mesozóico a sedimentação no Triásico (Palain, 1976), com a deposição de sedimentos terrígenos associados aos primeiros estádios de fracturação da Pangea e prolonga-se até ao Albiano segundo Rey (1983) ou ao Cenomaniano segundo Correia (1989).

Os estudos sistemáticos sobre a Bacia Algarvia iniciaram-se no século XIX por Bonnet, a ordem da Rainha D. Maria II tendo havido várias épocas de desenvolvimento do conhecimento da geologia do Algarve, referenciadas com algum detalhe por Rocha (1976).

Na zona de Sagres, afloram essencialmente formações do Jurássico (Figura 1.2) estruturadas em *horsts* e *grabens* bem como sedimentos da cobertura cenozóica, neogénicos e quaternários.

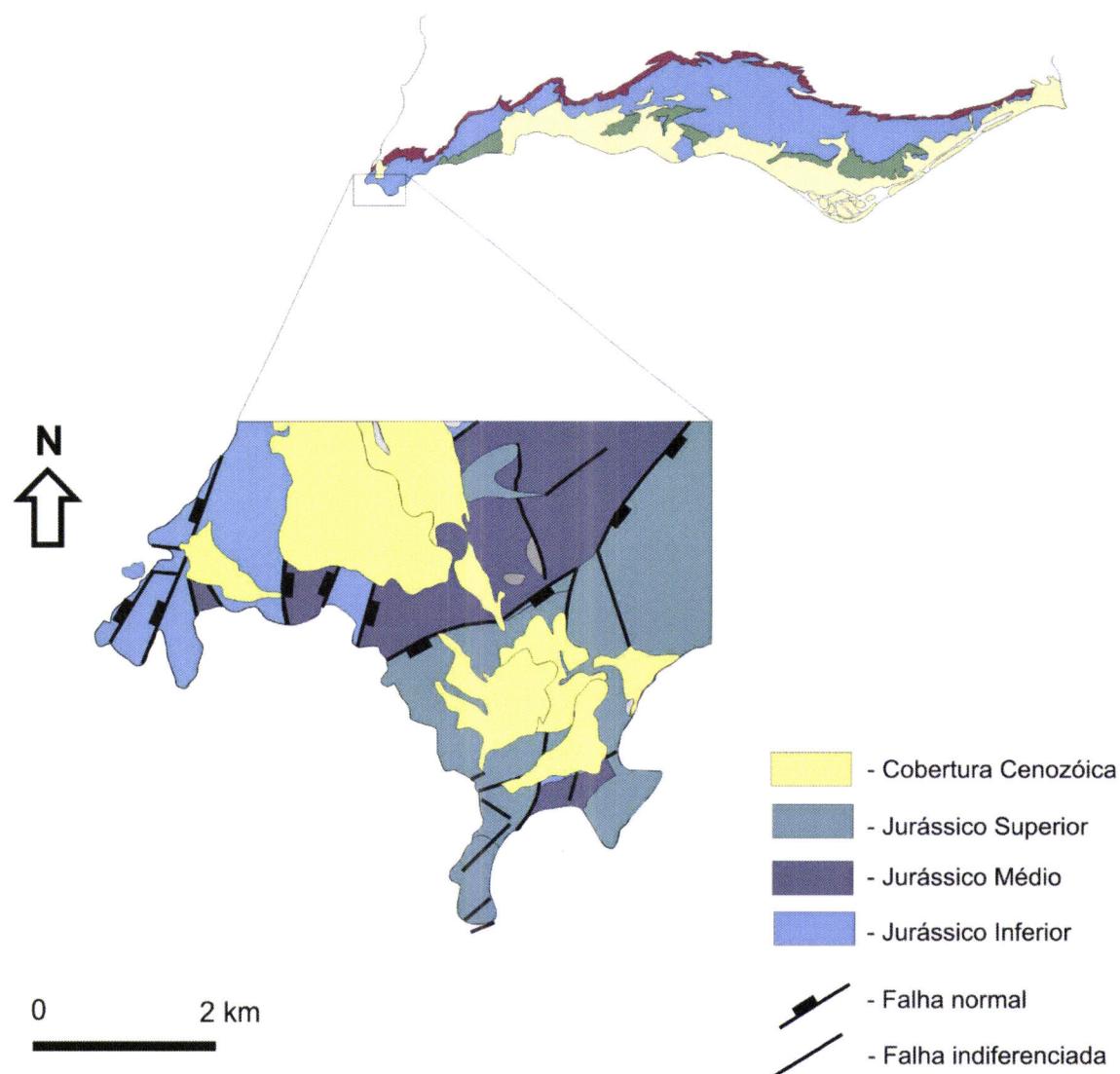


Figura 1.2 – Geologia da zona de Sagres (Adaptado da Carta Geológica 1:50000 do Instituto Geológico e Mineiro - 1979)

### 1.1.1 ESTRATIGRAFIA

#### TRIÁSICO – JURÁSSICO INFERIOR

##### Triásico-Hetangiano

A sedimentação inicia-se no Triásico com a deposição de uma mega-sequência transgressiva (Azeredo *et al.*, 2003) aflorante em toda a extensão da bacia, ao longo do seu bordo setentrional (Palain, 1976, Rocha, 1976) que assenta em discordância sobre o Grupo do Flysch do Baixo Alentejo de idade carbónica (Ribeiro *et al.*, 1979; Oliveira, 1990). Esta megasequência cuja base é Triásica e o topo é já Sinemuriano inferior foi inicialmente estudada por Choffat (1887) que lhe atribuiu a designação de Grés de Silves. Apesar da definição das unidades litoestratigráficas ser coerente com

as unidades definidas em trabalhos posteriores, o seu posicionamento estratigráfico foi menos conseguido por Choffat, fruto do estado de desenvolvimento da bioestratigrafia na época. Palain (1976) estudou detalhadamente esta sequência, comparando-a com os depósitos correlativos da Bacia Lusitânica, e foi responsável pela definição mais difundida das unidades litoestratigráficas que a constituem. Segundo o autor podem encontrar-se, da base para o topo, as seguintes unidades (Figura 1.3 A):

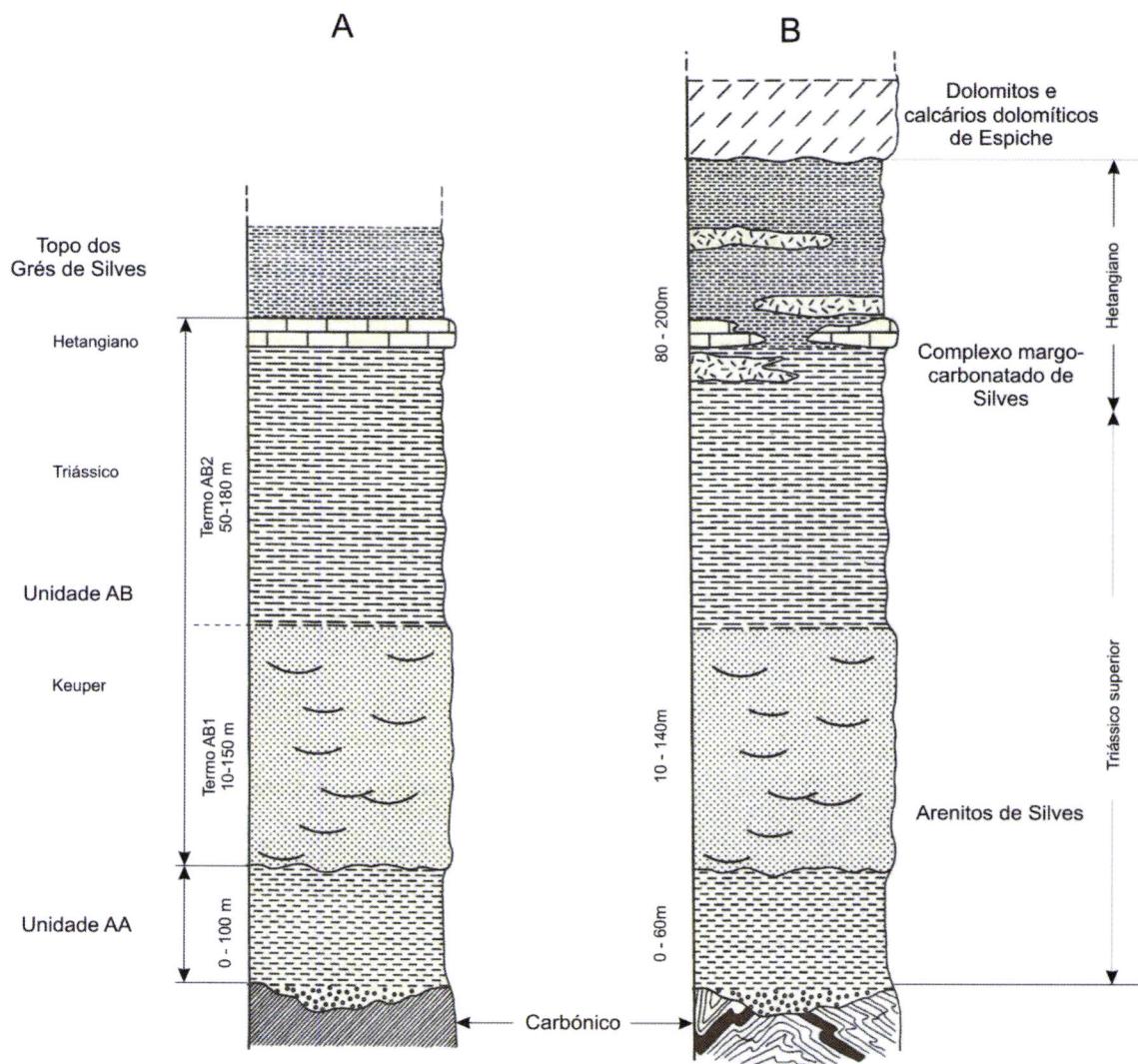


Figura 1.3 – Litoestratigrafia do Triássico da Bacia Algarvia. **A:** Palain (1976); **B:** Rocha (1976).

i) Unidade lenticular de base (AA) – aflorando essencialmente no centro do Algarve, esta unidade é constituída por sedimentos areníticos, por vezes conglomeráticos, e pelitos;

ii) Unidade AB, constituída pelo termo basal AB1, composto maioritariamente por arenitos; pelo termo intermédio AB2, dominado pela ocorrência de pelitos

avermelhados e esverdeados, mas contendo alguns níveis areníticos finos e dolomíticos; e pelo termo AB3, constituído por bancadas maciças de dolomitos.

iii) Unidade dos pelitos e margas bicolores.

Para Palain (1976), a base da megasequência é claramente do Triásico enquanto o topo do termo AB2 é já de idade hetangiana, sugerindo que o último termo possa já ser do Sinemuriano.

Rocha (1976) revê a estratigrafia desta megasequência (Figura 1.3 B) e adapta as designações, à luz dos conhecimentos desenvolvidos desde o trabalho de Choffat, e adopta uma nova divisão, que é a utilizada na Carta Geológica de Portugal 1/50000 (Rocha *et al.*, 1979):

i) Arenitos de Silves – englobam os termos AA e AB1 de Palain e foi-lhes atribuída a idade Triásico Superior;

ii) Complexo Margo-Carbonatado de Silves – no qual estão incluídos os restantes membros individualizados por Palain (1976); Rocha (1976) põe em evidência o carácter descontínuo do termo dolomítico (AB3) e atribui uma idade a este complexo semelhante à de Palain, com a base triásica superior, a base do termo AB3 hetangiana e o topo do complexo já de idade sinemuriana. Para E, este complexo inclui espessos depósitos evaporíticos (Manuppella *et al.*, 1987) que sofreram uma evolução halocinética polifásica, desde o Dogger até ao Quaternário (Terrinha *et al.*, 1990; Terrinha, 1998). Este complexo inclui, ainda, rochas vulcânicas básicas (Rocha *et al.*, 1979) como escoadas lávicas, tufo vulcânico, brechas explosivas e cineritos, de carácter toléítico (Martins, 1991), associadas às fases iniciais de *rifting*. A posição estratigráfica deste vulcanismo varia ao longo da bacia (Palain, 1979) mas localiza-se sempre próximo das rochas dolomíticas (Figura 1.4) tendo sido datadas de 170-180 Ma em doleritos da zona de Castro Marim (Portugal Ferreira & Macedo, 1976, *in:* Rocha, 1976). Esta datação coloca um problema ao posicionar o vulcanismo no intervalo Toarciano-Aaleniano, quando todos os critérios estratigráficos apontam para uma idade hetangiana. A amostra datada provém de uma sondagem e provavelmente corresponderá a uma rocha filoniana mais recente do que o Complexo Margo-Carbonatado de Silves.

Na versão de 1992 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500000 do Instituto Geológico e Mineiro são apresentadas novas divisões litoestratigráficas como se encontram representadas na Figura 1.5.

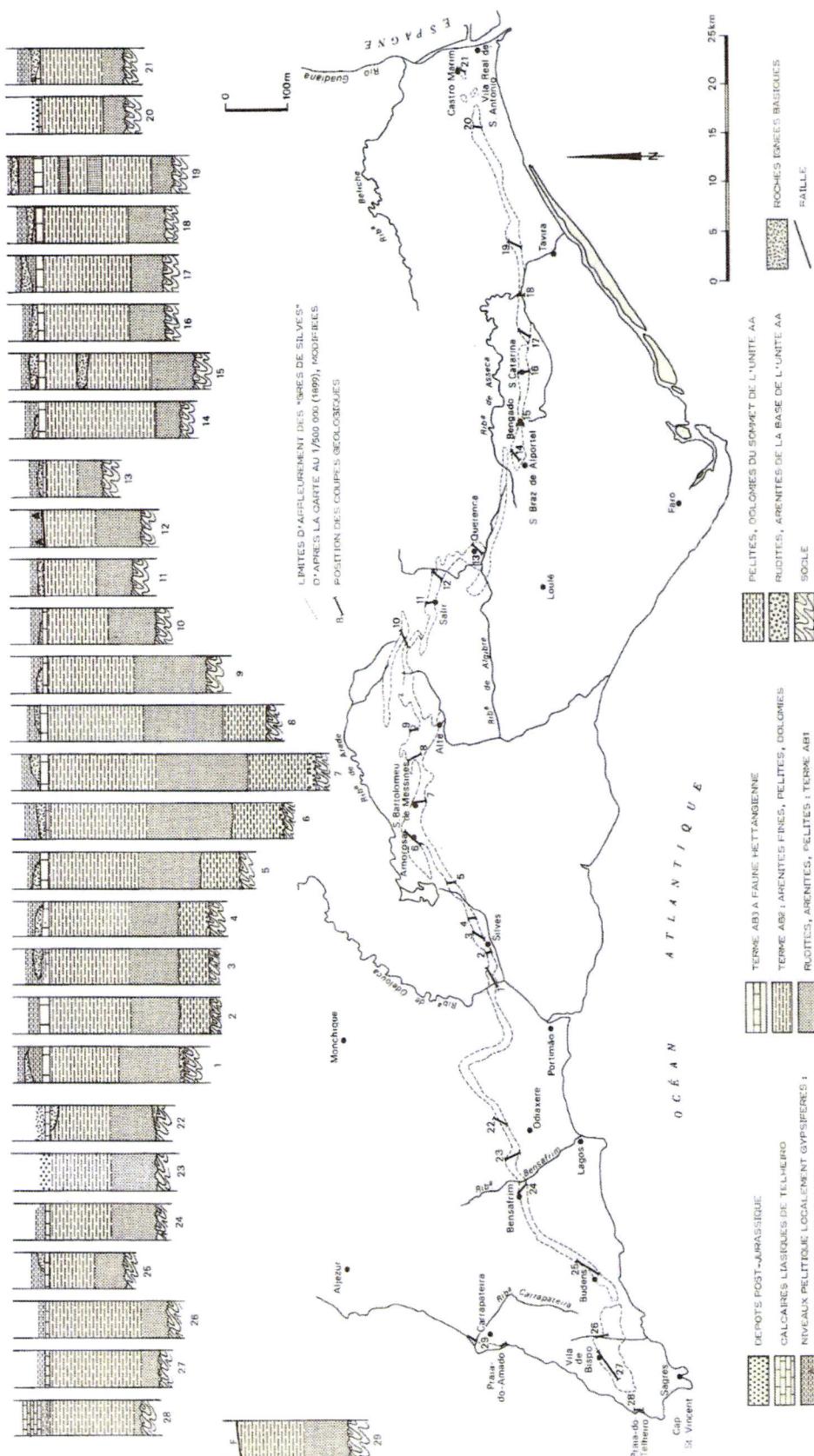


Figura 1.4 – Enquadramento estratigráfico do vulcanismo da Bacia Algarvia (Palain, 1976)

A principal diferença relativamente às unidades litoestratigráficas propostas por Rocha (1976) reside na separação do *Complexo margo-carbonatado de Silves*, numa unidade sem rochas vulcânicas e com evaporitos – *Pelitos com evaporitos e intercalações carbonatadas de Silves* – e noutra onde já se encontram rochas vulcânicas – *Complexo vulcano-sedimentar de Silves*.

CHOFFAT (1887)		PALAIN (1976, 1979)	ROCHA (1976) e ROCHA <i>et al.</i> (1983)	CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL 1:500.000, SGP (1992)	CRONOSTR.
GRÉS DE SILVES	Dolomias liásicas	Dolomias	Dolomitos e calcários dolomíticos de Espiche	Dolomitos e calcários dolomíticos de Picavessa e Dolomitos de Boavista	
		“Sommet des Grés de Silves (marnes bariolées)” (inclui rochas básicas)	Complexo margo-carbonatado de Silves	Complexo vulcano-sedimentar	Sinemuriano
		UNIDADE AB Margas com gesso e dolomias no topo “Couches de Pereiros” (grés, margas e dolomitos) Grés, por vezes com níveis margosos	Termo AB3 (inclui rochas básicas)	(inclui rochas básicas)	Hetangiano
		UNIDADE AA	Termo AB2 (inclui rochas básicas no topo)		JURÁSSICO
		Termo ABI	Arenitos de Silves (= “Grés de Silves”)	Grés de de Silves s.s. Argilas de S. Bartolomeu de Messines	TRIÁSICO SUPERIOR

Figura 1.5 – Quadro correlativo das unidades litoestratigráficas apresentadas por diversos autores para o Triásico e base do Jurássico (Azeredo *et al.*, 2003).

A distribuição vertical de fácies desta megasequência é expressão da evolução tectónica da área durante os estádios iniciais de *rifting*, com o aparecimento de bacias inicialmente colmatadas com sedimentos de proveniência continental que evoluem para sedimentos de origem marinha. Os Arenitos de Silves correspondem a depósitos aluvionares sedimentados em clima semi-árido (Palain, 1976, 1979), enquanto as litologias dolomíticas do topo do Complexo Margo-Carbonatado revelam características de meio de sedimentação marinho litoral (Rocha, 1976) a lagunar margino-litoral (Azeredo *et al.*, 2003) o que justifica o carácter descontínuo dos

afloramentos de dolomitos e a ocorrência de alguns minerais evaporíticos associados, como o gesso e a anidrite.

### **Sinemuriano**

O Sinemuriano é dolomítico em toda a bacia algarvia (Azeredo et al., 2003). No extremo ocidental da bacia a formação dos *Dolomitos e calcários dolomíticos de Espiche* (Rocha, 1976) foi datada do Sinemuriano pelo seu enquadramento geométrico, uma vez que a extensa dolomitização obliterou todas as características primárias dos sedimentos, nomeadamente o conteúdo fossilífero: esta formação encontra-se sobre o Hetangiano e por baixo dos sedimentos carixianos bem datados a partir do conteúdo em amonóides (Rocha, 1976; Rocha et. al., 1979).

É a partir deste período que as condições passam a francamente marinhas, com o desenvolvimento de uma plataforma carbonatada, como o demonstra, apesar do mau estado de conservação, o conteúdo fossilífero desta formação (Rocha, 1976).

Em termos de evolução paleogeográfica, os sedimentos do Sinemuriano são incluídos no mesmo ciclo dos sedimentos triásicos e hetangianos, marcando o estabelecimento de condições de sedimentação francamente marinhas (Rocha, 1976; Rocha et al., 1979; Azeredo et al., 2003) após os períodos de sedimentação continental do Triásico mais antigo e margino-litoral da transição Triásico-Hetangiano e do Hetangiano.

### **Carixiano**

A partir do Carixiano, a bacia algarvia inicia um processo de diferenciação em três sub-bacias, distintas nas fácies sedimentares presentes (Manuppella et al., 1987; Azeredo et al., 2003). Na sub-bacia ocidental (Figura 1.6) os sedimentos do Carixiano constituem uma série baticrescente (Azeredo et al., 2003), representativa de ambiente marinho aberto, cujas litofácies dominantes podem ser atribuídas a ambiente de talude.

Descrita em detalhe por Rocha (1976) foi-lhe atribuída a designação de *Calcários e calcários dolomíticos com nódulos de sílex* (Rocha, 1976; Rocha et al., 1979) sendo a sua datação realizada com base nas biozonas de amonóides. Esta formação ocorre em quatro locais na região de Sagres: o Cabo de S. Vicente; a Baía da Armação Nova; o Forte de Belixe (ou Plé); e a Praia do Belixe, encontrando-se no trabalho de Rocha (1976) colunas estratigráficas pormenorizadas para o afloramento

do Cabo de S. Vicente e para o afloramento do Forte do Belixe, reproduzidas neste trabalho na Figura 1.7.

A figura é uma síntese estratigráfica da Bacia do Algarve, dividida em duas sub-bacias: Ocidental ("ALTO FUNDO") e Oriental. Ela mostra a sequência de rochas ao longo do tempo, de cima para baixo:

- Sub-Bacia Ocidental ("ALTO FUNDO"):**
  - V.PD. BISPOI: Calcários e margas de Praia da Marinha, Calcários de Guilhem, Calc.e dol. de Almadena.
  - ALGOZ: Calcários e margas de Praia da Marinha, Calcários de Guilhem, Calc.e dol. de Almadena.
  - SAGRES, LAGOS, PORTIMÃO, S. MESSINES, ALBUFEIRA: Calcários e margas de Praia da Marinha, Calcários de Guilhem, Calc.e dol. de Almadena, Conglomerado de Odeáxere e Calc. de Vale de Lama.
  - ALTE-LOULE (PICAVESSA): Margo-calcarinhos de Telheiro.
  - TELHEIRO, S. BRAZ, ALP., GUILHIM, TAVIRA, V.R.ººº ANTONIO: Calcários de Tavira e Conglom. dc Alagoa, Calcários e margas de Malhão.
- Sub-Bacia Oriental:**
  - Margo-calcarinhos de Telheiro.
  - Calcários de Guilhem.
  - Calc. de Malhão.
  - Calcarinhos de Aljezur Nova e de Belixe.
  - Dolomitos e calcários dolomíticos de Picavessa.
  - Calc. dc Alte.
  - Dolomitos e calcários dolomíticos de Picavessa.
  - Complexo Vulcano - Sedimentar.
  - Pelitos com evaporitos e intercalações carbonatadas.
  - Argilas de S. Bartolomeu de Messines.
  - Arxinitos de Silves.
  - Grupo do Flysch do Baixo-Alentejo (CARBONÍFICO).
- Horizontes e Formações:**
  - L. I. S. I. C. O.: Calcarinhos de Aljezur Nova e de Belixe.
  - CARIXIANO: Calcários e margas de Praia da Marinha.
  - MEZANINHO: Calcários e margas de Praia da Marinha.
  - TRÍASICO: Argilas de S. Bartolomeu de Messines.
  - VALDECO: Arxinitos de Silves.

Figura 1.6 – Síntese da litoestratigrafia da Bacia do Algarve, do Triásico ao Jurássico Médio, segundo Azeredo *et al.* (2003).

Trata-se de uma formação com cerca de 65 metros de espessura onde alternam camadas decimétricas de dolomitos, calcários dolomíticos e calcários com camadas centimétricas de cherte. Para além dos leitos de cherte, também se encontram abundantes nódulos e diques de cherte nos calcários. O grau de dolomitização é variável nos diversos afloramentos (Ribeiro *et al.*, 2004<sup>a</sup>; Ribeiro *et al.* 2004<sup>b</sup>) encontrando-se a formação menos dolomitizada no afloramento do Cabo de S. Vicente e mais dolomitizada no afloramento da Praia do Belixe.

Segundo Rocha (1976) a base desta formação apresenta uma associação paleontológica que permitiu datá-la do Carixiano inferior da biozona *Jamesoni*. As camadas seguintes (perfazendo cerca de 50 metros) apresentam já uma associação paleontológica característica da biozona de *Ibex*. A biozona de *Davoei* está ausente do topo da formação.

10

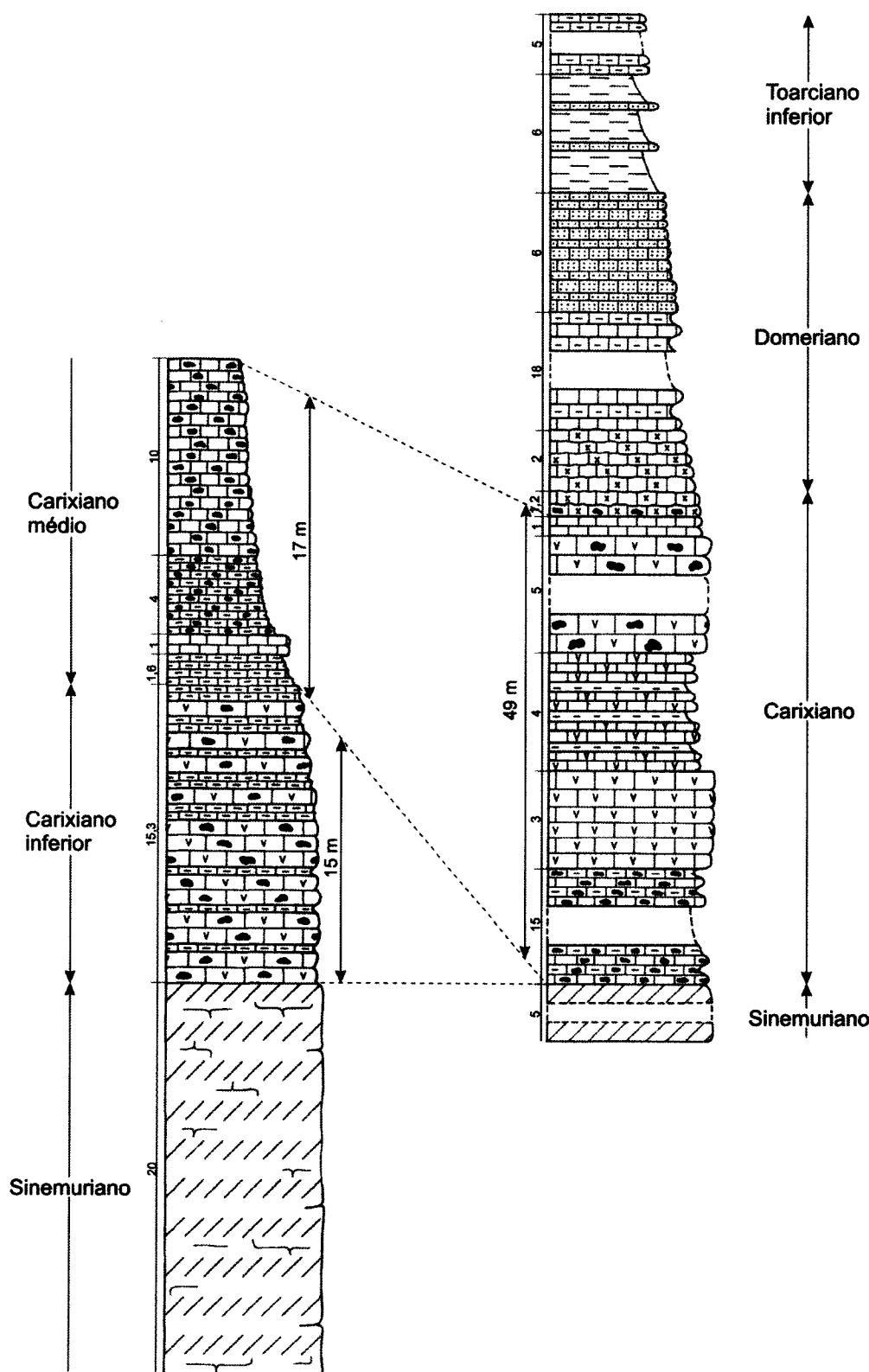


Figura 1.7 – Colunas estratigráficas do Carixiano da zona de Sagres (Adaptado de Rocha, 1976). Espessura das unidades em metros.

### **Domeriano**

O Domeriano encontra-se representado pelos “Calcários cristalinos com *Protogrammoceras*, *Fuciniceras* e *Argutarpites* de Belixe”. Trata-se de uma formação constituída por calcários cristalinos, bem estratificados, em camadas de 0.2 a 0.3 metros (Rocha, 1976; 1979), que assenta em discordância sobre o Carixiano (Terrinha *et al.*, 2002).

O conteúdo paleontológico da base desta formação é característico da biozona *Stokesi* (Rocha, 1976), o que permite atribuir-lhe a idade de Domeriano inferior. Segundo o mesmo autor, o Domeriano médio e superior está representado, apenas, por um molde externo de *Argutarpites sp.* no corte do Forte do Belixe.

Segundo Rocha (1976) o período que medeia entre o Carixiano médio e o Domeriano inferior é marcado por uma transgressão de origem eustática, que permite a comunicação entre as bacias atlânticas (v.g. Bacia Lusitânica) e as bacias tetisianas (v.g. Bacia do Algarve) com a consequente mistura de faunas de organismos marinhos provenientes das duas zonas biogeográficas (Rocha, 1976; Rocha, 1979). A aparente contradição entre a curva eustática de Haq *et al.* (1987), que apresenta para este período uma diminuição do nível do mar, com os condicionalismos paleobiogeográficos impostos pelo conteúdo fossilífero do Domeriano, levou Terrinha *et al.* (2002), com base em dados detalhados da estrutura da bacia algarvia, a propor uma origem tectónica para este evento transgressivo.

### **Toarciano**

Os “Calcários margosos e margas com *Dactylioceras semicelatum* e *Harpoceratídeos* de Armação Nova” (Rocha, 1976; Rocha *et al.*, 1979) correspondem a uma formação de calcários margosos e margas de cor amarela que, na Praia do Belixe, contacta com o Domeriano por uma superfície de ravinamento, que chega a atingir os sedimentos do Carixiano.

A fauna de amonites pertence à biozona de *Semicelatum*, do Toarciano inferior (Figura 1.8). Nas últimas camadas desta formação foram identificados fragmentos de *Harpoceratídeos* que pertencem à biozona de *Serpentinus*, também do Toarciano inferior (Rocha, 1976).

Esta formação corresponde ao Liásico mais moderno que se conhece nesta zona da bacia (Rocha, 1976), estando ausente todo o Toarciano médio e superior. No

entanto, a microfauna dos níveis basais desta formação é, ainda, de idade Domeriana (Rocha et al., 1979).

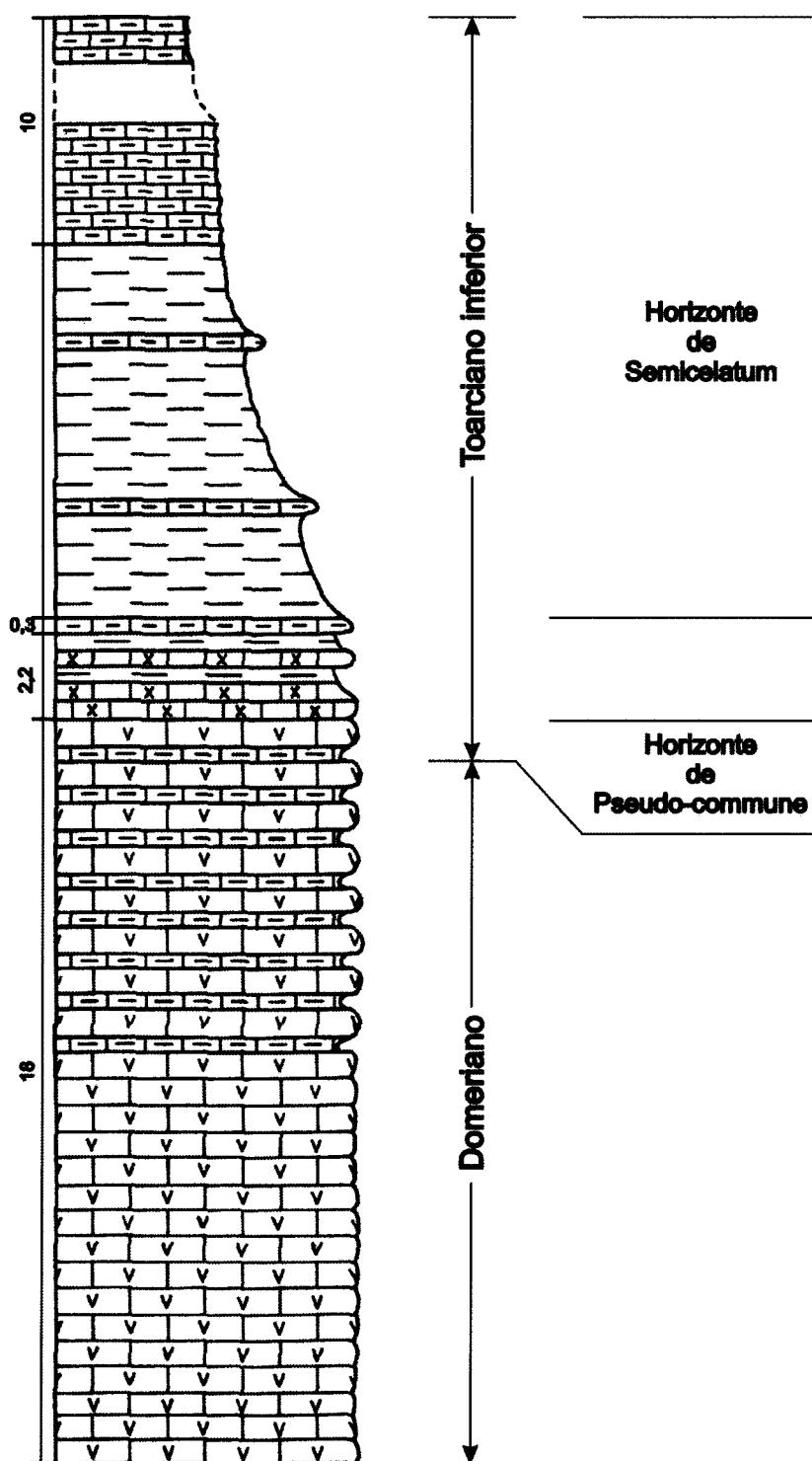


Figura 1.8 – Coluna estratigráfica do afloramento da Baía de Armação Nova, onde o Toarciano se encontra melhor representado. (Adaptado de Rocha, 1976)

### **JURÁSSICO MÉDIO**

A passagem do Jurássico inferior para o Jurássico médio é marcada por uma fase de erosão e exposição sub-aérea, generalizada a toda a Bacia Algarvia, da qual resultou o desenvolvimento de superfícies de descontinuidade a partir das quais se inicia um novo ciclo transgressivo (Azeredo *et al.*, 2003). A ausência de sedimentos do topo do Jurássico inferior e da base do Jurássico médio em toda a bacia é devida a este evento erosivo.

O Jurássico médio é, na sua totalidade, uma série com tendência baticrescente, em que os sedimentos mais antigos correspondem a fácies carbonatadas de ambiente litoral, com o desenvolvimento de recifes na zona de Sagres, datados do Aaleniano superior – Bajociano inferior (Rocha, 1976). Estes sedimentos são gradualmente recobertos por carbonatos de fácies margo-carbonatadas de ambiente hemiplágico, até o Caloviano superior – na zona de Sagres – e ao Caloviano médio – em todo o resto da bacia.

No final do Caloviano existe uma tendência regressiva generalizada da qual resulta uma superfície de discordância erosiva, por vezes marcada por ferruginização, que faz a separação entre o Jurássico médio e o Jurássico superior. Este evento é generalizado à maior parte das bacias atlânticas e tetisianas, sendo designado por “crise Caloviana” (Rocha, 1976; Rocha *et al.*, 1979). Na Zona de Sagres, sobre esta discordância encontra-se um nível de condensação com fósseis fosfatados e reelaborados, muito rico em amonóides com idades que vão do Caloviano superior ao Oxfordiano médio (Biozona de *Plicatilis*). Este conjunto de observações é coerente com a existência de uma coluna de água permanente durante o desenvolvimento da discordância do Caloviano superior, sem exposição sub-aérea, ao contrário do que se observa no resto da Bacia Algarvia.

Até ao Caloviano, altura em que se assiste a uma uniformização das fácies em toda a Bacia Algarvia, verifica-se a existência de uma diferenciação dos ambientes de sedimentação, encontrando-se litologias carbonatadas de fácies pelágica transrecifal, aberto a S e SW (Azeredo *et al.*, 2003) (*Margas e calcários com Zoophycos da praia da Mreta* – Rocha, 1976) e litologias carbonatadas de fácies lagunar anterrecifal (*Calcários oolíticos, calcários corálicos, calcários pisolíticos, calcários calciclásticos, calcários dolomíticos e dolomitos de Almádena* – Rocha, 1976).

Na zona de Sagres a sedimentação inicia-se pelo desenvolvimento de fácies recifais, com os bioermes e biostromas de coraliários da Praia da Mreta (Figura 1.9), que são claramente posteriores ao Toarciano. Como estes corpos recifais se

encontram carsificados e o carso se encontra preenchido pelos sedimentos do Bajociano superior e do Batoniano inferior, foi-lhes atribuída uma idade Aaleniano (provável) – Bajociano inferior (Rocha, 1976) a Bajociano médio (Manuppella, 1988). Do Bajociano superior até ao Caloviano superior a sedimentação apresenta um carácter hemipelágico.

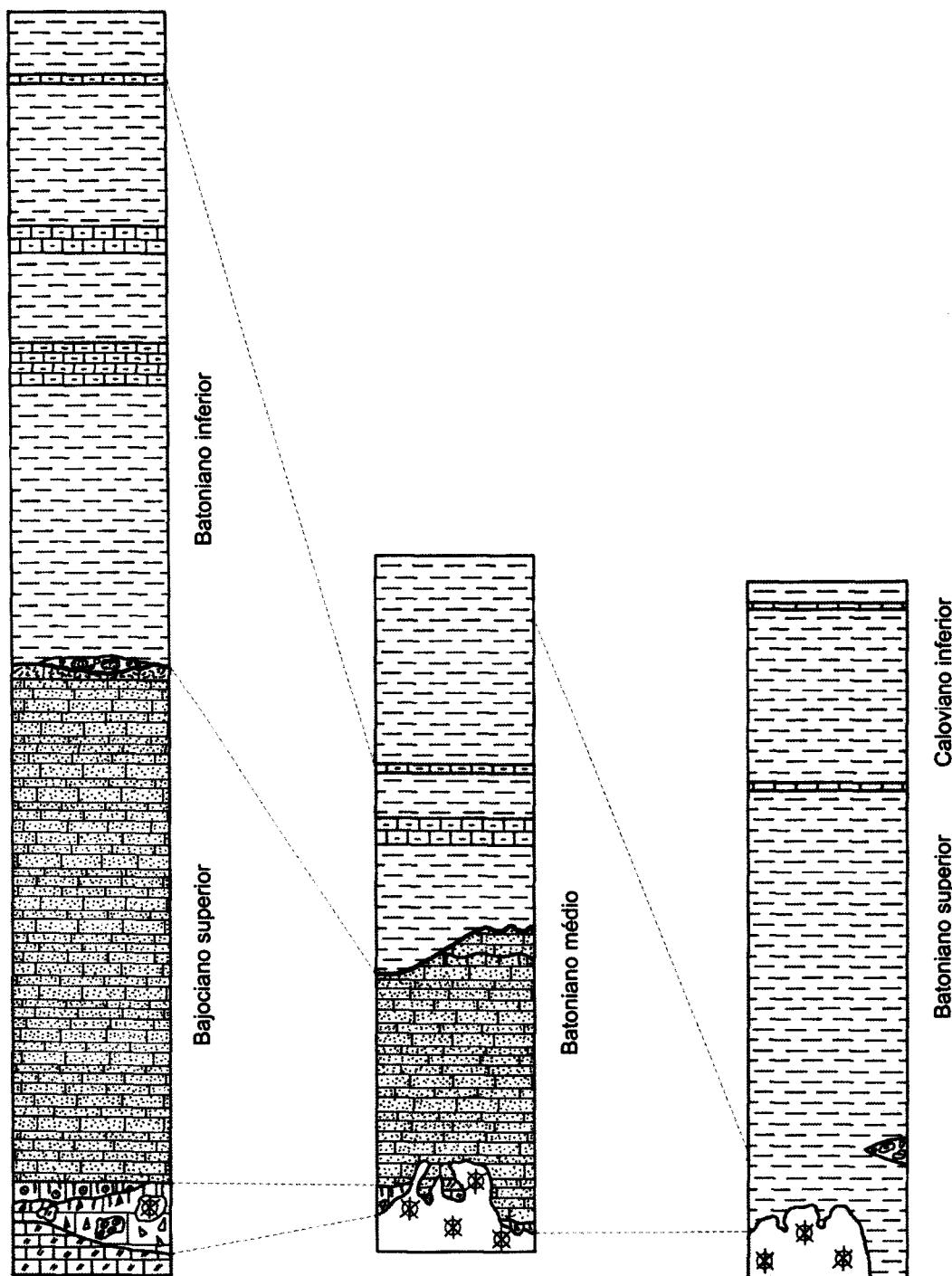


Figura 1.9 - Coluna estratigráfica Jurássico médio do afloramento da Praia da Mreta, (adaptado de Rocha, 1976).

No Caloviano a sedimentação é margo-carbonatada e são frequentes as ocorrências de fósseis piritizados nos níveis margosos do Caloviano inferior. Segundo Rocha (1976) os exemplares de amonóides encontrados correspondem, quase exclusivamente, a forma anãs ou a juvenis, o que levou o autor a propor que os sedimentos se teriam depositado num ambiente com pouco oxigénio disponível, numa reentrância costeira, sem circulação de águas de fundo, ou em áreas de grande produtividade orgânica, associado a um intenso *upwelling* (Rocha et al., 1979).

### **JURÁSSICO SUPERIOR**

Após a regressão no final do Jurássico médio, a sedimentação na Bacia Algarvia retoma o seu carácter marinho pelágico, com fauna de amonites durante o Oxfordiano médio. Este carácter fundamentalmente marinho vai manter-se até aos sedimentos Jurássicos mais recentes, que se depositam no Portlandiano.

Na sequência da diferenciação da bacia, ocorrida durante o Lias, no Jurássico superior as fácies são distintas ao longo da Bacia Algarvia. Na área estudada as formações desta idade são constituídas essencialmente por calcários, calcários margosos, dolomitos e algumas intercalações margosas não se tendo registado a ocorrência de sedimentos detriticos não carbonatados. A organização das unidades identificadas, da base para o topo, pode ser sintetizada da seguinte forma (Rocha et al., 1979)

- Calcário margoso compacto, de cor acastanhada, com nódulos fosfatados ou ferruginosos e abundante fauna de amonóides, podendo apresentar passagens conglomeráticas. O Caloviano é ravinado por esta unidade a qual foi datada do Oxfordiano médio (Zona de Plicatilis). A espessura não ultrapassa 1,5 metros.

- Calcários compactos esbranquiçados, oolíticos, crinóideos, em bancos espessos, datados do Oxfordiano médio a Kimeridgiano. A espessura é igual ou superior a 30 metros.

- Calcários margosos e margas com níveis de “*calhaus negros*” e conglomerados poligénicos, por vezes grosseiros, datados do Kimeridgiano. A espessura varia entre 1,5 e mais de 23 metros.

- Calcários e calcários margosos com níveis de “*calhaus negros*” e raras intercalações margosas, datados do Kimeridgiano. A espessura é superior a 60 metros.

- Dolomitos maciços, cristalinos, amarelos a avermelhados, por vezes com passagens de calcário e calcário dolomítico, datados do Kimeridgiano – Portlandiano. A espessura varia entre 20 e 50 metros.

- Calcários e calcários margosos datados do Portlandiano B. A espessura é superior a 25 metros.

### **Cretácico**

O Cretácico da Bacia Algarvia, é constituído por calcários e margas marinhos de pouca profundidade a supralitorais alternantes com fácies detriticas, indicadoras de regressões Marinhais. Os sedimentos mais antigos foram datados do Barriásiano e os mais recentes foram datados do Albiano por Rey (1983) e do Cenomaniano por Correia (1989). Apesar do desacordo entre os dois autores quanto à idade dos sedimentos cretácicos mais modernos, é consensual que a maior parte da sedimentação cretácica na Bacia Algarvia terá ocorrido entre o Barriásiano e o Albiano.

As fácies que constituem o Cretácico variam entre mais marinhais no sector E da bacia a mais litorais e continentais no sector W.

Na zona em estudo os sedimentos do Cretácico afloram apenas na Praia do Zavial, onde contactam por falha com os sedimentos do Jurássico superior. O registo sedimentar deste período inicia-se por calcários e margas com calhaus negros de fácie Purbeck (Rocha et al., 1979) a que se seguem dolomitos, calcários, margas e calcários gresosos, finalizando com uma alternância de calcários margosos e dolomitos. A espessura é superior a 60 metros.

### **Miocénico**

No sector em estudo, os sedimentos do Miocénico depositaram-se em ambiente marinho, são constituídos por grés calcários de granulometria variável, por vezes muito fossilíferos e frequentemente concretionados. A espessura dos sedimentos miocénicos varia entre 10 metros e 20 metros.

### **Plio-Quaternário**

O Pliocénico é maioritariamente constituído por formações de origem continental, apesar de terem sido caracterizados alguns níveis marinhos. Os depósitos

continentais são compostos por grés mais ou menos grosseiros, por vezes argilosos ou muito argilosos, areias e argilas (Rocha *et al.*, 1979). Por vezes os níveis gresosos contêm seixos rolados a bem rolados de quartzo e quartzito, provenientes das formações carbónicas. Em quase todos os afloramentos do Pliocénico são encontrados pisólitos ferruginosos. O nível marinho, identificado na área em estudo, é uma cascalheira com seixos bem rolados.

O Quaternário inclui dunas consolidadas, depósitos de antigas praias, terraços e tufos calcários. Os depósitos de antigas praias são constituídos por argilas, níveis de seixos, areias argilosas a muito argilosas, areias grosseiras com seixos bem rolados e cascalheiras. As dunas consolidadas são geralmente formadas por areia fina, por vezes com concreções calcárias.

No total os sedimentos Plio-Quaternários apresentam uma espessura entre 10 metros e 20 metros.

Os sedimentos actuais englobam areias e cascalheiras de praia, aluviões associados aos cursos de água actuais e areias de dunas.

### **1.1.2 ESTRUTURA DA BACIA ALGARVIA E EVOLUÇÃO TECTÓNICA**

A Bacia Algarvia é limitada a norte pelas formações carbónicas da Zona Sul-Portuguesa, correspondentes ao soco soerguido da bacia, e pelo Banco de Guadalquivir, a sul, estrutura morfológica que durante o Mesozóico constituiu um *horst* de soco (Terrinha, 1998; Zitellini *et al.*, 2004).

As primeiras caracterizações estruturais da Bacia Algarvia apresentam-na como correspondendo a um monocinal a inclinar para sul, com algumas flexuras de direcção E-W, recortado por algumas falhas e com dobras secundárias amplas (Rocha *et al.*, 1979; Ribeiro *et al.*, 1979). Algumas destas estruturas formaram-se durante a sedimentação, como é o caso da flexura de Querença-Algoz-Portimão-Sagres, condicionando a distribuição de fácies na bacia (Rocha *et al.*, 1979). Esta flexura separa um domínio setentrional onde afloram fácies de plataforma, sub-recifais do Jurássico inferior e médio de um domínio meridional onde aflora o Jurássico superior, Cretácico e Terciário (Figura 1.10).

Segundo Ribeiro *et al.* (1979) esta flexura terá estado activa durante o Jurássico médio e o Jurássico superior. Próximo da zona de Sagres a flexura muda a sua orientação de E-W (característica do resto da bacia) para uma direcção NE-SW, encontrando-se recortada por vários acidentes frágeis de direcções N-S a NE-SW (Rocha *et al.*, 1979). Esta orientação da flexura na zona de Sagres é mais próxima da

orientação da flexura da Carrapateira (NNE-SSW) ao longo da qual se encontram testemunhos de actividade vulcânica básica do Kimeridgiano (Ribeiro et al., 1979). A relação geométrica entre as flexuras de Sagres e da Carrapateira, levou Rocha et al. (1979) a associar a sua génesis à actividade de uma junção tripla, mesozóica, localizada a SW do Cabo de S. Vicente, responsável pelas duas direcção de tracção horizontais que teriam estado na base da formação das duas flexuras e das fracturas desenvolvidas neste sector da bacia.

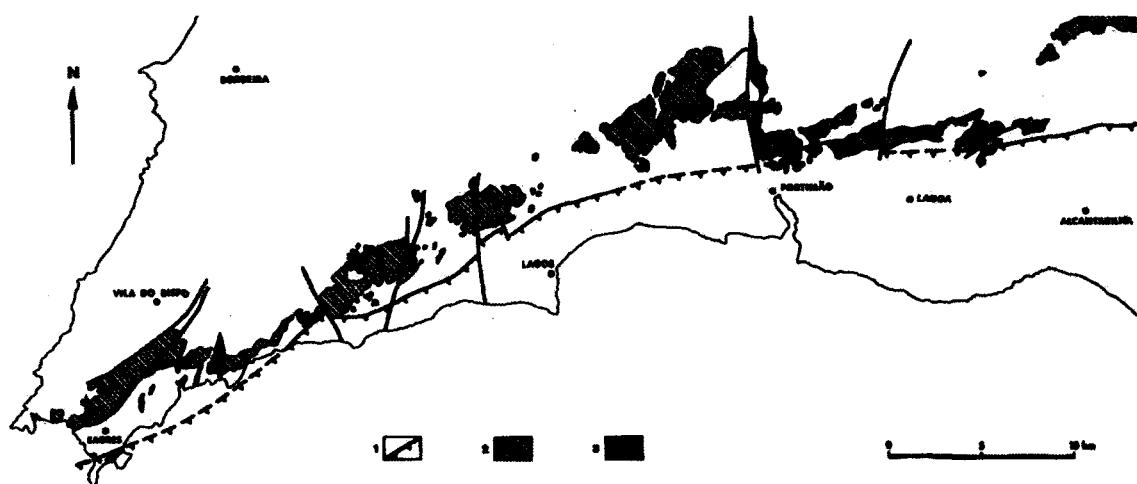
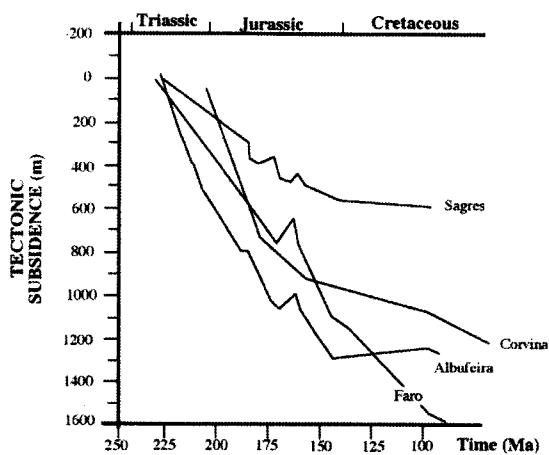


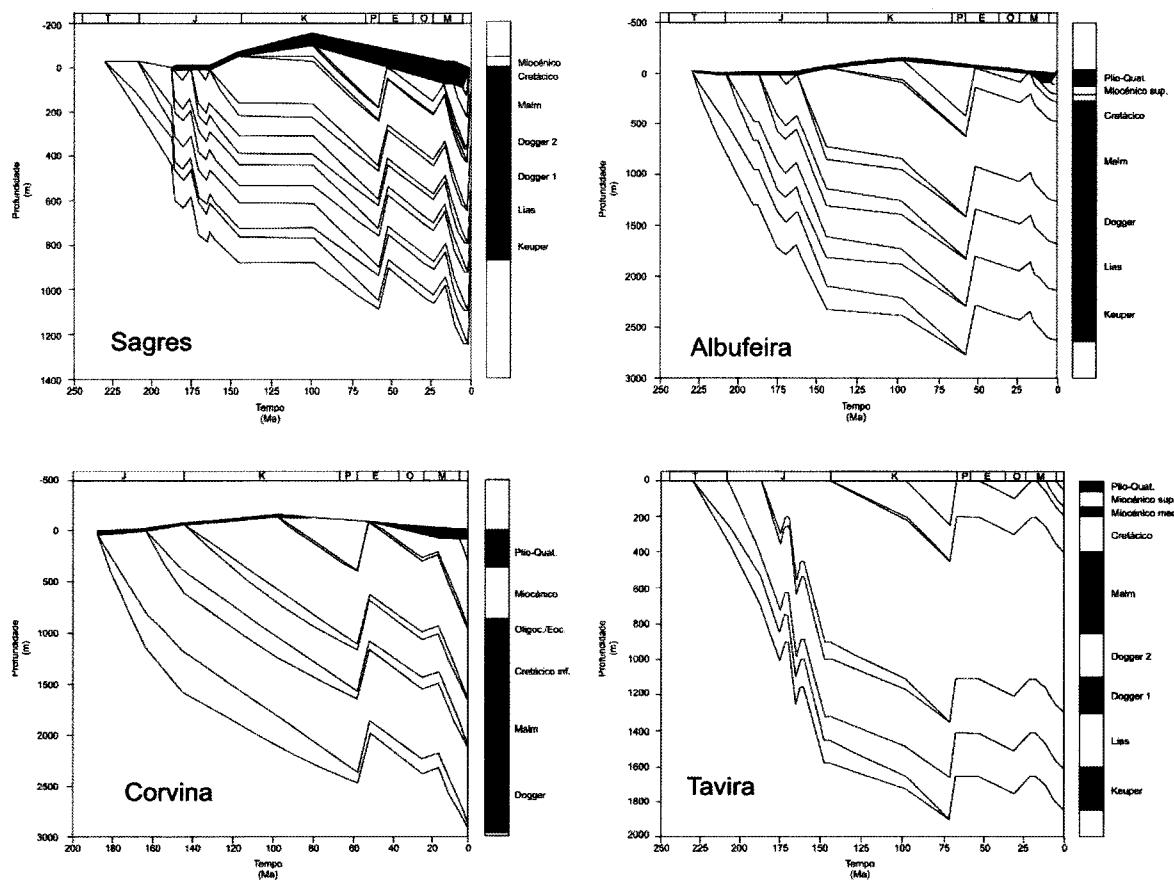
Figura 1.10 – Mapa da flexura Querença-Algoz-Portimão-Sagres com divisão das fácieis. (Rocha, 1976)

Durante o Mesozóico, a Bacia Algarvia evoluiu como uma bacia de tipo *rift* (Terrinha, 1998), formada num regime tectónico transtensivo resultante da deriva diferencial das placas euroasiática e africana relativamente à placa norte americana (Dewey et al., 1989; Srivastava et al., 1990). Segundo Terrinha (1998) e Lopes (2002) o estiramento da crosta resultante deste regime transtensivo é acomodado pela reactivação das estruturas frágeis pré-existentes no soco paleozóico da bacia - Zona Sul-Portuguesa - formadas nos estádios finais da orogenia Varisca, caracterizadas por Arthaud & Matte (1977) e reinterpretados por Ribeiro (2003).

Este regime, activo desde o Triásico médio e superior ao final do Cretácico inferior dá origem a uma bacia cujas principais estruturas extensivas têm direcções NE-SW a E-W, com uma taxa de subsidência razoavelmente constante (Figura 1.11) e que aprofunda, gradualmente para leste, onde se atingem as maiores espessuras da coluna sedimentar (Figura 1.12), que chega a atingir os 4000 metros de sedimentos mesozóicos (Lopes, 2002). O aprofundamento para E é descontínuo, acomodado por falhas transversais às E-W, na maioria das vezes de orientação N-S, mas por vezes NW-SE.



**Figura 1.11 – Curvas de subsidência para várias zonas da Bacia Algarvia e para a sondagem off-shore Corvina (retirado de Terrinha, 1998).**



**Figura 1.12 – Curvas de afundimento para a Bacia Algarvia (retirado de Terrinha, 1998).**

Apesar das principais estruturas responsáveis pela estruturação da bacia terem uma direcção próxima de NE-SW a E-W, Terrinha (1998) mostra que a estrutura da Bacia Algarvia é complexa. As estruturas extensivas variam de orientação entre o extremo oriental da bacia (condicionadas pelo cisalhamento esquerdo associado à

fronteira de placas entre a Eurásia e a África) e o extremo ocidental (onde para além do efeito associado à fronteira de placas referida também se verifica a interferência da distensão associada à abertura do Atlântico Norte).

Estas estruturas associadas à distensão da bacia são invertidas em períodos de curta duração, intercalados na fase distensiva (Terrinha et al., 2002; Lopes, 2002). A partir do Cenomaniano, inicia-se a inversão final polifásica da bacia de *rifting*, que se prolonga até ao Miocénico.

O resultado desta história complexa, encontra-se detalhadamente descrito em Terrinha (1998) que apresenta um mapa das principais estruturas da Bacia do Algarve, neste trabalho reproduzido na Figura 1.13.

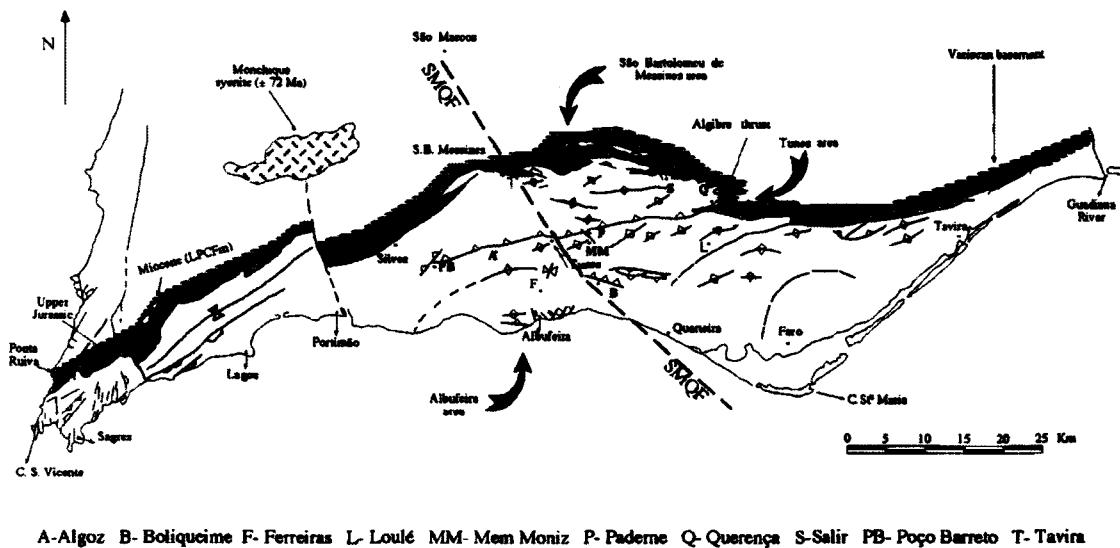


Figura 1.13 – Mapa síntese das principais estruturas da Bacia Algarvia segundo Terrinha (1998).

### Extensão Mesozóica

Durante o Mesozóico a direcção de distensão predominante na Bacia Algarvia é NW-SE. A cartografia estrutural de campo de detalhe das estruturas, associada à qualidade dos dados estratigráficos referentes às formações afectadas, permitiu a Terrinha (1998) demonstrar que a distensão na bacia não ocorreu de uma forma contínua durante o mesozóico, existindo períodos durante os quais a distensão foi mais intensa, nomeadamente no Hetangiano, no Bajociano, no Caloviano e no Kimeridgiano-Portlandiano, ao contrário do que é revelado pelas curvas de subsidência baseadas apenas nos registos litoestratigráficos de sondagens da área imersa.

As falhas normais que acomodaram a distensão a que a bacia é sujeita resultam da reactivação de acidentes do soco e apresentam uma grande dispersão e podem ser divididas em três grupos.

A direcção das principais falhas normais varia entre NE-SW e E-W (direcções sub-paralelas à dos desligamentos esquerdos que afectam os metasedimentos da Zona Sul-Portuguesa nos estádios finais da orogenia varisca). Este conjunto de falhas acomoda a maior parte do estiramento mesozóico e é o principal responsável pela estruturação da bacia.

Um segundo conjunto de falhas, de direcção N-S a NW-SE (provavelmente resultantes da reactivação dos desligamentos direitos do soco da bacia) funcionam como falhas de transferência durante a distensão mesozóica (Lopes, 2002). Como a cinemática deste conjunto de falhas é do tipo deslizamento oblíquo, o seu papel não se deve ter restringido ao de falhas de transferência, acomodando também alguma da distensão a que a bacia foi sujeita (Terrinha, 1998).

O terceiro conjunto de acidentes correspondem a falhas normais ou a falhas normais com componente de desligamento esquerdo, sintéticas com a zona de cisalhamento que marca a fronteira de placas entre a África e a Ibéria, e têm direcções variando entre E-W e WNW-ESE. Particularmente importantes no sector central da bacia (Terrinha 1998) e no sector ocidental durante o Lias (Terrinha *et al.*, 2002) estes acidentes são sub-paralelos às falhas que limitam o extremo ocidental do Banco de Guadalquivir (Terrinha, 1998). Recentemente, alguns destes acidentes, com cerca de 200 km de extensão foram cartografados no off-shore algarvio (Terrinha, *com. pess.*). A interpretação dinâmica deste conjunto ainda não está esclarecida e, segundo Terrinha (1998) poderão resultar de estádios intermédios entre a distensão que afectou a bacia durante o Triásico, com orientação NE-SW, e a distensão durante o Jurássico/Cretácico, de direcção NE-SW, ou corresponder a acidentes sintéticos da zona de cisalhamento transtensiva que correspondia à fronteira de placas entre a Ibéria e a África (Figura 1.14).

Ainda segundo o mesmo autor, com o evoluir da deformação, as falhas de direcção NE-SW sofrem uma rotação anti-horária ao se aproximarem da crista do Guadalquivir, onde a componente de cisalhamento horizontal é mais intensa (Figura 1.14). Durante este processo o vector de deslizamento, inicialmente normal puro, muda gradualmente para oblíquo, com uma componente de deslizamento horizontal direita.

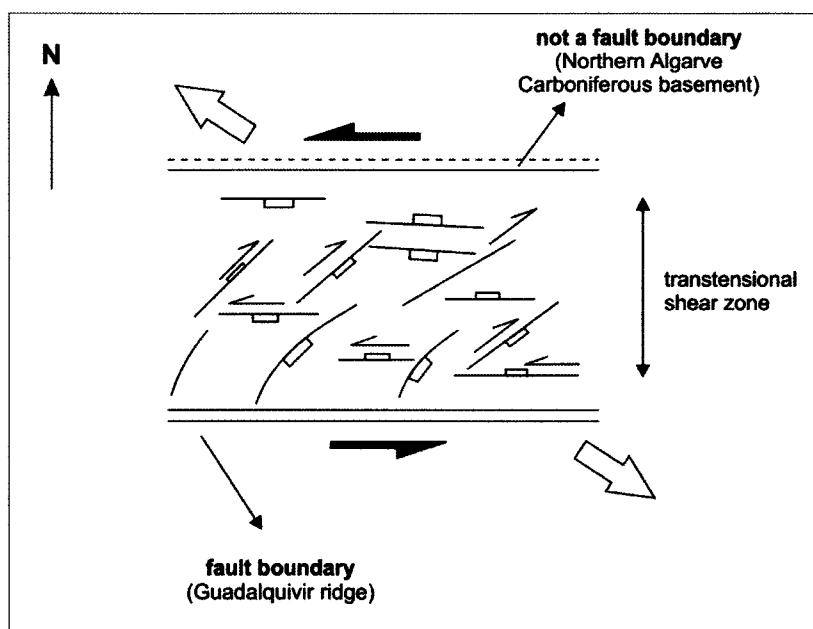


Figura 1.14 – Enquadramento tectónico da Bacia Algarvia. (Retirado de Terrinha, 1998).

No sector ocidental da Bacia Algarvia, os efeitos da interferência da actividade das duas zonas de fronteira de placas – cisalhamento transtensivo a sul, entre as placas Africana e a Euroasiática e *rifting* intracontinental a leste, entre as placas Euroasiática e Americana – induzem um aumento da importância na acomodação da distensão ao longo das falhas de direcção N-S a NNE-SSW, o que justifica a maior abundância destas falhas neste sector da bacia (Figura 1.15).

Antes da principal etapa de inversão da Bacia Algarvia, vários episódios de inversão (de curta duração), visíveis à escala do afloramento e à escala cartográfica, afectam a bacia originando a reactivação inversa de falhas normais sin-sedimentares, pequenos dobramentos e descontinuidades. Segundo Terrinha (1998), para além de episódios cujo posicionamento cronológico não se encontra definido devido à ausência de marcadores estratigráficos fidedignos, ocorreram inversões episódicas no final do Carixiano (Figura 1.16), na transição final do Caloviano – base do Oxfordiano (Figura 1.17) e Titoniano – Berriásiano (Figura 1.18) (Terrinha, 1998; Terrinha *et al.*, 2002).

Estes episódios foram datados com a precisão da escala estratigráfica baseada nas associações de amonóides e tiveram durações entre 1 e 5 milhões de anos. Durante estes episódios de inversão, verificou-se a existência de um soerguimento da bacia com diminuição da lâmina de água, especialmente no sector ocidental, e condicionamento das migrações das faunas de amonóides boreais, provenientes do Atlântico, e das faunas de amonóides tetisianas.

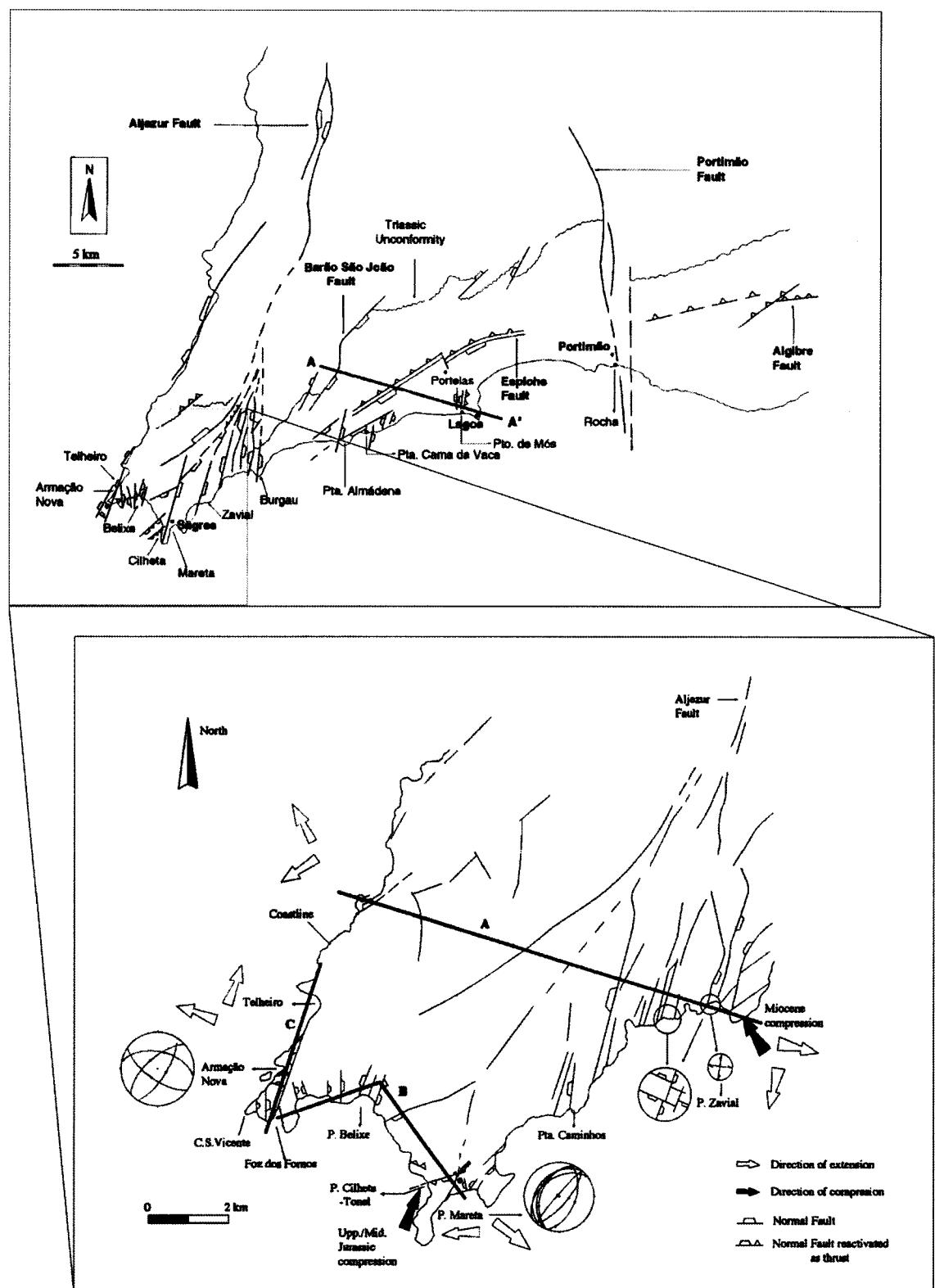


Figura 1.15 – Estruturas do sector ocidental da Bacia Algarvia. (Adaptado de Terrinha, 1998)

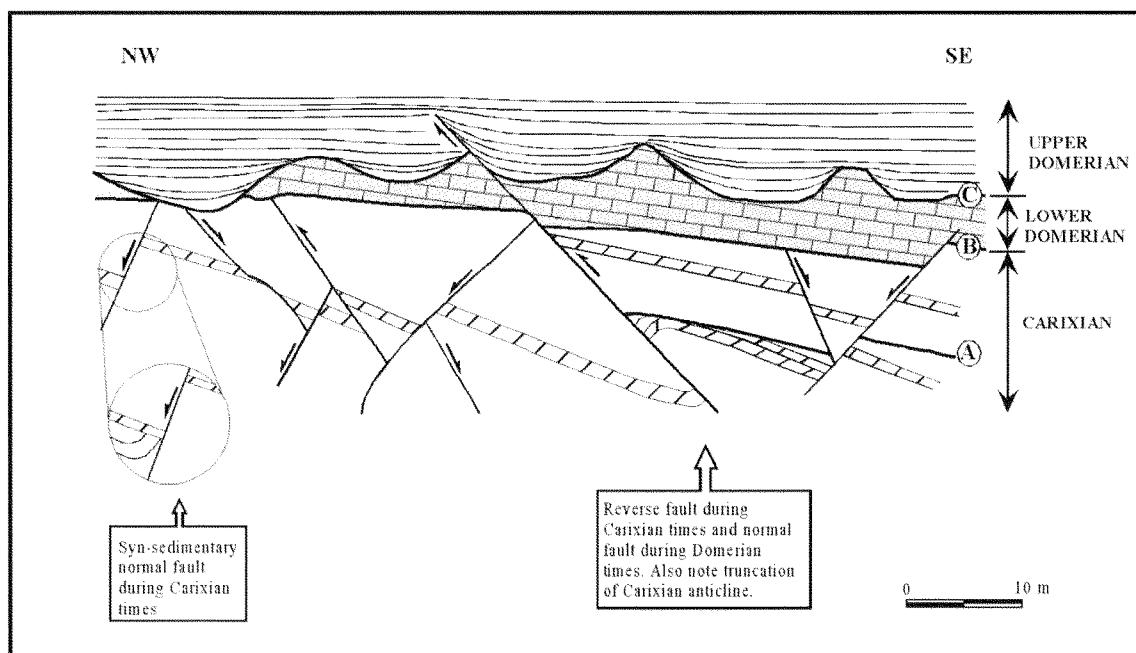


Figura 1.16 – Estruturas resultantes de um episódio de inversão da Bacia Algarvia no final do Carixiano (Retirado de Terrinha *et al.*, 2002).

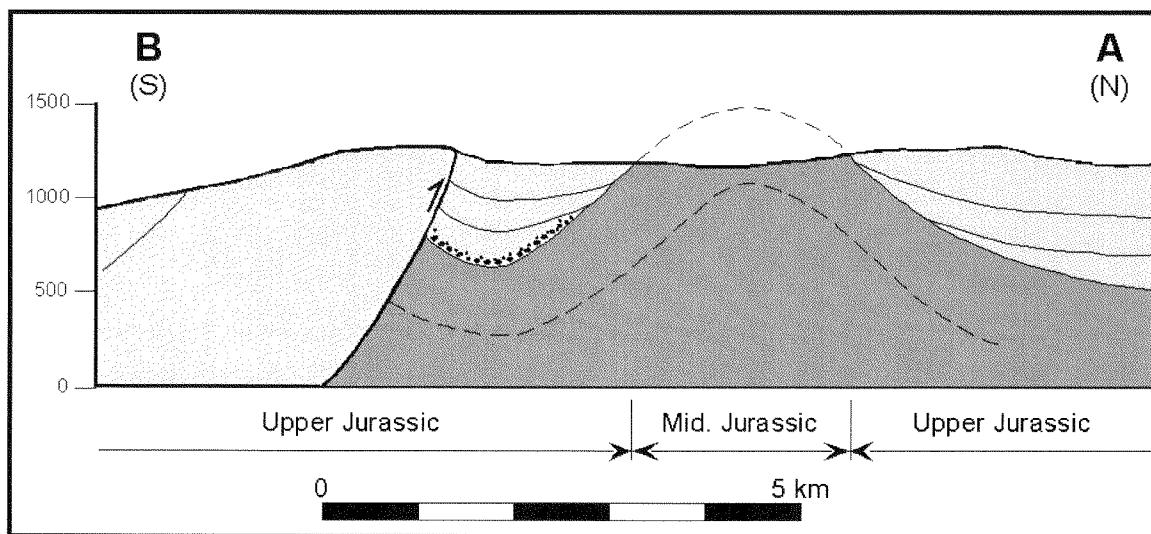


Figura 1.17 - Estruturas resultantes de um episódio de inversão da Bacia Algarvia no final do Caloviano – base do Oxfordiano (Retirado de Terrinha *et al.*, 2002).

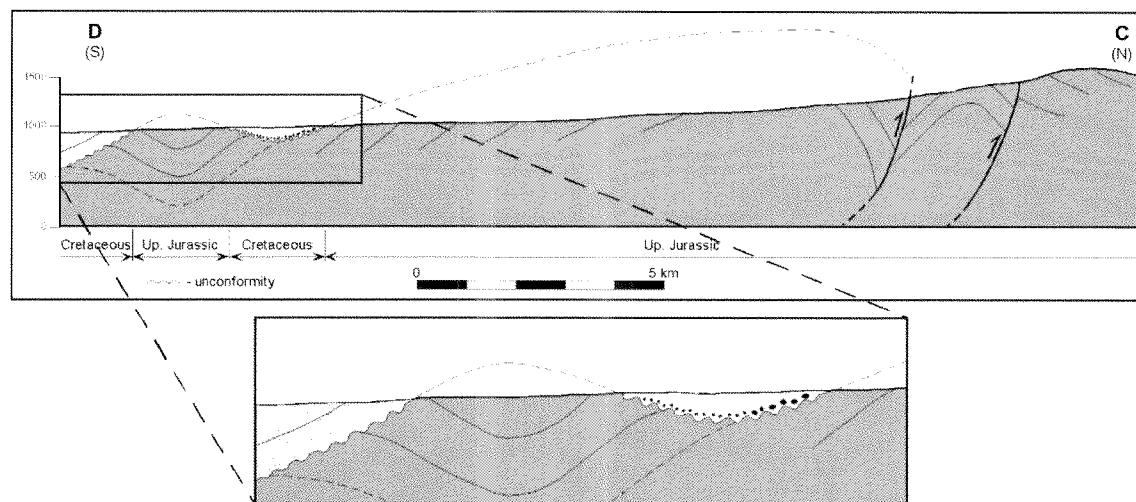


Figura 1.18 - Estruturas resultantes de um episódio de inversão da Bacia Algarvia no Titoniano - Berriasiano (Retirado de Terrinha *et al.*, 2002).

### Inversão da bacia mesozóica

A distensão na Bacia Algarvia prolonga-se por quase todo o Mesozóico, ocorrendo o principal evento de inversão da bacia após o Cenomaniano e antes do Burdigaliano (Terrinha, 1998); um segundo evento, menos importante, terá ocorrido durante o Miocénico. Durante a inversão da Bacia Algarvia a deformação é essencialmente acomodada pela reactivação de estruturas pré-existentes sob o efeito de um campo de tensões no qual a compressão máxima terá rodado de N-S para NW-SE.

Durante o Neogénico a Bacia Algarvia apresenta uma estruturação completamente diferente, desenvolvendo-se como uma bacia flexural, sujeita a um campo de tensões constitutivo, com direcções de compressão N – S e E – W, que origina pequenos cavalgamentos nos sedimentos do Pliocénico e do Quaternário (Terrinha, 1998; Terrinha *et al.*, 1998; Dias, 2001).

### 1.2 DOLOMITIZAÇÃO

A precipitação de carbonatos em ambiente marinho, caracterizada do ponto de vista mineralógico, por ser constituída fundamentalmente por aragonite ou calcite, é mediada, na sua grande maioria, pela actividade biológica.

Apesar do magnésio ser mais abundante na água do mar do que o cálcio numa proporção de 5:1 (Veizer, 1983), os casos documentados de precipitação directa da dolomite em ambiente sedimentar, a partir da água do mar, são raros e correspondem a ambientes particulares como os ambientes peritidais hipersalinos (Purser *et al.*, 1994).

Como tal, a precipitação da dolomite deverá ser controlada pela cinética do processo (Morrow, 1998<sup>a</sup>; Warren 2000) e não pela maior ou menor disponibilidade dos elementos químicos que a constituem. Morrow (1988<sup>a</sup>), no seu trabalho de síntese, destaca três condicionantes cinéticas à precipitação da dolomite com influência no processo de dolomitização das sequências carbonatadas:

- (i) a grande velocidade a que ocorre a cristalização de carbonatos a partir de uma solução supersaturada (*i.e.* de elevada salinidade) inibe a necessária segregação de iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  para as respectivas camadas estruturais por forma a desenvolver a estrutura da dolomite, o que tem como resultado a precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio estruturalmente desordenados e não de dolomite;
- (ii) o comportamento distinto dos catiões em soluções aquosas, nomeadamente a capacidade de se ligarem às moléculas de água favorece a precipitação de fases mineralógicas ricas em cálcio;
- (iii) em muitas soluções aquosas naturais, os valores relativamente baixos de actividade de  $\text{CO}_3^{2-}$  relativamente à actividade de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  inibe a precipitação de carbonatos contendo magnésio.

Uma das questões mais pertinentes do estudo das sequências carbonatadas que se apresentam dolomitizadas está relacionada com a cronologia da dolomitização, relativamente à sedimentação e à subsequente história diagenética. A dolomitização primária encontra-se confinada a ambientes muito específicos e corresponde a uma pequena parcela do volume de dolomitos conhecidos. Desta forma, para a maior parte dos casos, o enquadramento cronológico da dolomitização equivale a compreender se a dolomitização ocorre numa fase precoce da diagénese ou se corresponde a um processo posterior à litificação dos sedimentos carbonatados originais, consequentemente mais tardio na história diagenética das formações afectadas.

A resposta a esta questão é variada, encontrando-se descritos na literatura exemplos de dolomitização quase simultânea com a sedimentação (Perkins *et al.*, 1994; Wu & Wu, 1998; Yoo & Lee, 1998), precoce na evolução diagenética (Mutti & Simo, 1994; Jingquan, 1998; Lu & Meyers, 1998), tardia na evolução diagenética das

formações afectadas (Miller & Folk, 1994; Kupecz & Land, 1994; Simo *et al.*, 1994; Flood *et al.*, 1996; Moss & Tucker, 1996; Reinhold, 1998;), ou relacionada com processos hidrotermais sem relação com a diagénese (Coniglio *et al.*, 1994; Tritlla *et al.*, 2001). É, no entanto, consensual entre os diversos autores que a dolomitização secundária resulta da interacção da rocha carbonatada original com fluidos exóticos, de diversas proveniências, que ao se misturarem com as águas formacionais modificam a composição química e parâmetros como o Eh e o pH conduzindo à substituição da mineralogia original, calcítica ou aragonítica, por dolomite.

Para além da cronologia da dolomitização, o estudo da dolomitização secundária, implica encontrar as respostas às questões referentes à origem dos fluidos dolomitizantes, à fonte do magnésio e às condições ambientais prevalecentes durante a dolomitização.

As respostas a estas questões enquadradas num contexto paleogeográfico, eustático e tectónico, são sistematizadas nos designados modelos de dolomitização.

É possível encontrar a caracterização dos modelos de dolomitização em diversos trabalhos de síntese, nomeadamente em Morrow (1998<sup>b</sup>) e em Warren (2000). No entanto, os critérios de classificação usados por cada um dos autores são diferentes pelo que se optou por apresentar as duas sistematizações (Tabela 1.1) e compará-las.

Uma breve inspecção da tabela, espelha bem a dificuldade em sistematizar os tipos de dolomitização que ocorrem, devido à diversidade de ambientes e de factores que a influenciam. Enquanto Morrow (1998) baseia a sua classificação nas diferenças entre os ambientes geológicos e paleogeográficos onde ocorre a dolomitização, Warren (2000) tenta classificar a dolomitização num contexto cronológico relativo à sedimentação.

#### **Modelo de laguna hipersalina ou de refluxo (Morrow, 1998<sup>b</sup>)**

Neste modelo a dolomitização ocorre por interacção dos sedimentos com água do mar (Figura 1.19), de salinidade aumentada por evaporação, proveniente das lagunas supratidais (na maior parte das vezes), e com a razão Mg/Ca maior do que o valor da água do mar resultante da precipitação de alguns minerais evaporíticos, responsáveis pela diminuição da concentração do cálcio na solução (e.g. anidrite, gesso).

Tabela 1.1 – Modelos de dolomitização		
Morrow (1998 <sup>b</sup> )		Warren (2000)
Modelo de laguna hipersalina ou modelo de refluxo		Tipo (água) marinha normal
Modelo da Laguna de Coorong	Sin-deposicional	Tipo Coorong
Modelo de Sabkha		Tipo Sabkha
Modelo de aquífero de mistura de águas	Diagenético precoce	Tipo refluxo de salmoura
Modelo organogénico do fundo marinho		Tipo zona de mistura com água meteórica
Modelo de afundimento /compacção	Diagenético "tardio"	Tipo organogénico / metanogénico
Modelo hidrotermal/convectivo		Tipo afundimento
		Tipo hidrotermal focalizado
		Tipo mediação bacteriana

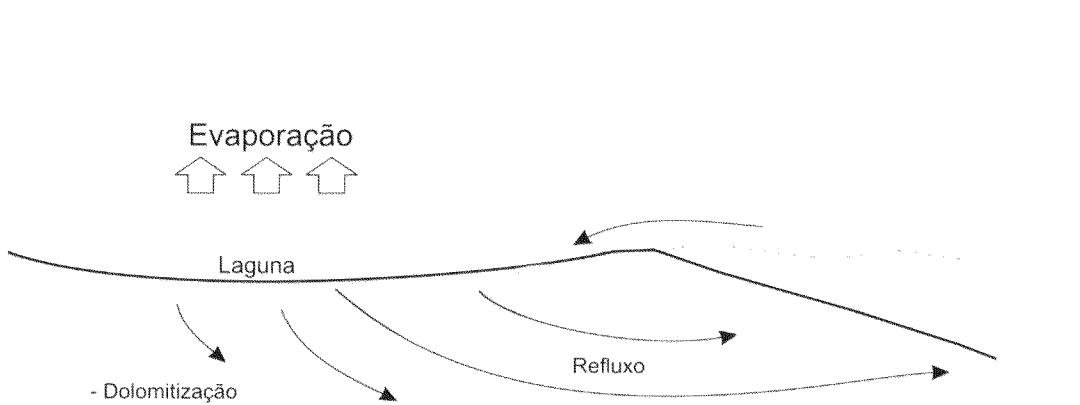


Figura 1.19 - ... Modelo de laguna hipersalina ou refluxo

**Tipo Lagoa de Coorong (Morrow, 1998<sup>b</sup>; Warren, 2000)**

Este modelo foi desenvolvido para dolomitos gerados precocemente nas camadas mais superficiais das sequências carbonatadas sem associação a rochas evaporíticas. A dolomite precipita sob a forma de uma vasa dolomítica fina, por vezes acompanhada por magnesite, nos lagos efémeros que se formam nas áreas emersas alimentados por águas continentais, ou na sub superfície sob a influência de fluidos resultantes da mistura da água do mar com águas continentais. Neste modelo, no qual

as águas continentais têm um papel fundamental, as concentrações elevadas de  $\text{CO}_3^{2-}$  são o principal promotor da dolomitização.

#### **Tipo sabkha** (Morrow, 1998<sup>b</sup>; Warren, 2000)

Desenvolvido pelos estudos dos *sabkhas* do Golfo Pérsico, este tipo de dolomitização ocorre na zona intertidal alta, próximo da linha de costa e está na dependência directa dos canais de inundação que atravessam o *sabkha*.

Após os períodos de inundação associados a tempestades ou marés vivas, a intensa evaporação dá origem a um fluido hipersalino e de maior densidade que começa a circular em sentido descendente no substrato e a fluir em direcção ao mar (Figura 1.20). O aumento da salinidade do fluido chega ao ponto de ocorrer precipitação de aragonite e anidrite ou gesso. Com esta precipitação o cálcio é retirado do fluido, aumentando a razão Mg/Ca e favorecendo a dolomitização dos sedimentos intertidais e subtírais por onde circula, especialmente, nos 2 a 3 metros abaixo da superfície do *sabkha*.

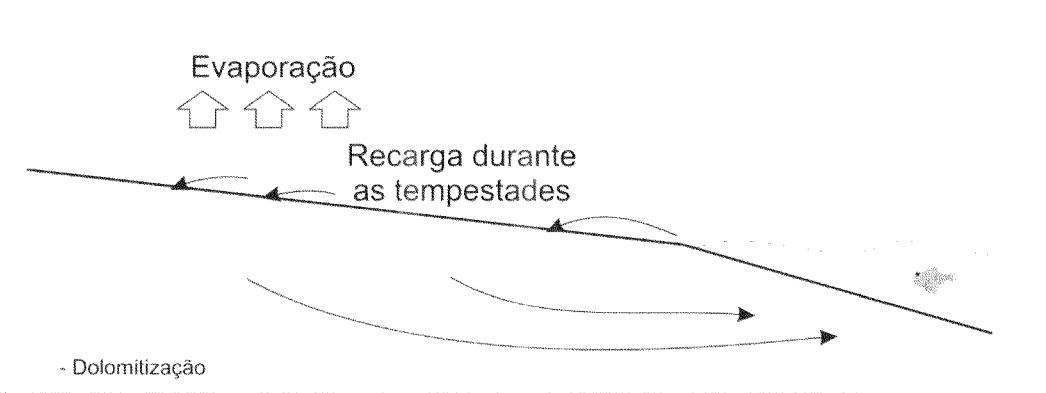


Figura 1.20 – Modelo Sabkha

Uma variação deste modelo foi apresentada por alguns autores (...) para explicar a dolomitização nos *sabkhas*, na qual a água envolvida no processo é água do mar que circula, continuamente, em direcção a terra, através dos sedimentos, por forma a substituir a água subterrânea que se perde por evaporação. A este modelo os autores chamaram *bombagem evaporativa*.

#### **A partir de água do mar inalterada** (Warren, 2000)

Mais do que um modelo de dolomitização, esta designação refere-se a um conjunto de ocorrências de dolomite em cuja origem terá estado a circulação de água do mar, inalterada, nas camadas mais permeáveis das sequências carbonatadas

(Figura 1.21). A própria água do mar corresponde à principal fonte de magnésio para a dolomitização. No entanto, como é apresentado por Warren (2000) na sua discussão sobre a importância deste tipo de dolomitização, é necessário ultrapassar alguns problemas para que o processo possa decorrer, nomeadamente, deverá existir algum mecanismo que induza e mantenha a circulação da água do mar através da coluna de sedimentos.

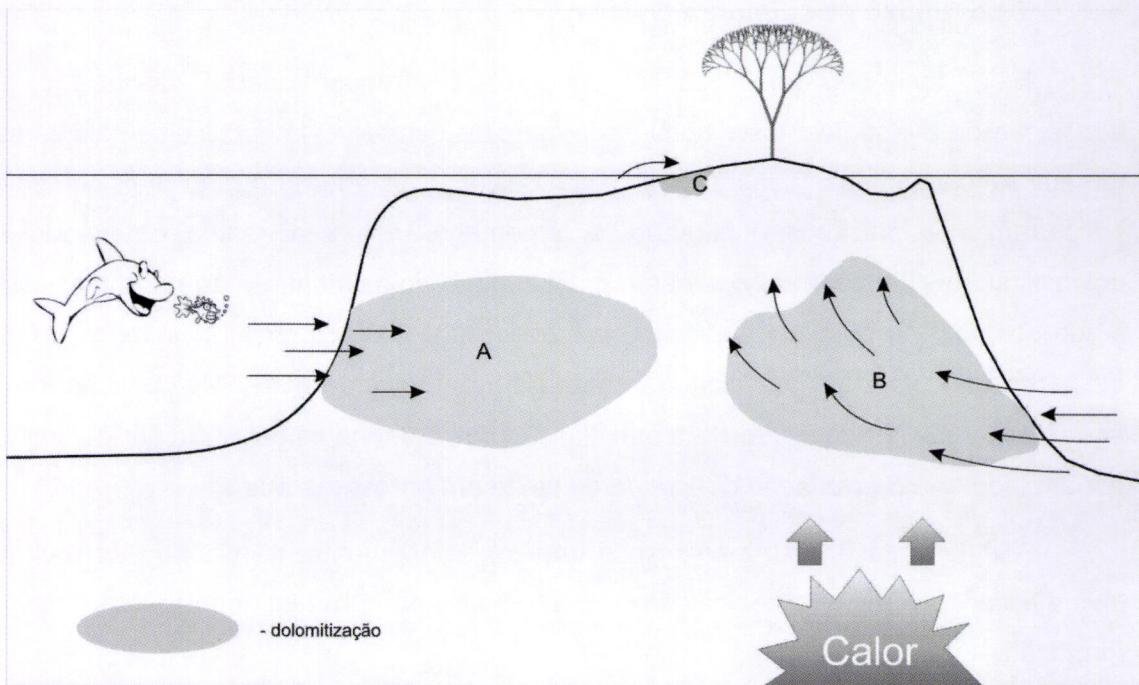


Figura 1.21 – A partir de água do mar inalterada. A: bombagem por correntes oceânicas; B: circulação de Kohout; C: Bombagem tidal

O mecanismo de circulação da água leva à subdivisão em dois modelos: o primeiro em que o motor da circulação são as marés – **bombagem tidal**; e o segundo em que a circulação se faz pelo efeito de um gradiente de temperatura, resultante da proximidade de rochas vulcânicas, contemporâneas da sedimentação – **circulação de Kohout**.

No caso da bombagem tidal, a dolomitização parece ser favorecida pela elevada alcalinidade das águas formacionais, resultante da oxidação da matéria orgânica (mediada pela actividade de bactérias) e dos estados iniciais de metanogénese.

No caso da circulação de Kohout, ela ocorre, essencialmente, em atóis cujo substrato vulcânico ainda se encontra em arrefecimento. O calor libertado pelas rochas vulcânicas aquece as águas retidas nos calcários dos atóis que, ao se tornarem menos densas, tende a deslocar-se no sentido ascendente. Estas águas são

substituídas por águas oceânicas profundas que interagem com os calcários levando à sua dolomitização.

Ambos os processos deverão ser responsáveis pela formação de pequenos volumes de dolomitos.

#### **Tipo refluxo de salmoura (Warren, 2000)**

Este tipo de dolomitização encontra-se, frequentemente, associado à deposição de evaporitos. Os dolomitos formam-se quando salmuras hipersalinas se tornam suficientemente densas para fazer deslocar as águas formacionais, que se encontram nos calcários, infiltrando-se lentamente nos sedimentos e levando à dolomitização. A água envolvida neste processo é, originalmente, a água do mar com a sua composição química modificada por evaporação e por precipitação de minerais evaporíticos. Esta água modificada, mais salina e com uma razão Mg/Ca superior à água do mar inalterada, promove a substituição dos carbonatos de cálcio por dolomite, por um lado, e a precipitação directa de dolomite em poros, por outro.

A dolomitização torna-se menos intensa, lateralmente, transitando as rochas dolomíticas para as rochas calcárias, de uma forma gradual, dentro da mesma formação.

#### **Modelo de aquífero de mistura de águas (Morrow, 1998b) ou Tipo zona de mistura com água meteórica (Warren, 2000)**

Este modelo foi proposto por Land (1973) para a génesis de dolomitos sem associação a evaporitos e empobrecidos em elementos traço (e.g. Na, Sr) e isótopos pesados (e.g.  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). A dolomitização é considerada como ocorrendo muito cedo na história diagenética dos sedimentos, antes mesmo da compacção. No entanto há muito poucos exemplos actuais de formação de dolomite por este processo.

Os fluidos dolomitizantes correspondem a uma mistura de água do mar, mais ou menos inalterada, com águas, geralmente de proveniência meteórica (Figura 1.22), podendo a reacção com os calcários dar-se num aquífero costeiro não confinado (Figura 1.22-A) ou num aquífero confinado mais profundo (Figura 1.22-B).

Estas águas provenientes das zonas emersas são, frequentemente, ricas em  $\text{CO}_3^{2-}$ , o que contribui para a dolomitização. O princípio geoquímico que permite que a diluição da água do mar crie um fluido potencialmente dolomitizante é o princípio de que duas soluções saturadas, quando misturadas darão origem a uma nova solução

que poderá ser saturada relativamente a uma determinada fase mineralógica e subsaturada relativamente a outra fase mineralógica, desde que as curvas de solubilidade dessas fases não sejam lineares.

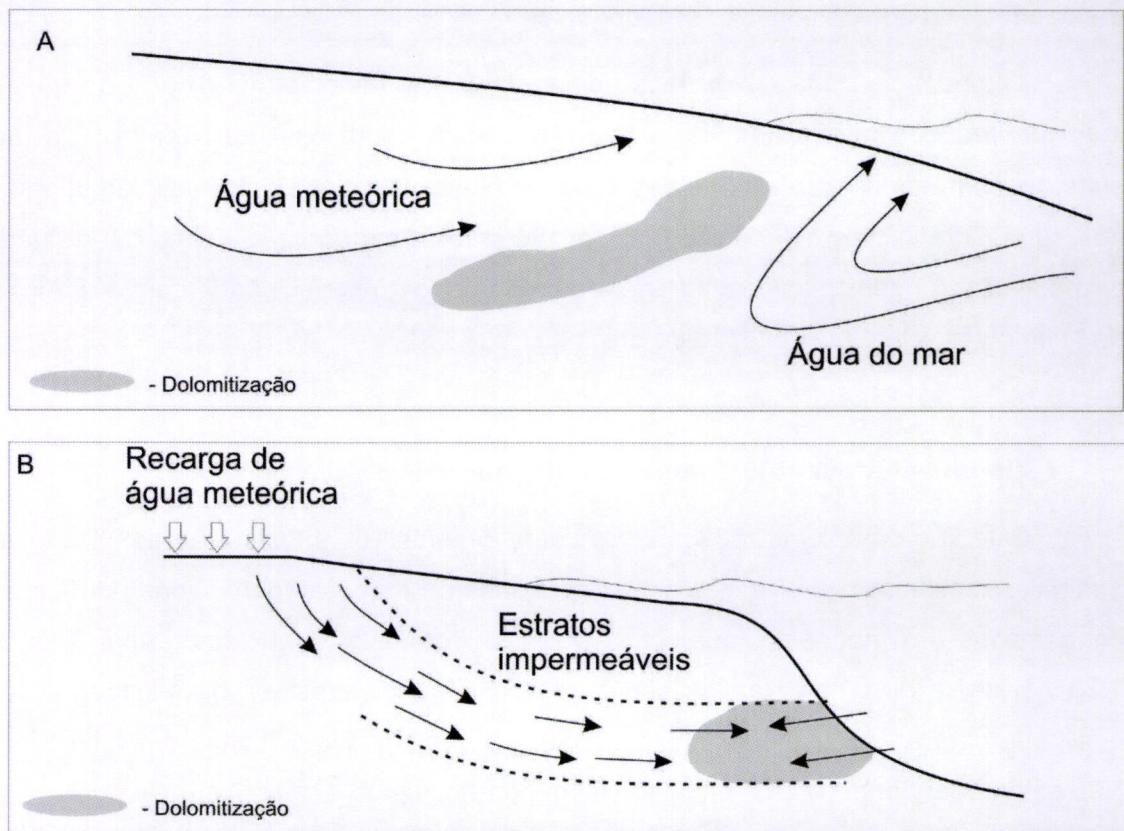


Figura 1.22 - Modelo de aquífero de mistura de águas

#### **Modelo organogénico do fundo marinho (Morrow, 1998<sup>b</sup>) ou Tipo organogénico / metanogénico (Warren, 2000)**

Este modelo foi desenvolvido para explicar a dolomitização penecontemporânea ou muito precoce de sedimentos existentes em ambientes de margem continental profunda. O fluido associado a este processo é a água do mar, praticamente, inalterada, com razões Mg/Ca e salinidades muito próximas das normais para esta água.

A dolomitização ocorre em meios muito redutores, nos quais há a redução dos aníons sulfato e a oxidação da matéria orgânica. Como foi demonstrado experimentalmente por Baker e Kastner (1981) a presença de sulfato nas águas inibe a dolomitização, pelo que elevadas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  na água do mar não propiciam a dolomitização. No caso dos sedimentos hemiplágicos, ricos em matéria orgânica, a degradação microbiana da matéria orgânica promove a redução do sulfato

gerando  $\text{HCO}_3^-$ , tornando as águas intersticiais mais alcalinas e com uma maior apetência para o desenvolvimento da dolomitização. Para além disto, a degradação da matéria orgânica é a principal fonte de carbono para a precipitação de carbonatos, derivando daí a sua designação organogénica.

Também na zona de oxidação de metano – a maior profundidade do que a zona de redução microbiana do sulfato - se criam condições (por redução do ião sulfato e aumento da alcalinidade das águas intersticiais) para a dolomitização, a partir das águas intersticiais. Neste caso, a reacção entre o metano e o sulfato dá, de uma forma similar, origem a aníones hidrogeno-carbonato, o que relacionado com a redução do sulfato propicia a precipitação de dolomite.

#### **Tipo de afundimento/compacção (Morrow, 1998<sup>b</sup>; Warren, 2000)**

Este tipo de dolomitização ocorre como cimentos ou substituição das litologias originais, abaixo do nível freático activo em zonas permeáveis, percoladas por fluidos enriquecidos em magnésio, quentes, de origem formacional ou hidrotermal (Figura 1.23). Trata-se de uma dolomitização, cronologicamente, afastada da sedimentação, que pode ocorrer em qualquer etapa da história geológica das rochas dolomitizadas. Não está dependente das condições paleogeográficas para ocorrer.

O magnésio pode provir de um sem número de fontes, como por exemplo: (i) remobilização a partir de dolomitos que integrem a sequência sedimentar e que se tenham formado anteriormente; (ii) libertação durante a transição montemorilonite-ilite; (iii) dissolução, em profundidade, de sais evaporíticos como a carnalite<sup>1</sup>, a polihalite<sup>2</sup> e a kieserite<sup>3</sup>.

A percolação de fluidos nas bacias é, neste caso, induzida pelos gradientes térmicos que se estabelecem com o aumento de temperatura com a profundidade e com os gradientes de pressão ligados ao aumento de profundidade e a existência de níveis mais porosos e saturados em água, confinados, que se sobrepressurizam com o aumento de profundidade. De qualquer forma pode dizer-se que este tipo de dolomitização ocorre por hidrotermalismo *sensus lato* no interior de uma bacia.

---

<sup>1</sup>  $\text{K}_2\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<sup>2</sup>  $\text{K}_2\text{MgCa}_2\cdot(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<sup>3</sup>  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

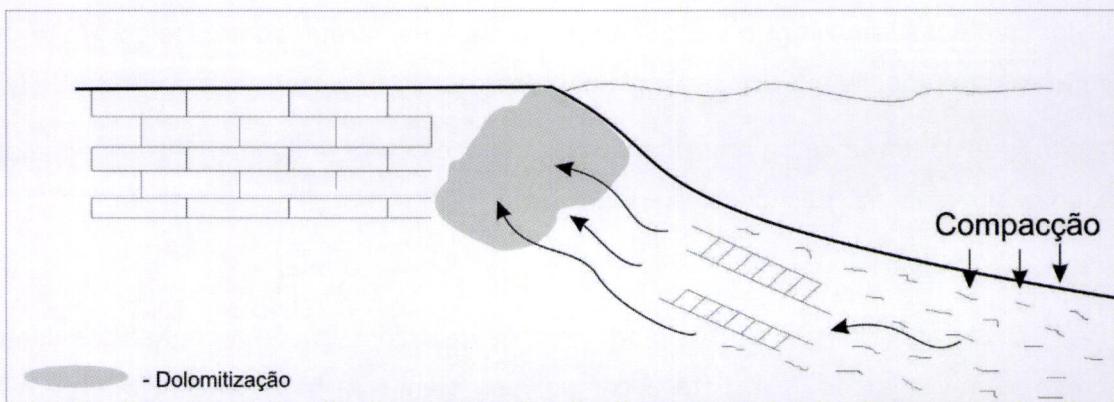


Figura 1.23 - Tipo de afundimento/compacção

#### **Modelo hidrotermal / convectivo (Morrow, 1998<sup>b</sup>) ou tipo hidrotermal focalizado (Warren, 2000)**

Este modelo de dolomitização surge para explicar a ocorrência de dolomitização em halos restritos, desenvolvidos em torno de condutas de elevada permeabilidade, como falhas (de todos os tipos), ou zonas subjacentes a formações impermeáveis que se comportam como selos à percolação de fluidos.

O fluxo dos fluidos é promovido pelos gradientes de temperatura que, normalmente, se encontram associados à existência de uma anomalia térmica em profundidade. Do ponto de vista fenomenológico, este modelo é análogo ao da dolomitização por afundimento, sendo apenas mais visível o carácter focalizado da circulação dos fluidos.

Associada a este tipo de dolomitização ocorre, frequentemente, a precipitação de sulfuretos dando origem a mineralizações com interesse económico.

#### **Dolomitização por mediação bacteriana (Warren, 2000)**

O reconhecimento cada vez maior do papel dos microorganismos na precipitação de dolomite em sedimentos hemiplágicos (já referenciada) despertou a atenção dos investigadores para o papel da mediação bacteriana na precipitação de dolomite noutras ambientes mais de menor profundidade.

É sugerido por vários autores que as paredes celulares das bactérias concentram cálcio e magnésio criando nano-ambientes propícios à precipitação de carbonatos em torno do corpo da bactéria. Substratos ricos em matéria orgânica retêm, preferencialmente, o magnésio o que leva à precipitação de centros dolomíticos a partir dos quais nucleia a precipitação orgânica ou inorgânica de dolomite. O facto

destas bactérias reduzirem o ião sulfato ajuda, de igual forma, ao estabelecimento de um ambiente propício à precipitação de carbonatos.

É desta forma que a precipitação de dolomite ocorre, actualmente, em algumas lagunas hipersalinas (Vasconcelos e Mackenzie, 1997).

Desta breve descrição dos modelos/tipos de dolomitização reconhecidos como sendo de maior importância para a comunidade científica, há a registar que para a maioria, o principal fluido dolomitizante é, na sua origem, a água do mar. Esta água do mar poderá encontrar-se mais ou menos modificada pela evaporação, pela mistura com fluidos meteóricos, pela ocorrência de reacções com as rochas anteriores à dolomitização ou pela actividade biológica.

Dessas modificações à composição inicial da água do mar, anteriores à formação da dolomite, vão resultar variações na composição química de pormenor do fluido (e.g. conteúdo em elementos traço, assinaturas isotópicas) que ficam registadas nos sedimentos durante a dolomitização e que permitem desvendar o tipo de dolomitização que ocorreu numa determinada formação, num período de tempo limitado.

### **1.3 CHERTIFICAÇÃO**

A formação de sedimentos siliciosos não detriticos pode ocorrer numa grande variedade de ambientes, pela interacção de um conjunto variado de factores. Presentes no registo geológico desde os testemunhos mais antigos do Arcaico, o tipo de sedimentos bem como a sua importância ao longo da história da Terra têm variado com o tempo.

As questões mais pertinentes levantadas no estudo dos sedimentos siliciosos, nos quais se inclui o cherte, estão relacionadas com: (i) a fonte de silício; (ii) os meio de transferência de silício dentro do sistema; (iii) a fase mineralógica de precipitação do silício; e (iv) os mecanismos para a precipitação da sílica.

Para além dos estudos específicos de diferentes formações com sedimentos siliciosos não detriticos, vários trabalhos têm surgido ao longo dos anos que sistematizam respostas às questões enunciadas no parágrafo anterior (Maliva & Siever, 1988; Hess, 1990<sup>a</sup>; Hess, 1990<sup>b</sup>; Knauth, 1994). Estes trabalhos de síntese incluem os sedimentos siliciosos em dois grupos distintos; um primeiro grupo gerado por um conjunto de processos nos quais a actividade dos seres vivos como

mobilizadores e precepitadores de silício é fundamental e que se podem designar, de uma forma lata, por processos biogénicos; e um segundo grupo gerado por processos não biogénicos ou inorgânicos, nos quais os seres vivos não têm um papel directo na precipitação.

As três principais fontes de silício (de origem não detritica) em ambientes sedimentares são as conchas e esqueletos siliciosos de alguns organismos, soluções provenientes da meteorização das rochas continentais em climas semi-áridos e soluções hidrotermais associados aos sistemas vulcânicos submarinos.

Em ambiente sedimentar a sílica pode surgir sob três fases mineralógicas distintas, a opala-A, amorfia, que é a fase mineralógica constituinte das conchas e esqueletos de organismos siliciosos, a opala-CT (com uma estrutura mista da cristobalite e da tridimita) e o quartzo. A ocorrência de cada uma destas espécies minerais como constituinte dos chertes depende dos processos envolvidos na sua precipitação, das condições do ambiente de formação e das transformações sofridas pelos sedimentos após a sua génesis, durante a diagénese ou o metamorfismo. Estas transformações levam a modificações da fase mineralógica presente, com a opala-A a transformar-se em opala-CT e esta para quartzo (Figura 1.24), numa sequência de maturação dos sedimentos siliciosos por sucessivas reacções de dissolução e reprecipitação em condições de baixa pressão e temperatura (Hess, 1990<sup>a</sup>, Knauth, 1994).

No diagrama da Figura 1.24 Knauth (1994) sintetiza o conjunto de transformações diagenéticas que afectam os sedimentos siliciosos. A escala vertical representa o aumento de profundidade a que os sedimentos estão sujeitos durante o espessamento da sequência sedimentar com o consequente aumento da temperatura e diminuição da permeabilidade. Esta diminuição de permeabilidade está relacionada com o desenvolvimento da compacção nos estádios iniciais da diagénese. Na escala horizontal encontram-se representadas as variações de condições iniciais da sedimentação desde os ambientes epicontinentais aos ambientes marinhos profundos, com a consequente variação das fácies sedimentares. A base do esquema representa as condições de metamorfismo. As setas pequenas representam as transferências de Si entre as fases sólidas e os fluidos intersticiais que percolam os sedimentos. No percurso diagenético A a sílica inicialmente depositada como opala-A reage com as águas intersticiais dissolvendo e reprecipitando como opala-CT que, pelo mesmo processo, é dissolvida para precipitar sob a forma de microquartzo, a temperaturas cada vez maiores. No caso do percurso diagenético B a sequência de transformações é idêntica mas ocorre a temperaturas consideravelmente menores. O caso do

percurso diagenético C representa chertes que se formam com uma transição directa entre a opala-A e o microquartzo durante os estádios iniciais da diagénese a muito pequena profundidade.

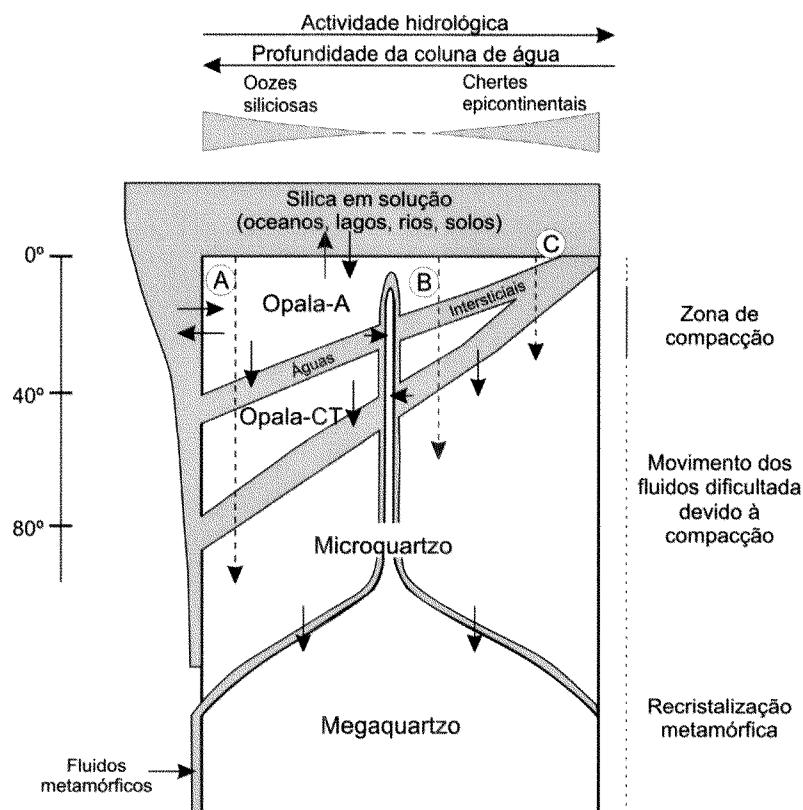


Figura 1.24 – Diagrama conceptual das transformações diagenéticas das principais fases siliciosas autigénicas. A escala vertical no digrama corresponde a condições cada vez mais profundas na coluna sedimentar com o consequente aumento de temperatura e diminuição da permeabilidade, devida à compacção. A escala horizontal pretende representar variações das condições iniciais de sedimentação. O percurso diagenético A representa a evolução da sílica inicialmente depositada como opala-A (pela acumulação de diatomáceas ou radiolários, por exemplo) que por dissolução seguida de reprecipitação se transforma em Opala-CT e, para condições de maior afundimento, microquartzo. O percurso diagenético C representa o percurso de chertes formados precocemente durante a diagénese, no qual a formação de microquartzo ocorre em condições superficiais. Durante as diferentes etapas há permanente troca de componentes entre as fases mineralógicas siliciosas e os fluidos intersticiais (adaptado de Knauth, 1994).

### Cherte biogénico

A formação de cherte biogénico pode ocorrer em diferentes ambientes, nomeadamente em ambientes marinhos profundos ou ambientes marinhos de pequena profundidade. Em ambos os casos o processo envolvido na formação do

cherte é muito semelhante e consiste, fundamentalmente, na deposição de conchas e esqueletos de organismos siliciosos, como as diatomáceas, os radiolários ou as espículas de esponjas, no fundo marinho.

Nos últimos 50 milhões de anos, a fixação de silício a partir da água do mar é essencialmente efectuada pelas diatomaceas. Durante o Mesozóico os organismos que deram um maior contributo no ciclo geoquímico do silício nos oceanos foram os radiolários, em ambiente de mar aberto, e as esponjas em ambiente marinho de menor profundidade.

O papel dos seres vivos na acumulação de silício nos sedimentos é de uma importância fulcral uma vez que a quantidade de silício dissolvido na água do mar varia entre 0 ppm e 15 ppm o que é consideravelmente menor do que a solubilidade de equilíbrio da opala-A, que varia entre 60 ppm e 130 ppm a 25°C (Hess, 1990<sup>a</sup>). Tal significa que os organismos têm de ser capazes de criar um microambiente no qual a concentração de silício é elevada acima da saturação de equilíbrio, permitindo o desenvolvimento de carapaças ou espículas de sílica. Estes microambientes são criados através das reacções enzimáticas dos organismos.

No caso dos sedimentos formados em ambiente marinho profundo, as vazas siliciosas de origem biogénica intercalam-se com sedimentos pelíticos enquanto que em ambientes mais superficiais estão frequentemente intercaladas com sedimentos carbonatados. Estes restos de origem orgânica são constituídos, exclusivamente, por opala-A. Durante a evolução diagenética subsequente, a opala-A original transforma-se em opala-CT ou em quartzo, como descrito anteriormente. A sequência completa de formação (até ao quartzo) dá origem aos chertes, no sentido mais estrito. Se o processo não se completar e as transformações mineralógicas atingirem, apenas, o estádio da opala-CT, a rocha que se forma é designada porcelanito.

Os trabalhos de vários autores (Knauth & Epstein, 1975; Kolodny & Epstein, 1976; Murata *et al.*, 1977; Pisciotto, 1981) mostram que, durante a diagénese, a pressão não tem uma influência relevante nas transformações mineralógicas sofridas pela sílica. Como as diferentes etapas de maturação dos sedimentos siliciosos ocorrem por dissolução seguida de reprecipitação, os principais factores que as influenciam são os factores que condicionam a maior ou menor solubilidade da sílica, especialmente a temperatura, a dimensão das partículas, a área das partículas, o pH e a constituição química do ambiente.

Na Figura 1.25 encontra-se representada a variação da solubilidade de diferentes fases mineralógicas da sílica com a temperatura. Para as condições de

temperaturas prevalecentes durante a diagénese a sílica amorfa é a fase mais solúvel de sílica. Observa-se no gráfico uma tendência para um aumento gradual da solubilidade da sílica com a temperatura até aos 350°C, aproximadamente.

Segundo Kastner (1981) à temperatura de, aproximadamente, 45°C a opala-A original é completamente substituída por opala-CT. A transição opala-CT → quartzo completa-se por volta dos 80°C. No caso dos sedimentos pelágicos, as baixas temperaturas dos sedimentos fazem com que a transformação opala-A → opala-CT seja muito lenta, sendo necessários cerca de 10 milhões de anos para se completar (Hess, 1990<sup>a</sup>).

A dimensão das partículas e a sua área é, igualmente, um factor determinante na maturação destes sedimentos por dissolução/reprecipitação uma vez que a dissolução das fases silicicas está dependente da área da fase silicosa exposta ao contacto com as soluções. Tanto no caso da opala-A como da opala-CT a superfície exposta é grande (a superfície dos radiolários e das diatomáceas chegam a atingir valores de 450 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> – Hess, 1990<sup>a</sup>) pelo que, independentemente da temperatura a que os sedimentos são expostos durante a diagénese, há sempre uma tendência, natural, para a sequência de transformações opala-A → opala-CT → quartzo ocorrer.

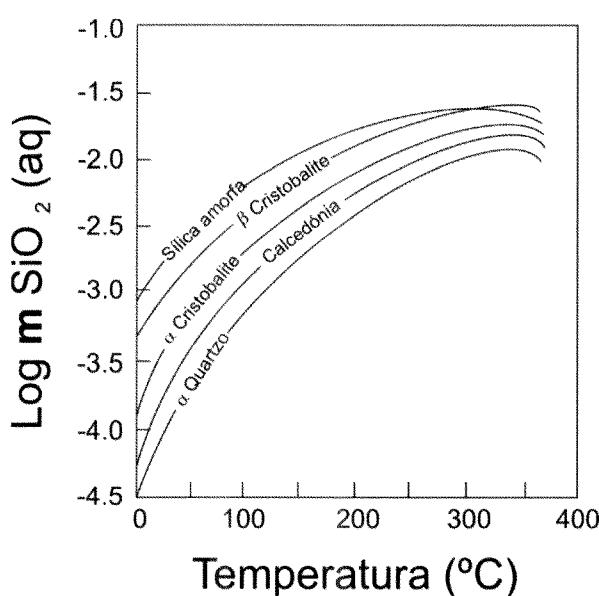


Figura 1.25 – Variação da solubilidade de várias fases de sílica com a temperatura (adaptado de Williams & Crear, 1985).

Na Figura 1.26 estão representadas as variações de solubilidade da opala-A, opala-CT e quartzo *versus* a superfície das partículas. Para as três fases estudadas o aumento da superfície das partículas, que implica uma maior área exposta às

soluções, implica um aumento da solubilidade. Também é evidente que, para um mesmo valor da superfície das partículas a opala-A é a fase mais solúvel enquanto o quartzo é a fase menos solúvel.

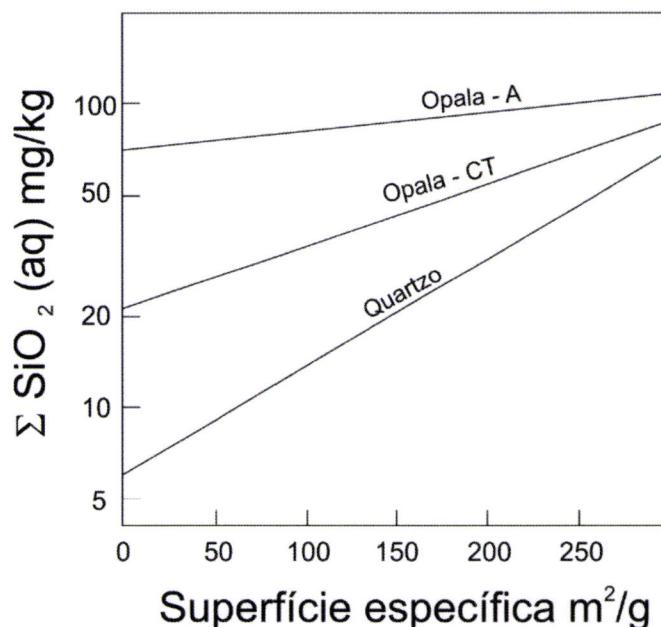


Figura 1.26 – Variação da solubilidade da opala-A, opala-CT e quartzo *versus* a área das partículas (adaptado de Williams *et al.*, 1985).

O pH é igualmente um forte condicionante da solubilidade da sílica e, consequentemente, da maturação dos sedimentos siliciosos. Na Figura 1.27 está representada a variação da solubilidade da sílica amorfã com o pH. Para valores de pH inferiores a 9-10 a solubilidade da sílica amorfã é praticamente constante aumentando fortemente a partir destes valores. A curva de variação de solubilidade do quartzo tem um padrão análogo ao da sílica amorfã mas apresenta valores 10 vezes inferiores da solubilidade (Dove & Rimstidt, 1994). Como corolário destas observações poderá dizer-se que ambientes fortemente alcalinos favorecem a dissolução da sílica amorfã, promovendo a maturação dos sedimentos siliciosos.

Os iões dissolvidos existentes nas soluções intervenientes no processo, também podem ter uma influência no comportamento da sílica e, consequentemente, influenciar o decorrer do processo de maturação. A título de exemplo, o alumínio e o ferro dissolvidos tendem a ser adsorvidos pela superfície da opala-A e a diminuir, consideravelmente, a sua solubilidade e taxa de dissolução. Por outro lado, o magnésio (associado a grupos hidróxilo) actua como um coagulante, facilitando a precipitação de opala-CT (Kastner *et al.*, 1977) e como um inibidor da precipitação de quartzo.

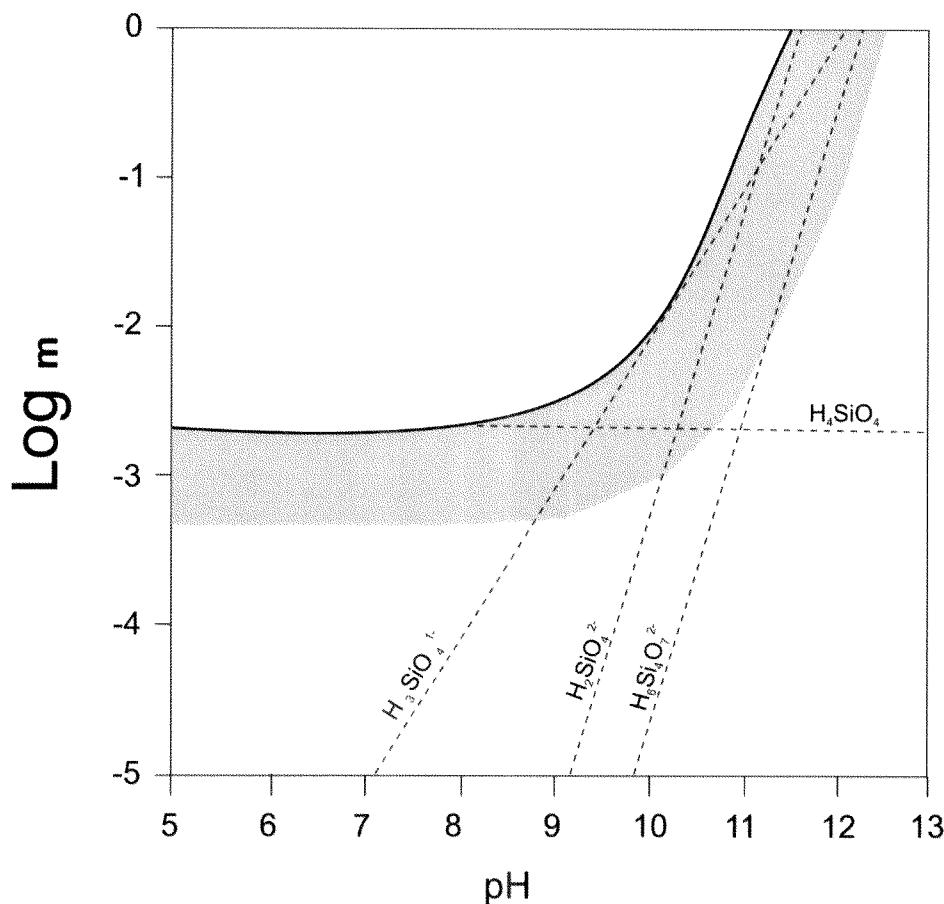


Figura 1.27 – Variação da solubilidade da sílica amorfã com o pH. As linhas a tracejado representam as concentrações das espécies aquosas e a área a cinzento indica as condições aproximadas nas quais ocorrem espécies polimerizadas de silício (adaptado de Dove & Rimstidt, 1994).

A maturação das vazas siliciosas dando origem aos chertes não é o único processo de evolução a que poderão estar sujeitas. A percolação por fluidos subsaturados em silício levam à sua remoção para (i) outros locais da bacia sedimentar onde irá ser utilizado na silicificação de sedimentos, ou (ii) para a própria coluna de água do oceano.

### **Cherte inorgânico e de substituição**

A formação de cherte pode ocorrer por processos sem a intervenção biológica directa na precipitação da sílica, como os anteriormente caracterizados. Para além da formação de cherte é frequentemente incluída nas sínteses sobre este tema, a silicificação, como correspondendo a um desenvolvimento incompleto, quando comparado com a chertificação, do mesmo conjunto de processos que levam ao aparecimento de chertes inorgânicos.

Existem, em diferentes ambientes geológicos, vários exemplos de chertificação e silicificação, dos quais podem ser destacados: (i) a silicificação de materiais lenhosos; (ii) a chertificação de carbonatos; (iii) a substituição de evaporitos por sílica; (iv) a precipitação lacustre de sílica; (v) a formação (pedogénica) de silcretos; e (vi) a formação de chertes hidrotermais associados a sistemas vulcânicos submarinos.

A origem do silício é não é a mesma para todos os casos discriminados. Assim, para os três primeiros casos, o silício tem uma proveniência biogénica. Após a sedimentação, os esqueletos e carapaças (siliciosas) dos organismos são dissolvidas, durante a interacção com os fluidos que percolam os sedimentos, tornando os fluidos enriquecidos em silício. Estes fluidos virão a promover a silicificação de outros materiais (v.g. madeira, carbonatos) noutros locais da bacia sedimentar, mais ou menos distantes da(s) formação(ões) fonte de silício. Um dos exemplos mais comuns é o do desenvolvimento de nódulos de cherte em série carbonatadas por substituição da aragonite e/ou calcite biogénicas originais ao serem percoladas por águas meteóricas como se encontra esquematicamente representado na Figura 1.28.

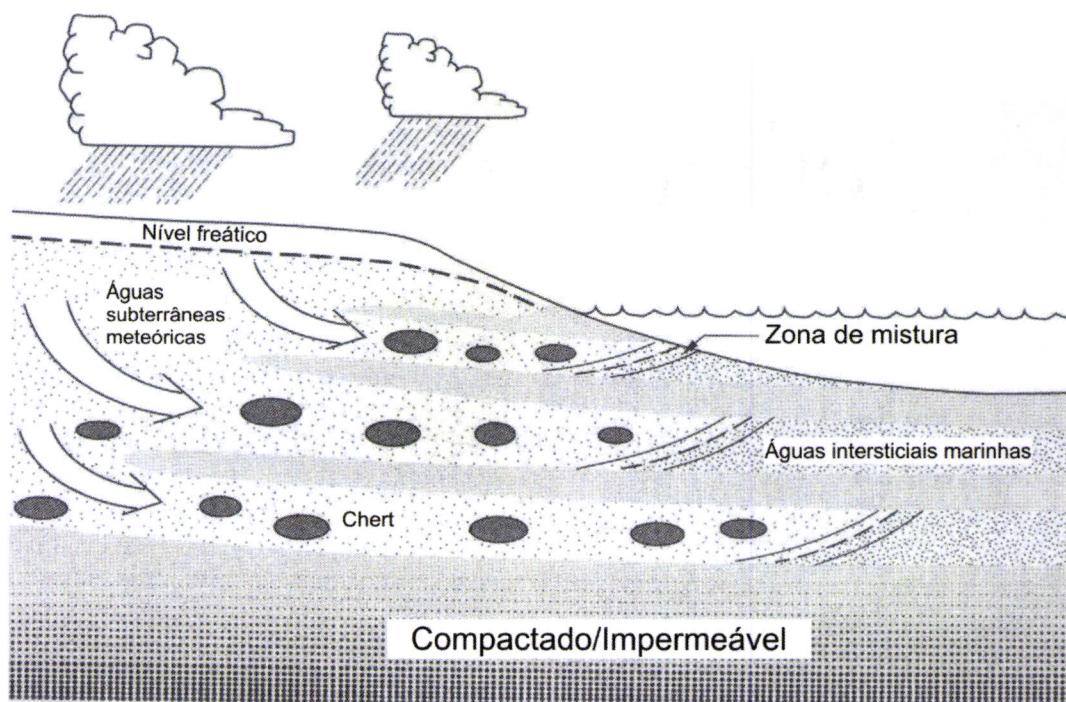


Figura 1.28 – Possível contexto diagenético para a formação inorgânica de nódulos de cherte (elipses negras) por substituição das litologias carbonatadas originais. O enriquecimento em sílica das águas meteóricas é devido à dissolução de carapaças e esqueletos siliciosos durante a percolação através das sequências carbonatadas (adaptado de Knauth, 1994).

Nos três últimos exemplos a fonte do silício é, totalmente, inorgânica, podendo o silício provir da meteorização de rochas silicatadas, no caso da silicificação em ambientes lacustres ou pedogenéticos, ou da alteração das rochas vulcânicas por

reacção com fluidos hidrotermais, no caso da formação de chertes associada a sistemas vulcânico-hidrotermais.

### **Fabrics dos sedimentos siliciosos**

As características texturais e mineralógicas da sílica nos chertes são variáveis, estando essa variedade associada, frequentes vezes, ao processo de chertificação em causa. O primeiro grupo de *fabrics* inclui os chertes do tipo equigranular, no qual a sílica surge sob a forma de quartzo. No caso da dimensão dos cristais se encontrar abaixo da resolução de um microscópio óptico convencional o quartzo designa-se como **criptocristalino**. Para dimensões dos cristais entre os 5 µm e 20 µm o quartzo é designado por **microcristalino**. Se as dimensões dos cristais variarem entre os 20 µm e os 200 µm o quartzo toma a designação de **megaquartzo** – que é o tipo textural mais frequente no preenchimento de poros ou na substituição de restos carbonatados de organismos.

No segundo tipo de fabrics encontram-se os chertes de tipo fibroso, nos quais a sílica surge sob a forma de calcedónia *sensus lato*. A variedade fibrosa mais abundante nos sedimentos siliciosos é a calcedónia *sensus stricto* também chamada calcedónia de alongamento negativo. Surge, frequentemente, com padrões radiais, típicos de precipitação em vazios (v.g. poros), mas também pode surgir por substituição de materiais carbonatados. Quando a calcedónia precipita em poros evolui, por vezes, para megaquartzo, na zona central do espaço (inicialmente) vazio.

Um segundo tipo de *fabric* fibroso está relacionado com a precipitação de calcedónia de alongamento positivo, por vezes designada por quartzina. Neste caso os cristais surgem alongados paralelamente ao eixo c cristalográfico. Após o trabalho de Folk & Pittman (1971) a presença deste tipo de calcedónia em chertes foi interpretada como correspondendo a uma evidência de formação de chertes por substituição de evaporitos. No entanto, actualmente, a presença de calcedónia de alongamento positivo não é considerada uma prova irrefutável da substituição de evaporitos (Folk, 1975), defendendo Kastner (1980) e Keene (1983) que esta forma de calcedónia deverá precipitar a partir de fluidos ricos em magnésio e em sulfato. Um dos ambientes onde será possível encontrar tais fluidos é o ambiente evaporítico. No entanto, para fluidos cuja constituição química seja condicionada pela evaporação o enriquecimento em magnésio está geralmente relacionado com a precipitação de sulfatos de cálcio pelo que tal enriquecimento em magnésio num fluido deveria ser acompanhado por um empobrecimento na quantidade de sulfato dissolvido.

A sílica pode ainda surgir noutras formas, menos frequentes, dando origem a outros *fabrics*. Entre estas podem destacar-se a lutecite, na qual o desenvolvimento das fibras se faz a cerca de 30º do eixo **c** cristalográfico e a “calcedónia zebraada”<sup>4</sup> na qual os eixos das fibras têm uma disposição helicoidal em torno do eixo **c**.

### **Substituição dos carbonatos por sílica**

Nesta breve introdução à problemática da chertificação vai ser dada uma atenção privilegiada à substituição de carbonatos por sílica, uma vez que se trata do processo que melhor se enquadra na evolução do objecto estudado.

A chertificação de rochas carbonatadas pode envolver a precipitação de sílica em poros ou a substituição dos carbonatos por sílica. Ambos os processos ocorrem geralmente em ambientes sub-superficiais, de pequena profundidade.

A silicificação de sedimentos carbonatados requer a interacção dos sedimentos com um fluido que seja, simultaneamente, sobressaturado na fase de sílica que precipita e subsaturado relativamente aos minerais carbonatados dissolvidos. Em 1979, Knauth propõe um modelo para a substituição de carbonatos por sílica por interacção com um fluido resultante da mistura de água do mar com água meteórica. O autor defende que, apesar de os dois fluidos originais poderem encontrar-se saturados relativamente à calcite, a sua mistura poder facilmente dar origem a um fluido subsaturado em relação à calcite, que promova a sua dissolução. Para que essas condições se verifiquem é necessário que o sistema seja fechado relativamente ao CO<sub>2</sub> e que as temperaturas e pressões parciais de CO<sub>2</sub> sejam diferentes em cada um dos fluidos originais envolvidos. Se a mistura dos dois fluidos produzir um fluido sobressaturado em opala-CT ou quartzo, estão reunidas as condições para a substituição dos carbonatos e formação do cherte.

É desta forma que Knauth (1979) justifica a existência de sedimentos siliciosos constituídos por opala-CT ou quartzo formados em condições próximas das da superfície. Trata-se, segundo o autor, de precipitação directa das fases siliciosas a partir de um fluido resultante da mistura da água do mar com água meteórica, que se encontra subsaturado em carbonatos e sobressaturado nas fases mineralógicas de sílica precipitadas.

De uma forma mais detalhada, pode dizer-se que na zona de mistura entre águas marinhas e águas meteóricas o pH das soluções intersticiais é função da

---

<sup>4</sup> *Zebraic chalcedony* na literatura em língua inglesa.

disponibilidade do ácido carbónico, o que é equivalente a dizer função da pressão parcial de CO<sub>2</sub>. Lovering & Patten (1962) mostraram experimentalmente que soluções sobressaturadas em opala-A em contacto com CO<sub>2</sub> diminuem o pH de valores entre 6,7 e 7,1 para valores entre 5,7 e 6,2 sendo capazes de dissolver carbonatos, como a calcite e a dolomite e de precipitar sílica. Para além do efeito do pH da solução, com tendência para se tornar mais ácida, favorecer a precipitação de sílica, também a dissolução de calcite magnesiana e a subsequente complexação do magnésio por grupos hidroxilo, serve de catalizador na precipitação de sílica tendo as moléculas de hidróxido de magnésio um papel de destaque na nucleação de opala-CT e de quartzo Hess (1990<sup>a</sup>).

No caso de soluções ligeiramente básicas, mesmo que sobressaturadas em sílica, os fluidos podem percolar por maiores distâncias transportando sílica através das sequências carbonatadas sem ocorrer substituição.

A substituição de sedimentos carbonatados por sílica, originando chertes, foi descrita, de igual forma, para condições estritamente marinhas, sem a intervenção de fluidos meteóricos. Clayton (1986) propõe um processo de substituição do *chalk* condicionado pela actividade de bactérias. A transição entre condições de precipitação de carbonatos para condições de dissolução desses carbonatos e precipitação de sílica está associada a uma diminuição de pH resultante da redução bacteriana de sulfato com formação de sulfuretos de ferro, condicionada pela quantidade de ferro disponível nos sedimentos. Como estes sedimentos são relativamente pobres em ferro, quando este metal se esgota, a concentração de HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup> na solução sobe tornando-a mais ácida e induzindo a dissolução dos carbonatos e precipitação da sílica.

Tanto no caso do modelo apresentado por Clayton como no caso do modelo de Knauth, a substituição dos carbonatos por sílica originando chertes ocorre nos estádios iniciais da diagénese.

Maliva & Siever (1988<sup>a</sup>) ao estudar sedimentos carbonatados com nódulos de cherte, não encontraram evidências texturais para a ocorrência de dissolução, o que implicaria, segundo os autores, um químismo invariável dos fluidos intersticiais. Esta observação levou os autores a recuperarem a ideia da “força de cristalização” proposta em 1952 por Ramberg e a utilizarem-na na génese do cherte.

Apesar dos avanços na compreensão da génese do cherte, ainda não são muito claros os detalhes do processo de substituição invocado na maior parte dos modelos de chertificação. Como as condições termodinâmicas que estão na base de

tais processos são restritas, implicando condições de dissolução simultânea dos carbonatos e precipitação de sílica, a chertificação deveria ser um fenómeno menos frequente do que o observado na natureza.



## **Capítulo 2 – Observações mesoscópicas**



## 2.1 INTRODUÇÃO

Na zona de Sagres os sedimentos do Carixiano afloram em 4 locais distintos (Figura 2.1): i) Cabo de S.Vicente – onde se encontra exposta a base da formação e o contacto com os dolomitos do Sinemuriano; ii) Aspa – Onde também é visível o contacto com as litologias do Sinemuriano, mas onde a sequência litoestratigráfica do Carixiano se encontra perturbada pela deformação sofrida ou inacessível na Pedra das Gaivotas e na Armação Nova; iii) Forte de Belixe (Plé) – ao longo do qual se pode observar toda a formação desde o contacto basal com o Sinemuriano até aos calcários do Domeriano e; iv) Praia do Belixe – onde se encontra exposta a parte superior da formação em contacto com o Domeriano, chegando a observar-se o Toarciano inferior.



Figura 2.1 – Reprodução da Carta Topográfica do nº 609 A (escala original 1:25 000, quadricula com 1 km de lado) com a localização dos afloramentos estudados.

Para além dos sedimentos caridianos estudados, foi também estudado o afloramento do Jurássico médio da praia da Mreta e o afloramento do Jurássico superior da Ponta da Atalaia, no limite E da Enseada de Sagres, onde se localiza a praia da Mreta.

## **2.2 AFLORAMENTO DO CABO DE S. VICENTE (FIG. 2.2)**

---



Figura 2.2 – Aspecto geral do afloramento dos sedimentos carixianos na arriba sul do Cabo de S. Vicente.

No Cabo de S. Vicente afloram os 30 metros basais do Carixiano, assentando em discordância sobre os dolomitos do Sinemuriano, que constituem a base da arriba (Figura 2.3 A). Os sedimentos caracterizam-se pela alternância decimétrica de camadas de calcários dolomíticos e chertes. A estrutura geral do afloramento é o de um pequeno graben limitado a Este e a Oeste por falhas normais de direcção próxima de N-S que põe em contacto os sedimentos do Carixiano com os dolomitos do Sinemuriano, contíguo a um hemi-graben, inclinando para Este desenhando uma

estrutura de tipo *roll-over*, de encontro à falha da Foz dos Fornos (Figura 2.3 B). Apenas o *graben* se encontra em boas condições de observação pormenorizada.

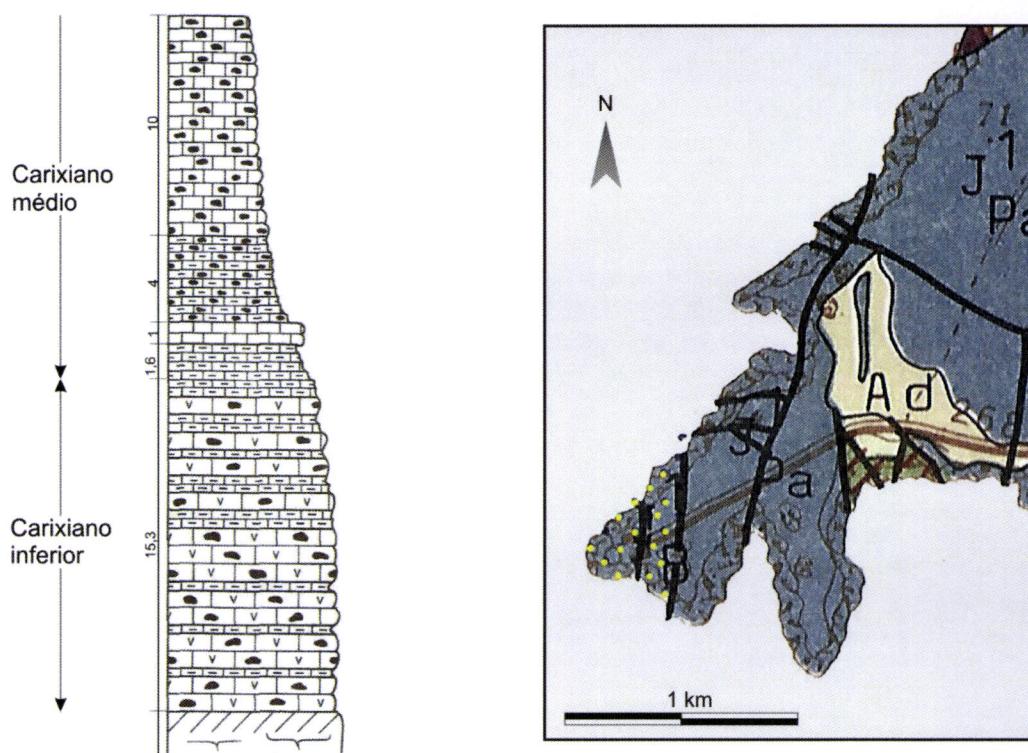


Figura 2.3 – Enquadramento do afloramento do Cabo de S. Vicente. **A** – Coluna estratigráfica adaptada de Rocha (1976); **B** – Mapa geológico adaptado da Carta Geológica da Região do Algarve (1:100.000) dos Serviços Geológicos de Portugal; a sobrecarga amarela representa o afloramento do Carixiano.

### 2.2.1 Litologia

Neste afloramento, as litologias carbonatadas ocorrem em bancadas decimétricas de calcários margosos, calcários calciclásticos, calcários bioclásticos, calcários dolomíticos e dolomitos.

Na maior parte do afloramento as características primárias ainda se encontram preservadas devido à pequena extensão da dolomitização que afectou as litologias deste afloramento. São ainda visíveis em muitas camadas laminationes finas dos calcários, granotriagem nalguns leitos de carácter detritico, figuras de carga (Figura 2.4), nódulos calcários (Figura 2.5) e figuras de bioturbação. O conteúdo fossilífero encontra-se razoavelmente preservado, sendo frequente a presença de equinodermes, amonóides, rostros de belemnites e bivalves, que constituem os grupos mais abundantes nesta formação.



Figura 2.4 – Figuras de carga dentro do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente. As condições de luminosidade não permitem reconhecer o carácter calcidétrito da camada superior.



Figura 2.5 – Nódulos carbonatados nos sedimentos carixianos.

Por vezes, na proximidade de algumas falhas, os fósseis encontram-se silicificados. A datação desta formação foi realizada a partir de exemplares de amonóides provenientes deste afloramento (Rocha, *com. pessoal*).

Intercalados nas litologias carbonatadas encontram-se leitos e nódulos de cherte. Os leitos de cherte que, no geral, têm espessuras centimétricas a decimétricas, têm formas de regulares a bastante irregulares (Figura 2.6) e pequena continuidade lateral, geralmente lenticulares.



Figura 2.6 – Exemplo dos leitos de cherte (vermelho escuro) no afloramento do Cabo de S. Vicente. Estes leitos caracterizam-se pela irregularidade dos seus contactos com as rochas carbonatadas e pela pequena continuidade lateral.

Observam-se neste afloramento óbrios exemplos de passagens laterais das bancadas de calcários calciclásticos e bioclásticos a cherte, com diferentes graus de silicificação, de incipiente a quase total, acompanhada de obliteração também variável das estruturas sedimentares e do conteúdo fossilífero. Estas passagens laterais são certamente a evidência mais demonstrativa do processo de substituição dos carbonatos por sílica após a sedimentação. Na Figura 2.7 encontra-se um esquema representativo do exemplo mais evidente de uma camada de calcário muito fossilífero, onde abundam fragmentos de conchas de bivalves (A) que passa gradualmente a um calcário onde são visíveis os testemunhos de um processo de silicificação que dá origem ao desenvolvimento de pequenos nódulos de cherte (B) que, por sua vez, passa a um cherte (C), no qual ainda se encontram alguns raros vestígios de alguma concha original, cujo processo de substituição por sílica não foi completo. Esta camada foi amostrada (Amostra CSV-II-5) e será descrita com mais cuidado no capítulo 3.

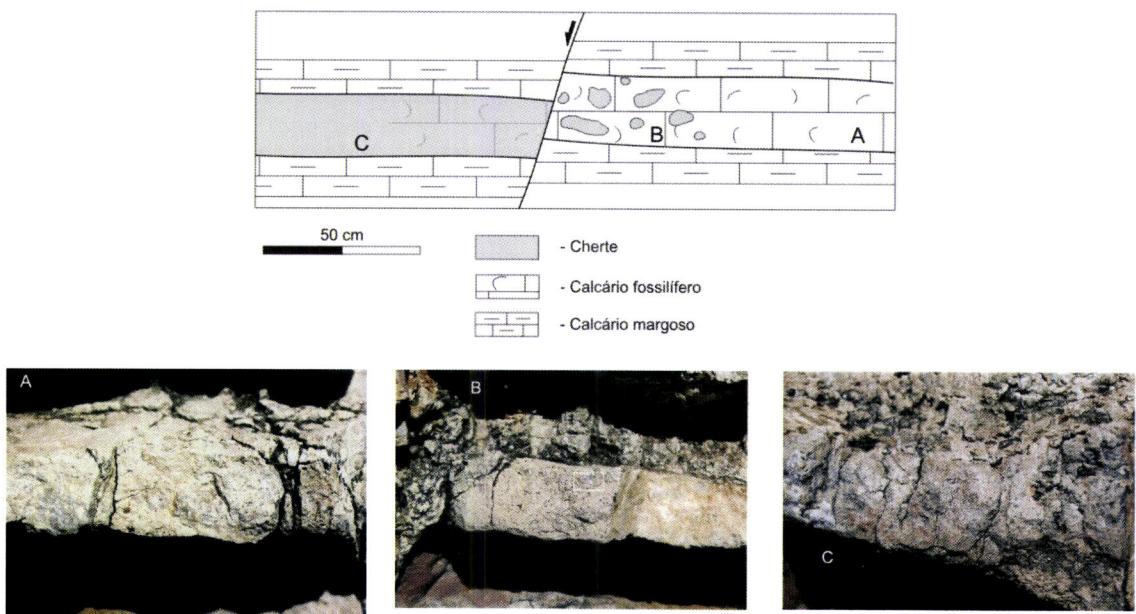


Figura 2.7 – Esquema da passagem gradual de um calcário conquífero a cherte ao longo de uma camada. Em A o calcário está inalterado apresentando abundância de restos de conchas; em B começam a observar-se o desenvolvimento da silicificação do calcário dando origem a pequenos nódulos de cherte; a abundância e dimensão destes pequenos nódulos aumenta em direcção a C onde a rocha já é um cherte mas onde ainda é possível observar alguns testemunhos das conchas originais cuja silicificação foi incompleta.



Figura 2.8 – Nódulos de cherte (Ch) em associação espacial com nódulos de natureza carbonatada (Cc). Os nódulos carbonatados correspondem a litologias calciclásticas.

Os nódulos de cherte apresentam morfologias muito irregulares e dimensões muito variadas. Com alguma frequência ocorrem espacialmente associados a nódulos de natureza carbonatada (Figura 2.8) calciclástica ou bioclástica. Observados sobre os planos de estratificação, alguns dos nódulos apresentam uma forma alongada. Quando tal acontece, o alongamento dos nódulos apresenta uma tendência para se dispor em segundo direcções que variam entre N70°W e N80°W. Contudo, neste afloramento a maioria dos nódulos corresponde a paleocanais preenchidos por detritos carbonatados e a galerias devidas a bioturbação.

Algumas observações evidenciam que o desenvolvimento dos nódulos poderá ter sido controlado pela ocorrência de estruturas frágeis, nomeadamente diaclases. Como se encontra representado no esquema da Figura 2.9 as diaclases parecem constituir, nalguns casos, barreiras ao desenvolvimento dos nódulos. Neste esquema é evidente a terminação brusca do nódulo contra uma diaclase, que afecta o nódulo e as rochas carbonatadas, indicando que a estrutura frágil poderá ter constituído uma barreira de permeabilidade que impediu a propagação dos fluidos responsáveis pela substituição das litologias carbonatadas originais por fluidos siliciosos.

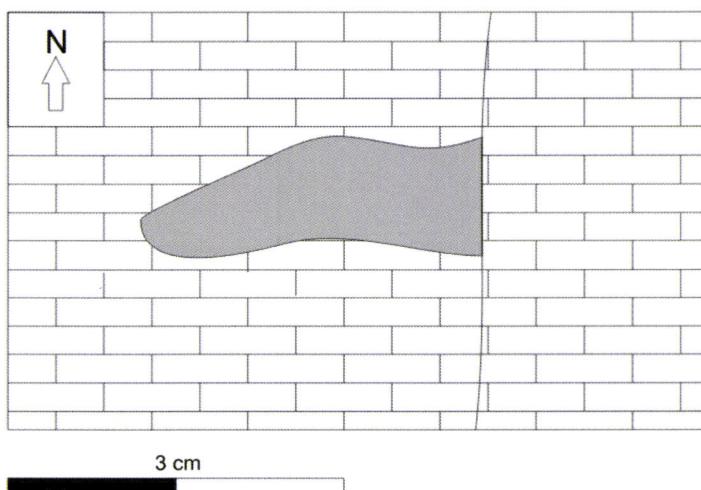


Figura 2.9 – Esquema da relação entre um nódulo de cherte (a cinzento) e uma diaclase que parece constituir uma barreira ao desenvolvimento do nódulo.

A sedimentação do Carixiano não é contínua, tendo sido identificada pelo menos uma discordância intra-carixiana cujo desenvolvimento está associado à deformação sin-sedimentar que afectou esta formação que será descrita na próxima alínea.

### 2.2.2 ESTRUTURA

No afloramento do Cabo de S. Vicente são frequentes as evidências da deformação que afectou as rochas e que se exprime pela ocorrência de falhas e de

diaclasses. As falhas, nas quais predomina o vector de deslizamento vertical, são maioritariamente normais, apenas se tendo registado um caso de uma falha que apresenta um rejeito inverso. Nalguns casos, os dados de campo permitiram considerar algumas das falhas como tendo estado activas durante a sedimentação enquanto outros casos a atribuição de uma idade para a actividade das falhas não foi possível. Quanto às diaclasses, é possível diferenciar-las entre diaclasses estéreis e diaclasses com preenchimento. As diaclasses com preenchimento ou apresentam preenchimentos quartzosos (quartzo e/ou calcedónia) simples ou diaclasses com preenchimento polifásico de quartzo e óxidos/hidróxidos de ferro.

#### 2.2.2.1 FALHAS NORMAIS SIN-SEDIMENTARES

Os critérios para a discriminação da actividade sin-sedimentar das falhas encontradas foram o aumento da espessura de camadas no bloco superior das falhas relativamente à espessura das mesmas camadas no bloco inferior e relações entre as falhas e marcadores estratigráficos reconhecidos nomeadamente as discordâncias intra-carixianas identificadas, conforme exemplificado na Figura 2.10..

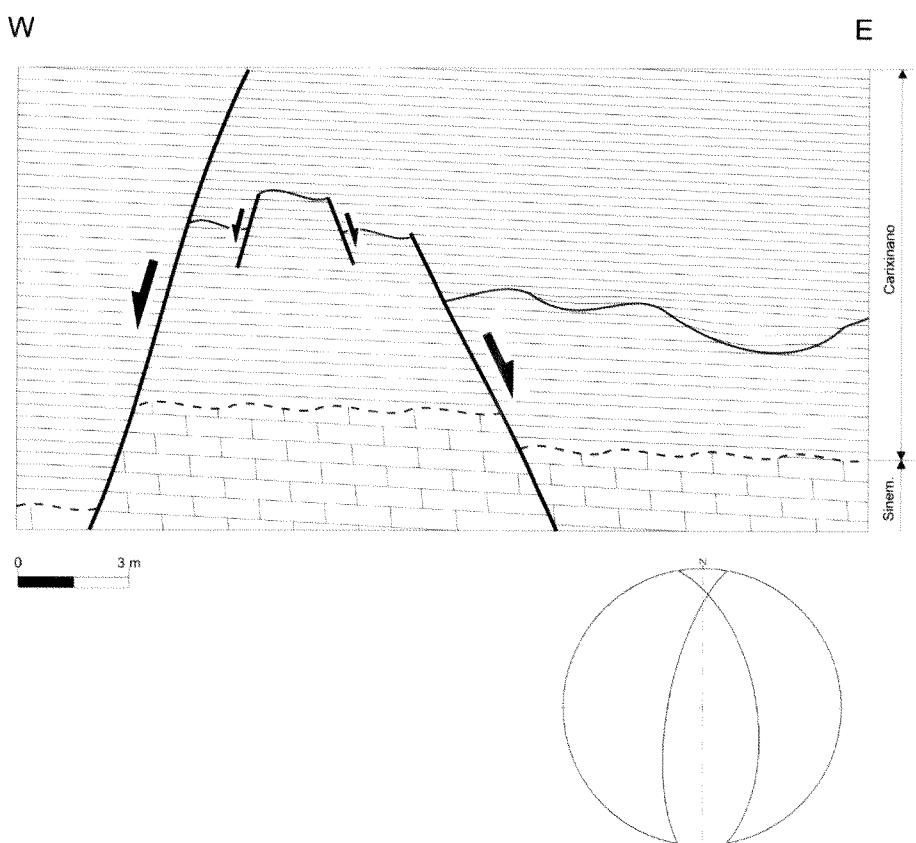


Figura 2.10 – Exemplo de um *horst* sin-sedimentar a afectar os níveis inferiores do Carixiano e o Sinemuriano. Na projecção estereográfica encontram-se projectadas as orientações das falhas que delimitam o *horst* (rede de Schmidt, hemisfério inferior).

Nesta figura encontra-se representado um pequeno horst que afecta apenas os sedimentos do Sinemuriano e a base dos sedimentos do Carixiano. Associado a este horst encontra-se uma superfície de discordância intra-carixiana, que mostra evidências de algum ravinamento das camadas carixianas. O horst é limitado a W por uma falha normal que se propaga ao longo de toda a formação que aflora neste local e limitado a E por uma falha normal ( $N10^{\circ}W$ ,  $58^{\circ}E$ ) que se encontra selada pelos sedimentos carixianos, o que indica que a sua actividade deverá ter ocorrido apenas durante os estádios iniciais da sedimentação carixiana.

Na maior parte dos casos não foram encontrados critérios cronológicos que permitissem posicionar a actividade das falhas na história desta formação. Esta ausência de critérios teve uma razão extrínseca à deformação que afectou os sedimentos e que se prende com a dificuldade de acesso e análise do afloramento e razões intrínsecas como a reactivação pós-sedimentar de alguns dos acidentes e a génesis e desenvolvimento de fracturas posteriores ao Carixiano.

Não é pois de estranhar que apenas uma falha tenha sido encontrada com evidências fortes para a sua actividade sin-sedimentar. Trata-se de um acidente que afecta apenas os sedimentos da porção superior do Carixiano que aflora no Cabo de S. Vicente e que tem uma orientação  $N70^{\circ}W$ - $54^{\circ}N$ . Na Figura 2.11 encontra-se a projecção das orientações das falhas normais sin-sedimentares encontradas neste afloramento na rede de Schmidt.

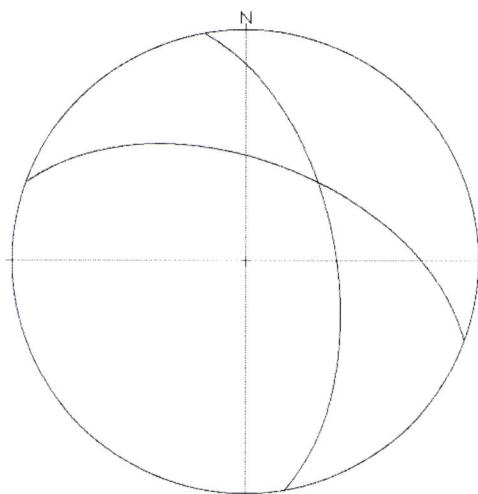


Figura 2.11 – Projecção das falhas normais sin-sedimentares do afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

Da projecção apresentada na Figura 2.11 é de destacar as diferenças das direcções das estruturas activas na base do Carixiano ( $N10^{\circ}W$ ) e no topo da mesma formação ( $N70^{\circ}W$ ), o que poderá indicar uma modificação do regime de tensão a que este sector da bacia esteve sujeito, ocorrida durante o Carixiano.

### 2.2.2.2 FALHAS NORMAIS DE IDADE INDETERMINADA

A maior parte das falhas cartografadas no afloramento do Cabo de S. Vicente não apresentam critérios que permitam atribuir-lhes um enquadramento cronológico. A projecção estereográfica das suas orientações (Figura 2.12) mostra que existem três grupos distintos de falhas normais a afectar os sedimentos carixianos: um grupo de falhas de direcção aproximada NE-SW e inclinações sistemáticas para NW; um segundo grupo de falhas com direcções próximas de N-S e inclinações para E e para W; e um terceiro grupo constituído por falhas com direcções aproximadamente NW – SE e inclinações para o quadrante NE e para o quadrante SW.

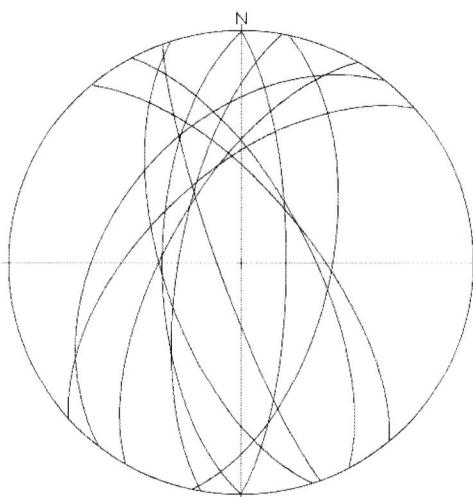


Figura 2.12 – Falhas normais de idade indeterminada cartografadas nos sedimentos do Carixiano do afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

Estas falhas, que cortam toda a formação, apresentam pequenos rejeitos verticais, de magnitude decimétrica ou, nalguns casos, métrica. A análise cinemática destas falhas foi dificultada pelas condições de observação do afloramento não tendo sido possível registar a orientação das estrias sobre os planos de falha, na maioria dos casos. No único caso onde foi possível proceder à medição das estrias, obteve-se um valor de 75º de inclinação. No caso deste plano de falha a movimentação associada é de tipo normal com um ligeiro componente de desligamento esquerdo. Trata-se de um acidente de direcção N 10 E e, na ausência de mais informação, será considerado que as falhas normais que cortam os sedimentos do Carixiano têm vectores de deslocamento grosseiramente paralelos à inclinação dos planos de falha, sendo a componente de movimentação horizontal negligenciável.

### 2.2.2.3 FALHAS INVERSAS DE IDADE INDETERMINADA

Durante o trabalho de campo foram registadas duas falhas inversas, de pequena dimensão e de rejeitos centimétricos a afectar os sedimentos com orientações (Figura 2.13). Associadas a estas falhas encontram-se vénulas de quartzo e calcedónia sub-horizontais que serão analisadas em detalhe posteriormente.

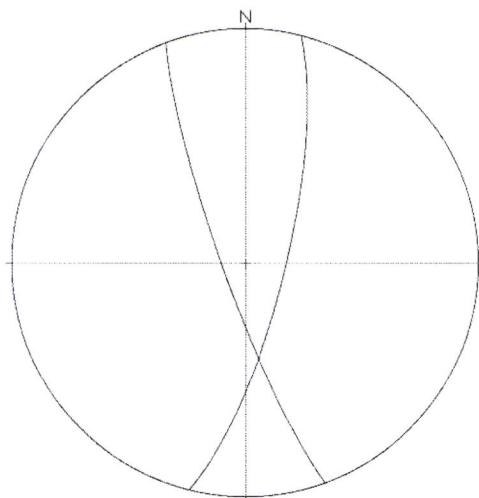


Figura 2.13 – Falhas inversas de idade indeterminada cartografadas nos sedimentos do Carixiano do afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior)

No plano da falha N $20^{\circ}$ W, 82°W encontra-se um preenchimento de origem quartzosa que apresenta uma textura brechificada. A brechificação do preenchimento do plano de falha poderá indicar uma história de movimentação polifásica, com uma primeira fase de fracturação seguida da precipitação do quartzo ao longo do plano de falha e uma segunda fase de movimentação responsável pela fracturação e esmagamento do material quartzoso, originando a textura brechificada actualmente visível.

As duas falhas inversas cartografadas têm orientações semelhantes à das falhas normais atrás caracterizadas, tanto em relação à orientação como em relação à inclinação. Não é de excluir a hipótese que a sua movimentação possa resultar de um rejogo em regime compressivo de falhas normais pré-existentes.

#### **2.2.2.4 FALHAS COM PREENCHIMENTOS QUARTZOSOS**

Algumas das falhas cartografadas apresentam preenchimentos quartzosos. São pequenos filões, com espessuras centimétricas, constituídos fundamentalmente por quartzo e, por vezes, alguns fragmentos das rochas encaixantes. Estes filões estão, por vezes brechificados, indicando histórias polifásicas de desenvolvimento das estruturas onde estão instalados. Por vezes o preenchimento quartzoso não chega a constituir um corpo filoniano, é formado por um conjunto de vénulas milimétricas anastomosadas que se desenvolvem ao longo do plano de falha.

Com maior frequência as falhas onde se encontram preenchimentos quartzosos são falhas normais mas há também um exemplo (já atrás descrito) de uma falha inversa com preenchimento quartzoso.

Na Figura 2.14 encontra-se a projecção das orientações das falhas com preenchimentos quartzosos, onde é possível observar que as falhas com

preenchimento são preferencialmente as que apresentam direcções entre N-S a NNW-SSE, apesar de uma das falhas cartografadas ter uma direcção próxima de NE-SW.

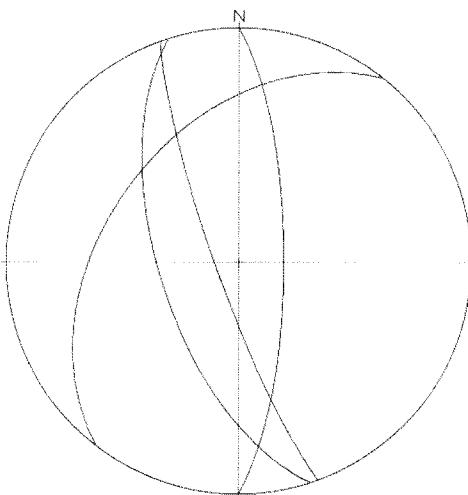


Figura 2.14 – Falhas com preenchimentos quartzosos cartografadas nos sedimentos do Carixiano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

### **2.2.2.5 DIACLASES**

Como já foi referido, para além das falhas, são abundantes neste afloramento as diaclases, algumas estéreis e outras com preenchimentos que são fundamentalmente de quartzo ou de quartzo + óxidos/hidróxidos de ferro. Por facilidade de exposição irão ser apresentadas as características geométricas de cada tipo de diaclase separadamente, sendo as relações cronológicas apresentadas para o conjunto de todas as diaclases.

#### **2.2.2.5.1 DIACLASES SEM PREENCHIMENTO**

As diaclases sem preenchimento correspondem, no geral, a superfícies irregulares, características de fracturas geradas por tracção pura, sem componente de cisalhamento associada e têm uma expressão local. Não se encontraram diaclases que cortassem espessuras consideráveis da formação; a maior parte delas encontra-se restrita a apenas um nível litoestratigráfico apesar de a geometria ser semelhante quando observados diferentes níveis.

Na Figura 2.15 estão representadas as projecções das orientações das diaclases estéreis cartografadas. Como é visível do diagrama, a maioria das diaclases são muito inclinadas e integram-se em dois grupos distintos: um grupo com direcções variando entre NNW-SSE e NW-SE e um segundo grupo com direcções variando entre NNE-SSW e NE-SW. Apenas uma excepção foi registada de uma diaclase com direcção E-W que apesar de ser uma direcção comum noutras afloramentos não tem expressão no Cabo de S. Vicente.

O ângulo aberto entre as direcções dos dois grupos principais de diaclases não é compatível com uma génese sob a acção do mesmo regime de tensão.

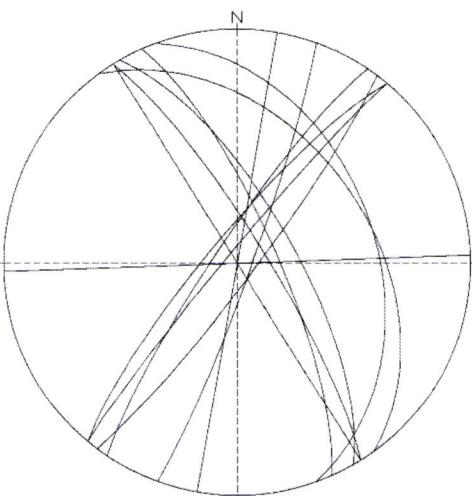


Figura 2.15 – Diaclases estéreis cartografadas nos sedimentos do Carixano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

#### 2.2.2.5.2 DIACLASES COM PREENCHIMENTO

No Cabo de S. Vicente encontram-se dois tipos de preenchimentos de diaclases. Ao longo de algumas das diaclases encontram-se vénulas de quartzo, ou quartzo + calcedónia, sub-verticais ou muito inclinadas e horizontais, de comprimento centimétrico a decimétrico e espessuras que raramente ultrapassam os 5 milímetros. Outro conjunto de diaclases, com dimensões e morfologias análogas às do grupo anterior, apresenta preenchimentos polifásicos caracterizados por uma zona central de quartzo bordejada por um preenchimento de óxidos/hidróxidos de ferro.

Nos diagramas da Figura 2.16 encontram-se as projecções das orientações das estruturas de preenchimento quartzoso (A) e das estruturas com preenchimento quartzoso e ferruginoso (B). Apesar de apresentarem uma grande dispersão, as vénulas quartzosas encontram-se instaladas ao longo de diaclases, geralmente muito inclinadas, que se podem agrupar em diaclases com direcções entre NNW-SSE e NW-SE, direcções entre NNE-SSW e NE-SW (estes dois grupos já tinham sido identificados como sendo duas famílias de diaclases estéreis) e um grupo de direcção WNW-ESE. Quanto às diaclases com um preenchimento quartzo-ferruginoso também são identificáveis as famílias de direcções NW-SE e NE-SW. Nos diagramas da Figura 2.16 não se encontram representadas as vénulas sub-horizontais devido à sobreposição que iriam apresentar com a primitiva.

Nos poucos casos em que as vénulas intersectam mais do que uma camada verificou-se que a existência de óxidos/hidróxidos de ferro no preenchimento parece estar controlada pela camada encaixante da vénula verificando-se que o

preenchimento varia a sua composição mineralógica entre quartzo e/ou calcedónia para quartzo + óxidos/hidróxidos de ferro ao passar de uma camada para a outra.

Esta observação sugere que os preenchimentos correspondem, fundamentalmente, aos mesmos episódios quer se trate de preenchimentos apenas quartzosos ou preenchimentos quartzo-ferruginosos, não existindo uma separação genética entre os dois tipos de preenchimento.

A ausência de uma diferenciação nas orientações das estruturas preenchidas quando comparadas com as estruturas estéreis, conduz à interpretação de que tanto as vénulas quartzosas quanto as vénulas quartzo-ferruginosas aproveitam diaclases para se instalar que são co-genéticas das diaclases estéreis.

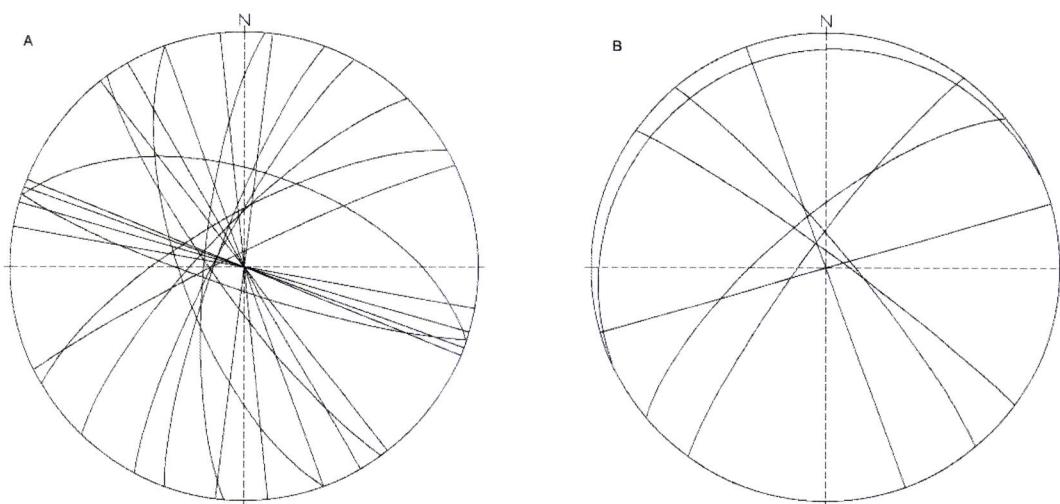


Figura 2.16 – Diaclases com preenchimentos quartzosos (A) e quartzo-ferruginosos (B) cartografadas nos sedimentos do Carixano no afloramento do Cabo de S. Vicente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

A projecção das orientações de todas as diaclases cartografadas, bem como o diagrama de contorno da sua distribuição estão representados na Figura 2.17. Nestes diagramas, especialmente no diagrama de contorno de densidades é bem visível a tendência para diaclases e veios se organizarem em quatro famílias principais. A família com maior peso corresponde a estruturas com direcções próximas de NW-SE e inclinações tanto para o quadrante NE como para o quadrante SW. Outra família importante é a das estruturas com direcções próximas de N-S e inclinações para E e para W. Uma terceira família de diaclases e vénulas tem direcções em torno da direcção NE-SW e apresentam uma tendência para inclinar apenas para o quadrante SE. Por último existe uma família de direcção aproximada WNW-ESE e inclinações tanto para N como para S.

Algumas das vénulas de maior inclinação observadas encontravam-se dobradas, por dobras com eixos sub-horizontais e planos axiais muito inclinados. A geometria destas dobras é compatível com um regime de tensão com a compressão máxima vertical e deverão estar associadas ao aumento da carga litostática por incremento da coluna sedimentar suprajacente.

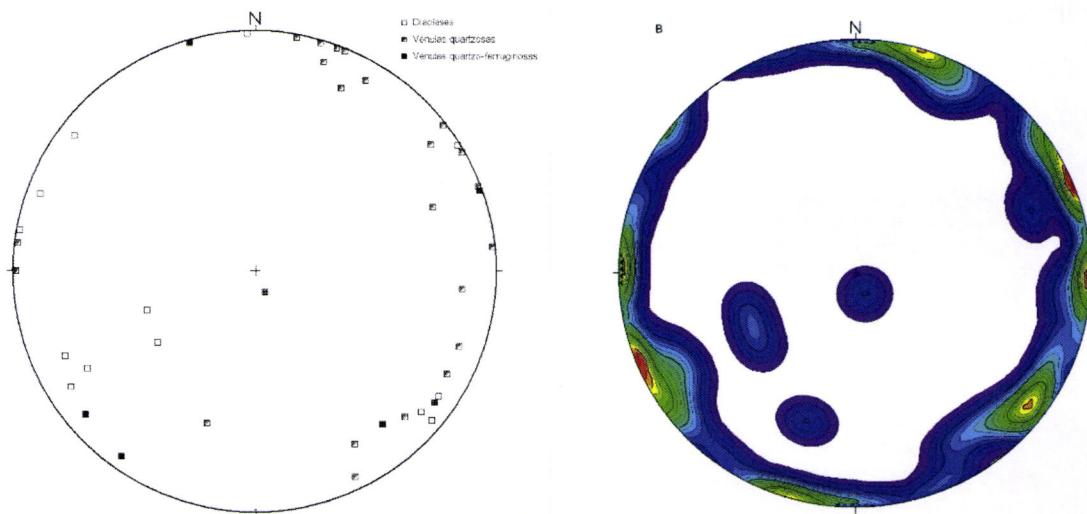


Figura 2.17 – Projecção da orientação de todas as diaclases e vénulas cartografadas no afloramento do Cabo de S. Vicente. A – Diagrama II dos pólos das diaclases e vénulas; B – Diagrama de contorno dos polos das diaclases e vénulas (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

A ocorrência das vénulas ao longo da secção estratigráfica aflorante no Cabo de S. Vicente não é homogénea. Uma inspecção mais detalhada de todo o corte revela que as vénulas não ocorrem nos 5 metros superiores do afloramento.

Quanto à cronologia da fracturação não foram encontrados critérios seguros para a seriação temporal das diferentes famílias de diaclases e vénulas, sendo no entanto seguro que as orientações que as diferentes famílias apresentam não são compatíveis com um desenvolvimento sincrónico.

No entanto, foi possível estabelecer algumas relações cronológicas entre o desenvolvimento de diaclases e vénulas e os nódulos de cherte. Na Figura 2.18 estão reproduzidas as relações observadas entre diaclases estéreis, vénulas de quartzo e nódulos de cherte. Neste mapa há a destacar dois factos: as diaclases estéreis não cortam os nódulos de cherte e os preenchimentos quartzosos não atravessam os nódulos.

O primeiro dos factos citados pode ser interpretado através de argumentos mecânicos afirmando que os nódulos de cherte, já existentes aquando da formação das diaclases, teriam propriedades mecânicas diferentes das dos calcários

envolventes, constituindo corpos rígidos, não se encontrariam em condições de fracturar e as diaclases teriam cessado a sua propagação quando entraram em contacto com os nódulos, ou argumentando que o desenvolvimento dos nódulos de cherte, que todos os dados observados neste afloramento apontam para resultarem de um processo de substituição, teria sido posterior ao desenvolvimento das diaclases e teria obliterado algumas delas. Esta interpretação é coerente com o já apresentado neste capítulo onde se chama a atenção para uma diaclase que constitui uma barreira ao desenvolvimento de um nódulo (Figura 2.9).

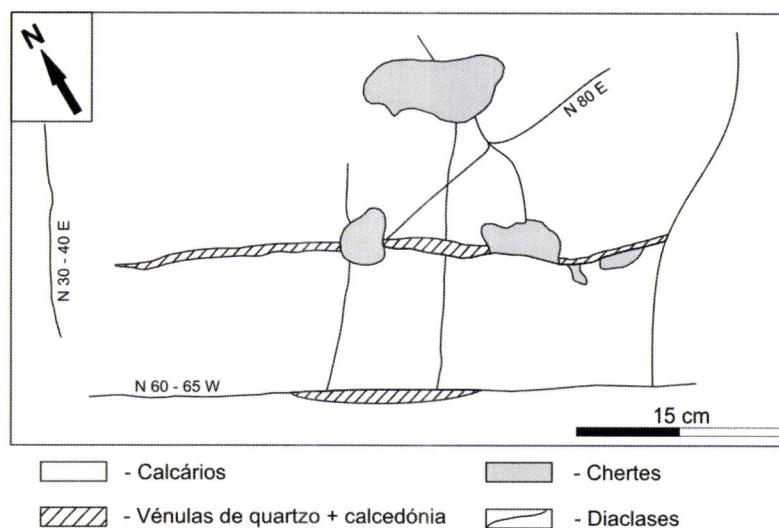


Figura 2.18 – Mapa de um sector do afloramento do Cabo de S. Vicente mostrando as relações cronológicas entre diaclases, vénulas de quartzo e nódulos de cherte.

A inexistência de vénulas de quartzo a cortar os nódulos poderá ser explicada, na sequência da argumentação anterior, pelo facto de as diaclases terem sido seladas e obliteradas pelos nódulos de cherte durante o seu desenvolvimento, deixando de ser eficazes os canais de percolação dos fluidos associados à precipitação das vénulas na zona dos nódulos.

As relações apresentadas são consistentes com a existência de um evento de fracturação com desenvolvimento de diaclases anterior à formação dos chertes. Quanto à precipitação de sílica e/ou óxidos/hidróxidos de ferro nas diaclases dando origem às vénulas quartzosas e/ou quartzo-ferruginosas, os dados sugerem que ela seja posterior à formação dos nódulos e que tenha aproveitado as porções das diaclases que não foram seladas durante a silicificação associada à formação dos nódulos e camadas de cherte. Apesar de só ter sido observado um caso, a existência de um nódulo de cherte cortado por uma vénula de quartzo apoia a sequência cronológica proposta.

### 2.2.2.5.3 DIQUES CLÁSTICOS

Foram observados dois casos de diques calciclásticos injectados em calcários margosos no afloramento do Cabo de S. Vicente.

Numa das camadas de calcário margoso do afloramento foram observados diques calciclásticos com cerca de 3 milímetros de espessura, verticais. A sua reduzida dimensão e o facto de estarem confinados a uma camada não permitiu fazer uma determinação mais exacta da sua geometria. É ainda digno de destaque que no local onde foram observados os diques calci-clásticos se encontrava um dique de cherte com morfologia e dimensão idêntica à dos diques calciclásticos, que poderá corresponder a um dique calciclástico silicificado.

Outra das observações de diques calciclásticos encontra-se esquematicamente representada na Figura 2.19, onde um dique calcarenítico se injecta ao longo de uma diaclase a partir de um leito descontínuo de calcarenitos. A litologia encaixante do dique é um calcário margoso onde se encontram outros corpos calcareníticos de morfologia nodular.

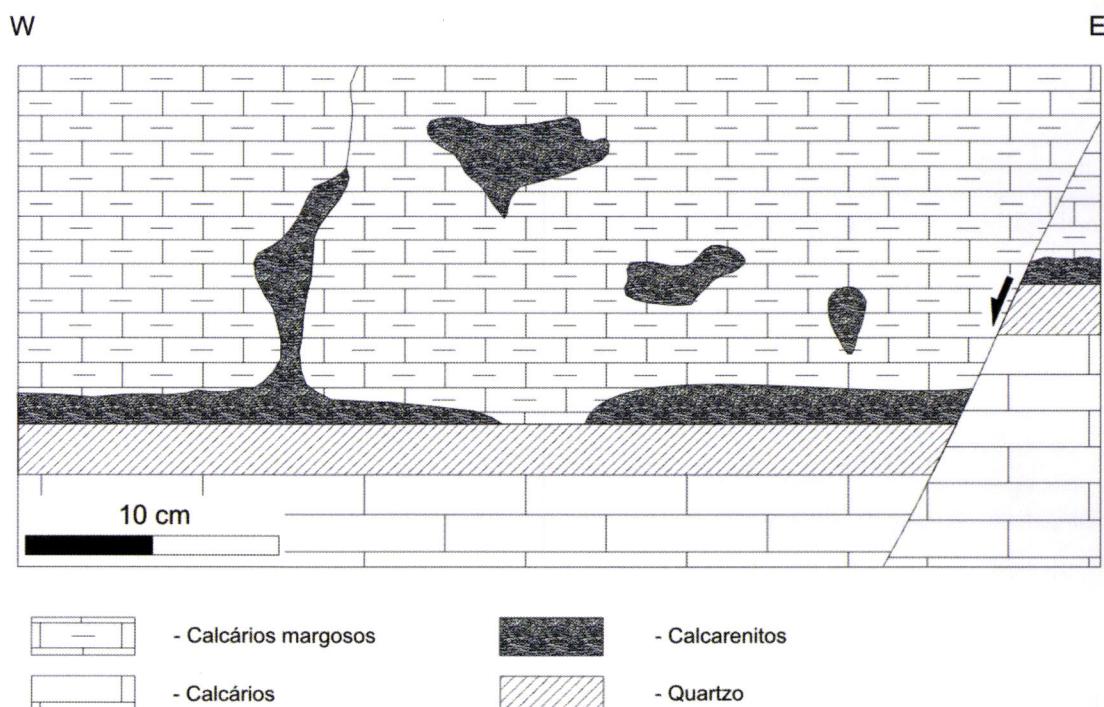


Figura 2.19 – Corte representando as relações entre um dique calciclástico e as litologias encaixantes no afloramento do Cabo de S. Vicente.

A existência de diques clásticos no Carixiano é importante porque indica que durante a deformação sin-sedimentar que afectou estas rochas, já comprovada pela existência de falhas de actividade coeva da sedimentação, existiram condições para a fluidização e injeção de sedimentos não litificados ao longo de fracturas.

## **2.3 AFLORAMENTO DA ASPA – PEDRA DAS GAIVOTAS**

O afloramento da Aspa encontra-se no prolongamento para norte do afloramento do Cabo de S. Vicente (Figura 2.1). Encontra-se exposto o contacto entre os sedimentos mais antigos do Carixiano e o Sinemuriano. A deformação que afecta as rochas, neste afloramento, não permitiu uma recolha de informações detalhadas sobre a litostratigrafia pelo que apenas será apresentada a estrutura cartografada.

A Pedra das Gaivotas é uma pequena ilha, alongada aproximadamente E-W, localizada a cerca de 100 metros a NW do afloramento da Aspa. Apesar de não ter sido possível a observação directa do afloramento, encontra-se exposto e bem visível na arriba S da Pedra das Gaivotas o contacto entre o Carixiano e o Sinemuriano.

### **2.3.1 AFLORAMENTO DA ASPA**

#### **2.3.1.1 ESTRUTURA**

A estrutura da Aspa corresponde a um pequeno graben de direcção aproximada NW – SE que põe em contacto os sedimentos do Carixiano com os sedimentos do Sinemuriano. Na Figura 2.20 encontra-se representado um corte esquemático representando esta estrutura.

No sector sul deste afloramento os níveis mais antigos do Carixiano contactam através de uma falha normal com os sedimentos do Sinemuriano. A superfície de falha é irregular, encontra-se segmentada por pequenas falhas normais, e tem uma orientação N70°W, 42°N. Como está representado na Figura 2.20, esta falha é selada por sedimentos do Carixiano indicando uma interrupção da sua actividade e indicando tratar-se de uma falha sin-sedimentar, cuja actividade deve ter cessado no início do Carixiano. Após a interrupção da actividade desta falha, a continuação da sedimentação recobriu o bloco inferior da falha, dando origem à discordância do Carixiano sobre o Sinemuriano observada. Apesar de o Sinemuriano se encontrar fortemente dolomitizado e consequentemente com a maior parte das suas características primárias obliteradas, é ainda possível observar alguns vestígios da estratificação original que inclina para sul, o que significa que esta discordância é uma discordância angular.

No sector norte do afloramento o contacto do Carixiano com o Sinemuriano também se faz por falha normal com orientação aproximada N43°W, 70°S. Não existem critérios que permitam datar a actividade desta falha que corta todo o Sinemuriano e Carixiano expostos na arriba.

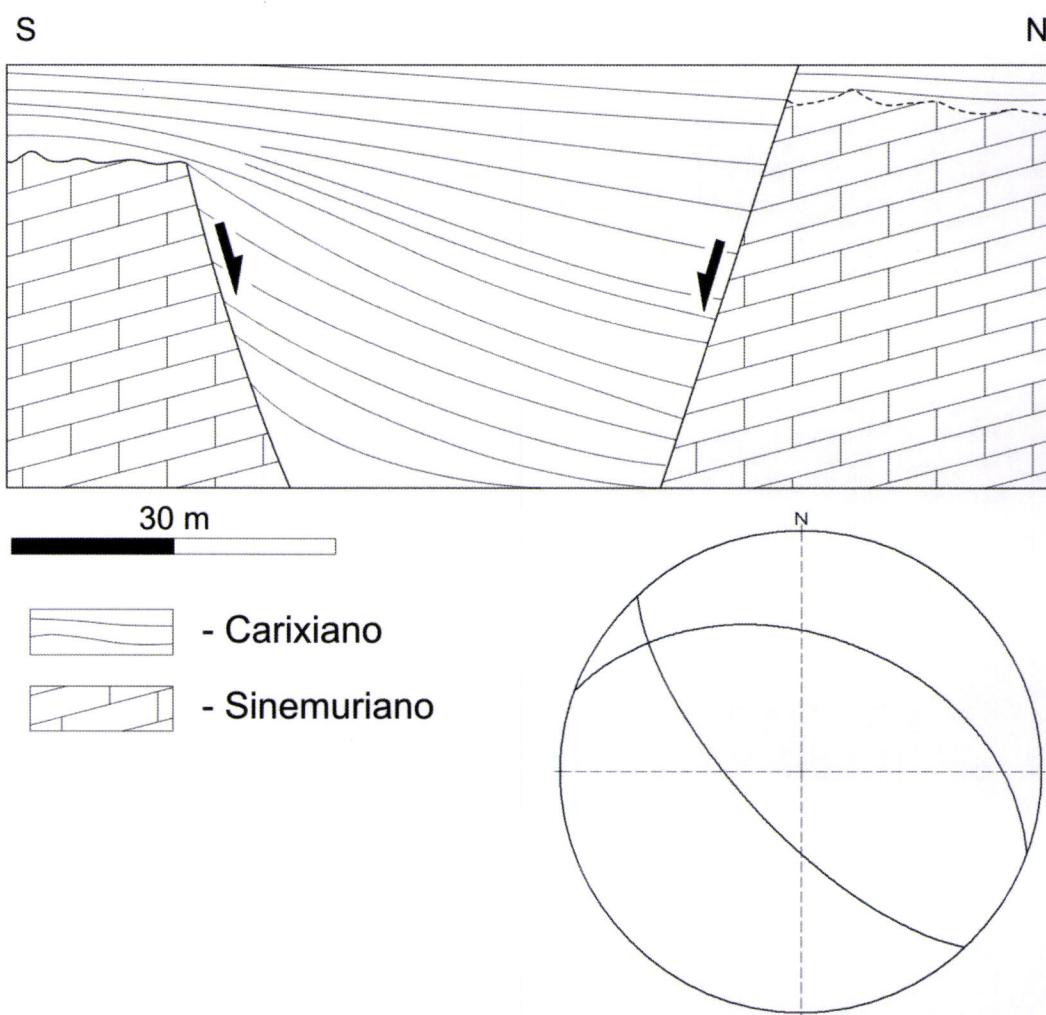


Figura 2.20 – Corte geológico da estrutura da Aspa e projecção das orientações das falhas que a limitam (rede de Schmidt – hemisférico inferior).

### 2.3.1.2 PREENCHIMENTOS QUARTZOSOS

Associado à falha que constitui o bordo sul do graben encontra-se um filão de quartzo, descontínuo, com cerca de 30 cm de espessura e com uma textura evidenciando a ocorrência de cataclase.

Uma observação mais cuidada do filão mostra que o seu carácter descontínuo se deve ao facto de ele se encontrar rejeitado pelo movimento das pequenas falhas normais que afectam também o plano de falha, como já foi atrás referido. Essas pequenas falhas normais são sub-paralelas aos vestígios da estratificação do Sinemuriano o que leva a crer que alguns dos planos de estratificação do Sinemuriano poderão ter sido cinematicamente activos durante o Carixiano (Figura 2.21). A relação entre os segmentos do filão de quartzo, a estratificação cinematicamente activa do Sinemuriano e as evidências para a interrupção da actividade da falha ainda durante o Carixiano inferior constituem uma forte argumentação indicadora de uma idade carixiana inferior para a formação da estrutura filoniana.

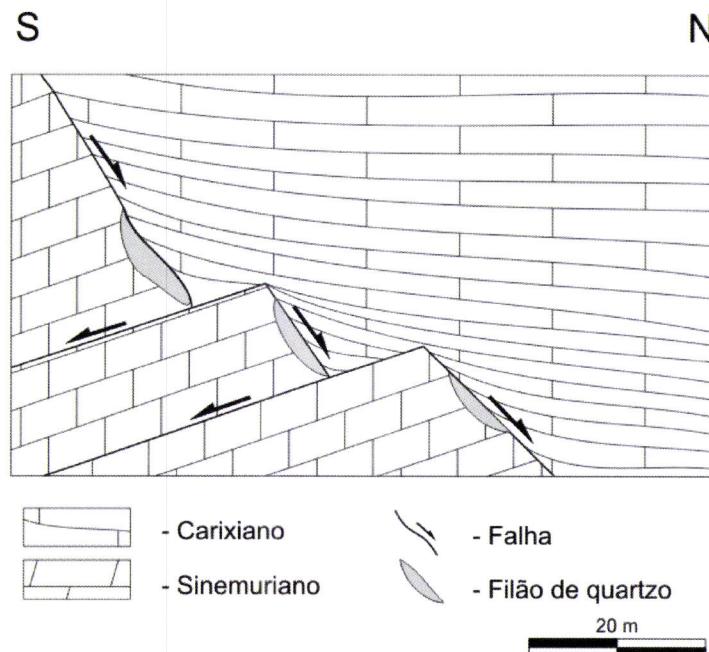


Figura 2.21 – Corte representativo do plano de falha que constitui o bordo sul do graben de Aspa. Neste corte é ainda visível o filão de quartzo associado e as pequenas falhas normais que recortam tanto o plano de falha principal como o filão de quartzo e que deverão corresponder a planos de estratificação do Sinemuriano cinematicamente activos.

### **2.3.2 AFLORAMENTO DA PEDRA DAS GAIOTAS**

#### **2.3.2.1 ESTRUTURA**

A Pedra das Gaivotas é uma pequena ilha situada a NW do afloramento da Aspa onde se observa o contacto entre o Carixiano e o Sinemuriano (Figura 2.22).

Localizada na zona central da ilha encontra-se uma falha ao longo da qual os sedimentos do Carixiano do bloco superior contactam, na base, com os sedimentos do Sinemuriano do bloco inferior e no topo com sedimentos do Carixiano, também do bloco inferior. Na Figura 2.23 encontra-se um esboço geológico representativo desta estrutura. O contacto do Carixiano com o Sinemuriano apresenta algumas semelhanças com o bordo sul do graben da Aspa (atrás descrito).

De facto, a falha que estabelece este contacto, que parece ter uma reactivação posterior de menor importância, apresenta uma geometria anterior a essa reactivação semelhante à do graben da Aspa, com actividade sin-sedimentar que controla a deposição do Carixiano a E. Esta actividade cessa ainda durante o Carixiano sendo o bloco soerguido a W e o próprio plano de falha recobertos pelos sedimentos caridianos. Esta interpretação encontra-se representada na Figura 2.24.

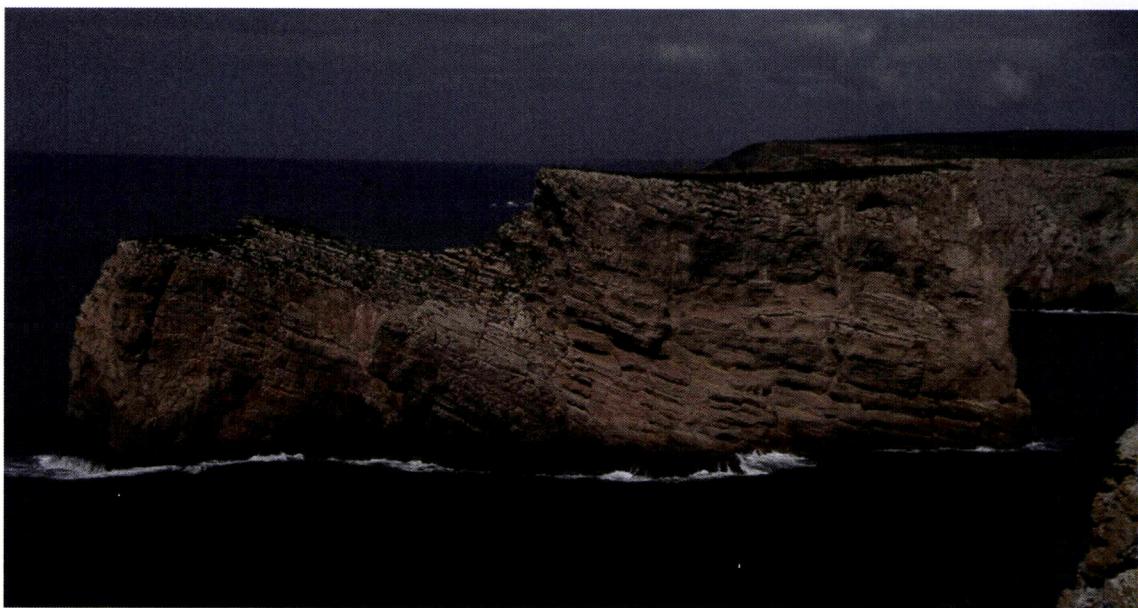


Figura 2.22 – Ilha da Pedra das Gaivotas. A fotografia encontra-se orientada E (à direita) - W (à esquerda) e nela é possível observar o contacto entre os sedimentos carixianos, a este, com os sedimentos sinemurianos, a oeste.

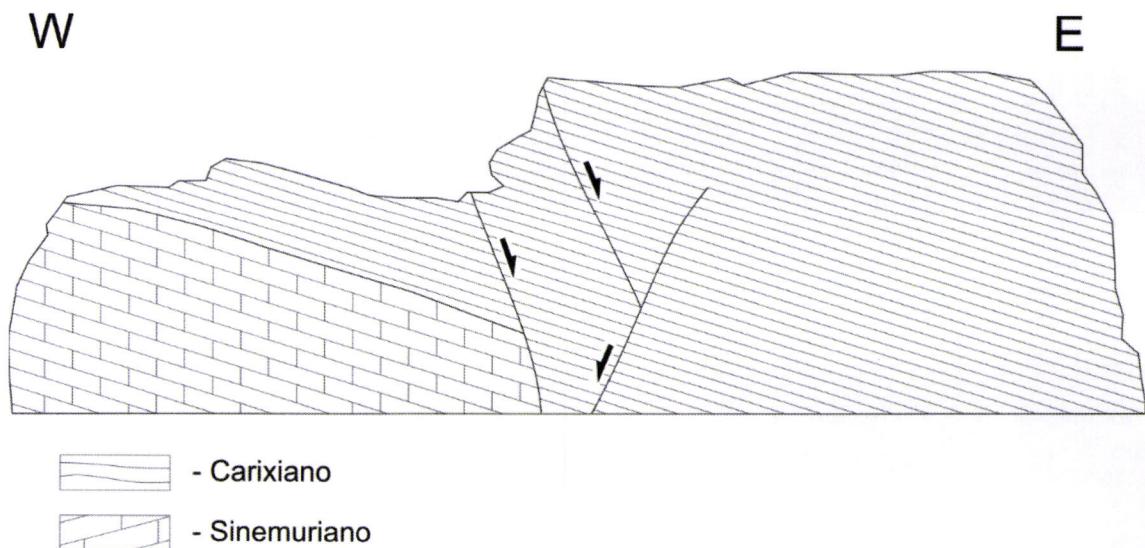


Figura 2.23 – Esboço da estrutura da ilha da Pedra das Gaivotas.

As semelhanças entre as estruturas da Aspa e da Pedra das Gaivotas sugerem que possa corresponder à mesma estrutura rejeitada pelo jogo da falha normal à qual está associada a actual arriba. Na Figura 2.25 encontra-se um mapa estrutural simplificado da área onde se encontram expressas estas relações.

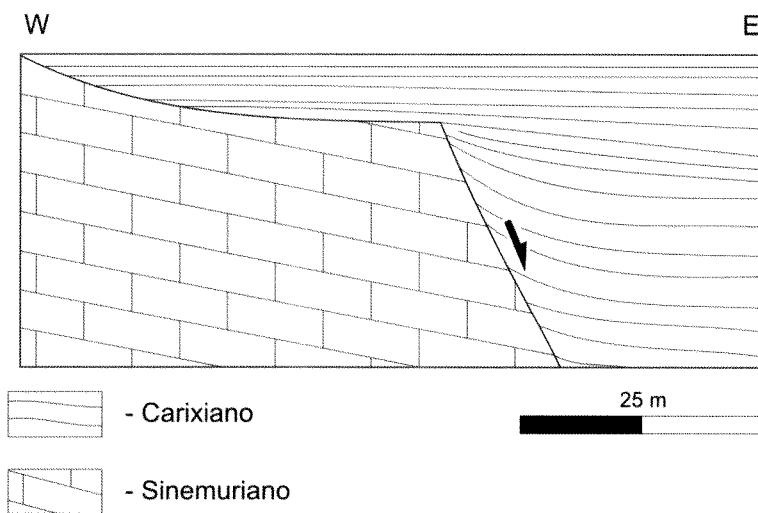


Figura 2.24 – Esboço geológico com a interpretação da estrutura da Pedra das Gaivotas durante o Carixiano.

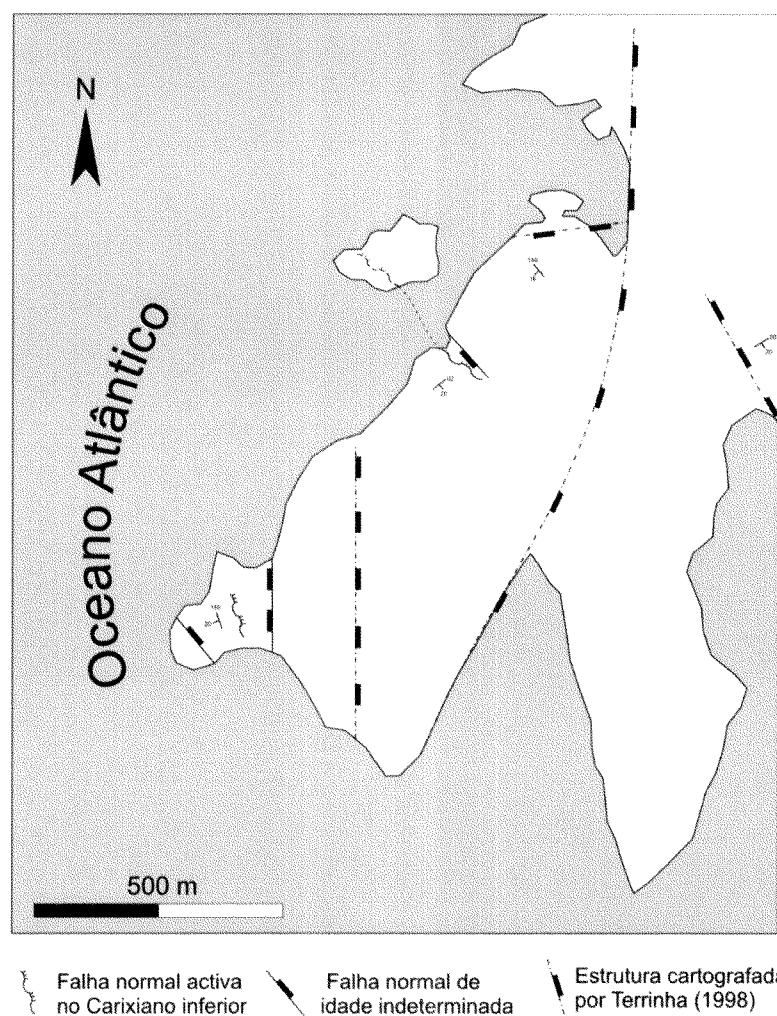


Figura 2.25 – Mapa estrutural simplificado da área de Aspa – Pedra das Gaivotas.

No mapa da Figura 2.25 encontram-se representadas as estruturas da zona de Cabo de S. Vicente – Aspa cartografadas neste trabalho bem como algumas estruturas retiradas do trabalho de Terrinha (1998). É de salientar que as estruturas caracterizadas, activas durante o Carixiano têm orientações acentuadamente diferentes N10°W de direcção para a estrutura no Cabo de S. Vicente e N53°W de direcção para a estrutura na Aspa. Apesar de não terem sido encontrados indicadores cinemáticos a geometria dos afloramentos pode ser justificada com uma movimentação essencialmente normal para ambas as falhas. A verificar-se a veracidade desta interpretação tal indicaria que a extensão da Bacia Algarvia no sector de Sagres, durante o Carixiano, foi acomodada por falhas com direcções que fazem ângulos de cerca de 45° entre si o que implica uma regime de tensão complexo com extensão em duas direcções, não coaxiais, durante este período.

#### 2.4 AFLORAMENTO DO FORTE DO BELIXE

O Forte do Belixe encontra-se localizado num graben de direcção aproximada NW-SE que põe em contacto os sedimentos do Jurássico Médio com os sedimentos do Sinemuriano a oeste e os sedimentos do Carixiano a este (Figura 2.26).

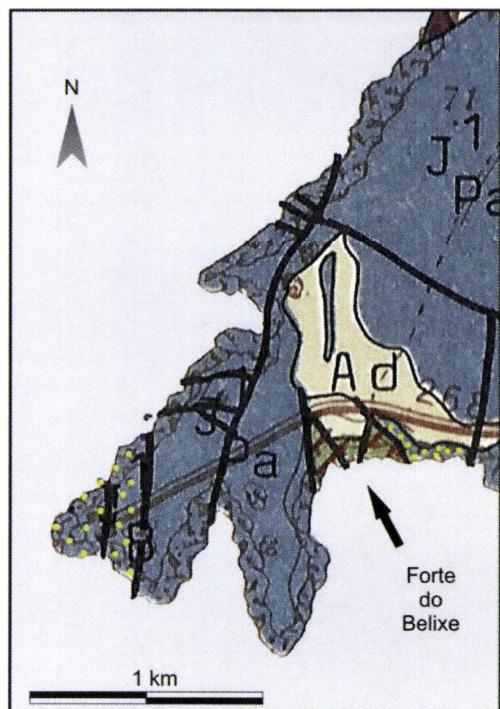


Figura 2.26 – Mapa geológico com a localização do afloramento do Forte do Belixe, adaptado da Carta Geológica da Região do Algarve escala 1:100.000 dos Serviços Geológicos de Portugal (1992). A sobreposição de círculos amarelos representa os sedimentos do Carixiano.

O afloramento que neste trabalho é designado por afloramento do Forte do Belixe, localiza-se a Este do forte por ser nele que encontra-se exposta a sequência

sedimentar desde os dolomitos do Sinemuriano, na base da arriba junto ao mar, até ao Toarciano inferior (Figura 2.27). Neste troço as formações apresentam uma geometria de monoclinal de orientação geral N58°E,20°SE.

A principal característica deste afloramento é permitir uma observação detalhada das litologias que constituem o Carixiano, não se encontrando estruturas tectónicas maiores dignas de destaque ao longo do corte. Por esta razão neste item apenas serão apresentadas as características sedimentares expostas das rochas carbonatadas e dos chertes bem como as relações que apresentam.

Tal como no afloramento do Cabo de S. Vicente as litologias dominantes neste afloramento são os calcários, calcários dolomíticos e dolomitos com nódulos e camadas de cherte. Como é visível da coluna apresentada na Figura 2.27 a sedimentação do Carixiano pode ser subdividida em três grupos distintos: um grupo basal com a associação de sedimentos carbonatados e sedimentos siliciosos, equivalente ao afloramento do Cabo de S. Vicente; um grupo intermédio no qual apenas se encontram sedimentos carbonatados; e um grupo superior no qual volta a ser encontrada a associação de sedimentos carbonatados com sedimentos siliciosos.

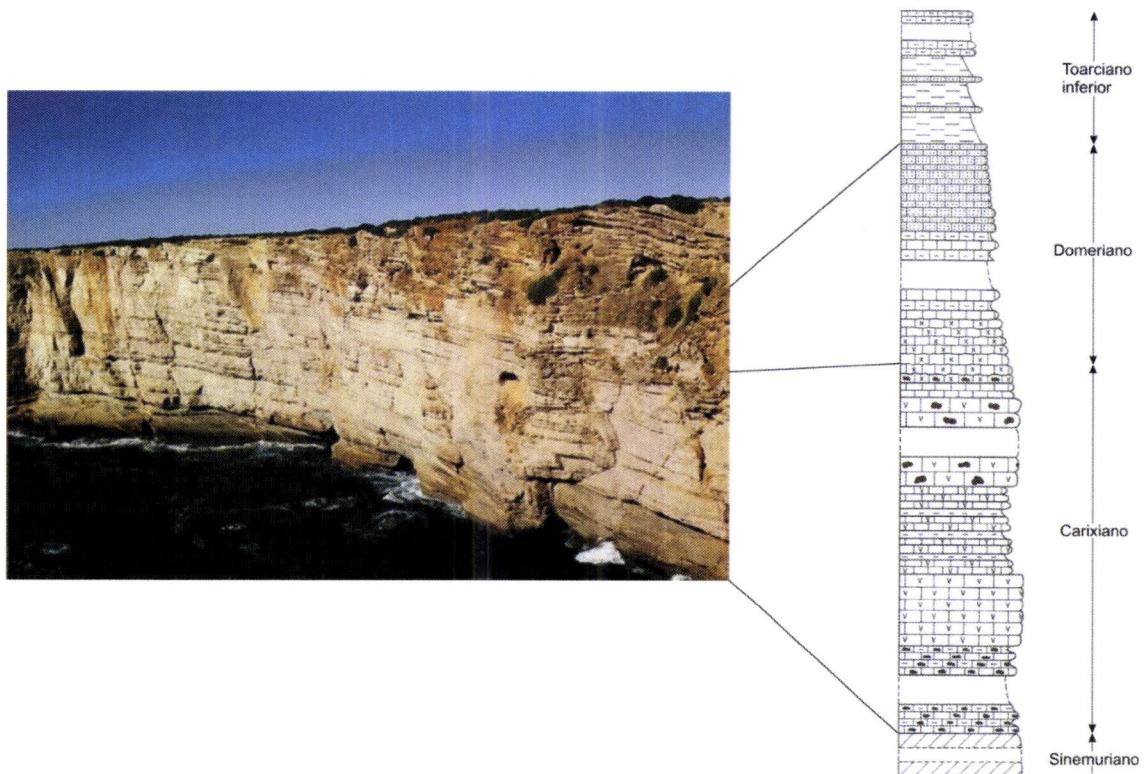


Figura 2.27 – Panorâmica do corte do Forte do Belixe onde a série sedimentar se encontra exposta desde o Sinemuriano até ao Toarciano; (coluna estratigráfica adaptada de Rocha, 1976).

#### **2.4.1 LITOLOGIAS CARBONATADAS**

Os sedimentos carbonatados do afloramento do Forte do Belixe são fundamentalmente calcários, calcários margosos, margas, calcários dolomíticos e dolomitos.

Nas camadas menos dolomitizadas, onde as características primárias ainda se encontram preservadas foram encontradas várias camadas de calcarenitos, por vezes com estratificação interna oblíqua e um conteúdo fossilífero abundante, com restos de equinodermes, amonóides e belemnites. Os nódulos carbonatados são muito frequentes, tendo sido registados abundantes nódulos de natureza calci-clástica (Figura 2.28).

As litologias carbonatadas que constituem a formação apresentam um padrão regular de variação, com as rochas menos dolomitizadas a ocorrerem essencialmente na base da formação e as rochas que apresentam a recristalização característica da dolomitização a ocorrerem tendencialmente para o topo.

#### **2.4.2 CHERTES**

O cherte, neste afloramento, ocorre sob a forma: (i) de camadas intercaladas nas rochas carbonatadas com contactos irregulares e espessuras variáveis (centimétricas a decimétricas); (ii) nódulos com morfologia esférica ou muito irregular (Figura 2.29); (iii) e de pequenos diques subverticais instalados nas camadas de rochas carbonatadas (Figura 2.30), geralmente não cruzando mais do que uma camada. As camadas de cherte passam lateralmente a camadas de calcários calciclásticos, não apresentando grande continuidade lateral (Figura 2.31).

À semelhança das litologias carbonatadas também os afloramentos de cherte variam da base para o topo da formação. No caso dos chertes que ocorrem na base da formação a sua morfologia é muito semelhante à observada no Cabo de S. Vicente. Apresentam contactos irregulares e um pouco difusos com as litologias carbonatadas, os nódulos têm formas mais irregulares e os diques de cherte são raros.

No topo da formação, os nódulos têm limites mais bem definidos, têm uma tendência para uma morfologia mais regular e encontram-se com frequência diques de cherte preenchendo parcialmente diaclases.

São muito frequentes neste aforamento os critérios indicadores de o cherte se ter formado por substituição de litologias calciclásticas. Existem abundantes exemplos de nódulos e camadas nos quais a silicificação não foi completa, sendo visível a transição gradual das rochas calciclásticas originais para uma rocha carbonatada

silicificada e para um cherte. Nalguns casos algumas das características primárias do litótipo original ainda se encontram preservadas no cherte.



Figura 2.28 – Exemplos de nódulos carbonatados no Carixiano do afloramento do Forte do Belixe. Na fotografia inferior é bem visível o carácter detritico destes nódulos.



Figura 2.29 – Exemplo de um nódulo de cherte de morfologia muito irregular.



Figura 2.30 – Pequeno dique de cherte numa camada de calcário dolomítico.

Na Figura 2.32 encontra-se um exemplo de um nível calcarenítico, onde ainda são visíveis as finas laminações primárias no qual se está a desenvolver um nódulo. Alguns vestígios da laminação original do calcarenito ainda são visíveis no bordo superior do nódulo (seta preta), cuja auréola externa é constituída por calcite e por quartzo. Apenas em duas áreas, referenciadas na fotografia por Ch, se encontra cherte *sensus stricto*; todo o resto do nódulo corresponde a um calcarenito silicificado

existindo um fragmento do calcarenito original no centro do nódulo, referenciado por Cc.



Figura 2.31 – Camada de cherte apresentando os contactos com as camadas de rochas carbonatadas muito irregulares.



Figura 2.32 – Nódulo de cherte no qual o processo de silicificação foi incompleto, encontrando-se ainda preservadas algumas características originais do calcarenito. Para uma explicação mais detalhada ver o texto.

Outro indício de que o cherte se formou por substituição de litologias carbonatadas encontra-se na Figura 2.33, onde se observa um molde externo de um gastrópode no interior de um nódulo de cherte.

Este conjunto de observações aponta para uma origem do cherte por substituição, excluindo a possibilidade de ter precipitado como um sedimento primário.

Outra característica de realce de um grande número de nódulos de cherte é a existência de um bordo silicioso que apresenta uma profusão de poros milimétricos (Figura 2.34). É convicção do autor que este bordo cuja largura varia entre 0,5 e 1 centímetro deverá ter tido origem na dissolução de alguns minerais, após a formação do cherte. Nos nódulos onde não existe esta faixa é possível observar que próximo do limite os nódulos de cherte são constituídos por quartzo e por carbonatos. Desta forma a faixa porosa deverá resultar da dissolução selectiva dos cristais de carbonatos após a formação dos nódulos.



Figura 2.33 – Molde externo de gastrópode no interior de um nódulo de cherte indicando que este se deve ter formado pela substituição de uma rocha carbonatada.

#### 2.4.3 ESTRUTURAS DE INJECÇÃO

Os diques de cherte, já atrás descritos, com a sua geometria perpendicular à estratificação correspondem, só por si, a estruturas cuja génesis dificilmente seria explicada sem recorrer a um mecanismo de injecção. A associação frequente de diques de cherte e de diaclases apoia a hipótese de os diques se gerarem por injecção de material ao longo de estruturas frágeis geradas, muito provavelmente, nos estádios

precoces da evolução diagenética dos sedimentos. No entanto estas não são as únicas evidências de estruturas de injecção.



Figura 2.34 – Aspecto de nódulo com uma auréola de pequenos poros, constituída essencialmente por quartzo (no canto superior direito da fotografia encontra-se uma lapiseira como escala). Para mais explicações ver o texto.

Na Figura 2.35 pode ser observado um exemplo de um pequeno dique calciclastico instalado numa dicalase que corta uma camada de calcário dolomítico. Este dique apresenta todas as características de um dique clástico semelhante aos descritos em outros ambientes sedimentares (v.g.Cosgrove, 1995) e terá sido o resultado de fluidização de um sedimento calciclastico e injecção numa diaclase antes da completa litificação do Carixiano.

Para além dos diques clásticos são encontradas outras evidências que indicam a ocorrência de fluidização de sedimentos e injecção em diaclases. No caso representado na Figura 2.36 pode observar-se uma camada de calcário dolomitizado, de grão muito fino, limitada por camadas de cherte no topo e na base a partir das quais se desenvolvem estruturas de injecção quase dando origem a um dique. A parte central da estrutura tem uma composição calcarenítica.

Os exemplos mostrados indicam que antes da litificação dos sedimentos carixianos estes estiveram submetidos a instabilidade tectónica que motivou a sua injecção ao longo de diaclases eventualmente geradas em camadas num estado mais adiantado de consolidação.

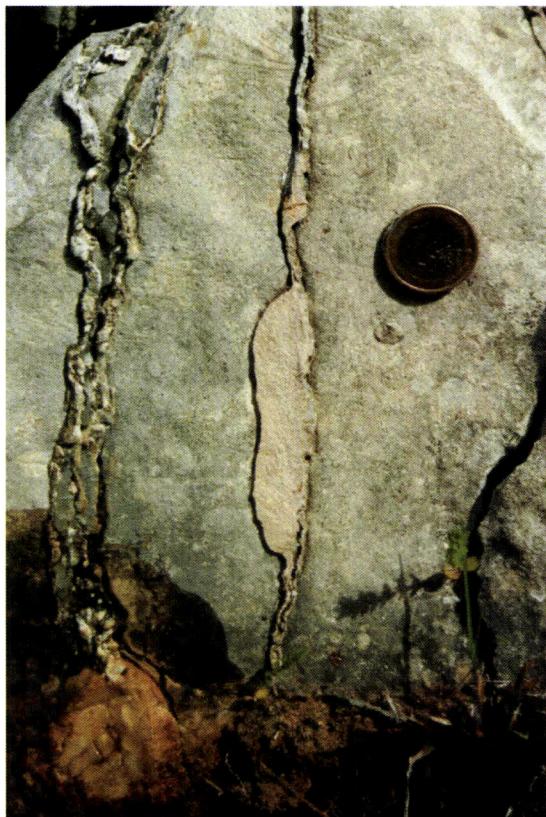


Figura 2.35 – Pequeno dique calciclástico injectado numa diaclase.

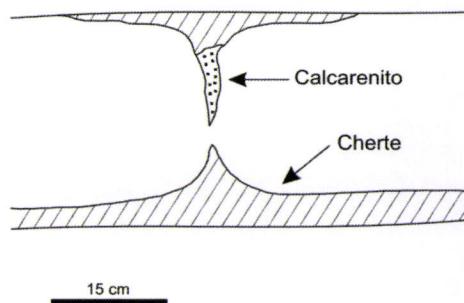


Figura 2.36 – Estrutura de injeção de sedimentos calciclásticos substituída no topo e na base por cherte. Devido ao mau ângulo da fotografia apresenta-se um esquema representando a estrutura vista de frente Para mais detalhes ver texto.

A existência de inúmeros exemplos de substituição das litologias calciclásticas por sílica com formação de cherte e de sedimentos de natureza calciclástica com

evidências de terem sofrido fluidização e injecção é indicadora, neste afloramento como nos anteriormente descritos, que a sedimentação do Carixiano, originalmente carbonatada, foi numa fase anterior à litificação, submetida a instabilidade tectónica da qual resultou a fluidização dos sedimentos carbonatados mais grosseiros, de natureza detritica, e a sua injecção ao longo de diaclases, já formadas em alguns estratos com um mais adiantado grau de litificação. O formação do cherte deverá ter ocorrido numa etapa posterior.

#### **2.4.4 PREENCHIMENTOS TARDIOS**

Ao longo de todo o corte foram encontradas algumas estruturas tardias com preenchimento, semelhantes às descritas para o corte do Cabo de S. Vicente. São vénulas, de pequena dimensão, muito inclinadas a verticais e com preenchimentos de calcite, quartzo e/ou calcedónia e quartzo com óxidos-hidróxidos de ferro. A abundância das vénulas é consideravelmente menor por comparação com o afloramento do Cabo de S. Vicente e a espessura destas vénulas é sistematicamente menor, entre 1 e 3 milímetros, do que a espessura naquele afloramento. Na base da formação predominam os preenchimentos de quartzo + óxidos/hidróxidos de ferro e as vénulas de quartzo ou calcedónia são mais abundantes nos segmentos onde predominam os chertes. Há ainda a registar a ocorrência de raros precipitados de quartzo em geódes, de pequenas dimensões.

#### **2.5 AFLORAMENTO DA PRAIA DO BELIXE**

O afloramento da Praia do Belixe corresponde a um horst, de direcção NE-SW que põe em contacto os sedimentos do Jurássico inferior com sedimentos do Jurássico médio, formado após o Toarciano. Trata-se de um afloramento ao longo da arriba da praia do Belixe onde os sedimentos carixianos se encontram muito bem expostos.

A base do Carixiano não se encontra exposta sendo possível observar cerca de 30 a 40 metros da formação bem como os sedimentos do Domeriano inferior e os sedimentos do Domeriano superior/Toarciano inferior.

Neste afloramento o Domeriano inferior, constituído por calcários cristalinos, assenta em paraconformidade com o Carixiano sem evidências de ravinamentos ou de discordância angular. O Domeriano superior/Toarciano inferior composto por margas assenta discordante sobre o Domeriano inferior, ao longo de uma superfície erosiva com forte ravinamento, que chega a atingir os sedimentos do Carixiano (Figura 2.38).

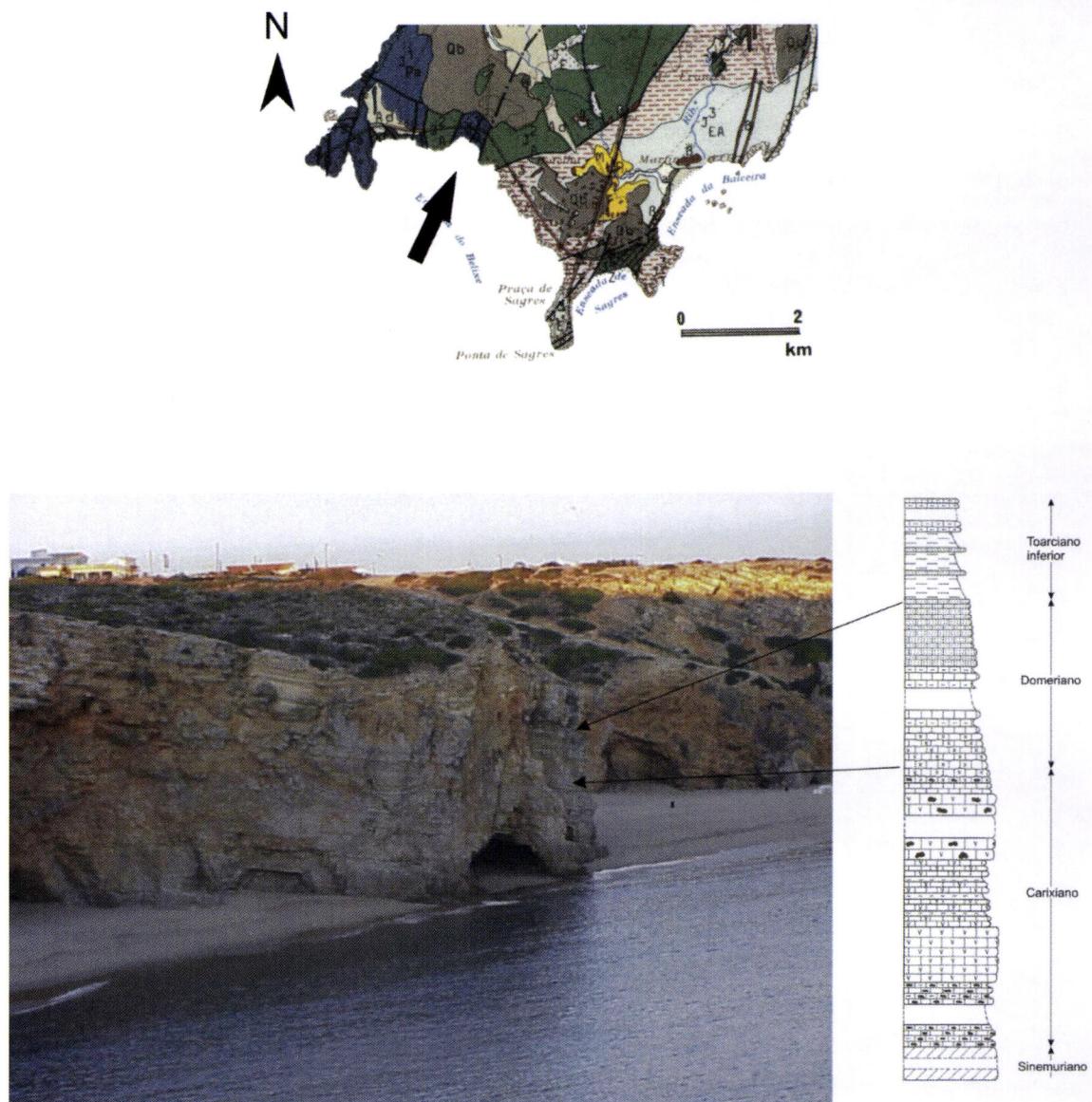


Figura 2.37 – Afloramento da Praia do Belixe. (Carta geológica adaptada de Carta Geológica da Região do Algarve escala 1:100.000 dos Serviços Geológicos de Portugal; 1992. Coluna estratigráfica adaptada de Rocha; 1976)

### 2.5.1 LITOLOGIAS CARBONATADAS

As rochas carbonatadas do Carixiano deste afloramento apresentam as mesmas características já descritas para os outros afloramentos.

A base da formação não se encontra exposta e os níveis mais antigos observáveis na praia correspondem aos últimos níveis de rochas carbonatadas com chertes do grupo da base da formação (ver descrição do afloramento do Forte do Belixe). Ao longo da arriba da praia encontra-se exposta o resto da formação em tudo análogo ao observado no Forte do Belixe. As rochas carbonatadas correspondem a calcários, calcários calciclásticos, calcários bioclásticos, calcários margosos, calcários dolomíticos e dolomitos. As camadas mais antigas apresentam uma tendência para se

apresentarem menos dolomitizadas, com algumas das suas características primárias ainda preservadas enquanto para o topo da formação a dolomitização é mais intensa encontrando-se as rochas mais recristalizadas e tornando-se difícil de discernir as características primárias dos sedimentos, nomeadamente estruturas internas, conteúdo fossilífero e icnofósseis.



Figura 2.38 – Superfície erosiva a separar os sedimentos do Domeriano inferior dos sedimentos do Toarciano no afloramento da Praia do Belixe.

O Domeriano que aflora neste corte é essencialmente constituído por calcários, não dolomitizados com abundante fauna. O Toarciano é formado por margas e calcários margosos, também sem evidências de dolomitização.

### **2.5.2 CHERTES**

Tal como os sedimentos carbonatados, os sedimentos siliciosos apresentam muitas características comuns com os do afloramento do Forte do Belixe.

Ao longo do afloramento encontram-se expostos camadas de cherte, nódulos de cherte e diques de cherte, cuja abundância e morfologia variam ao longo da coluna sedimentar.

Nos níveis mais antigos os nódulos de cherte apresentam morfologias mais irregulares, não se encontram diques de cherte e as camadas de cherte apresentam contactos muito irregulares com as litologias carbonatadas (Figura 2.39).

Frequentemente as camadas de cherte passam lateralmente a camadas de calcário e encontram-se, frequentes vezes, associados os nódulos de cherte com nódulos carbonatados de natureza calciclástica.



Figura 2.39 – Exemplo de um nódulo de cherte irregular encontrado nas camadas mais antigas expostas no afloramento.

Nos níveis mais recentes a morfologia dos nódulos é mais regular, observando-se com frequência nódulos em forma de gota ou de gota invertida, os diques de cherte encontram-se bastante desenvolvidos e as camadas de cherte apresentam contactos regulares com as rochas carbonatadas. No entanto, as camadas de cherte apresentam espessuras consideravelmente menores do que as camadas de rochas carbonatadas e têm formas lenticulares.

Neste afloramento várias evidências indiciam, também, que o cherte deverá ter tido origem na substituição de litologias carbonatadas de natureza clástica por fluidos ricos em sílica. Na Figura 2.40 é apresentado um exemplo no qual uma camada de calcarenito se encontra parcialmente substituída por cherte, sendo ainda visíveis algumas das características primárias da rocha carbonatada. O contacto superior da camada de cherte com os calcários dolomíticos apresenta uma morfologia em cúspide, muito frequente nas camadas de cherte deste afloramento, e a o contacto inferior da camada de calcarenito tem uma morfologia semelhante a figuras de carga, o que é outra das características das camadas de cherte.

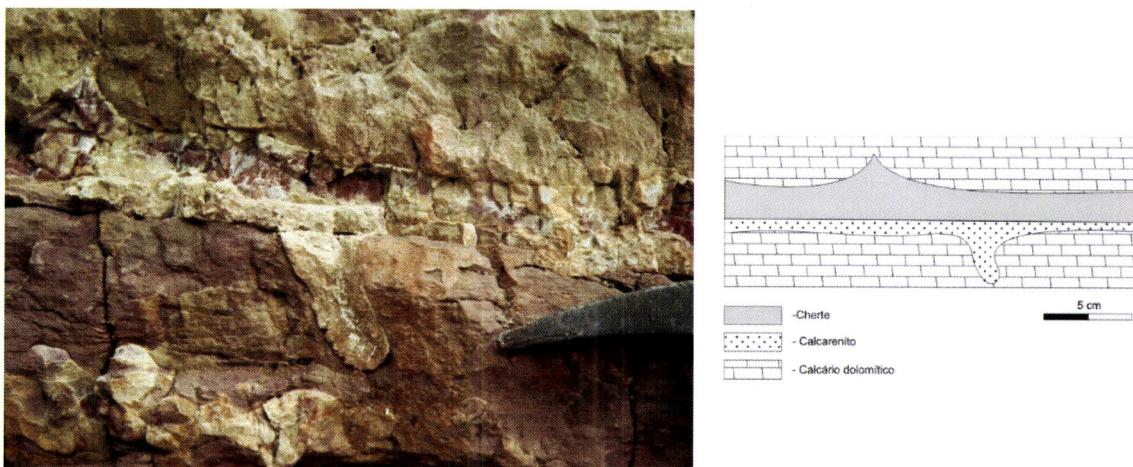


Figura 2.40 – Exemplo da relação entre os sedimentos siliciosos e os sedimentos carbonatados. Neste caso uma camada de calcarenito não foi completamente substituída ainda sendo possível observar a sua textura original na zona não silicificada. Como o contraste de cores não é muito favorável optou-se por apresentar também um esquema representativo da fotografia.

A tipologia dos corpos de cherte é uma das características mais notáveis deste afloramento, justificando uma apresentação um pouco mais detalhada.

É muito comum neste afloramento encontrar nódulos de cherte com a forma de gotas (Figura 2.41) ou de gotas invertidas (Figura 2.42) por vezes com o topo achatado. É usual encontrar estes nódulos alinhados na vertical, associados ou não a diaclases. Com alguma frequência, no prolongamento destes alinhamentos de nódulos, verifica-se existir uma irregularidade de uma camada de cherte, como uma cúspide (Figura 2.43). Quando observáveis sobre as superfícies de estratificação verifica-se que os nódulos deste tipo são oblatos (*i.e.* planares) ocupando segmentos de fracturas.

Os nódulos em forma de gota também surgem, com alguma frequência, associados a irregularidades da base das camadas de cherte, como se encontra representado na Figura 2.44.

Em vários casos foi registada a presença de nódulos com a forma de gota e gota invertida, dispostos simetricamente dentro da mesma camada de calcário dolomítico (Figura 2.45), sem uma aparente relação com a existência de irregularidades em camadas de cherte adjacentes. Nesta fotografia é ainda visível que alguns dos pares de nódulos simétricos se encontram ligados por uma diaclase onde se encontram precipitados de quartzo muito pouco espessos. Os nódulos com este arranjo espacial devem corresponder a um estádio mais evoluído do que o apresentado na Figura 2.30 do afloramento do Forte de Belixe.



Figura 2.41 – Nódulos de cherte com forma de gotas, associados a diaclases.

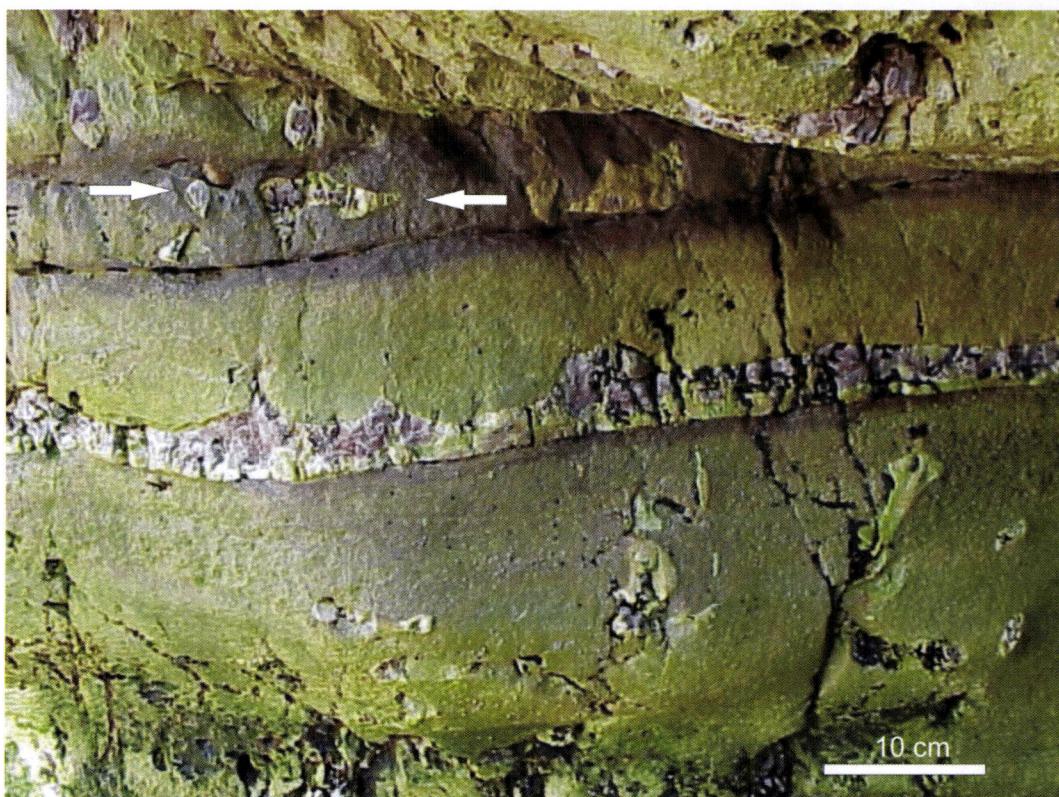


Figura 2.42 – Nódulos de cherte com forma de gotas invertidas (setas) por vezes com o topo achatado.



Figura 2.43 – Alinhamento vertical entre uma cúspide do topo de uma camada de cherte com dois nódulos em forma de gota invertida. Nesta fotografia é evidente o alinhamento de dois nódulos com formas de gotas invertidas alinhados com uma cúspide do topo de uma camada de cherte.

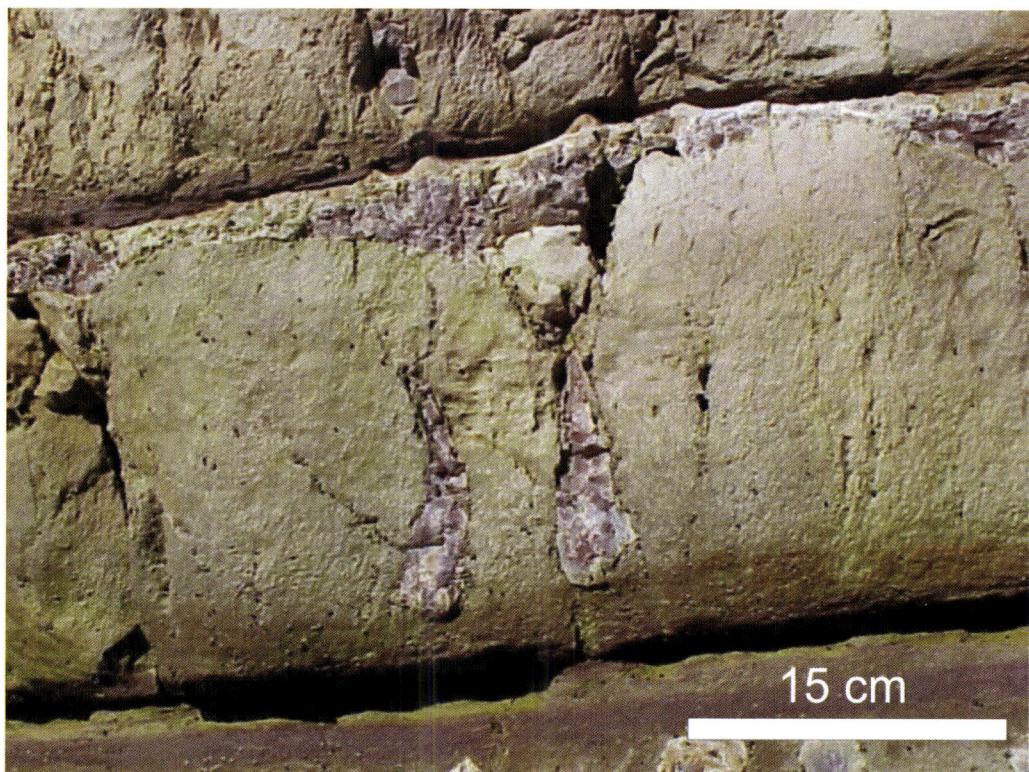


Figura 2.44 – Nódulo com a forma de gota associado a uma irregularidade da base de uma camada de cherte semelhante a uma figura de carga.

Em relação às camadas de cherte, já foi referida a presença de cúspides nos contactos de topo destes estratos e de figuras semelhantes a figuras de carga na base. Na maior parte das camadas observadas verifica-se uma persistência para ocorrer um destes tipos de irregularidades: no caso de existirem irregularidades, cada camada tem tendência para só apresentar cúspides no topo ou para só apresentar figuras análogas a figuras de carga na base. Nalguns casos, pouco frequentes, foram encontradas camadas que apresentavam irregularidades no topo e na base, sem que essas irregularidades se disponham na vertical uma da outra.

Por vezes as camadas de cherte apresentam irregularidades do topo na vertical das irregularidades da base (Figura 2.46).

Os diques de cherte (Figura 2.47) correspondem a estruturas alongadas perpendiculares à estratificação que cortam as camadas das litologias carbonatadas. Estas estruturas atingem comprimentos métricos e a sua altura varia entre os 2 decímetros e 1 metro e a espessura raramente ultrapassa os 10 centímetros. Nalguns casos os diques de cherte encontram-se na continuação vertical de cúspides das camadas de cherte.



Figura 2.45 – Nódulos em forma de gota e de gota invertida, dispostos simetricamente dentro da mesma camada de calcário dolomítico (comparar com Figura 2.30 do afloramento do Forte de Belixe).

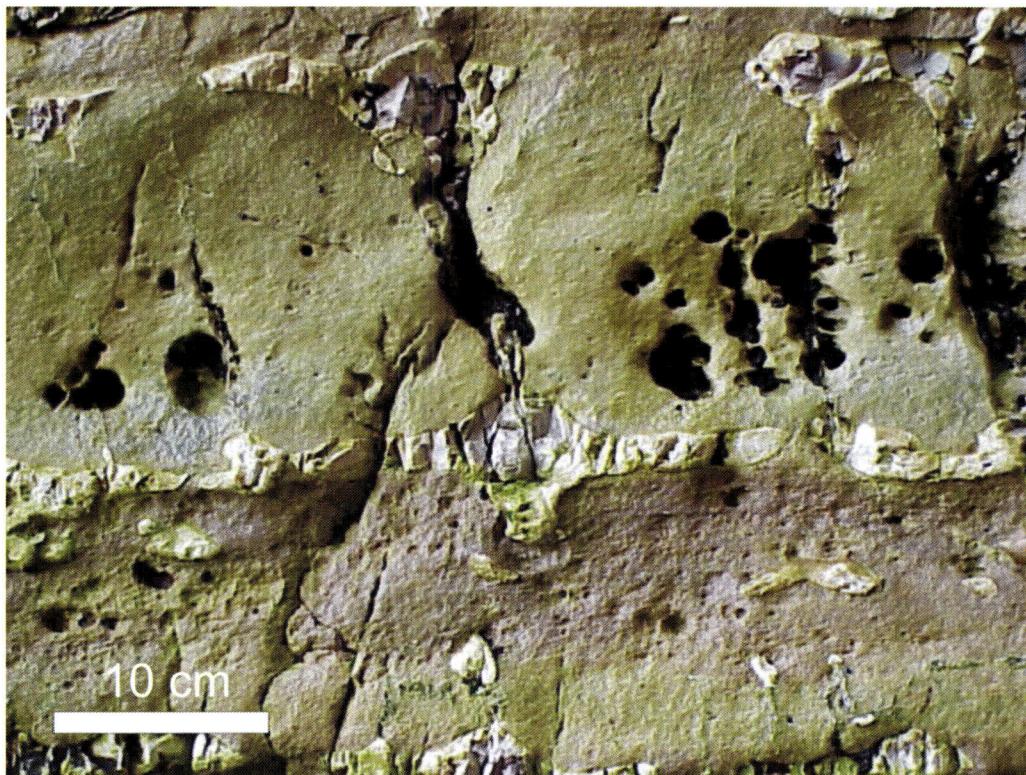


Figura 2.46 – Cúspide e figura semelhante a figura de carga de uma mesma camada de cherte alinhadas verticalmente.



Figura 2.47 – Diques de cherte a cortar as litologias carbonatadas.

### **2.5.3 ESTRUTURAS DE INJECÇÃO**

O afloramento da Praia do Belixe é o local onde se observam as evidências mais claras da injecção de sedimentos em diaclases.

A própria existência de diques de cherte sub-paralelos cruzando as camadas de litologias carbonatadas constitui um forte indício para a injecção de sedimentos ao

longo de estruturas pré existentes, durante a evolução anterior à litificação. O alinhamento vertical de nódulos oblato a partir de uma irregularidade de uma camada de cherte como uma cúspide (Figura 2.43) também sugere que os sedimentos tenham tido um evento de cinemática anterior à sua litificação. Por vezes encontram-se os estádios intermédios da injecção dos sedimentos, quando não houve separação efectiva entre a estrutura formada e a camada a partir da qual evoluiu, como se encontra exemplificado na Figura 2.48. Nesta fotografia observam-se dois diques de cherte em rochas carbonatadas, enraizados numa camada de cherte.



Figura 2.48 – Estruturas de injecção de sedimentos. Para mais explicações ver texto.

Os nódulos de cherte oblato, que constituem o conjunto mais abundante neste afloramento, apresentam características que sugerem que se formaram através de um mecanismo semelhante ao dos diques de cherte. No caso dos nódulos oblato a injecção de sedimentos não terá sido tão contínua no espaço, ao contrário do que terá ocorrido no caso dos diques.

Tal como no afloramento do Forte do Belixe encontram-se fortes evidências para a ocorrência fluidização de sedimentos calciclásticos e injecção, dando origem a estruturas como os diques e a maioria dos nódulos. Estas estruturas formaram-se antes do evento de silicificação que transformou estas litologias carbonatadas em chertes.

## **2.5.4 ESTRUTURA**

O afloramento da Praia do Belixe é lauto em evidências da deformação que afectou os sedimentos do Carixiano. As estruturas principais correspondem a falhas normais ou falhas normais reactivadas como falhas inversas. Algumas destas falhas estão associadas à presença de preenchimentos quartzosos. Além das falhas as diaclases estéreis, diaclases preenchidas por cherte (nódulos e diques), vénulas de quartzo e calcedónia, vénulas com preenchimentos ferruginosos, são os aspectos mais evidentes dessa deformação.

Para algumas destas estruturas foi possível fazer um enquadramento cronológico da sua génesis, outras, no entanto, não apresentam características que permitam corroborar a cronologia do seu desenvolvimento.

### **2.5.4.1 FALHAS NORMAIS SIN-SEDIMENTARES**

Para a identificação de falhas sin-sedimentares utilizaram-se os mesmos critérios já descritos tendo sido dada especial atenção ao tipo de interrupção das falhas, relações com superfícies de descontinuidade intra-carixianas ou outras e aumento da espessura das camadas correlativas no bloco superior das falhas. Vários exemplos destes critérios encontram-se expostos neste afloramento o que permitiu atribuir um posicionamento cronológico a algumas das falhas cartografadas. Na Figura 2.49 encontra-se um dos exemplos mais evidentes destes critérios na qual se observa uma falha (F-F') em cujo bloco superior se encontra uma superfície de discordância intra-carixiana (seta branca) abaixo da qual as camadas apresentam arraste do jogo do plano de falha e acima da qual as camadas se encontram imperturbadas.

Foi particularmente difícil determinar critérios cinemáticos para a maior parte das falhas sin-sedimentares cartografadas, por as condições de acesso serem particularmente difíceis nas arribas litorais impedindo, por vezes, uma inspecção mais detalhada de todo o plano de falha. Apenas num caso foi possível determinar a orientação das estrias associadas a um dos planos de falha sin-sedimentares. Porém, os rejeitos das falhas permitiram reconhecer se a sua movimentação vertical corresponde a movimentação associada a falhas normais ou a falhas inversas. A componente de deslocamento horizontal é que permanece indeterminada para a maior parte destas estruturas. No único caso medido a inclinação das estrias mostra que a principal componente de movimento ao longo destas falhas é normal, sendo a componente horizontal menor.

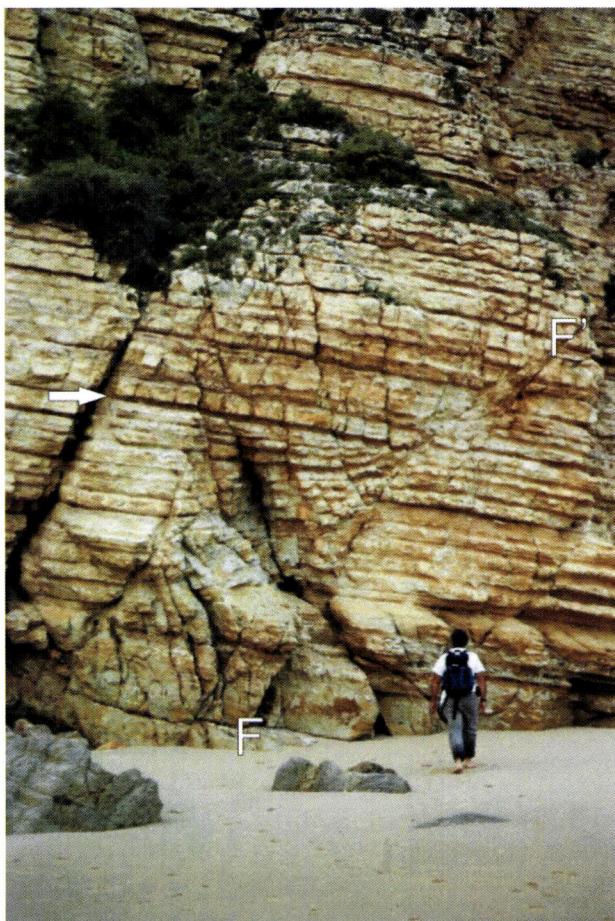


Figura 2.49 – Exemplo de uma falha normal (F-F') sin-sedimentar. Para uma explicação mais detalhada ver texto.

Na Figura 2.50 encontram-se projectadas as orientações das falhas sin-sedimentares cartografadas, assim como a orientação das estrias de um dos planos de falha (círculo negro). As orientações das estruturas activas no Carixiano podem ser divididas em dois conjuntos distintos: um conjunto de falhas NNE-SSW a NE-SW e uma falha WNW-ESE; correspondendo o primeiro conjunto a falhas conjugadas, pois apresentam relações de corte recíprocas.

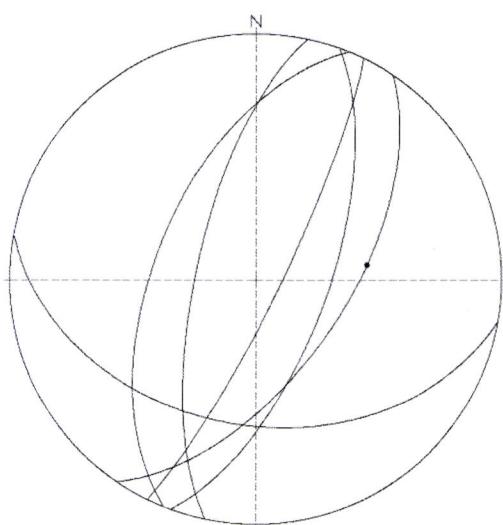


Figura 2.50 – Projecção das orientações das falhas sin-sedimentares do afloramento da Praia do Belixe. O círculo negro representa a orientação das estrias medidas no plano de falha correspondente (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

O conjunto de falhas conjugadas de direcções NNE-SSW a NE-SW terá sido gerado sob o efeito de um regime de tensão, com a tensão mínima,  $\sigma_3$ , sub-horizontal com direcção próxima de NW-SE e a tensão máxima,  $\sigma_1$ , sub-vertical. A falha WNW-ESE não poderia ter-se formado sob o efeito do campo de tensões associado às restantes falhas porque com a orientação que apresenta, e se considerarmos que a componente de movimentação vertical é mais importante do que a componente de movimentação horizontal, o regime de tensão que terá condicionado a sua formação terá tido  $\sigma_1$  sub-vertical e  $\sigma_3$  sub-horizontal com direcção NNE-SSW.

A falha WNW-ESE é uma estrutura com uma história complexa, não tendo jogado sempre como uma falha normal. Num troço da sua superfície as camadas adjacentes, afectadas pelo seu movimento apresentam dobras de arraste indicadoras de uma rejogo inverso (Figura 2.51). A falha retoma a sua actividade normal como o é demonstrado pela existência de uma discordância intra-carixiana que corta a dobra de arraste e acima da qual os sedimentos já não apresentam evidências de se encontrarem dobrados pelo arraste. A actividade extensional desta falha ainda afecta os sedimentos do Domeriano inferior e atenua-se já dentro dos sedimentos do Domeriano superior/Toarciano inferior, encontrando-se afectadas apenas as camadas basais (Figura 2.52).

Esta falha é uma evidência da complexidade da deformação sin-sedimentar destes sedimentos, mostrando que para além de múltiplas etapas de tracção a que estiveram sujeitos, também foram afectados por, pelo menos, uma etapa de compressão, igualmente coeva da sedimentação.

No conjunto das falhas sin-sedimentares cartografadas existe uma que tem um precipitado quartzoso ao longo da sua superfície. A essa falha será dada a devida atenção na alínea subsequente dedicada apenas a falhas com preenchimentos quartzosos associados.

#### **2.5.4.2 FALHAS NORMAIS DE IDADE INDETERMINADA**

A maioria das falhas normais cartografadas não apresenta critérios cronológicos fiáveis e serão designadas por falhas de idade indeterminada. A inexistência de um bom controlo estratigráfico que permita a sua datação não exclui, à partida, a possibilidade de algumas destas falhas terem iniciado a sua actividade ainda durante a sedimentação do Carixiano e terem prolongado a sua actividade durante outros Períodos, mais recentes. Nalguns casos é possível estabelecer o limite inferior do seu ciclo de actividade, noutras casos não foi recolhida qualquer informação que forneça indícios quanto à cronologia das falhas.

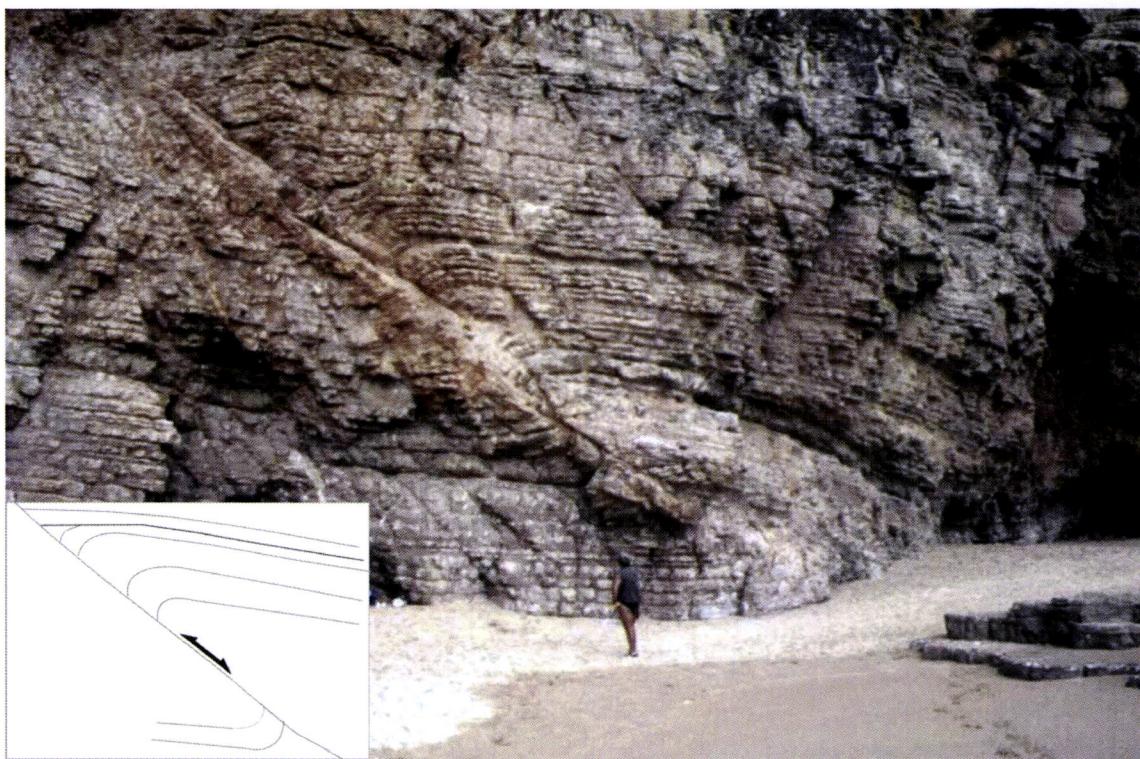


Figura 2.51 – Falha normal sin-sedimentar com rejogo inverso. Para mais explicações consultar o texto.

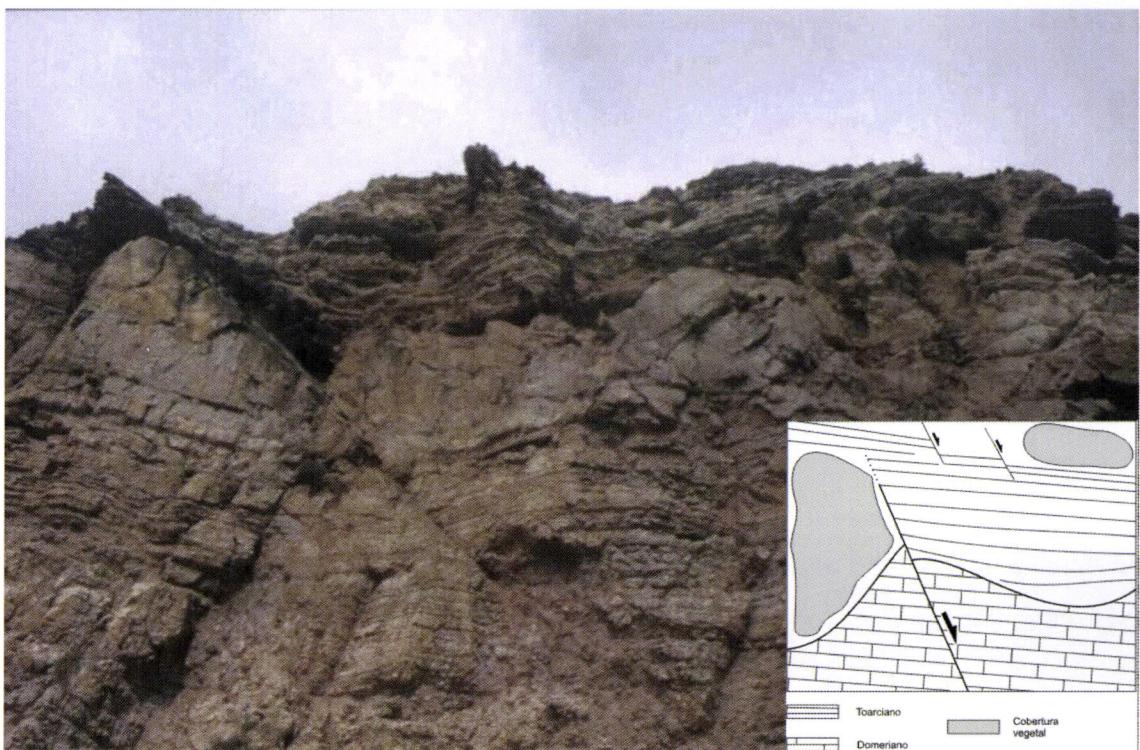


Figura 2.52 – Terminação da falha representada na Figura 2.51. Os sedimentos do Domeriano, que se encontram no esquema interpretativo (que este desenhado de um ponto de vista frontal) correspondem à bancada de calcários mais espessa que se observa na fotografia.

Não foi possível determinar os critérios cinemáticos para todas as falhas estudadas, devido às dificuldades já referidas na alínea anterior.

Na Figura 2.53 estão as projecções das orientações das falhas normais de idade indeterminada cartografadas ao longo do afloramento da Praia do Belixe estando as estrias representadas pelos círculos negros. Apesar da dispersão dos dados é possível agrupar as falhas cartografadas em famílias com características geométricas comuns. A família de falhas mais abundante corresponde às estruturas com orientação aproximada NE-SW e estrias que indicam uma componente predominante de falha normal associada a uma componente de desligamento direito. Uma segunda família de falhas de direcção NNE-SSW inclinando preferencialmente para SE, com critérios cinemáticos semelhantes aos da família anterior pode, também, ser individualizada e corresponde à segunda família mais abundante. A terceira família de falhas apresenta direcções variando entre ENW-ESE e E-W e inclinações preferenciais para N. Finalmente, pode ser individualizada uma quarta família de direcção NW-SE e inclinações para os quadrantes NE e SW.

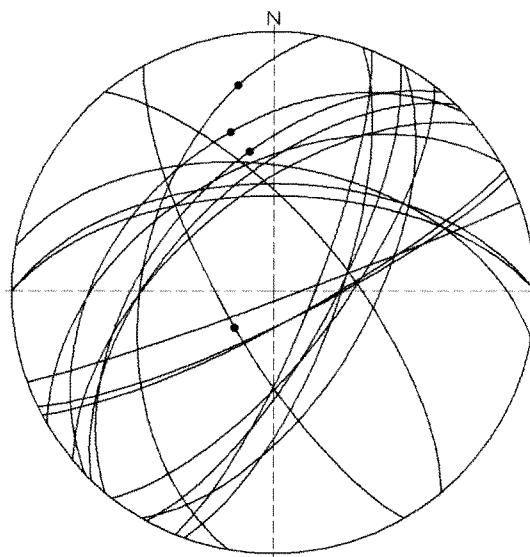


Figura 2.53 – Projecção das orientações das falhas normais de idade indeterminada do afloramento da Praia do Belixe. As estrias encontram-se representadas por círculos negros.

As três primeiras famílias de falhas apresentam orientações semelhantes às falhas sin-sedimentares cartografadas, o que deixa em aberto a hipótese de corresponderem a acidentes que tiveram uma história de actividade com uma fase sin-sedimentar e uma outra fase pós-sedimentar. Os condicionalismos que a geometria e cinemática destas falhas levantam quanto ao regime de tensão prevalecente durante a sua formação e desenvolvimento são parcialmente idênticos aos já apontados para as falhas sin-sedimentares: tensão mínima  $\sigma_3$  sub-horizontal com direcção próxima de NW-SE e a tensão máxima  $\sigma_1$  sub-vertical para as estruturas de direcção NNE-SSW a NE-SW; e  $\sigma_1$  sub-vertical e  $\sigma_3$  sub-horizontal com direcção NNE-SSW para as

estruturas WNW-ESE a E-W. Neste caso, no entanto, encontra-se uma complexidade adicional devido à presença de falhas de direcção NW-SE, cuja formação só poderia ter ocorrido num regime de tensão com  $\sigma_1$  sub-vertical e  $\sigma_3$  sub-horizontal de direcção NE-SW.

Estes dados sugerem que a história da deformação dos sedimentos carixianos foi marcada por diferentes períodos durante aos quais estavam associados diferentes campos de tensões, num esquema de deformação polifásica não co-axial.

#### **2.5.4.3 FALHAS INVERSAS E FALHAS INVERTIDAS**

No corte da Praia do Belixe foram observadas duas falhas cujo rejeito indicia tratarem-se de movimentações de falha inversa. Uma destas falhas já foi detalhadamente descrita na alínea referente às falhas sin-sedimentares e corresponde a uma falha normal, de direcção WNW-ESE, invertida durante um episódio de deformação intra-Carixiano. A outra estrutura cartografada apresenta apenas evidências de se tratar de uma falha inversa. Na Figura 2.54 encontram-se representadas as projecções das orientações destes dois planos de falha.

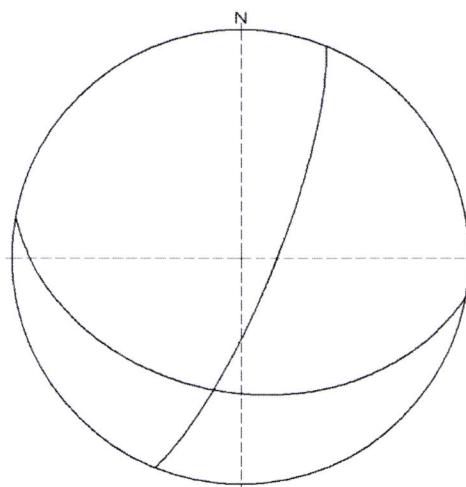


Figura 2.54 – Projecção das orientações das falhas inversas e invertidas do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior)

A falha de direcção NNE-SSW, da qual não existem indicadores cinemáticos, apresenta um rejeito vertical de, aproximadamente, 30 centímetros, constante ao longo de toda a arriba. A caixa de falha desta estrutura chega a atingir 40 centímetros de espessura e é constituída essencialmente por material argiloso e fragmentos, brechificados, das rochas carbonatadas encaixantes.

#### **2.5.4.4 Falhas com Preenchimentos Quartzosos**

Algumas das falhas normais cartografadas apresentam preenchimentos quartzosos, de espessura variável entre poucos centímetros e 30 centímetros, com evidências de preenchimentos polifásicos e intensa cataclase. A Figura 2.55 apresenta uma fotografia do preenchimento quartzoso mais espesso existente no afloramento. É

visível da ampliação do preenchimento que este é constituído por várias gerações de quartzo, intensamente cataclasadas e cimentadas por gerações mais recentes de quartzo, indicando uma história complexa de movimentação da falha, precipitação de quartzo, nova fase de movimentação com catacláse do preenchimento e nova fase de precipitação de quartzo. Esporadicamente encontram-se nestes preenchimentos fragmentos angulosos das rochas carbonatadas e dos chertes encaixantes, indicando que o filão é mais recente do que o evento de silicificação que originou os chertes.

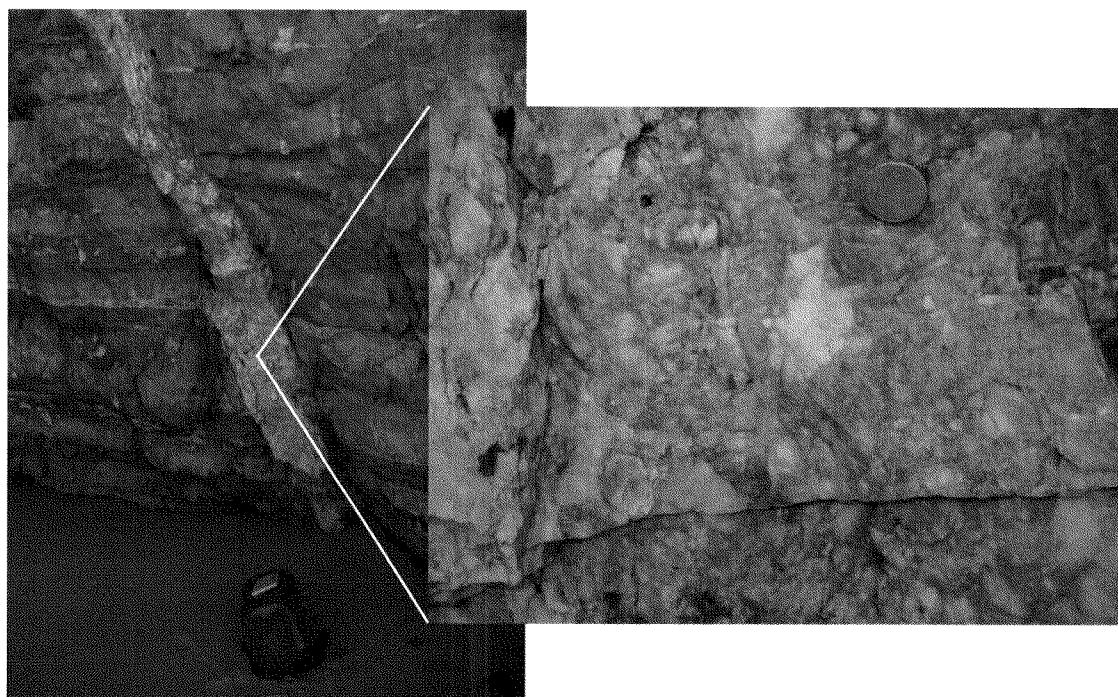


Figura 2.55 – Preenchimento quartzoso de uma falha normal de idade indeterminada do afloramento da Praia do Belixe.

Os preenchimentos quartzosos ocorrem apenas associados às falhas de direcção NE-SW (Figura 2.56) sendo os outros acidentes estéreis. Esta ligação entre preenchimentos e falhas de direcção NE-SW será analisada posteriormente, ainda neste capítulo.

A síntese das principais falhas cartografadas na Praia do Belixe encontra-se na Figura 2.57. Neste corte não se encontra representado o extremo NW do horst que constitui o afloramento, por as condições de observação não permitirem a aquisição de dados.

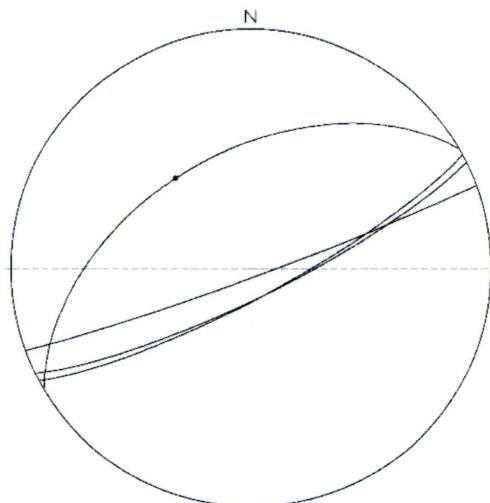


Figura 2.56 - Projecção das orientações das falhas com preenchimentos quartzosos do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior), a estria assinalada foi medida sobre o preenchimento quartzoso.

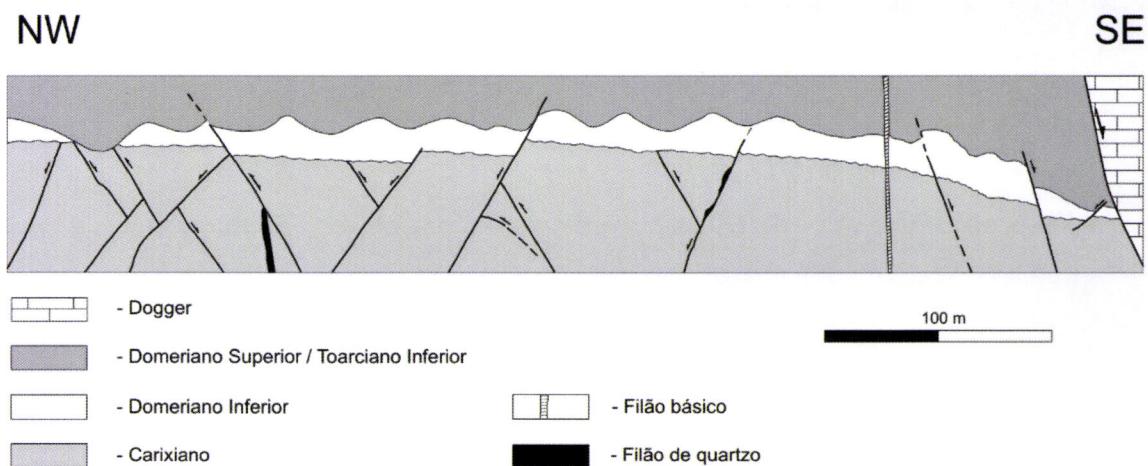


Figura 2.57 – Corte geológico do afloramento da Praia do Belixe, onde se observam as estruturas principais, descritas no texto, e os contactos entre as diferentes formações.

#### 2.5.4.5 DIACLASES ESTÉREIS

Para além das estruturas que acomodam a maior parte da movimentação associada à deformação, na Praia do Belixe encontra-se bem exposta uma rede complexa de diaclases (estéreis e com preenchimentos) que se revelou um auxiliar precioso para confirmar algumas das interpretações relativas à evolução dinâmica das rochas estudadas e para esclarecer algumas das dúvidas que os dados referentes às falhas não colmataram.

No estudo das diaclases estéreis, para além das características geométricas das fracturas foi também dada uma atenção especial aos detalhes da sua geometria (rectilíneas versus irregulares), às suas características fractográficas e às relações com as diaclases adjacentes (v.g. relações de corte, *hooking*). A conjugação deste

conjunto de informação permite caracterizar o campo de tensões associado a uma qualquer família de diaclases, distinguir se as fracturas se formam por tracção pura ou se têm algum componente de cisalhamento associado e ordenar cronologicamente as diferentes famílias de diaclases.

Para facilidade de apresentação dos dados, as projecções das diaclases que apresentam características geométricas de terem resultado de tracção pura são apresentadas separadamente das diaclases que apresentam características de diaclases de cisalhamento<sup>1</sup> (*shear-joints* na terminologia anglo-saxónica). Como critérios para a distinção de diaclases de cisalhamento foram considerados o seu carácter mais rectilíneo, a existência de rejeitos de magnitude milimétrica ou a geometria das figuras de propagação da fractura. Na Figura 2.58 encontra-se um esquema representativo de várias diaclases de cisalhamento estudadas neste afloramento, onde estão representados estes critérios.

Na Figura 2.59 encontram-se as projecções das orientações das diaclase estéreis sem cisalhamento associado e o diagrama de densidades dos pólos destas diaclases apresentado nesta figura por a dispersão das observações tornar a leitura do diagrama Beta de planos menos óbvia. Estas diaclases apresentam, no seu conjunto, valores altos da inclinação, que no diagrama de densidades se expressa pela tendência de as observações se localizarem próximas da primitiva. Esta característica é coerente com as inferências relativas aos regimes de tensão retiradas dos dados referentes às falhas, que indicavam campos de tensão com a compressão máxima sistematicamente vertical o que origina diaclases de tracção tendencialmente verticais.

A família de diaclases mais abundante tem direcções próximas de WNW-ESE, sub-paralelas às direcções de uma das famílias de falhas caracterizadas.

A segunda família de falhas mais abundante tem direcções próximas de NE-SW, que também corresponde à direcção de uma das famílias de falhas atrás descrita. Um terceiro grupo, menos abundante tem direcções próximas de N-S.

A grande dispersão que os dados apresentam poderá estar relacionada com as irregularidades intrínsecas às superfícies das diaclases formadas por tracção pura o que pode provocar variações da direcção entre diaclases da mesma família.

---

<sup>1</sup> Ao longo do texto as *shear-joints* serão designadas por diaclases de cisalhamento, apesar de esta designação poder suscitar alguma confusão entre o mecanismo de formação e a tensão associada à deformação. No presente caso diaclases de cisalhamento refere-se a diaclases que se desenvolvem num modo misto de Modo I e Modo 3, segundo a terminologia da mecânica de fracturas.

Na Figura 2.60 encontram-se projectadas as orientações das diaclases de cisalhamento cartografadas. A dispersão deste conjunto de observações é menor do que a do conjunto anterior provavelmente pelo facto da morfologia destas fracturas ser mais rectilínea. As diaclases de cisalhamento estudadas também são muito inclinadas e podem ser organizadas em duas famílias: uma família mais abundante de direcção aproximada NE-SW e uma segunda família de direcção NNW-SSE. As diaclases da família com direcções NNW-SSE são as mais longas e mais regulares, o que indica corresponderem a diaclases sistemáticas, e apresentam alguns critérios que apontam para terem uma componente de cisalhamento direito associada. A família mais abundante NE-SW é constituída por diaclases de menores dimensões, geralmente desenvolvidas entre diaclases sistemáticas, com critérios de cisalhamento direito associados e que poderão constituir uma família de diaclases não sistemáticas ou *cross-joints* coevas do desenvolvimento das diaclases sistemáticas.

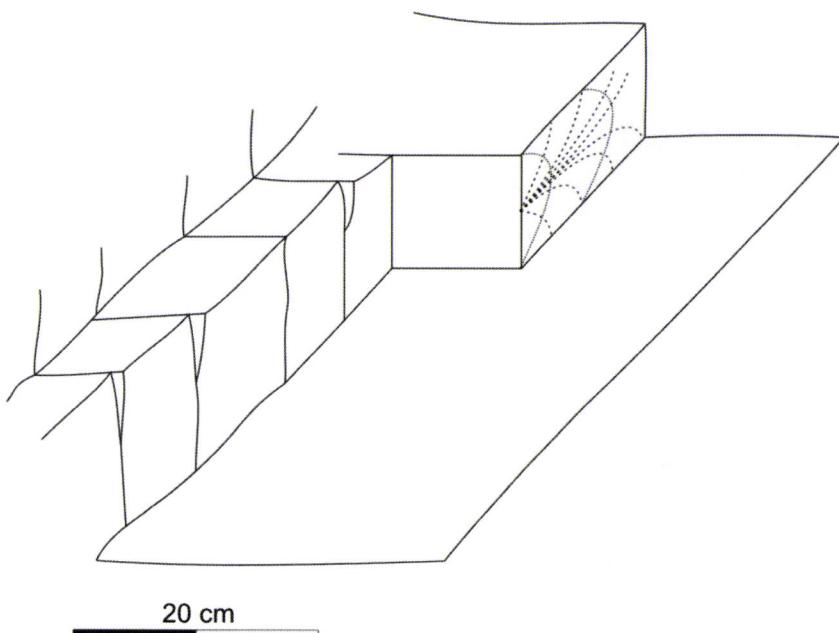


Figura 2.58 – Esquema de um conjunto de diaclases do afloramento da Praia do Belixe onde se encontram sintetizados os critérios para a classificação das diaclases como diaclases de cisalhamento.

É pois convicção do autor que as duas famílias de diaclases de cisalhamento se geram durante o mesmo episódio de deformação, num regime de tensão caracterizado por a tensão mínima  $\sigma_3$  sub-horizontal e com direcção próxima de ENE-WSW a NE-SW e pela tensão máxima  $\sigma_1$  ser próxima da vertical.

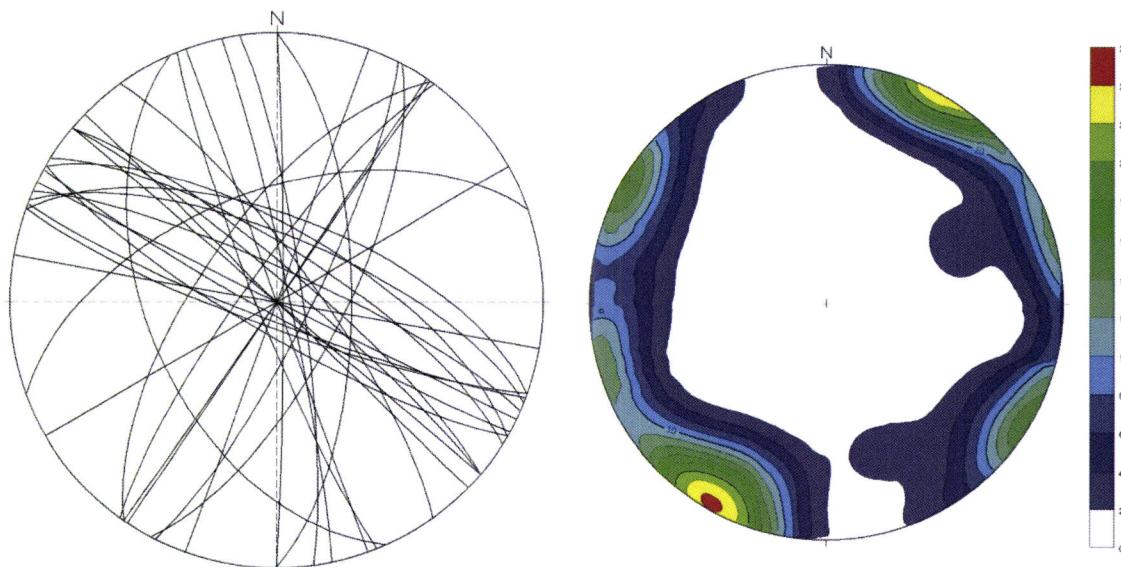


Figura 2.59 – Projecção das orientações das diaclases estéreis de tracção pura (rede de Schmidt – hemisfério inferior) e diagrama de densidade dos pólos das diaclases do afloramento da Praia do Belixe. Os valores de densidade estão apresentados em percentagem.

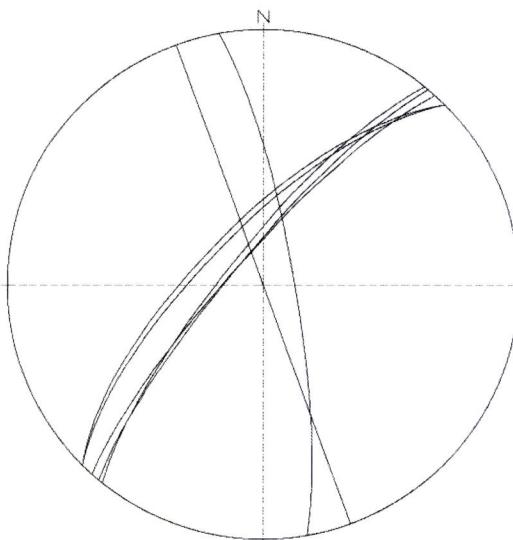


Figura 2.60 – Projecção das orientações das diaclases de cisalhamento estéreis do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

#### 2.5.4.6 DIACLASES COM PREENCHIMENTO

Para além das diaclases estéreis, no afloramento da Praia do Belixe encontram-se abundantes fracturas com preenchimentos. Os tipos de preenchimentos são variados, existindo preenchimentos de material sedimentar, calcários calciclásticos e chertes, vénulas de espessura centimétrica de quartzo e finos recobrimentos das paredes das diaclases, geralmente quartzosos.

A constituição mineralógica dos preenchimentos é variada podendo ser dividida em dois grupos: preenchimentos de material sedimentar e preenchimentos de material epigenético. No caso dos preenchimentos de material sedimentar trata-se, na maior parte dos casos, de cherte, ocorrendo alguns preenchimentos de calcários

calciclásticos. Os preenchimentos epigenéticos incluem quartzo e calcedónia, óxidos/hidróxidos de ferro e, mais raramente, calcite.

#### 2.5.4.6.1 NÓDULOS E DIQUES DE CHERTE

Uma das observações imediatas do afloramento da Praia do Belixe está relacionada com a regularidade da distribuição espacial dos diques e nódulos de cherte. Os diques, pela geometria que apresentam, já atrás descrita, correspondem a estruturas de injecção em diaclases (ver a descrição do afloramento do Forte do Belixe). Os nódulos, sobre cujo alinhamento vertical já foi feita uma chamada de atenção na alínea 2.5.2, também apresentam uma tendência para se encontrarem alinhados quando observados sobre as superfícies de estratificação. Para confirmar esta observação foram medidas as direcções dos eixos maiores dos nódulos de cherte, que em geral têm formas oblatas alongadas perpendiculares à estratificação, sobre as superfícies de estratificação. Na Figura 2.61 encontra-se uma rosa vectorial das direcções dos eixos maiores dos nódulos de cherte bem como as direcções dos diques de cherte.

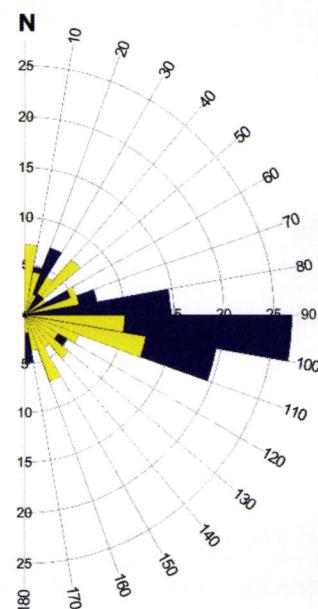


Figura 2.61 – Rosa vectorial das direcções dos eixos maiores dos nódulos de cherte (amarelo) e dos diques de cherte (azul) medidos sobre as superfícies de estratificação (valores em percentagem).

Existem vários pontos dignos de destaque nesta rosa vectorial. Os diques de cherte apresentam uma forte tendência para se terem direcções entre E-W e WNW-ESE, apresentando uma dispersão muito pequena das observações. Os nódulos de cherte também apresentam uma maior frequência da distribuição das suas direcções entre E-W e WNW-ESE mas têm uma dispersão consideravelmente maior, com um grupo não negligenciável de observações a apresentarem valores entre N10E e NE-SW e outro grupo com direcções em torno de NNW-SSE.

Esta maior dispersão de valores poderia ter dois significados de implicações muito distintas: ou os nódulos de cherte não resultam da injecção de sedimentos em diaclases e a regularidade da sua distribuição espacial é aparente ou os nódulos de cherte estão instalados em diaclases de outras famílias, não tendo de existir uma relação cogenética entre injecção de diques e injecção de nódulos.

Com o objectivo de testar a hipótese de os nódulos não se encontrarem instalados em diaclases foram feitas medições do espaçamento dos nódulos ao longo de algumas camadas e da espessura das camadas que albergam os nódulos. Encontra-se reconhecido na literatura da especialidade que o espaçamento de diaclases em sequências sedimentares não é aleatório, encontrando-se directamente dependente da espessura das camadas onde se desenvolvem (v.g. Price, 1966; Price & Cosgrove, 1990). A relação de dependência diz que camadas mais espessas têm tendência para apresentar maiores espaçamentos entre as diaclases.

A metodologia adoptada para determinar a espessura e espaçamento entre os nódulos, consistiu em seleccionar camadas de rochas carbonatadas que contivessem mais de dez nódulos nas quais foram feitas várias medições da espessura e medições das distâncias entre os centros dos nódulos. As médias das distâncias entre nódulos (espaçamento) e das espessuras das camadas foram projectadas num diagrama X-Y (Figura 2.62) e verificou-se que as duas variáveis apresentam uma forte correlação linear com um aumento do espaçamento médio entre os nódulos com o aumento da espessura das camadas onde estão contidos. Esta relação é um forte indício de que a localização espacial dos nódulos não é casual e que estes deverão corresponder a corpos injectados ao longo de diaclases, tal como os diques.

Já foi referido atrás que o cherte resulta da substituição de litologias calcicísticas por fluidos ricos em sílica e que estas litologias calcicísticas terão sofrido fluidização e injecção ao longo de diaclases motivada por instabilidade tectónica, numa etapa precoce da evolução diagenética dos sedimentos. Os dados deste afloramento demonstram que tal é verdade tanto para os diques de cherte como para os nódulos de cherte.

Em conjunto com as falhas sin-sedimentares, estes deverão ser os testemunhos mais antigos de deformação destes sedimentos uma vez que a litificação estava incompleta, com os sedimentos mais grosseiros não litificados e os mais finos, provavelmente semi-litificados, quando estas estruturas se formaram. A ausência da associação entre diques e nódulos de cherte e de diaclases que se observa num

número significativo de casos poderá dever-se à obliteração das fracturas originais durante as fases subsequentes de evolução diagenética.

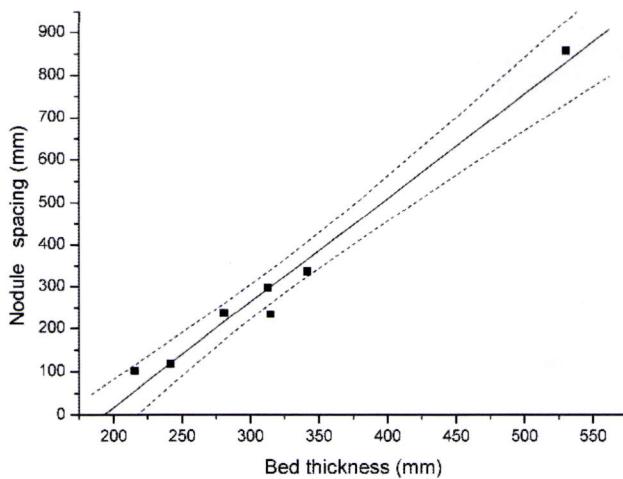


Figura 2.62 – Projecção do espaçamento entre os nódulos existentes em cada camada versus a espessura da camada. A linha a cheio representa a recta de correlação dos dados e as curvas a tracejado limitam o intervalo de confiança de 95% da regressão.

Uma questão pertinente quanto à distribuição das orientações dos diques e nódulos de cherte está relacionada com a dispersão das direcções dos eixos maiores dos nódulos de cherte que chega a fazer ângulos de 90º com a direcção dos diques, induzindo a dúvida se estas estruturas se terão formado simultaneamente ou se terá havido mais do que um episódio de formação de diaclases, fluidização e injecção de sedimentos. Na Figura 2.63 está reproduzida uma pequena área de uma superfície de estratificação onde se encontram expostos alguns corpos de cherte. Este esquema põe em destaque a irregularidade que o cherte pode apresentar. Apesar dessa irregularidade é visível a tendência para os corpos de cherte se encontrarem alinhados segundo uma direcção WNW-ESE. Para além desta direcção existem injecções ao longo de direcções quase ortogonais. No afloramento não existem nenhum dados que suportem a possibilidade de a injecção ao longo destas direcções ter ocorrido em períodos distintos. Os dados são, pois, consistentes com a injecção de sedimentos ao longo de redes de fracturas com diaclases sistemáticas cujo preenchimento dá origem aos diques de direcção WNW-ESE e com *cross-joints* de menor dimensão fortemente oblíquas relativamente às diaclases sistemáticas.

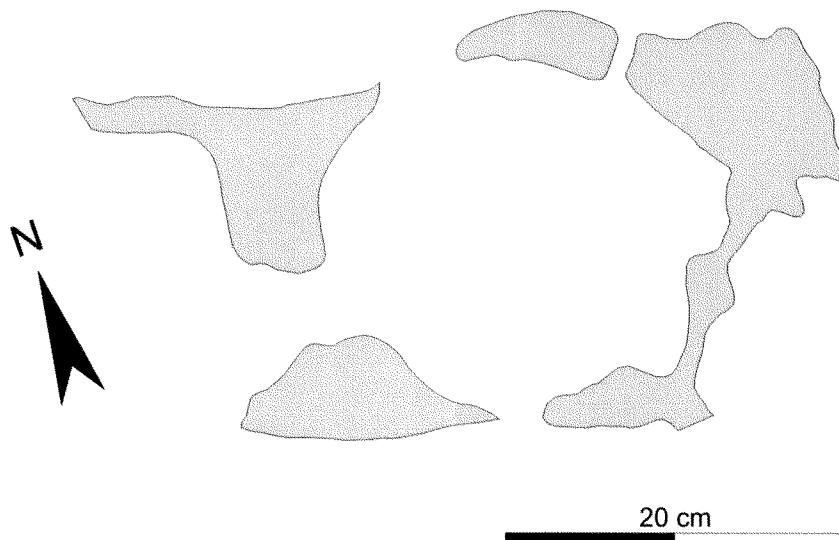


Figura 2.63 – Nódulos de cherte numa superfície de estratificação.

É, pois, lícito afirmar que o primeiro episódio de deformação registado no afloramento da Praia do Belixe terá dado origem a diaclases WNW-ESE e às falhas normais com a mesma orientação, segundo o modelo Andersoniano de desenvolvimento de fracturas.

#### 2.5.4.6.2 VÉNULAS DE QUARTZO

Tal como no afloramento do Cabo de S. Vicente, em alguns sectores do afloramento da Praia do Belixe encontram-se vénulas sub-verticais, de espessura milimétrica e alturas geralmente inferiores a 10 centímetros, com preenchimentos siliciosos de quartzo e calcedónia (Figura 2.64). As vénulas cortam indiscriminadamente as litologias carbonatadas e os nódulos de cherte, o que coloca o limite temporal inferior para a sua formação após a génese dos nódulos e subsequente silicificação. Na Figura 2.65 está representada a projecção das orientações das vénulas de quartzo e calcedónia e o diagrama de densidade dos pólos das vénulas. À excepção de duas observações, todas as vénulas estudadas têm direcções de E-W a WNW-ESE, com algumas vénulas a apresentarem direcções próximas de NW-SE.

A geometria que as vénulas apresentam é coerente com o desenvolvimento sob o efeito de um regime de tensão com a tensão mínima  $\sigma_3$  sub-horizontal e de direcção NNE-SSW e a tensão máxima  $\sigma_1$  sub-vertical. Este regime de tensão tem uma geometria semelhante ao determinado a partir dos nódulos e diques de cherte e da geometria das falhas. No entanto, o facto de as vénulas também cortarem nódulos de cherte implica que estes já tivessem completado a sua formação e se encontrassem litificados quando se formaram as vénulas de quartzo e calcedónia. Estas observações implicam que durante a evolução estrutural destes sedimentos

deverão ter ocorrido dois episódios distensivos com a mesma geometria do campo de tensões, o primeiro anterior à litificação dos sedimentos calciclásticos e outro posterior à silicificação dos sedimentos calciclásticos que originou os chertes.

Algumas das vénulas encontram-se dobradas, com dobras de eixo horizontal, à semelhança do que foi descrito para o Cabo de S. Vicente. A geometria destas dobras é consistente com um desenvolvimento associado ao aumento da carga litostática por espessamento da coluna sedimentar, associado a zonas de dissolução por pressão paralelas à estratificação.

#### 2.5.4.6.3 VÉNULAS DE ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS DE FERRO

Em zonas restritas do afloramento ocorrem vénulas de óxidos/hidróxidos de ferro de geometria semelhante à das vénulas de quartzo e calcedónia. A ocorrência destas vénulas parece restringir-se a alguns níveis estratigráficos mais antigos.

A projecção das orientações destas vénulas encontra-se representada na Figura 2.66 onde é visível a falta de relação com as vénulas descritas na alínea anterior. Estas estruturas apresentam uma tendência para apresentarem direcções NE-SW o que implica desenvolvimento num regime de tensão com a tensão mínima  $\sigma_3$  sub-horizontal com direcção NW-SE e a tensão máxima  $\sigma_1$  sub-vertical.

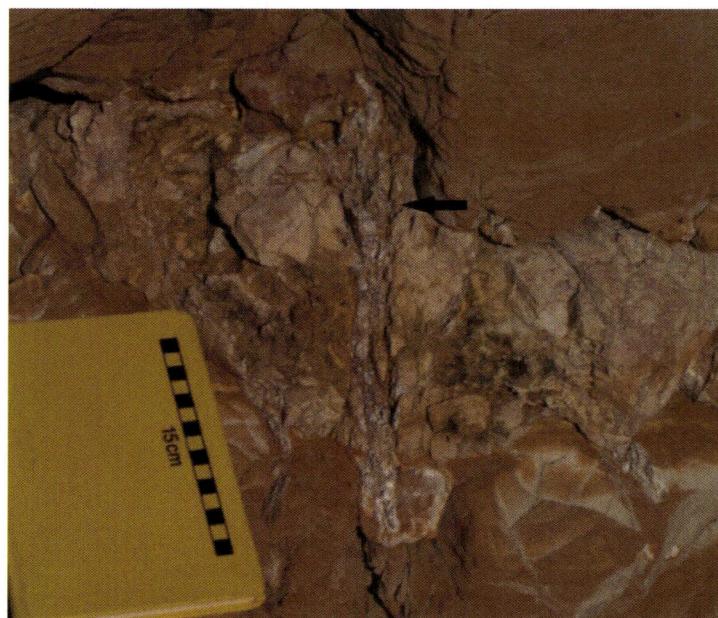


Figura 2.64 – Vénula de quartzo e calcedónia (seta preta) instalada nas litologias carbonatadas do Carixiano da Praia do Belixe.

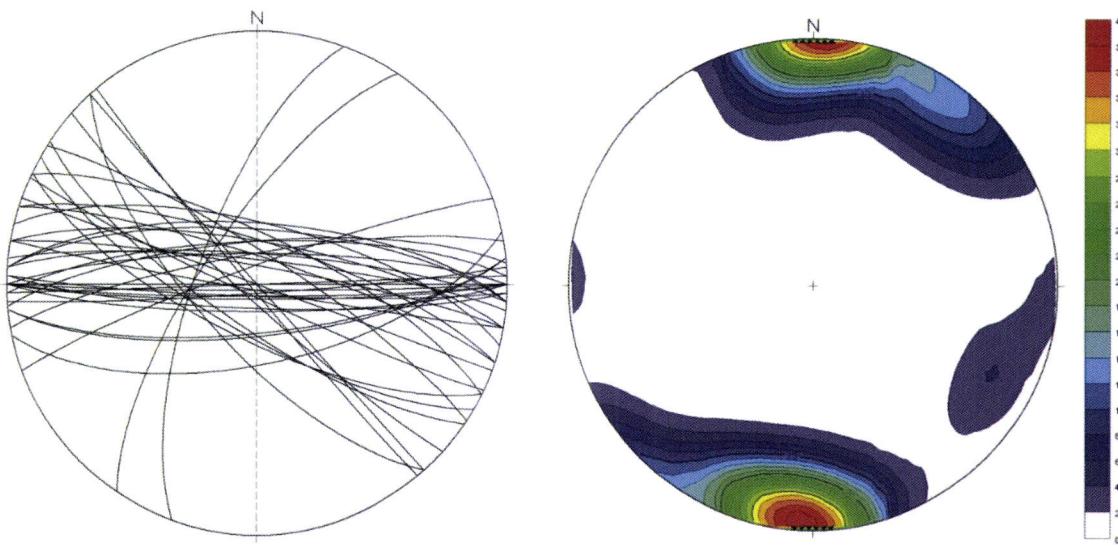


Figura 2.65 – Projecção das orientações das vénulas de quartzo e calcedónia do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior) e diagrama de densidade dos pólos das vélunas de quartzo e calcedónia (valores em percentagem do número de observações).

### 2.5.5 DISSOLUÇÃO DE NÓDULOS

Nos extremos do afloramento, próximo dos contactos com os calcários do Dogger, o Carixiano apresenta evidências de um episódio de dissolução selectiva dos nódulos de cherte, particularmente intenso próximo do contacto E da formação. Neste sector o Carixiano é constituído por calcários dolomíticos e dolomitos onde se encontram inúmeras cavidades, com uma morfologia semelhante à dos nódulos e diques de cherte e onde os nódulos, propriamente ditos, se encontram ausentes (Figura 2.67). Nos poucos casos em que se encontra algum material nas cavidades, trata-se de uma material desagregado constituído maioritariamente por quartzo com quantidades menores de dolomite e de caulinite.

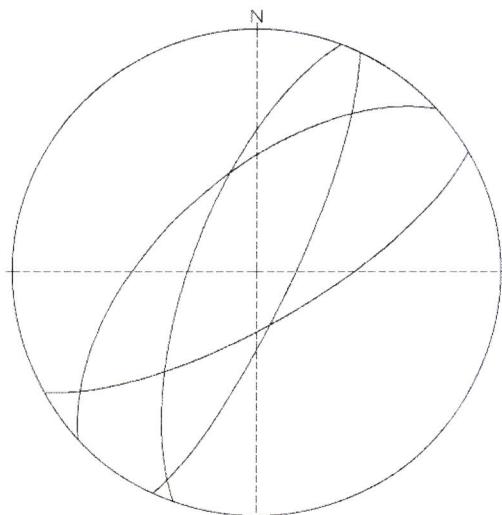


Figura 2.66 – Projecção das direcções de vénulas de óxidos/hidróxidos de ferro do afloramento da Praia do Belixe (rede de Schmidt – hemisfério inferior).

A extraordinária semelhança entre as cavidades e os nódulos e diques de cherte sugere que tenha ocorrido uma dissolução selectiva da sílica por interacção com fluidos exóticos relativamente aos fluidos formacionais. Como os principais aspectos da formação neste local são semelhantes ao do resto do afloramento, é provável que este episódio de dissolução tenha ocorrido tardiamente na história evolutiva desta formação.

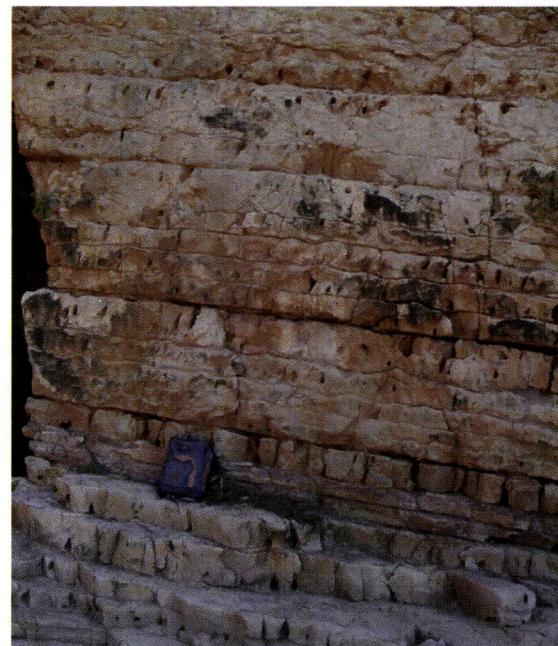


Figura 2.67 – Zona de dissolução dos nódulos de cherte. As cavidades apresentam características morfológicas semelhantes à dos nódulos do resto do afloramento.

## 2.6 SÍNTSE E DISCUSSÃO

A formação em estudo, *Calcários e calcários dolomíticos com nódulos de sílex*, segundo Rocha (1976) revelou-se muito heterogénea relativamente às litologias carbonatadas presentes, que apresentam diferenças significativas do grau de dolomitização, desde os calcários aos dolomitos, e ao cherte cuja tipologia não se restringe à de nódulos, como consta da sua designação, tendo sido registada a ocorrência de estratos, nódulos e diques de cherte.

A observação dos afloramentos estudados mostra que a dolomitização não é homogénea em toda a formação sendo mais intensa nas litologias do topo da formação (Forte do Belixe e na Praia do Belixe) e menos intensa na base da formação (Cabo de S. Vicente e Forte do Belixe) onde ainda são visíveis as estruturas e texturas primárias dos sedimentos carbonatados.

Nos níveis estratigráficos menos dolomitizados da formação regista-se a presença de litologias carbonatadas com uma textura calcicística, mais ou menos grosseira. As camadas de rochas calcicísticas, assim como bioclásticas, quando

presentes, evoluem frequente e lateralmente para rochas carbonatadas silicificadas e para chertes, evidenciando que os chertes não correspondem a sedimentos primários constituindo, antes, o produto de um evento de substituição das litologias carbonatadas, por interacção com um fluido rico em sílica. As evidências de um processo de substituição para a sua origem não se restringem às camadas de cherte, mas encontram-se também em alguns exemplos dos nódulos e dos diques de cherte em todos os afloramentos observados, mostrando aspectos mesoscópicos de substituição de incipiente a quase total.

A morfologia exibida pelos corpos de cherte encontra-se na dependência do nível estratigráfico observado. Nas colunas estratigráficas apresentadas por Rocha (1976) e reproduzidas neste trabalho no Capítulo 1, o Carixiano é constituído por duas sequências de rochas carbonatadas com cherte, na base e no topo da formação, separadas por uma sequência de camadas exclusivamente constituída por rochas carbonatadas. Os dados recolhidos ao longo deste trabalho revelam que na sequência inferior as camadas de cherte têm uma forma mais irregular, apresentam os contactos com as camadas de rochas carbonatadas adjacentes difusos, os nódulos têm formas irregulares e os diques são raros a inexistentes. Por outro lado, na sequência superior, as camadas de cherte têm uma forma mais regular, apresentam os contactos com as rochas carbonatadas melhor definidos, os nódulos têm uma tendência para formas mais regulares e abundam os diques de cherte.

Em toda a área de estudo, na metade superior da formação carixiana ocorrem evidências de fluidização de sedimentos e injecção com a formação de cúspides nos contactos superiores das camadas de calcários calciclásticos e figuras semelhantes a figuras de carga nos contactos inferiores, que evoluem para diques e nódulos alinhados na vertical de natureza calciclástica. Estas estruturas, muitas delas actualmente silicificadas e transformadas em cherte, encontram-se frequentemente associadas a diaclases.

A presença de diques clásticos em sequências sedimentares é um fenómeno extensamente estudado, o que permite inferir algumas das condições relativas ao estado de tensão das bacias sedimentares e às propriedades mecânicas dos sedimentos durante a génesis destas estruturas (Cosgrove, 1995; Cosgrove, 1997<sup>a,b</sup>). Descritos inicialmente em sequências turbidíticas, os processos de fluidização e injecção de sedimentos detritícios não consolidados foram também descritos para outros contextos geológicos (Jolly *et al.*, 1998; Rijsdijk *et al.*, 1999; Smith, 2005). Em sedimentos detritícios não cimentados o aumento da pressão associado ao aumento da carga litostática aumenta a pressão de fluidos da água existente nos poros do

sedimento. Este aumento da pressão dos fluidos intersticiais diminui a tensão normal que actua nos contactos entre os grãos facilitando a sua fluênciia. Se o aumento da pressão de fluidos se sobrepuiser à tensão normal intergranular, esta reduz-se a zero e os sedimentos comportam-se como um fluido, podendo fluir se para tal dispuserem de canais. A Figura 2.68 apresenta um esquema representativo da evolução da tensão nas fronteiras intergranulares de um sedimento não consolidado durante o processo de fluidização. No caso de sedimentos desprovidos de água, a tensão normal ( $\sigma_n$ ) que actua na fronteira dos grãos é proporcional à pressão resultante da carga litostática a que os sedimentos estão sujeitos. No caso representado, em que a fronteira entre os dois grãos é horizontal, a tensão normal nessa fronteira é exactamente igual à pressão dos sedimentos suprajacentes. Se o sedimento contiver água livre, a pressão de fluidos é ( $P_{H2O}$ ) é também proporcional à pressão litostática e a tensão que actua na fronteira dos grãos diminui em relação à situação anterior porque a tensão efectiva ( $\sigma'_n$ ) é igual à resultante da tensão provocada pela carga litostática e da pressão de fluidos, que tem sinal contrário. Formalmente esta relação escreve-se:

$$\sigma'_n = \sigma_n - P_{H2O} \quad (2.1)$$

A diminuição da tensão efectiva entre os grãos tem como efeito a diminuição do atrito, facilitando a movimentação das partículas umas em relação às outras. Quando a pressão de fluidos ultrapassa o valor da pressão litostática, tornando o fluido a designação de subrepressurizado, o sedimento fluidiza e passa a comportar-se como um fluido perculando se tiver condições para tal, nomeadamente se os sedimentos adjacentes se encontrarem fracturados.

Os diques clásticos não devem ser confundidos com diques neptunianos, frequentes em sequências sedimentares calcárias (v.g. Bourrouilh *et al.*, 1998; Bouillin *et al.*, 1999; Di Stefano & Mindszeby, 2000), cuja génesis não depende da sobrepressão dos sedimentos. Os diques neptunianos formam-se por preenchimento de fracturas que se formam no fundo do mar ou na subsuperfície marinha. Estas fracturas são preenchidas por sedimentos suprajacentes não consolidados, no caso das fracturas da sub-superfície marinha, ou pelo material que se encontra a sedimentar, no caso das fracturas desenvolvidas no fundo do mar. Em qualquer dos casos não se verifica a ocorrência de injeção de material nas fracturas.

Se os sedimentos fluidizados tiverem possibilidade de percolar pelas fracturas dos sedimentos adjacentes irão fazê-lo e ao cessarem o seu fluxo originam diques clásticos, quando aprisionados nos canais ou fracturas de injeção.

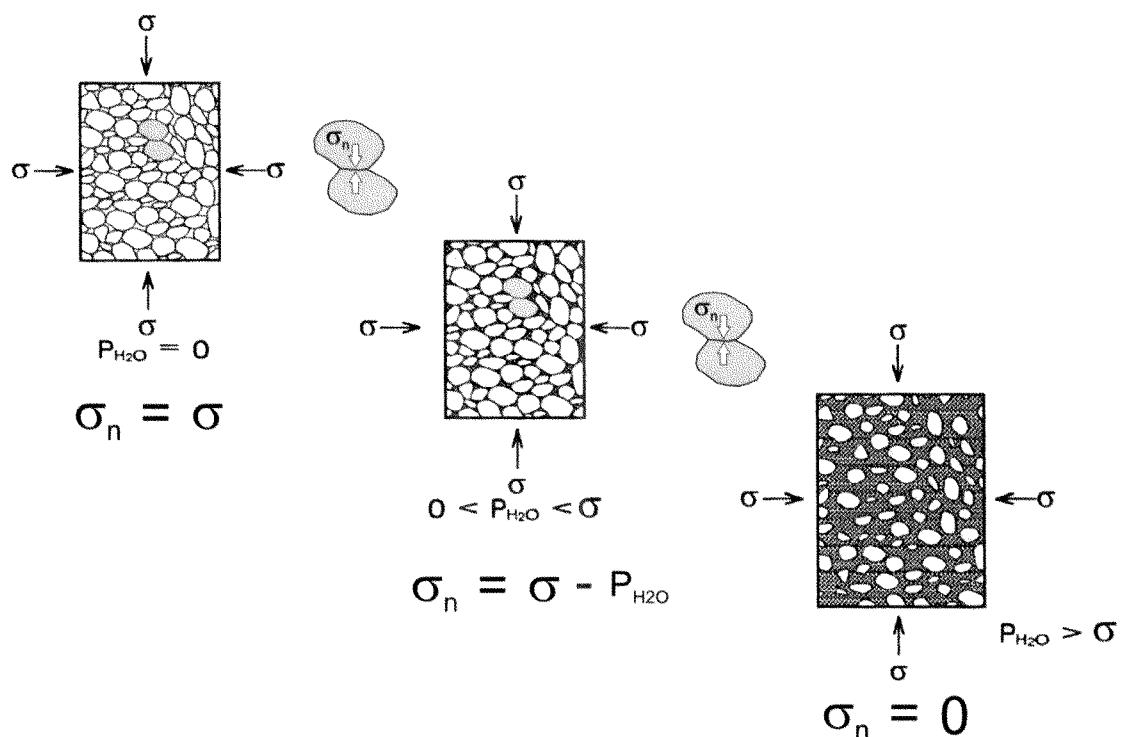


Figura 2.68 – Esquema conceptual da fluidização de sedimentos não cimentados (modificado de Cosgrove, 1995).

No presente caso, os dados indicam que terá sido um processo semelhante que originou as estruturas de injecção observadas. Estas estruturas de injecção foram inicialmente calcidétricas e, após o processo de substituição transformaram-se nas estruturas de injecção de cherte observadas.

Para que este mecanismo tenha sido efectivo, no caso das estruturas observadas nos sedimentos do Carixiano, é necessário que nos estádios iniciais da sua evolução tenha ocorrido uma litificação diferencial das camadas de calcários. Enquanto as camadas de natureza calci-detrítica ainda permaneciam não-litificadas, as restantes camadas já deveriam ter um grau de consolidação suficiente para permitir a sua fracturação. A litificação diferencial de uma sequência de camadas já foi invocada em diversos trabalhos (v.g. Kim & Lee, 1996; Molenaar & Zijlstra, 1997; D'Alessandro *et al.*, 2004; Lash & Blood, 2004; Seeling *et al.*, 2005) e ocorre frequentemente durante a evolução diagenética de sedimentos carbonatados.

O facto de as estruturas de injecção, especialmente os nódulos e os diques de cherte apresentarem uma distribuição espacial organizada é um argumento favorável à ocorrência de injecção de sedimentos fluidizados numa rede de fracturas que se desenvolve nas camadas em que a litificação está mais avançada. Um dos aspectos desta organização espacial é a proporcionalidade detectada entre o espaçamento dos nódulos e a espessura das camadas. A explicação mais consistente para esta relação

é corresponderem os nódulos de cherte a testemunhos de sedimentos injectados ao longo de diaclases, cujo espaçamento estaria condicionado pela estratificação mecânica da formação, que no presente estudo corresponderia à estratificação sedimentar.

A proporcionalidade directa entre a espessura das camadas e o espaçamento das diaclases que contém (Figura 2.69) foi confirmado por diversos autores a partir de dados de campo, de análise teórica e de experimentação (Price, 1966; Pollard & Segall, 1988; Pollard & Aydin, 1988; Gross, 1993<sup>a,b</sup>; Gross *et al.*, 1995; Wu & Pollard, 1995; Shaocheng & Saruwatary, 1998; Rabinovitch & Bahat, 1999; Bai & Pollard, 2000; Khadkikar, 2002; Underwood *et al.*, 2003), apesar do espaçamento entre diaclases adjacentes também depender de interacções complexas de outros factores como os módulos de elasticidade das rochas onde se desenvolvem as diaclases e a geometria dos vazios intersticiais (Gross *et al.*, 1995).

O segundo aspecto relevante da organização espacial de nódulos e diques é a orientação que os diques e os planos dos nódulos oblatos apresentam, com um máximo comum em torno da direcção WNS-ESE, paralela a uma das famílias de falhas sin-sedimentares cartografadas e classes de frequência significativa da direcção dos eixos maiores dos nódulos fazendo ângulos próximos de 90º com a moda da distribuição. O paralelismo entre diques de cherte e algumas falhas sin-sedimentares é compatível com o modelo Andersoniano de desenvolvimento de diaclases associadas a falhas normais (Figura 2.70) que prevê que durante a deformação elástica das rochas sob um campo de tensões com a compressão máxima vertical dá origem a falhas normais conjugadas de direcção perpendicular à tensão mínima e ângulo diedro inferior a 90º e a diaclases com a mesma direcção, verticais.

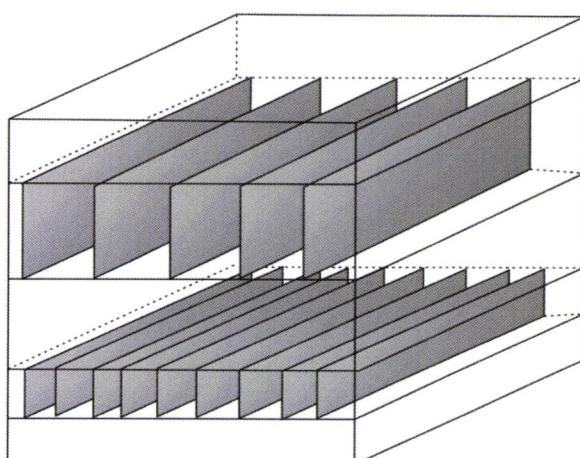


Figura 2.69 – Esquema da variação do espaçamento das diaclases com a espessura das camadas onde se desenvolvem.

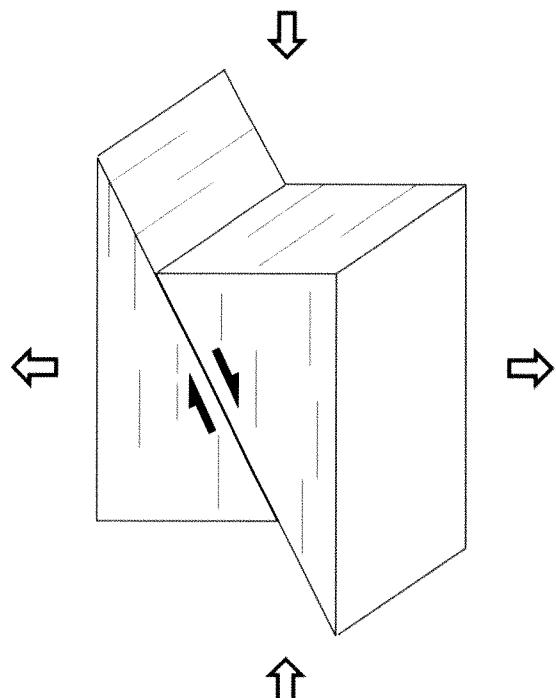


Figura 2.70 – Modelo Andersoniano de fracturação com o desenvolvimento de falhas normais e de diaclases associadas.

A evidência de um desenvolvimento sincrónico de diques e nódulos oblatos com os eixos maiores horizontais orientados a ângulos próximos de 90º levanta a questão de como podem formar-se diaclases ortogonais num mesmo evento de deformação, sob o mesmo regime de tensão. A maior frequência de diques nódulos em torno da direcção WNW-ESE sugere que as diaclases com esta direcção deveriam ser as que apresentavam um maior desenvolvimento e uma maior persistência. Como tal estas diaclases deveriam representar as diaclases sistemáticas e as diaclases outras diaclases corresponderiam às diaclases transversais<sup>2</sup>.

Estudadas por diversos autores (Hodgson, 1961; Hancock, 1985; Bai & Gross, 1999; Fabri *et al.*, 2001; Bai *et al.*, 2002), as diaclases transversais são caracterizadas por, sob o efeito do mesmo campo de tensões, se desenvolverem entre diaclases sistemáticas, que funcionam como barreiras mecânicas à sua propagação. Têm menores dimensões do que as diaclases sistemáticas contra as quais terminam fazendo ângulos variados, frequentemente de 90º. Apesar de se desenvolverem a diferentes ângulos com as diaclases sistemáticas os ângulos que as diaclases transversais fazem com aquelas apresentam uma pequena dispersão para cada contexto geológico. Alguns autores (Fabri *et al.*, 2001) interpretam as diaclases transversais como resultando de um impulso de deformação diferente do impulso associado às diaclases sistemáticas. No entanto, Bai *et al.* (2002) demonstraram numericamente que as diaclases transversais se podem desenvolver durante o impulso responsável pela formação das diaclases sistemáticas, com o mesmo campo

<sup>2</sup> Cross-joints na terminologia anglo-saxónica.

de tensões, devido às diferenças entre o campo de tensões remoto e o campo de tensões local, entre cada diaclase (Figura 2.71). Na Figura 2.71 está representada uma síntese da configuração do modelo desenvolvido por Bai *et al.* (2002) com duas diaclases sistemáticas formadas entre dois planos de estratificação, o sistema de eixos coordenados e o campo de tensões remoto aplicado ( $\sigma'_i$ ) com a tensão máxima compressiva e vertical e as tensões intermédia e mínima extensivas e horizontais. O modelo numérico desenvolvido calculou o campo de tensões local ( $\sigma_{ij}$ ) que caracteriza os volumes de rocha entre cada duas diaclases sistemáticas. O gráfico da mesma figura onde se encontra projectada a variação da razão *Espaçamento de diaclases sistemáticas/Espessura da camada* em função da razão *Tensão remota intermédia / Tensão remota mínima* é um dos resultados do modelo desenvolvido pelos autores.

Neste gráfico está marcada a área onde se projectam as razões Espaçamento/Espessura medidas para o afloramento da Praia do Belixe, que corresponde ao campo de desenvolvimento das *diaclases transversais* em que a tensão local  $\sigma_{xx}$  é compressiva (paralela a  $\sigma'_3$ ) e  $\sigma_{yy}$  é distensiva (paralela a  $\sigma'_2$ ).

Como as evidências de campo sugerem que os nódulos e diques de cherte do conjunto de camadas superior do afloramento da Praia do Belixe se instalaram simultaneamente, independentemente da sua orientação (devido à ausência de relações de corte entre os diferentes conjuntos de diaclases), é convicção do autor deste trabalho que nos encontramos perante um exemplo natural do modelo de desenvolvimento simultâneo de diaclases sistemáticas e *diaclases transversais* apresentado por Bai *et al.* (2002).

Podem ainda ser retiradas mais inferências relativas ao campo de tensões remoto prevalecente durante a formação destas estruturas que, segundo o trabalho de Bai *et al.* (2002) deverá apresentar a seguinte relação entre a tensão mínima e a tensão média:

$$1 < \frac{\sigma'_2}{\sigma'_3} < 0,2$$

Numa bacia em afundimento que não esteja submetida a tensões tectónicas, a tensão vertical é compressiva em qualquer ponto da bacia e corresponde à pressão dos sedimentos suprajacentes e as tensões horizontais são também compressivas e proporcionais à tensão vertical. No caso estudado as estruturas observadas são consistentes com um valor de  $\sigma_3$  negativo, orientado NNE-SSW e sub-horizontal, resultante do efeito da tensão tectónica a que a este sector da Bacia Algarvia esteve sujeito no Carixiano e para que se verifique a relação anterior  $\sigma_2$  terá que

forçosamente ser negativo também, orientado WNW-ESE e sub-horizontal. Como corolário, pode ser dito que durante uma parte do Carixiano, correspondente ao segundo conjunto de camadas de rochas carbonatadas com cherte, este sector da bacia esteve sujeito a um regime tectónico caracterizado por tracção segundo duas direcções sub-horizontais ortogonais.

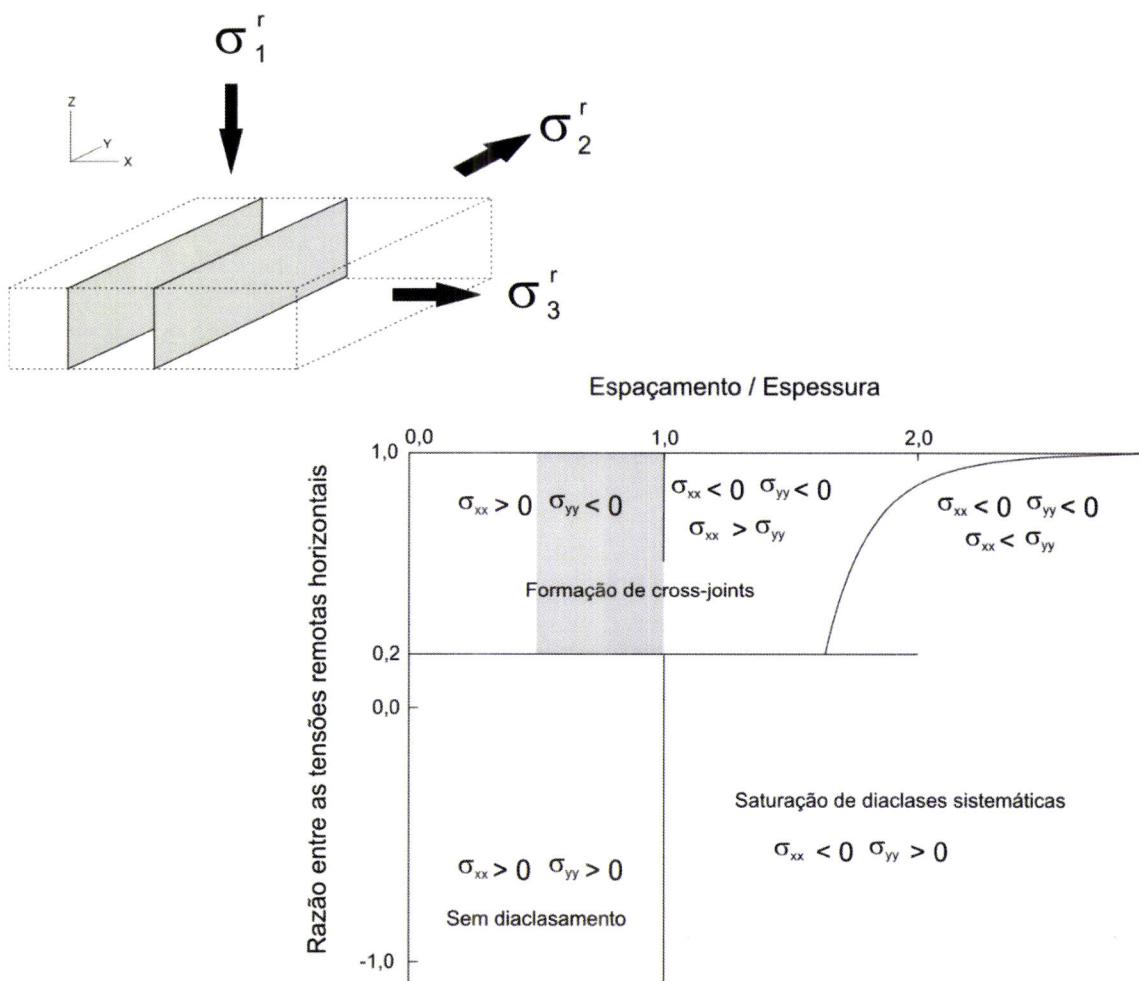


Figura 2.71 – Condições para o desenvolvimento simultâneo de diaclases sistemáticas e diaclases transversais sob o mesmo regime de tensão. A convenção utilizada considera valores de  $\sigma$  negativos para distensão e valores de  $\sigma$  positivos para compressão. A área a cinzento corresponde ao campo de valores da razão Espaçamento/Espessura obtidos no presente estudo (modificado de Bai et al., 2002).

A existência de um regime marcado por tensões principais horizontais distensivas parece ser comum a todo o Carixiano. Na zona do Cabo de S. Vicente-Aspa foram cartografadas falhas normais sin-sedimentares seladas durante a base do Carixiano com orientação próxima de N-S e WNW-ESE, tal como na Praia do Belixe. Não existindo relações de corte que possam comprovar as relações cronológicas entre estas duas famílias de falhas, nem uma estratigrafia suficientemente fina para distinguir se as camadas afectadas no Cabo de S. Vicente têm a mesma idade do que

as camadas do afectadas na Aspa, a actividade destas estruturas é interpretada como ocorrendo alternadamente ao longo de um curto intervalo de tempo o que tem como consequência, quando o fenómeno é integrado para uma porção considerável do Carixiano, apresentar a bacia características de extensão bi-direccional para o período em causa.

Durante o Carixiano médio o regime tectónico que afecta a bacia muda ocorrendo a inversão de algumas destas estruturas, especialmente as da família WNW-ESE, após o qual o regime que condiciona a actividade das duas famílias ortogonais de falhas volta a intalar-se.

Para o final do Carixiano, esta tendência para a extensão bi-direccional atenua-se, e o regime de tensão passa a caracterizar-se por apresentar a tensão máxima compressiva, vertical e a tensão mínima distensiva, horizontal e de direcção WNW-ESE ao qual está associada a actividade das falhas de direcção NNE-SSW. Estas falhas não se propagam para além do contacto entre o Carixiano e o Domeriano inferior o que significa que deverão corresponder às últimas evidências de deformação de idade carixiana que afectou estes sedimentos.

A partir do Domeriano inferior as falhas activas têm direcções aproximadas NE-SW geradas sob um campo de tensões com a tensão máxima compressiva, vertical e a tensão mínima tractiva, sub-horizontal e com direcção NW-SE. Contudo, as evidências de distensão no Domeriano inferior são negligenciáveis podendo dizer-se que a distensão se retomou essencialmente no Domeriano superior/Toarciano inferior.

A abundância de sílica associada aos *Calcários e calcários dolomíticos com nódulos de sílex* do Carixiano, quer sob a forma de rochas (cherte) quer sob a forma de preenchimentos siliciosos (vénulas e filões de quartzo) é o carácter mais notável desta formação, sem igual em todo o resto da Bacia Algarvia, quer no Mesozóico quer no Cenozóico. As diferentes formas de ocorrência da sílica têm em comum a origem epigenética, de substituição, no caso dos chertes e de precipitação em estruturas frágeis, no caso das vénulas e filões de quartzo.

A cronologia das diferentes etapas de silicificação pode ser parcialmente estabelecida, com base nas observações dos diferentes afloramentos. O facto de se encontrarem fragmentos de cherte, arrancados às rochas encaixantes, nos filões de quartzo indica que a primeira fase de silicificação corresponde à substituição dos calcários calciclásticos e bioclásticos por sílica, dando origem aos chertes.

O afloramento da Aspa mostra que a instalação do filão de quartzo é precoce na história evolutiva do Carixiano, pois encontra-se instalado numa falha sin-

sedimentar cuja geometria indica que deverá ter estado activa durante o final do Sinemuriano e o início do Carixiano. No entanto, no afloramento da Praia do Belixe, os filões de quartzo encontram-se instalados em falhas normais, ao longo de todo o Carixiano, verificando-se que, apesar de algumas das falhas se propagarem para as formações suprajacentes do Domeriano inferior e Domeriano superior/Toarciano inferior, os filões de quartzo apenas se desenvolvem no Carixiano.

As vénulas de quartzo, que se geraram após a formação do cherte, também têm uma ocorrência restrita ao Carixiano, não ocorrendo nas formações suprajacentes.

Nas primeiras camadas do Domeriano inferior ainda se encontram alguns fósseis que apresentam silicificação incipiente, sendo esta a única evidência de epigénesis silíciosa após o Carixiano, nos sedimentos do Jurássico inferior.

Pode então ser afirmado que no sector estudado da Bacia Algarvia, o Carixiano é um andar marcado pela ocorrência de episódios de silicificação, que ocorrem nas etapas mais precoces da diagénese sofrida pelos sedimentos carbonatados, quase imediatamente após a sua deposição.

Ao longo de todo o Carixiano assiste-se a uma sequência de eventos de silicificação que começam pela substituição das litologias carbonatadas dando origem aos chertes a que se segue a instalação de filões e vénulas de quartzo. As relações cronológicas entre as vénulas e os filões de quartzo não são muito claras pelo que são considerados como dois aspectos do mesmo episódio de precipitação de sílica em estruturas frágeis. Estes eventos vão-se repetindo ao longo do tempo fazendo com que os chertes e os filões e vénulas de quartzo se encontrem ao longo de toda a formação. No final do Carixiano o fornecimento de sílica é interrompido.

A discussão integral dos processos diagenéticos é feita no Capítulo 6, dedicado à Discussão e Conclusões.

## **Capítulo 3 – Mineralogia e Petrografia**



### 3.1 INTRODUÇÃO

Durante o trabalho de campo foram recolhidas várias amostras das principais litologias existentes nos afloramentos do Carixiano. Essas amostras incluem calcários, dolomitos, calcários silicificados, chertes, preenchimentos quartzosos de falhas e vénulas de quartzo e calcedónia. Como as secções estratigráficas expostas variam nos diferentes afloramentos, houve o cuidado de recolher amostras em todos os afloramentos, correndo o risco consciente da redundância, com o objectivo de verificar a ocorrência de variações verticais dos processos diagenéticos.

As amostras recolhidas foram todas analisadas ao microscópio convencional de luz transmitida com o objectivo de caracterizar detalhadamente as litologias e de estabelecer a sequência paragenética das distintas fases mineralógicas associadas à diagénese. Esta etapa permitiu, ainda, seleccionar sub-conjuntos de amostras para as fases subsequentes de análise. Algumas das amostras de chertes e dolomitos foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento, no Laboratório de Microscopia Electrónica do Departamento de Ciências da Terra da Universidade Nova de Lisboa e no Laboratório de Microscopia Electrónica da Universidade de Évora.

O conjunto de amostras seleccionadas para a execução de análises litogegeoquímicas e de geologia isotópica foram estudadas por difracção de RX no Laboratório de Difracção de Rx do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e no Laboratório de Instrumentação do Departamento de Química da Universidade de Évora.

Sobre as inclusões fluidas dos preenchimentos quartzosos foi realizado um estudo preliminar de microtermometria no Laboratório de Inclusões Fluidas do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Na proximidade geográfica dos afloramentos estudados encontram-se as formações do Malm que apresentam uma associação litológica semelhante às do Carixiano de dolomitos e chertes. Com o objectivo de realizar uma comparação sintética entre os litótipos das duas formações também foram recolhidas amostras de dolomitos e chertes do Malm, que também foram caracterizadas petrográficamente e através da difracção de RX.

### **3.2 PETROGRAFIA DE LUZ TRANSMITIDA**

#### **3.2.1 LITOLOGIAS DO CARIXIANO**

##### **3.2.1.1 LITOLOGIAS CARBONATADAS**

A maior parte das amostras de litologias carbonatadas do Carixiano apresenta um desenvolvimento de dolomite ou de sílica de neo-formação. A presença de dolomite e/ou de sílica nas rochas carbonatadas é acompanhada pelo desaparecimento das características texturais primárias dos sedimentos. Este facto, usual em todos os afloramentos desta formação, provocou um enviesamento na amostragem, não tendo sido possível fazer uma extensa recolha de amostras dos calcários originais.

Os exemplares recolhidos que poderão ser considerados próximos dos calcários originais apresentam-se como micrites com fragmentos pouco abundantes de bioclastos.

As rochas dolomitizadas apresentam-se com texturas dolosparíticas ou micro-dilosparíticas, totalmente recristalizadas e sem evidências das características texturais primárias ou do seu conteúdo bioclástico. Os cristais de dolomite são, no geral euédricos a subédricos e de dimensões variadas. Nas proximidades dos sedimentos siliciosos a textura modifica-se, apresentando um crescimento de quartzo de neo-formação intercalado com os cristais de dolomite.

A dolomite não pertence a uma única geração, o que é comprovado pelas características dos cristais e pelas relações texturais, como será descrito na alínea 3.3.

##### **3.2.1.2 CHERTES**

Os chertes observados são constituídos maioritariamente por quartzo micro-cristalino, com dimensões que não excedem os 10 µm (Figura 3.1). Para além do quartzo também se encontram grãos de carbonatos disseminados no interior do cherte e, esporadicamente, calcedónia ou grãos de quartzo de maiores dimensões (100 µm).

Os carbonatos que se encontram disseminados no cherte são de natureza variada, com tendência para surgirem cristais euédricos de dolomite nas zonas mais próximas do contacto entre o cherte e as rochas encaixantes e grãos anédricos, por vezes com corrosão nos bordos, de calcite para o interior do cherte (Figura 3.2). A forma de ocorrência da calcedónia sugere que a sua precipitação esteja associada ao preenchimento de cavidades miarolíticas.

A transição entre os sedimentos siliciosos e os sedimentos carbonatados encaixantes é brusca, existindo frequentemente uma banda com larguras que podem atingir 1 a 2 centímetros, constituídas por um mosaico de quartzo e carbonatos (Figura 3.3). Estas bandas apresentam proporções variáveis de predominantemente quartzo, próximo dos chertes, a predominantemente carbonatos, próximo das rochas encaixantes. Os carbonatos desta zona são predominantemente cristais de dolomite euédricos a subédricos com dimensões em torno dos 20  $\mu\text{m}$ .

As evidências de restos orgânicos, silicificados ou não silicificados, nos chertes são raras. No entanto, alguns nódulos foram encontrados preservados restos orgânicos carbonatados de equinodermes e lamelibrânquios (Figura 3.4).

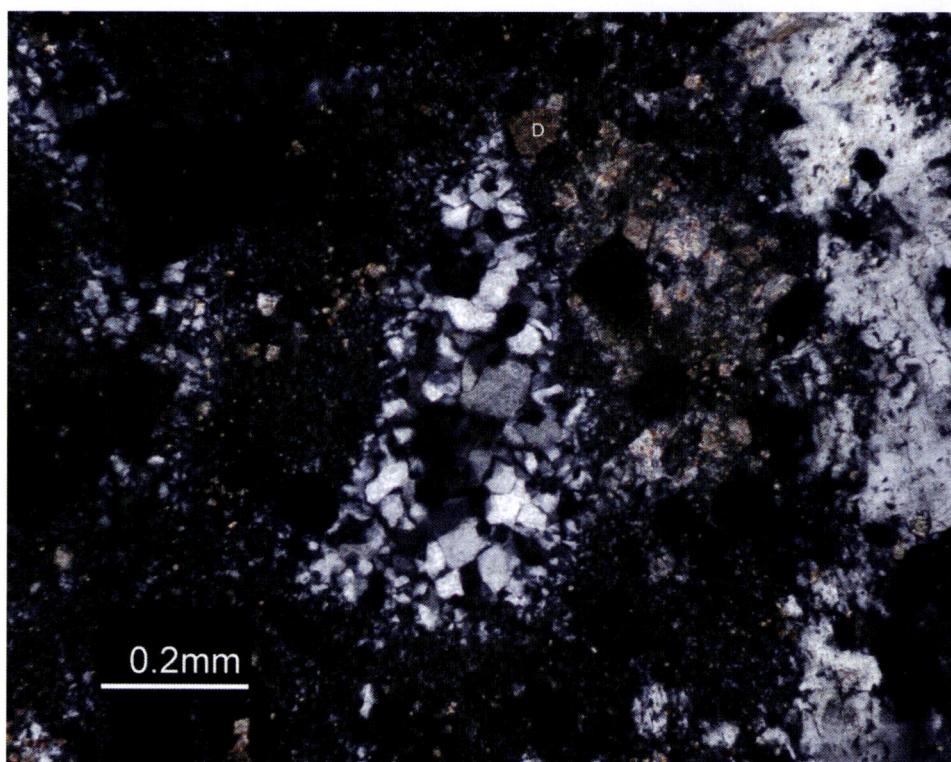


Figura 3.1 – Aspecto geral dos sedimentos siliciosos, onde se observa o micro-quartzo, principal constituinte dos chertes, alguns cristais de dolomite (D) e grãos de quartzo de maiores dimensões.

### 3.2.1.3 PREENCHIMENTOS QUARTZOSOS

Os preenchimentos quartzosos estudados, descritos mesoscópicamente no Capítulo 2, correspondem a filões de quartzo instalados ao longo de superfícies de falhas normais e a vénulas de quartzo e calcedônia instaladas em rochas carbonatadas e em chertes.

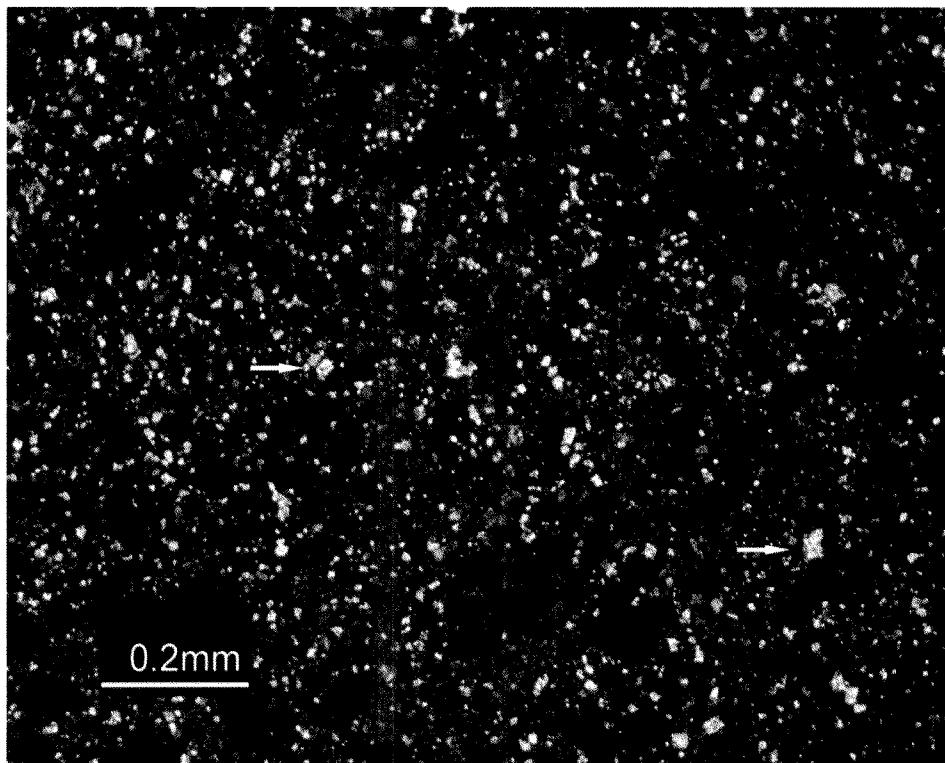


Figura 3.2 – Carbonatos disseminados no cherte. A natureza destes carbonatos é maioritariamente calcítica; as setas brancas apontam para dois cristais de dolomite.

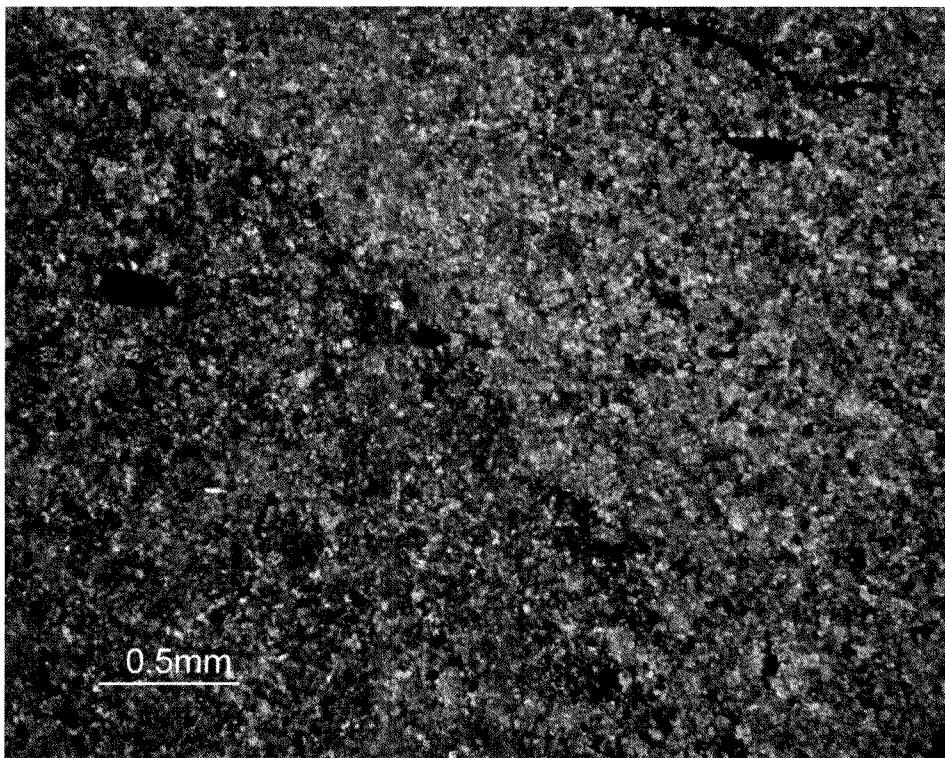


Figura 3.3 – Zona de contacto entre o cherte, à esquerda, e o dolomito encaixante, à direita.

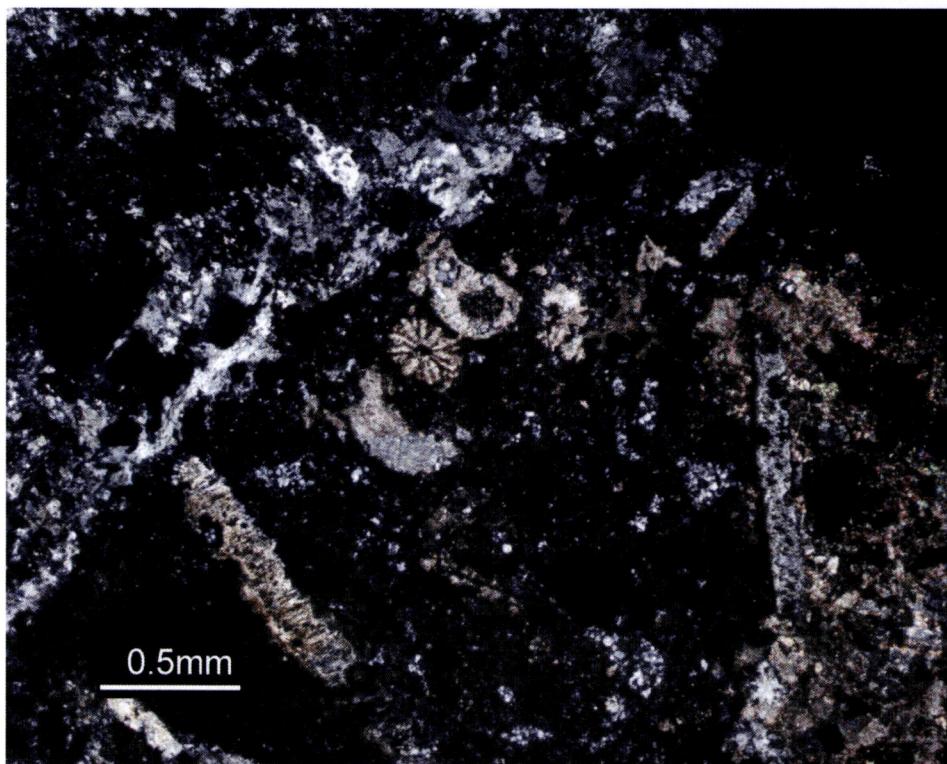


Figura 3.4 – Restos de equinodermes preservados num nódulo de cherte.

### 3.2.1.3.1 FILÕES DE QUARTZO

As observações petrográficas confirmam as observações à escala mesoscópica (Capítulo 2) relativas aos preenchimentos quartzosos de falhas normais. A mineralogia destes filões é dominada por quartzo, de várias gerações, com evidências de cataclase. A deformação plástica é muito incipiente, expressando-se por uma fraca extinção ondulante.

A geração mais antiga de quartzo, designada Qz I ao longo deste capítulo, é caracterizada por grãos anédricos que podem atingir os 2000 µm de diâmetro, com inúmeras inclusões sólidas cuja proveniência não foi determinada e os bordos apresentando evidências de corrosão (Figura 3.5). Esta geração de grãos de quartzo mostra aspectos de cataclase e uma extinção ondulante fraca.

A segunda geração de quartzo, designada por Qz II, é constituída por grãos de quartzo, anédricos, com dimensões que podem atingir os 300 µm e sem extinção ondulante (Figura 3.6). Ao contrário da geração anterior esta geração de quartzo não apresenta inclusões sólidas.

A terceira geração, mais tardia, de quartzo, designada por Qz III, caracteriza-se por se encontrar a preencher fracturas transgranulares que afectam as gerações anteriores e por ser constituída por grãos de muito pequenas dimensões, da ordem dos 20 µm (Figura 3.7).

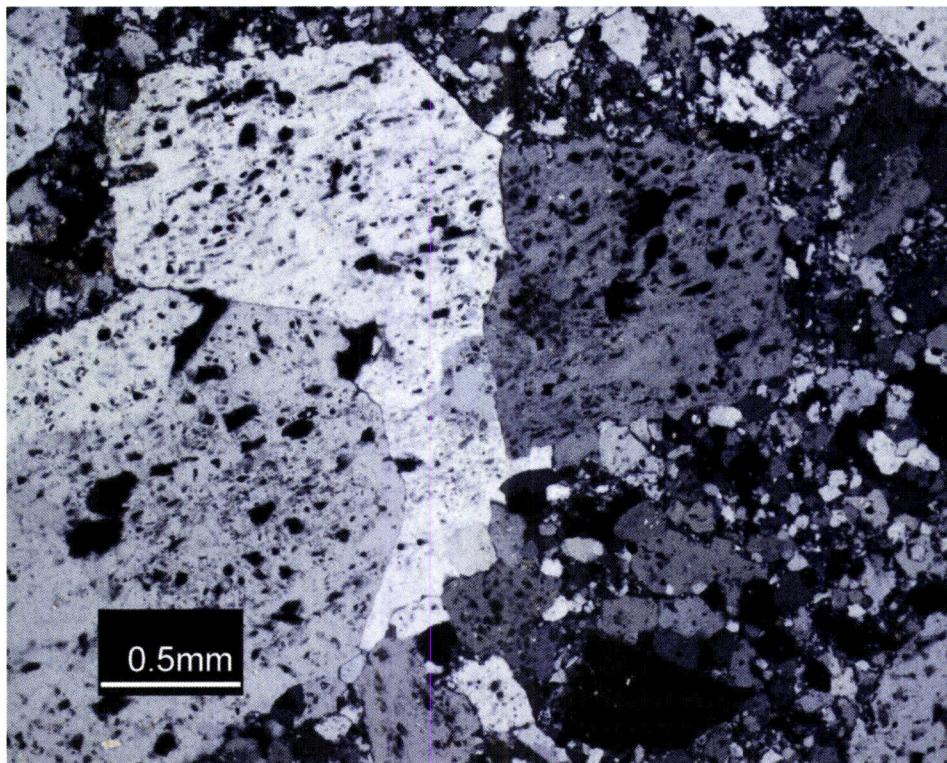


Figura 3.5 – Quartzo da geração I dos filões de quartzo, onde são visíveis as inclusões e os bordos corroídos. No canto inferior direito da fotografia são visíveis fragmentos resultantes da cataclase desta geração de quartzo.

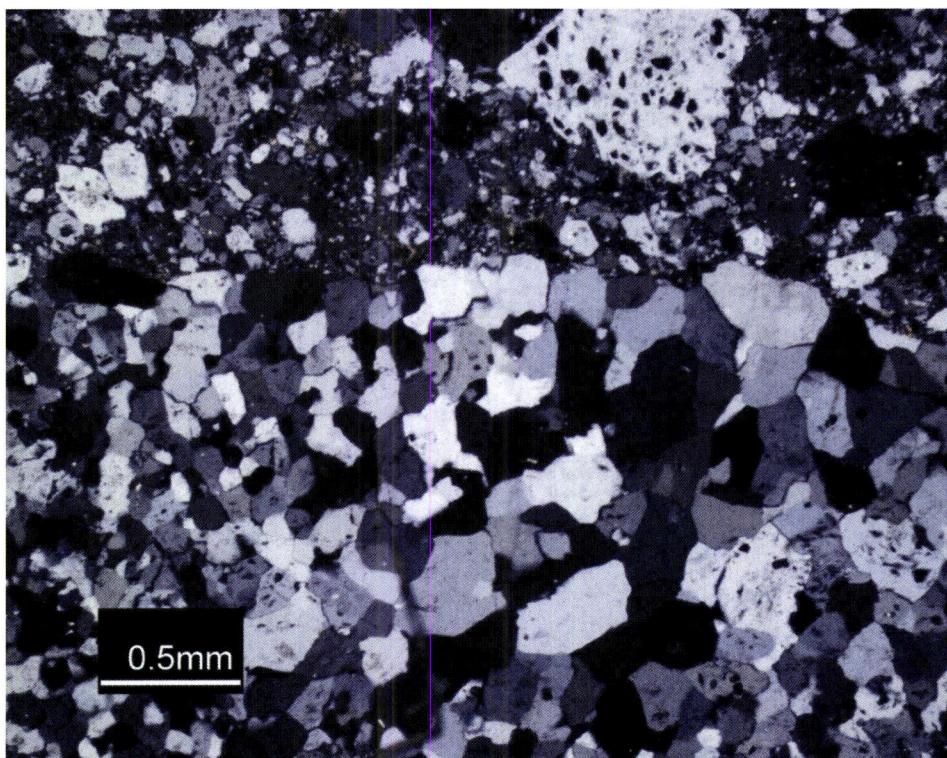


Figura 3.6 – Segunda geração de quatzo cortada por uma fractura sublinhada pela geração III, no topo da fotografia. De destacar a ausência de inclusões nos grãos desta geração.

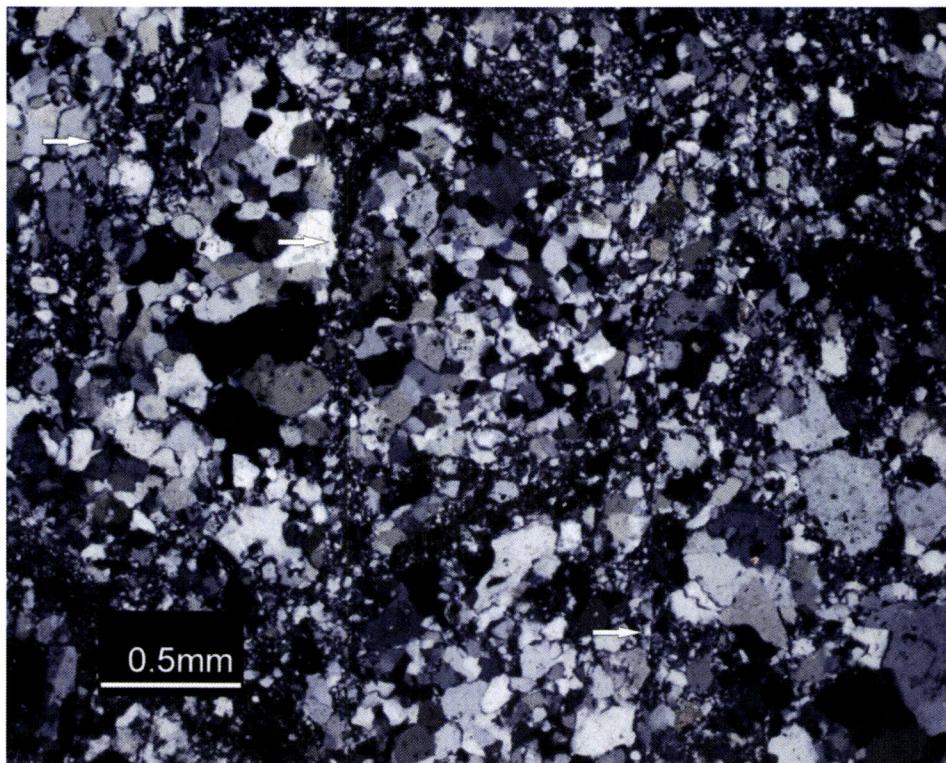


Figura 3.7 – Fracturas tardias (setas brancas) sublinhadas pelo preenchimento com quartzo da geração mais tardia, dos filões de quartzo. O quartzo que se encontra fracturado pertence à geração II.

Nos filões de quartzo também se encontram fragmentos das rochas encaixantes, tanto das rochas carbonatadas como chertes.

### 3.2.1.3.2 VÉNULAS DE QUARTZO E CALCEDÓNIA

As vénulas de quartzo e calcedónia são estruturas de espessura milimétrica que cortam indiscriminadamente rochas carbonatadas e chertes (Figura 3.8). O quartzo é anédrico e os seus grãos podem atingir 500 µm de diâmetro. Nalguns casos encontra-se calcite tardia precipitada nos espaços intergranulares dos cristais de quartzo e calcedónia (Figura 3.9) ou em fracturas tardias.

Em algumas das vénulas observam-se fracturas tardias, transgranulares, por vezes sublinhadas por um precipitado de micro-quartzo que deve corresponder ao último episódio de deformação com mineralização de sílica associada (Figura 3.10a,3.10b).

Com relações que apontam para corresponderem aos mais tardios dos episódios de deformação encontram-se frequentes fracturas, sem evidências de deslocamento associado pelo que devem corresponder a diaclases, cortando o preenchimento destas vénulas e sem nenhuma precipitação mineral associada.

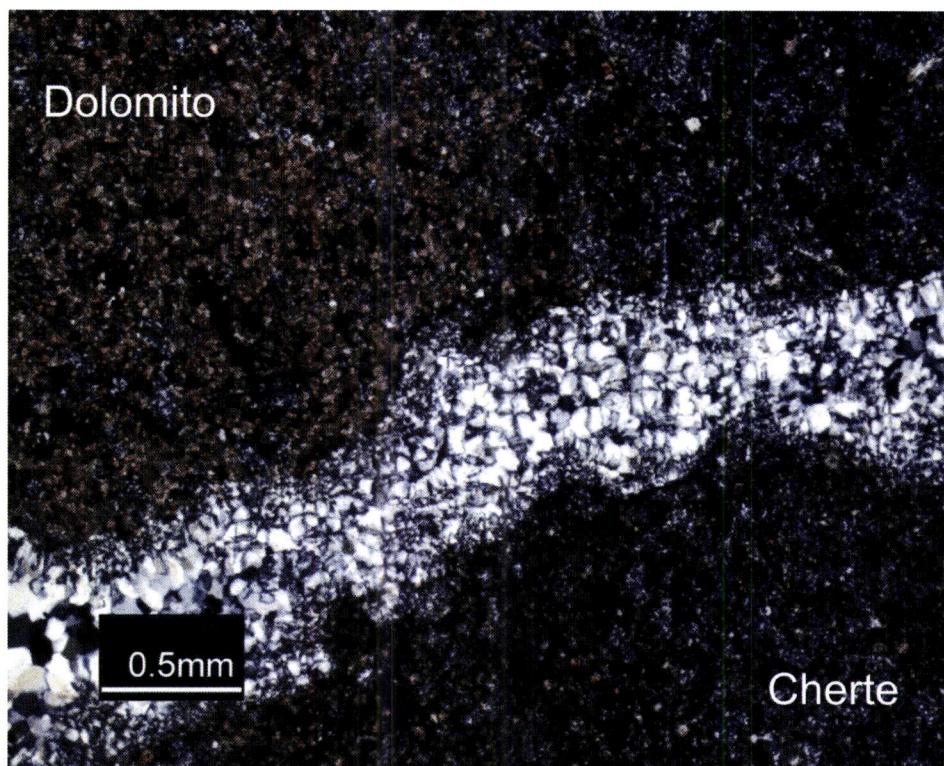


Figura 3.8 – Vénula de quartzo e calcedónia a cortar um dolomito e um nódulo de cherte. A maior parte da vénula é constituída por calcedónia mas no canto inferior esquerdo (próximo da escala) pode observar-se grãos de quartzo mesocristalino.

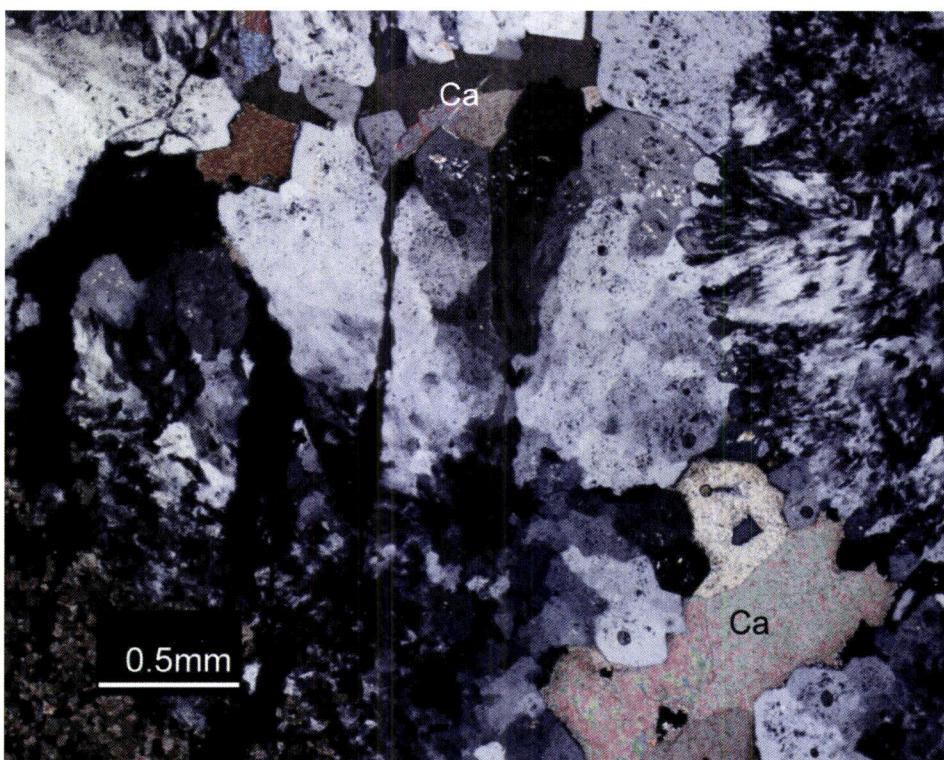


Figura 3.9 – Cristais de calcite tardia (Ca) em vénulas de quartzo e calcedónia.

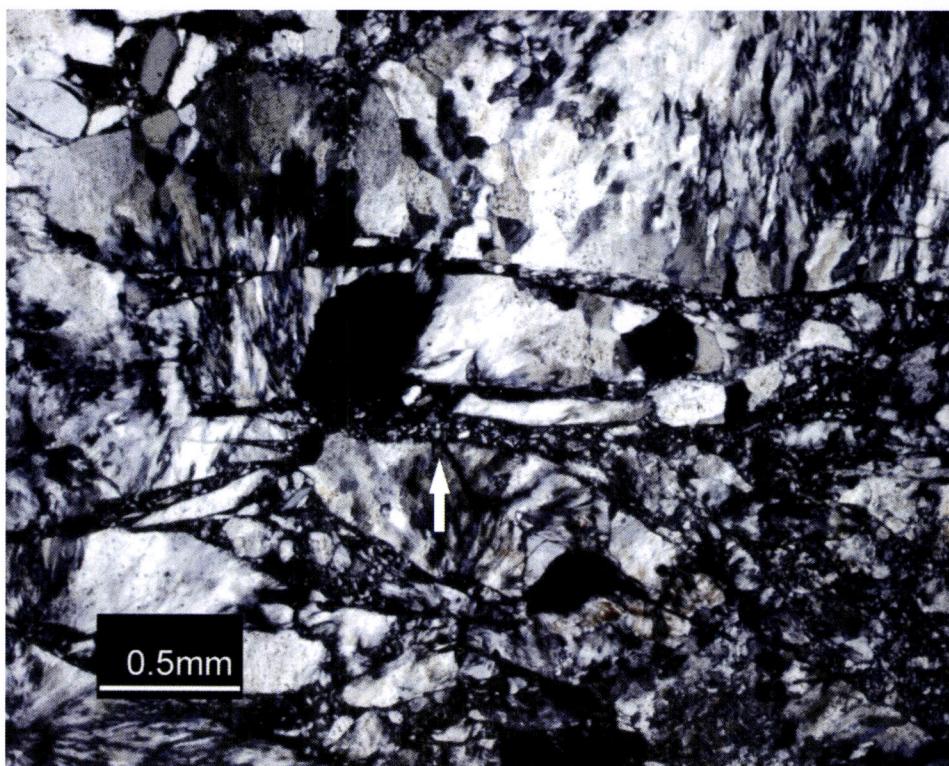


Figura 3.10a – Fracturas transgranulares, tardias, a afectar uma vénula de quartzo e calcedónia, com preenchimento de microquartzo. A seta indica uma das fracturas.

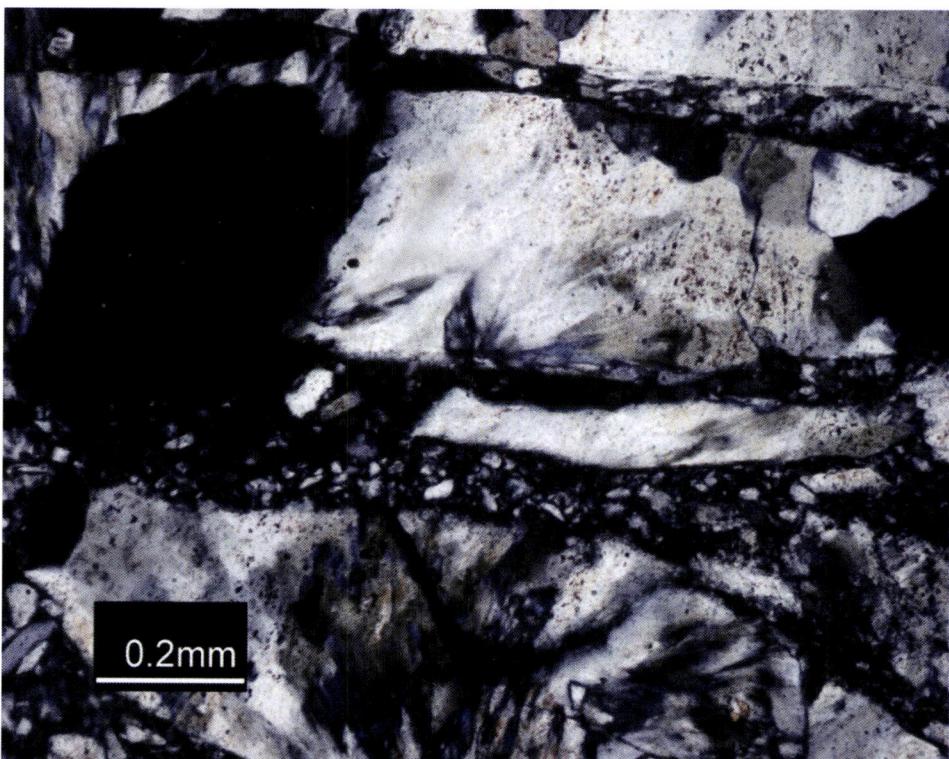


Figura 3.10b – Ampliação de uma das fracturas da Figura 3.10a.

### 3.2.2 LITOLOGIAS DO MALM

A amostragem efectuada das litologias do Malm não foi tão pormenorizada como a dos sedimentos do Carixiano, uma vez que o objectivo era apenas obter algumas amostras para comparação com o objecto principal deste estudo.

Foram recolhidas algumas amostras de dolomitos e de chertes da base do Malm (Oxfordiano-Kimmeridgiano) que afloram na Ponta da Atalaia, junto à praia da Mareta.

#### 3.2.2.1 DOLOMITOS

Os dolomitos observados apresentam-se com uma textura dolosparítica grosseira, com cristais euédricos de dolomite apresentando extensas evidências de desdolomitização (Figura 3.11).

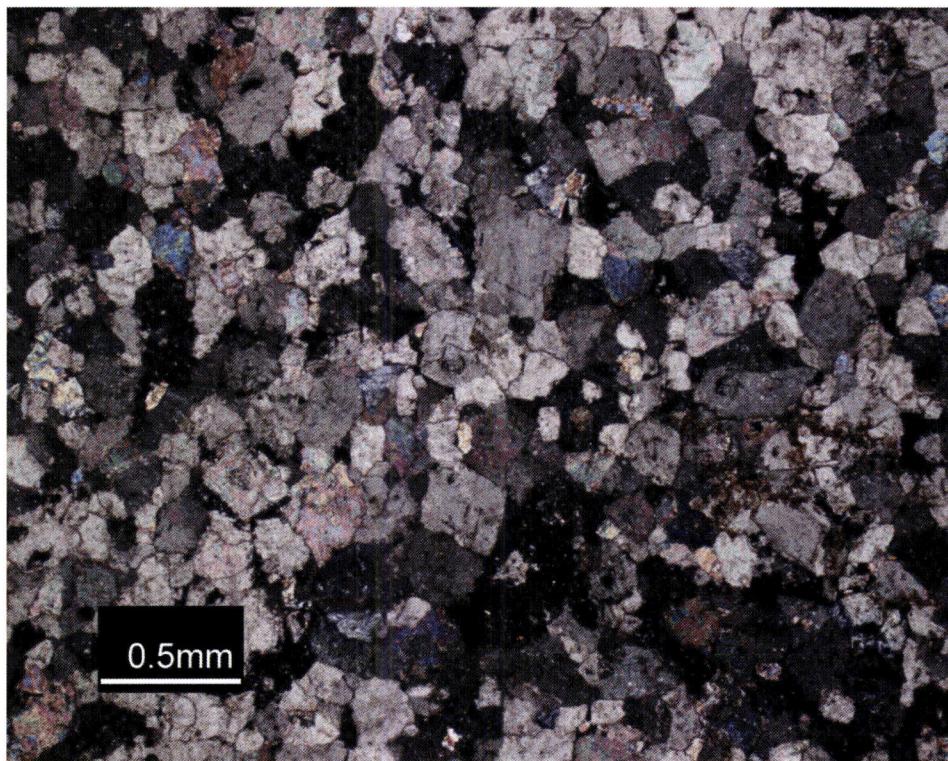


Figura 3.11 – Aspecto genérico dos dolomitos do Malm. Muitos cristais de dolomite apresentam evidências de desdolomitização.

#### 3.2.2.2 CHERTES

Os chertes são constituídos por quartzo microcristalino no qual se observa uma profusão de restos de organismos, especialmente equinodermes, completamente silicificados (Figura 3.12). Ao contrário do resto do sedimento, a sílica que substitui os fragmentos de organismos é calcedónia. Alguns grãos de carbonatos encontram-se

dispersos pela matriz siliciosa sob a forma de duas tipologias distintas: cristais euédricos perfeitos que cortam alguns dos bioclastos calcedonitizados e cristais anédricos, de forma aproximadamente esférica, sem evidências de corrosão dos bordos.

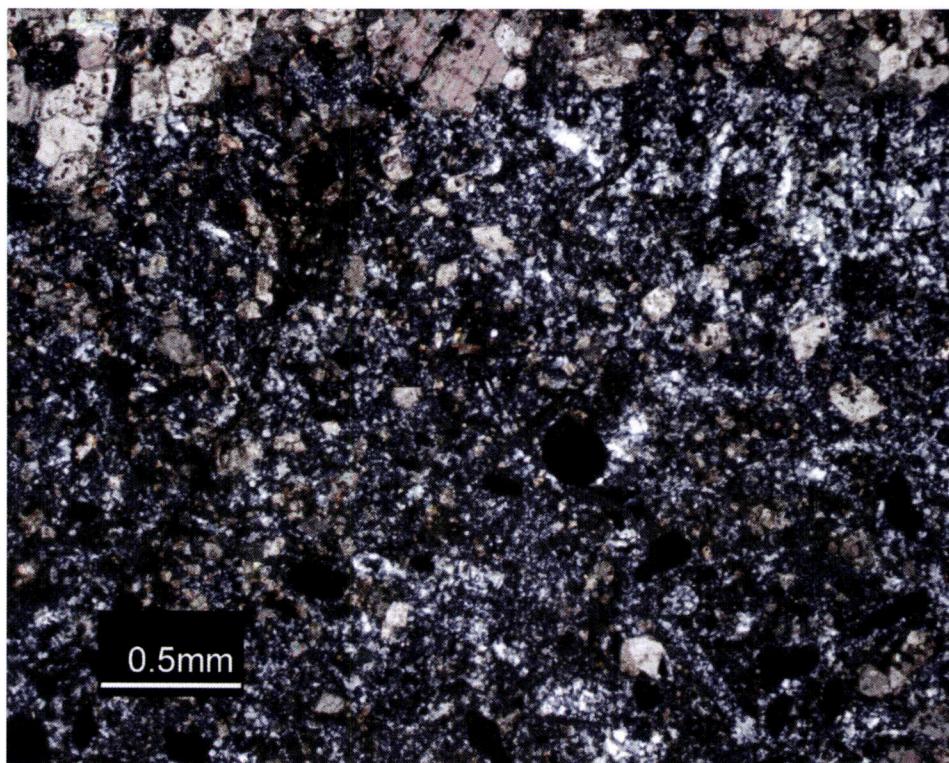


Figura 3.12 – Aspecto genérico dos chertes do Malm.

### **3.3 SEQUÊNCIA PARAGENÉTICA DAS ROCHAS CARBONATADAS E CHERTES DO CARIXIANO**

As características mineralógicas e texturais das amostras estudadas põem em evidência que a história dos sedimentos do Carixiano é marcada pela substituição das litologias originais por dolomite ou por sílica. O processo de substituição é complexo, marcado por diversas fases de crescimento de minerais dispostas ao longo do tempo numa sequência de eventos nem sempre completos em todas as amostras estudadas. Porém, o cruzamento da informação de natureza petrográfica com os dados de natureza mesoscópica, permitiu estabelecer o quadro cronológico do desenvolvimento de diversas gerações de dolomite e de sílica nos sedimentos do Carixiano.

Para a diferenciação e ordenação cronológica das populações das diversas fases mineralógicas epigenéticas existentes foram utilizadas critérios intrínsecos aos minerais precipitados, como a forma, a dimensão e a ausência/presença de evidências

de instabilização química posterior à sua génesis (e.g. corrosão ou *pitting*<sup>1</sup>) e critérios relacionados com o tipo de ocorrência: constituintes de uma matriz, dispersos numa matriz de natureza distinta, em poros, em fracturas e em substituição de bioclastos. Foram, igualmente, identificadas fases de dissolução e de desenvolvimento de microfracturas relevantes para a caracterização da evolução litológica dos sedimentos do Carixiano durante a diagénese.

Apresentam-se seguidamente a descrição tipológica das várias populações identificadas nas diferentes fases mineralógicas.

### 3.3.1 DOLOMITE

Pelas diferenças que apresentavam foram identificadas seis gerações diferentes de dolomite.

Dolomite I ( $D_1$ ) – Ocorre em cristais de pequena dimensão, em torno do 20 µm, subédricos, geralmente dispersos numa matriz de gerações mais recentes de dolomite.

Dolomite II ( $D_2$ ) – Com dimensões entre os 50 µm e os 75 µm, apresenta formas euédricas e é a segunda forma de dolomite mais frequente que constitui a matriz das rochas dolomitizadas.

Dolomite III ( $D_3$ ) – É uma dolomite euédrica que apresenta dimensões da ordem dos 100 µm e que é o principal constituinte da matriz das rochas dolomíticas.

Dolomite IV ( $D_4$ ) – Apresenta-se em cristais euédricos precipitados em fracturas ou conchas dissolvidas, com dimensões que chegam a atingir os 150 µm. É a primeira geração de dolomite tardia em relação à dolomitização da matriz das rochas carbonatadas.

Dolomite V ( $D_5$ ) – Dolomite euédrica que ocorre em poros e com dimensões da ordem dos 250 µm.

Dolomite VI ( $D_6$ ) – Última geração de dolomite, caracterizada por ocorrer em pequenos cristais (até 50 µm) em fracturas e poros.

### 3.3.2 SÍLICA

Tal como com a dolomite a sílica ocorre nas rochas estudadas como principal constituinte da matriz dos chertes ou precipitada em fracturas, poros e conchas dissolvidas. As fases mineralógicas presentes são o quartzo microgranular, como o

---

<sup>1</sup> Esta expressão anglo-saxónica refere-se ao desenvolvimento de cavidades no interior dos cristais por dissolução; distinto de corrosão que ocorre nos bordos dos grãos.

principal constituinte da matriz dos chertes, a calcedónia e o quartzo mesogranular de ocorrência associada a fracturas ou a preenchimentos de vazios.

Sílica I ( $S_1$ ) – Fase mais antiga de sílica, surge como quartzo microgranular e é o principal constituinte dos nódulos e leitos de cherte.

Sílica II ( $S_2$ ) – Ocorre como quartzo e, por vezes calcedónia, em fracturas e conchas de organismos dissolvidas.

Sílica III ( $S_3$ ) – Calcedónia tardia relativamente a  $S_1$ , precipitada em poros.

Sílica IV ( $S_4$ ) – Calcedónia ou quartzo microgranular precipitada ao longo de fracturas.

Sílica V ( $S_5$ ) – Calcedónia e quartzo microgranular precipitado em conchas carbonatadas dissolvidas.

### **3.3.3 CALCITE**

Tardia em relação aos eventos de dolomitização e silicificação, a calcite surge em cristais anédricos, como preenchimento de conchas previamente dissolvidas ou em fracturas. Esta calcite é claramente distinta da calcite primária que ocorre em grãos de dimensões inferiores à da resolução do microscópio petrográfico convencional.

### **3.3.4 ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS DE FERRO**

Nas amostras estudadas, apesar de não representarem uma fase mineralógica com um grande peso, encontram-se com alguma frequência óxidos/hidróxidos de ferro, geralmente associados à sílica, disseminados ou em fracturas e poros, com especial incidência nos limites entre o cherte e as rochas carbonatadas.

### **3.3.5 EVOLUÇÃO PARAGENÉTICA**

As relações texturais entre as diversas fases mineralógicas identificadas permitiram realizar uma ordenação cronológica, sintetizada na Figura 3.13 onde se encontram as relações temporais entre os diferentes minerais pós-sedimentares e alguns eventos com influência na evolução diagenética da formação estudada.

As principais fases de substituição das litologias primárias calcíticas correspondem à silicificação  $S_1$  e à dolomitização  $D_2$ , responsáveis pelas características gerais que as litologias do Carixiano apresentam. Na Figura 3.14 pode observar-se uma das evidências da relação cronológica entre estas duas fases mineralógicas. Nesta fotografia o cherte (correspondente ao episódio de silicificação  $S_1$ ) encontra-se fracturado e ao longo das fracturas observa-se a precipitação de

dolomite D<sub>2</sub>, demonstrando que o principal evento de chertificação é anterior à dolomitização dos sedimentos.

Dolomite	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	
Sílica				S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	
Calcite				Cc <sub>1</sub>			Cc <sub>2</sub>
Óxidos/ Hidróxidos de Fe				Fe <sub>1</sub>		Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>
Microfracturação		—	—				—
Dissolução							

Figura 3.13 – Quadro paragenético das modificações sofridas durante a diagénese pelos sedimentos do Carixano.

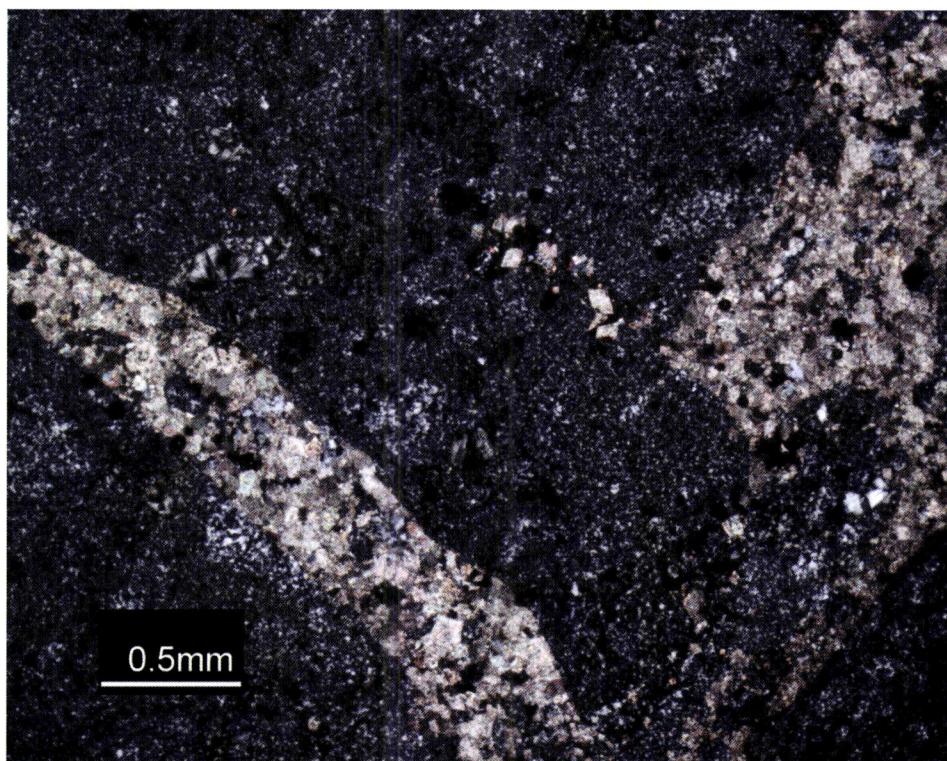


Figura 3.14 – Cherte fracturado com precipitação de dolomite D<sub>2</sub>.

Apesar de D<sub>2</sub> corresponder a uma dolomite essencialmente constituinte da matriz das rochas dolomíticas, este é o único caso em que se observou a sua precipitação associada a fracturas do cherte.

O primeiro evento de formação de dolomite D<sub>1</sub> não se encontra bem representado tendo sido difícil estabelecer as relações cronológicas entre esta dolomite e os outros minerais diagenéticos. No único exemplar observado em que tal

relação estava exposta a dolomite D<sub>1</sub> parece anteceder o desenvolvimento da sílica S<sub>1</sub> (Figura 3.15).

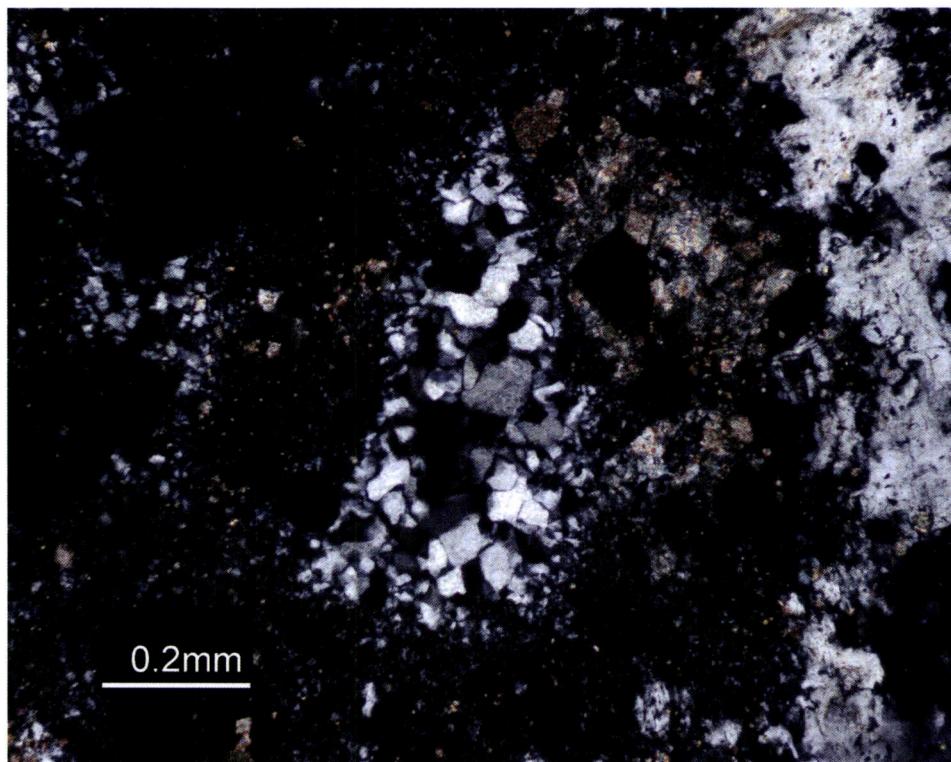


Figura 3.15 – Nódulo de cherte onde é visível o quartzo microcristalino, com desenvolvimento de quartzo mesocristalino (centro da fotografia) provavelmente da geração S2. No interior do cherte observam-se alguns cristais de dolomite D1.

Os episódios de precipitação de dolomite D<sub>3</sub> a D<sub>6</sub> estão associados ou à precipitação ao longo de fracturas (Figura 3.16), em poros secundários (Figura 3.17) ou em conchas de organismos previamente dissolvidas (Figura 3.18). No caso da precipitação da dolomite em fracturas, estas cortam indiscriminadamente as rochas carbonatadas e os chertes, confirmando o seu carácter tardio, relativamente aos principais episódios de transformações mineralógicas resultantes da diagénese.

As gerações S2 a S5 de sílica também precipitam em fracturas (Figura 3.19), poros secundários (Figura 3.20) ou em substituição de restos orgânicos de natureza original carbonatada (Figura 3.21).

Tal como com os episódios tardios de precipitação de dolomite associados a fracturas, as fracturas preenchidas com sílica tardia cortam indiscriminadamente chertes e dolomitos.



Figura 3.16 – Micro-veio cortando um cherte com precipitação de dolomite D<sub>4</sub> e de sílica S<sub>3</sub>. A antecedência da precipitação da dolomite é demonstrada pelos romboedros de dolomite truncados pela sílica (setas).

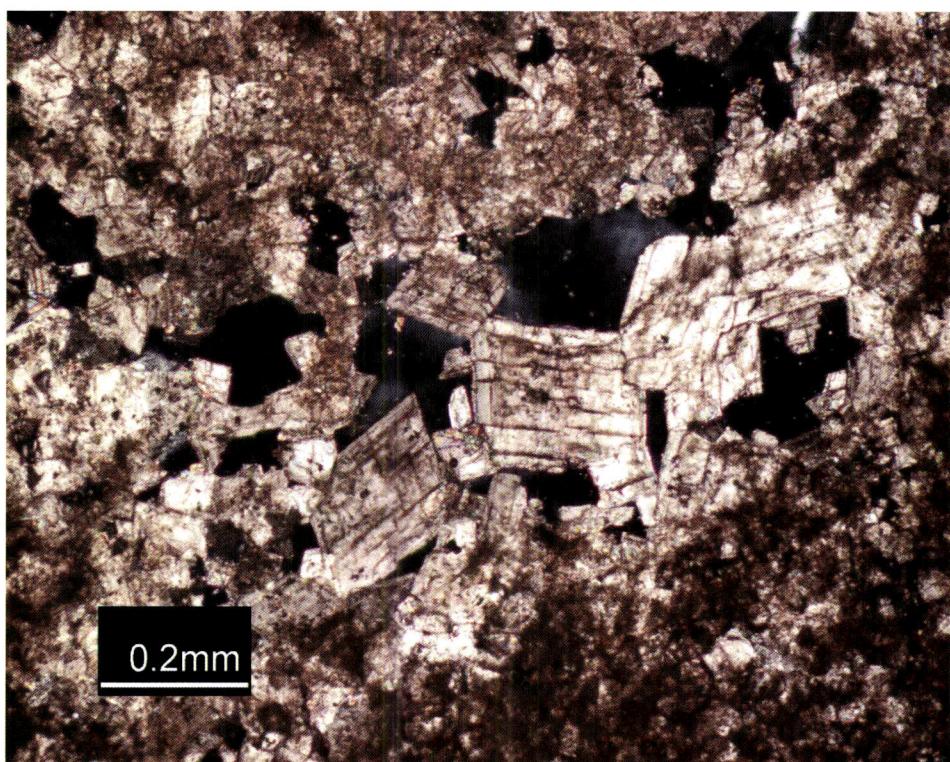


Figura 3.17 – Dolomite D<sub>5</sub> em porosidade secundária.

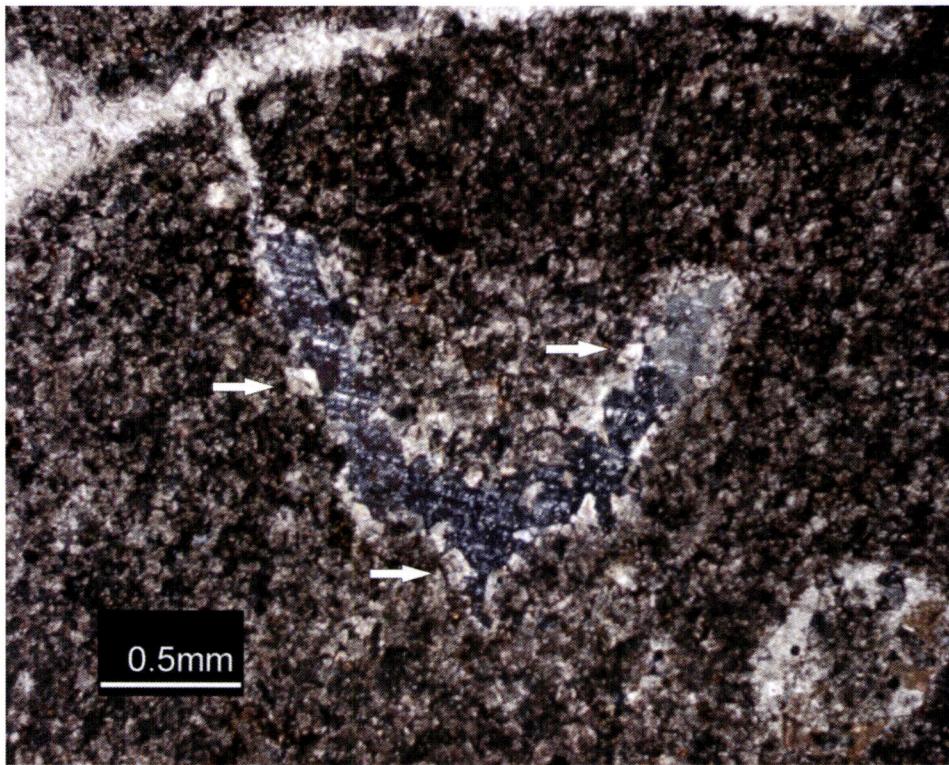


Figura 3.18 – Precipitação de calcite e dolomite (setas) em concha dissolvida de organismo.

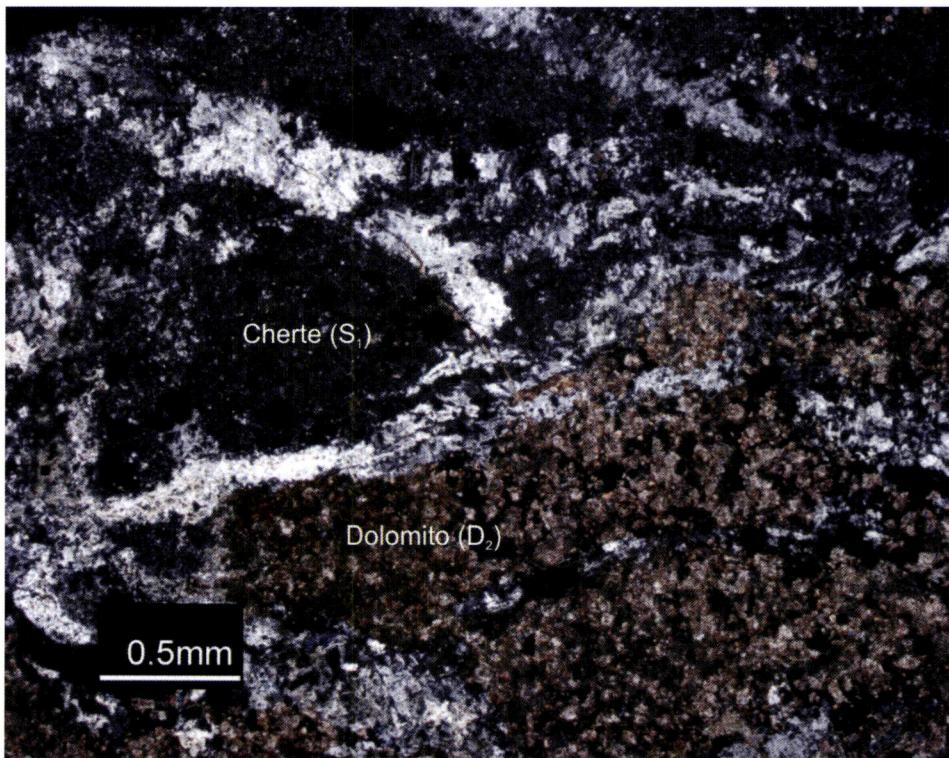


Figura 3.19 – Fracturas preenchidas por sílica tardia a cortarem o cherte ( $S_1$ ) e o dolomito ( $D_2$ ).

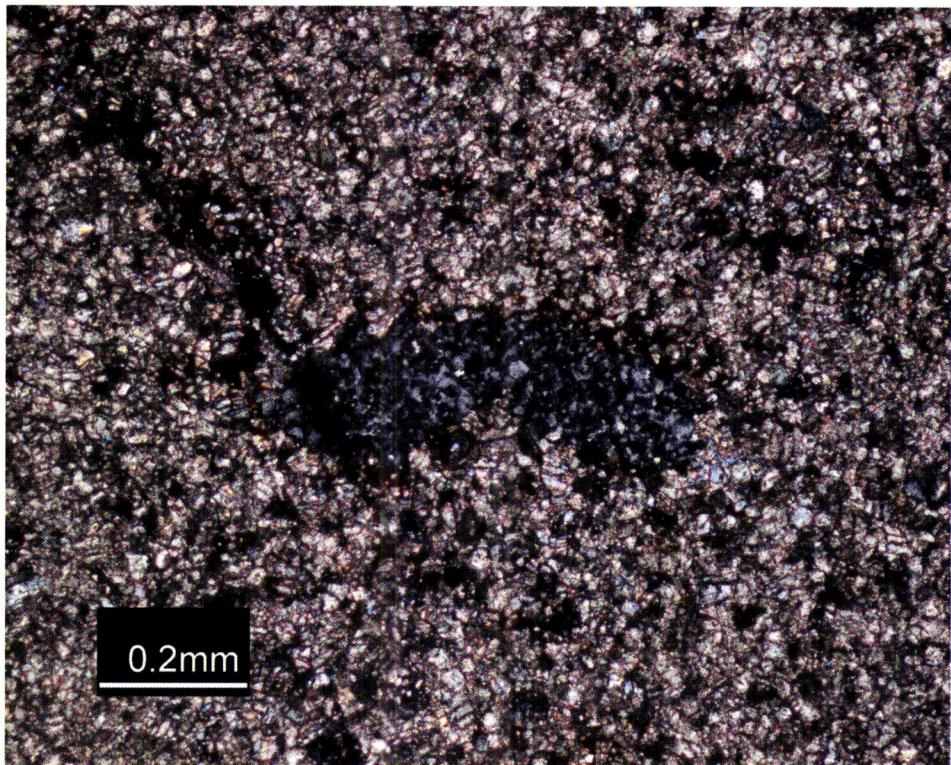


Figura 3.20 – Precipitação de sílica tardia em poro secundário no interior de um dolomito.

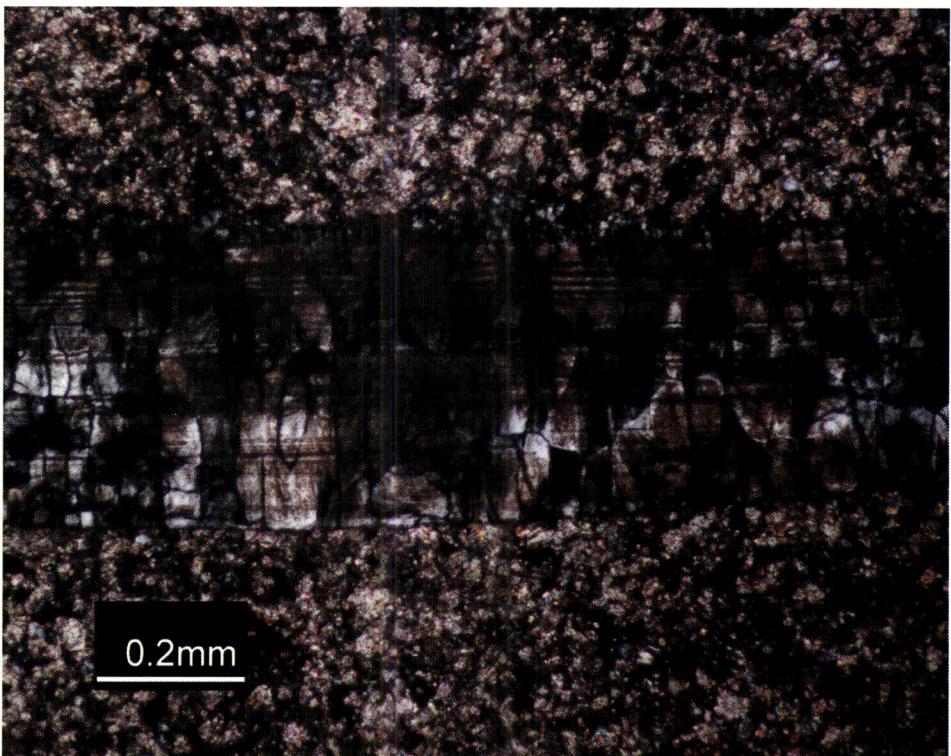


Figura 3.21 – Fragmento de concha de lamelibrânquio silicificado.

### 3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

Os dados provenientes da microscopia convencional indicam que a evolução das litologias do Carixiano terá sido marcada por diversos episódios de dissolução e precipitação de minerais. A pequena dimensão de algumas das fases mineralógicas envolvidas não permitiu, no entanto, observar os detalhes das relações entre as diferentes fases paragenéticas. Este problema é particularmente crítico no caso da primeira etapa de silicificação ( $S_1$ ) que dá origem aos chertes constituintes da formação.

Para aprofundar mais esta questão foram estudadas com recurso ao microscópio electrónico de varrimento e sistema de EDS auxiliar duas amostras seleccionadas por incluírem dolomitos e nódulos de cherte o que permitiu mais algum detalhe sobre as relações entre os carbonatos originais, a dolomite e a sílica de primeira geração.

Uma das observações mais comuns efectuadas foi a existência de evidências de corrosão e *pitting* que os cristais de carbonatos (calcite e dolomite) apresentam. Na Figura 3.22 encontra-se um exemplo de um cristal de dolomite (provavelmente D<sub>1</sub>) já muito afectado pela dissolução.

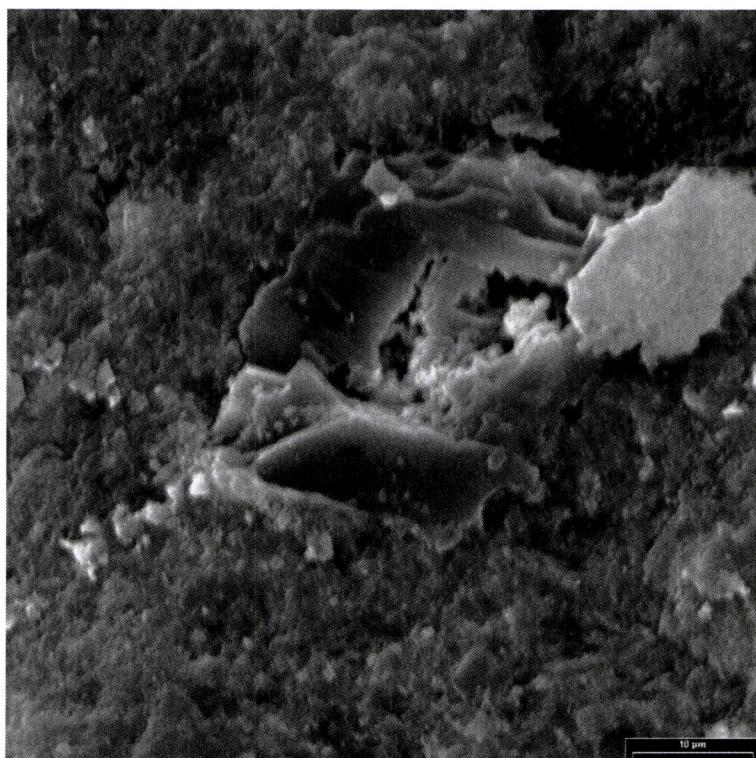


Figura 3.22 - Cristal de dolomite (provavelmente da geração D1) com evidências de dissolução nos bordos (corrosão) e no interior (*pitting*).

Associado a estes fenómenos de dissolução dos carbonatos encontram-se precipitados de sílica, como o apresentado na Figura 3.23.

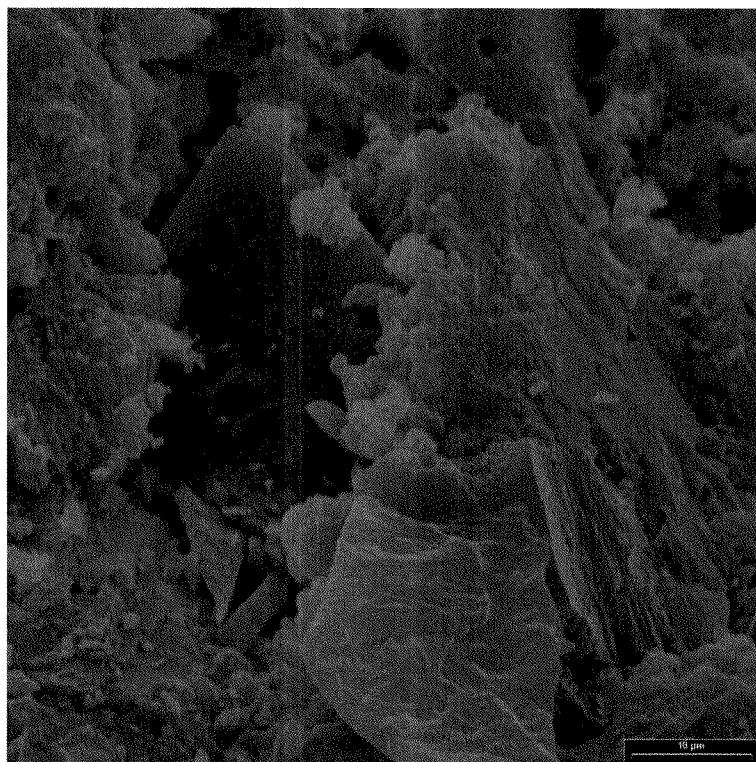


Figura 3.23 – Cristal de calcite com evidências de corrosão e precipitação de sílica ao longo das zonas dissolvidas.

Este processo encontra-se em estádios mais ou menos adiantados, sendo possível nalguns casos ainda distinguir o cristal de carbonato original (Figura 3.24) e noutras só serem visíveis testemunhos desses cristais (Figura 3.25).

As observações efectuadas com recurso ao microscópio electrónico de varrimento põem em evidência um processo de dissolução quer da calcite (muito provavelmente primária) quer da dolomite mais precoce acompanhada por precipitação de sílica nos espaços criados, confirmando os indícios recolhidos pela análise mesoscópica dos afloramentos e pela análise de microscopia óptica que apontavam para uma génesis do cherte por substituição de litologias carbonatadas durante a interacção com um fluido rico em sílica.

Outros aspectos texturais das rochas estudadas foram confirmados pela microscopia electrónica de varrimento. A Figura 3.26 mostra um exemplo de sílica tardia precipitada numa microfractura enquanto que na Figura 3.27 a sílica tardia (provavelmente calcedónia) precipitou num poro. Os óxidos de ferro observados apresentam um carácter claramente tardio, precipitando sobre as superfícies dos cristais sem estarem associados a qualquer evento de dissolução.

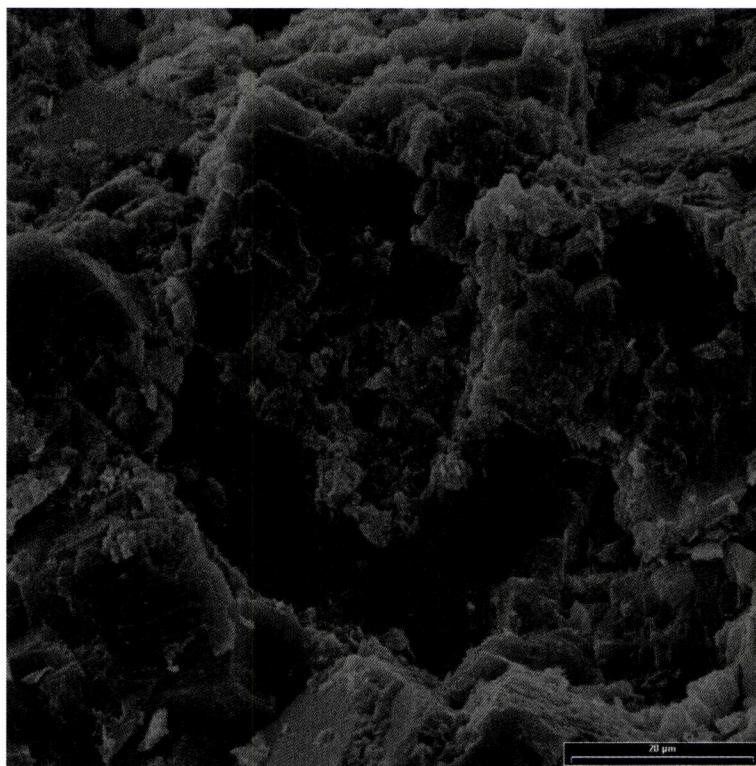


Figura 3.24 – Cristal de dolomite com evidências de corrosão e *pitting* e com precipitação de sílica nas zonas corroídas e no centro do cristal de dolomite.

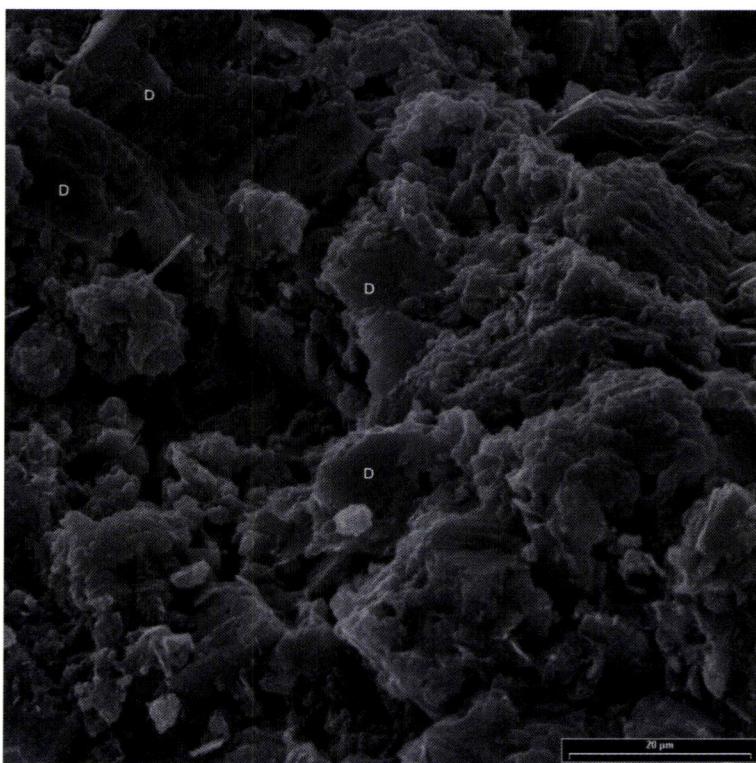


Figura 3.25 – Estado mais avançado de dissolução de dolomite (D) e precipitação de sílica.

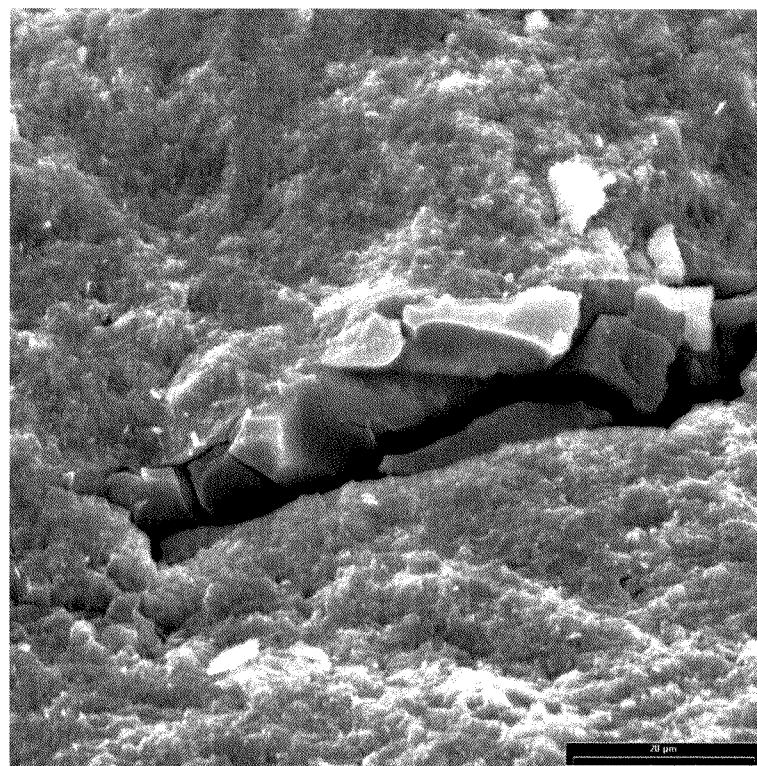


Figura 3.26 – Sílica tardia precipitada numa microfractura a cortar nódulo de cherte.

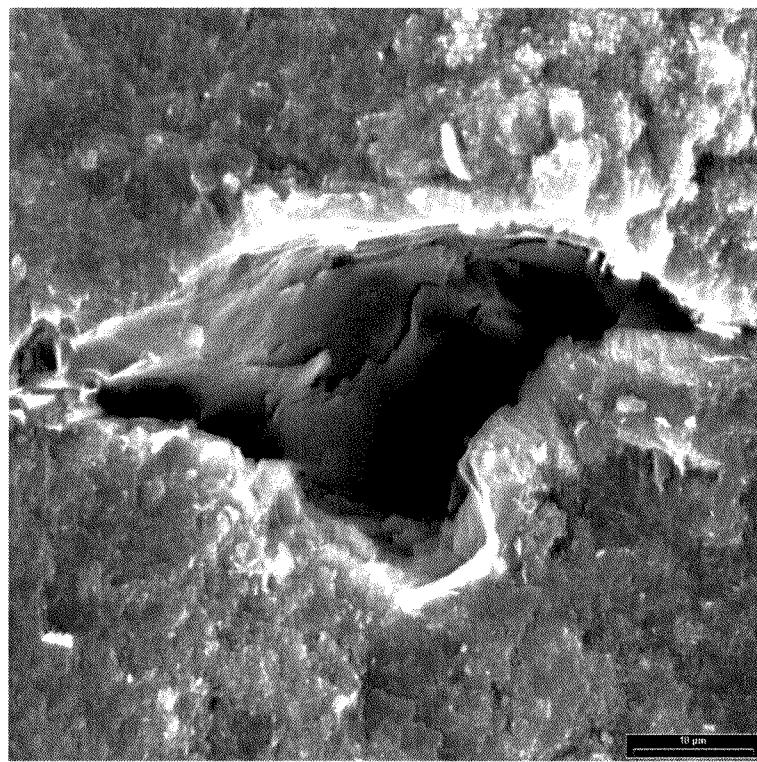


Figura 3.27 – Sílica tardia, provavelmente de natureza calcedonítica, precipitada em poro.

Na Figura 3.28 podem observar-se estruturas esféricas de óxidos de ferro, possivelmente hematite, a bordejar cristais de dolomite sem, no entanto, estarem

associadas a episódios de dissolução como é testemunhado pelo bom estado de conservação das faces dos cristais de dolomite.

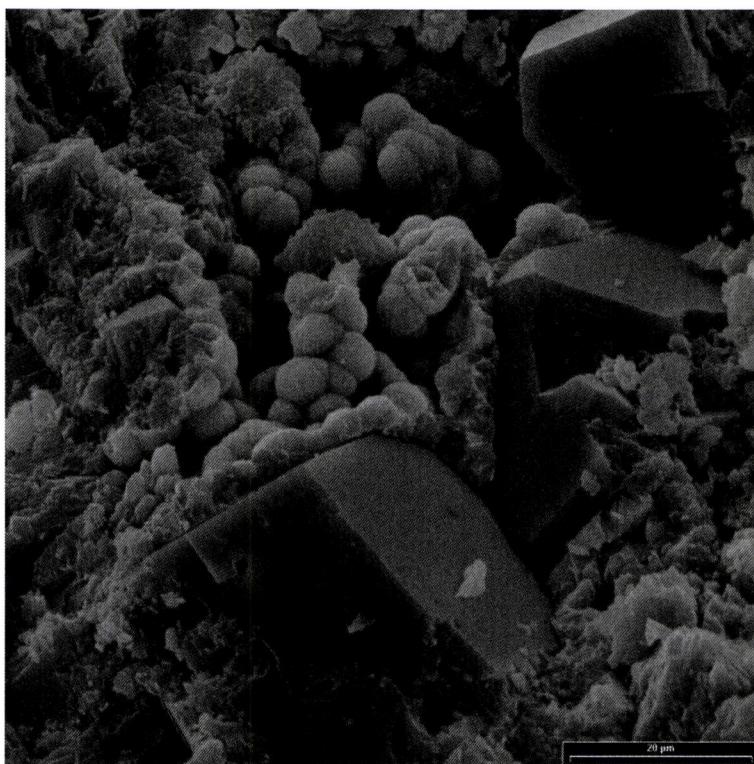


Figura 3.28 – Estruturas esféricas de óxido de ferro, tardias, precipitadas sobre as faces de cristais de dolomite.

Uma referência final para a ocorrência de minerais de argila em poros (Figura 3.29), que deverão ter a composição química da caulinite pois os resultados de EDS apenas registam a presença de silício e alumínio.

### **3.5 MICROTERMOMETRIA**

Com o objectivo de obter uma estimativa da temperatura e do tipo de fluidos a partir dos quais precipitaram os preenchimentos quartzosos das falhas foram recolhidos alguns dados microtermométricos preliminares, no Laboratório de Inclusões Fluidas do Departamento de Geologia da Universidade do Porto.

A análise prévia das inclusões fluidas encontradas revelou tratarem-se de inclusões de pequeno tamanho, aquosas e maioritariamente bifásicas compostas por uma fase aquosa (L) e uma fase de vapor (V). Devido à intensa cataclase sofrida pelos preenchimentos com a consequente redução do tamanho do grão e à diminuta dimensão das inclusões fluidas, não foi possível classificar qualquer uma das inclusões fluidas estudadas como sendo primárias, devendo corresponder a inclusões pseudo-secundárias ou secundárias. No entanto, nenhuma das inclusões estudadas fazia parte de planos de inclusões fluidas, frequentes nos grãos estudados, pelo que

não deverão corresponder aos episódios mais tardios de circulação de fluidos associados a fracturação.

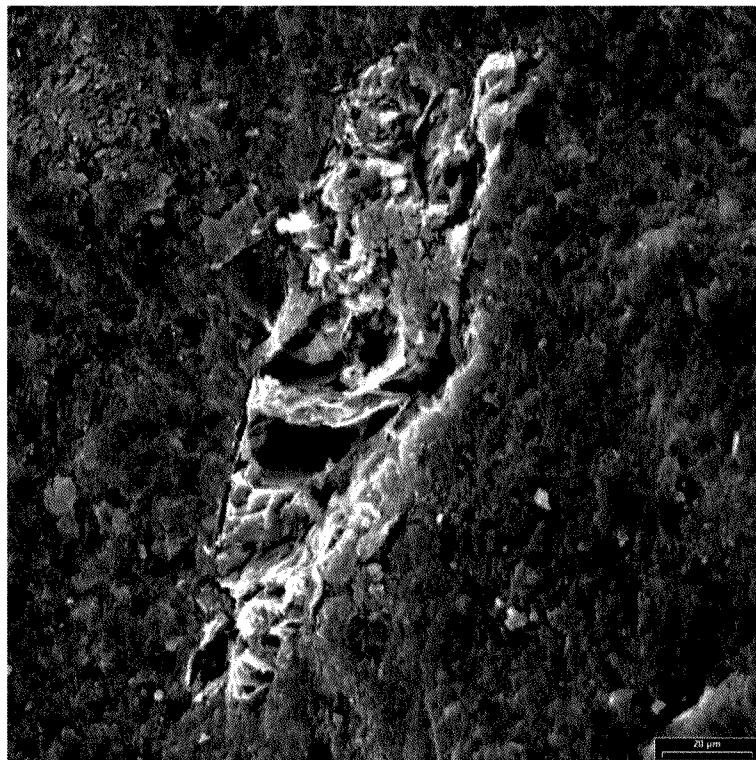


Figura 3.29 – Mineral de argila em poro. Os resultados de EDS deste mineral apenas acusaram a presença de Si e Al.

Com exceção de uma das inclusões fluidas estudadas, todas as inclusões eram bifásicas com graus de enchimento ( $F_L$ ) variando entre um mínimo de 0,59 e um máximo de 0,86, expressão do domínio da fase líquida que apresentam. As temperaturas de fusão global das inclusões estudadas variam entre -0,1°C e -4,8°C., o que revela a presença de sais dissolvidos, provavelmente NaCl. Há a registar que para algumas das inclusões fluidas a temperatura do primeiro fundido ( $T_{fm}$ ) apresentou valores próximos de -27°C. A temperatura do ponto eutético do sistema H<sub>2</sub>O-NaCl correspondente à temperatura do primeiro fundido é -20,8°C o que significa que não é expectável observar o início da fusão a temperaturas inferiores. A presença de inclusões fluidas com temperaturas inferiores do primeiro fundido indica que a fase sólida que se forma durante o arrefecimento é predominantemente hidrohalite e não gelo o que induz a existência de um ponto para-eutético (F. Noronha, *com. pessoal*) abaixo do -20,4°C. Estas condições verificam-se em sistemas caracterizados por uma salinidade muito elevada, superior a 23,3 %eq NaCl.

Durante o processo de aquecimento das inclusões fluidas para a determinação da temperatura de homogeneização algumas das inclusões decrepitaram o que só

permitiu obter 6 valores da temperatura de homogeneização. Todas as inclusões homogeneizaram para a fase líquida e os valores obtidos variaram entre 200°C e 409°C. Apesar da grande variação das temperaturas determinadas, a sua distribuição não era aleatória, tendo havido 3 medições que pertenciam ao intervalo 200°C-300°C e as outras três pertencendo ao intervalo 360°C-410°C.

Não tendo sido efectuada a correção de pressão, estes valores de temperatura de homogeneização correspondem a uma estimativa do valor mínimo da temperatura de precipitação dos preenchimentos quartzosos associados a falhas, instalados nos sedimentos do Carixiano. Os preenchimentos quartzosos apresentam características mesoscópicas e microscópicas que evidenciam uma história complexa com pelo menos uma fase de precipitação do quartzo, deformação com cataclase e novo evento de precipitação de quartzo. Apesar de insuficientes, os dados da temperatura de homogeneização distribuídos por dois grupos, são compatíveis (mas não demonstrativos) com uma história marcada pela precipitação de pelo menos duas gerações distintas de quartzo, o que está em concordância com as observações de outras índoles realizadas.

Apesar do carácter preliminar destes dados, o estudo das inclusões fluidas existentes nos cristais de quartzo provenientes dos preenchimentos quartzosos de falhas indica que os fluidos a partir dos quais algum do quartzo terá precipitado seriam fluidos aquosos, pertencentes ao sistema H<sub>2</sub>O-NaCl, de salinidade muito elevada. Quanto às temperaturas de formação do quartzo, parece existir duas populações distintas: uma que terá precipitado a temperaturas mínimas de 200-300°C e uma segunda geração que se terá formado a temperaturas mínimas de 360°C-400°C.

### **3.6 DIFRACÇÃO DE RX**

Após a conjugação dos dados mesoscópicos e microscópicos, foi seleccionado um conjunto de amostras representativo dos tipos litológicos presentes no Carixiano (chertes, litologias carbonatadas e preenchimentos quartzosos) e dos dolomitos e cherte do Malm, para serem analisadas quimicamente.

Como já foi demonstrado ao longo deste capítulo algumas fases mineralógicas não são identificáveis através da microscopia de luz transmitida convencional. Por outro lado, na interpretação dos dados de natureza geoquímica é fundamental ter o conhecimento preciso das fases mineralógicas presentes em cada amostra. Para completar a informação mineralógica existente optou-se por realizar análises de difracção de RX em todas as amostras seleccionadas para a litogegeoquímica e química isotópica.

Neste sub-capítulo serão apresentadas sínteses dos principais resultados obtidos através deste método para as referidas amostras, encontrando-se os difractogramas originais no Anexo III-I. Para além das amostras já referidas ainda foram estudadas mais duas (B-II-Sil-6 e B-II-CAR), recolhidas na zona onde os nódulos de cherte foram dissolvidos, por se tratarem de amostras cuja características não permitem o estudo petrográfico.

### **Rochas carbonatadas**

#### **B-DL-1**

Carbonato identificado: dolomite. O pico da dolomite é simétrico e não se detectou o pico da calcite, pelo que esta parece estar ausente. Outros minerais identificados: quartzo (significativamente mais abundante do que em ME-DL-1) e opala C/CT. Há, ainda, a hipótese de estar presente alguma plagioclase.

#### **CSV – 3**

Carbonatos identificados: dolomite (predominante) e calcite. Os picos estão individualizados, pelo que estão presentes os dois carbonatos. Outros minerais: quartzo, opala C/CT e, possivelmente, uma pequena porção de caulinite.

#### **B – E – 1**

O principal constituinte desta amostra é a dolomite. Também presentes nesta amostra encontram-se o quartzo e a halite. Há ainda a registar a presença de caulinite bem ordenada.

#### **FB – 5**

Amostra predominantemente constituída por calcite. Como outros minerais apenas há a registar a presença de quartzo.

#### **CSV – 1**

O carbonato presente é essencialmente dolomite. Foi ainda identificada a calcite. Outros minerais presentes nesta amostra são a caulinite (bem ordenada) e o quartzo.

#### **DL**

O carbonato predominante é a dolomite. Outros minerais presentes são o quartzo, a caulinite e a halite.

**B – DL – 5**

O carbonato presente é essencialmente dolomite. Quartzo e caulinite tambem estão presentes.

**ME-DL-1**

O carbonato presente é essencialmente dolomite. Contudo o pico da dolomite é assimétrico, o que deverá indicar ou que a dolomite resulta de transformação a partir de calcite, ou que está a ocorrer a transformação da dolomite em calcite. Além da dolomite há algum quartzo e opala C/CT (opala de neoformação com a estrutura da cristobalite/cristobalite-tridimito).

**ME – DL – 3**

Apenas se regista a presença de dolomite (predominante) e quartzo.

**Chertes**

**SLX**

O quartzo é o mineral predominante nesta amostra. Ocorrem, também vestígios de dolomite e de calcite.

**FB – 3**

O mineral predominante é o quartzo. A presença de dolomite também foi registada.

**CSV – 6**

Os minerais mais abundantes nesta amostra são o quartzo e a calcite. Vestígios de dolomite foram igualmente registados.

**ME – SLX – 1**

O constituinte principal é o quartzo tendo sido registadas as ocorrências de dolomite e de calcite.

**Preenchimentos quartzosos**

**B-VEN**

Identifica-se, conforme esperado, quartzo. Além de quartzo é possível a presença de anidrite. Não se detectou, também de acordo com o previsto, a existência de qualquer carbonato.

### **FPW**

Nesta amostra registaram-se as presenças de quartzo (predominante) e de dolomite.

#### **B – F1 – 1**

O mineral predominante nesta amostra é o quartzo. Foram, também, identificados vestígios de dolomite.

#### **B – F2 – 2**

O mineral predominante nesta amostra é o quartzo. Foram, também, identificados vestígios de dolomite.

#### **BLX – F2**

O mineral predominante nesta amostra é o quartzo. Foram, também, identificados vestígios de dolomite.

#### **CLV – 1**

Amostra constituída por quartzo com alguns vestígios de dolomite.

### **Amostra da zona dos chertes dissolvidos**

#### **B – II – Sil – 6**

Amostra predominantemente constituída por quartzo. Como outros minerais ainda estão presentes a dolomite e a halite. Há ainda a registar a existência de caulinita e de, possivelmente ilite.

#### **B – II – CAR**

Esta amostra é constituída essencialmente por caulinita, ilite e quartzo. Como outros minerais presentes encontra-se a hematite e a goethite.

### **3.7 SÍNTSESE E DISCUSSÃO**

A evolução diagenética do Carixiano é marcada por dois processos primordiais nas transformações sofridas pelos sedimentos: a dolomitização e a silicificação.

As observações realizadas com recurso ao microscópio óptico de luz transmitida revelam a existência de diversas gerações de dolomite, cuja formação foi escalonada no tempo. Também a silicificação ocorreu em diferentes etapas, originando várias gerações de sílica. As principais características litológicas

apresentadas pelos sedimentos do Carixiano resultam de um evento de dolomitização ao qual se encontra ligada a dolomite D<sub>2</sub>, do qual resultam os dolomitos e calcários dolomíticos, e a um evento de silicificação ao qual está ligada a sílica S<sub>1</sub>, que dá origem aos chertes.

As relações paragenéticas encontradas mostram que estes eventos ocorreram precocemente na história diagenética dos sedimentos, tendo a formação dos chertes antecedido a formação dos dolomitos e calcários dolomíticos.

As etapas subsequentes de precipitação de dolomite e de sílica podem ser consideradas tardias, restringindo-se à precipitação em fracturas, poros ou conchas dissolvidas. Apesar de bem evidentes nas amostras estudadas, estas etapas tardias não têm um grande contributo na definição do tipo de rocha em causa, pelo facto de serem volumetricamente pouco importantes.

Outros constituintes mineralógicos de menor importância foram também identificados mas correspondem a precipitados minerais tardios relativamente ao episódio diagenético principal, com pouca expressão modal. Encontram-se neste caso a calcite e os óxidos/hidróxidos de ferro.

Em relação à composição mineralógica das litologias estudadas há ainda a referir a existência de minerais de argila, em poros, apenas identificada em microscopia electrónica de varrimento.

Para além de confirmar algumas das observações realizadas com o microscópio óptico, a microscopia electrónica de varrimento permitiu caracterizar as relações cronológicas entre a sílica precipitada durante a chertificação e os carbonatos. As observações mesoscópicas indicavam que o cherte seria o resultado de precipitação de sílica por substituição de litologias originalmente carbonatadas. No entanto a microscopia óptica não permitiu confirmar esta origem e só as relações texturais analisadas a partir da microscopia electrónica permitiram verificar que as fases mais precoces dos carbonatos (calcite original e dolomite D<sub>1</sub>) apresentam evidências de dissolução e precipitação de sílica nos espaços criados.

Estas relações constituem um suporte para defender um processo de substituição com dissolução dos carbonatos e precipitação de sílica como sendo o responsável pela formação do cherte.

Os filões de quartzo associados a falhas normais que cortam os sedimentos do Carixiano, são tardios relativamente aos processos de desenvolvimento dos chertes como é comprovado pela existência de fragmentos destas litologias no interior dos filões. As relações texturais mostram que a história destes filões é complexa, marcada

por episódios de preenchimento, deformação cataclástica e nova fase de preenchimento com uma nova geração de quartzo. Esta sequência deverá ter ocorrido pelo menos duas vezes, como é testemunhado pela ocorrência de três gerações distintas de quartzo e pelas evidências de dois episódios distintos de cataclase: o primeiro afectando a primeira geração de quartzo e o segundo afectando a geração I e II do preenchimento quartzoso.

Os dados preliminares de microtermometria referentes a estes filões de quartzo mostram que os fluidos a partir dos quais se formaram os precipitados quartzosos seriam fluidos aquosos e teriam uma salinidade muito elevada, superior a 23,3 %eq. NaCl. As temperaturas de homogeneização sem a correcção de pressão das inclusões estudadas distribuem-se por dois intervalos: 200°C-300°C e 360°C-400°C. Tendo havido o cuidado ao seleccionar as inclusões para estudo de excluir inclusões com evidências de *necking* ou de *leaking* que retiraria a validade aos resultados obtidos, pode ser dito que as temperaturas obtidas deverão corresponder a um bom indício relativo às temperaturas mínimas de precipitação do quartzo. Como os dados de campo apontam para uma idade próxima do Carixiano destas estruturas e considerando que durante o Jurássico inferior a espessura dos sedimentos suprajacentes nunca foi muito grande (Terrinha, 1998), é convicção do autor que a correcção de pressão não iria provocar uma grande modificação nas temperaturas de homogeneização.

Um estudo mais aprofundado das inclusões fluidas presentes nas gerações I e II de quartzo dos filões iria provavelmente demonstrar que os dois intervalos de temperatura obtidos estariam associados a cada uma das etapas de precipitação daquelas gerações.

As vénulas de quartzo, cuja composição mineralógica é dominada quer pelo quartzo mesocristalino quer pela calcedónia apresentam esporadicamente calcite tardia precipitada nos espaços intergranulares. Estas vénulas correspondem ao evento mesoscópico de mineralização siliciosa mais tardio observado na formação estudada.

A sequência de eventos de silicificação descritos para o Carixiano, pode ser sintetizado da seguinte forma: 1) silicificação das litologias calciclásticas e bioclásticas com formação do cherte; 2) precipitação de sílica em filões associados a falhas e em vénulas. Como é indicado pelos dados de carácter mesoscópico, esta sequência repetiu-se mais do que uma vez no intervalo temporal compreendido entre a base do Carixiano e o Domeriano inferior.

As elevadas temperaturas de homogeneização apresentadas pelas inclusões fluidas dos preenchimentos quartzosos e a sua alta salinidade indicam que os filões de quartzo deverão ter precipitado a partir de fluidos hidrotermais. Como as duas etapas de silicificação, referidas no parágrafo anterior, se encontram associadas em, pelo menos, dois ciclos registados ao longo do Carixiano poderá especular-se se a sílica associada à formação dos chertes não terá, também uma origem hidrotermal. Se assim for estaremos perante um processo caracterizado por um período inicial de circulação difusa de um fluido hidrotermal ao longo das litologias mais permeáveis do Carixiano que evolui para uma etapa de circulação focalizada com a geração dos filões de quartzo, após a chertificação e a consequente diminuição drástica da permeabilidade dos sedimentos do Carixiano.



## **Capítulo 4 – Litogeоquímica**



## 4. Litogegeoquímica

As principais litologias constituintes dos sedimentos carixianos (chertes, rochas carbonatadas e preenchimentos quartzosos) foram amostradas e analisadas geoquimicamente, em elementos maiores, elementos menores, elementos traço, CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, e os halogéneos Cl, F e B. Os métodos analíticos e os limites de detecção são apresentados no Anexo IV-I.

Para além das litologias carixianas (três amostras de chertes, oito amostras de rochas carbonatadas e seis amostras de preenchimentos quartzosos), foram também analisadas três amostras recolhidas nos sedimentos do Kimmeridgiano da Praia da Mreta. Estas amostras de um contexto estratigráfico distinto do objecto de estudo foram incluídas pelas semelhanças litológicas entre as duas formações, que incluem a associação chertes/dolomitos, com o objectivo de realizar comparações entre as duas assinaturas químicas.

No Anexo IV-II encontram-se os resultados analíticos obtidos para todas as amostras.

### 4.1 LITOLOGIAS CARBONATADAS

#### 4.1.1 ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS MENORES

##### 4.1.1.1 Caracterização das litologias carixianas

A síntese da análise exploratória de dados dos resultados obtidos para as litologias carbonatadas encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Síntese das estatísticas exploratórias dos resultados dos elementos maiores para as amostras estudadas do Carixiano\*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Min.	4,34	0,33	0,15	0,003	0,48	25,23	0,05	a.i.d.	0,01
Máx.	11,16	2,63	1,00	0,009	20,25	53,02	0,45	0,53	0,15
Méd.	7,09	1,37	0,54	0,009	17,74	30,96	0,19	0,34	0,07
DesP.	1,960	0,763	0,269	0,002	6,071	8,373	0,101	0,157	0,046
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	CO <sub>2</sub>	Cl	F	H2O <sup>-</sup>	H2O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub>	Total
Min.	0,08	40,48	39,20	0,03	0,04	0,01	0,18	a.i.d.	98,72
Máx.	0,24	44,02	43,80	0,51	0,15	0,65	0,58	0,18	100,28
Méd.	0,15	42,39	41,34	0,20	0,09	0,25	0,40	-	99,39
DesP.	0,054	1,047	1,965	0,140	0,035	0,234	0,134	-	0,550

\* valores em percentagem de peso.

Uma breve análise da tabela mostra que o químismo destas rochas é dominado pelas quantidades de cálcio, magnésio e carbono existentes. Os valores de

percentagem de peso de CaO variando entre 25% e 53%, os valores de MgO variando entre 0,5% e 20% e os valores de CO<sub>2</sub> variando entre 39% e 44%, perfazem no total de 82% a 96% do peso da rocha, e encontram-se dentro dos valores expectáveis para estas litologias. Há ainda a destacar os valores das concentrações de SiO<sub>2</sub>, variando entre 4% e 11%, e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que chega a atingir valores de 2,6%.

Os outros elementos têm um pequeno contributo para a composição química das amostras, inferior a 3% do peso total das amostras.

Na Tabela 4.2 encontram-se alguns dos resultados da determinação da matriz de correlação de Pearson para os elementos maiores e para algumas relações entre elementos maiores. A matriz completa encontra-se no Anexo IV-III.

Tabela 4.2 - Correlações de Pearson para o conjunto de elementos maiores das litologias carbonatadas do Carixiano.

	Si'	Al'	SiAl'	Fe'	MnO	MgO	CaO	rCaMg	CaMg	rCaMg2	Na'	K'	Ti'	P'	LOI	H-	H+	C'	Cl	F
Al'	+	Al'																		
SiAl'	++	++	SiAl'																	
Fe'	+	++	+	Fe'																
MnO	ns	ns	ns	ns	MnO															
MgO	ns	ns	ns	ns	+	MgO														
CaO	ns	ns	ns	ns	-	-	CaO													
rCaMg	ns	ns	ns	ns	-	--	++	rCaMg												
CaMg	--	--	--	--	ns	-	++	++	CaMg											
rCaMg2	ns	ns	ns	ns	-	--	++	++	+	rCaMg2										
Na'	++	+	++	++	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Na'									
K'	+	++	++	++	ns	ns	ns	ns	ns	ns	K'									
Ti'	+	++	++	++	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Ti'									
P'	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	P'									
LOI	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	LOI									
H-	ns	ns	ns	+	ns	ns	ns	ns	ns	ns	H-									
H+	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	H+									
C'	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	C'									
Cl	++	ns	++	+	ns	ns	ns	ns	-	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	Cl	
F	+	++	++	++	ns	ns	ns	ns	--	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	

Si' = SiO<sub>2</sub>; Al' = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiAl' = SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe' = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; rCaMg = CaO/MgO; CaMg = CaO+MgO; rCaMg2 = CaO/(CaO+MgO); Na' = Na<sub>2</sub>O; K' = K<sub>2</sub>O; Ti' = TiO<sub>2</sub>; H- = H<sub>2</sub>O'; H+ = H<sub>2</sub>O'; C' = CO<sub>2</sub>  
ns – coeficiente de correlação sem significância; ++: coeficiente de correlação positivo com significância de 99%; --: coeficiente de correlação negativo com significância de 99%; +: coeficiente de correlação positivo com significância de 95%; -: coeficiente de correlação negativo com significância de 95%.

Apesar de todos os elementos maiores terem sido considerados para a determinação da matriz de correlação, durante a análise dos resultados vai ser dada mais ênfase às relações entre os elementos com um maior contributo para o químismo das litologias estudadas, por serem os mais importantes do ponto de vista da caracterização química das rochas, e por serem os menos susceptíveis de introduzirem erros de origem analítica, devidos a baixas concentrações.

A sílica apresenta elevados coeficientes de correlação positivos com os metais alcalinos sódio ( $r = 0,800$  - 99% significância) e potássio ( $r = 0,667$  - 95% significância) com os metais de transição ferro ( $r = 0,693$  - 95% significância) e titânio ( $r = 0,703$  - 95% significância). Com a quantidade total de metais alcalino-terrosos (CaO+MgO) o coeficiente de correlação é elevado mas negativo ( $r = -0,844$  - 99% significância). Na

Fig. 4.1 encontram-se projectadas as concentrações nos elementos com maiores coeficientes de correlação com a sílica para as amostras estudadas.

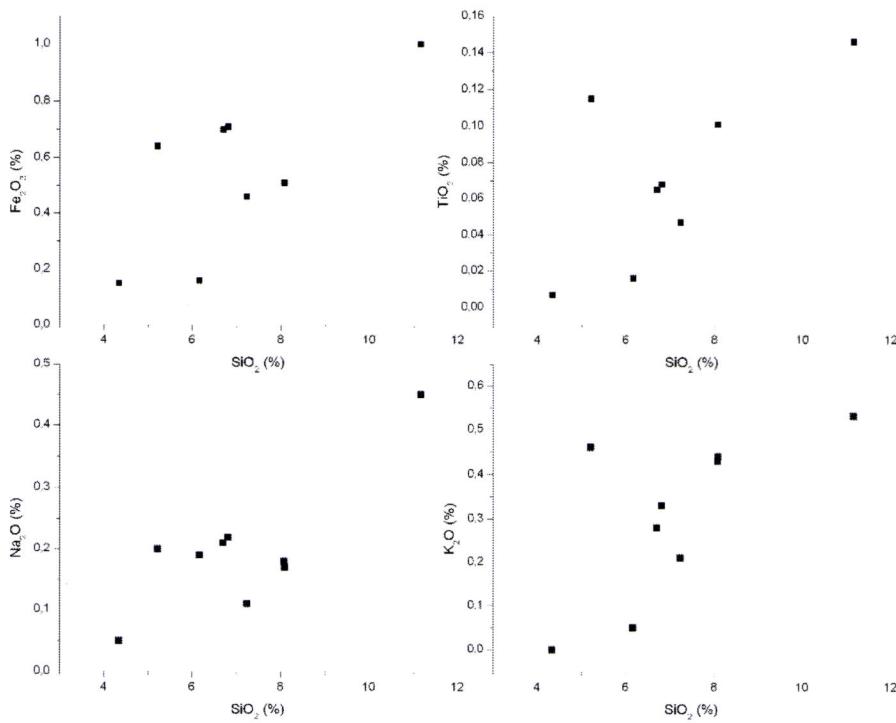


Figura 4.1 – Projecção dos valores das concentrações de  $\text{SiO}_2$  contra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  para as litologias carbonatadas do Carixiano.

A mesma tendência verifica-se para a alumina com coeficientes de correlação positivos com os metais alcalinos sódio ( $r = 0,745$  - 95% significância) e potássio ( $r = 0,976$  - 99% significância), com os metais de transição ferro ( $r = 0,849$  – 99% significância) e titânio ( $r = 0,998$  – 99% significância). Tal como a sílica a alumina apresenta um elevado coeficiente de correlação negativo ( $r = -0,879$  – 99% significância) com a quantidade total de metais alcalino-terrosos ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ). Na Figura 4.2 encontram-se projectadas as concentrações dos elementos com mais fortes correlações com a alumina, excepto o total de metais alcalino-terrosos ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ) que será tratado posteriormente.

Entre a sílica e a alumina existe também um alto coeficiente de correlação ( $r = 0,723$  – 95% significância) cuja expressão gráfica se encontra na Figura 4.3 onde se observa um consistente aumento da concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o aumento da concentração de  $\text{SiO}_2$ , nas diferentes amostras.

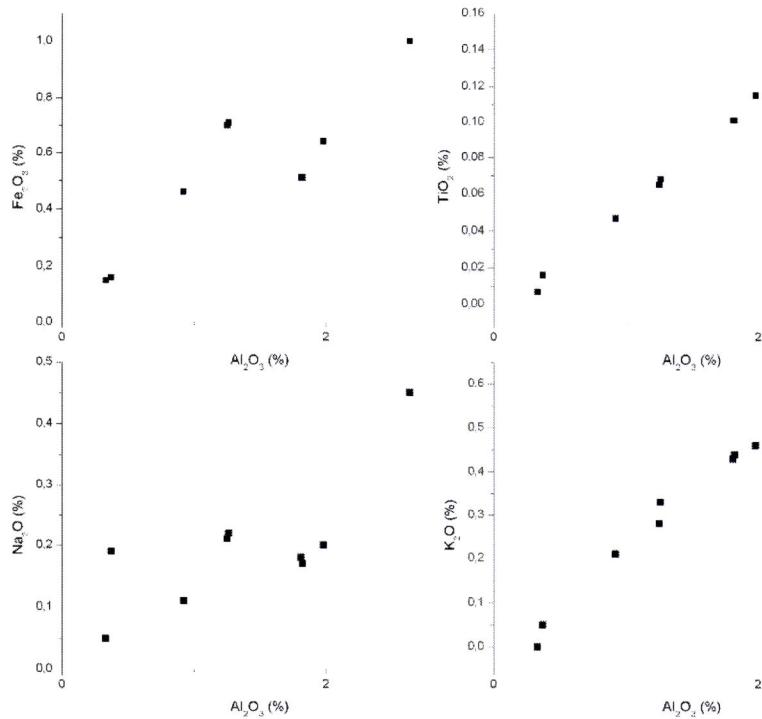


Figura 4.2 – Projecção dos valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O para as litologias carbonatadas do Carixiano.

Tal como seria de esperar o parâmetro SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta o mesmo tipo de correlações com o mesmo conjunto de elementos do que a sílica e a alumina em separado. No entanto é de realçar que a significância é maior para a maior parte dessas correlações. Em relação aos metais alcalinos temos correlações positivas com o sódio ( $r = 0,833$  - 99% significância) e com o potássio ( $r = 0,800$  - 99% significância). No que diz respeito aos metais de transição, as correlações também são positivas para o ferro ( $r = 0,782$  - 95% significância) e titânio ( $r = 0,834$  - 99% significância). A expressão gráfica destas correlações encontram-se expressas nos gráficos da Figura 4.4.

A correlação com a quantidade total de metais alcalino-terrosos (CaO+MgO) é fortemente negativa ( $r = -0,906$  – 99% significância) e é evidente a diminuição da quantidade de silício e alumina presente nas amostras com o aumento da quantidade de cálcio e magnésio (Fig. 4.5).

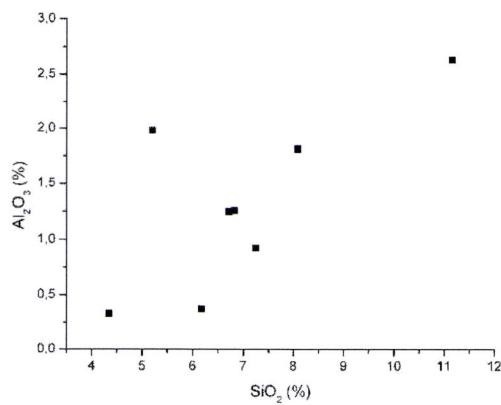


Figura 4.3 – Projecção dos valores de SiO<sub>2</sub> contra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as litologias carbonatadas do Carixiano.

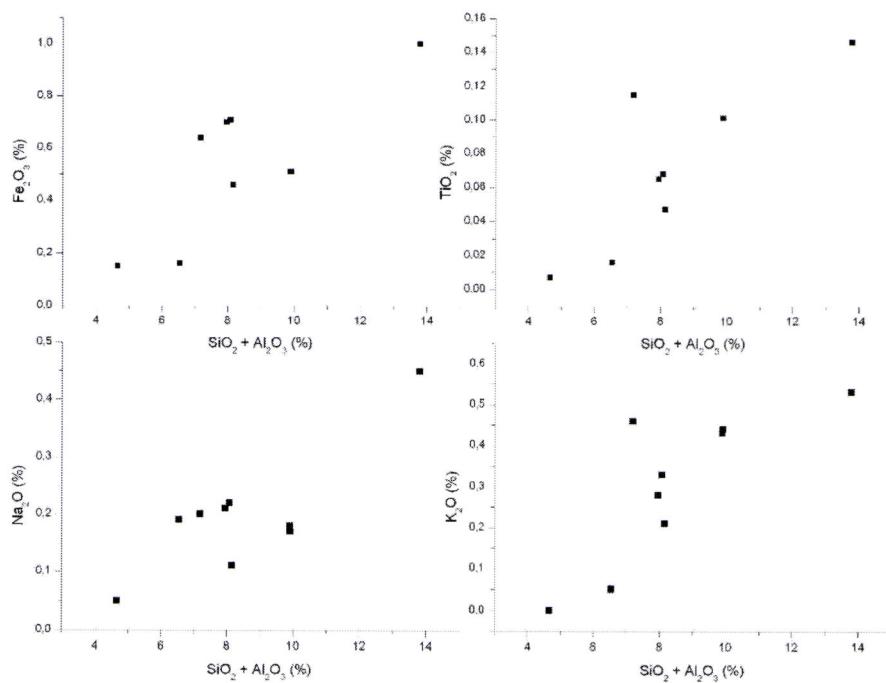


Figura 4.4 – Projecção dos valores de SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O para as litologias carbonatadas do Carixiano.

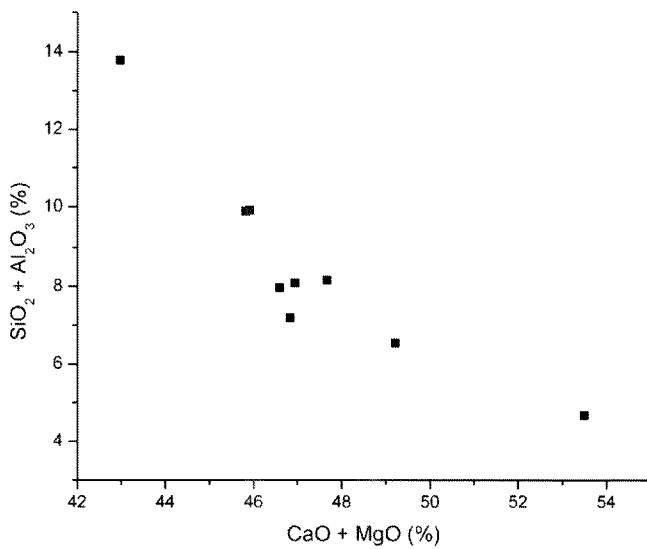


Figura 4.5 – Projecção dos valores de  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  contra  $\text{CaO}+\text{MgO}$  para as litologias carbonatadas do Lias.

Tratando-se de litologias carbonatadas, os elementos maiores mais abundantes nas rochas são os metais alcalino-terrosos cálcio e magnésio. Considerando os resultados da difracção de raios-X que não revela a presença de fases mineralógicas relevantes passíveis de justificar as proporções de CaO e MgO, podemos considerar que a soma das concentrações de CaO+MgO será uma estimativa geoquímica da quantidade modal de carbonatos presentes nas amostras e que a razão CaO/MgO será proporcional à abundância de calcite relativamente à dolomite, presente nas amostras.

O par de variáveis CaO – MgO apresenta um elevado coeficiente de correlação negativo ( $r = -0,971$  – 99% significância) que não corresponde a uma efectiva relação linear entre as duas variáveis (Fig. 4.6 A e B). De facto quando a zona de maior densidade de observações da Figura 4.6 A é ampliada verifica-se (Fig. 4.6 B) que não há uma diminuição sistemática dos valores da concentração de MgO com o aumento da concentração de CaO. O valor do coeficiente de correlação é fortemente influenciado pela amostra FB-5, que corresponde a um calcário e que esvazia de significado o resultado obtido para a correlação destas duas variáveis.

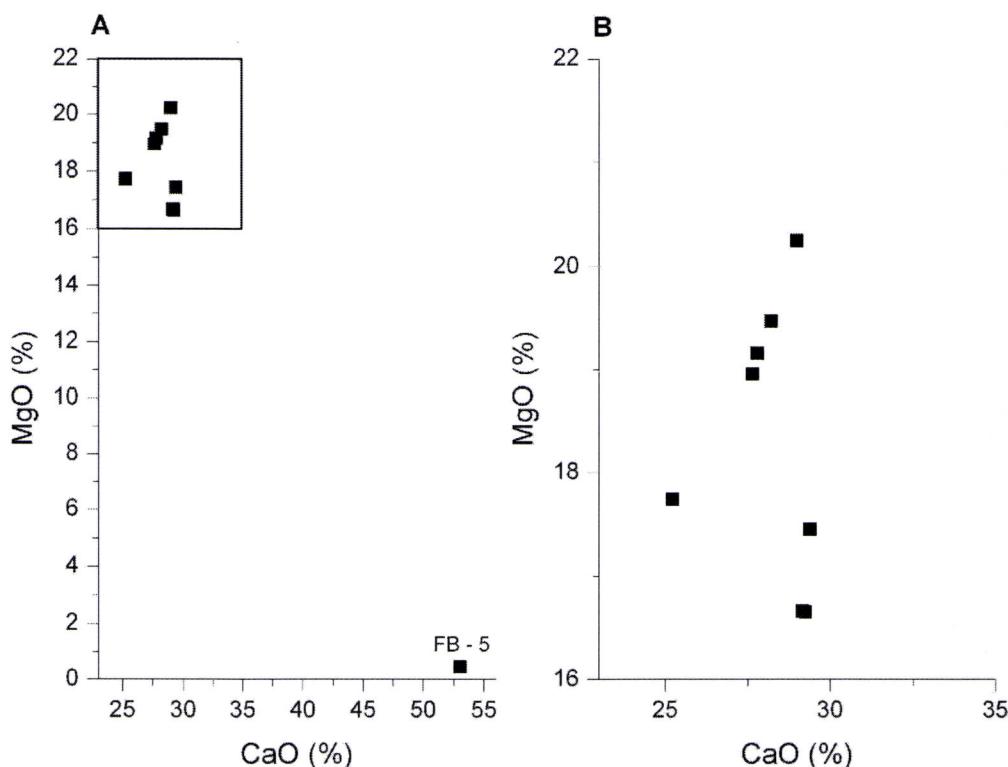


Figura 4.6 – Projecção das concentrações de CaO versus MgO para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B.

O total óxidos dos metais alcalino-terrosos cálcio e magnésio ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ) apresenta coeficientes de correlação negativos com  $\text{SiO}_2$  ( $r = -0,844$  – 99% significância),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,879$  – 99% significância),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,857$ , 99% significância),  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $r = -0,803$  – 99% significância),  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r = -0,895$ , 99% significância) e  $\text{TiO}_2$  ( $r = -0,884$ , 99% significância). Na Figura 4.7 encontram-se as expressões gráficas destas correlações.

O resultado obtido para a correlação entre MgO e  $\text{CaO}+\text{MgO}$  ( $r = -0,718$ , 95% significância) indicador de uma diminuição do total dos metais alcalino-terrosos com o aumento da concentração de magnésio, corresponde a uma correlação sem significado por um dos dados perturbar os cálculos (Fig. 4.8 A e B). Tal como no caso da relação entre a concentração de CaO contra a concentração de MgO (Fig. 4.6) a amostra FB-5 introduz um enviesamento na determinação do coeficiente de correlação. Quando olhamos para a projecção dos dados sem a amostra FB-5 (Fig. 4.8 B) é evidente a correlação positiva com um aumento do total dos metais alcalino-terrosos com o aumento do magnésio nas amostras dolomitizadas.

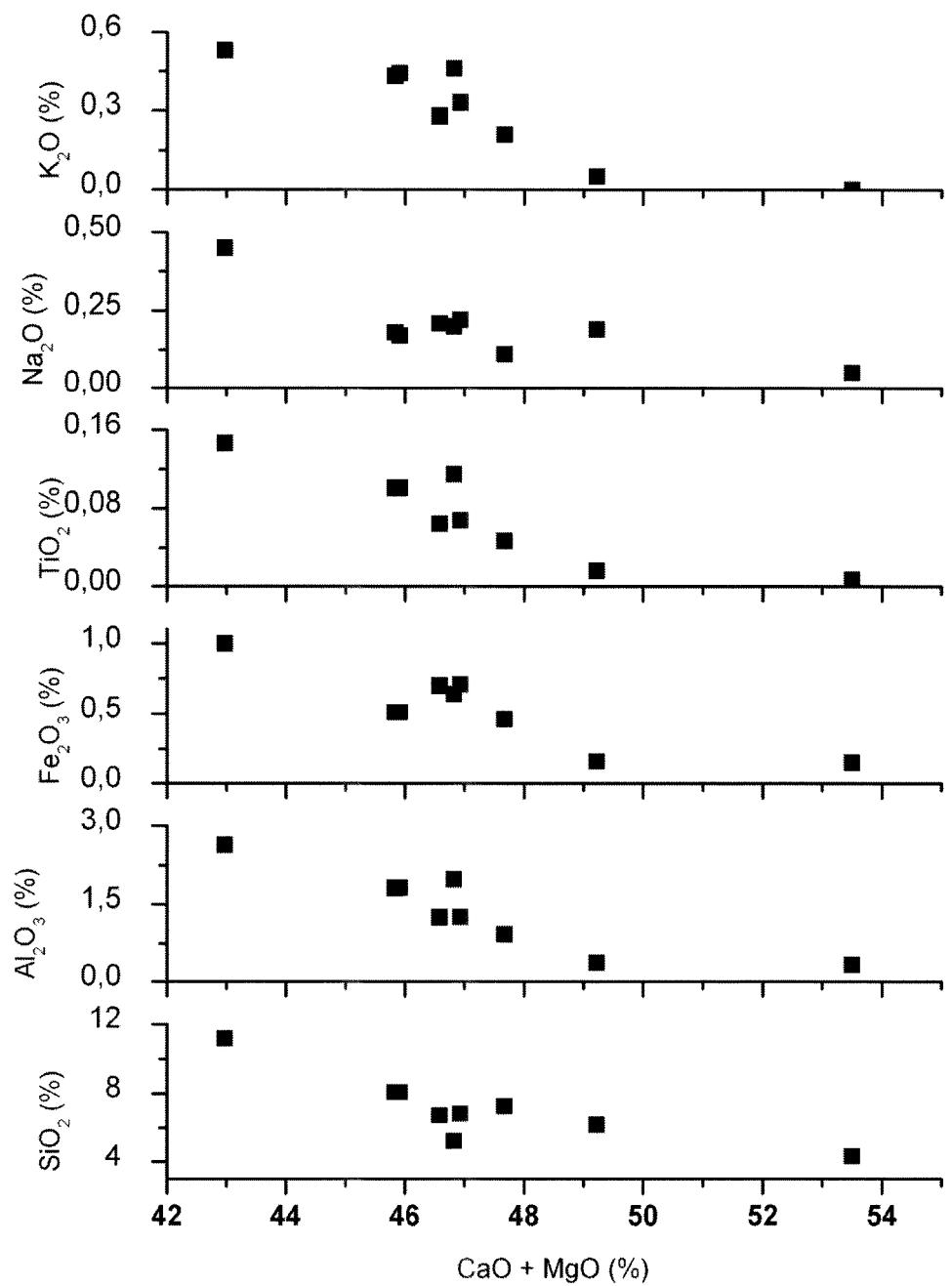


Figura 4.7 – Projecção das concentrações de CaO+MgO versus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O para as litologias carbonatadas do Carixiano.

A mesma tendência de correlação positiva verifica-se quando se observa a relação entre CaO+MgO com a concentração de cálcio nas diferentes amostras (Fig. 4.9).

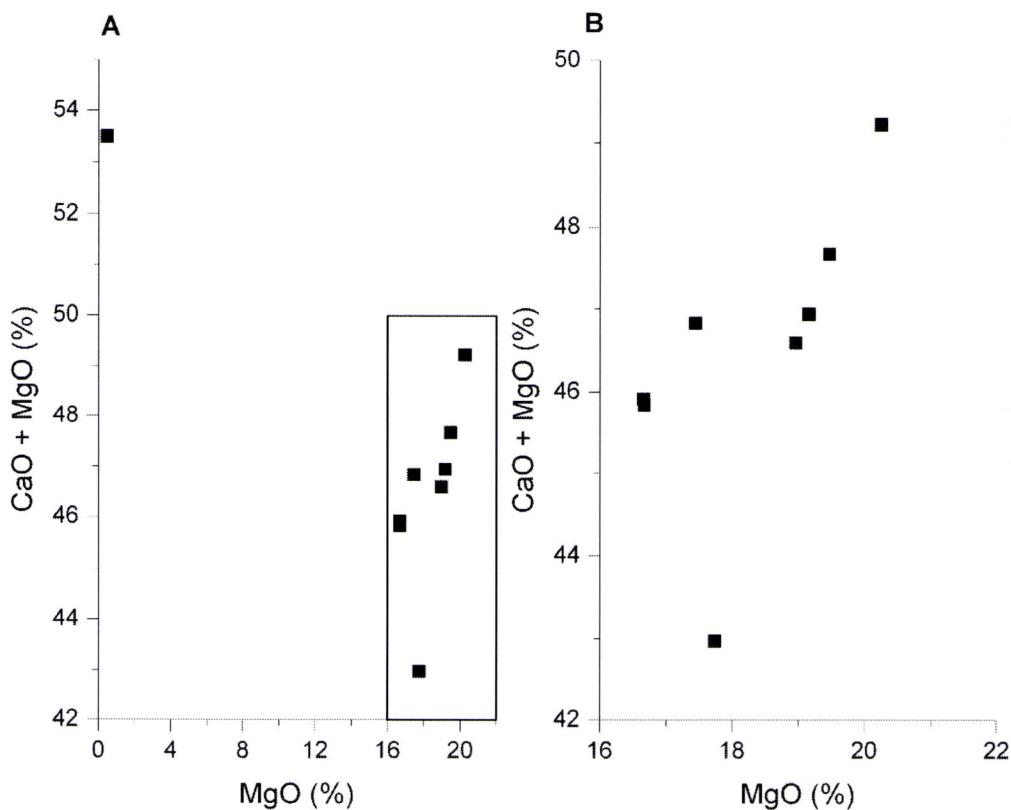


Figura 4.8 – Projecção das concentrações de MgO versus CaO+MgO para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B.

Neste caso, o aumento da concentração de cálcio é sempre acompanhada por um aumento do total de metais alcalino-terrosos.

Em relação à razão CaO/MgO ela não apresenta correlações significativas com outros elementos.

Com o objectivo de determinar eventuais agrupamentos dos elementos maiores no conjunto de amostras analisadas e de verificar a existência de um significado geoquímico para esse agrupamento (a ser tratado na discussão), aplicaram-se os algoritmos de classificação TWINSPAN (McCune & Mefford, 1999) de análise multivariada de dados. Os resultados desta análise encontram-se graficamente representados na Figura 4.10. Na Figura 4.10-A são apresentados os resultados da análise por variável enquanto que na Figura 4.10-B são apresentados os resultados da análise por amostra. Por motivos de facilidade de aplicação e comparação com os elementos em traço os resultados das análises geoquímicas expressos sob a forma de

percentagem de peso de óxidos foram convertidos em percentagem de peso de catiões.

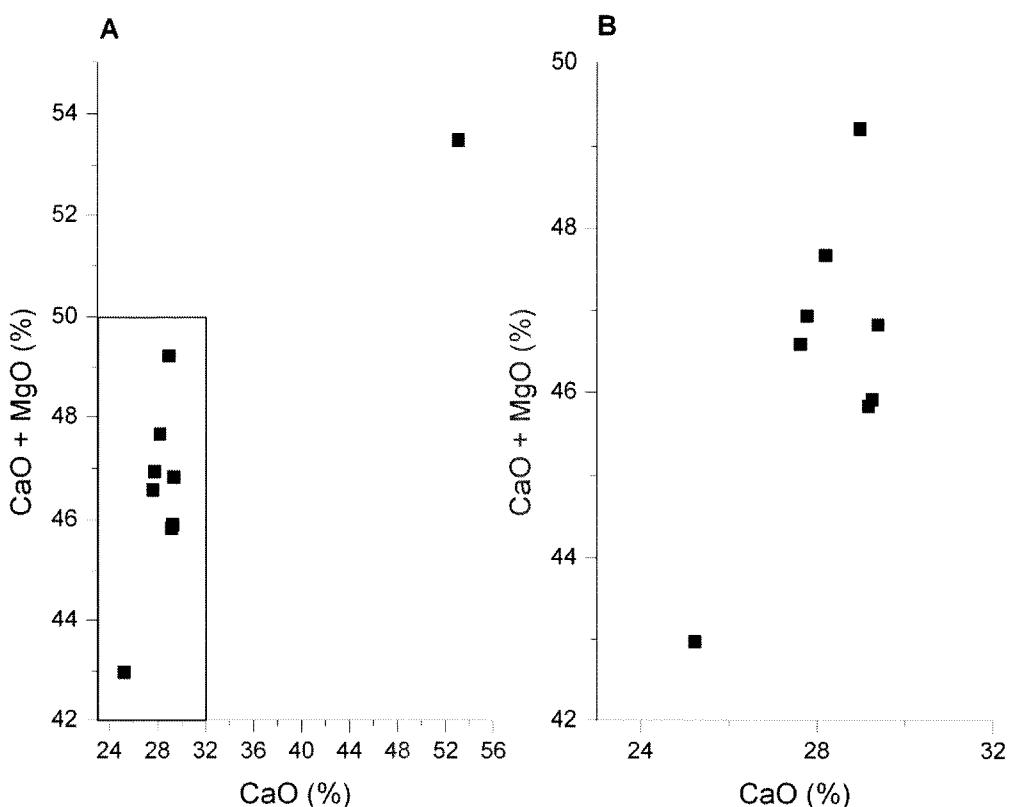


Figura 4.9 – Projecção das concentrações de CaO versus CaO+MgO para as litologias carbonatadas do Carixiano. No diagrama A encontram-se projectadas todas as amostras. O rectângulo representa a área ampliada, apresentada no diagrama B

Na Figura 4.10-A é visível que para a classificação deste conjunto de variáveis da população de litologias carbonatadas do Carixiano são necessários seis níveis. O primeiro nível de classificação é dado pelo conteúdo em cálcio das amostras estudadas. O segundo nível de classificação é responsabilidade do conteúdo em magnésio (principalmente) e em manganês. O terceiro nível está relacionado com a quantidade de fósforo presente. Os níveis inferiores estão associados às proporções dos outros elementos presentes nas amostras: sódio e silício para o nível quatro; ferro para o nível 5 e; alumínio, titânio e potássio para o sexto nível.

A classificação por amostras (Fig. 4.10-B) é mais simples, incluindo apenas três níveis de classificação: i) o primeiro que separa a única amostra de um calcário – FB-5 - na qual o conteúdo em cálcio é mais elevado quando comparado com as restantes amostras (como se pode verificar pelos dados apresentados no Anexo IV-II);

ii) o segundo nível de classificação isola a amostra B-E-1 que se distingue por ter as mais elevadas concentrações de silício e alumínio (Anexo IV-II) e; o terceiro nível inclui todas as outras amostras considerando-as como sendo significativamente semelhantes.

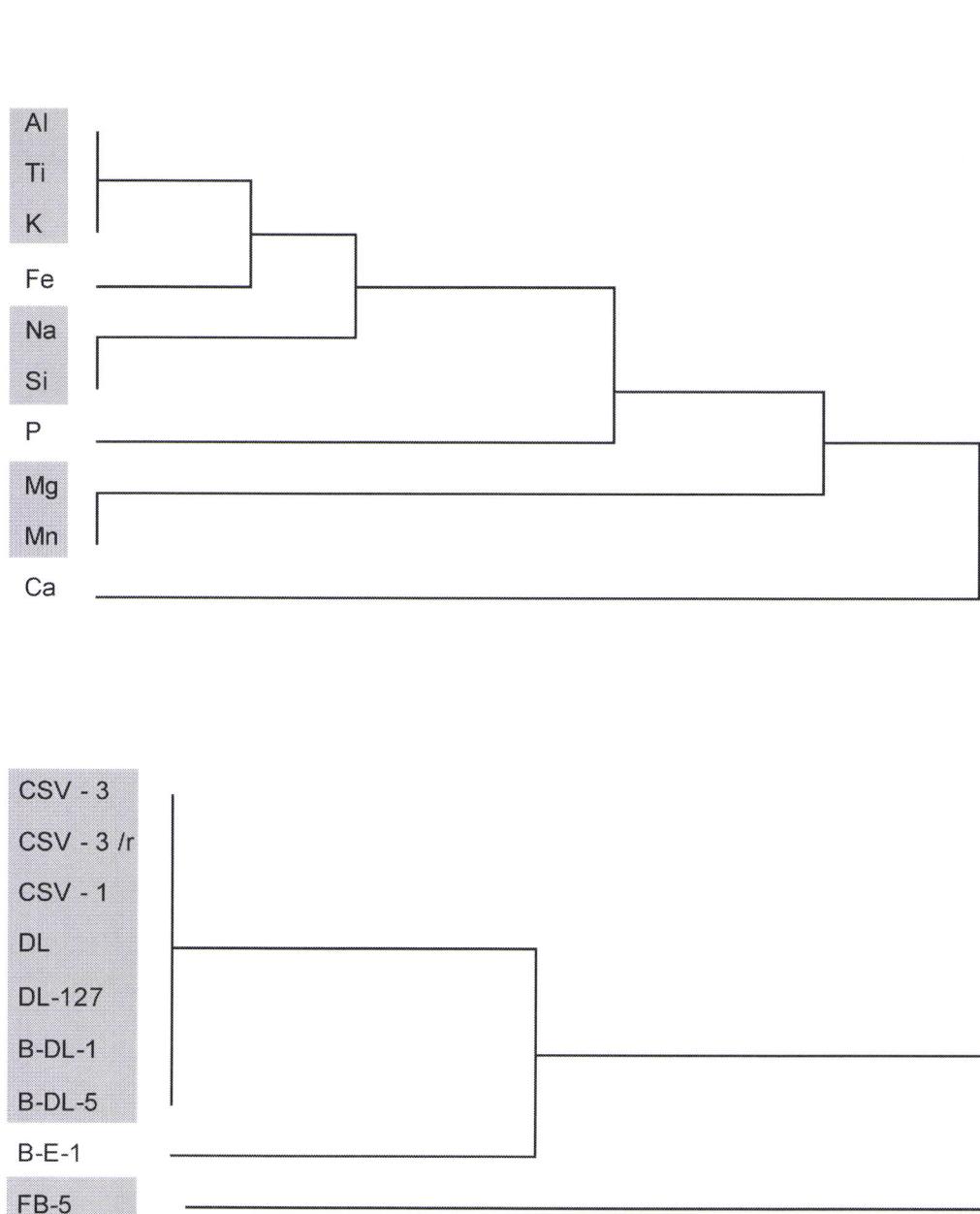


Figura 4.10 – Resultados da classificação por variáveis (A) e por amostras (B) tendo como base o conjunto de amostras de litologias carbonatadas do Carixiano.

#### 4.1.1.2 Comparação com a composição em elementos maiores e menores das litologias carbonatadas do Malm

Na Tabela 4.3 encontra-se repetida a síntese da análise exploratória dos resultados obtidos para as amostras do Carixiano e encontram-se igualmente os valores médios e desvio padrão para as duas amostras do Malm analisadas.

Uma breve inspecção da tabela mostra que os valores das concentrações em elementos maiores das rochas carbonatadas do Malm se encontram dentro das gamas de variação dos correspondentes para as rochas do Lias, não se podendo afirmar que haja uma diferença sensível entre os dois conjuntos de amostras. A mesma observação é feita quando se analisam os diagramas elementares da Figura 4.11.

Tabela 4.3 – Síntese das estatísticas exploratórias dos resultados dos elementos maiores\*

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
LIAS									
Min.	3,19	0,33	0,15	0,00	0,48	25,23	0,05	a.l.d.	0,01
Máx.	11,16	2,63	1,00	0,01	20,25	53,02	0,45	0,53	0,15
Méd.	6,61	1,23	0,54	0,01	16,65	31,05	0,19	0,27	0,07
DesP.	2,130	0,755	0,257	0,003	5,486	7,496	0,100	0,184	0,046
MALM									
Méd.	4,44	0,58	0,53	0,01	18,16	31,47	0,16	0,12	0,03
DesP.	1,768	0,014	0,283	0,003	0,721	0,750	0,035	0,028	0,002
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	CO <sub>2</sub>	Cl	F	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub>	Total
LIAS									
Min.	0,04	40,48	39,20	0,03	0,04	0,01	0,18	a.l.d.	99,69
Máx.	0,24	44,88	43,80	0,51	0,15	0,65	0,58	0,18	101,13
Méd.	0,13	42,75	41,34	0,20	0,09	0,25	0,40	-	100,43
DesP.	0,065	1,251	1,965	0,140	0,035	0,234	0,134	-	0,484
MALM									
Méd.	0,05	44,36	42,65	0,16	0,10	0,08	0,14	-	100,41
DesP.	0,007	0,735	0,636	0,071	0,041	0,092	0,205	-	0,177

\* valores em percentagem de peso.

Neste conjunto de diagramas verifica-se que as tendências para a co-variação de alguns elementos maiores, determinadas com base nas amostras do Carixiano, se mantêm quando se incluem os dados provenientes das análises das amostras do Malm.

Pelo facto de as amostras do Malm provirem de um objecto geológico cuja história evolutiva seria, à partida, distinta da evolução das litologias carixianas, não pareceu oportuno calcular uma matriz de coeficientes de correlação a partir dos dois

conjuntos de amostras. Optou-se, antes, por fazer uma breve análise qualitativa da expressão gráfica das co-variações entre algumas das variáveis.

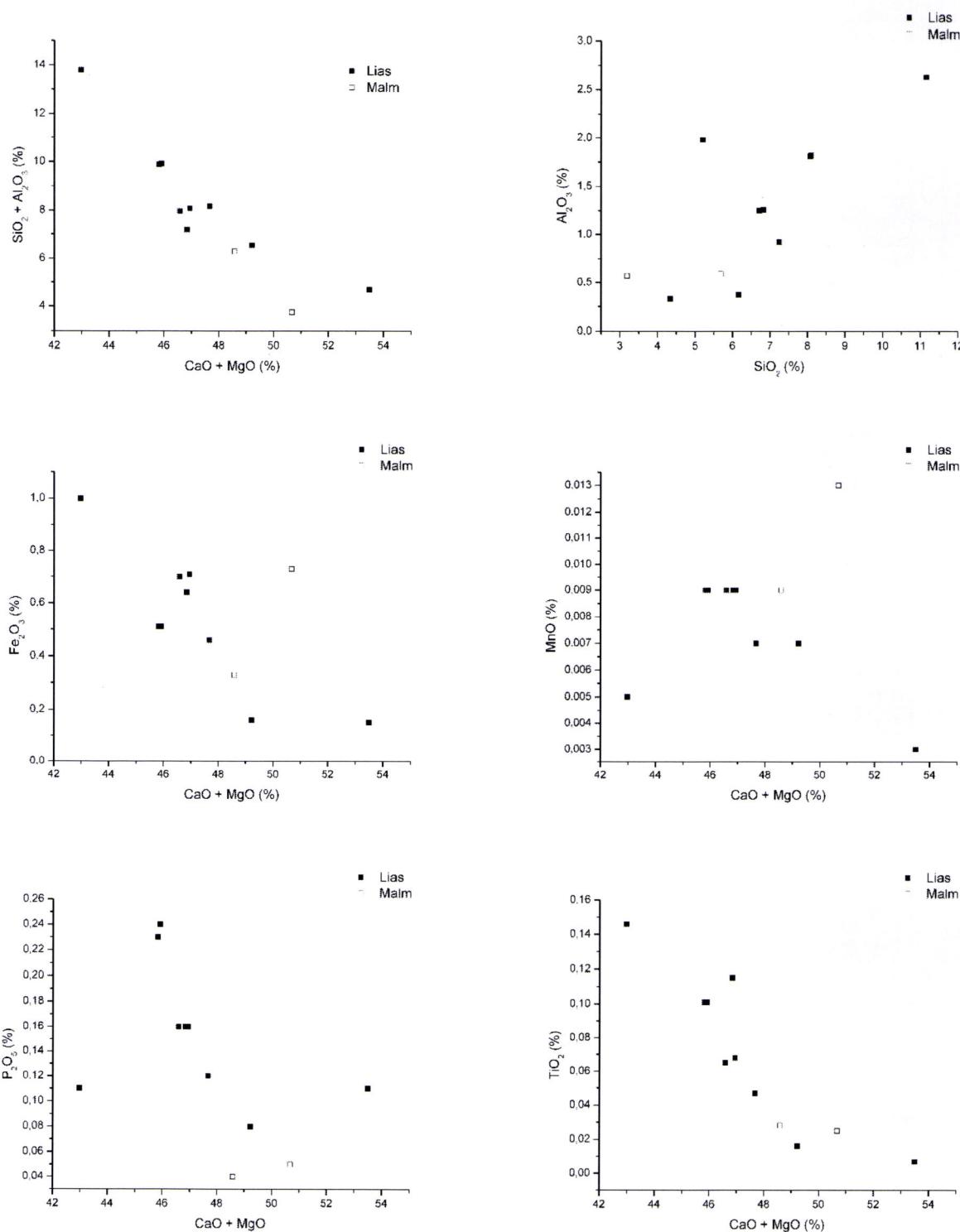


Figura 4.11 – Diagramas elementares para o conjunto de amostras carbonatadas do Carixiano (quadrados preenchidos) e do Malm (quadrados sem preenchimento).

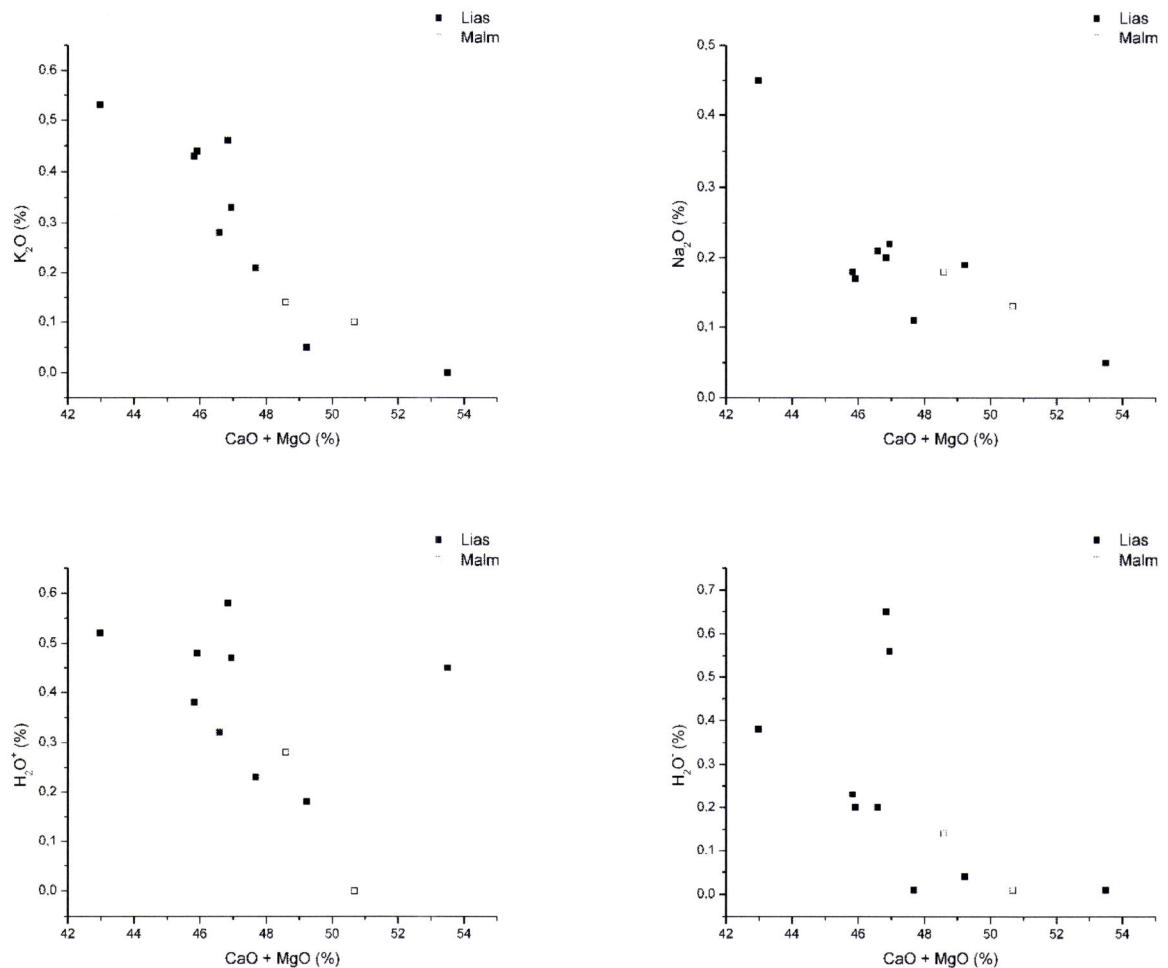


Figura 4.11 (continuação) - – Diagramas elementares para o conjunto de amostras carbonatadas do Carixiano (quadrados preenchidos) e do Malm (quadrados sem preenchimento).

A quantidade total de metais alcalino-terrosos ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ) apresenta uma co-variação negativa, bem marcada, com quantidade de silica e alumina ( $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com a concentração de titânio, de potássio e de sódio e de  $\text{H}_2\text{O}^+$ .

Nos casos do ferro, manganês e fósforo, a co-variação com o total de metais alcalino-terrosos é pouco clara, devido à grande dispersão dos dados das amostras do Carixiano. No entanto, todos estes elementos parecem apresentar uma tendência para co-variarem negativamente com  $\text{CaO}+\text{MgO}$ , enquanto as duas amostras do Malm se dispõem com uma tendência que sugere uma co-variação positiva.

Ainda em relação à quantidade de metais alcalino-terrosos, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}^-$  parece tender a decrescer com o aumento de  $\text{CaO}+\text{MgO}$ , quando se incluem as duas amostras do Malm.

A concentração de silício apresenta uma co-variação positiva com a concentração de alumínio.

#### 4.1.2 ELEMENTOS EM TRAÇO

As litologias estudadas caracterizam-se por apresentar poucos elementos menores e/ou em traço acima dos limites de detecção (Anexo IV-I e Anexo IV-II). Excluindo os elementos do grupo das terras-raras apenas 15 elementos têm uma presença significativa nas amostras analisadas (Rb, Sr, Cs, Ba, Y, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Cu, Ga, Th e U). Deste conjunto de 15 elementos, apenas será dada mais atenção ao Rb e ao Sr, pelas implicações que a concentração destes elementos tem na interpretação dos dados das razões isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Os elementos do grupo das terras-raras serão tratados num capítulo próprio.

##### 4.1.2.1 Caracterização das litologias carixianas

Na Tabela 4.4 encontra-se uma síntese da análise exploratória de dados dos elementos em traço com representação nas litologias carbonatadas do Carixiano estudadas.

Tabela 4.4 – Síntese das estatísticas exploratórias dos resultados das concentrações dos elementos menores das amostras do Carixiano\*

	Rb	Cs	Sr	Ba	Y	Zr	Hf	V
Min.	3	0,1	48	5	2,7	9	0,1	6
Máx.	23	1,2	351	40	7,3	31	0,6	30
Méd.	11,6	0,56	111,6	21,7	5,28	17,5	0,33	18,7
DesP.	7,077	0,3527	102,549	12,456	1,6234	8,047	0,1623	9,183
	Nb	Ta	Ni	Cu	Ga	Th	U	
Min.	a.i.d.	a.i.d.	29	26	a.i.d.	0,3	1,3	
Máx.	2,1	0,2	49	48	4	2,2	3,7	
Méd.	1,43	0,01	38,0	33,8	2,4	1,21	2,29	
DesP.	0,5757	0,0384	6,622	7,089	0,851	0,6572	0,8152	

\* valores em ppm de peso

Do conjunto de elementos que geralmente ocorrem em menores proporções nestas tipo de litologias apenas se encontram em quantidades referenciáveis os metais alcalinos Rb e Cs, os metais alcalino-terrosos Sr e Ba, os metais de transição Y, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Cu e Ga, e os actinídeos Th e U. De todos estes elementos destaca-se a concentração em Sr que chega a atingir os 350 ppm e os metais de transição Ni e Cu cujas concentrações máximas são de 49 e 48 ppm, respectivamente.

Na Tabela 4.5 encontram-se as correlações de Pearson calculadas para os elementos menores e em traço e para os elementos maiores bem como para alguns

parâmetros calculados a partir dos elementos maiores. A matriz completa de coeficientes de correlação encontra-se no Anexo IV-III.

Os resultados da determinação dos coeficientes de correlação de Pearson, mostra que a maioria dos elementos em traço presentes nas amostras não está relacionada com a quantidade de carbonatos existentes, como é expresso quer pelas correlações positivas com as quantidades de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quer pelas correlações negativas com as quantidades de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . Encontram-se neste caso os elementos V, Ga, Rb, Y, Cs, Ba, Hf, Ta, Th, Zr e Nb que apresentam fortes correlações positivas com a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; alguns destes elementos apresentam correlações positivas elevadas com a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nomeadamente o V, Rb, Y, Cs, Ba e Th. Como seria de esperar, os elementos atrás citados apresentam correlações negativas com a quantidade  $\text{CaO}+\text{MgO}$ .

Apenas o Sr apresenta uma tendência para co-variar positivamente com a quantidade  $\text{CaO}+\text{MgO}$  sendo, no entanto, fortemente negativo o seu coeficiente de correlação com a concentração de  $\text{MgO}$ . Por outro lado o coeficiente de correlação com a quantidade de  $\text{CaO}$  é fortemente positivo

Os resultados para o Cu são semelhantes aos obtidos para o Sr, excepto no que diz respeito à sua correlação com o total  $\text{CaO}+\text{MgO}$  que não é significativa.

Tanto o Sr como o Cu apresentam um coeficiente de correlação positivo com a razão  $\text{CaO}/\text{MgO}$ , no entanto como os valores desta razão são fortemente influenciados pela amostra FB-5, estes resultados não correspondem a uma correlação linear entre as duas variáveis, como se pode observar pela Figura 4.12.

Outros elementos em traço não apresentam correlação com os elementos maiores, como o Ni e o U.

Deste conjunto de elementos destaca-se o estrônio pela sua concentração e variabilidade entre amostras de diferentes graus de dolomitização. Devido à sua importância, por corresponder a um dos elementos que irá ser abordado no capítulo da geologia isotópica, a suas relações irão ser um pouco mais detalhadas neste sub-capítulo.

Tabela 4.5 – Correlações de Pearson para o conjunto de elementos maiores, menores e em traco

$S'$  =  $\text{SiO}_2$ ;  $A'$  =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SiAl}$  =  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}'$  =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaMg}$  =  $\text{CaO}\text{:MgO}$ ;  $\text{CaMgV}$  =  $\text{CaO}\text{:V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{TiH}$  =  $\text{TiO}_2\text{:H}_2\text{O}$ ;  $\text{KNa}$  =  $\text{K}_2\text{O}\text{:Na}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}^*$  =  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $n_s$  = coeficiente de correlação sem significância;  $+/-$ : coeficiente de correlação positivo com significância de 95%;  $-/+$ : coeficiente de correlação negativo com significância de 95%;  $+$ : coeficiente de correlação positivo com significância de 99%;  $-$ : coeficiente de correlação negativo com significância de 99%.

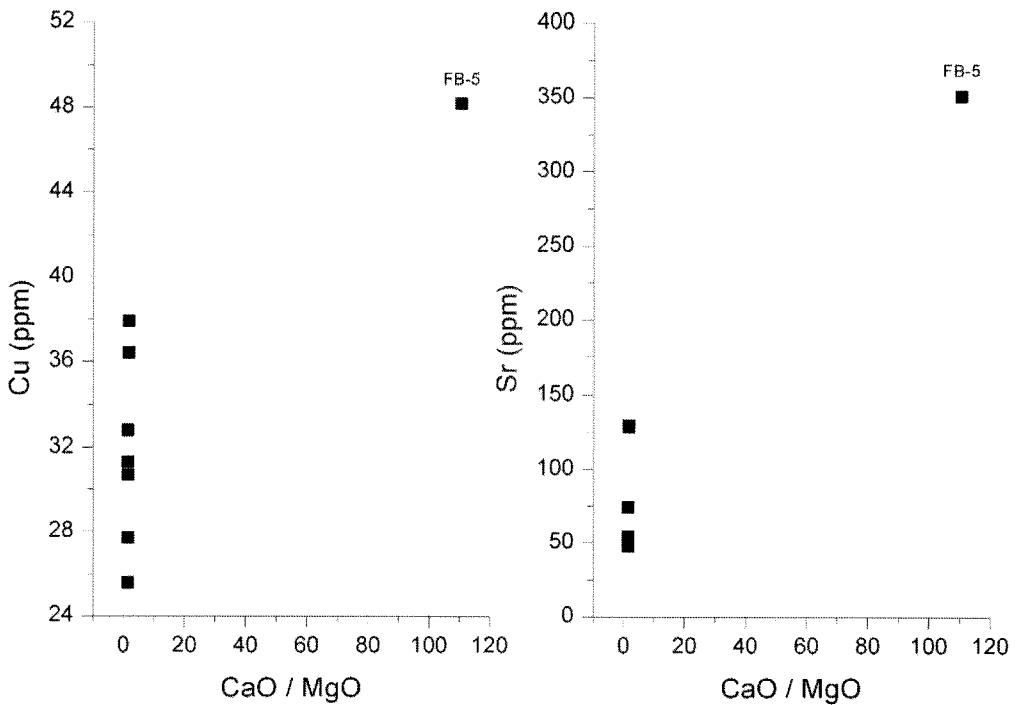


Figura 4.12 – Projecção das concentrações de Cu e Sr versus a razão CaO/MgO para as amostras das litologias carbonatadas do Lias.

Na Figura 4.13, a concentração de Sr encontra-se projectada contra as concentrações de CaO, MgO, CaO+MgO e CaO/MgO. Como se pode concluir da análise destes diagramas, a concentração de Sr é fortemente dependente da quantidade de magnésio presente nas amostras ( $r = -0,982$ ; nível de significância – 0,01), decrescendo a quantidade de Sr com o aumento da quantidade de magnésio. A relação com o cálcio apresenta uma dispersão maior das observações o que se exprime num menor valor absoluto do coeficiente de correlação ( $r = 0,955$ ; nível de significância – 0,01) mas é clara a tendência para o aumento da concentração do Sr com maiores concentrações de CaO.

Em relação à soma CaO+MgO o coeficiente de correlação de Pearson e a sua significância são menores ( $r = 0,713$ ; nível de significância – 0,05). A expressão gráfica de tal resultado é visível na Figura 4.13 onde a tendência para a co-variação positiva das duas variáveis é menos clara, verificando-se a existência de uma maior dispersão.

A projecção da concentração em Sr para as amostras estudadas contra a razão CaO/MgO, apesar de apresentar um elevado coeficiente de correlação positivo

( $r = 0,946$ ; nível de significância 0,01) mostra que os resultados dos cálculos dos coeficientes de correlação são influenciados pela presença de uma amostra (FB-5) com uma razão CaO/MgO muito elevada. Quando observado em detalhe o gráfico da Fig. 4.13, a concentração de Sr parece variar quase duas ordens de grandeza para valores praticamente constantes de CaO/MgO. No entanto, uma ampliação do gráfico da zona onde estão concentradas as maioria das amostras (Figura 4.14) revela que as duas variáveis co-variam positivamente com um aumento da concentração de estrôncio com o aumento da razão entre os dois metais alcalino-terrosos. O coeficiente de correlação de Pearson entre estas variáveis, recalculado após exclusão da amostra FB-5 deu um valor de  $r = 0,955$  com um nível de significância de 0,01.

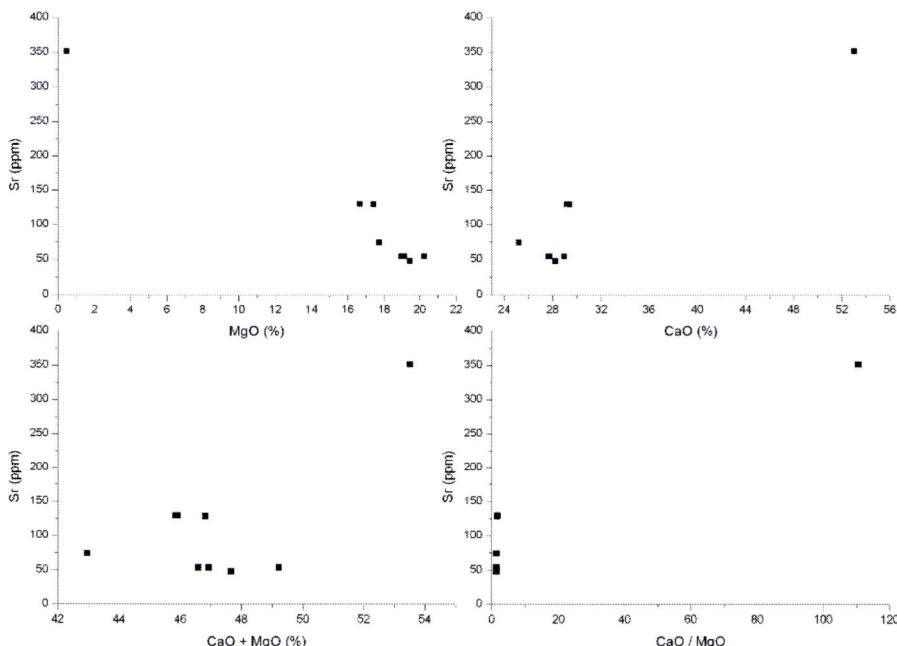


Figura 4.13 – Diagramas de variação das concentrações de Sr com os óxidos dos principais metais alcalino-terrosos CaO, MgO, CaO+MgO e CaO/MgO, para as amostras de litologias carbonatadas do Carixano.

A concentração de estrôncio nestas amostras não apresenta valores de coeficientes de correlação significativos com mais nenhum dos elementos maiores analisados.

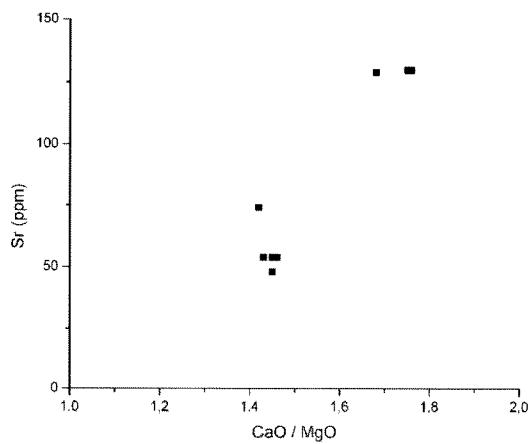


Figura 4.14 – Variação da concentração de Sr com a razão CaO/MgO das amostras dolomitizadas do Carixiano.

#### 4.1.2.2 Comparação com a composição em elementos em traço das litologias carbonatadas do Malm

A Tabela 4.6 apresenta a síntese exploratória dos resultados das amostras do Carixiano bem como a média e o desvio padrão das duas amostras do Malm analisadas, com o objectivo de comparar a composição dos dois conjuntos de amostras quanto ao seu conteúdo em elementos em traço.

Tabela 4.6 – Síntese das estatísticas exploratórias dos resultados das concentrações dos elementos menores para as litologias do Carixiano e do MALM\*

	Rb	Cs	Sr	Ba	Y	Zr	Hf	V
LIAS								
Min.	3	0,1	48	5	2,7	9	0,1	6
Máx.	23	1,2	351	40	7,3	31	0,6	30
Méd.	11,6	0,56	111,6	21,7	5,28	17,5	0,33	18,7
DesP.	7,077	0,3527	102,549	12,456	1,6234	8,047	0,1623	9,183
MALM								
Méd.	4,81	0,28	147,80	7,13	13,24	13,14	0,21	11,60
DesP.	0,036	0,008	54,118	2,522	1,456	11,857	0,119	0,451
	Nb	Ta	Ni	Cu	Ga	Th	U	
LIAS								
Min.	a.l.d.	a.l.d.	29	26	a.l.d.	0,3	1,3	
Máx.	2,1	0,2	49	48	4	2,2	3,7	
Méd.	1,43	0,01	38,0	33,8	2,4	1,21	2,29	
DesP.	0,5757	0,0384	6,622	7,089	0,851	0,6572	0,8152	
MALM								
Méd.	0,40	0,03	-	21,98	-	0,83	1,01	
DesvP.	0,102	0,006	-	16,141	-	0,264	0,515	

valores em percentagem de peso.

A inspecção da Tabela 6.6 mostra, no que diz respeito às concentrações dos elementos em traço, as amostras do Malm não se distinguem das amostras do Carixiano. A ordem de grandeza das médias dos diferentes elementos é semelhante para os dois conjuntos de amostras, à excepção da ocorrência de níquel e gálio nas amostras carixianas que não foi registado nas amostras do Jurássico superior.

#### **4.1.3 BALANÇO DE MASSA**

Observando o conjunto de amostras analisadas do ponto de vista geoquímico é evidente a existência de uma amostra correspondente a um calcário não-dolomitizado (FB-5) e um conjunto de oito amostras de rochas carbonatadas, mais ou menos, dolomitizadas. Como todas as evidências, já apresentadas noutras capítulos, apontam para uma génesis das rochas dolomíticas por substituição de percursos calcíticos é oportuno tentar analisar de uma forma mais quantitativa quais os elementos móveis durante a dolomitização e qual a magnitude das trocas de massa envolvidas.

Uma das formas mais utilizadas para o fazer é recorrendo aos cálculos de balanço de massa tais como os desenvolvidos por Gresens (1967). Apesar de ter sido desenvolvida inicialmente para sistemas onde o metassomatismo tivesse tido um papel dominante na evolução das rochas (v.g. o desenvolvimento da sericitização, os processos de substituição pseudomórfica, a cloritização da horneblenda, a serpentinização), a formulação apresentada pelo autor é independente das condições termodinâmicas associadas aos processos em causa. Uma vez que não existem limitações às condições de pressão e temperatura propícias para a aplicação destes cálculos, eles poderão também ser aplicados a sistemas diagenéticos onde ocorram modificações químicas durante a transição das rochas desde o seu estádio inicial até ao seu estádio final.

Após o trabalho de Gresens (1967), vários autores propuseram soluções gráficas das equações (Grant, 1986), apresentaram normalizações do método (Potdevin & Marquer, 1987) ou formas estatisticamente robustas de calcular o balanço de massa (Baumgartner & Olsen, 1995; Ague & van Haren, 1996). A quantificação do balanço de massa em sistemas geológicos foi sendo alargada, nomeadamente para o cálculo das transferências de massa envolvidas: i) na formação de migmatitos (Grant, 1986); ii) no desenvolvimento de coronas pseudomórficas de clinopiroxena, sanidina e titanomagnetite, por substituição de anfíbola (Cotonian et al, 1988; Potdevin et al, 1989); iii) na alteração hidrotermal associada aos pórfiros cupríferos (Baumgartner & Olsen, 1995); iv) na alteração hidrotermal observada em mármore (Ague & van

Haren, 1996); v) durante a fenitização (Appleyard & Wooley, 1979); vi) no desenvolvimento de cisalhamentos dúcteis (Dipple e tal, 1990) em fácies anfíbolíticas (Potdevin e tal, 1989; Altenberger, 1996); vii) na milonitização (Hippertt, 1998; Yang et al, 1998); viii) no desenvolvimento da clivagem de crenulação (Manktelow, 1994); ix) na formação sin-metamórfica de uma dobra (Potdevin & Caron, 1986; Sicard et al, 1986; Caron et al, 1987); x) durante a solução por pressão (Kerrich et al, 1977); xi) no desenvolvimento de silcretos e calcretos (Nash et al, 2004).

No presente estudo, como o número de amostras analisadas é pequeno, não possibilitando a aplicação dos métodos estatisticamente mais robustos, optou-se por usar a forma inicialmente proposta por Gresens, para efectuar os cálculos não tendo sido considerado necessário aplicar qualquer das normalizações ou resoluções gráficas apresentadas após o trabalho original.

Segundo Gresens, a variação da concentração de um elemento, durante um processo metassomático pode ser calculada pela expressão:

$$X_N = X_B \times f_V \times \left( \frac{\rho_B}{\rho_A} \right) - X_A$$

Esta equação implica que, para cada componente químico considerado, a variação da sua concentração durante o processo metassomático ( $X_N$ ) é função da concentração do componente na rocha original ( $X_A$ ), da concentração na rocha correspondente ao produto final do processo de modificação química ( $X_B$ ), da razão entre as densidades da rocha final e da rocha inicial ( $\rho_B/\rho_A$ ) e do factor de volume ( $f_V$ ), ou seja da variação de volume sofrida pela rocha durante a transformação.

Uma das maiores dificuldades do cálculo é a determinação do factor de volume, pois todos os outros parâmetros podem ser determinados analiticamente. Geralmente pode determinar-se o factor de volume de duas formas: 1) se existir segurança no carácter imóvel de um ou mais componentes químicos esses elementos servem permitir resolver a equação de Gresens para o caso de  $X_N = 0$  e calcular o factor de volume que será então aplicado a todos os outros componentes químicos móveis; 2) se não existir nenhuma evidência que leve a considerar a existência de elementos imóveis, então é necessário, para cada elemento químico, resolver a equação de Gresens para dois factores de volume distintos, projectar num gráfico  $f_V$  versus  $X_N$ , desenhar um conjunto de rectas que unam os pares ( $f_V, X_N$ ) para cada componente e por inspecção visual verificar qual a zona da recta horizontal  $X_N = 0$  onde convergem mais intersecções das rectas desenhadas. A abcissa desse ponto corresponderá ao factor de volume a considerar.

No presente caso, para além de não existirem evidências indirectas que pudessem suportar a hipótese de alguns elementos químicos terem sido imóveis durante o processo de dolomitização, os elementos tradicionalmente considerados imóveis (v.g. titânio, zircónio) não apresentavam concentrações suficientemente elevadas que garantissem a fiabilidade nos cálculos do factor de volume. Por esta razão optou-se por efectuar a determinação gráfica do factor de volume, como se encontra descrita na alínea 2) do parágrafo anterior.

Algumas ressalvas devem, no entanto, ser feitas quanto à interpretação dos resultados. A amostra considerada como representativa da litologia inicial não pode, de facto, ser considerada como representativa de todos os calcários originais da formação. Com uma espessura após a compacção de cerca de 55 metros, constituída por bancadas decimétricas, dificilmente uma única amostra de calcários não dolomitizados poderia conter toda a heterogeneidade original intrínseca da formação com as variações de granulometria, de conteúdo em minerais herdados e de fósseis calcários e siliciosos. Porém, são raras as amostras de calcários que não tenham sido afectados pela dolomitização e, como tal, a amostra FB-5 é a única que representa, parcialmente, os calcários originais.

Outro factor a ter em linha de conta relaciona-se com o cálculo da variação de volume associado ao processo de modificação química/mineralógica que afectou estas rochas durante a dolomitização. Como será posteriormente discutido, não se pode excluir que a variação de volume determinada corresponda a uma integração das diversas variações de volume sofridas pelas rochas durante toda a diagénese e não apenas durante a dolomitização.

Por último, várias evidências apontam para que o sistema em causa deva ter permanecido aberto durante os estádios posteriores à dolomitização o que implica que algumas conclusões retiradas directamente dos cálculos do balanço de massa possam ser erróneas por estarem associadas a remobilizações posteriores à dolomitização, como será oportunamente discutido.

#### **4.1.3.1 Factor de volume**

Para o cálculo do factor de volume foram utilizados todos os elementos químicos analisados cujas concentrações fossem superiores ao limite de detecção para todas as amostras disponíveis. A equação de Gresens foi resolvida em ordem a  $f_V$  para  $X_N = 0$  e os resultados foram projectados num gráfico como o exemplificado na Figura 4.15. Nestes gráficos são projectados os factores de volume para os diferentes elementos, para o caso em que não há transferência de massa, relativos a cada

amostra. O factor de volume é determinado calculando a média dos valores de  $f_V$ 's da maior aglomeração existente no gráfico.

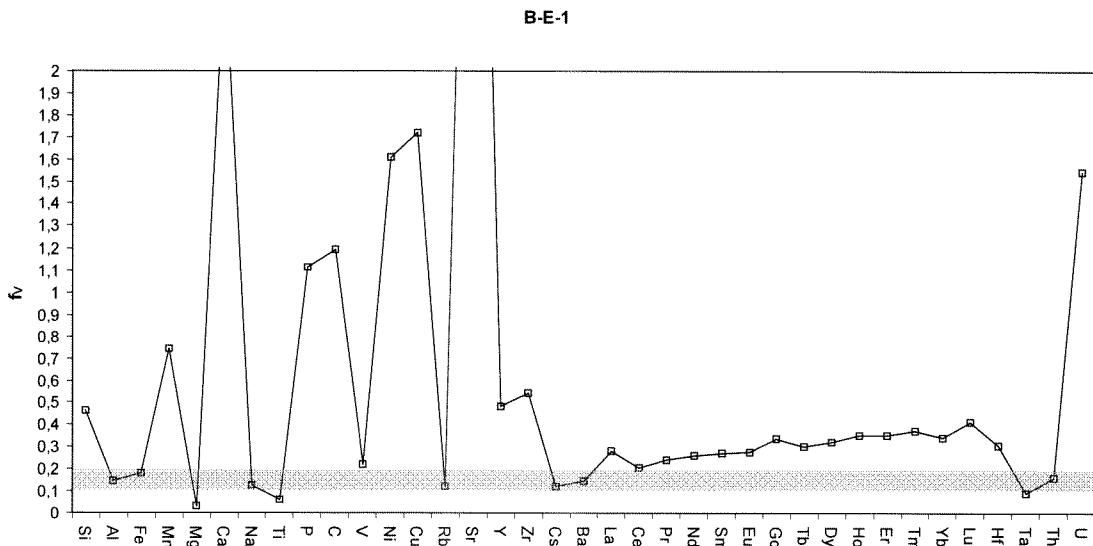


Figura 4.15 – Projecção dos factores de volume ( $f_V$ ) calculados para a condução  $X_N=0$  para a amostra B-E-1. A faixa cinzenta representa a gama de  $f_V$ 's onde existe uma aglomeração de elementos, nomeadamente Al, Fe, Na, Rb, Cs, Ba, Th. A média dos valores contidos nesta faixa é considerada como sendo o factor de volume para a amostra.

Os resultados obtidos para o factor de volume das diferentes amostras (Fig. 4.16) variam entre o mínimo de 0,14 e o máximo de 0,84 com uma média de 0,30. No entanto a distribuição dos factores de volume destaca-se por a amostra B-DL-5 apresentar um valor duas a seis vezes mais elevado do que o das outras amostras. Se não se considerar o factor de volume desta amostra, a média dos factores de volume baixa para 0,22.

Na Figura 4.17 encontram-se projectadas as concentrações dos elementos maiores mais importantes na caracterização geoquímica das litologias estudadas contra o factor de volume para verificar se existe algum elemento que esteja relacionado com a variação de volume sofrida pela rocha durante a dolomitização.

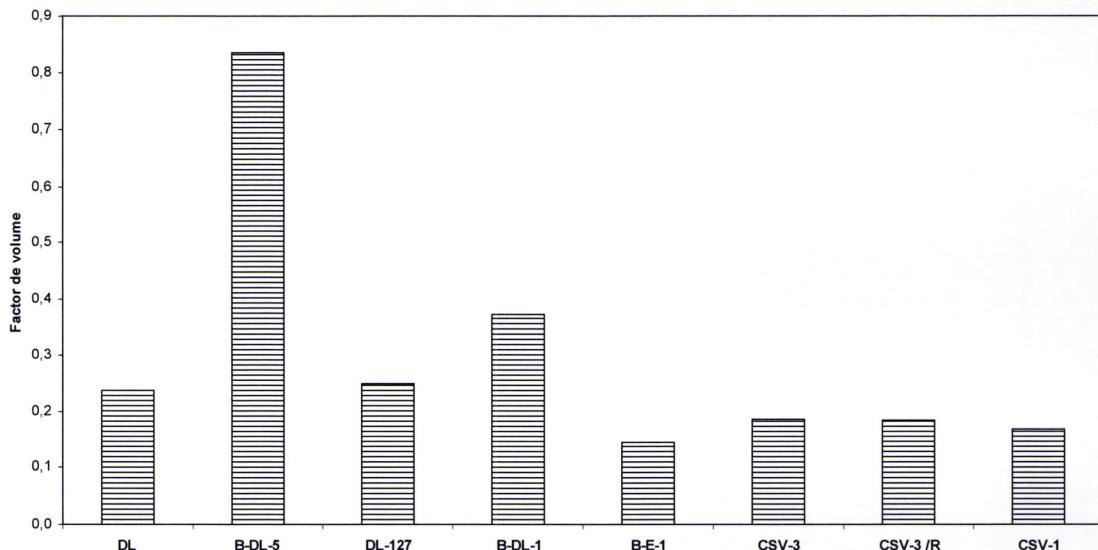


Figura 4.16 – Factores de volume calculados para as amostras estudadas.

As projecções mostram que, dos elementos maiores analisados, apenas a quantidade de alumínio apresenta uma co-variação negativa não-linear com o factor de volume. Todos os outros elementos se apresentam sem qualquer tipo de correlação (linear ou não).

#### 4.1.3.2 Balanço de massa dos elementos maiores

Os resultados do balanço de massa, pela aplicação do método de Gresens (1967) dos elementos maiores para as amostras dolomitizadas encontram-se representados na Figura 4.18. Uma inspecção desta figura mostra que os elementos mais móveis durante a dolomitização são o cálcio, o carbono, o magnésio e o silício. O cálcio e o carbono apresentam perdas acentuadas durante a dolomitização, enquanto o silício apresenta perdas moderadas. O magnésio é o único elemento que apresenta ganhos acentuados durante o processo de dolomitização. Estes resultados dos elementos maiores eram os esperados, considerando os dados das observações mesoscópicas e microscópicas, e serviram apenas para auferir da validade do método utilizado.

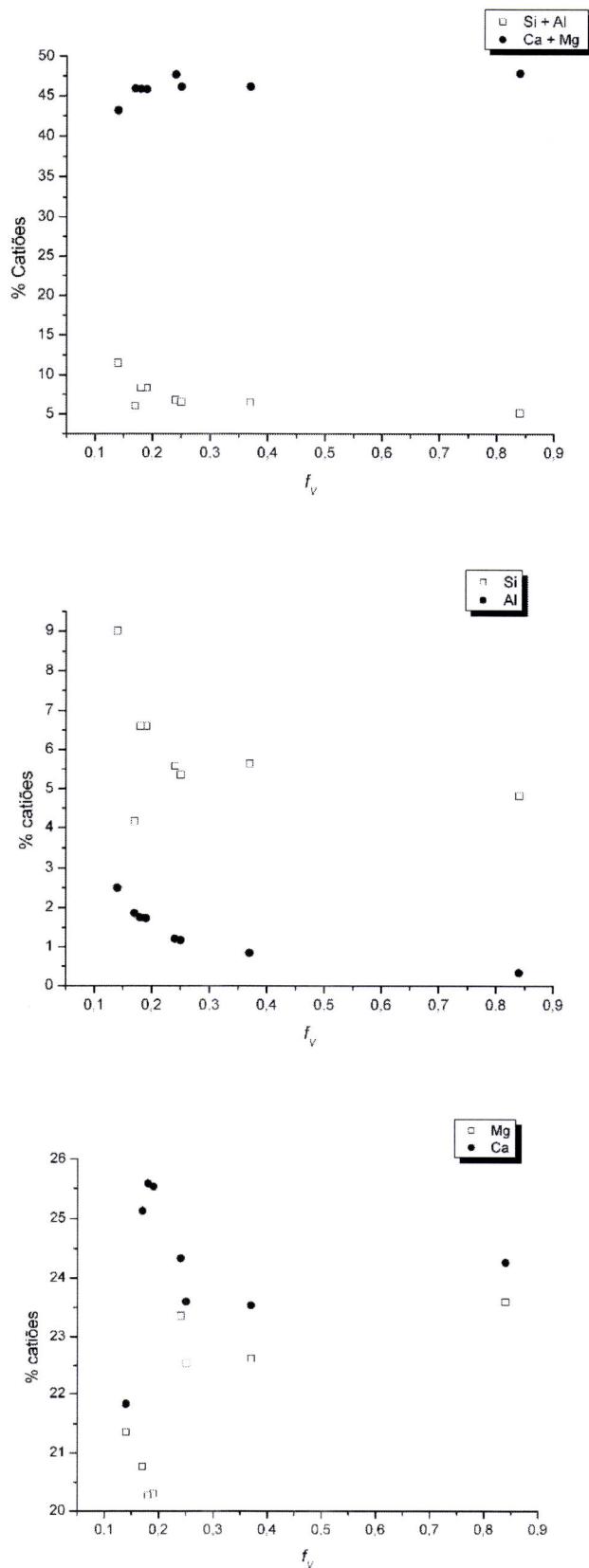


Figura 4.17 – Projecção dos principais componentes maiores *versus* o factor de volume para as litologias carbonatadas do Carixiano.

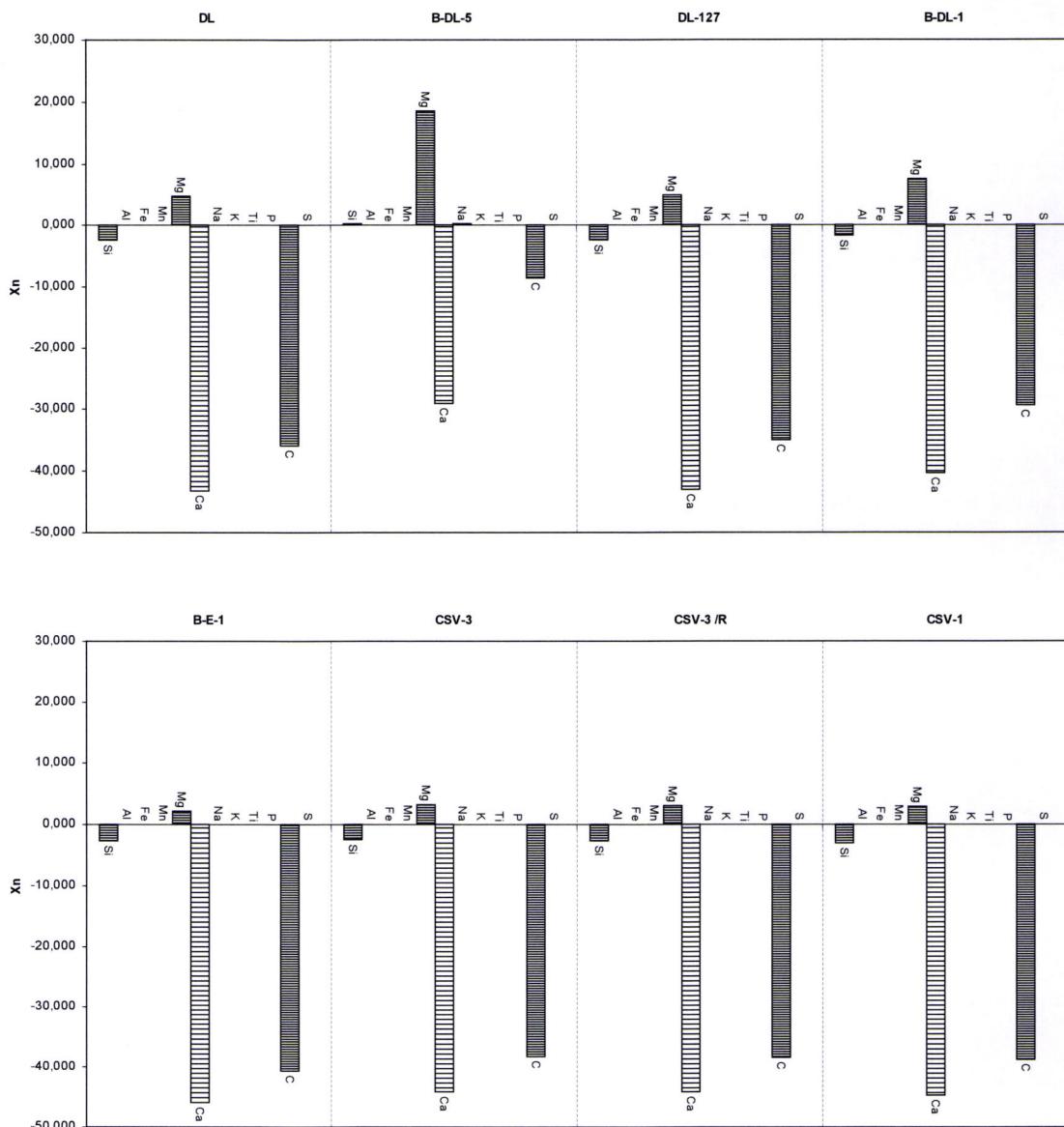


Figura 4.18 – Resultados do cálculo do balanço de massa pelo método de Gresens para o conjunto de elementos maiores das amostras de litologias dolomitizadas do Carixiano.

Na Tabela 4.7 encontram-se os valores das transferências de massa normalizadas relativamente à concentração dos elementos na rocha considerada original: a amostra FB-5. Com esta normalização os valores absolutos pequenos de balanço de massa, dos elementos com menor mobilidade ou menor concentração no sistema, são postos em evidência.

A amostra B-DL-5 apresenta um conjunto de perdas e ganhos que não é coerente com as tendências dos elementos nas restantes amostras. Como exemplo pode ser apontado o comportamento do silício ou do manganês, que são retirados do sistema durante o processo de dolomitização das outras sete amostras e que aparecem com um enriquecimento de 5% e 103%, respectivamente, na amostra

referida. Como tal durante a breve descrição dos resultados não serão considerados os valores obtidos para esta amostra. As possíveis razões para se terem obtido resultados discrepantes nos cálculos do balanço de massa desta amostra (B-DL-5) serão mais detalhadamente analisados na discussão deste capítulo.

Tabela 4.7 – Valores de perdas e ganhos de massa normalizados relativamente à composição da amostra original (FB-5) em percentagem

	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>Ti</b>	<b>P</b>	<b>C</b>
DL	-65	-15	+2	-30	+788	-88	+2	+95	-68	-77
B-DL-5	+5	-16	-27	+103	+3038	-60	+194	+46	-49	-19
DL-127	-65	-14	+2	-27	+799	-88	-3	+90	-67	-76
B-DL-1	-45	-8	-3	-10	+1239	-83	-23	+102	-64	-64
B-E-1	-69	-2	-21	-81	+353	-94	+13	+130	-87	-88
CSV-3	-68	-4	-44	-46	+504	-91	-34	+125	-64	-83
CSV-3/R	-68	-5	-44	-46	+495	-91	-40	+122	-62	-83
CSV-1	-82	-9	-39	-52	+451	-92	-37	+123	-78	-84

Para além dos elementos cuja mobilidade já se encontra destacada na figura anterior há ainda a referir a tendência para um empobrecimento praticamente negligenciável em alumínio, um empobrecimento em fósforo e em manganês e um enriquecimento em titânio. O ferro e o sódio não apresentam um comportamento sistemático de empobrecimento ou enriquecimento.

#### 4.1.3.3 Balanço de massa dos elementos em traço

Na Figura 4.19 encontram-se os resultados dos cálculos do balanço de massa para os elementos menores das amostras estudadas. Optou-se por individualizar os resultados relativos aos elementos do grupo da terras-raras, por ser um grupo que é tratado à parte ao longo deste trabalho e por a magnitude de variação ser pequena relativamente aos outros elementos menores.

Nestes resultados evidencia-se a forte perda de estrôncio observada em todas as amostras, que parece estar a marcar a dolomitização. Para além deste elemento, também o níquel e o cobre apresentam variações sistematicamente negativas.

Relativamente aos elementos do grupo das terras-raras, à excepção da amostra B-DL-5, os resultados revelam que a dolomitização é marcada por uma tendência para a perda de elementos deste grupo, especialmente acentuada na terras-

raras leves. No caso da amostra B-DL-5 todos os elementos deste grupo tiveram um acréscimo, mais acentuado no caso do cério.

Tal como no caso dos elementos maiores, são apresentados na Tabela 4.8 os valores, em percentagem, dos cálculos de transferência de massa normalizados para a concentração inicial desses elementos (amostra FB-5).

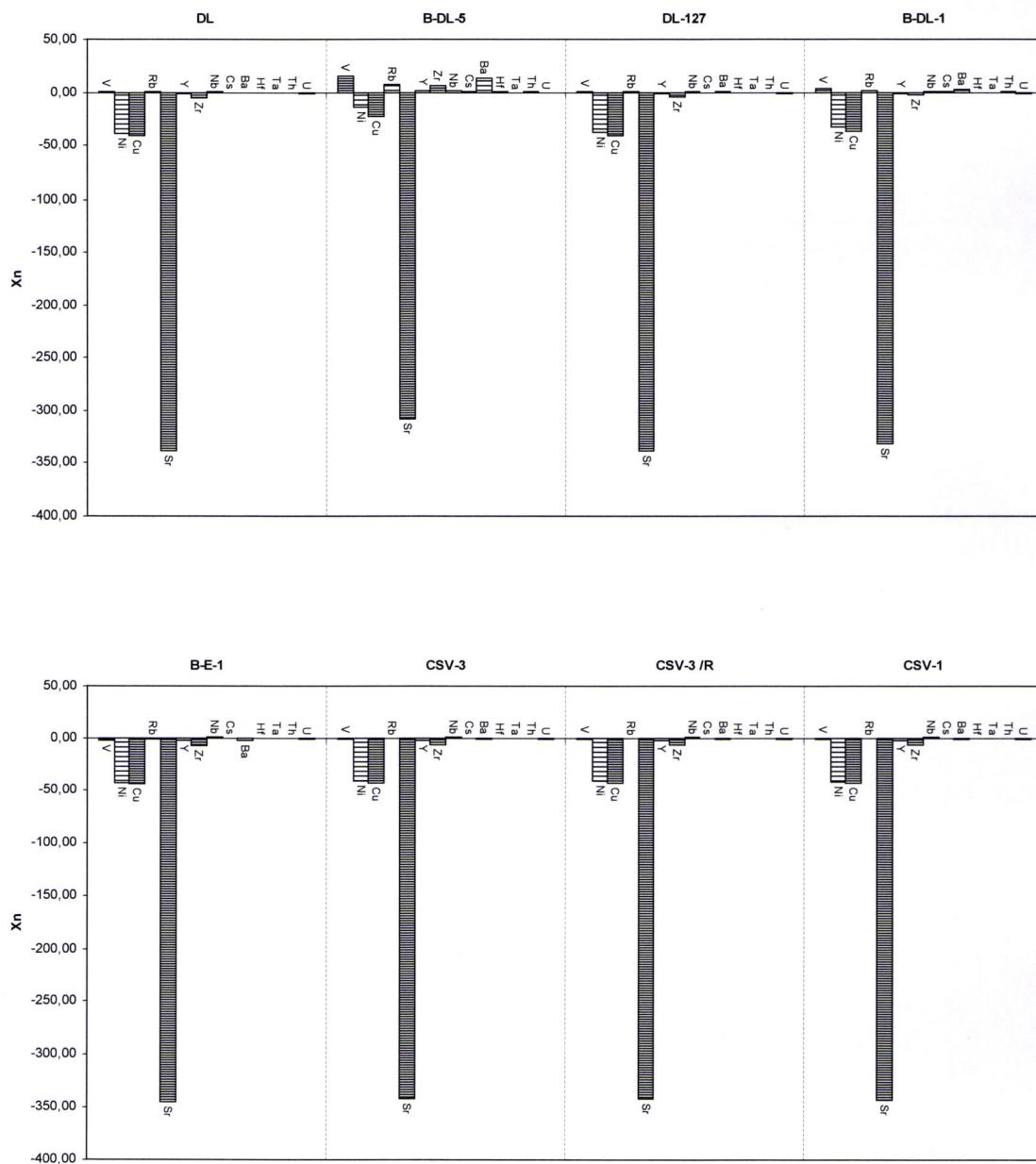


Figura 4.19 – Resultados dos cálculos de balanço de massa pelo método de Gresens (1967) para os elementos menores das litologias carbonatadas do Carixano.

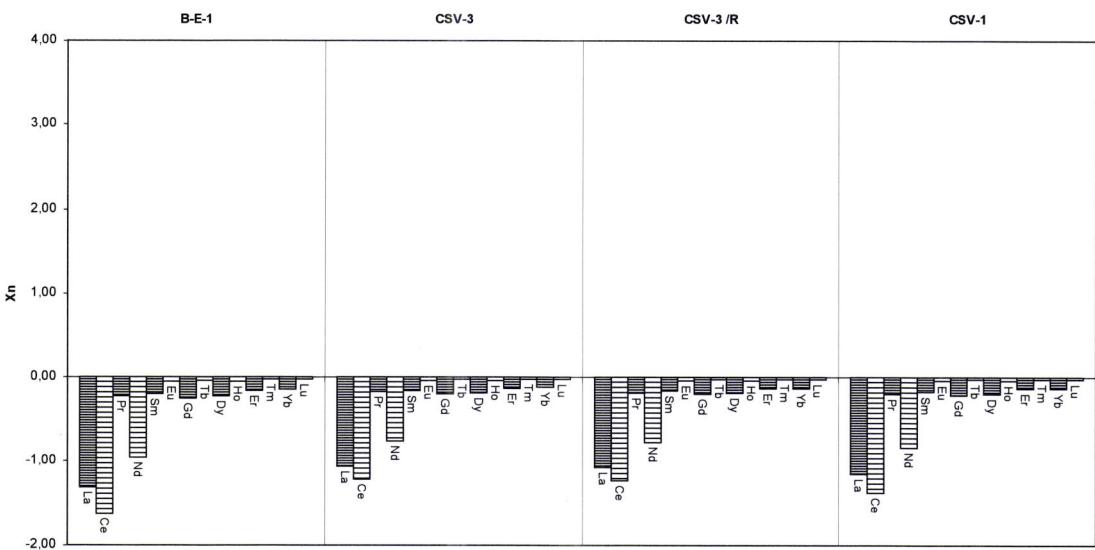
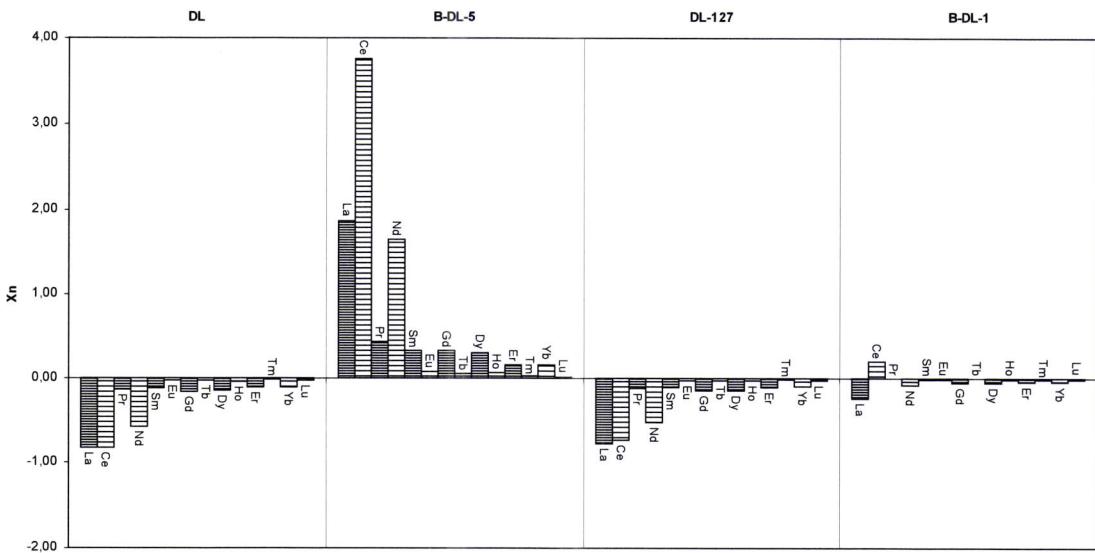


Figura 4.19 (cont.)— Resultados dos cálculos de balanço de massa pelo método de Gresens (1967) para os elementos menores das litologias carbonatadas do Carixano.

Os restantes elementos menores não apresentam uma tendência consistente de aumento ou diminuição durante a dolomitização, crescendo em algumas das amostras e diminuindo noutras.

#### 4.1.4 Terras-raras

##### 4.1.4.1 Normalização

A normalização das concentrações dos elementos do grupo das terras-raras (ETR) é fundamental, pois mais importante do que a porção do peso da rocha

constituída pelos ETR, é a proporção relativa entre os diferentes elementos que constituem o grupo, por comparação com um material de referência.

Tabela 4.8 – Valores de perdas e ganhos de massa normalizados relativamente à composição da amostra original (FB-5) em percentagem.

	V	Ni	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Cs	Ba	Hf	Ta	Th	U	
DL	+3	-80	-85	+10	-96	-56	-52	+4	-2	-41	+35	0	-71	
B-DL-5	+262	-30	-48	+285	-86	+54	+68	+262	+243	+107	+371	+250	+2	
DL-127	+8	-79	-85	+15	-96	-54	-49	+9	+3	-38	+41	+5	-69	
B-DL-1	+61	-69	-77	+71	-94	-32	-25	+61	+53	-8	+110	+56	-55	
B-E-1	-42	-89	-92	-39	-98	-76	-73	-42	-45	-67	-25	-44	-84	
CSV-3	-19	-84	-88	-14	-97	-66	-62	-19	-23	-54	+5	-22	-77	
CSV-3R	-20	-84	-89	-15	-97	-66	-63	-20	-24	-55	+4	-23	-77	
CSV-1	-28	-86	-90	-23	-98	-69	-66	-28	-32	-59	-6	-30	-80	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
DL	-44	-31	-36	-39	-40	-42	-45	-43	-45	-48	-50	-53	-50	-58
B-DL-5	+98	+141	+123	+112	+111	+104	+93	+100	+92	+82	+76	+64	+75	+48
DL-127	-41	-28	-33	-36	-37	-39	-42	-40	-42	-45	-47	-51	-48	-56
B-DL-1	-12	+7	-1	-6	-6	-9	-14	-11	-15	-19	-22	-27	-22	-34
B-E-1	-68	-62	-64	-66	-66	-68	-69	-68	-69	-71	-72	-74	-72	-76
CSV-3	-56	-46	-50	-53	-53	-54	-57	-55	-57	-59	-60	-63	-61	-67
CSV-3R	-56	-47	-51	-53	-54	-55	-58	-56	-58	-60	-61	-64	-61	-67
CSV-1	-61	-52	-56	-58	-58	-59	-62	-60	-62	-64	-65	-67	-65	-71

Nos estudos de petrogénese ígnea e metamórfica a composição em ETR dos condritos é normalmente utilizada como material de referência para a normalização. No entanto, no estudo de processos petrogenéticos de outra índole não existe uma abordagem consistente na selecção do material de referência para a padronização dos resultados analíticos.

Uma revisão da bibliografia mostra que, dependendo de algumas das especificidades dos ambientes geológicos e dos objectivos de cada autor, os resultados das análises em ETR são normalizados recorrendo a: 1) **material condríctico** (Hongbing *et al.*, 2004; Wood & Shanon, 2003; Benson *et al.*, 2003); 2) **Mean European Shale** (Severmann *et al.*, 2004); 3) **North American Composite Shale** (Holser, 1997; Davies *et al.*, 1998; De Carlo & Green, 2002; Pichler *et al.*, 1999; Ogihara, 1999; Benson *et al.*, 2003; Morad & Felitsyn, 2001; Girard & Lécuyer, 2002); 4) **Post-Archean Australian Sediments** (Webb & Kamber, 2000; De Putter *et al.*, 2002; Shields & Stille, 2001; Munksgaard *et al.*, 2003; Shields & Webb, 2004; Picard *et al.*, 2002; Hongbing *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2003; Lécuyer *et al.*, 2003; Kemp & Trueman, 2003; Bau *et al.*, 1996; Lee, 2002); 5) **água do mar** (Nozaki & Alibo, 2003).

Com o objectivo de compreender quais os efeitos da utilização dos diferentes materiais de referência seleccionou-se uma amostra das estudadas e efectuou-se a normalização recorrendo aos padrões 1) a 4) (as composições dos padrões encontram-se no Anexo IV-IV). Na Figura 4.20 estão representados os resultados das normalizações para a amostra CSV-1.

A Figura 4.20 mostra que a normalização com recurso à composição do material condritico tem como resultado um padrão de ETR distinto dos outros materiais de referência por impor um empobrecimento relativo das terras-raras intermédias e pesadas, quando comparadas com as terras-raras leves.

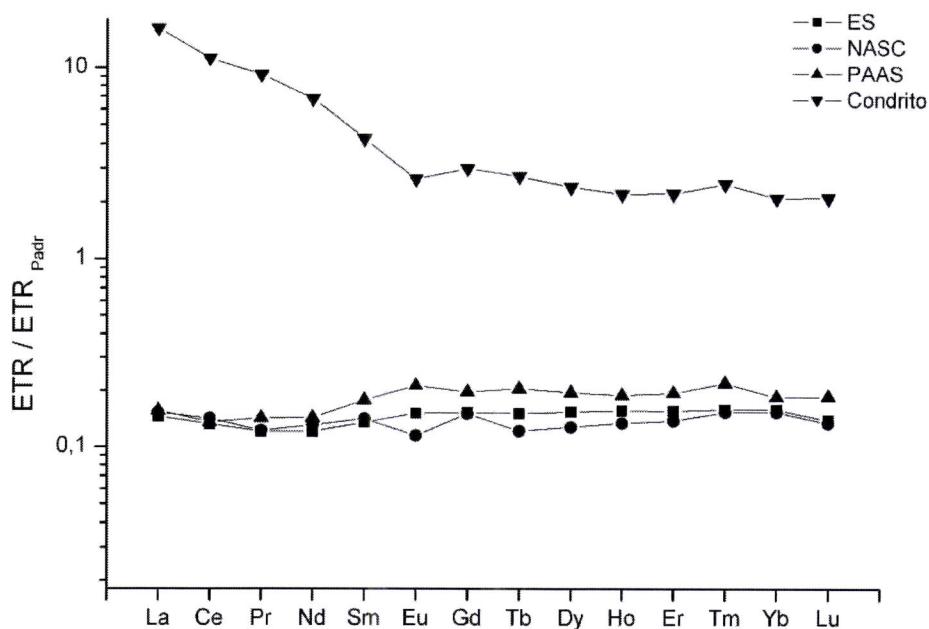


Figura 4.20 – Padrões de elementos dos grupos das terras-raras, da amostra CSV-1, normalizados para o material condritico (Condrit), European Shale (ES), Post-Archean Australian Sediments (PAAS) e North American Shale Composite (NASC).

No que diz respeito aos três materiais de referência mais usados no estudo das rochas sedimentares (ES, NASC e PAAS) várias observações podem ser evidenciadas (Figura 4.21): i) a normalização com PAAS dá origem a um padrão com um acentuado enriquecimento em ETR pesadas e intensifica a anomalia negativa de Ce, por comparação com os resultados da normalização utilizando os outros dois padrões; ii) a normalização com o NASC dá origem a padrões com um enriquecimento em ETR leves, anomalias negativas de Lu e Eu e uma forte anomalia positiva de Gd; iii) a normalização com o ES dá origem a um padrão no qual a anomalia de Ce se encontra completamente obliterada, provoca uma anomalia negativa de Pr, uma ligeira anomalia positiva de Eu e uma anomalia negativa de Lu.

Como a utilização dos ETR para a determinação das condições paleo-ambientais é realizada após a normalização, torna-se evidente, neste exemplo, as implicações que a escolha do material de referência para proceder à normalização do

conteúdo em ETR das amostras estudadas tem nos padrões obtidos. Muitos autores preferem utilizar o padrão PAAS defendendo que os outros materiais correspondem a compósitos e, consequentemente, mais susceptíveis a problemas de contaminação. Para além deste argumento a consulta do material publicado mostra que uma porção considerável desse material referente a estudos aos elementos do grupo das terras-raras em rochas sedimentares, no geral, e dentro destas às rochas carbonatadas, em particular apresentam normalizações relativas a PAAS. Por esta razão optou-se por apresentar os resultados usando a normalização relativamente ao PAAS, por forma alargar as possibilidades de comparação com outros trabalhos já publicados.

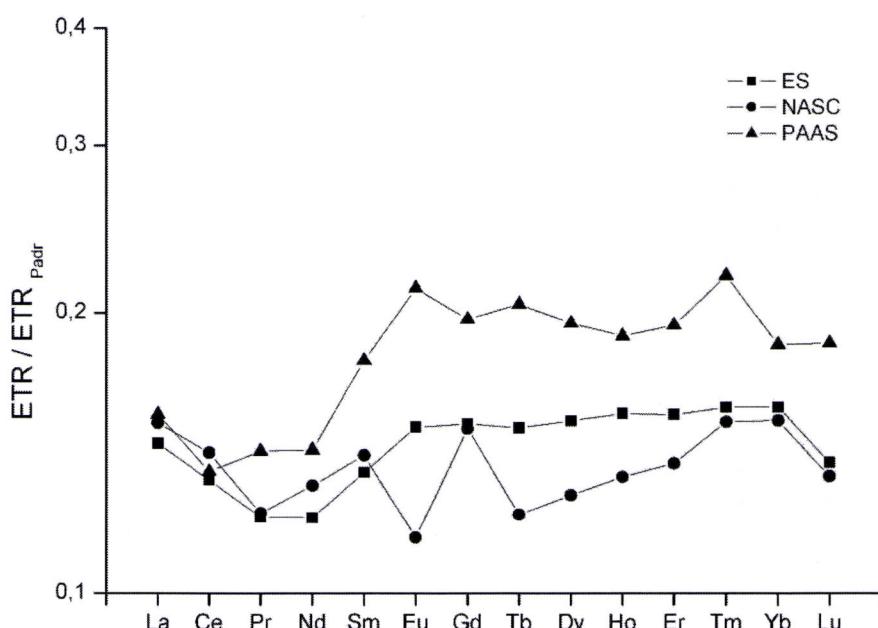


Figura 4.21 – Padrões de elementos dos grupos das terras-raras, da amostra CSV-1, normalizados para o European Shale (ES), Post-Archean Australian Sediments (PAAS) e North American Shale Composite (NASC).

Após a normalização foram calculados uma série de parâmetros cuja utilização para a interpretação dos padrões de ETR se encontra generalizado. Esses parâmetros, desenvolvidos por diversos autores, bem como a informação que fornecem, encontram-se detalhados na Tabela 4.9.

No caso das litologias carbonatadas, para além dos materiais de referência já referenciados, também foram usadas as normalizações recorrendo à água do mar e à amostra FB-5. O uso da composição em ETR da água do mar como material de referência afigurou-se lógica uma vez que a gênese primária destas rochas ocorreu

em ambiente marinho. A utilização da composição em ETR da amostra FB-5 como referência deve-se ao facto de esta amostra ter uma percentagem de peso de MgO inferior a 0,5% e aos resultados de difracção de RX apenas terem revelado a presença de calcite, o que significa corresponder a uma amostra representativa dos calcários primários. A normalização com recurso à composição de FB-5 deverá fornecer informação qualitativa do comportamento dos ETR durante o processo de dolomitização.

Tabela 4.9 – Anomalias e parâmetros calculados a partir das concentrações em ETR usados neste trabalho.

Designação	Fórmula
$Ce_{Anom}$	$2 \frac{Ce_N}{La_N + Nd_N}$
$Eu_{Anom}$	$\frac{Eu_N}{(0,67Sm_N + 0,33Tb_N)}$
$La_N/Nd_N$	$\frac{La_N}{Nd_N}$
$Pr_{Anom}$	$2Pr_N(Ce_N + Nd_N)$
$Gd_{Anom}$	$\frac{2Gd_N}{La_N + Lu_N}$
$Dy_N/Sm_N$	$\frac{Dy_N}{Sm_N}$
$La/Th$	$\frac{La}{Th}$
$La_N/Lu_N$	$\frac{La_N}{Lu_N}$

#### 4.1.4.2 Caracterização dos padrões de elementos do grupo das Terras-raras das litologias do Carixiano

Todas as amostras analisadas de litologias do Carixiano apresentam valores de concentrações de ETR acima dos limites de detecção (Anexos IV-I e IV-II), apresentando valores para os totais e ETR variando entre 8 e 40 ppm.

Na Tabela 4.10 encontra-se uma síntese da análise exploratória de dados para os elementos deste grupo, referente às amostras do Carixiano.

Da análise desta tabela deve registar-se que a quantidade total de ETR é muito irregular, variando entre cerca de 8 ppm e 35 ppm. No geral os ETR encontram-se em concentrações baixas, características de litologias carbonatadas. Em valor absoluto as terras-raras leves apresentam maiores concentrações do que as terras-raras intermédias e pesadas.

Tabela 4.10– Síntese das estatísticas exploratórias dos resultados dos elementos do grupo das terras-raras para as amostras do Carixano (em ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Min.	1,80	2,63	0,33	1,30	0,25	0,064	0,29	0,05
Máx.	7,60	14,21	1,63	6,30	1,21	0,288	1,17	0,19
Méd.	4,651	7,963	0,953	3,725	0,735	0,1739	0,765	0,124
DesP.	1,9189	3,7304	0,4186	1,6038	0,3094	0,07230	0,2840	0,0481
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ ETR	
Min.	0,31	0,07	0,21	0,035	0,20	0,033	7,57	
Máx.	1,13	0,23	0,67	0,106	0,67	0,097	35,50	
Méd.	0,734	0,154	0,450	0,07151	0,431	0,0656	20,996	
DesP.	0,2732	0,0532	0,1582	0,024454	0,1517	0,02150	9,0496	

#### 4.1.4.2.1 Normalização relativamente ao PAAS

Na Figura 4.22 encontram-se projectados os valores de ETR das amostras estudadas, normalizadas relativamente ao PAAS. A análise qualitativa do diagrama revela que, no geral, as amostras estudadas apresentam padrões análogos, com anomalias negativas em cério e positivas em európio. No entanto, duas das amostras (FB-5 e B-DL-5) destacam-se por apresentarem valores de total de ETR consideravelmente inferiores aos das outras amostras. Estas duas amostras também se distinguem por apresentarem uma tendência para o enriquecimento em ETR pesados que não é tão acentuada nas restantes amostras.

Uma síntese das estatísticas descritivas dos parâmetros calculados para este conjunto de resultados encontra-se na Tabela 4.11 (ver Anexo IV-V para os valores dos parâmetros por amostra).

Segundo McLennan (1989) os valores da razão La/Th podem ser indicadores da origem dos ETR nas rochas sedimentares. No caso de o conteúdo em ETR das rochas estudadas ser herdado, provindo da erosão da crosta, são expectáveis valores aproximados de 2,8 para a razão La/Th, segundo o mesmo. Outros valores para esta razão são indicadores do conteúdo em ETR exprimir as condições de sedimentação ou as subsequentes modificações durante a diagénese ou o metamorfismo. No caso das amostras estudadas, os resultados obtidos variando entre 0,09 e 0,16 excluem a possibilidade de os ETR terem origem na erosão das áreas emersas.

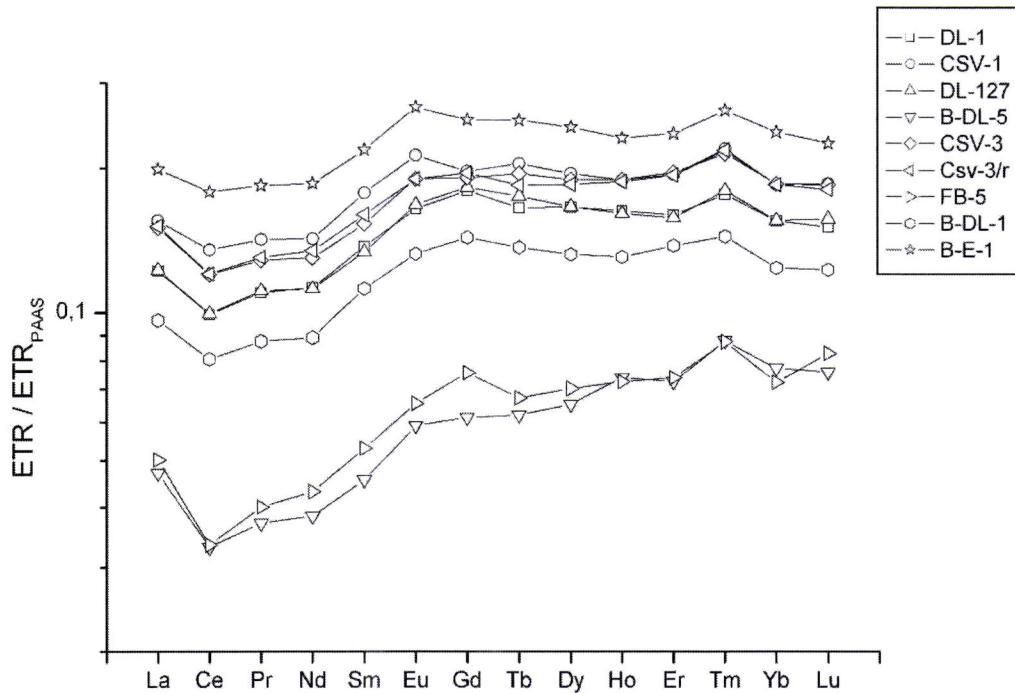


Figura 4.22 – Padrões de elementos do grupo das terras raras para as litologias carbonatadas do Carixiano, normalizadas relativamente ao PAAS.

Os factos mais relevantes expressos nesta tabela são a tendência para o conjunto de amostras analisadas apresentar um enriquecimento em ETR pesadas ( $\text{La}_N/\text{Lu}_N < 1$ ), uma ligeira anomalia negativa de cério ( $\text{Ce}_{\text{Anom}}$ ) e uma ligeira anomalia positiva de európio ( $\text{Eu}_{\text{Anom}}$ ). No entanto, como já foi demonstrado por diversos autores as anomalias negativas de Ce podem ser aparentes, correspondendo a anomalias positivas de La (v.g. Bau & Dulski, 1996; Slides & Stille, 2001).

Tabela 4.11 – Síntese das estatísticas descritivas dos parâmetros calculados para os elementos do grupo das terras-raras das amostras do Carixiano (observações normalizadas relativamente a PAAS).

	$\text{Ce}_{\text{Anom}}$	$\text{Eu}_{\text{Anom}}$	$\text{La}_N/\text{Nd}_N$	$\text{Pr}_{\text{Anom}}$	$\text{Gd}_{\text{Anom}}$	$\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$	$\text{La}/\text{Th}$	$\text{La}_N/\text{Lu}_N$	$\Sigma \text{ ETR}$
Min.	0,74	1,10	1,07	1,01	1,00	1,10	0,09	0,61	7,57
Máx.	0,93	1,17	1,23	1,05	1,31	1,43	0,16	0,89	35,50
Méd.	0,8511	1,136	1,1219	1,032	1,1911	1,2200	0,1064	0,776	20,9956
DesP.	0,05902	0,01885	0,05156	0,01288	0,10422	0,10632	0,02304	0,0976	9,04973

A discriminação entre valores reais de  $\text{Ce}_{\text{Anom}}$  e valores aparentes pode ser obtida através das anomalias de Prasiodimio ( $\text{Pr}_{\text{Anom}}$ ) conforme o proposto por Bau & Dulski (1996). Os valores de  $\text{Ce}_{\text{Anom}}$  podem ser considerados reais quando  $\text{Pr}_{\text{Anom}}$  é igual ou superior a 1. No caso de  $\text{Pr}_{\text{Anom}}$  apresentar valores inferiores a 1 as anomalias

negativas de Ce são aparentes e resultam de um enriquecimento anómalo em La (Shields & Stille, 2001). No caso das amostras estudadas os valores de  $\text{Pr}_{\text{Anom}}$  permitiriam caracterizar as anomalias negativas de Ce como sendo reais; apesar dos valores serem muito próximos de 1 eles são sempre superiores à unidade. No entanto, a projecção das diferentes amostras no diagrama  $\text{Pr}_{\text{Anom}}$  versus  $\text{Ce}_{\text{Anom}}$  (Fig. 4.23), desenvolvido por Bau e Dulski (1996) aponta para que não existam anomalias negativas de Ce nas amostras estudadas e existam anomalias positivas de La. Como os valores obtidos para  $\text{Pr}_{\text{Anom}}$  se encontram muito próximos do valor discriminante proposto por Shields & Stille (2001) e por o trabalho de Bau & Dulski (1996) se debruçar atentamente sobre este problema, optou-se por considerar que as amostras estudadas não apresentam anomalias negativas de Ce, apresentando sim um enriquecimento em La.

A existência de um enriquecimento em ETR intermédias (MREE – Middle rare-earth elements) pode ser verificado pelos valores de  $\text{Gd}_{\text{Anom}}$  ou da razão  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$ . Segundo Holser (1997) valores  $\text{Gd}_{\text{Anom}}$  superiores a 1 indicam enriquecimento em ETR intermédias. Shields & Stille (2001) mostram que a existência de valores anomalamente altos de La ou baixos de Lu podem mascarar a anomalia de Gadolíneo e propõem o uso da razão  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$  como indicador do enriquecimento em ETR intermédias nesses casos. Segundo os autores esta razão tem um valor estável de aproximadamente 2 na água do mar e apresenta uma tendência para diminuir até valores inferiores a 1 com o enriquecimento em ETR intermédias. No caso das amostras estudadas, tanto os valores da  $\text{Gd}_{\text{Anom}}$  como os valores da razão  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$  apresentam valores coerentes com um ligeiro enriquecimento em ETR intermédios.

Com o objectivo de relacionar os parâmetros calculados para as concentrações de ETR com os componentes químicos principais das amostras estudadas, calculou-se a matriz de coeficientes de correlação de Pearson que se apresentam na Tabela 4.12. A tabela completa com a matriz dos coeficientes de correlação e as suas significâncias encontra-se no Anexo IV-VI.

A leitura da Tabela 4.12 mostra que a quantidade total de ETR é fortemente dependente da quantidade de alumínio presente nas amostras, apresentando as duas variáveis forte co-variação positiva. A expressão gráfica dessa correlação encontra-se na Figura 4.24, onde é clara a relação linear entre as duas variáveis. Como os resultados de difracção de raios-X indicam (Capítulo 3) serem os minerais de argila os únicos sistematicamente presentes que justifiquem as concentrações de Al observadas nas amostras poderá ser afirmado, com uma margem grande de

segurança, que nas litologias carbonatadas do Carixiano os ETR são preferencialmente acumulados nos minerais de argila.

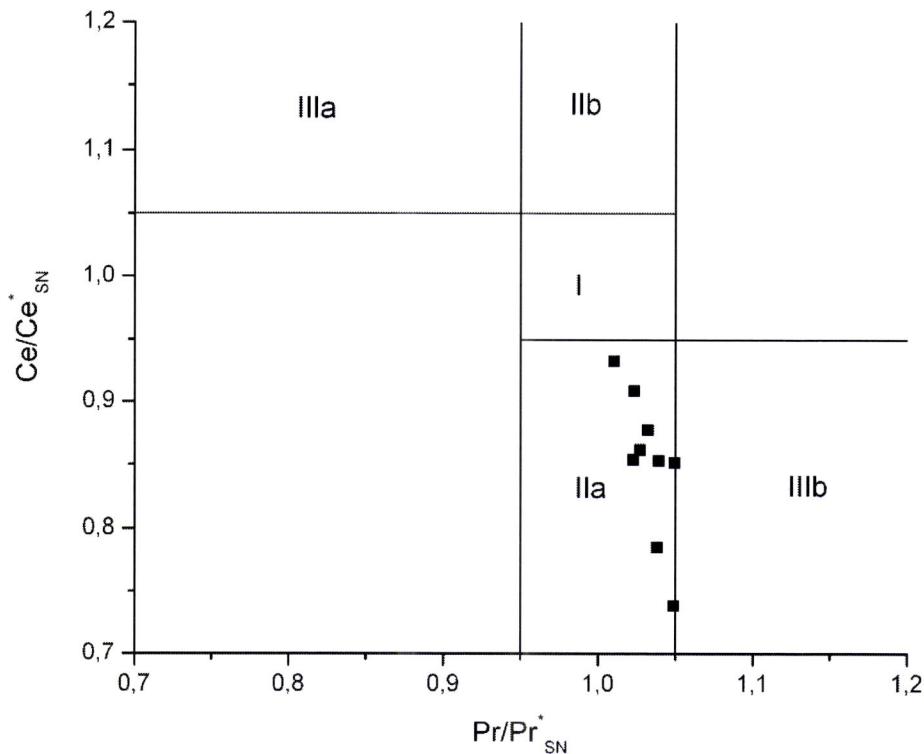


Figura 4.23 – Projecção das anomalias de Ce e Pr das amostras carbonatadas do Carixiano no diagrama de Bau & Dulski (1996). Campo I – sem anomalias de Ce ou de La; Campo IIa – anomalia positiva de La e sem anomalia de Ce; Campo IIb – anomalia negativa de La e sem anomalia de Ce; Campo IIIa – anomalia positiva de Ce; Campo IIIb – anomalia negativa de Ce.

Esta observação é corroborada pela correlação negativa que a quantidade total de ETR apresenta com a soma de CaO e MgO (proporcional à quantidade de carbonatos presentes nas amostras) graficamente expresso na Figura 4.25. Nesta Figura para além da já referida co-variação negativa entre a quantidade total de ETR e a quantidade CaO + MgO é visível a falta de correlação entre  $\Sigma$  ETR a quantidade de CaO e as razões CaO/MgO e CaO/(CaO+MgO).

A concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também apresenta coeficientes de correlação elevados relativamente a Ce<sub>Anom</sub>, Pr<sub>Anom</sub>, Dy<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> e La<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>. Nos casos de Ce<sub>Anom</sub> e La<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub> a co-variação entre as variáveis é positiva enquanto que para os casos de Pr<sub>Anom</sub> e Dy<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub> essa co-variação é negativa. As expressões gráficas das co-variações entre estas variáveis encontram-se representadas na Figura 4.26. O mesmo tipo de comportamento é encontrado quando se inspeccionam as relações entre o total

de ETR presentes nas amostras com os parâmetros já referidos (Tabela 4.12 e Figura 4.27).

Tabela 4.12 – Quadro síntese dos coeficientes de correlação de Pearson para as litologias carbonatadas do Carixiano (normalização relativamente ao PAAS).

	Ce <sub>Anom</sub>	Eu <sub>Anom</sub>	Eu <sub>Anom</sub>	La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub>	Pr <sub>Anom</sub>	Gd <sub>Anom</sub>	Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	Lu/Th	La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	Σ ETR	MgO	CaO	CaMg	rCaMg	rCaMg <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Eu <sub>Anom</sub>	ns															
La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub>	-	ns		La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub>												
Pr <sub>Anom</sub>	-	ns	ns		Pr <sub>Anom</sub>											
Gd <sub>Anom</sub>	ns	ns	--	ns		Gd <sub>Anom</sub>										
Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	--	ns	++	ns	ns	ns										
Lu/Th	--	ns	ns	ns	ns	ns	+									
La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	++	ns	-	-	ns	ns	--	--								
Σ ETR	++	ns	-	-	ns	ns	--	--	++		Σ ETR					
MgO	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-	ns	ns	MgO					
CaO	-	ns	ns	ns	ns	ns	ns	++	-	ns	ns					
CaMg	--	ns	ns	+	ns	ns	ns	++	--	ns	ns	--	++	++	CaMg	
rCaMg	-	ns	ns	ns	ns	ns	ns	++	ns	ns	ns	--	++	++	rCaMg	
rCaMg <sub>2</sub>	-	ns	ns	ns	ns	ns	ns	++	ns	ns	ns	--	++	+	++	rCaMg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	++	ns	ns	--	ns	--	--	-	++	ns	ns	--	--	ns	ns	rCaMg

rCaMg = CaO/MgO; rCaMg<sub>2</sub> = CaO / (CaO+MgO); CaMg = CaO+MgO

ns – coeficiente de correlação não significativo; ++: coeficiente de correlação positivo com significância de 99%; --: coeficiente de correlação negativo com significância de 99%; +: coeficiente de correlação positivo com significância de 95%; -: coeficiente de correlação negativo com significância de 95%.

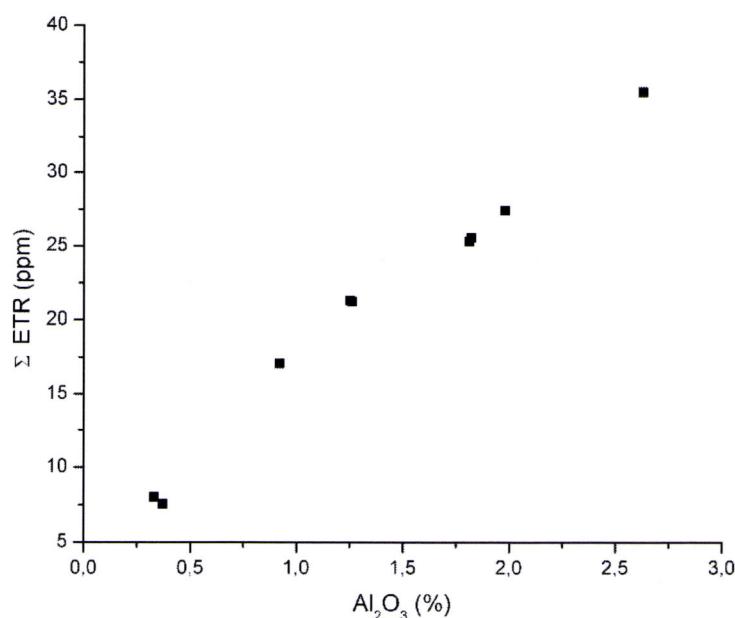


Figura 4.24 – Projecção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus Σ ETR para as litologias carbonatadas do Carixiano.

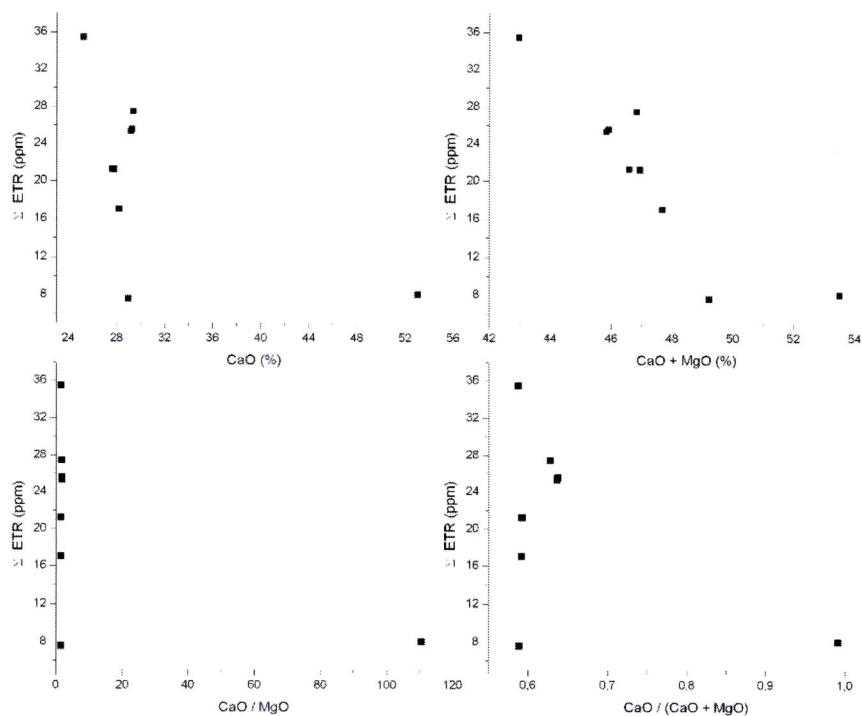


Figura 4.25 - Projeções da variação do conteúdo total em ETR com CaO, CaO+MgO, CaO/MgO e CaO/(CaO+MgO) para as litologias carbonatadas do Carixiano.

As relações descritas no parágrafo anterior significam que as maiores concentrações absolutas de ETR se encontram nas amostras com maiores quantidades de minerais de argila, sendo esta tendência particularmente acentuada para o conjunto de ETR leves. Dentro deste conjunto destaca-se o La cuja concentração co-varia positivamente com a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e com  $\Sigma$  ETR.

Tal enriquecimento em ETR leves é também evidente a partir da tendência para maiores razões  $\text{La}_N/\text{Lu}_N$  em amostras com maiores concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 4.26) e pelo elevado coeficiente de correlação entre as duas variáveis (Tabela 4.12).

O enriquecimento em ETR médias, expresso por  $\text{Gd}_{\text{Anom}}$  e  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$ , não apresenta uma relação tão clara com os elementos químicos que dominam a constituição das litologias estudadas. A anomalia de Gd não apresenta nenhuma correlação com qualquer das variáveis estudadas e a razão  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$  apresenta uma forte correlação negativa com a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuja expressão gráfica se encontra na Figura 4.28. Tal correlação significa que o enriquecimento em ETR médias é tanto maior quanto menor for a concentração de alumínio.

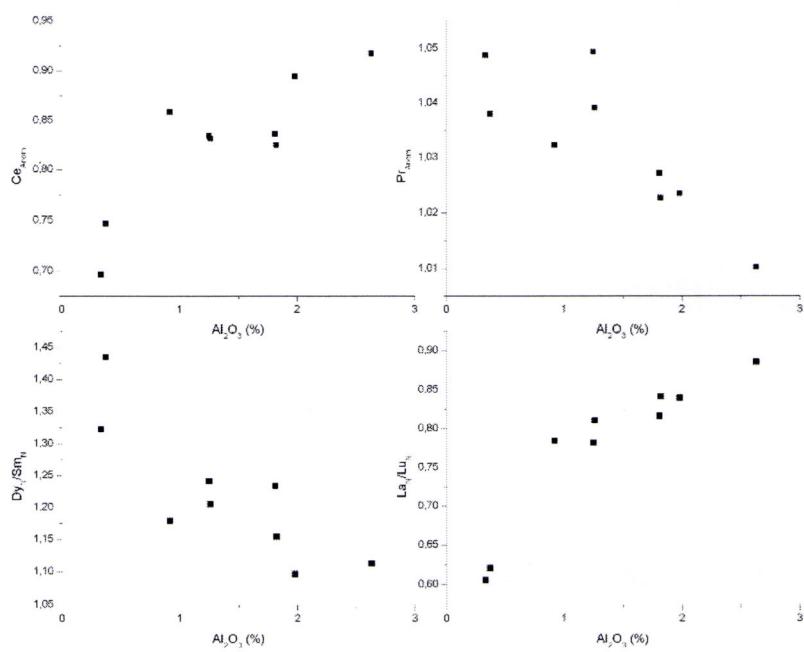


Figura 4.26 – Variação das anomalias de Ce e Pr e das razões  $\text{Dy}_{\text{N}}/\text{Sm}_{\text{N}}$  e  $\text{La}_{\text{N}}/\text{Lu}_{\text{N}}$  com a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para as litologias carbonatadas do Carixano.

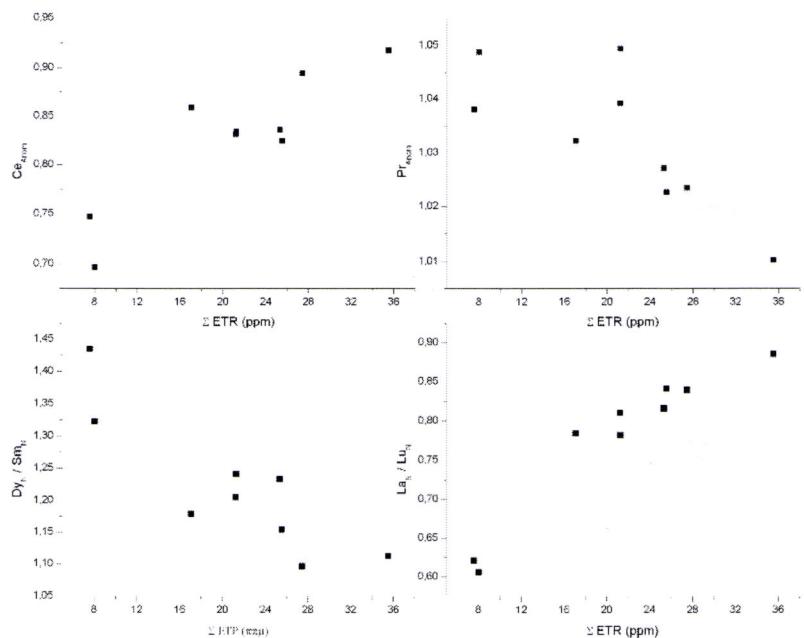


Figura 4.27 - Variação das anomalias de Ce e Pr e das razões  $\text{Dy}_{\text{N}}/\text{Sm}_{\text{N}}$  e  $\text{La}_{\text{N}}/\text{Lu}_{\text{N}}$  com o conteúdo total em ETR para as litologias carbonatadas do Carixano.

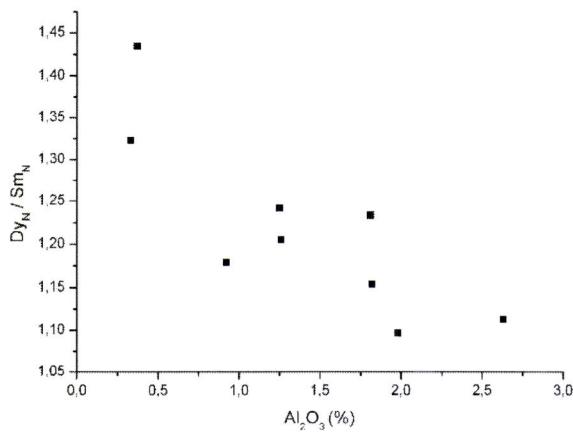


Figura 4.28 – Variação da razão  $\text{Dy}_N / \text{Sm}_N$  com a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para as litologias carbonatadas do Carixiano.

#### 4.1.4.2.2 Normalização relativamente à composição em ETR da amostra FB-5

Do conjunto de amostras analisadas, a amostra FB-5 destaca-se pela baixa concentração em MgO (0,48 % do peso). Trata-se de um calcário micrítico constituído apenas por calcite como é comprovado pelos dados de difracção de RX, pelo que poderemos dizer tratar-se de uma amostra representativa dos calcários originais, não alterados pela dolomitização.

Ressalvando a heterogeneidade primária que os calcários desta formação deveriam apresentar antes da dolomitização, o recurso à composição em ETR da amostra FB-5 para a normalização das composições nos mesmos elementos das outras amostras, dolomitizadas, fornece informação qualitativa do comportamento dos ETR durante a dolomitização, o que esteve na base da decisão de levar a cabo esta normalização.

Na Figura 4.29 encontra-se o padrão de ETR para as amostras estudadas após a normalização relativamente à amostra FB-5.

Os resultados desta normalização mostram que, relativamente às proporções entre os diferentes ETR, a dolomitização é marcada: i) por um empobrecimento em elementos da terras-raras pesadas; ii) por um enriquecimento em Ce, do qual resulta uma permanente anomalia em Ce para todas as amostras; iii) por um ligeiro enriquecimento em Eu que origina uma tendência para uma ligeira anomalia positiva em Eu e; iv) por um empobrecimento relativo de Gd que está na origem das marcadas anomalias negativas deste elemento.

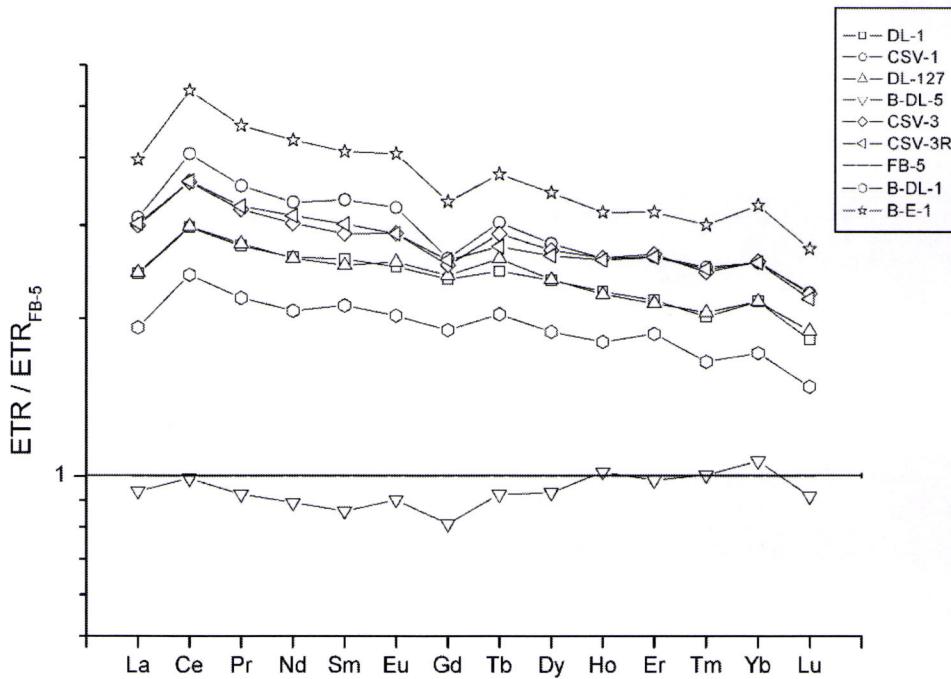


Figura 4.29 – Padrão dos elementos do grupo das terras-raras normalizados para a composição de FB-5, das amostras de dolomitos do Carixiano.

#### 4.1.4.3 Comparação com os padrões de elementos do grupo das Terras-raras das litologias do Malm

Na Tabela 4.13 encontra-se a síntese da análise exploratória de dados, já apresentada no sub-capítulo 4.1.4.2 à qual foi acrescentada a informação referente às amostras de dolomitos do Malm.

De realçar nos valores apresentados o facto de, para todos os ETR, as concentrações nas amostras do Malm serem sistematicamente superiores às concentrações das amostras do Carixiano.

Na Figura 4.30 encontram-se os padrões de ETR, normalizados relativamente ao PAAS para as amostras do Carixiano e para as amostras do Malm. A análise do diagrama revela a existência de diferenças significativas entre os dois conjuntos de amostras revelando que para além da maior abundância relativa de ETR nas amostras do Malm, estas apresentam uma anomalia negativa de Ce mais marcada do que as amostras do Carixiano, e um enriquecimento em ETR intermédios mais claro. Quanto aos parâmetros que se podem calcular para as amostras do Malm, eles encontram-se

descriminados na Tabela 4.14 conjuntamente com as estatísticas básicas referentes aos mesmos parâmetros para as amostras do Carixiano.

Tabela 4.13 – Síntese da análise exploratória dos dados referentes aos elementos do grupo das terras-raras para as amostras do Carixiano e composição das amostras do Malm (em ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	
	LIAS								
Min.	1,80	2,63	0,33	1,30	0,25	0,064	0,29	0,05	
Máx.	7,60	14,21	1,63	6,30	1,21	0,288	1,17	0,19	
Méd.	4,651	7,963	0,953	3,725	0,735	0,1739	0,765	0,124	
DesP.	1,9189	3,7304	0,4186	1,6038	0,3094	0,07230	0,2840	0,0481	
	MALM								
ME-DL-3	11,96	5,92	1,52	6,26	1,06	0,277	1,39		
ME-DL-1	15,35	10,64	2,39	9,63	1,77	0,434	2,04		
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ ETR		
	LIAS								
Min.	0,31	0,07	0,21	0,035	0,20	0,033	7,57		
Máx.	1,13	0,23	0,67	0,106	0,67	0,097	35,50		
Méd.	0,734	0,154	0,450	0,07151	0,431	0,0656	20,996		
DesP.	0,2732	0,0532	0,1582	0,024454	0,1517	0,02150	9,0496		
	MALM								
ME-DL-3	1,13	0,25	0,68	0,095	0,52	0,069	31,32		
ME-DL-1	1,52	0,31	0,88	0,117	0,64	0,082	46,08		

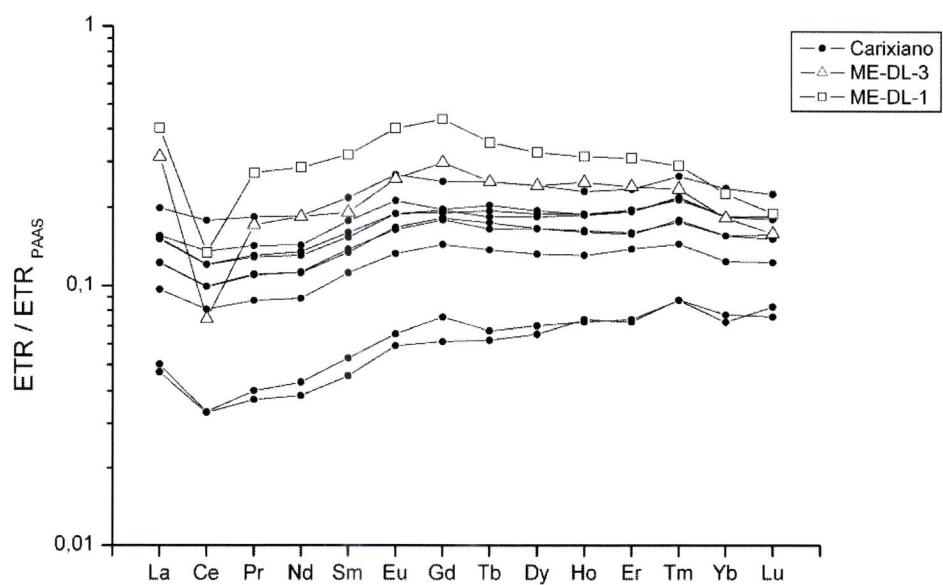


Figura 4.30 – Padrões de ETR normalizados relativamente ao PAAS para as amostras de rochas carbonatadas do Carixiano e do Malm.

Tabela 4.14 – Síntese das estatísticas descritivas dos parâmetros calculados para os elementos do grupo das terras-raras das amostras do Carixiano e parâmetros para as amostras do Malm (observações normalizadas relativamente a PAAS)..

	$Ce_{Anom}$	$Eu_{Anom}$	$La_N/Nd_N$	$Pr_{Anom}$	$Gd_{Anom}$	$Dy_N/Sm_N$	$La/Th$	$La_N/Lu_N$	$\Sigma ETR$
Min.	0,74	1,10	1,07	1,01	1,00	1,10	0,09	0,61	7,57
Máx.	0,93	1,17	1,23	1,05	1,31	1,43	0,16	0,89	35,50
Méd.	0,8511	1,136	1,1219	1,032	1,1911	1,2200	0,1064	0,776	20,9956
DesP.	0,0590	0,0189	0,0516	0,0129	0,1042	0,1063	0,0230	0,098	9,0497
ME-DL-3	0,31	1,22	1,70	1,33	1,26	1,26	0,49	1,97	31,32
ME-DL-1	0,40	1,21	1,42	1,30	1,48	1,02	0,39	2,11	46,08

Tal como para as amostras do Carixiano, os baixos valores da razão La/Th excluem a hipótese de o conteúdo em ETR das amostras estudadas ser herdado, não tendo proveniência na erosão das áreas emersas.

Estes padrões apresentam um enriquecimento em ETR leves relativamente às ETR pesadas, como é confirmado pela razão  $La_N/Lu_N$  que apresenta valores superiores a 1. Visíveis na projecção dos padrões de ETR (Figura 4.30), as anomalias negativas de Ce são mais marcadas, por comparação com as amostras do Carixiano, o que se exprime numericamente pelos baixos valores de  $Ce_{Anom}$ . Com os valores de  $Pr_{Anom}$  apresentados por estas amostras, superiores a 1, as anomalias de Ce podem ser consideradas como reais, não correspondendo a anomalias positivas de La. Ainda de realçar que tanto os valores de  $Gd_{Anom}$  como de  $Dy_N/Sm_N$  são consistentes com o enriquecimento em ETR intermédias observado na Figura 4.30.

Devido ao reduzido número de amostras das litologias dolomitizadas do Malm, o cálculo de coeficientes de correlação entre os parâmetros acima discriminados com outros elementos químicos é desprovido de sentido. Pela mesma razão o recurso a diagramas como os utilizados para ilustrar as relações de co-variação existentes nas amostras do Carixiano é inconsequente.

## 4.2 CHERTES

Neste trabalho, sob a designação *cherthes* incluem-se todas as amostras que em observação mesoscópica apresentam a textura típica dos sedimentos siliciosos, aos quais é comumente atribuída tal designação. Como já foi descrito no Capítulo 2, todas as evidências texturais são consistentes com uma origem do cherte por substituição de litologias carbonatadas. Por vezes, observa-se tanto no afloramento como em lâmina delgada que a substituição não é completa, havendo um

desenvolvimento considerável da silicificação, que confere à rocha as características texturais do cherte, mas que é insuficiente para destruir completamente os carbonatos constituintes da litologia precursora. Apesar de não corresponderem a um cherte *sensus stricto* optou-se por manter a designação de cherte para estas rochas por corresponderem a estádios incompletos do processo de chertificação.

#### **4.2.1 ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS MENORES**

##### **4.2.1.1 Caracterização das litologias carixianas**

Na Tabela 4.15 são apresentadas as constituições químicas em elementos maiores das amostras de cherte recolhidas, nos três locais onde o Carixiano aflora, na zona de Sagres.

Tabela 4.15 – Composição em elementos maiores dos chertes do Carixiano (todos os valores em percentagem de peso).

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
CSV-6	32,14	0,62	0,27	0,004	2,83	33,92	0,15	0,13	0,038
SLX	88,74	0,65	0,20	0,002	2,32	3,53	0,08	0,16	0,028
FB-3	90,96	0,80	0,14	0,002	1,30	2,12	0,11	0,15	0,048
	$\text{P}_2\text{O}_5$	LOI	$\text{CO}_2$	Cl	F	$\text{H}_2\text{O}^-$	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{SO}_4$	Total
CSV-6	0,13	29,52	29,00	0,15	0,04	0,14	0,45	0,06	99,74
SLX	0,10	6,34	5,45	0,01	0,02	0,33	0,69	a.l.d	100,15
FB-3	0,08	3,72	3,25	0,02	0,02	a.l.d	0,70	a.l.d	99,43

A composição química dos sedimentos siliciosos é dominada pela percentagem de sílica presente nas amostras. Exceptuando a amostra CSV-6, que corresponde a uma amostra na qual o processo de chertificação não se completou, a sílica é responsável por mais de 89% do peso total da amostra. De todos os outros elementos analisados, apenas MgO, CaO e CO<sub>2</sub> apresentam percentagens de peso relevantes ocorrendo os outros elementos em concentrações baixas, não tendo um contributo de realce para o quimismo das amostras.

No caso da amostra CSV-6, a fracção carbonatada ainda tem uma expressão muito importante, o que justifica a relativamente baixa concentração de SiO<sub>2</sub> (34,14 % do peso) e as elevadas concentrações de CaO (33,92 % do peso) e de CO<sub>2</sub> (29,00 % do peso), o que mostra que a litologia substituída tinha uma natureza calcítica e não dolomítica.

Num sistema tão intensamente dominado pela quantidade de sílica não se encontram correlações significativas entre os diferentes constituintes maiores das

amostras (Tabela 4.16). As exceções previsíveis a esta tendência de ausência de correlação são as correlações entre as quantidades de sílica presente nas amostras e os constituintes das fases carbonatadas: CaO e CO<sub>2</sub>.

Tabela 4.16 – Quadro síntese dos coeficientes de correlação de Pearson para a composição de elementos maiores e menores dos chertes do Carixiano.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	H <sub>2</sub> O-	H <sub>2</sub> O+	CO <sub>2</sub>	F	Cl
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ns	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ns	ns	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
MgO	ns	ns	ns	MgO											
CaO	--	ns	ns	ns	CaO										
Na <sub>2</sub> O	ns	ns	ns	ns	ns	Na <sub>2</sub> O									
K <sub>2</sub> O	ns	ns	ns	ns	ns	ns	K <sub>2</sub> O								
TiO <sub>2</sub>	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	TiO <sub>2</sub>							
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ns	ns	ns	+	ns	ns	ns	ns	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
LOI	--	ns	ns	ns	++	ns	ns	ns	ns	LOI					
H <sub>2</sub> O-	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	H <sub>2</sub> O-				
H <sub>2</sub> O+	ns	ns	ns	ns	ns	ns	+	ns	-	ns	ns	H <sub>2</sub> O+			
CO <sub>2</sub>	--	ns	ns	ns	ns	++	ns	ns	ns	++	ns	ns	ns	-	+
F	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-	ns
Cl	ns	ns	ns	ns	ns	++	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

#### 4.2.1.2 Comparação com a composição em elementos maiores e menores do cherte do Malm

Na Tabela 4.17 encontra-se, para além da composição dos chertes do Carixiano a composição da amostra de cherte do Malm, também analisada. As principais diferenças que ressaltam da análise da tabela são: i) a percentagem de peso de SiO<sub>2</sub> da amostra do Malm é maior do que as das amostras do Carixiano; ii) as concentrações de CaO, MgO e CO<sub>2</sub> são uma ordem de grandeza inferiores na amostra do Malm, o que poderá indicar a ausência total de minerais carbonatados nesta amostra. As baixas concentrações de todos os outros elementos são características comuns entre as amostras do Carixiano e a amostra do Malm.

#### 4.2.2 ELEMENTOS EM TRAÇO

Tal como foi feito para as litologias carbonatadas, este sub-capítulo não inclui os elementos do grupo das terras-raras, que serão tratados num sub-capítulo à parte. A análise das concentrações em elementos menores e em traço encontradas nas amostras de cherte do Carixiano (Anexo IV-II) mostra que estas litologias são relativamente pobres em elementos menores, cujas concentrações são frequentemente abaixo do limite de detecção.

Dos elementos menores analisados para os chertes do Carixiano, apenas o Rb, Cs Sr, Ba, Y Zr, Hf, V, Nb, Ta, Th e U têm concentrações acima do limite de detecção em todas as amostras.

Tabela 4.17 – Composição em elementos maiores dos chertes estudados do Carixiano e do Malm (todos os valores em % de peso)

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	
LIAS										
CSV-6	32,14	0,62	0,27	0,004	2,83	33,92	0,15	0,13	0,038	
SLX	88,74	0,65	0,20	0,002	2,32	3,53	0,08	0,16	0,028	
FB-3	90,96	0,80	0,14	0,002	1,30	2,12	0,11	0,15	0,048	
MALM										
ME-SLX-1	95,01	0,41	0,13	a.l.d.	0,43	0,58	0,32	0,18	0,018	
	$\text{P}_2\text{O}_5$	LOI	$\text{CO}_2$	Cl	F	$\text{H}_2\text{O}^-$	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{SO}_4$	Total	
LIAS										
CSV-6	0,13	29,52	29,00	0,15	0,04	0,14	0,45	0,06	99,74	
SLX	0,10	6,34	5,45	0,01	0,02	0,33	0,69	a.l.d	100,15	
FB-3	0,08	3,72	3,25	0,02	0,02	a.l.d	0,70	a.l.d	99,43	
MALM										
ME-SLX-1	0,04	2,69	0,80	0,44	0,01	0,22	1,00	0,18	99,81	

#### 4.2.2.1 Caracterização das litologias carixianas

Uma síntese dos dados referentes às concentrações em elementos menores e em traço, para as amostras de cherte do Carixiano, encontra-se representada na Tabela 4.18.

Do conjunto de elementos menores e em traço representados na tabela, apenas o Sr se destaca, apresentando concentrações entre os 15 e os 142 ppm tendo, os outros elementos, concentrações mais baixas.

Devido ao reduzido número de amostras, não há vantagem em calcular a matriz de correlação de Pearson entre os diferentes elementos menores e em traço e os elementos maiores, como foi feito para as litologias carbonatadas. De facto, o número de amostras irá dar origem a uma matriz em que a maior parte dos valores de coeficiente de correlação calculados não sejam significativos. No entanto, tal não significa que não existam correlações entre os elementos.

Para procurar indícios de algumas relações de co-variação entre os elementos constituintes dos chertes recorrer-se-á aos diagramas elementares. O problema da pequena representatividade da amostragem não é ultrapassado com a utilização dos diagramas que, apesar de tudo, fornecerão indicações qualitativas das eventuais relações entre as variáveis.

Tabela 4.18 – Síntese das concentrações dos elementos menores e em traço das amostras de cherte do Carixiano (todos os valores em ppm).

	Rb	Cs	Sr	Ba	Y	Zr
CSV-6	5	0,2	115	13	2,7	24
SLX	4	0,2	142	10	1,7	19
FB-3	5	0,2	15	18	1,9	19
	Hf	V	Nb	Ta	Th	U
CSV-6	0,5	10	0,77	0,06	0,62	2,08
SLX	0,3	9	0,51	0,04	0,46	0,84
FB-3	0,4	11	0,63	0,05	0,51	1,14

Já foi referido atrás que o quimismo destas amostras é dominado pela concentração de sílica. Como estas rochas resultam da substituição de litologias precursoras de natureza carbonatada, é de esperar que as concentrações de sílica e de CaO + MgO apresentem uma co-variação negativa, como é confirmado pelo diagrama elementar da Figura 4.31. Este diagrama mostra que a componente siliciosa e a componente carbonatada competem na definição do quimismo das amostras.

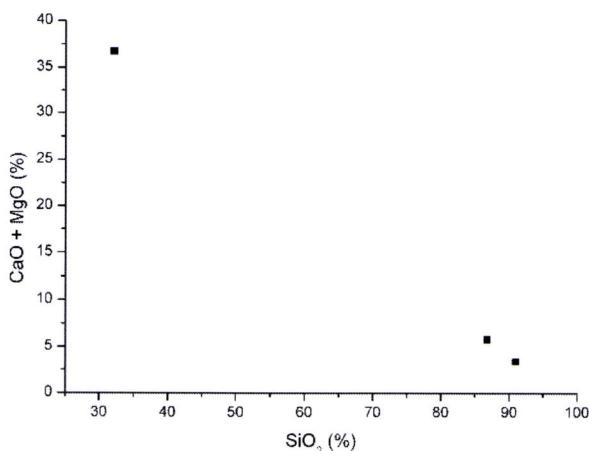


Figura 4.31 – Projecção dos valores de SiO<sub>2</sub> versus CaO + MgO para as amostras de cherte do Carixiano.

Nas Figuras 4.32 A e B encontram-se projectadas as concentrações de Cl e F contra as concentrações de SiO<sub>2</sub> (A) e CaO + MgO (B) das amostras estudadas.

As duas variáveis projectadas (Cl e F) apresentam co-variações de sinal contrário com SiO<sub>2</sub> (negativas) e com CaO + MgO (positivas), sugerindo que a sua presença estará relacionada com as relíquias de carbonatos ainda presentes nos chertes.

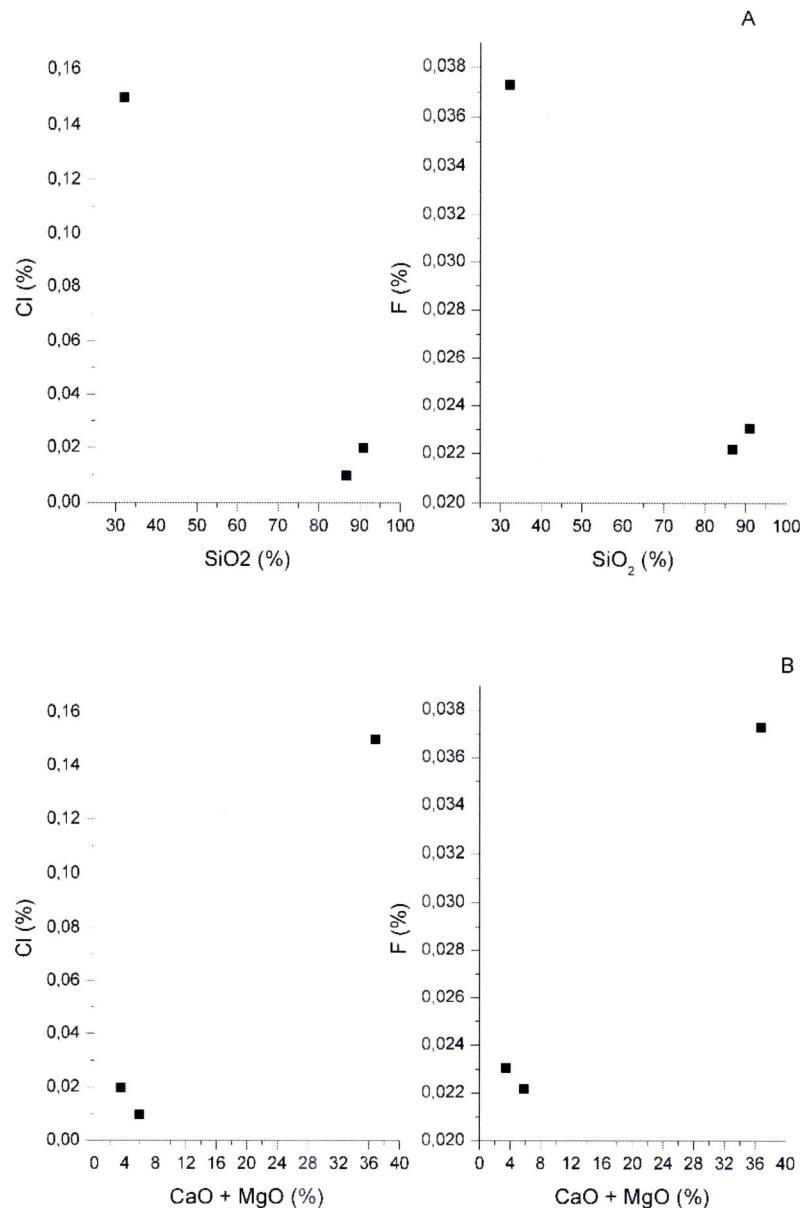


Figura 4.32 – Projecções das concentrações de Cl e F versus a concentração de SiO<sub>2</sub> (A) e a concentração de CaO + MgO (B) para as amostras de cherte do Carixiano.

Nas Figuras 4.33 e 4.34 encontram-se as projecções de Y, Zr, U, Nb, Hf e Th contra CaO + MgO para as amostras em estudo.

Destes diagramas elementares é de referir a tendência que estes elementos apresentam para aumentar a sua concentração com o aumento da quantidade CaO + MgO especialmente o Y, Zr e U, que apresentam uma menor dispersão.

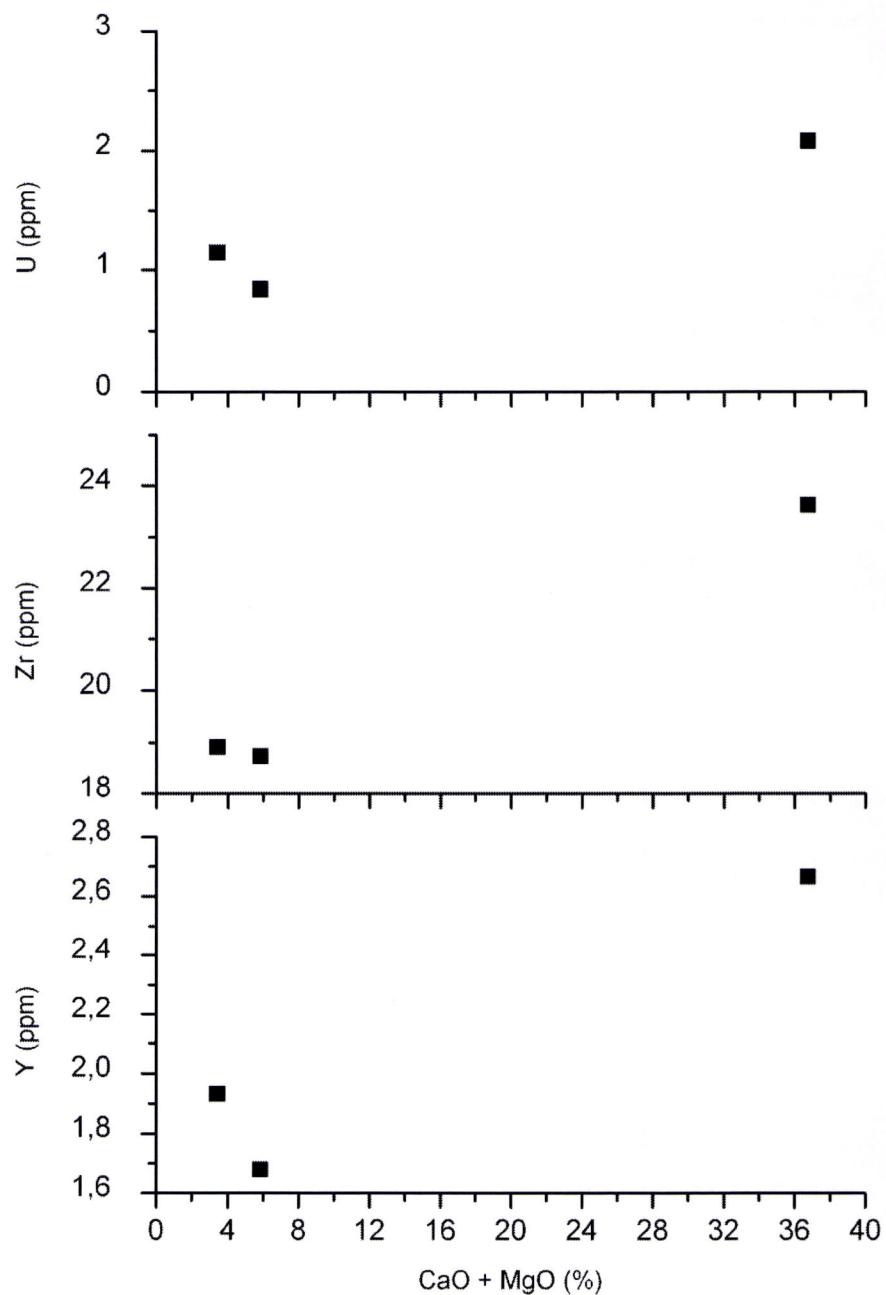


Figura 4.33 – Projecção das concentrações de Y, Zr e U versus CaO + MgO para as amostras de cherte do Carixiano.

Por outro lado a projecção das concentrações destes mesmos elementos contra a concentração de SiO<sub>2</sub>, nas amostras (Figuras 4.35 e 4.36) mostra uma tendência de co-variação negativa.

Estes conjuntos de co-variação sugerem que estes elementos traço (Y, Zr, U, Nb, Hf e Th) deverão estar provavelmente associados à fracção carbonatada presente nas amostras de cherte.

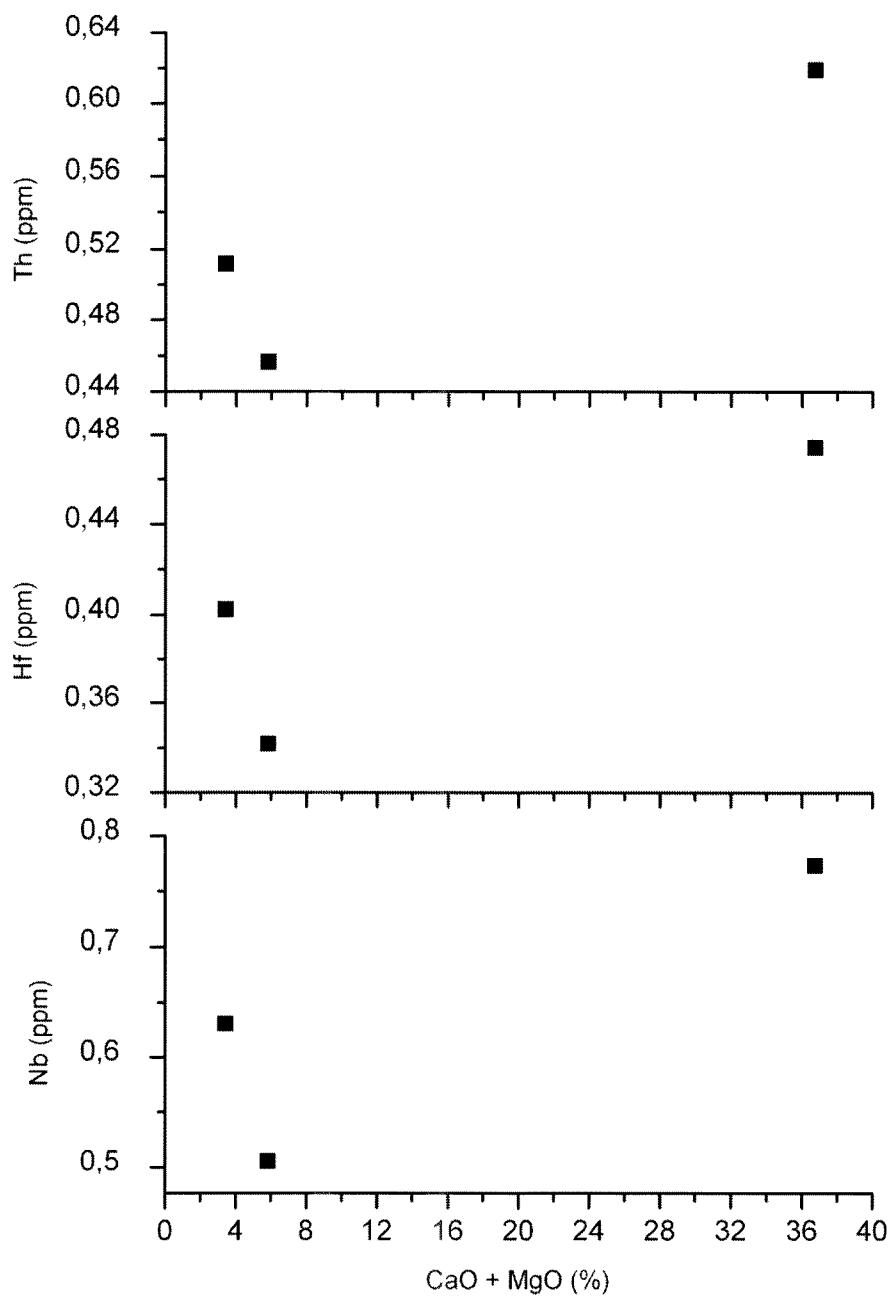


Figura 4.34 – Projecção das concentrações de Nb, Hf e Th versus CaO + MgO para as amostras de cherte do Carixano.

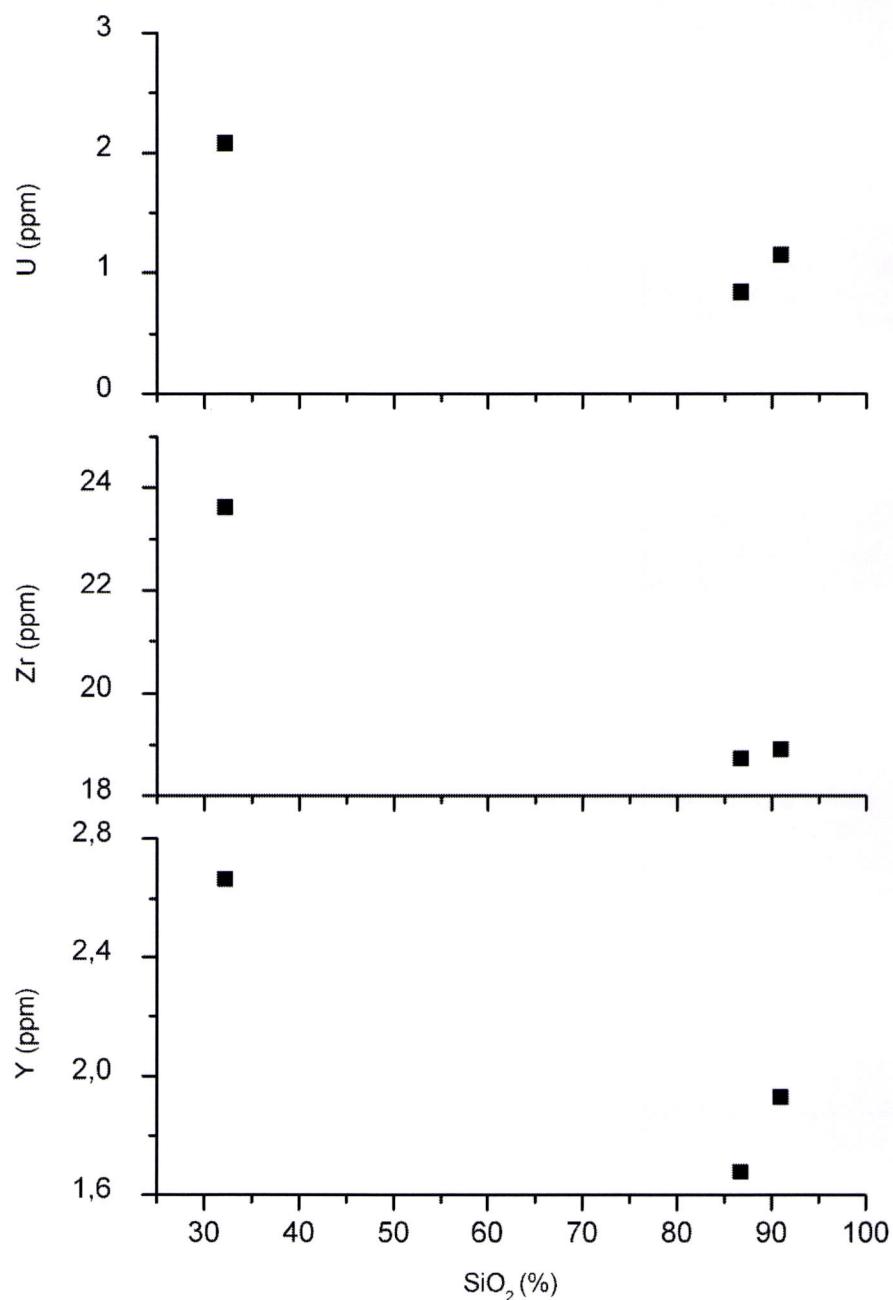


Figura 4.35 – Projecção das concentrações de Y, Zr e U versus  $\text{SiO}_2$  para as amostras de cherte do Carixiano.

Quanto aos outros elementos menores e em traço não referenciados nos diagramas anteriores, não foi detectada qualquer tendência de co-variação com qualquer dos elementos maiores ou com os outros elementos menores e em traço.

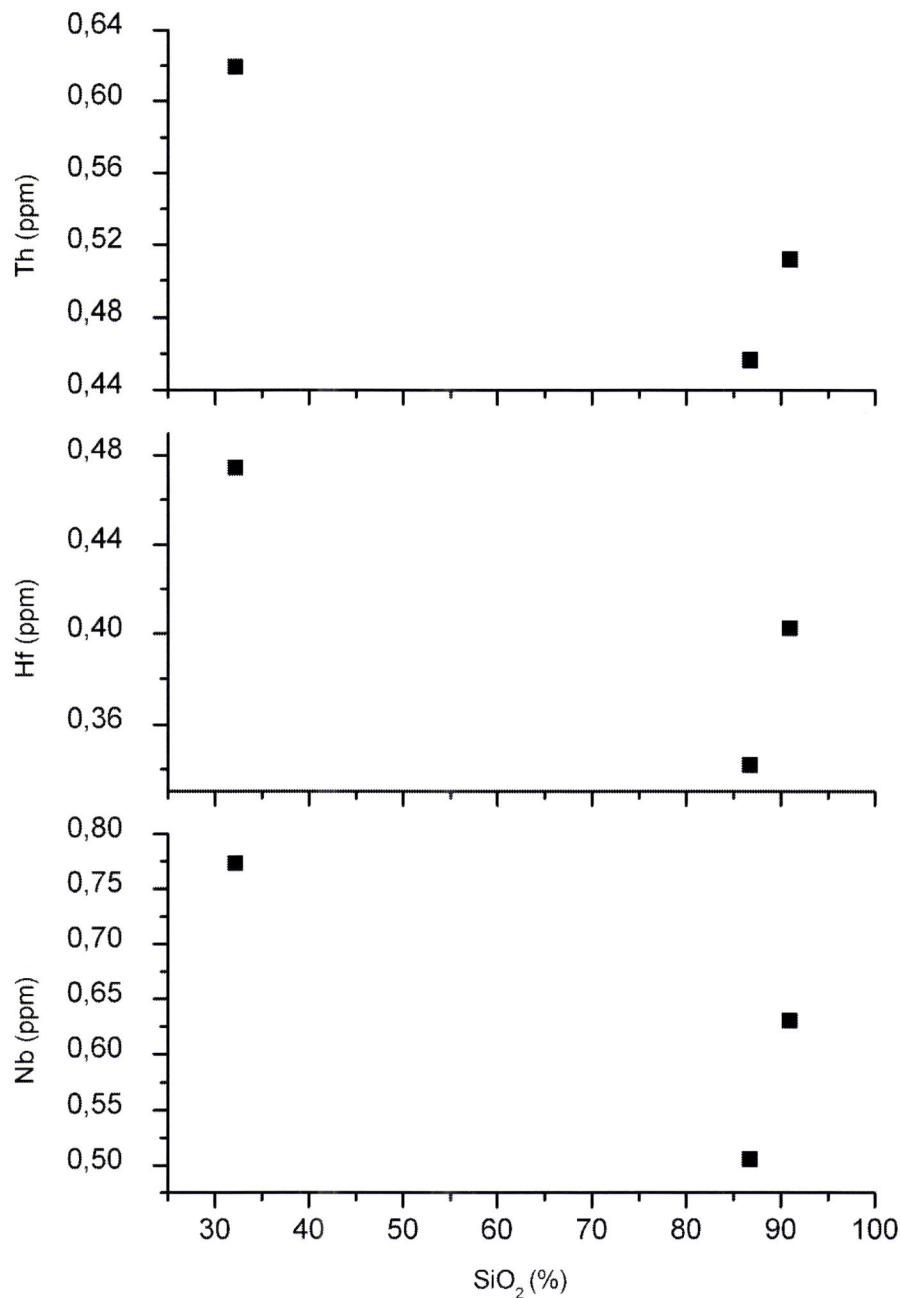


Figura 4.36 – Projecção das concentrações de Nb, Hf e Th versus  $\text{SiO}_2$  para as amostras de cherte do Carixiano.

#### 4.2.2.2 Comparação com a composição em elementos em traço do Malm

Na Tabela 4.19 encontra-se representada uma síntese das concentrações dos elementos menores e em traço das amostras de cherte do Carixiano, já atrás apresentadas, e da amostra de cherte recolhida no Malm. A análise da tabela mostra que as concentrações dos elementos em traço na amostra do Malm apresentam uma

tendência semelhante à das amostras do Carixiano, com o Sr como elemento com maior concentração e com os restantes elementos apresentando concentrações das mesmas ordens de grandeza.

Tabela 4.19 – Síntese das concentrações dos elementos menores e em traço das amostras de cherte do Carixiano e do Malm (todos os valores em ppm).

	Rb	Cs	Sr	Ba	Y	Zr	LIAS
CSV-6	5	0,2	115	13	2,7	24	
SLX	4	0,2	142	10	1,7	19	
FB-3	5	0,2	15	18	1,9	19	
							MALM
ME-SLX-3	3	0,1	68	7	2,3	10	
	Hf	V	Nb	Ta	Th	U	LIAS
CSV-6	0,5	10	0,77	0,06	0,62	2,08	
SLX	0,3	9	0,51	0,04	0,46	0,84	
FB-3	0,4	11	0,63	0,05	0,51	1,14	
							MALM
ME-SLX-3	0,2	7	a.l.d.	0,02	0,34	0,79	

As exceções a esta tendência são o Nb que apresenta valores abaixo do limite de detecção e o Ba com valores inferiores a metade dos valores das amostras do Carixiano.

Aos dados analíticos da amostra do Malm foi aplicada a mesma abordagem gráfica para verificar se esta se desviava dos padrões de co-variação sugeridos para as amostras do Carixiano. Os resultados obtidos revelam que a amostra não se aproxima dos padrões referidos o que levou a optar-se por não incluir os gráficos neste texto.

#### 4.2.3 – Terras-raras

##### 4.2.3.1 – Caracterização dos chertes do Carixiano

As amostras de chertes do Carixiano apresentam valores de concentrações dos ETR sistematicamente acima dos limites de detecção (Anexo IV-II e Anexo IV-I), apresentando totais de ETR de 7,48 ppm, 9,77 ppm e 11,08 ppm. Estes totais mostram que, apesar de todas as amostras terem quantidades detectáveis de todos os ETR, estes encontram-se em concentrações baixas nos chertes.

A normalização das concentrações em ETR nos chertes foi realizada recorrendo ao material de referência PAAS, tal como para as litologias carbonatadas.

As razões desta escolha já foram apontadas no sub-capítulo 4.1.4.1 o que torna desnecessária a repetição dos argumentos.

Na Figura 4.37 encontram-se representados os padrões de ETR obtidos pela projecção dos valores das concentrações após a normalização relativamente ao PAAS e na Tabela 4.20 encontram-se os valores de anomalias e outros parâmetros calculados para o mesmo conjunto de amostras.

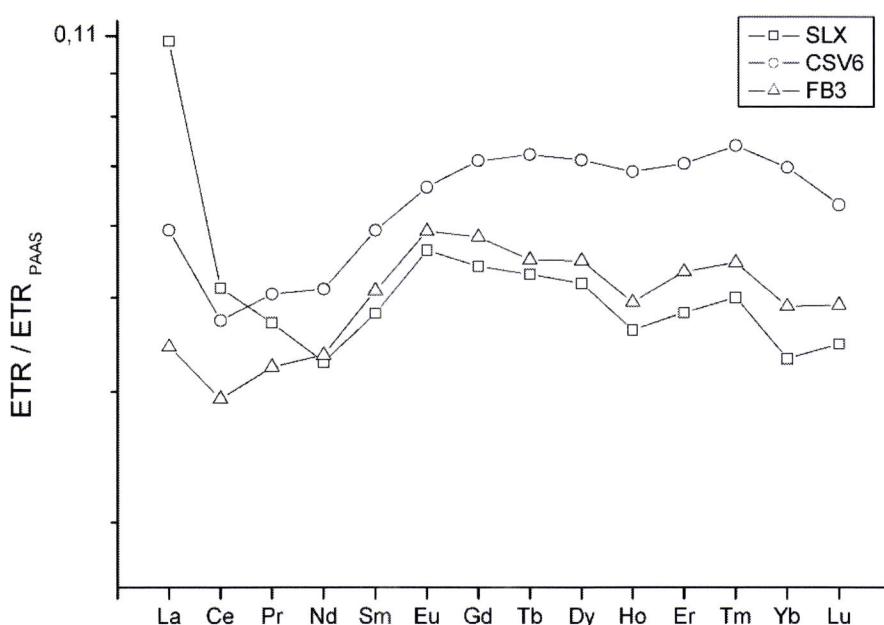


Figura 4.37 – Padrões da composição em elementos do grupo das terras-raras das amostras de cherte do Carixiano, normalizadas relativamente ao PAAS.

As características comuns aos três padrões de ETR (Figura 4.37) são a ocorrência de anomalias negativas de Ce e positivas de Eu, bem como uma tendência para o enriquecimento em ETR intermédios como é indicado pela forma de campânula apresentada pelos padrões para os elementos mais pesados do que o Nd.

Tabela 4.20 – Valores dos parâmetros calculados para os elementos do grupo das terras-raras das amostras de cherte do Carixiano (observações normalizadas relativamente a PAAS).

	Ce <sub>Anom</sub>	Eu <sub>Anom</sub>	La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub>	Pr <sub>Anom</sub>	Gd <sub>Anom</sub>	Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	La/Th	La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	$\Sigma$ ETR
CSV-6	0,8299	1,0494	1,2021	1,0323	1,1889	1,2406	3,7190	0,9253	9,77
SLX	0,6564	1,1667	2,7028	0,9992	0,71585	1,0977	9,0578	2,5593	11,08
FB-3	0,8812	1,1652	1,0259	1,0277	1,3158	1,0973	3,1332	0,8791	7,48

O cálculo dos valores de anomalias de Eu e Ce (Tabela 4.20) confirmam a inspecção visual do diagrama, revelando, no entanto o pouco acentuado que as anomalias de Eu são (valores de  $\text{Eu}_{\text{Anom}}$  entre 1,05 e 1,17). Quanto ao carácter real das anomalias de Ce, os valores de  $\text{Pr}_{\text{Anom}}$  são muito próximos de 1 o que, tal como aconteceu nos carbonatos não esclarece se as anomalias de Ce são reais ou induzidas pela existência de uma anomalia de La. A projecção no diagrama de Bau & Dulski (1996), apresentada na Figura 4.38, revela que as duas amostras cujos valores das anomalias de Ce e Pr estão incluídos no campo de aplicação do diagrama (CSV-6 e FB-3), apresentam falsas anomalias negativas de Ce, podendo concluir-se que têm anomalias positivas de La.

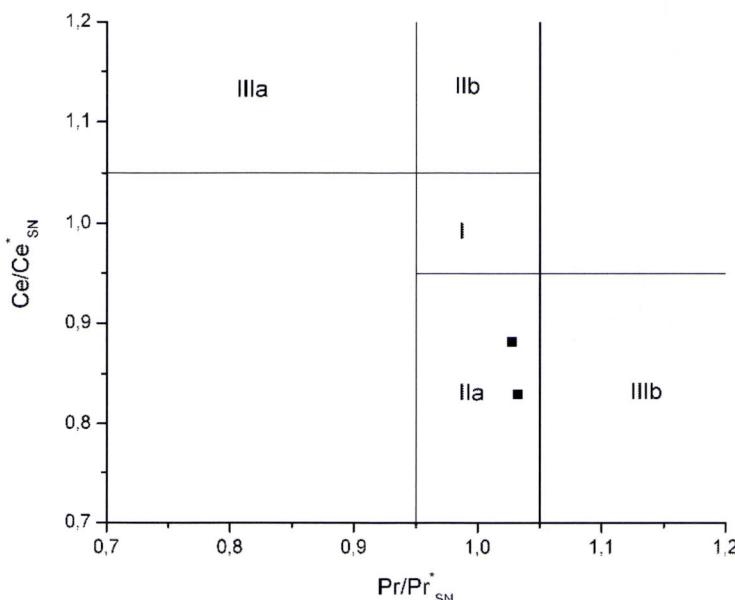


Figura 4.38 – Projecção das anomalias de Ce e Pr das amostras de cherte do Carixiano no diagrama de Bau & Dulski (1996) Campo I – sem anomalias de Ce ou de La; Campo IIa – anomalia positiva de La e sem anomalia de Ce; Campo IIb – anomalia negativa de La e sem anomalia de Ce; Campo IIIa – anomalia positiva de Ce; Campo IIIb – anomalia negativa de Ce.

A razão  $\text{La}_N/\text{Lu}_N$  não apresenta um comportamento consistente sendo superior a 1 para uma das amostras e inferior a 1 para as outras duas. De realçar que a amostra com razão superior a 1 (SLX) é a mesma amostra que cai fora do diagrama de Bau e Dulski (1996) devendo significar que corresponde a uma amostra com um enriquecimento muito forte em La.

Em relação ao enriquecimento em ETR intermédias, os valores de  $\text{Gd}_{\text{Anom}}$  e de  $\text{Dy}_N/\text{Sm}_N$  confirmam a existência de um leve enriquecimento nestes elementos. Os valores de  $\text{Gd}_{\text{Anom}}$  são claramente superiores a 1, excepto para a amostra SLX, o que

se deverá à anomalia de La desta amostra tem, e os valores da razão  $Dy_N/Sm_N$ , menos sensíveis à presença de anomalias de La também se aproximam de 1, confirmando a existência de tal enriquecimento.

Quanto à proveniência dos ETR, a razão La/Th claramente acima do valor de referência de 2,8 mostra que a proveniência destes elementos não está relacionada com precipitação a partir da água do mar (McLennan, 1989).

Tal como para os elementos em traço, foi feita uma inspecção gráfica às possíveis co-variações entre os parâmetros calculados a partir da composição em ETR das amostras e os outros componentes químicos de cada amostra. As principais indicações dadas por esta análise encontram-se sintetizadas na Tabela 4.21 onde os sinais (+) indicam uma co-variação positiva e os sinais (-) indicam uma co-variação negativa.

Tabela 4.21 – Síntese da análise gráfica das tendências de co-variação entre os parâmetros calculados a partir da constituição em ETR dos chertes do Carixiano e os elementos maiores e menores.

$Ce_{Anom}$	$Eu_{Anom}$	$Pr_{Anom}$	$Gd_{Anom}$	$La/Th$	$La_N/Lu_N$	$Dy_N/Sm_N$	$La_N/Nd_N$	$\Sigma$ ETR
Rb (+)	SiO <sub>2</sub> (+)	Rb (+)	Rb (+)	Rb (-)	Rb (-)	CaO + MgO (+) F (+)	Rb (-)	Rb (-)
	CaO+MgO (-)					Cl (+)		
	CO <sub>2</sub> (-)					CO <sub>2</sub> (+)		
	F (-)							
	Cl (-)							
	U (-)							
	Th (-)							
	Zr (-)							
	Y (-)							

De realçar a ausência de co-variação entre a concentração de SiO<sub>2</sub>, CaO e MgO e a maioria dos parâmetros calculados, por um lado, e a aparente importância da concentração de Rb no comportamento dos ETR como se pode inferir a partir da quantidade de co-variações existentes.

#### 4.2.3.2 – Comparação com a composição em elementos do grupo das terras-raras do Malm

Na Figura 4.39 está representado o padrão de ETR, normalizados relativamente ao PAAS, da amostra de cherte do Malm. Para comparação estão representados, igualmente, os padrões das amostras do Carixiano.

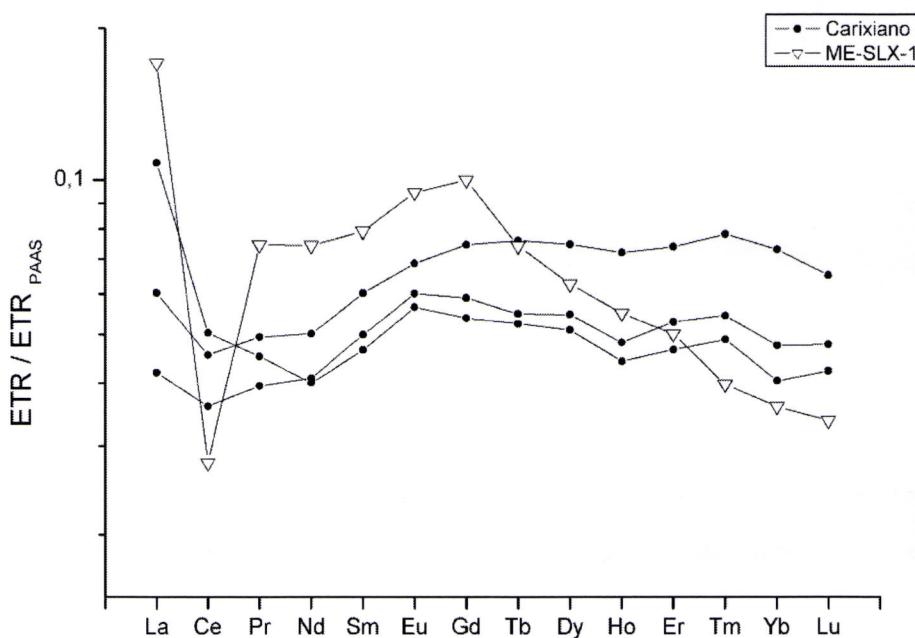


Figura 4.39 - Padrões da composição em elementos do grupo das terras-raras da amostra de cherte do Malm, normalizada relativamente ao PAAS. Para facilidade de comparação apresentam-se os padrões das amostras do Carixiano.

As características mais evidentes do padrão de ETR da amostra do Malm são o empobrecimento em ETR pesados e a forte anomalia negativa de Ce. A consubstanciar estas observações encontram-se na Tabela 4.22 os valores dos parâmetros calculados para esta amostra, bem como os parâmetros das amostras do Carixiano para comparação.

Tal como é visível no gráfico da Figura 4.39 a anomalia negativa de Ce é muito marcada ( $Ce_{Anom} = 0,2264$ ) e corresponde a uma anomalia real de Ce devido ao valor francamente superior a 1 da anomalia de Pr ( $Pr_{Anom} = 1,4620$ ). Também o empobrecimento em ETR pesadas tem expressão numérica no valor da razão  $La_N/Lu_N$  (5,0703).

São, ainda, dignos de registo o elevado valor da razão  $La/Th$  (19,0430) que corresponde a um valor duas a cinco vezes superior aos dos apresentados pelas amostras do Carixiano e a existência de uma pequena anomalia positiva de Eu. Quanto ao conteúdo total em ETR não existem diferenças significativas entre as amostras analisadas.

Tabela 4.22– Valores dos parâmetros calculados para os elementos do grupo das terras-raras das amostras de cherte do Carixiano e parâmetros para as amostras do Malm (observações normalizadas relativamente a PAAS).

	Ce <sub>Anom</sub>	Eu <sub>Anom</sub>	La <sub>N</sub> /Nd <sub>N</sub>	Pr <sub>Anom</sub>	Gd <sub>Anom</sub>	Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	La/Th	La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	$\Sigma$ ETR
CSV-6	0,8299	1,0494	1,2021	1,0323	1,1889	1,2406	3,7190	0,9253	9,77
SLX	0,6564	1,1667	2,7028	0,9992	0,71585	1,0977	9,0578	2,5593	11,08
FB-3	0,8812	1,1652	1,0259	1,0277	1,3158	1,0973	3,1332	0,8791	7,48
ME-SLX-1	0,2264	1,1276	2,2901	1,4620	0,9817	0,7924	19,0430	5,0703	13,58

#### 4.3 PREENCHIMENTOS QUARTZOSOS

Como já foi referido em capítulos anteriores, para além das rochas carbonatadas e dos chertes, os afloramentos do Carixiano são cortados por falhas com preenchimentos quartzosos (PQ) associados. Para além destas falhas também ocorrem vénulas milimétricas de preenchimento quartzoso. A composição mineralógica dos preenchimentos das falhas e das vénulas é dominada pelas fases de sílica: o quartzo é a fase ubíqua mas surge com alguma frequência calcedónia. Para além das fases de sílica também se encontra calcite, de importância subordinada, nestes preenchimentos.

Durante este trabalho foram recolhidas e analisadas seis amostras de preenchimentos quartzosos, uma proveniente das vénulas (B-VEN) e as outras cinco provenientes de preenchimentos de planos de falha.

##### 4.3.1 Elementos maiores e elementos menores

Os resultados da análise exploratória dos dados relativos aos PQ de falhas e vénulas encontram-se sintetizados na Tabela 4.23, e os resultados detalhados das análises geoquímicas no Anexo IV-II.

As composições químicas destas litologias são dominadas pela concentração de SiO<sub>2</sub> que, variando entre 84 e 98 % do peso das amostras, constitui o único óxido com concentrações relevantes em todas as análises.

Para além da sílica, apenas CaO e MgO apresentam concentrações dignas de registo, podendo atingir valores próximos de 5% do peso das amostras, relacionados com a presença de carbonatos nestas litologias, que também são os responsáveis pelas concentrações de CO<sub>2</sub> atingirem valores superiores a 7% do peso. Todos os outros elementos analisados e apresentados na Tabela 4.23 têm concentrações baixas, por vezes a nível dos elementos menores, e não contribuem para o quimismo das amostras.

Tabela 4.23 – Resultados da análise exploratória de dados relativos à composição em elementos maiores e menores para os preenchimentos quartzosos (todos os valores em percentagem de peso excepto o B, em ppm).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Min.	84,16	0,04	0,03	a.l.d.	0,04	0,28	0,04	a.l.d.	a.l.d.	0,01
Máx.	98,33	0,29	0,18	0,002	3,14	4,87	0,08	0,06	0,008	0,04
Méd.	93,580	0,168	0,080	-	1,033	1,792	0,057	0,037	0,0060	0,025
DesP.	4,9646	0,0948	0,0551	-	1,1006	1,6199	0,0163	0,0208	0,00231	0,0138
	LOI	CO <sub>2</sub>	Cl	F	B	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub>	Total	
Min.	0,80	a.l.d.	0,02	0,01	2	0,01	a.l.d.	0,09	98,81	
Máx.	7,53	7,45	0,05	0,02	26	0,34	0,41	0,45	100,22	
Méd.	2,803	2,960	0,027	0,016	10,5	0,130	-	0,295	99,555	
DesP.	2,4717	2,6444	0,0121	0,0031	9,6867	0,1371	-	0,1450	0,6361	

Os resultados da determinação da matriz de correlação de Pearson encontram-se sintetizados na Tabela 4.24. Relativamente aos óxidos dos elementos maiores destacam-se as correlações negativas entre SiO<sub>2</sub> e CaO e MgO e CO<sub>2</sub>, expressas graficamente na Figura 4.40.

Tabela 4.24 – Quadro síntese dos coeficientes de correlação de Pearson para a composição em elementos maiores dos preenchimentos quartzosos.

SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O-	SO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Cl	B
ns	ns	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
ns	ns		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
ns	ns			MgO								
--	ns				CaO							
--	ns					Na <sub>2</sub> O						
ns	ns						P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
ns	ns							H <sub>2</sub> O-				
ns	ns								SO <sub>4</sub>			
ns	ns									CO <sub>2</sub>		
--	ns										Cl	
-	ns										ns	B
ns	ns										ns	ns
ns	ns										ns	ns

ns – coeficiente de correlação sem significância; ++: coeficiente de correlação positivo com significância de 99%; --: coeficiente de correlação negativo com significância de 99%; +: coeficiente de correlação positivo com significância de 95%; -: coeficiente de correlação negativo com significância de 95%.

Como já foi referido no início do sub-capítulo, apesar da mineralogia dos PQ ser dominada por quartzo (e/ou calcedónia) os carbonatos também estão presentes em quantidades identificáveis ao microscópio petrográfico, sendo estas co-variações esperadas. De igual forma, é expectável a tendência do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> com o aumento da concentração de CaO e MgO por serem os constituintes das fases mineralógicas carbonatadas (Figura 4.41) e foi verificada a existência de uma

tendência para a concentração de cloro e de flúor aumentarem com o aumento da concentração de CaO e MgO (Figura 4.41).

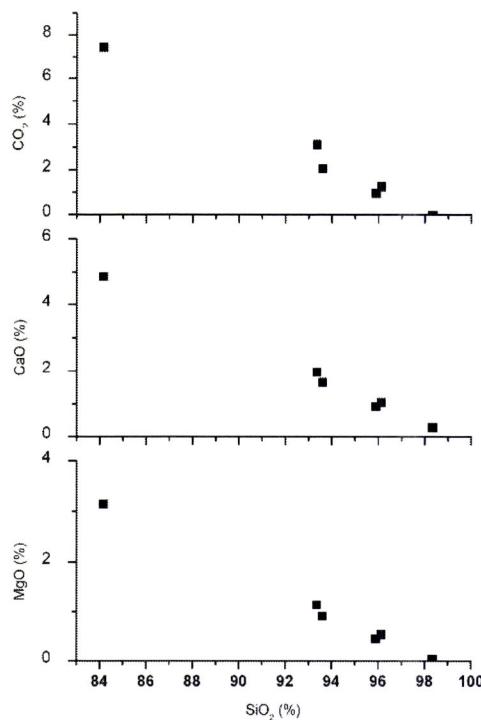


Figura 4.40 – Projecção das concentrações de  $\text{SiO}_2$  versus as concentrações de CaO, MgO e  $\text{CO}_2$  das amostras dos preenchimentos quartzosos.

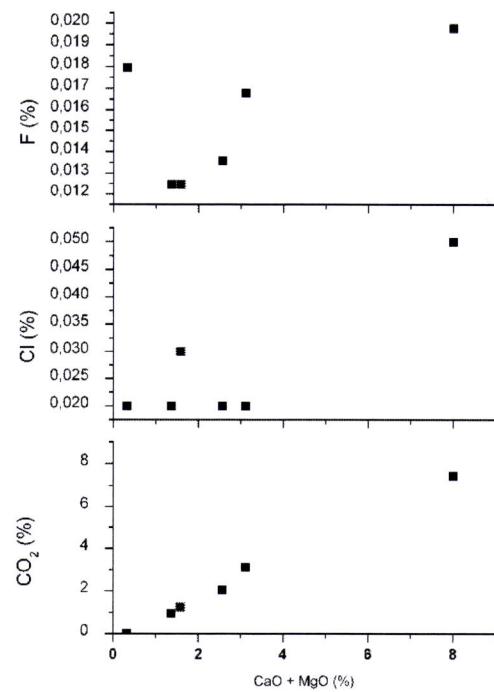


Figura 4.41 – Projecção das concentrações de CaO + MgO versus  $\text{CO}_2$ , F e Cl para as amostras dos preenchimentos quartzosos.

Ainda de realce é a co-variação que a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  apresenta quer com  $\text{SO}_4$ , quer com B (Figura 4.42). No caso de  $\text{SO}_4$ , a concentração apresenta uma

tendência para aumentar com o aumento da concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$ , verificando-se que o B tem uma tendência para diminuir a concentração, de uma forma não linear, com o aumento da concentração de sódio.

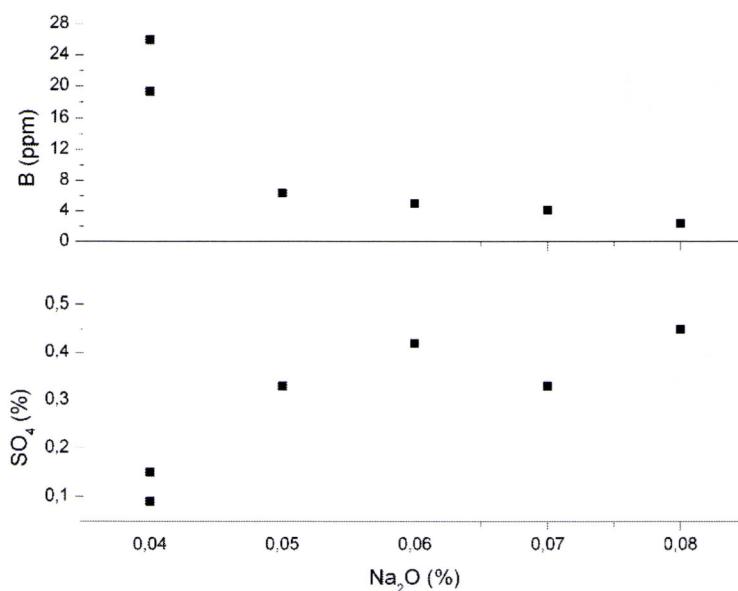


Figura 4.42 – Projeção das concentrações de  $\text{Na}_2\text{O}$  versus  $\text{SO}_4$  e B para as amostras dos preenchimentos quartzosos.

#### 4.3.2 Elementos em traço

As amostras destas litologias apresentam valores de concentrações muito baixas dos elementos em traço analisados. Como está expresso na Tabela 4.25, apenas nove elementos se apresentam concentrados em níveis mensuráveis pelo método analítico. Destes nove elementos apenas três têm concentrações acima do limite de detecção em todas as amostras.

Tabela 4.25 – Resultados da análise exploratória de dados relativos à composição em elementos em traço para os preenchimentos quartzosos (todos os valores em ppm).

	Cr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Th	U
Min.	a.i.d.	a.i.d.	7	a.i.d.	2	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	0,03
Máx.	22	2	17	0,7	21	0,6	6	0,23	0,38
N	3	3	6	1	6	2	4	4	6
Méd.	21,14	1,41	10,01	-	9,88	0,54	5,49	0,145	0,203
DesP.	0,6923	0,1221	3,9919	-	7,3946	-	0,5612	0,0632	0,1407

N – número de amostras com concentração acima do limite de detecção

As concentrações destes três elementos – Sr, Zr e U – foram projectadas contra as concentrações de  $\text{SiO}_2$  (Figura 4.43) e contra a concentração de  $\text{CaO} + \text{MgO}$  (Figura 4.44). O Zr não aparenta ter qualquer relação de co-variação com os principais constituintes químicos destas amostras enquanto que o Sr e o U tendem a aumentar a

sua concentração com a concentração de  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , o que indica estarem associados às fases mineralógicas carbonatadas existentes nas amostras.

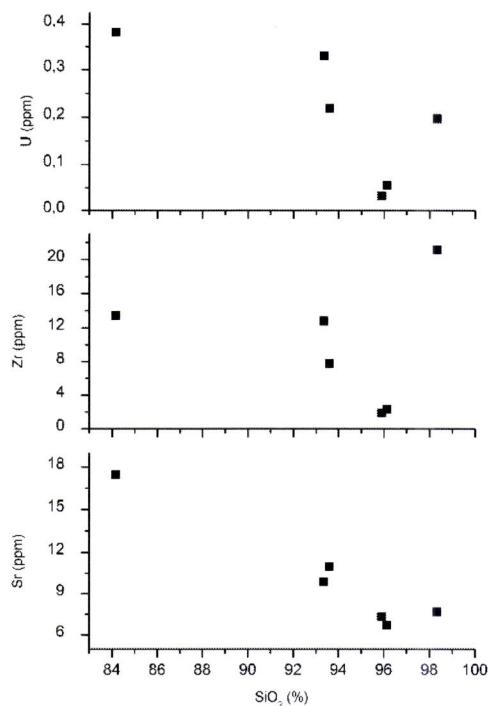


Figura 4.43 - Projecção das concentrações de  $\text{SiO}_2$  versus as concentrações de Sr, Zr e U das amostras dos preenchimentos quartzosos.

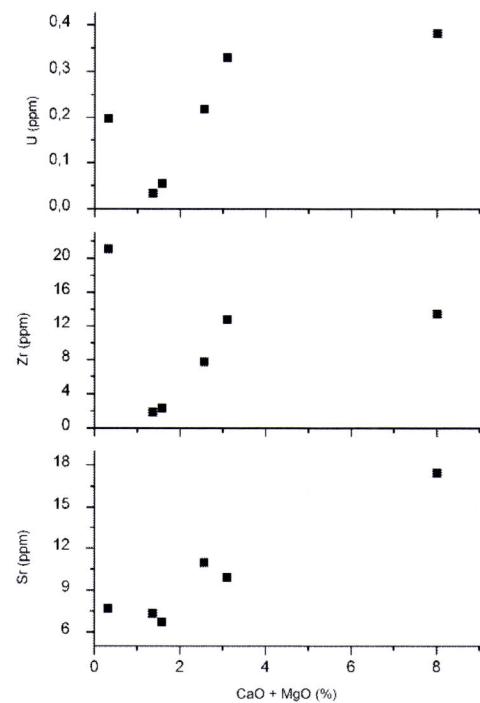


Figura 4.44 - Projecção das concentrações de  $\text{CaO} + \text{MgO}$  versus as concentrações de Sr, Zr e U das amostras dos preenchimentos quartzosos.

#### 4.3.3 Elementos do grupo das terras-raras

Os elementos do grupo das terras-raras, tal como os outros elementos em traço, ocorrem, nos preenchimentos quartzosos, em concentrações muito baixas. O total de ETR, nas seis amostras, varia entre um mínimo de 0,09 ppm e 2,14 ppm (ver Anexo IV-II para as análises completas. Dentro dos ETR, aqueles que se encontram menos concentrados são os ETR intermédias e pesadas.

Alguma prudência deve existir na interpretação destes resultados, pois como o estudo dos ETR implica um procedimento numérico, durante a normalização, a possibilidade de introduzir erros no processo de cálculo é grande pois são utilizados valores de referência quatro a cinco ordens de grandeza superior. Por esta razão e porque o cálculo numérico das anomalias só iria diminuir o significado dos valores obtidos optou-se por, após a normalização com o PAAS, apenas analisar qualitativamente o padrão de ETR obtido.

Na Figura 4.45 encontra-se o padrão de ETR para as amostras dos preenchimentos quartzosos.

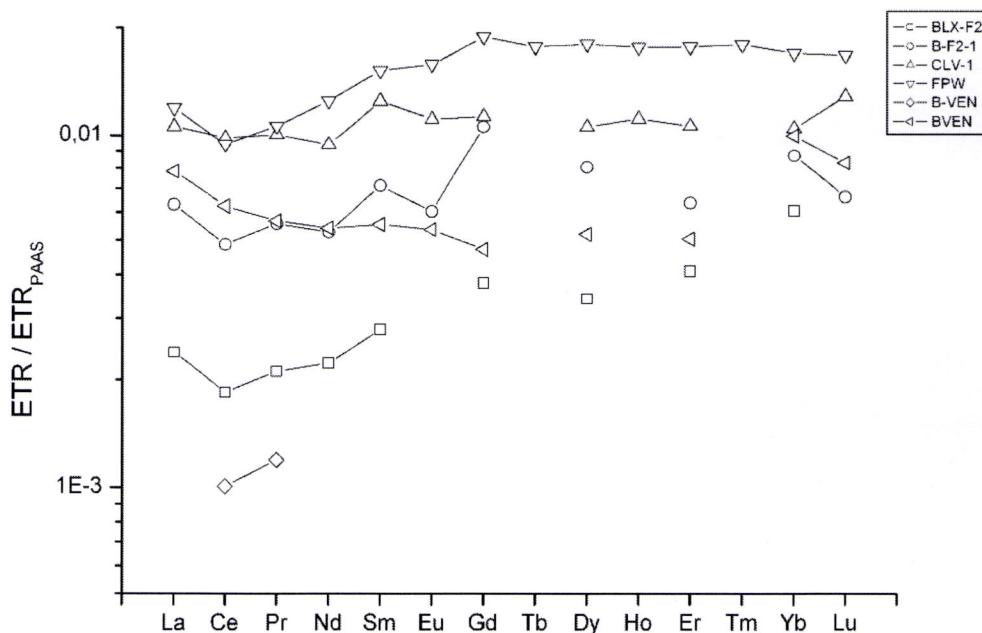


Figura 4.45 – Padrões de ETR das amostras de preenchimentos quartzosos, normalizados relativamente a PAAS.

Apenas a amostra FPW apresenta um padrão contínuo de ETR, de onde se evidencia uma anomalia negativa de Ce, uma pequena anomalia negativa de Eu e uma pequena anomalia positiva de Eu. A observação dos padrões incompletos das outras amostras apenas permite verificar a persistência da anomalia negativa de Ce.

A amostra FPW é a amostra com uma maior concentração de CaO (4,87 % do peso) e de MgO (3,14 % do peso), o que significa que do conjunto amostrado é a que tem um maior volume de carbonatos na sua constituição. Correspondendo ao preenchimento de uma falha, duas hipóteses poderiam ser levantadas para a origem destes carbonatos: i) correspondem aos carbonatos de precipitação tardia, observados na análise microscópica das amostras ou; ii) correspondem a fragmentos das rochas carbonatadas encaixantes.

Na Figura 4.46 estão representados os padrões de ETR da amostra FPW e das amostras das rochas carbonatadas encaixantes do Carixiano. A semelhança dos padrões é notável, apesar da menor quantidade absoluta de ETR que a amostra do preenchimento quartzoso tem, quando comparada com as amostras das litologias carbonatadas. Esta semelhança apoia a possibilidade de os carbonatos presentes nesta amostra corresponderem a fragmentos das litologias encaixantes.

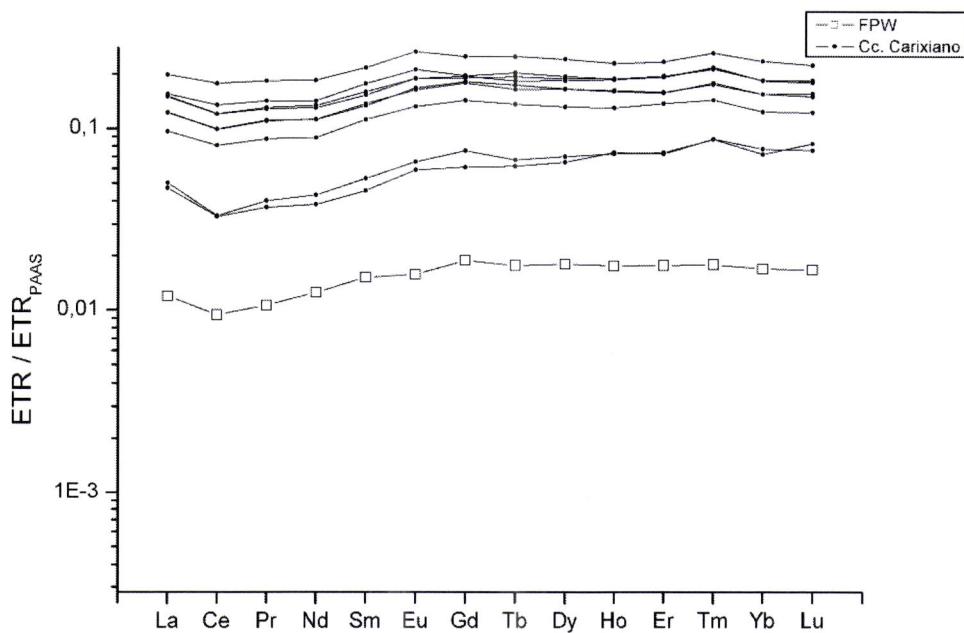


Figura 4.46 – Padrões de ETR da amostra de preenchimento quartzoso FPW e das litologias carbonatadas do Carixiano, normalizadas relativamente ao PAAS.

#### 4.4 SÍNTSE E DISCUSSÃO

As litologias carbonatadas do Carixiano apresentam valores das concentrações de CaO e MgO dentro dos intervalos de variação esperados para calcários, calcários dolomíticos e dolomitos. Para além destes componentes apenas SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontram em concentrações que os permitem considerar como elementos maiores. Os valores de concentrações dos elementos maiores reflectem a mineralogia principal das amostras dominada por calcite e/ou dolomite, quartzo e minerais de argila, provavelmente caulinita (Capítulo 3). Outras fases mineralógicas presentes de forma esporádica nas amostras (v.g. plagioclase, opala) não têm um contributo acentuado para a definição das principais características químicas das amostras.

Estas litologias carbonatadas são, também, caracterizadas pela ocorrência de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O como elementos menores. A composição em elementos traço destas amostras é, no geral pobre, com concentrações significativas de Rb, Cs, Sr, Ba, Y, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Cu, Ga, Th e U. A maioria destes elementos ocorre em concentrações que não chegam a atingir os 10 ppm, destacando-se o Sr como o único elemento que apresenta valores acima dos 100 ppm.

Em relação aos elementos maiores e menores que constituem as litologias carbonatadas do Carixiano é evidente, do conjunto de relações apresentadas que as concentrações dos elementos que compõem ou se associam, quimicamente, aos carbonatos co-variam negativamente com os elementos que compõem ou se associam às outras fases mineralógicas, em especial aos minerais de argila. Foi com base neste critério que se tentou perceber quais os elementos associados à formação dos carbonatos, quais os elementos associados à formação dos minerais de argila e quais os elementos associados a outras fases mineralógicas por caracterizar a partir dos dados de microscopia convencional ou a partir dos dados de difracção de RX.

A co-variação negativa entre CaO + MgO e SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está associada à importância da fase carbonatada no conjunto das fases modais presentes nas amostras. A relação de crescimento conjunto das concentrações de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deverá estar directamente relacionada com a proporção modal de minerais de argila presente: maior proporção modal de minerais de argila implica uma maior percentagem de peso de sílica e alumina e, consequentemente, uma menor percentagem de peso de CaO + MgO. No entanto a relação entre a sílica e a alumina apresenta alguma dispersão, que deverá estar relacionada com a presença de algum quartzo nas amostras; quando tal acontece as observações apresentam uma dispersão relativamente ao que seria a proporção entre SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fossem os

minerais de argila os únicos a contribuir com estes dois óxidos para a composição química das amostras. Alguns elementos traço podem ser associados à presença de minerais de argila, como o K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O que co-variam positivamente com SiO<sub>2</sub> e com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes elementos, que fazem parte da constituição de alguns grupos de minerais de argila, não fazem parte da caulinita estequiométrica, mas podem encontrar-se em defeitos da estrutura cristalina (Deer, Howie & Zussman, 1996). O mesmo se passa com o titânio que também pode ser encontrado em defeitos estruturais da caulinita, mas que ocorre em concentrações uma ordem de grandeza menores do que o potássio e o sódio. Neste trabalho o TiO<sub>2</sub> apresenta co-variações positivas com SiO<sub>2</sub> e, com uma menor dispersão, com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que poderá estar ligado à presença de minerais de argila ou a palhetas de rútilo detritico.

O facto de todos estes elementos apresentarem uma co-variação com menor dispersão com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando comparado com SiO<sub>2</sub> deve-se ao facto, já anteriormente referido, de uma porção da sílica das amostras se encontrar associada à presença de quartzo (e/ou opala) e não à presença de minerais de argila.

As correlações negativas que todos os elementos atrás referidos apresentam com CaO + MgO atestam da sua associação a fases mineralógicas presentes nas amostras que não os minerais carbonatos.

Em relação aos componentes principais das amostras carbonatadas do Carixiano, CaO e MgO, as suas concentrações revelam (Figura 4.6) que existem dois grupos distintos de amostra: um grupo constituído pela amostra FB-5, representativa dos calcários originais e o restante conjunto de amostras, representativas das rochas dolomitizadas.

Os elementos em traço presentes nas amostras também se dividem em dois grupos distintos: os que estão ligados à presença dos carbonatos e os que estão associados à presença dos minerais de argila. Associado à presença dos carbonatos está o Sr, enquanto todos os outros elementos em traço apresentam correlações significativas com a concentração de SiO<sub>2</sub> e/ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que indica estarem provavelmente associados à ocorrência de argilas.

O Sr apresenta uma tendência para aumentar a sua concentração em amostras com maior importância da fração carbonatada, ou seja com maiores valores de CaO + MgO. Esta tendência era esperada dada a capacidade do Sr para substituir o Ca na rede dos carbonatos, em geral, e da calcite em particular. Quando se verifica a relação da concentração de Sr com a concentração de CaO e MgO, separadamente, verifica-se que a quantidade de Sr nas amostras aumenta com a quantidade de CaO e

diminui com o aumento da quantidade de MgO e com a diminuição da razão CaO / (CaO + MgO). Esta tendência pode ser interpretada como sendo o resultado de durante a transição calcite → dolomite se perderem posições estruturais da rede do carbonato passíveis de serem ocupadas pelo Sr, uma vez que este elemento não substitui o Mg apenas substitui o Ca. O que significa que a dolomitização diminui a disponibilidade de posições estruturais da rede dos carbonatos para serem ocupadas pelo Sr.

O facto de uma das amostras poder considerar-se representativa dos calcários originais permitiu efectuar cálculos de balanço de massa com o objectivo de caracterizar de uma forma quantitativa a mobilidade dos elementos durante o processo de dolomitização.

Quanto aos resultados do factor de volume, obtidos nestes cálculos, é de realçar o baixo valor que apresentam, entre 0,2 e 0,4, o que, interpretado literalmente, significa que as rochas estudadas foram submetidas a uma diminuição de volume entre 60% e 80% (a única excepção é a amostra B-DL-5 para a qual foi calculado um factor de volume de 0,8, o que significa uma diminuição de volume de 20% relativamente ao volume original). Estes valores de redução de volume devem, no entanto, ser considerados com algum cuidado. Durante a história evolutiva destas rochas nem só à dolomitização poderá ser atribuído um papel na variação de volume. Como a dolomitização ocorre nos estádios precoces da evolução diagenética da formação é provável que durante a história posterior dos sedimentos estes tenham sofrido uma redução de volume motivada pelo aumento da carga litostática associada a prossecução da sedimentação. Esta redução de volume que acompanha a compacção encontra-se ligada à expulsão de fluidos formacionais que pode ser acompanhada pela mobilização selectiva de alguns elementos.

Durante este trabalho não houve possibilidade de estimar a redução de volume associada à compacção pós-dolomitização sofrida por estas rochas. Por este motivo, os valores de factor de volume calculados para a dolomitização, através do método numérico proposto por Gresens (1969), deverão corresponder ao valor máximo de redução de volume atribuível apenas à dolomitização.

A variação do factor de volume parece condicionada pela quantidade de Al existente nas amostras, diminuindo de uma forma não-linear com o aumento da concentração de alumínio. Esta relação poderá significar que as rochas com maior

abundância de minerais de argila têm uma maior susceptibilidade a reduzirem o seu volume, muito provavelmente pelo efeito da compacção pós-dolomitização.

A aplicação do cálculo de balanço de massa ao conjunto de elementos maiores permitiu auferir da validade do método aplicado ao problema em estudo. Os resultados obtidos com este grupo de elementos mostram uma remoção generalizada de todos os componentes químicos das amostras, excepto o magnésio que aumentou a sua concentração em todas as amostras, o que é consistente com o expectável de um processo de dolomitização, e o titânio. Como o titânio é um elemento de baixa mobilidade nestes ambientes geológicos, o seu incremento poderá corresponder ao efeito de uma redução de volume posterior à dolomitização, durante a qual ele terá permanecido imóvel. No entanto, a baixa concentração deste elemento nas amostras estudadas e os baixos valores de incremento calculados permitem manter alguma confiança nos resultados obtidos.

Os resultados anómalos obtidos para a amostra B-DL-5, onde se obtiveram valores anómalos de adição de Mn e Na, por exemplo, levantam algumas dúvidas sobre a validade da aplicabilidade do método a esta amostra. Apesar de ter sido revista minuciosamente toda a informação disponível relativa a esta amostra, não foi possível até ao momento compreender quais as razões para um conjunto de resultados tão dispares.

Quanto aos elementos em traço o resultado mais consistente é a remoção de estrôncio durante a dolomitização. Para além deste elemento o cobre e o níquel também apresentam valores negativos em todas as amostras. Os outros elementos apresentam resultados que indicam remoção do sistema e introdução, conforme as amostras consideradas. Este comportamento, aparentemente errático desses elementos poderá indicar que a sua presença poderá estar dependente de outros processos da evolução geoquímica das rochas estudadas que não a dolomitização, nomeadamente associados à silicificação ou aos estádios tardios de calcitização que afectam esta formação (Capítulo 3). Em relação aos elementos do grupo das terras-raras, os resultados do cálculo de balanço de massa mostram uma tendência generalizada para a remoção das terras-raras, mais acentuada para as terras-raras leves. A excepção a esta tendência é, mais uma vez, a amostra B-DL-5.

Os elementos do grupo das terras-raras têm concentrações acima do limite de deteção para todas as amostras de litologias carbonatadas do Carixiano, dolomitizadas ou não. O total do seu conteúdo em ETR está relacionado com a

concentração de alumínio nas amostras, não sendo sensível à quantidade de carbonatos presentes ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) nem ao grau de dolomitização das amostras ( $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{MgO})$ ). Esta observação indica que nas amostras analisadas as terras-raras se encontram associadas aos minerais de argila. Os minerais de argila têm capacidade para incorporar os lantanídeos na sua estrutura cristalina e/ou para os adsorver na sua superfície apresentando geralmente concentrações superiores às dos carbonatos marinhos (Taylor & McLennan, 1988).

Os padrões de ETR após normalização relativamente ao *Post-Archean Australian Shale* apresentam-se com uma tendência para um ligeiro enriquecimento em terras-raras pesadas, uma anomalia de negativa de Ce pouco marcada, resultante de um enriquecimento em La e uma tendência para o enriquecimento em terras-raras intermédias. Estas características não são muito acentuadas, aparentando os padrões algumas semelhanças com a água do mar actual que apresenta uma anomalia marcada de Ce, devido ao carácter oxigenado dos oceanos actuais e à retenção de Ce por óxidos autigénicos de Mn (Holser, 1997), uma anomalia positiva de La (Bau & Duski, 1996) e uma tendência para um enriquecimento relativo em terras-raras pesadas (Holser, 1997; Bau & Duski, 1996) devido a um aumento da estabilidade na água do mar dos complexos entre os ETR e os radicais hidroxílo, carbonatado e fosfatado para as ETR mais pesadas (Byrne & Kim, 1990).

É oportuno discutir um pouco qual o significado de comparar a distribuição de ETR de amostras de rochas carbonatadas do Jurássico inferior, com a água do mar actual. Vários autores propõem que a assinatura em ETR da água do mar variou ao longo do tempo ficando registada nas rochas sedimentares quando estas não são fortemente modificadas pela diagénese. Um exemplo de tal abordagem é apresentado por Picardd *et al.* (2002) que interpretam a diminuição da anomalia de Ce registada em apatites biogénicas do Caloviano como o resultado da diminuição da  $\text{pO}_2$  da água do mar e uma ligeira diminuição do pH por aumento da  $\text{pCO}_2$  associadas a um evento de aquecimento global; estas condições de menor oxigenação das águas e maior acidez seriam propícias para manter o Ce em solução (Baes & Mesmer, 1976; De Baar *et al.*, 1985) diminuindo a anomalia de cério. No entanto outros autores (v.g. Shields & Webb, 2004) questionam a validade da abordagem que levou à proposta de uma variabilidade da composição global dos oceanos em ETR ao longo do tempo geológico, defendendo que as variações encontradas no registo geológico se devem à diagénese sofrida pelos materiais e não marcam a assinatura em ETR da água do mar num período específico.

Segundo Goldberg *et al.* (1963) e Elderfield & Greaves (1982) o tempo de residência dos ETR dissolvidos na água do mar é duas ordens de grandeza inferior ao tempo necessário para a homogeneização das massas de água oceânicas. Nestas condições é mais provável que variações da composição em ETR de rochas analisadas, sejam o resultado de sedimentação ligada a massas de água ainda não homogeneizadas relativamente à composição global dos oceanos (v.g. Munksgaard *et al.*, 2003) do que resultarem da variação regular da composição global dos oceanos em ETR.

A convicção de que a composição em ETR da água do mar não deverá reflectir uma variação regular ao longo do tempo dá significado à normalização das concentrações em ETR das amostras analisadas relativamente à água do mar actual. O resultado dessa normalização encontra-se representado na Figura 4.47 onde também se encontra o resultado da normalização do padrão PAAS.

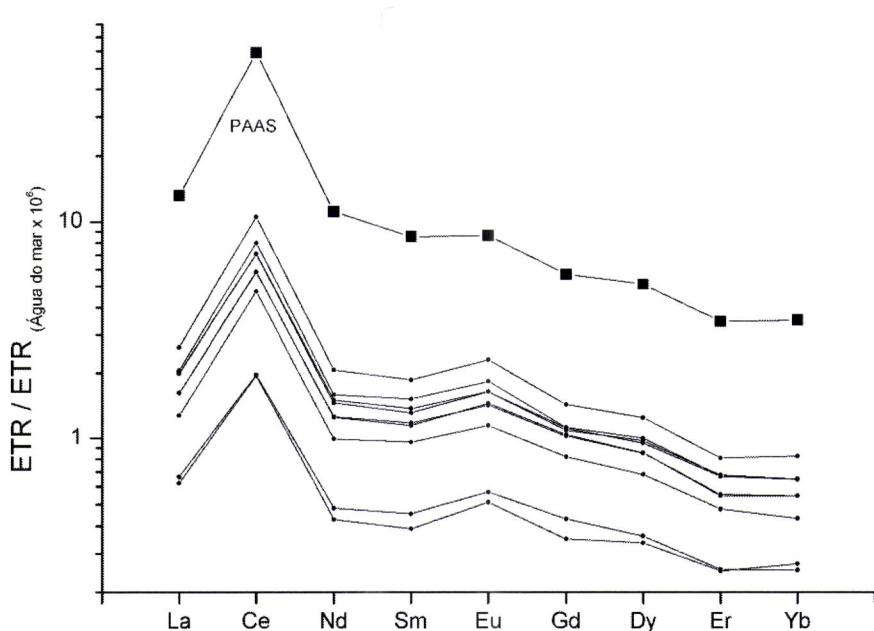


Figura 4.47 – Padrões de elementos do grupo de terras-raras normalizados relativamente à água do mar (Elderfield & Greaves, 1982) para as amostras de litologias carbonatadas do Carixiano (pequenos pontos negros) e para o padrão PAAS (quadrados).

Os padrões obtidos caracterizam-se pelas acentuadas anomalias positivas em Ce e empobrecimento em ETR pesadas em todas as amostras e no padrão. Estes padrões são coerentes com a precipitação dos elementos do grupo das terras-raras a partir da água do mar, com características muito semelhantes à actual: com elevada

pO<sub>2</sub> o que induz a fixação do Ce nos sedimentos e com uma maior estabilidade dos complexos de ETR pesados (Cantrell & Byrne, 1987), o que provoca um empobrecimento relativo destes elementos nos sedimentos.

A anomalia em Eu visível na figura e que também existe quando as amostras são normalizadas relativamente ao PAAS ( $\text{Eu}_{\text{Anom}}$  varia entre 1,10 e 1,17 após normalização relativa ao PAAS) deve ser encarada com cautela. Conforme foi mostrado por Dulski (1994) as interferências de vários compostos de bário podem induzir o desenvolvimento de anomalias de Eu quando se utiliza o ICP-MS para a determinação das concentrações em ETR.

Os resultados da normalização relativa à água do mar sugerem que a dolomitização não terá provocado modificação na distribuição de elementos do grupo das terras-raras nas amostras estudadas. Porém, quando se usa a amostra não dolomitizada (FB-5) como padrão para a normalização (Figura 4.29) verifica-se que há uma variação sistemática das proporções relativas dos ETR, com uma tendência bem marcada para as amostras dolomitizadas apresentarem um enriquecimento relativo de Ce, um empobrecimento relativo de Gd, uma tendência global para o empobrecimento em ETR pesados em especial um empobrecimento bem marcado em Lu.

A presença destas tendências em todas as amostras sugere que o fluido responsável pela dolomitização terá sido capaz de precipitar mais Ce do que os elementos vizinhos (La e Pr) e teria capacidade de manter em solução complexos de ETR de que resultaria um empobrecimento relativo destes elementos nas amostras dolomitizadas, quando comparadas com a amostra de calcário.

Estas características são bastante semelhantes à da água do mar actual, ou seja: o fluido dolomitizante deveria ser um fluido oxigenado com um pH próximo do neutro.

As amostras analisadas do Malm não apresentam diferenças significativas relativamente ao seu conteúdo em elementos maiores, menores e em traço relativamente às amostras do Carixiano. Apenas nos padrões de terras-raras as amostras do Malm se destacam por apresentarem falsas anomalias negativas de Ce mais acentuadas, o que significa que têm anomalias em La maiores do que as litologias carixianas.

Em relação aos sedimentos silicicosos do Carixiano eles mostram ter uma composição química dominada pela sílica e, esporadicamente, pela quantidade de cálcio e magnésio, quando a substituição da mineralogia primária carbonatada não foi completa. São rochas muito pobres em elementos em traço, resultado da mineralogia que apresentam, dominada por quartzo e calcedónia. O reduzido número de amostras e as baixas concentrações que a maior parte dos elementos exibe, não permite alargar muito a discussão quanto às relações observadas entre esses mesmos elementos.

Os padrões de elementos do grupo das terras-raras normalizados relativamente ao PAAS apresentam-se muito distintos uns dos outros. Apenas a amostra CSV-6 tem um padrão levemente semelhante aos padrões de ETR das litologias carbonatadas, provavelmente por ser a amostra representativa de uma fase menos desenvolvida do processo de silicificação (% peso de  $\text{SiO}_2$  = 32,14%) e consequentemente com uma herança da litologia original mais marcada. Não foi encontrada qualquer razão para os padrões de ETR das outras duas amostras de cherte do Carixiano analisadas.

O cherte do Malm destaca-se por ser a amostra com uma maior percentagem de peso de  $\text{SiO}_2$  e por apresentar um padrão de ETR muito parecido com os das amostras de dolomitos da mesma idade.

Os preenchimentos quartzosos quer de falhas quer de vénulas apresentam uma composição química totalmente dominada pela sílica. Apesar da preponderância de  $\text{SiO}_2$  ainda se encontram alguns valores elevados de outros óxidos, como o CaO e o MgO resultantes da existência de alguns carbonatos tardios, no caso dos preenchimentos de vénulas, ou da presença de alguns fragmentos das rochas carbonatadas encaixantes, no caso dos preenchimentos dos planos de falha, como é comprovado pelo padrão de ETR da amostra FPW.

As amostras analisadas são muito pobres em elementos em traço, inclusivamente em elementos do grupo das terras-raras, que para a generalidade das amostras se encontram em concentrações abaixo dos limites de detecção.

Devido à pequena variedade mineralógica das amostras estudadas e do consequente reflexo na pequena variabilidade do químismo, tanto para as rochas carbonatadas como para os chertes e para os preenchimentos silicicosos, a informação que se pode retirar dos dados de litogegeoquímica e os indícios relativos às condições

prevalecentes durante a génesis dos diferentes tipos litológicos provenientes desses dados é reduzida.

Para completar este estudo seriam necessários dados de outras proveniências nomeadamente de isótopos estáveis de oxigénio e carbono e isótopos de estrôncio, para as rochas carbonatadas, e de oxigénio para as rochas silícias. No próximo capítulo serão apresentados os dados de isótopos de Sr para as amostras estudadas. Em relação aos isótopos de oxigénio e carbono, não houve oportunidade de proceder a este tipo de análise.



## **Capítulo 5 – Geología isotópica**



## 5.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se assistido a um gradual aumento do interesse da comunidade científica pelas aplicações dos isótopos de Sr aos sistemas geológicos. O Sr tem quatro isótopos estáveis que ocorrem na natureza:  $^{84}\text{Sr}$  (0,56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86%);  $^{87}\text{Sr}$  (7,0 %) e  $^{88}\text{Sr}$  (82,58%). Destes isótopos apenas o  $^{87}\text{Sr}$  tem uma origem radiogénica, por decaimento do  $^{87}\text{Rb}$ , pelo que, em qualquer material, a quantidade de  $^{87}\text{Sr}$  tem duas origens: i) o  $^{87}\text{Sr}$  derivado da síntese nuclear primordial que se formou simultaneamente com o  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ , e  $^{88}\text{Sr}$  e que é incorporado nesse material e; ii) o  $^{87}\text{Sr}$  derivado do decaimento do  $^{87}\text{Rb}$  desde a época de formação do material em causa.

O estrôncio dá origem a um catião divalente que substitui facilmente o cálcio na estrutura de minerais como carbonatos, sulfatos, feldspatos e outros. Em relação ao Rb, este não substitui o cálcio (de facto o Rb substitui o K na rede dos minerais) pelo que, no caso dos carbonatos, estes apresentam razões Rb/Sr muito baixas (Faure, 1991) e a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  não é significativamente alterada pelo decaimento do  $^{87}\text{Rb}$  após a sua formação. Ainda segundo o mesmo autor, devido à pequena diferença entre a massa do  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{86}\text{Sr}$ , não há fraccionação isotópica de Sr durante a precipitação dos carbonatos. Estas duas razões fazem com que nos carbonatos a razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  seja idêntica à razão do fluido a partir do qual precipitaram. No caso dos carbonatos que precipitam em ambiente marinho, eles apresentam uma razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  idêntica à da água do mar. Esta razão pode ser posteriormente modificada durante a diagénese, se as rochas interagirem com fluidos de razão isotópica diferente, ou durante o metamorfismo.

Uma característica útil deste sistema está relacionada com o grande tempo de residência do estrôncio nos oceanos. Como o tempo de residência do Sr na água do mar ( $> 10^6$  anos) é cerca de três ordem de grandeza mais longo do que o tempo que as correntes levam a misturar as águas dos oceanos ( $> 10^3$  anos) a razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na água do mar é constante em todos os oceanos, para um determinado intervalo de tempo (McArthur, 1998; White, 2001). A uniformidade dos valores da razão isotópica nos oceanos, associada à ausência de fraccionação isotópica e de incorporação de  $^{87}\text{Rb}$  nos minerais de cálcio, permitiram a construção de uma curva de variação da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na água do mar ao longo do tempo geológico, a partir da razão isotópica registada nos carbonatos.

A curva de variação da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar ao longo do tempo está muito bem calibrada para o Cenozóico, o que permite a sua utilização para datar

sedimentos, e bem calibrada até os 208Ma (McArthur, 1998). Para sedimentos mais antigos colocam-se dois problemas na utilização deste sistema isotópico: i) quanto mais antigos são os sedimentos mais difícil é obter exemplares que não tenham sofrido os efeitos da diagénese e/ou do metamorfismo; ii) o erro associado à datação dos sedimentos aumenta com a idade desses mesmos sedimentos o que coloca problemas na localização cronológica de uma determinada razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . No entanto, a profusão de estudos de estratigrafia química e o aperfeiçoamento dos métodos analíticos permitiu a construção de curvas de variação da razão isotópica da água do mar, para períodos da história da Terra cada vez mais antigos, até ao Neoproterozóico (Bruckschen, et al, 1995; Denison, et al., 1998; Jacobsen & Kaufman, 1999; Veizer et al, 1999; Montañez et al, 2000).

Na Figura 5.1 encontram-se os dados da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar para o Fanerozóico (Veizer, 1999), sem nenhum tratamento numérico.

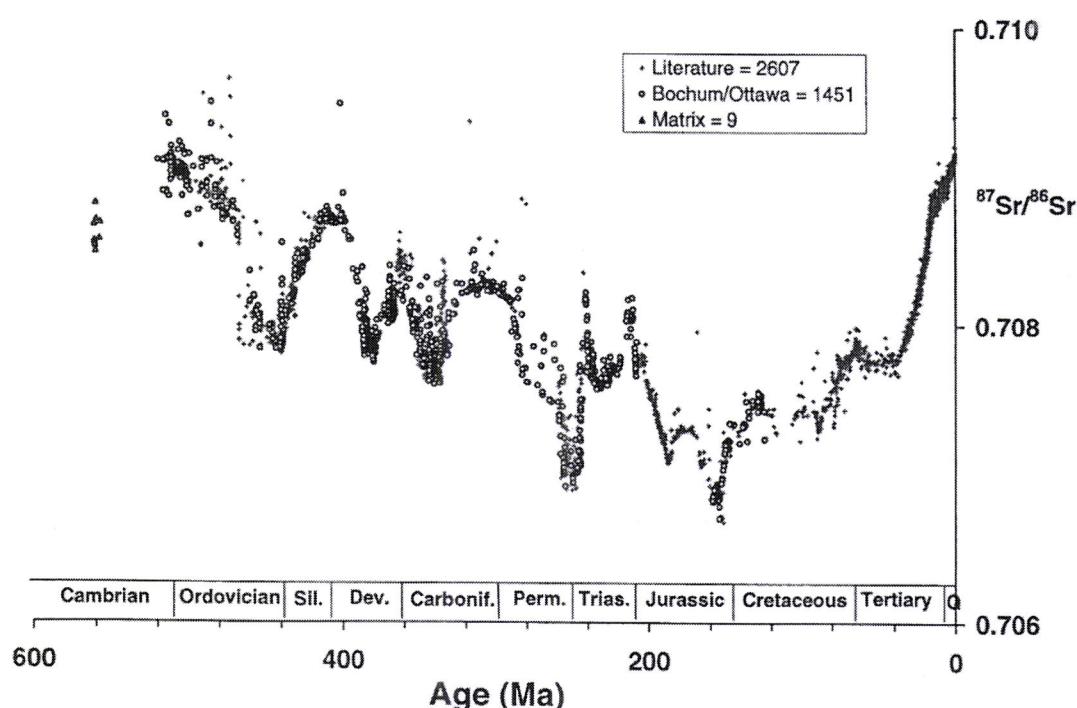


Figura 5.1 – Variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar para o Fanerozóico. (retirado de Veizer, 1999).

A aplicação de métodos estatísticos de ajuste de curvas às observações (e.g. Howarth & McArthur, 1997; McArthur et al, 2001) dá origem às curvas de variação da composição isotópica do Sr na água do mar, como se encontra representada na Figura 5.2.

É notório, tanto da Figura 5.1 como da Figura 5.2, que a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na água do mar apresenta um padrão de variação cíclico, com períodos de incremento do

valor dessa razão e períodos de decréscimo. Este comportamento está relacionado com a composição das fontes que fornecem Sr para o oceano.

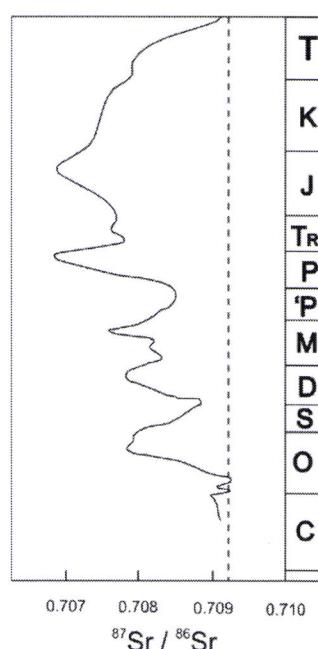


Figura 5.2 – Curva de variação da composição isotópica de Sr da água do mar durante o Fanerozóico. (retirado de Davis, 2001). C – Câmbrio; O – Ordovício; S – Silúrico; D – Devónico; M – Mississipiano; 'P – Pensilvaniano; P – Pérmico; Tr – Triássico; J – Jurássico; K – Cretácico; T – Terciário

O Sr é um elemento relativamente solúvel e incompatível em sistemas máficos e ultramáficos tendo, no entanto, facilidade em ser incorporado na plagioclase nos sistemas ígneos ricos em sílica. Estas características contribuem para que o manto apresente valores baixos e relativamente uniformes da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e a crosta continental apresenta uma muito maior variação dos valores da razão que são, em média, mais altos do que os valores de rochas mantélicas.

As fontes que contribuem para o balanço de Sr nos oceanos são (Figura 5.3): i) a alteração hidrotermal associada às cristas médias oceânicas, que contribui para a diminuição da razão isotópica da água do mar; ii) os rios, que obtêm o seu conteúdo em estrôncio pela alteração da crosta continental e que contribuem para aumentar o valor da razão isotópica da água do mar e; iii) a diagénese dos carbonatos durante o afundimento. A Tabela 5.1 apresenta uma estimativa do contributo de cada uma destas fontes para o balanço da composição isotópica de Sr na água do mar mostrando que das três fontes principais, as duas com maior importância são a alteração hidrotermal das rochas das cristas médias oceânicas e os rios, que anualmente contribuem com cerca de 93% do Sr que chega aos oceanos.

Na dependência directa da actividade hidrotermal nas cristas médias oceânicas e do transporte dos rios, a variação da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar está ligada, numa perspectiva mais global, à velocidade de alastramento dos fundos oceânicos, às condições climáticas que controlam a velocidade de erosão das zonas emergentes e à configuração geométrica das placas.

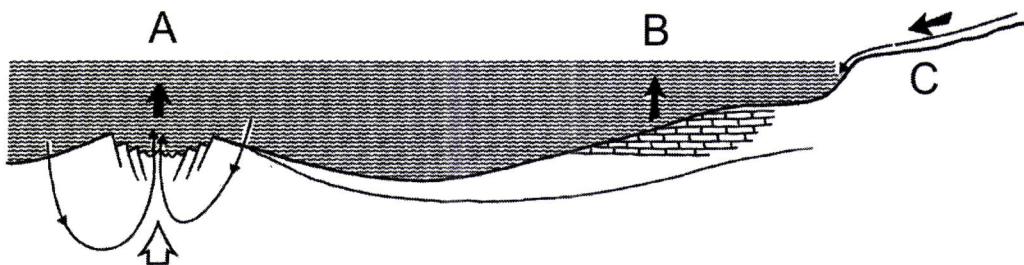


Figura 5.3 – Principais fontes que contribuem para o balanço de Sr nos oceanos: A – Sr proveniente da alteração hidrotermal dos basaltos das cristas oceânicas; B – Sr proveniente da diagénesis de rochas carbonatadas durante o afundimento; C – Sr proveniente da crosta continental transportado pelos rios. (Adaptado de McArthur, 1998)

Tabela 5.1 – Contributo das principais fontes de Sr para os oceanos. (Adaptado de McArthur, 1998)

Fonte de Sr	Hidrotermalismo nas cristas médias oceânicas	Diagénese de rochas carbonatadas	Rios
Quantidade por ano (toneladas métricas)	$1 \times 10^6$	$0,3 \times 10^6$	$4 \times 10^6$
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0,704	0,708	0,712

## 5.2 AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Com o objectivo de melhor caracterizar os processos diagenéticos que provocaram a dolomitização das litologias carbonatadas carixianas e de determinar a origem dos fluidos dolomitizantes optou-se pelo recurso à determinação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das amostras de rochas carbonatadas. Como os chertes tiveram um percursor carbonatado (Capítulo 3) também e as formas mineralógicas de sílica não incorporam Sr na sua rede também se afigurou lógico analisar os chertes para verificar qual a assinatura isotópica da fase carbonatada presente. Usando a mesma abordagem seguida na caracterização litogegeoquímica, também se analisaram as amostras de dolomitos e cherte do Malm.

As análises foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, num espectrómetro de massa de ionização térmica VGTM Sector 54 equipado com 7 Faraday Cups (6 móveis e 1 fixo) e um Detector Daly.

### 5.3 RESULTADOS

Os resultados das análises e os erros analíticos associados encontram-se representados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados da determinação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  das amostras estudadas.

<i>Rochas carbonatadas do Carixiano</i>				
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro
<b>CSV-1</b>	0,708981	0,000051	0,404193	0,011432
<b>DL</b>	0,710000	0,000055	0,643780	0,018209
<b>B-E-1</b>	0,711340	0,000068	0,900540	0,025471
<b>CSV-3</b>	0,708637	0,000064	0,356507	0,010084
<b>CSV-3/R</b>	0,708642	0,000055	0,356507	0,010084
<b>FB-5</b>	0,707339	0,000050	0,016503	0,000467
<b>B-DL-1</b>	0,709420	0,000055	0,482807	0,013656
<i>Chertes do Carixiano</i>				
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro
<b>CSV-6</b>	0,709143	0,000062	0,125946	0,003562
<b>FB-3</b>	0,711704	0,000077	0,965832	0,027318
<b>SLX</b>	0,707822	0,000057	0,081588	0,002308
<i>Rochas carbonatadas do Malm</i>				
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro
<b>ME-DL-3</b>	0,707741	0,000071	0,077859	0,002202
<b>ME-DL-1</b>	0,707654	0,000061	0,131652	0,003724
<i>Cherte do Malm</i>				
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro
<b>ME-SLX-1</b>	0,707882	0,000058	0,127782	0,003614

Na Figura 5.4 encontram-se projectados os valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para todas as amostras, separadas por litologias e por idades. As amostras de rochas carbonatadas do Carixiano apresentam valores da razão isotópica que variam entre 0,707339 e 0,711340. Os chertes da mesma idade apresentam valores dentro do mesmo intervalo das rochas carbonatadas, com um mínimo de 0,707822 e um máximo de 0,711704.

Para as amostras do Malm, tanto das rochas carbonatadas como do cherte, os valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  são muito semelhantes, sem apresentarem uma variação significativa, entre um mínimo de 0,707654 e um máximo de 0,707882.

#### 5.3.1 LITOLOGIAS DO CARIXIANO

Todas as amostras de rochas carbonatadas e de chertes analisadas apresentam valores da concentração de Rb acima do limite de detecção (Capítulo 4). A presença deste elemento nas amostras analisadas levanta o problema da origem do  $^{87}\text{Sr}$  presente que terá um componente incorporado a partir dos fluidos intervenientes na história das rochas (e.g. água do mar durante a sedimentação; fluidos responsáveis pela dolomitização) e outro componente resultante do decaimento do  $^{87}\text{Rb}$  existente.

Como o Rb não é integrado na estrutura dos carbonatos, a fase mineralógica mais provável para justificar os valores de concentrações observados serão os minerais de argila, presentes em quase todas as amostras em pequenas quantidades, como é comprovado pelos dados de difracção de RX (Capítulo 3). Esta ligação entre a presença de Rb e a existência de minerais de argila pode ser comprovada pela covariância forte que a percentagem de catiões de Al apresenta com as concentrações de Rb, tanto para as amostras de rochas carbonatadas como para as amostras de cherte (Figura 5.5).

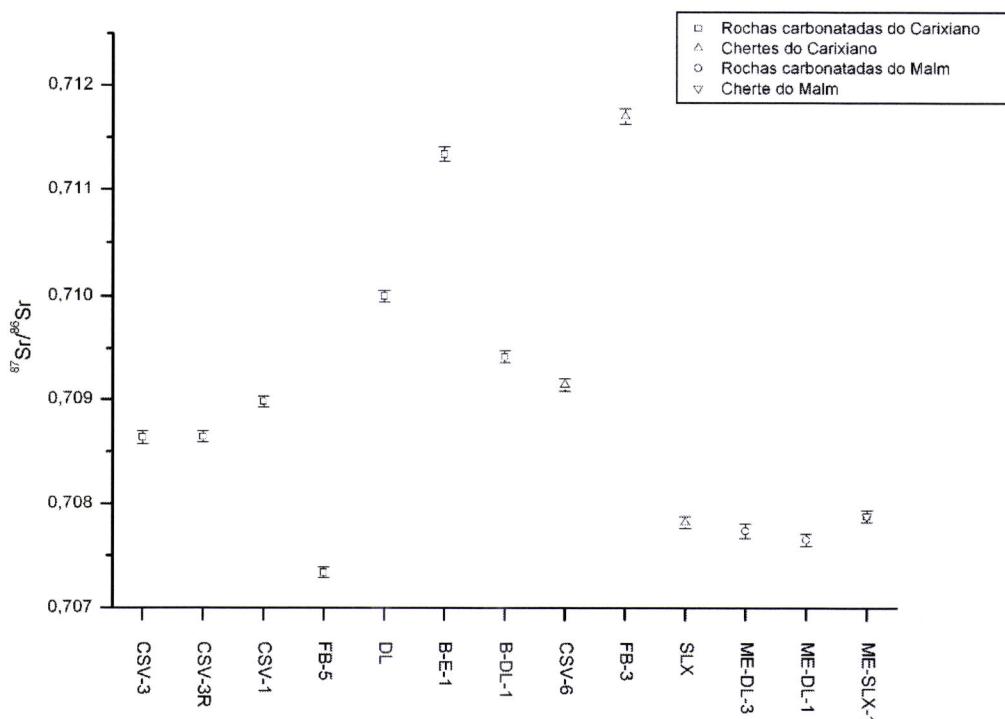


Figura 5.4 – Projecção das razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para as todas as amostras analisadas.

Para eliminar a quantidade de  $^{87}\text{Sr}$  derivado do decaimento radioactivo do  $^{87}\text{Rb}$ , é necessário calcular o valor inicial da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . O cálculo da razão isotópica de Sr inicial é feito a partir da equação de decaimento do sistema Rb-Sr:

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left( \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \times (e^{\lambda \cdot t} - 1) \quad (5.1)$$

na qual  $\lambda$  representa a constante de decaimento,  $t$  representa o tempo e  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  representa a razão isotópica do Sr no instante  $t = 0$ . Resolvendo esta equação em ordem a  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  determina-se a razão isotópica do Sr de origem não radiogénica. Para que estes cálculos possam ser realizados é necessário conhecer a razão

$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  que é determinada experimentalmente (Tabela 5.2) e o tempo  $t$ , correspondente à idade da introdução do Rb no sistema.

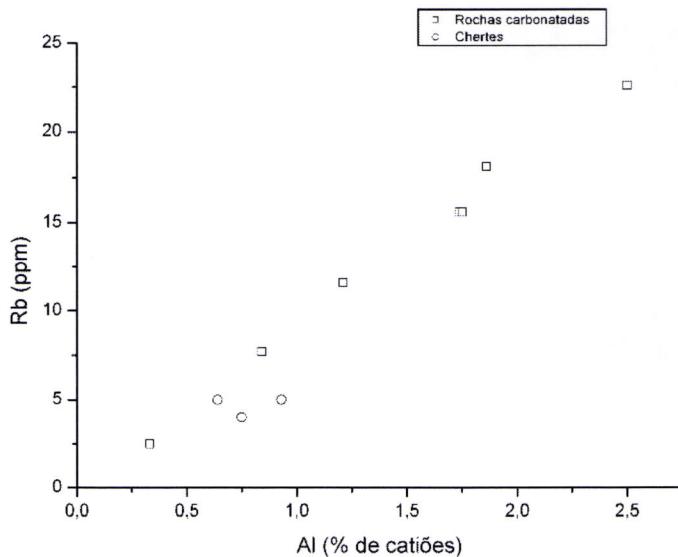


Figura 5.5 – Projecção da percentagem de catiões de Al versus a concentração de Rb para as amostras de rochas carbonatadas e chertes do Carixiano.

No caso em estudo é necessário fazer algumas considerações sobre a idade das rochas, sobre a idade dos processos passíveis de terem modificado a assinatura isotópica de Sr e sobre a idade da introdução de Rb no sistema. As rochas carbonatadas analisadas correspondem a calcários e a calcários dolomíticos de origem marinha, datadas do Carixiano com base no seu conteúdo fossilífero em amonóides. Estas litologias são afectadas, durante os estádios iniciais da sua evolução diagenética, por processos de silicificação (que dão origem aos chertes) e de dolomitização (que originam os calcários dolomíticos e dolomitos) que são os principais responsáveis pelas características litológicas da formação actualmente observáveis. Para além destes processos ainda ocorrem episódios tardios de precipitação de sílica e de calcite (Capítulo 3), cuja importância para a constituição química do sistema não é relevante devido à sua reduzida expressão volumétrica (Capítulo 2).

Para além dos constituintes mineralógicos principais, há ainda a realçar a presença de minerais de argila, cujo enquadramento paragenético não é simples de estabelecer (Capítulo 3) mas que são expostos aos fluidos dolomitizantes e reagem com eles (Capítulo 4). Com grande probabilidade, os minerais de argila deverão ser coevos da precipitação da calcite durante a sedimentação dos calcários originais, no entanto, é seguro afirmar que estes minerais de argila são anteriores à dolomitização

enquadramento temporalmente a introdução de Rb no sistema diagenético em estudo, uma vez que é associado aos minerais de argila que se encontra o Rb das amostras estudadas (Figura 5.5).

No caso da amostra de calcário os únicos processos passíveis de serem responsáveis pelo valor da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  são a incorporação de Sr da água do mar e o decaimento do pouco  $^{87}\text{Rb}$  existente na amostra. No caso dos calcários dolomíticos à assinatura original das rochas (anterior à dolomitização) há a acrescentar o efeito da dolomitização que, resultando de um processo de interacção água/rocha poderá ter modificado fortemente a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , dependendo quer da diferença entre a razão nos calcários originais e a razão nos fluidos dolomitizantes como do processo de dolomitização ter ocorrido num sistema dominado pela química dos fluidos dolomitizantes ou dominado pela química das rochas afectadas. Durante o processo de formação de dolomite não é provável que quantidades significativas de Rb tenham sido introduzidos no sistema fazendo com que ao calcular o valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inicial se esteja a determinar a razão isotópica das rochas no final da dolomitização.

Desta forma, se for atribuído um valor a  $t$  na equação 5.1 fica-se a conhecer o valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar a partir da qual a amostra não dolomitizada precipitou e a assinatura isotópica da dolomitização, permitindo verificar que tipo de fluidos terão estado envolvidos no processo.

Devido à ausência de materiais que pudessem ser datados por métodos rádio-cronológicos a precisão da escala bioestratigráfica terá de ser suficiente para limitar os valores possíveis de  $t$ . Como já foi referido nos capítulos anteriores, a dolomitização é um fenómeno diagenético precoce no percurso evolutivo desta formação, não devendo ter ocorrido um período grande entre a sedimentação e a diagénese. Apesar de os dados de campo apontarem para a dolomitização ter ocorrido ainda durante o Carixiano, não se pode excluir completamente a hipótese de ela já ter ocorrido no início do Domeriano. As definições das idades absolutas das biozonas de amonóides não é uma questão consensual (e.g. Hinnov & Park, 1999; Pálfy & Smith, 2000; Pálfy, Smith & Mortensen, 2002; Bailey et al, 2003), o que levou à decisão de colocar como limites temporais dos processos aos quais se pode atribuir responsabilidades na definição da assinatura isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , os valores aconselhados pela International Commission on Stratigraphy para a base e o topo do Pliensbachiano: 189,6 Ma e 183 Ma, respectivamente (Gradstein & Ogg, 2004). Este intervalo de tempo, inclui sem grande margem de erro a sedimentação das rochas carbonatadas e a sua dolomitização.

Na Tabela 5.3 encontram-se os valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  calculados para 189,6 Ma e 183 Ma. Na Figura 5.6 encontram-se projectados os mesmos valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  por amostra. O primeiro facto a destacar é a pequena diferença entre os valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  em cada amostra para os dois valores de  $t$  considerados. Devido às pequenas concentrações de Rb das amostras e à amplitude do intervalo de tempo considerado (6,6 Ma) a componente de  $^{87}\text{Sr}$  proveniente do decaimento do  $^{87}\text{Rb}$  não é significativamente diferente no caso de se considerar 183 ou 186 Ma. Como as observações de campo mostram que os estratos mais recentes do Carixiano se encontram também dolomitizados optou-se por, nos diagramas seguintes se usarem os valores da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  calculados para uma idade de 183 Ma.

Tabela 5.3 – Resultados da determinação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das amostras do Carixiano estudadas.

Rochas carbonatadas do Carixiano							
		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^0$				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^0$	
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	<b>189,6Ma</b>	<b>183Ma</b>	Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	<b>189,6Ma</b>	<b>183Ma</b>
<b>CSV-1</b>	0,708981	0,707892	0,707930	<b>CSV-3</b>	0,708642	0,707681	0,707715
<b>DL</b>	0,710000	0,708265	0,708325	<b>FB-5</b>	0,707339	0,707294	0,707296
<b>B-E-1</b>	0,711340	0,708912	0,708997	<b>B-DL-1</b>	0,709420	0,708118	0,708164
<b>CSV-3</b>	0,708637	0,707676	0,707709				
Chertes do Carixiano							
		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^0$				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^0$	
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	<b>189,6Ma</b>	<b>183Ma</b>	Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	<b>189,6Ma</b>	<b>183Ma</b>
<b>CSV-6</b>	0,709143	0,708804	0,708815	<b>SLX</b>	0,707822	0,707602	0,707610
<b>FB-3</b>	0,711704	0,709101	0,709191				

A projecção da Figura 5.6 mostra que os valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  na amostra FB-5, correspondente a um calcário não dolomitizado, estão muito próximos dos valores aceites para a água do mar do Pliensbachiano (Veizer et al, 1999). Todas as outras amostras mostram um forte enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  que deverá estar relacionado com o processo de dolomitização. As amostras de cherte apresentam valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  da mesma ordem de grandeza das amostras de litologias dolomitizadas.

A projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  contra a concentração de Sr nas amostras estudadas encontra-se representada na Figura 5.7, onde é visível a tendência para o aumento dos valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  com a diminuição da concentração de Sr para os dois tipos litológicos.

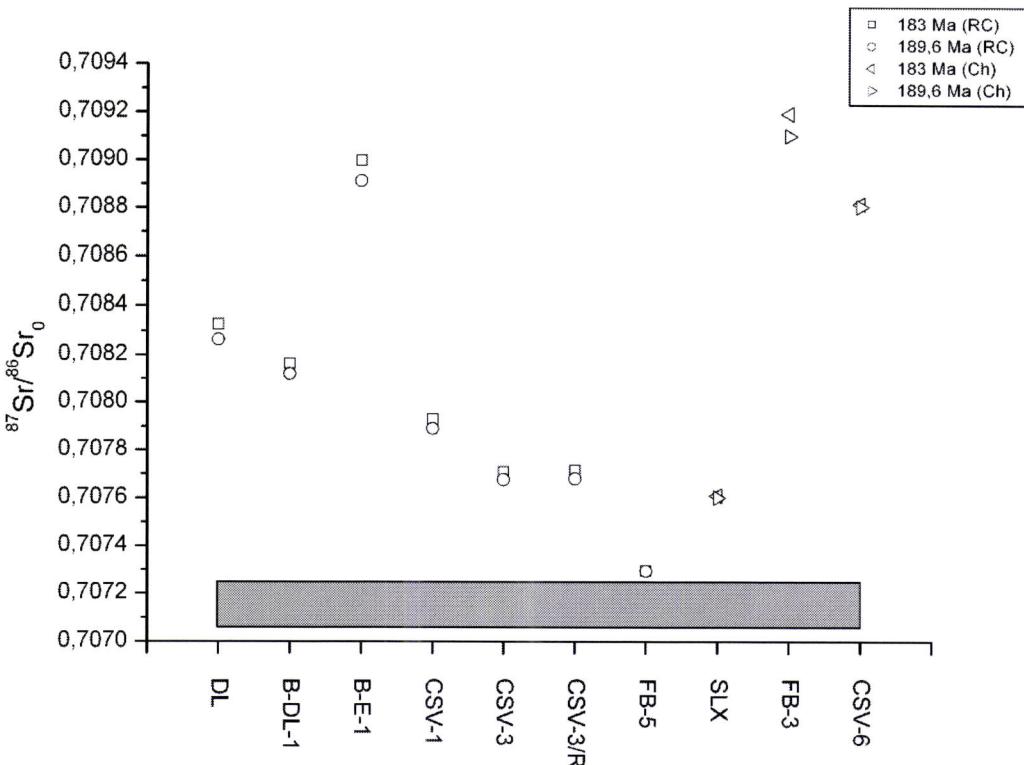


Figura 5.6 – Projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  inicial para as amostras do Carixano. O rectângulo cinzento representa os valores da razão isotópica do Sr da água do mar durante o Pliensbachiano segundo Veizer et al (1999).

Na Figura 5.8 foram projectados os valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  contra a percentagem de catiões de Mg nas amostras do Carixano. Nesta projecção é visível que as litologias carbonatadas e os chertes têm um comportamento distinto. No caso das rochas carbonatadas há uma nítida separação entre a amostra com menor percentagem de catiões de Mg na sua constituição (FB-5), correspondente a um calcário, que apresenta o valor mais baixo da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  e as amostras com maior concentração de Mg na sua constituição que apresentam valores mais elevados da razão isotópica. Os chertes apresentam uma grande variação de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para valores praticamente constantes da percentagem de catiões de Mg, resultado de a fase carbonatadas nestas litologias ter uma importância secundária.

As rochas carbonatadas apresentam o mesmo comportamento quando se projecta a variação de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  contra a razão Mg / (Mg + Ca), apresentada na Figura 5.9. A razão Mg / (Mg + Ca) é tanto maior quanto maior for a quantidade de dolomite presente nas amostras sendo, por isso, um melhor indicador do grau de dolomitização. É claro da observação da Figura 5.9 que as rochas carbonatadas dolomitizadas apresentam uma tendência para apresentarem valores maiores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  quando comparadas com a amostra de calcário não dolomitizado. Os chertes

apresentam um comportamento menos regular, com valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  análogos aos das rochas carbonatadas dolomitizadas, mas com uma amostra em que a componente dolomítica tem uma pequena expressão mas a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  apresenta um dos valores mais elevados.

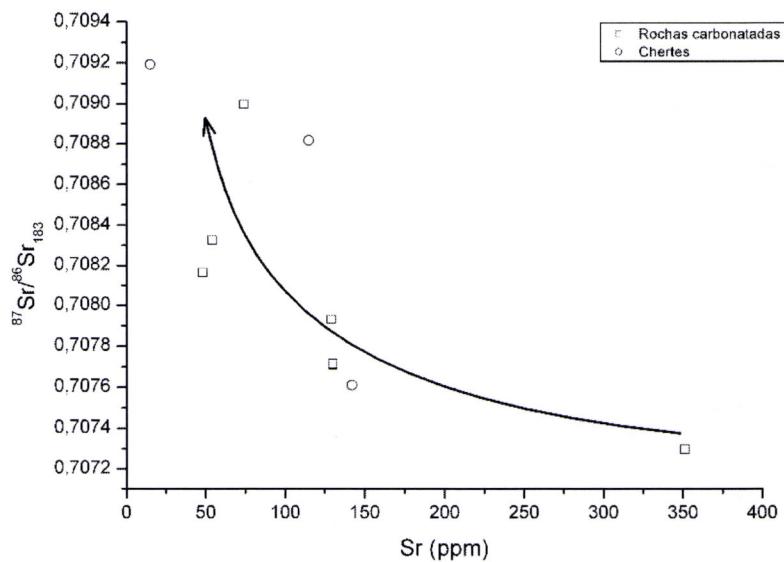


Figura 5.7 – Projecção dos valores da concentração de Sr versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras do Carixiano.

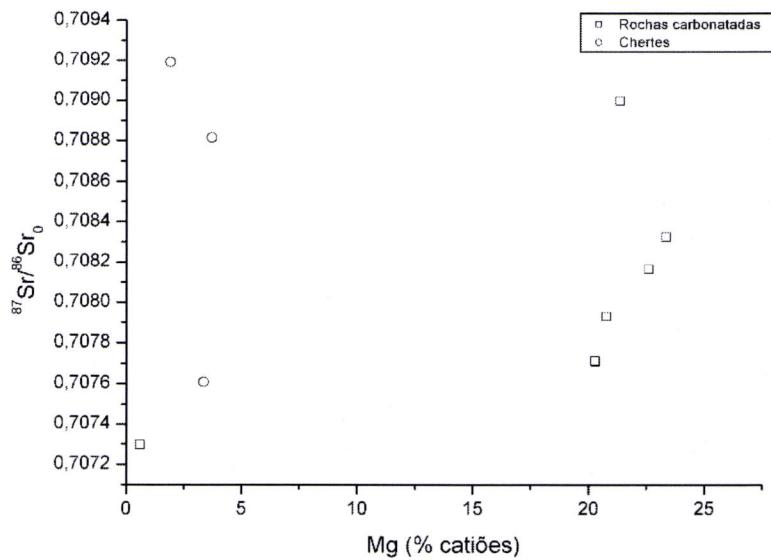


Figura 5.8 – Projecção dos valores da percentagem de catiões de Mg nas amostras estudadas versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras do Carixiano

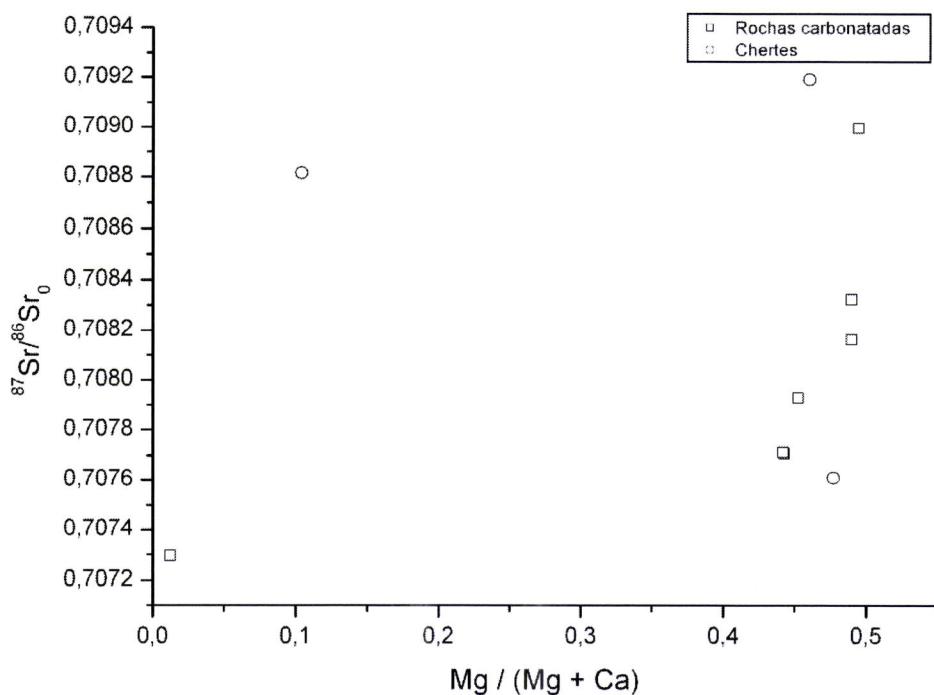


Figura 5.9 – Projecção dos valores da razão Mg/(Mg+Ca) nas amostras estudadas *versus* a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras do Carixiano

A ampliação da Figura 5.9 incluindo apenas as amostras de rochas carbonatadas dolomitizadas encontra-se representada na Figura 5.10. Apesar do reduzido número de amostra, pode afirmar-se que as duas variáveis apresentam uma tendência para uma co-variação positiva, verificando-se o incremento da razão inicial de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  com o aumento da importância do Mg relativamente ao Ca.

Também a quantidade de Sr presente nas amostras é condicionada pela proporção de Mg relativamente ao Ca nas amostras de rochas carbonatadas como se observa na Figura 5.11. Neste caso a co-variação é negativa, revelando que as amostras nas quais o Mg tem uma maior importância são mais empobrecidas em Sr.

Para verificar o afastamento da razão isotópica do Sr das amostras estudadas relativamente à composição isotópica da água do mar do Carixiano, projectaram-se os valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  na curva de variação da razão isotópica de Sr da água do mar apresentada por McArthur et al (2001). Essa projecção é apresentada na Figura 5.12.

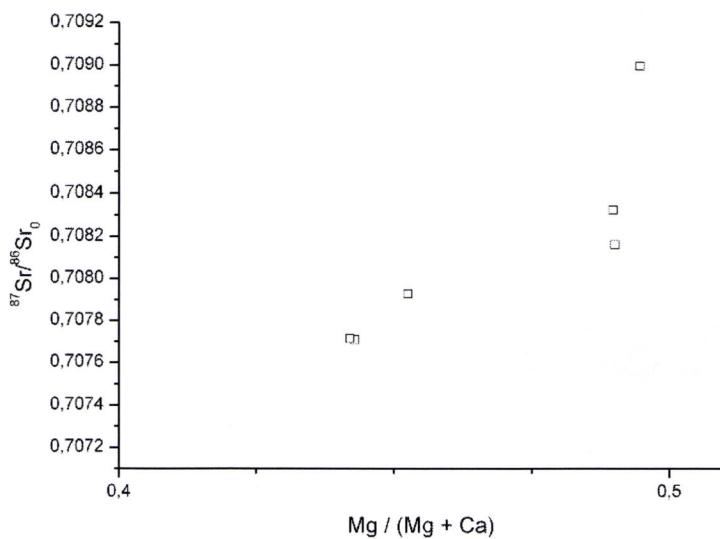


Figura 5.10 - Projecção dos valores da razão Mg/(Mg+Ca) nas amostras estudadas versus a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  para as amostras de rochas carbonatadas dolomitizadas do Carixiano.

É manifesto, da Figura 5.12, o enorme enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  que as amostras dolomitizadas apresentam relativamente à amostra não dolomitizada que apresenta uma razão isotópica próxima da da água do mar do Pliensbachiano. Este forte enriquecimento associado à dolomitização implica que os fluidos responsáveis pela transformação dos calcários em calcários dolomíticos e dolomitos correspondem a fluidos muito enriquecidos em  $^{87}\text{Sr}$  por comparação à água do mar do Pliensbachiano.

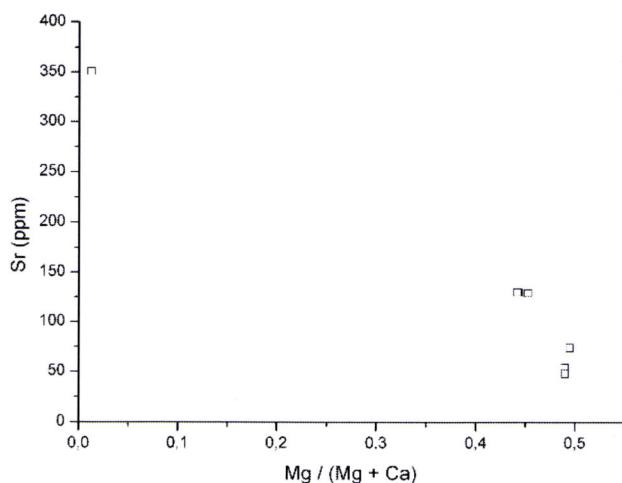


Figura 5.11 - Projecção dos valores da razão Mg/(Mg+Ca) nas amostras estudadas versus a concentração de Sr para as amostras de rochas carbonatadas do Carixiano.

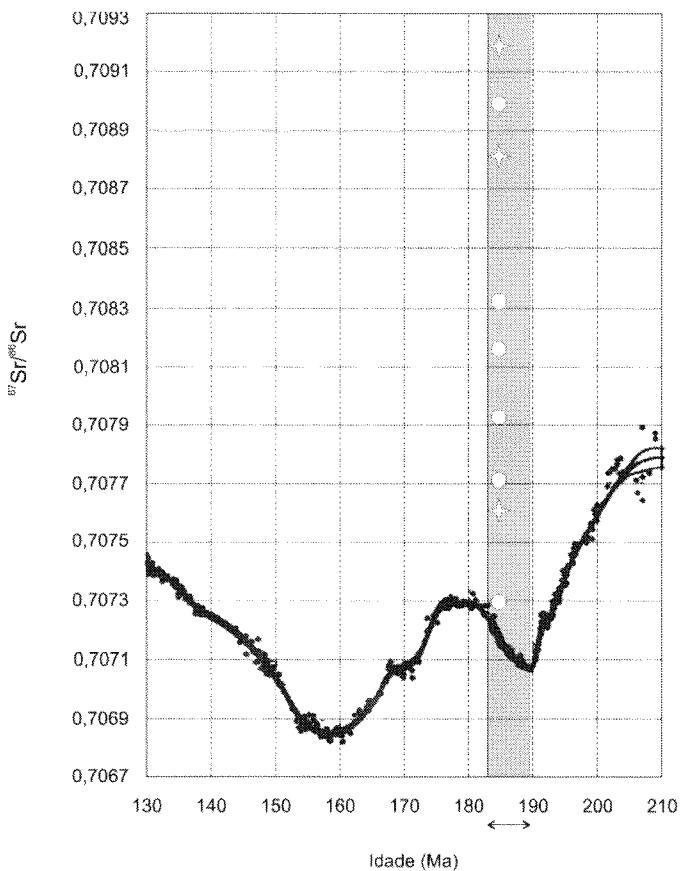


Figura 5.12 – Projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das amostras de rochas carbonatadas (círculos) e de chertes (estrelas) do Carixiano no diagrama de variação da razão isotópica da água do mar adaptado de McArthur (2001). A caixa cinzenta marca os limites temporais do Pliensbachiano.

### 5.3.2 LITOLOGIAS DO MALM

Os valores das razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  para as amostras do Malm encontram-se na Tabela 5.2. Os dados estratigráficos referentes às formações onde foram colhidas as amostras não são tão conclusivos como os referentes às amostras do Carixiano, encontrando-se a formação onde as amostras foram colhidas datada do Oxfordiano superior ou Kimmeridgiano por Rocha (1976). Com esta indefinição relativa à idade da formação, optou-se por utilizar o valor da idade da transição Oxfordiano-Kimmeridgiano como valor de referência para a determinação da razão inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas três amostras estudadas. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.4.

Na Figura 5.13 encontram-se projectadas as razões isotópicas iniciais  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para estas amostras no diagrama de variação da composição isotópica de Sr da água do mar.

Tal como no caso das amostras do Carixiano, as litologias do Malm apresentam um enriquecimento acentuado em  $^{87}\text{Sr}$  relativamente à água do mar da época.

Tabela 5.4 – Resultados da determinação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das amostras do Malm estudadas.

<i>Rochas carbonatadas do Malm</i>		
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^0$
<b>ME-DL-1</b>	0,707654	0,707362
<b>ME-DL-3</b>	0,707741	0,707569
<i>Cherte do Malm</i>		
Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^0$
<b>ME-SLX-1</b>	0,707882	0,707599

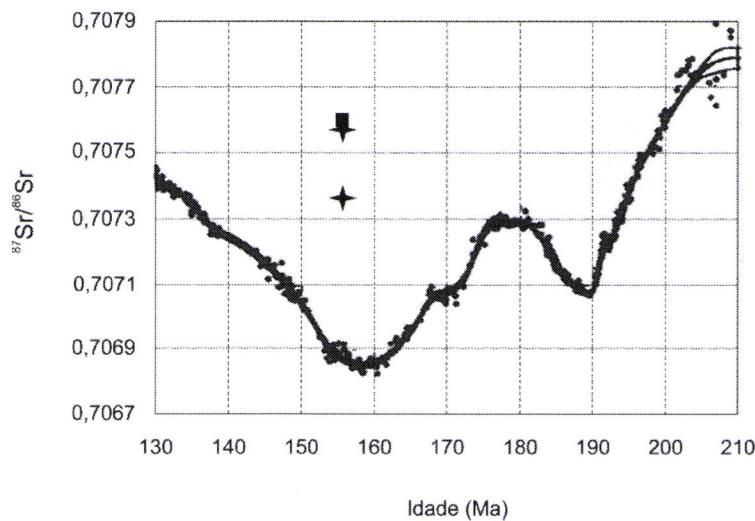


Figura 5.13 - Projecção dos valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das amostras de rochas carbonatadas (estrelas) e de chertes (quadrado) do Malm no diagrama de variação da razão isotópica da água do mar adaptado de McArthur (2001).

#### 5.4 DISCUSSÃO

O estudo das variações das razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas amostras estudadas poderia fornecer mais informação de tivesse sido realizado em amostras de concentrados de dolomite, das diferentes fases paragenéticas. No entanto, tal não foi possível no decorrer deste trabalho tendo sido decidido estudar a composição isotópica do Sr de rocha-total. Como principais desvantagens por se utilizar a rocha-total pode apontar-se o menor grau de detalhe obtido pelo estudo que exclui a possibilidade de delinear a história da composição isotópica dos fluidos intervenientes

nas sucessivas etapas de dolomitização; e a possibilidade de outros minerais constituintes das rochas, que não a dolomite, contribuírem para a assinatura isotópica em Sr observada em cada amostra. Por outro lado, a utilização da assinatura isotópica de Sr da rocha-total caracteriza a dolomitização como a integração de todas as etapas intermédias dando especial ênfase aos estádios inicial e final do processo.

Do conjunto de amostras do Carixiano analisadas faz parte um calcário, sem dolomitização, representativo das litologias anteriores à dolomitização. Essa amostra (FB-5) já foi utilizada no capítulo 4 como representativa do estado inicial, não alterado, das rochas para o cálculo do balanço de massa. Ainda no capítulo 4 se discute o verdadeiro significado da representatividade desta amostra numa formação sedimentar marcada pela heterogeneidade de, pelo menos, os aspectos texturais primários. Neste capítulo, tal como no anterior, esta amostra continuará a servir de referência como exemplo das litologias não dolomitizadas.

Era expectável que a amostra de calcário, não dolomitizado, de origem marinha, apresentasse uma razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  semelhante à da água do mar contemporânea após ter sido deduzida a componente radiogénica do seu conteúdo em  $^{87}\text{Sr}$ . Como é visível da Figura 5.12, esta amostra apresenta a razão isotópica inicial da água do mar do Pliensbachiano. As amostras de calcários dolomíticos e dolomitos apresentam uma assinatura isotópica muito enriquecida em  $^{87}\text{Sr}$ , sendo tanto maior o enriquecimento quanto mais importante é a componente dolomítica nas litologias carbonatadas, o que é comprovado pelo incremento da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  com razão Mg / (Mg+Ca) (Figura 5.10). Estas relações mostram que a dolomitização está associada à interacção dos calcários originais com fluidos muito enriquecidos em  $^{87}\text{Sr}$ , num sistema dominado pela composição química do fluido por comparação com a da rocha.

A diminuição da quantidade de Sr presente nas amostras com o aumento da componente dolomítica (Figura 5.11) e a tendência para as amostras mais pobres em Sr apresentarem os valores mais altos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  (Figura 5.7) pode ser compreendida se o processo de dolomitização for encarado como um processo que implica a dissolução da calcite original e subsequente precipitação de dolomite. O Sr substitui o cálcio na estrutura dos carbonatos mas não substitui o magnésio o que significa que ao precipitar dolomite a quantidade de posições estruturais disponíveis para o Sr ser incorporado na rede do carbonato diminui quando comparada com a calcite original, justificando-se desta forma a diminuição da concentração de Sr com a dolomitização. O aumento da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  com a diminuição da concentração de Sr e com o aumento da dolomitização indica que o fluido a partir do qual se processou a

dolomitização deveria ser muito enriquecido em  $^{87}\text{Sr}$  quando comparado com a água do mar a partir da qual precipitaram os calcários.

Num determinado sistema que evolua por interacção entre as rochas e um fluido, as características químicas do produto final – as rochas alteradas – terão afinidades com a rocha original se o sistema for dominado pela rocha (pequena razão água/rocha) ou terão afinidades com o fluido se a proporção do fluido prevalecer sobre a proporção de rocha (razão água/rocha alta).

No caso em estudo, o forte enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  associado à dolomitização é consistente com um processo dominado pela composição química do fluido interveniente, o que equivale a dizer que a razão água/rocha deve ter tido valores elevados.

À questão de qual seria a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do fluido dolomitizante apenas se pode conjecturar. O valor máximo da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$  das rochas dolomitizadas do Carixiano (0,708997 nas rochas carbonatadas e 0,709191 nos chertes) deverá constituir uma estimativa da razão isotópica de Sr do fluido, uma vez que a química do sistema deverá ter sido dominada pela química do fluido. No entanto não existem dados que permitam compreender a magnitude da importância que o Sr libertado pela calcite, durante a sua dissolução, na razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do fluido. Apesar da incerteza relativa à componente de Sr proveniente da dissolução da calcite é seguro afirmar que o valor máximo da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas amostras estudadas constitui uma estimativa, na pior das hipóteses por defeito, da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no fluido dolomitizante.

O facto dos chertes apresentarem um comportamento globalmente semelhante ao das rochas carbonatadas revela que os carbonatos preservados durante o processo de formação dos chertes também estiveram expostos à interacção com os fluidos responsáveis pela dolomitização. Na opinião do autor, este facto não contribui, só por si, para enquadrar cronologicamente os processos uma vez que o resultado seria semelhante no caso de a dolomitização ter ocorrido anteriormente à silicificação ficando alguns cristais de dolomite preservados no seio do cherte, ou no caso de a dolomitização ter ocorrido posteriormente à silicificação, com os fluidos dolomitizantes a aproveitarem a permeabilidade dos chertes para circularem no interior destas litologias e substituírem os cristais de calcite preservados no cherte por cristais de dolomite.

Os resultados obtidos na análise da composição isotópica do Sr nas amostras do Carixiano revestem-se de uma maior importância na determinação da proveniência dos fluidos dolomitizantes e, consequentemente, no estabelecimento das condições

paleo-hidrológicas do sistema. Como já foi referido anteriormente, um tão grande enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  só poderá resultar da interacção com um fluido muito enriquecido neste isótopo quando comparado com a água do mar do Pliensbachiano. Se verificarmos a variação da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar desde o Pliensbachiano até à actualidade (Figura 5.14) verificamos que só a partir do Miocénico superior a razão isotópica de Sr da água do mar permitiria que esta fosse o fluido responsável pela dolomitização do Carixiano.

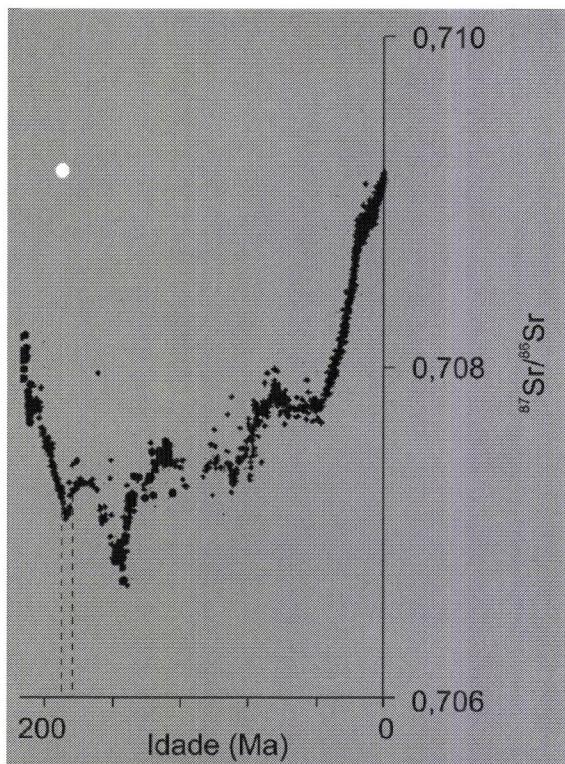


Figura 5.14 – Variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar para os últimos 200 Ma. O círculo branco representa o valor máximo determinado nas amostras do Carixiano estudadas. (adaptado de Veizer, 1999).

No entanto, se a dolomitização tivesse ocorrido durante o Miocénico superior ou em tempos mais recentes, não haveria nenhuma razão para a heterogeneidade observada na dolomitização dos sedimentos carixianos, que se encontram fortemente dolomitizados na praia do Belixe, e menos dolomitizados na zona do Cabo de S. Vicente, encontrando-se a bacia já estruturada nessa época. A ausência de dolomitização significativa nas rochas de idade neogénica e quaternária da zona estudada (Terrinha, *comum. pessoal.*) também exclui a possibilidade de a dolomitização ter ocorrido em tempos recentes.

Como já foi referido no capítulo 2, a formação do Domeriano encontra-se separada do Carixiano por uma paraconformidade, com um ligeiro ravinamento, bem visível no corte da praia do Belixe. Esta formação de calcários cristalinos, não se encontra dolomitizada em nenhum dos afloramentos da zona de Sagres. Esta observação bem como as relações paragenéticas das amostras estudadas estão na

base do proposto na discussão dos capítulos 2 e 3 de que a dolomitização deverá corresponder a um episódio precoce na evolução diagenética das litologias carixianas, que deverá ter ocorrido no máximo até ao Domeriano inferior, inclusivé.

Com estes condicionamentos cronológicos e com o enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  observado nas rochas dolomitizadas exclui-se a possibilidade de ser a água do mar a responsável pela dolomitização do Carixiano. Isto significa que os modelos de dolomitização nos quais a água do mar é o interveniente principal não se adequam ao caso em estudo, inclusivamente os modelos em que a água do mar é modificada por evaporação extrema, uma vez que durante a evaporação não ocorre fracionação dos isótopos de Sr.

Os fluidos responsáveis pelo evento de dolomitização que afectou as litologias do Carixiano podem ser considerados exóticos relativamente à água formacional destes sedimentos e poderão ter duas origens. A primeira possibilidade para a origem dos fluidos dolomitizantes é terem uma proveniência continental; serem fluidos meteóricos que se enriqueceram em  $^{87}\text{Sr}$  ao reagirem com rochas emersas ricas em Sr radiogénico e que se misturaram com a água do mar como no modelo de aquífero de mistura de águas, apresentado no capítulo 1. Se utilizarmos as composições isotópicas da água do mar actual e de algumas águas de proveniência continental como uma analogia para as condições possíveis do Jurássico inferior observamos que enquanto a água do mar actual tem uma razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,70916 (Humphris & Bach, 2005) as águas subterrâneas no escudo canadiano apresentam uma razão que chega a 0,73443 (Négrel & Casanova, 2005) e algumas águas de rios do Nepal atingem o valor de 0,96459 (Oliver et al., 2003). Na Figura 5.15 encontram-se projectados alguns dos valores atrás apresentados bem como outros valores de material pedogenético (Canal et al., 1999; McCulloch et al., 1999; Evans et al., 2001; Kennedy et al., 2002).

A mistura de uma água como as atrás apresentadas, muito enriquecida em Sr radiogénico, com a água do mar, poderia promover uma evolução isotópica como a observada nas litologias do Carixiano estudadas. No entanto, levantam-se alguns problemas nomeadamente com as condições termodinâmicas para o modelo de aquífero de mistura de águas ser um modelo eficaz na dolomitização uma vez que as condições termodinâmicas implícitas neste modelo para que possa haver dissolução de calcite e precipitação de dolomite são tão estritas que quase constituem uma singularidade geológica, podendo ocorrer muito pontualmente mas não sendo provável que possam ser associadas à dolomitização generalizada de uma formação.

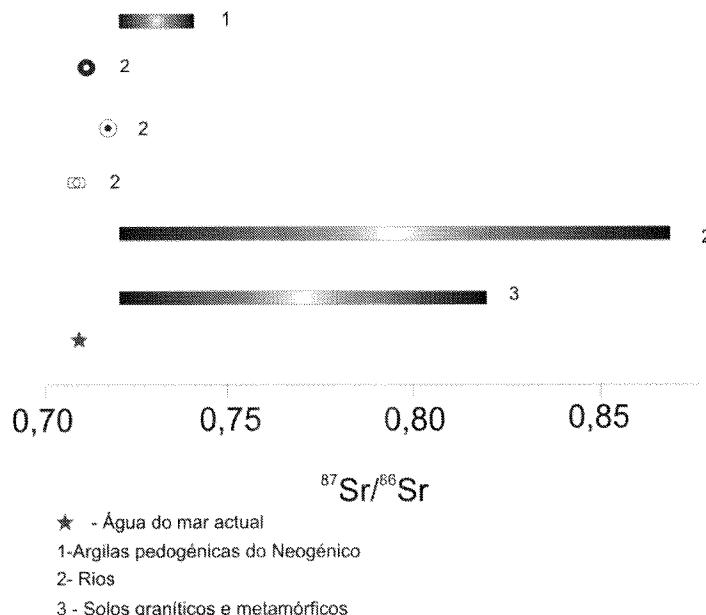


Figura 5.15 – Razões isotópicas em  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar actual, de algumas águas de rios e de solos.

Outro problema associado a esta hipótese está relacionado com a necessidade de manter um caudal de água, proveniente das áreas emersas, a circular na formação e a misturar-se com a água do mar em circulação nos sedimentos. Não houve possibilidade de modelar as condições hidroquímicas e hidrodinâmicas necessárias para a permanência de um sistema hidrológico ao qual se pudesse associar a dolomitização estudada, porém a análise qualitativa do sistema permite enumerar algumas das condições necessárias para a sua eficácia. Em primeiro lugar o potencial hidráulico teria que ser suficiente para contrariar a tendência natural das águas formacionais duma determinada camada circularem em direcção às zonas emersas, pelo efeito da pressão litostática das camadas suprajacentes (Chapman, 1987; Magara, 1987). Em segundo lugar o caudal deveria garantir que, ao longo de todo o período de actividade do sistema, a mistura de fluidos (água do mar e água meteórica) fosse dominada pela componente meteórica para que a assinatura isotópica de Sr do fluido dolomitizante fosse sempre muito mais rica em Sr radiogénico do que a água do mar.

A segunda possibilidade para a origem dos fluidos dolomitizantes é terem uma proveniência profunda; corresponderem a fluidos originários das formações mesozóicas mais antigas ou do soco paleozóico da bacia e que tenham circulado por hidrotermalismo levando à dolomitização dos sedimentos caridianos. Nos capítulos 2, 3 e 4 já foi estabelecida a existência de um sistema hidrotermal, activo durante o Carixiano, responsável pela formação dos preenchimentos quartzosos em falhas normais e vénulas. Nesses capítulos também é conjecturado que a sílica ligada à

formação dos nódulos de cherte poderia ter a mesma proveniência associada ao mesmo sistema hidrotermal. Para que a dolomitização também estivesse associada ao mesmo sistema hidrotermal seria necessário que houvesse uma evolução do sistema no sentido de numa etapa da sua história as condições promoverem o transporte e precipitação da sílica e, noutra etapa, as condições serem as ideais para a precipitação de dolomite.



## **Capítulo 6 – Discussão e Conclusões**



## 6.1 DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objectivo principal discutir as questões de índole mais global sobre a génesis dos chertes e dos dolomitos, nomeadamente sobre os processos físico-químicos controladores da sua formação, a origem dos fluidos que os promovem, a cronologia dos eventos diagenéticos e as relações com os eventos de deformação que afectaram o Carixiano no sector SW da Bacia Algarvia.

### Eventos de silicificação

Já foi argumentado nos capítulos 2 e 3 que os chertes não são sedimentos primários e que se formam por substituição de litologias carbonatadas de textura grosseira (calcários calciclásticos e calcários biocalciclásticos) durante a interacção com um fluido rico em sílica.

Para além da formação dos chertes, os sedimentos do Carixiano apresentam evidências de um outro tipo de silicificação: a formação de vénulas e filões de quartzo precipitados em fracturas.

As observações mesoscópicas mostram que tanto a formação de chertes como a de filões e veios de quartzo se prolonga por quase todo o Carixiano e que as relações cronológicas entre este dois tipos de eventos apontam, sistematicamente, para uma antecedência da chertificação relativamente à formação de filões e vénulas de quartzo. Analisando com maior detalhe as relações de campo, consubstanciadas pelas observações petrográficas mostram que a sequência de eventos (1) chertificação – (2) formação de filões e vénulas de quartzo se repete, pelo menos duas vezes ao longo do intervalo temporal em estudo.

As observações podem ser interpretadas de duas formas: os eventos (chertificação-formação de filões e vénulas) correspondem a dois processos distintos que ocorrem em pelo menos duas etapas, cada um, cujas relações cronológicas entre ambos apresentam sempre a antecedência da chertificação relativamente à formação de filões e vénulas de quartzo, por coincidência; ou os eventos correspondem a duas expressões distintas do mesmo processo epigenético ligadas pelo tipo de mecanismo envolvido e pela origem da sílica.

Na primeira possibilidade estaria em causa um processo de substituição de sedimentos carbonatados por sílica, (semelhante ao apresentado no Capítulo 1 para a formação de nódulos de cherte em rochas carbonatadas) que daria origem aos chertes e a circulação de fluidos salinos de temperatura elevada, hidrotermais, ao longo de fracturas que daria origem aos filões e vénulas de quartzo. Neste cenário, a sílica que origina os chertes proviria, provavelmente da dissolução de espículas de radiolários

noutros pontos da bacia ou noutros segmentos litoestratigráficos. No entanto a ausência de um mecanismo válido que condicione a ocorrência dos dois processos numa sequência em que a chertificação antecede a formação de filões e vénulas de quartzo debilita consideravelmente esta possibilidade.

É, pois, convicção do autor que ambos os processos de silicificação observados nos sedimentos do Carixiano se encontram geneticamente relacionados e correspondem a etapas sucessivas de um evento de circulação hidrotermal (confirmado pelos dados de microtermometria para os filões de quartzo) no qual a circulação começa por ser difusa, ocorrendo essencialmente nas litologias mais permeáveis precipitando os chertes, e evolui para uma circulação focalizada, ao longo das fracturas que afectam os sedimentos. A evolução dum sistema de circulação para o outro estaria relacionada com as propriedades dos sedimentos: a) os aquíferos calciclásticos teriam uma permeabilidade muito diminuída devido à chertificação e, simultaneamente, b) teria ocorrido a litificação necessária, dos calcários aquitardos interestratificados, de modo a produzir um sistema fissurado. Esta circulação hidrotermal ocorreria muito cedo na história pós-deposicional dos sedimentos e teriam ficado registados pelo menos dois eventos do processo.

Para confirmar ou refutar o proposto no parágrafo anterior seriam necessários dados de outra natureza, uma vez que a litogeoquímica não é esclarecedora quanto a este problema. Análises de isótopos oxigénio poderiam fornecer mais alguns indícios sobre esta problemática permitindo comparar as assinaturas isotópicas dos chertes e dos filões e vénulas de quartzo e, eventualmente, fornecer informações sobre a proveniência dos fluidos siliciosos.

A silicificação associada à formação dos chertes e à formação de filões e vénulas de quartzo está restrita ao Carixiano, uma vez que o Domeriano inferior não apresenta evidências deste processo.

### **Dolomitização**

A dolomitização nos sedimentos carixianos não corresponde a uma característica primária, é o resultado de um processo diagenético, como é comprovado pelo grande enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  que as rochas dolomíticas apresentam, relativamente à água do mar do Carixiano.

A idade do processo de substituição das rochas carbonatadas originais pela dolomite não se encontra bem constrangida. O posicionamento paragenético da principal etapa de dolomitização (D2), a heterogeneidade espacial da dolomitização, com o conjunto de estratos aflorantes na zona do Cabo de S. Vicente a apresentar

menos dolomitização do que os sedimentos da Praia do Belixe, a ausência de dolomitização significativa nos sedimentos do Domeriano inferior e Domeriano superior/Toarciano inferior são fortes indícios para que a dolomitização tenha ocorrido antes da deposição do Domeriano inferior.

O extremo enriquecimento em Sr radiogénico que as rochas dolomíticas apresentam tem implicações no enquadramento deste processo nos modelos gerais de dolomitização. Nos modelos de dolomitização um dos principais fluidos intervenientes é a água do mar ou a água do mar modificada por evaporação. Os valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  apresentados pelas rochas chegam a ultrapassar o valor da água do mar actual que apresenta o valor máximo da curva de variação da razão isotópica de Sr para o Mesozóico e o Cenozóico. Por outro lado, a evaporação não tem influência na fraccionação dos isótopos de Sr. Tal significa que a dolomitização dos sedimentos do Carixiano não se deve à interacção entre os calcários originais com a água do mar ou com a água do mar modificada por evaporação.

Esta constatação reduz o número de modelos de dolomitização com aplicabilidade ao objecto em estudo a dois: o modelo de mistura de água do mar com águas de proveniências continentais e o modelo hidrotermal.

O conjunto de argumentos em defesa da existência de um sistema hidrotermal Carixiano responsável pelos fenómenos de silicificação observados torna apelativa a possibilidade de a dolomitização também ocorrer na dependência directa de um sistema hidrotermal. Seria um sistema alimentado por um fluido de proveniência profunda, muito enriquecido em Sr radiogénico resultante do decaimento de  $^{87}\text{Rb}$  provavelmente do soco Carbónico da Bacia Algarvia. No entanto a ausência de filões ou veios de natureza carbonatada em todo o Carixiano, cuja presença seria expectável na presença de um sistema hidrotermal, reduz as probabilidades de ocorrência de um evento hidrotermal responsável pela dolomitização.

O modelo de mistura de aquíferos, no qual a água do mar aprisionada nos sedimentos se mistura com água de proveniência meteórica, em zonas próximas das áreas emersas, justificaria o enriquecimento em  $^{87}\text{Sr}$  observado uma vez que as águas continentais são, no geral, mais ricas em Sr radiogénico do que a água do mar e seria coerente com a distribuição vertical da dolomitização, mais intensa para o topo da formação. Este modelo parece pois mais adequado às relações observadas nos sedimentos do Carixiano da área de Sagres.

O magnésio necessário para dolomitizar as rochas calcíticas poderia ter origem nos próprios sedimentos originais, sendo adicionado ao fluido dolomitizante durante a dissolução da calcite ou ser o Mg da água do mar aprisionada nos sedimentos.

Como já foi referido neste trabalho o Carixiano superior não existe nesta área e os sedimentos do Domeriano inferior assentam em paraconformidade sobre o Carixiano médio. Este hiato estratigráfico, que corresponde a um período em que provavelmente a lâmina de água era menor, reúne as melhores condições, do ponto de vista hidráulico, para a invasão dos sedimentos carbonatados pelas águas de proveniência continental, implicando que a dolomitização terá ocorrido no final do Carixiano, muito provavelmente.

### **Estruturas de deformação**

Várias evidências mostram que a evolução diagenética da Formação estudada é marcada por eventos de natureza química (chertificação e dolomitização) e de natureza mecânica dos quais resultam as estruturas sin-sedimentares já caracterizadas.

A morfologia que os nódulos de cherte apresentam, resulta de fluidização e injecção de sedimentos de natureza calciclástica em fracturas, que ocorrem antes da chertificação. O desenvolvimento de diques calciclásticos e de nódulos alinhados, no entanto, é mais intensa no topo da Formação do que na Base onde as estruturas de injecção são mais incipientes. A formação de estruturas de injecção em sequências sedimentares implica a existência de instabilidade tectónica antes da litificação total dos sedimentos. Conforme já foi argumentado, os níveis mais grosseiros estariam por litificar enquanto os níveis mais finos já teriam desenvolvido alguma litificação. Nos níveis com alguma litificação a instabilização tectónica provocaria a sua deformação através do desenvolvimento de fracturas (diaclasses) ao longo das quais os sedimentos não litificados se injectariam.

A inexistência de estruturas de injecção bem desenvolvidas na base da Formação significará que o(s) impulso(s) de deformação responsável pelo desenvolvimento dos diques calciclásticos deverá ter ocorrido após as camadas da base terem sido litificadas, colocando um limite temporal inferior ao processo de fluidização e injecção de sedimentos no início do Carixiano médio, provavelmente.

### **Enquadramento tectónico**

A deformação que afectou os sedimentos do Carixiano está intrinsecamente ligada à influência da actividade das fronteiras de placa que limitavam a Bacia Algarvia a ocidente e a sul.

O contexto tectónico em que este sector da bacia se encontrava durante o Lias deverá ser o responsável por a distensão sin-sedimentar registada no Carixiano ocorrer em ao longo de direcções que fazem um ângulo próximo de 90º entre si. Este carácter de distensão bi-direccional só é atenuado para o final do Carixiano médio.

Uma das razões possíveis para a existência de um campo de tensões caracterizado por distensão bi-direccional é o sudoeste ibérico (onde se inclui a Bacia Algarvia) corresponder a um do sector crustal sob o efeito de empolamento térmico. Este empolamento estaria associado à zona de fracturação continental que evoluiu para a actual junção tripla dos Açores. O vulcanismo hetangiano poderia resultar da localização da Bacia Algarvia na área de influência dessa zona termicamente empolada e o hidrotermalismo observado no Carixiano poderia corresponder a um processo remanescente do empolamento térmico que anteriormente, durante o Hetangiano e o Sinemuriano inferior, causara episódios vulcânicos básicos, toleíticos do sul da Península Ibérica e NW de África. Os efeitos do empolamento proposto seriam cada vez mais ténues conforme a Península Ibérica se afastava da zona onde viria a nascer o Atlântico Central, em direcção a oriente, e o último processo visível no registo sedimentar de todo o Mesozóico seria o hidrotermalismo com epigéneses siliciosa do Carixiano.

## 6.2 CONCLUSÕES

As principais conclusões retiradas deste trabalho podem ser enumeradas da seguinte forma:

1. A Formação de Calcários e calcários dolomíticos com nódulos de sílex, do Carixiano, é caracterizada pela alternância de camadas de litologias carbonatadas, com diferentes graus de dolomitização, e leitos de cherte, que também ocorre sob a forma de nódulos e diques.
2. Os chertes não são sedimentos primários e resultam da substituição de calcários calciclásticos e calcários bioclásticos por sílica. A silicificação que deu origem aos chertes ocorreu em pelo menos dois episódios durante o Carixiano.
3. A dolomitização é secundária e ocorre após a chertificação.
4. A chertificação e a dolomitização são episódios diagenéticos precoces que afectam os sedimentos do Carixiano.
5. A acompanhar a sedimentação a deformação gera falhas normais conjugadas e diaclases, estas últimas aproveitadas para a injecção dos

sedimentos de natureza calciclástica ainda não litificados. Este processo dá origem a estruturas (diques e nódulos) que foram posteriormente substituídas durante uma das etapas de silicificação dando origem aos diques de cherte e à maior parte dos nódulos.

6. A história da deformação é complexa, iniciando-se por um período de génesis e actividade das falhas de direcção N-S seguido por uma fase em que as falhas activas têm direcções N60°-70°W. No impulso seguinte a família de falhas de direcção N-S retomam a actividade e, no final do registo carixiano da zona de Sagres as falhas activas têm direcções próximas de NE-SW. Esta alternância do regime de tensão também se encontra expressa nas diaclases.
7. As falhas normais funcionam como canais de circulação de fluidos hidrotermais, de alta temperatura e elevada salinidade, a partir dos quais precipitam filões de quartzo e vénulas de quartzo e calcedónia.
8. Os eventos de silicificação no Carixiano ocorrem em, pelo menos, dois ciclos que se iniciam pela chertificação das litologias calciclásticas e bioclásticas e que terminam com a precipitação dos filões e vénulas de quartzo.
9. Estes ciclos deverão estar associados à actividade de um sistema hidrotermal sin-sedimentar que começa por ter uma circulação difusa pelas litologias de mais alta permeabilidade e que termina como circulação focalizada, ao longo das principais estruturas após a diminuição da permeabilidade resultante da formação do cherte.
10. A ausência de evidências de silicificação nos sedimentos do Domeriano inferior enquadra cronologicamente este processo como sendo exclusivamente carixiano.
11. Os fluidos dolomitizantes tinham razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  muito superiores à da água do mar do Carixiano, o que conferiu às rochas dolomitizadas uma assinatura isotópica muito enriquecida em Sr radiogénico.
12. A dolomitização deverá ter ocorrido por mistura da água do mar existente nos sedimentos carixianos com água de origem meteórica, proveniente das áreas emersas, durante o final do Carixiano, muito provavelmente durante o hiato de sedimentação do qual resulta que os sedimentos do

Domeriano inferior assentem em paraconformidade com os sedimentos do Carixiano médio.



## **Bibliografia**



**A**

- Ague, J.J. & van Haren, J.L.M. (1996). Assessing metassomatic mass and volume changes using the bootstrap, with application to deep crustal hydrothermal alteration of marble. *Economic Geology*, Vol. 91, No. 7, pp. 1169-1182.
- Altenberger, U. (1996). Material transport in channelized fluids – examples from high-temperature shear zones in the Central-European Variscan belt. *Mineralogy and Petrology*, 51, pp. 51-72.
- Appleyard E.C. & Woolley, A.R. (1979). Fenitization : an example of the problems of characterizing mass transfer and volume changes. *Chemical Geology*, 26, pp. 1-15.
- Arthaud, F. and Matte, P. 1977. Late Paleozoic strike-slip faulting in Southern Europe and Northern Africa: result of a right-lateral shear zone between the Appalachians and the Urals. *Geol. Soc. Am. Bull.* v.88, pp. 1305-1320.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L.V., Henriques, M. H. & Manuppella, G. (2003). Da dinâmica continental do Triásico aos mares do Jurássico inferior e médio. *Instituto Geológico e Mineiro*. 43 p.

**B**

- Baes, C.F. & Mesmer, R.E. (1976). The hydrolysis of cations. Wiley. 489 p.
- Bai, T., Pollard, D.D, 2000. Fracture spacing in layered rocks: a new explanation based on the stress transition. *Journal of Structural Geology* 22, pp. 43-57.
- Bai, T., Gross, M.R., 1999. Theoretical analysis of cross-joint geometries and their classification. *Journal of Geophysical Research*, 104 (1), pp. 1163-1177.
- Bai, T., Maerten, L. Gross, M.R., Aydin, A., 2002. Orthogonal cross joints: do they imply a regional stress rotation? *Journal of Structural Geology*, 24, pp. 77-88.
- Bailey, T.R., Rosenthal, Y., McArthur, J.M., van de Schootbrugge, B. & Thirlwall, M.F. (2003). Paleoceanographic changes of the Late Pliensbachian-Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an oceanic anoxic event. *Earth and Planetary Science Letters*, 212, pp. 307-320.
- Baker, P.A. & Kastner, M. (1981). Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213. pp. 214-216.
- 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, pp. 37-55.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P. & Hein, J.R. (1996). Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic

- marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, Vol. 60, Nº 10, pp. 1709-1725.
- Baumgartner, L.P. & Olsen, S.N. (1995). A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Economic Geology*, Vol. 90, pp. 1261-1270.
- Benson, L., Barber, D., Andrews, J.T., Taylor, H., Lamothe, P. (2003). Rare-earth elements and Nd and Pb isotopes as source indicators for Labrador Sea clay-size sediments during Heinrich event 2. *Quaternary Science Reviews*, 22, pp. 881-889.
- Bouillin, J.P.; Dumont, T., Mouterde, R., Somma, R. & Hippolyte, J.C. (1999). A Liassic to Eocene sub-marine scarp in the Peloritan Dorsale (Sicily, Italy). *Compte Rendues de l'Académie de Sciences de Paris, Sciences de la Terre et des planètes*, 328, pp. 347-352.
- Bourrouilh, R.; Bourque, P.A., Dansereau, P., Le Jan, F.B. & Weyant, P. (1998). Synsedimentary tectonics, mud-mounds and sea-level changes on a Paleozoic carbonate platform margin: a Devonian Montagne Noire example (France). *Sedimentary Geology*, 118, pp. 95-118.
- Bruckschen, P., Bruhn, F., Veizer, J. & Buhl, D. (1995).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic evolution of Lower Carboniferous seawater: Dinantian of western Europe. *Sedimentary Geology*, 100, pp. 63-81.
- Byrne, R.H. & Kim, K.H. (1990). Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, 54, pp. 2645-2656.

## C

- Cantrell, K.J. & Byrne, R.H. (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, 51, pp. 597-605.
- Caron, J.M., Potdevin, J.L. & Sicard, E. (1987). Solution – deposition process and mass transfer in the formation of a minor fold. *Tectonophysics*, 135, pp. 77-86.
- Chapman, R. E. (1987). Fluid flow in sedimentary basins: a geologist's perspective. In: *Fluid flow in sedimentary basins and aquifers*. J.C. Goff & B.P.J. Williams (eds.) Geological Society Special Publication Nº 34. Blackwell Scientific Publications. pp. 3-18.
- Chen, D.F., Dong, W.Q., Qi, L., Chen, G.Q., Chen, X.P. (2003). Possible REE constrains on the depositional and diagenetic environments of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna. *Chemical Geology*, 201, pp. 103-118.

- Choffat, P. (1887). Recherches sur les terrains secondaires au Sud du Sado. Comunicações da Comissão dos Trabalhos Geológicos de Portugal, T. I, fasc. II, pp. 222-312.
- Clayton, C. J. (1986). The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous chalks. Sievering, G.G., Hart, M.B. (Eds.), The Scientific Study of Flint and Chert. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 43-54.
- Coniglio, M., Sherlock, R., William-Jones, A.E., Middleton, K. & Frape, S.K. (1994). Burial and hydrothermal diagenesis of Ordovician carbonates from the Michigan Basin, Ontario, Canada. In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 231-254.
- Correia, F. M. C. 1989. Estudo bioestratigráfico e microfácies do Cretáceo carbonatado da Bacia Sedimentar Meridional Portuguesa (Algarve), PhD thesis, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal.
- Cosgrove, J.W. (1995). The expression of hydraulic fracturing in rocks and sediments. In: Ameen, M.S. (ed), Fractography: fracture topography as a tool in fracture mechanics and stress analysis. Geological Society Special Publication Nº 92, pp. 187-196.
- Cosgrove, J.W. (1997a). Fluid induced fractures in sediments and rocks and the use of desiccation fractures as mechanical analogues. Journal of the Geological Society of China, Vol. 40, Nº 1, pp. 243-260.
- Cosgrove, J.W. (1997b). Hydraulic fractures and their implications regarding the state of stress in a sedimentary sequence during burial. In: Sengupta, S. (ed.) Evolution of geological structures in micro- to macro-scales, pp. 11-25
- Cotonian, C., Potdevin, J.L., Bertrand, H. & Lombardo, N. (1988). Pseudomorphoses coronitiques d'amphibole dans le trachyte de Monac (Velay oriental). Bilan de matière et réaction magmatique. Bulletin Minéralogique, 111, pp. 89-95.

## D

- D'Alessandro, A., Massari, F., Davaud, E. & Ghibaudo, G. (2004). Pliocene-Pleistocene sequences bounded by sub-aerial unconformities within foramol ramp calcarenites and mixed deposits (Salento, SE Italy). Sedimentary geology, 166, pp. 89-144.
- Davies, J.F., Prevec, S.A., Whitehead, R.E. & Jackson, S.E. (1998). Variations in REE and Sr-isotope chemistry of carbonate gangue, Castellanos Zn-Pb deposit, Cuba. Chemical Geology, 144, pp. 99-119.

- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G. (1985). Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, 49, pp. 1943-1959.
- De Carlo, E.H. & Green, W.J. (2002). Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, Vol. 66, Nº 8, pp. 1323-1333.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1996). An introduction to the rock-forming minerals – 2<sup>nd</sup> Edition. Addison Wesley Longman Limited. 696 p.
- Denison, R.E., Koepnick, R.B., Burke, W.H. & Hetherington, E.A. (1998). Construction of the Cambrian and Ordovician seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve. *Chemical Geology*, V. 152, pp. 325-340.
- De Putter, T., André, L., Bernard, A., Dupuis, C., Jedwab, J., Nicaise, D., Perruchot, A. (2002). Trace element (Th, U, Pb, REE) behaviour in cryptokarstic halloysite and kaolinite deposit from Southern Belgium: importance of “accessory” mineral formation for radioactive pollutant trapping. *Applied Geochemistry*, 17, pp. 1313-1328.
- Dewey, J.F., Helman, M.L., Turco, E., Hutton, D.H., Knott, S.D. 1989. Kinematics of the Western Mediterranean. In Coward, M.P., Dietrich, D., Park R.G. (eds.) Alpine tectonics, Geol. Soc. Sp. Publ., nº45, pp. 265-283.
- Dias, R.P. (2001). Neotectónica da Região do Algarve. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do Grau de Doutor. Não publicado.
- Dipple, G.M., Wintsch, R.P. & Andrews, M.S. (1990). Identification of the scales of differential elemet mobility in a ductile shear zone. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, pp. 645-661.
- Di Stefano, P. & Mindszenty, A. (2000). Fe.-Mn-encrusted “Kamenitza” and associated features in the Jurassic of Monte Kumeta (Sicily): subaerial and/or submarine dissolution? *Sedimentary Geology*, 132, pp. 37-68.
- Dove, P.M. & Rimstidt, J.D. (1994). Silica-water interactions. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. & Gibbs, G.V. (eds.). *Silica. Physical behaviour, geochemistry and material applications*. Rev. Mineral., Vol. 29. Mineralogical Society of America, pp. 259-308.
- Dulski, P. (1994). Interferences of oxide, hydroxide, and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma – mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 350, pp. 194-203.

Elderfield, H. & Greaves, M.J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, pp. 214-219.

F

Fabbri, O., Gaviglio, P., Gamond, J.F., 2001. Diachronous development of master joints of different orientations in different lithological units within the same forearc-basin deposits, Kyushu, Japan. *Journal of Structural Geology*, 23, pp. 239-246.

Faure, G. (1991). *Principles and applications of geochemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed. Prentice Hall. 600 p.

Flood, P.G., Fagerstrom, J.A. & Rougerie, F. (1996). Interpretation of the origin of massive replacive dolomite within atolls and submerged carbonate platforms: strontium isotopic signature ODP Hole 886A, Resolution Guyot, Mid-Pacific Mountains. *Sedimentary Geology*, V. 101 (1-2), pp. 9-13.

Folk, R.L. (1975). Third-party reply to Hatfield: Discussion of Jacka, D. A., 1974, Fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitization: *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 45, pp. 952.

Folk, R.L. & Pittman, J.S. (1971). Length-slow chalcedony: a new testament for vanished evaporites. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 41, No. 4, pp. 1045-1058.

G

Girard, C. & Lécuyer, C. (2002). Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala – Holy Cross Mountains): implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181, pp. 299-311.

Goldberg, E.D., Koide, M. & Schmitt, R.A. (1963). Rare earth distributions in the marine environment. *Geophysical Research*, 68, pp. 4209-4217.

Gradstein, F.M. & Ogg, J.G. (2004). Geologic time scale 2004 – Why, how, and where next!. International Comission on Stratigraphy.

Grant, J.A. (1986). The isocon diagram – A simple solution to Gresens's equation for metassomatic alteration. *Economic Geology*, Vol. 81, pp. 1976-1982.

Gresens, R.L. (1967). Composition-volume relationships of metassomatism. *Chemical Geology*, 2, pp. 47-65.

Gross, M.R., Fischer, M.P., Engelder, T. & Greenfield, R.J., 1995. Factors controlling joint spacing in interbedded sedimentary rocks: integrating numerical models with field observations from the Monterey Formation, USA. In: Ameen, M.S.

- (Ed.), Fractography: fracture topography as a tool in fracture mechanics and stress analysis. Geological Society Special Publication 92, pp. 215-233.
- Gross, M.R., 1993<sup>a</sup>. The effects of mechanical stratigraphy on failure mode and fracture spacing in the Monterey Formation of coastal California. Ph.D. thesis, Pennsylvania State University.
- Gross, M.R., 1993<sup>b</sup>. The origin and spacing of cross joints: examples from the Monterey Formation, Santa Barbara Coastline, California. *Journal of Structural Geology* 15, 737-751.
- URL: <http://www.stratigraphy.org/scale04.pdf>.

## H

- Hancock, P.L., 1985. Brittle microtectonics: principles and practice. *Journal of Structural Geology*, 7, pp. 437-457.
- Haq, B. U., Hardenbol, J. and Vail, P. R. (1987). Chronology of fluctuating sea-levels since the Triassic. *Science*, 235, 1153-1165.
- Haskin L.A. & Frey F.A. (1966) Dispersed and not-so-rare-earths. *Science*, 152, 299-314.
- Haskin M.A. & Haskin L.A. (1966) Rare earths in European shales: a redetermination. *Science*, 154, 507-509.
- Hess, R. (1990<sup>a</sup>). Origin of chert: diagenesis of biogenic siliceous sediments. McIlreath, I.A., Morrow, D.W. (eds.) *Diagenesis*. Geosci. Can. Reprint Series 4. pp. 227-251.
- Hess, R. (1990<sup>b</sup>). Silica diagenesis: Origin of inorganic and replacement cherts. McIlreath, I.A., Morrow, D.W. (eds.) *Diagenesis*. Geosci. Can. Reprint Series 4. pp. 253-274.
- Hinnov, L.A. & Park, J.J. (1999). Strategies for assessing Early-Middle (Pliensbachian-Aalenian) Jurassic cyclochronologies. *Philosophical Trans. of the Royal Society of London A*, 357, pp. 1831-1859.
- Hippert, J.F. (1998). Breakdown of feldspar, volume gain and lateral mass transfer during mylonitization of granitoid in a low metamorphic grade shear. *Journal of Structural Geology*, Vol. 20, No. 2/3, pp. 175-193.
- Hodgson, R.A., 1961. Regional study of jointing in Comb Ridge – Navajo Mountain area, Arizona and Utah. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 45, pp. 1-38.
- Holser, W.T. (1997). Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132, pp. 309-323.

- Hongbing, J., Wang, S., Ouyang, Z., Zhang, S., Sun, C., Liu, X. & Zhou, D. (2004). Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou plateau II. The mobility of rare earth elements during weathering. *Chemical Geology*, 203, pp. 29-50.
- Howarth, R.J. & McArthur, J.M. (1997). Statistics for strontium isotope stratigraphy. A robust LOWESS fit to the Sr-isotope curve for =-206 Ma, with look-up tables for the derivation of numerical age. *Journal of Geology*, 105, pp. 441-456.
- Humphris, S.E. & Bach, W. (2005). On the Sr isotope and REE compositions of anhydrites from the TAG seafloor hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 69, Nº 6, pp. 1511-1525.

## J

- Jacobsen, S.B. & Kaufman, A.J. (1999). The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, V. 162, pp. 37-57.
- Jingquan, Z. (1998). Characteristics and origin of polycrystalline dolomite needles in the Triassic Jialingjiang Formation, Upper Yangtze platform, southwest China. *Sedimentary Geology*, V. 118 (1-4), pp. 119-126.
- Jolly, R.J.H.; Cosgrove, J.W. & Dewhurst, D.N. (1998). Thickness and spatial distributions of clastic dykes, northwest Sacramento Valley, California. *Journal of Structural Geology*, Vol. 20, Nº 12, pp. 1663-1672.

## K

- Kastner, M. (1981). Authigenic silicates in deep-sea sediments: formation and diagenesis. In: Emiliani, C. (ed.), *The Sea* 7. Wiley, New York, pp. 915-980.
- Kastner, M. (1980). Length-slow chalcedony: the end of the new testament. *EOS*, Vol. 61, pp. 399.
- Kastner, M., Keene, J.B. & Gieskes, J.M. (1977). Diagenesis of siliceous oozes. I – chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation – an experimental study. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, v. 41, pp. 1041-1059.
- Keene, J.B. (1983). Chalcedonic quartz and occurrence of quartzine (length-slow chalcedony) in pelagic sediments. *Sedimentology*, Vol. 30, pp.449-454.
- Kemp, R.A. & Trueman, C.N. (2003). Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: geochemical clues to the palaeoenvironment. *Sedimentary Geology*, 155, pp. 109-127.

- Kerrick, R., Fyfe, W.S., Gorman, B.E. & Allison, I. (1977). Local modification of rock chemistry by deformation. Contributions to Mineralogy and Petrology, 65, pp. 183-190.
- Khadkikar, A.S., 2002. Late Quaternary neotectonic joints: Confirmation of the connection between jointing and contemporary tectonic stress. Geophysical Research Letters 29(11), 1557.
- Kim, J.C. & Lee, Y.I. (1996). Marine Diagenesis of Lower Ordovician carbonate sediments (Dumugol Formation), Korea: cementation in a calcite sea. Sedimentary Geology, 105, pp. 241-257.
- Knauth, L.P. & Epstein, S. (1975). Hydrogen and oxygen isotope ratios in silica from the JOIDES deep sea drilling project. Earth and Planetary Science Letters, 25, pp. 1-10.
- Knauth, L.P. (1994). Petrogenesis of chert. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. & Gibbs, G.V. (eds.). *Silica. Physical behaviour, geochemistry and material applications*. Rev. Mineral., Vol. 29. Mineralogical Society of America, pp. 233-258.
- Knauth, L.P. (1979). A model for the origin of chert in limestone. Geology, 7, pp. 274-277.
- Kolodny, Y & Epstein, S. (1976). Stable isotope geochemistry of deep sea cherts. Geochimica et Chosmochimica Acta, 40, pp.1195-1209.
- Kolodny, Y. (1986). The Origin of Cherts as Members of High Productivity Sequences: Isotopic Evidence. Sievering, G.G., Hart, M.B. (Eds.), The Scientific Study of Flint and Chert. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 55-62.
- Kupecz, J.A. & Land, L.S. (1994). Progressiver recrystallization and stabilization of early-stage dolomite: Lower Ordovician Ellenburger Group, west Texas. . In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 255-279.

## L

- Land, L.S. (1973). Contemporaneous dolomitization of Middle Pleistocene reefs by meteoric water, North Jamaica. Bulletin of Marine Sciences, v. 23, pp. 64-92.
- Lash, G.G. & Blood, D. (2004). Geochemical and textural evidence for early (shallow) diagenetic growth of stratigraphically confined carbonate concretions, Upper Devonian Lash, G.G. & Blood, D. (2004). Geochemical and textural evidence for early (shallow) diagenetic growth of stratigraphically confined carbonate concretions, Upper Devonian Rhinestreet black shale, western New York. Chemical Geology, 206, pp. 407-424.

- Lécuyer, C., Bogey, C., Garcia, J.P., Grandjean, P., Barrat, J.A., Floquet, M., Bardet, N., Pereda-Superbiola, X. (2003). Stable isotope composition and rare earth element content of vertebrate remains from the Late Cretaceous of northern Spain (Laño): did the environmental record survive?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 193, pp. 457-471.
- Lee, Y.I. (2002). Provenance derived from geochemistry of late Paleozoic – early Mesozoic mudrocks of the Pyeongan Supergroup, Korea. *Sedimentary Geology*, 149, pp. 219-235.
- Lopes, C.M. (2002). Análise e modelação da Bacia do Algarve. Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 173 p.
- Lovering, T.G. & Patten, L.E. (1962). The effect of CO<sub>2</sub> at low temperature and pressure on solutions supersaturated with silica in the presence of limestone and dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 26, p. 253-284.
- Lu, F. H. & Meyers, W.J. (1998). Massive dolomitization of a late Miocene carbonate platform: a case of mixed evaporative brines with meteoric water, Nijar, Spain. *Sedimentology*, V. 45, pp. 263-277.

## M

- Magara, K. (1987). Fluid flow due to sediment loading – an application to the Arabian Gulf region. In: *Fluid flow in sedimentary basins and aquifers*. J.C. Goff & B.P.J. Williams (eds.) Geological Society Special Publication Nº 34. Blackwell Scientific Publications. pp. 19-28.
- Maliva, R.G., Siever, R. (1988<sup>a</sup>). Diagenetic replacement controlled by forced crystallization. *Geology*, 16 (8), pp. 688-691.
- Maliva, R.G., Siever, R. (1988<sup>b</sup>). Pre-Cenozoic Nodular Cherts: Evidence for Opal-CT Precursors and Direct Quartz Replacement. *Am. J. of Sci.*, Vol. 288 (8), pp. 798-809.
- Mancktelow, N.S. (1994). On volume change and mass transfer during the development of crenulation cleavage. *Journal of Structural Geology*, Vol. 16, No. 9, pp. 1217-1231.
- Manuppella, G., Ramalho, M., Telles Antunes, M. & Pais, J. (1987). Notícia explicativa da folha 53-A da Carta Geológica de Portugal (escala 1:50000). Serviços Geológicos de Portugal.
- Manuppella, G.; Marques, B.; Ramalho, M. & Rocha, R. (1987). Trip C – Sedimentary evolution of the Algarve Basin during the Jurassic (stratigraphy and paleobiogeography). 2nd International Symposium on Jurassic Stratigraphy. 78 p.

- Manuppella, G. (1988). Litoestratigrafia e tectonica da Bacia Algarvia. Geonovas, vol. 10, pp. 67-71, Lisboa.
- Martins, L. (1991). Actividade ígnea mesozóica em Portugal (contribuição petrológica e geoquímica). Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Tese de Doutoramento (não publicada), 418 p.
- Martins, L. & Kerrich, R. (1998). Magmatismo toleítico continental no Algarve (sul de Portugal): um exemplo de contaminação crustal "in situ". Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro, t. 85, pp. 99-116.
- McArthur, J.M. (1998). Strontium isotope stratigraphy. In: Doyle, P. & Bennett, M.R. (eds.) *Unlocking the stratigraphic record: advances in modern stratigraphy*. John Wiley & Sons, pp. 221-241.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J. & Bailey, T.R. (2001). Strontium isotope stratigraphy: LOWESS Version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology*, V. 109, pp. 155-170.
- McCune, B. & Mefford, M.J. (1999). PC-ORD: Multivariate analysis of ecological data (version 4). MjM Software Design, Gleneden Beach, Oregon.
- McKenzie, J. A. (1991). The dolomite problem: an outstanding controversy. In : Controversies in modern geology. Evolution of geological theories in sedimentology, earth history and tectonics. D.W. Müller, J. A. McKenzie & H. Weissert (eds.). Academic Press Limited. pp. 37-54.
- McLane, M. (1995). *Sedimentology*. Oxford University Press. 423 p.
- McLennan (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B.R. & McKay G.A (eds.) *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy*, 21, pp. 169-200
- Miller, J.K. & Folk, R.L. (1994). Petrographic, geochemical and structural constrains on the timing and distribution of postlithification dolomite in the Rhaetian Portoro ('Calcare Nero') of the Portovenere Area, La Spezia, Italy. . In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 187-202.
- Molenaar, N. & Zijlstra, J.J.P. (1997), Differential early diagenetic low-Mg calcite cementation and rhythmic hardground development in Campanian-Maastrichtian chalk. *Sedimentary Geology*, 109, pp. 261-281.
- Montañez, I.P., Osleger, D.A., Banner, J.L., Mack, L.E. & Musgrove, M. (2000). Evolution of the Sr and C isotope composition of Cambrian oceans. *GSA Today*, Vol. 10, Nº 5, pp. 2-7.

- Morad, S. & Felitsyn, S. (2001). Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sedimentary Geology*, 143, pp. 259-264.
- Morrow, D.W. (1988)<sup>a</sup>. Dolomite – Part 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. *In: I.A. McIlreath & D.W. Morrow (eds.) Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series*, 4, pp. 113-124.
- Morrow, D.W. (1988)<sup>b</sup>. Dolomite – Part 2: Dolomitization models and ancient dolostones. *In: I.A. McIlreath & D.W. Morrow (eds.) Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series*, 4, pp. 125-140.
- Moss, S. J. & Tucker, M.E. (1996). Dolomitization associated with transgressive surfaces – a mid Cretaceous example. *Sedimentary Geology*, V. 107 (1-2), pp. 11-20.
- Munksgaard, N.C., Lim, K. & Parry, D.L. (2003). Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 57, pp. 399-409.
- Murata, K.J., Friedman, I. & Gleason, J.D. (1977). Oxygen isotope relations between diagenetic silica minerals in the Monterey Shale, Temblor Range, California. *American Journal of Science*, 277, pp. 259-272.
- Mutti, M. & Simo, J.A. (1994). Distribution, petrography and geochemistry of early dolomite in cyclic shelf facies, Yates Formation (Guadalupian), Capitan Reef Complex, USA. *In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu*. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 91-107.

## N

- Nash, D.J., McLaren, S.J. & Webb, J.A. (2004). Petrology, geochemistry and environmental significance of silcrete-calcrete intergrade duricrusts at Kang Pan and Tswaane, Central Kalahari, Botswana. *Earth Surface Processes and Landforms*, 29, pp. 1559-1586.
- Négre, P. & Casanova, J. (2005). Comparaison of the Sr isotopic signature in brines of the Canadian and Fennoscandian shields. *Applied Geochemistry*, 20, pp. 749-766.
- Nozaki, Y. & Alibo, D.S. (2003). Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 205, pp. 155-172.

O

- Ogihara, S. (1999). Geochemical characteristics of phosphorites and carbonate nodules from the Miocene Funakawa Formation, western margin of the Yokote Basin, northeast Japan. *Sedimentary Geology*, 125, pp. 69-82.
- Oliveira, J.T. (1990). Part IV – South-Portuguese Zone: Stratigraphy and synsedimentary tectonism. In: R. D. Dallmeyer & E. Martinez Garcia (eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag. 416 p.
- Oliver, L., Harris, N., Bickle, M., Chapman, H., Dise, N. & Horstwood, M. (2003). Silicate weathering decoupled from the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of the dissolved load during Himalayan erosion. *Chemical Geology*, 201, pp. 119-139.

P

- Palain, C. (1976). Une série détritique terrigène. Les Grâs de Silves. Trias et Lias inférieur du Portugal. *Memória Nº 25 (Nova Série) dos Serviços Geológicos de Portugal*. 411 p.
- Palain, C. (1979). Connaissances stratigraphiques sur la base du Jurassique Portugais. *Ciências da Terra*, 5, pp. 11-28.
- Pálfy, J. & Smith, P.L. (2000). Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism. *Geology*, V. 28, Nº 8, pp. 747-750.
- Pálfy, J., Smith, P.L. & Mortensen, J.K. (2002). Dating the end-Triassic and Early Jurassic mass extinctions, correlative large igneous provinces, and isotopic events. In: Koeberl, C. & McLeod, K.G. (eds.), *Catastrophic events and mass extinctions: impacts and beyond*. Geological Society of America Special Paper 356, pp. 523-532.
- Perkins, R.D.; Dwyer, G.S.; Rosoff, D.B.; Fuller, J.; Baker, P.A. & Lloyd, R.M. (1994). Salina sedimentation and diagenesis: West Caicos Island, British West Indies. In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 37-54.
- Picard, S., Lécuyer, C., Barrat, J.A., Garcia, J.P., Dromart, G. & Sheppard, S.M.F. (2002). Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology*, 186, pp. 1-16.
- Pichler, T., Veizer, J. & Hall, G.E.M. (1999). The chemical composition of shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Amblite Island, Papua New Guinea and their effect on ambient seawater. *Marine Chemistry*, 64, pp. 229-252.

- Pisciotto, K.A. (1981). Diagenetic trend in the siliceous facies of the Monterey Shale in the Santa Maria region, California. *Sedimentology*, pp. 547-571.
- Pollard, D.D., Aydin, A., 1988. Progress in understanding jointing over the past century. *Geological Society of America Bulletin* 100, pp. 1181-1204.
- Pollard, D. D., Segall, P., 1987. Theoretical displacements and stresses near fractures in rock: with applications to faults, joints, veins, dikes and solution surfaces. In: Atkinson, B.K. (Ed.), *Fracture mechanics of Rock*. Academic Press Geology Series, pp. 277-349.
- Potdevin, J.L. & Caron, J.M. (1986). Transfert de matière et déformation synmétamorphique dans un pli I. Structures et bilans de matière. *Bulletin Minéralogique*, 109, pp. 395-410.
- Potdevin, J.L. & Marquer, D. (1987). Méthodes de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. *Geodinamica Acta*, 1, 3, pp. 193-206.
- Potdevin, J.L., Cotonian, C. & Bertrand, H. (1989). Modélisation d'une réaction magmatique contrôlée par la diffusion. Exemple de la déstabilisation d'amphibole dans le dôme trachytique de Monac (Massif central français). *Compte Rendue de l'Académie des Science de Paris*, t. 309, Série II, pp. 63-68.
- Potdevin, J.L., Lardeaux, J.M. & Coffrant, D. (1989). Mass transfer related to ductile shear zone development in a metagabbro. In: *Fluid- movements – Element transport and the composition of the deep crust*. D. Bridgwater (ed.). Kluwer Academic Publishers. pp. 213-230.
- Price, N.J., 1966. Fault and joint development in brittle and semi-brittle rock. Pergamon Press.
- Price, N.J. and Cosgrove, J.W., 1990. Analysis of geological structures. Cambridge University Press, 502 p.
- Purser, B. H.; Tucker, M. E. & Zenger, D.H. (1994). Problems, progress and future research concerning dolomites and dolomitization. In: *Dolomites. A volume in honour of Dolomieu*. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 3-20.

## R

- Rabinovitch, A., Bahat, D., 1999. Model of joint spacing distribution based on shadow compliance. *Journal of Geophysical Research* 104(B3), pp. 4877-4886.
- Ramberg, H. (1952). The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Univ. Chicago Press. Chicago. 317 p.

- Reinhold, C. (1998). Multiple episodes of dolomitization and dolomite recrystallization during shallow burial in Upper Jurassic shelf carbonates: eastern Swabian Alb, southern Germany. *Sedimentary Geology*, V. 121 (1-2), pp. 71-95.
- Rey, J. (1983). Le Crétacé de l'Algarve: Essai de synthèse. *Com. Serv. Geol. Portugal*, t.69, f.1, Lisboa.
- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, F., Carvalho, D. & Monteiro, J.H. (1979). Introduction à la géologie générale du Portugal. *Serviços Geológicos de Portugal*. 114 p.
- Ribeiro C., Houajain B., Azevedo M. R., Terrinha P. (2004)<sup>a</sup>. Dolomitization of Carixian sediments in the SW sector of the Algarve Basin: characterization, tectonic and chronological constrains. 2nd Colloquium of Moroccan Jurassic Université Cadi Ayyad, 21-22 Abril 2004.
- Ribeiro C., Terrinha P., Ouajhain B., Azevedo M. R. (2004)<sup>b</sup>. Silicification and dolomitization of a carbonate tethysyan Carixian basin, Algarve, South Portugal. Eustasy and tectonics. 23rd International Association of Sedimentology Meeting Universidade de Coimbra, 15-17 Setembro 2004.
- Rijsdijk, K.F., Owen, G., Warren, W.P., McCarroll, D., van der Meer, J.J.M. (1999). Clastic dykes in over-consolidated tills: evidence for subglacial hydrofracturing at Killiney Bay, eastern Ireland. *Sedimentary Geology*, 129, pp. 111-126.
- Rocha, R. B. (1976). Estudo estratigráfico e paleontológico do Jurássico do Algarve Ocidental, PhD thesis, Universidade Nova de Lisboa.
- Rocha, R. B., Ramalho, M., Manuppella, G. & Zbyszewski, G. (1979). Notícia explicativa da folha 51-B da Carta Geológica de Portugal (escala 1:50000). *Serviços Geológicos de Portugal*.
- Rollinson, H. (1993). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Prentice Hall. 352 p.

## S

- Seeling, M., Emmerich, A., Bechstädt, T. & Zühlke, R. (2005). Accommodation / sedimentation development and massive early marine cementation: Latemar vs. Concarena (Middle/Upper Triassic, Southern Alps. *Sedimentary Geology*, 175, pp. 439-457.
- Severmann, S., Mills, R., Palmer, M.R. & Fallick, A.E. (2004). The origin of clay minerals in active and relict hydrothermal deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, Nº 1, pp. 73-88.
- Shaocheng, J., Saruwatari, K., 1998. A revised model for the relationship between joint spacing and layer thickness. *Journal of Structural Geology* 20(11), pp. 1495-1508.

- Shields, G. & Stille, P. (2001). Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as paleoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175, pp. 29-48.
- Shields, G.A. & Webb, G.E. (2004). Has the REE composition of seawater changed over geological time?. *Chemical geology*, 204, pp. 103-107.
- Sicard, E., Caron, J.M., Potdevin, J.L. & Dechomets, R. (1986). Transfert de matière et déformation synmétamorphique dans un pli II. Pseudomorphoses de lawsonite et caractérisation des fluides interstitiels. *Bulletin Minéralogique*, 109, pp. 411-422.
- Simo, J.A., Johnson, C.M., Vandrey, M.R., Brown, P.E., Castrogiovanni, E., Drzewiechi, P.E., Valley, J.W. & Boyer, J. (1994). Burial dolomitization of the Middle Ordovician Glenwood Formation by evaporitic brines, Michigan Basin. In: *Dolomites. A volume in honour of Dolomieu*. B. Purser, M. Tucker & D. Zenger (eds.). Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications. pp. 169-186.
- Smith, J.V. (2005). Textures recording transient porosity in synkinematic quartz veins, South Coast, New South Wales, Australia. *Journal of Structural Geology*, 27, pp. 357-370.
- Srivastava, S.P.; Roest, W.R.; Kovacks, L.C.; Oakey, G.; Levesques, S.; Verhoef, J.; and Macnab, R., 1990. Motion of Iberia since the Late Jurassic: results from aeromagnetic measurements in the Newfoundland Basin. *Tectonophysics* 84: 229-260.

## T

- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1988). The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. In: Gschneidner, K.A. & Eyring (Eds.), *Handbook on the physics and chemistry of rare earths Vol. II*, pp. 485-578. Elsevier.
- Terrinha, P. (1996). The flint nodules and quartz veins of the Praia do Belixe, Lower Jurassic of the Algarve Basin. Syn-diagenetic and syn-tectonic structures. 2<sup>a</sup> Conferência Anual do Grupo de Geologia Estrutural e Tectónica.
- Terrinha, P. (1998). Structural geology and tectonic evolution of the Algarve Basin. PhD thesis, Imperial College, University of London, U.K., 428p.
- Terrinha, P., Coward, M. & Ribeiro, A. (1990). Salt tectonics in the Algarve Basin: the Loulé Diapir. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, t. 76, pp. 33-40.
- Terrinha, P.; Dias, R.; Cabral, J.; Ribeiro, A. & Pinheiro, L. (2000). Estrutura e evolução tectónica Meso-Cenozóica da Bacia Algarvia. Margem sul portuguesa.

- Correlação da estrutura onshore e offshore. 3º Simpósio sobre a Margem Ibérica Atlântica. pp. 185-186.
- Terrinha, P., Ribeiro, C., Kullberg, J.C., Lopes, C., Rocha, R. & Ribeiro, A. (2002). Compressive episodes and faunal isolation during rifting, SW Iberia. *Journal of Geology*, vol. 110, pp. 101-113.
- Tritlla, J., Cardellach, E. & Sharp, Z.D. (2001). Origin of vein hydrothermal carbonates in triassic limestones of the Espadán Ranges (Iberian Chain, E Spain). *Chemical Geology*, V. 172, pp. 291-305.
- Tucker, M.E. & Wright, V.P. (1990). Carbonate sedimentology. Blackwell Scientific, Oxford, p. ???

## U

- Underwood, C.A., Cooke, M.L., Simo, J.A., Muldoon, M.A., 2003. Stratigraphic controls on vertical fracture patterns in Silurian dolomites, northeastern Wisconsin. *AAPG Bulletin* 87 (1), pp. 121-142.

## V

- Vasconcelos, C. & Mackenzie, J.A. (1997). Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, Sect. A 67 (3), pp. 378-390.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebneth, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, S., Podlaha, O.G. & Strauss, H. (1999).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta\text{13C}$  and  $\delta\text{18O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, Vol. 161, pp. 59-88.
- Veizer, J. (1983). Trace elements and isotope in sedimentary carbonates. In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry. P.H. Ribbe (ed.). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 11. Mineralogical Society of America. pp. 265-299.

## W

- Warren, J. (2000). Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* (52). pp. 1-81.
- Webb, G.E. & Kamber, B.S. (2000). Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochimica et Chosmochimica Acta*, Vol. 64, Nº 9, pp. 1557-1565.
- Williams, L.A., Parks, G.A., Crerar, D.A. (1985). Silica Diagenesis I. Solubility Controls. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 55, No. 3, pp. 301-311.
- Williams, L.A. & Crerar, D.A. (1985). Silica Diagenesis II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 55, No. 3, pp. 312-321.

Wood, S.A. & Shannon, W.M. (2003). Rare-earth elements in geothermal waters from Oregon, Nevada, and California. *Journal of Solid State Chemistry*, 171, pp. 246-253.

Wu, Y & Wu, Z. (1998). Diagenetic modification of dolomite in middle Ordovician carbonates, Taiyuan city area, China. *Sedimentary Geology*, V. 116 (1-2), pp. 143-156.

Wu, H., Pollard, D.D., 1995. An experimental study of the relationship between joint spacing and layer thickness. *Journal of Structural Geology* 17(6), pp. 887-905.

## Y

Yang, X.Y., O'Hara, K.D. & Moecher, D.P. (1998). Distinction between tectonic mixing and mass transfer processes in a ductile shear zone. *Journal of Structural Geology*, Vol. 20, No. 8, pp. 1089-1103.

Yoo, C.M. & Lee, Y.I. (1998). Origin and modification of early dolomites in cyclic shallow platform carbonates, Yeongheung Formation (middle Ordovician), Korea. *Sedimentary Geology*, V. 118 (1-4), pp. 141-157.

## Z

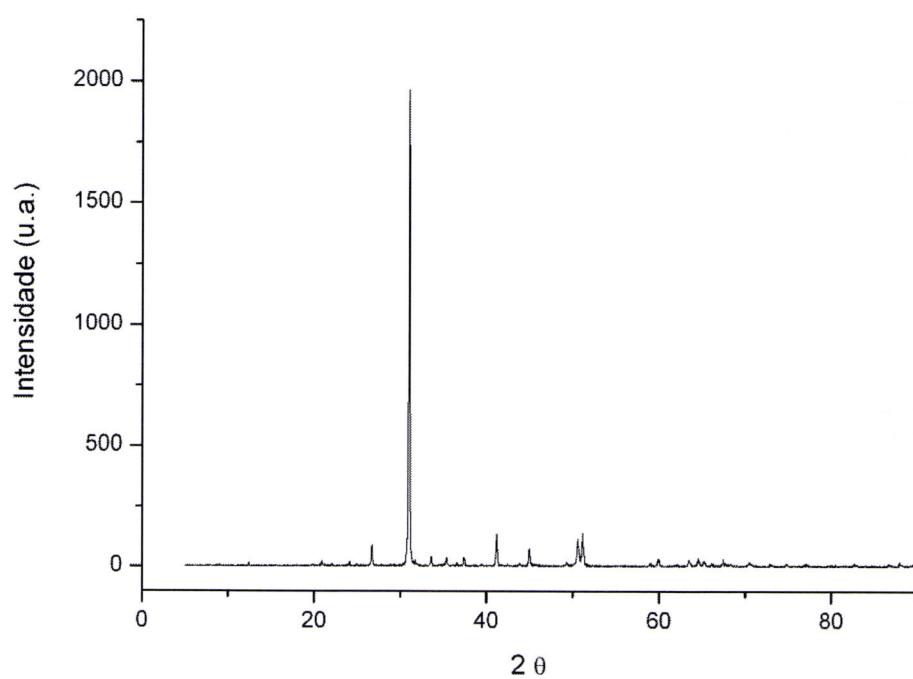
Zitellini, N., Rovere, M., Terrinha, P., Chierici, F., Matias, L. & BIGSETS Team (2004). Neogene through Quaternary tectonic Reactivation of the SW Iberian passive Margin. *Pure and Applied Geophysics*, 161, pp. 565-587.



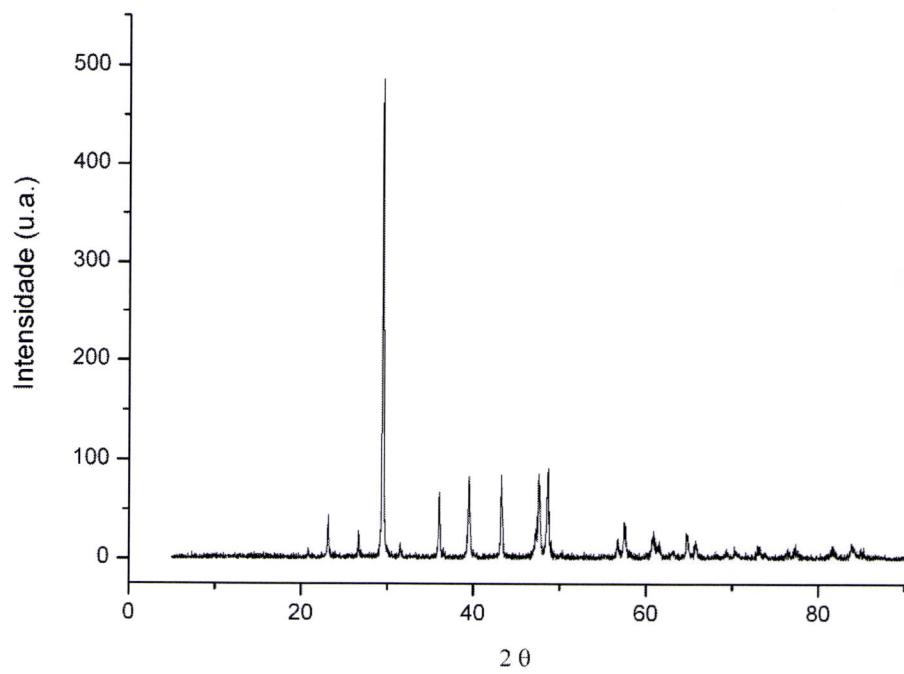
## **Anexo III – I**



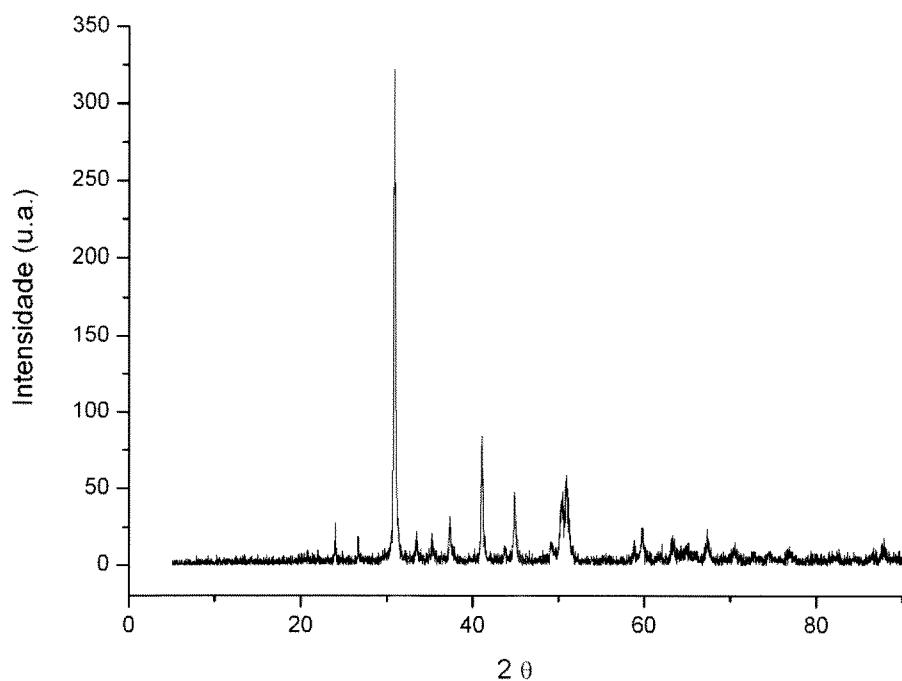
**B – E – 1**



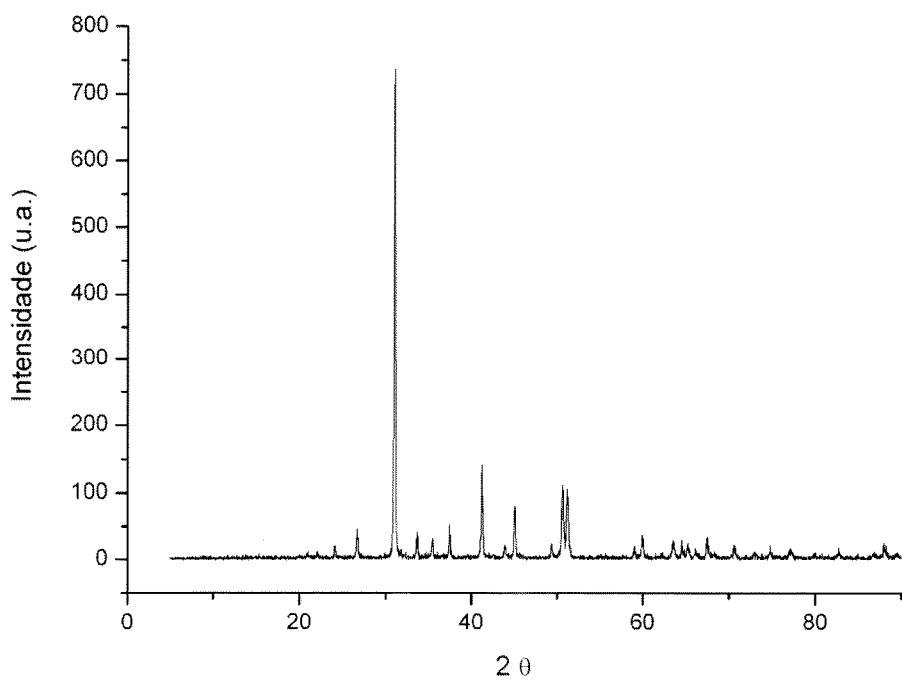
**FB – 5**



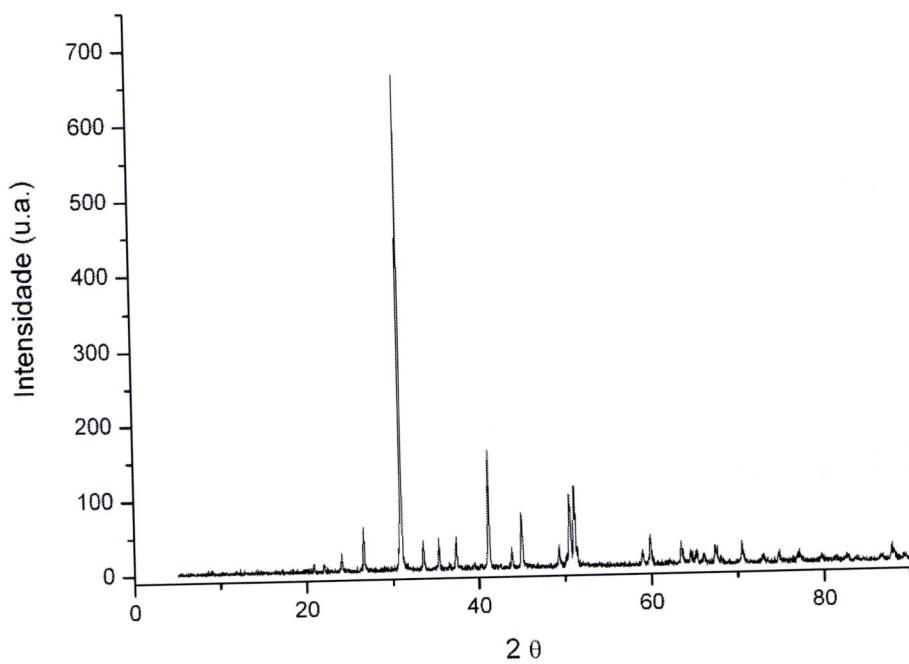
**CSV – 1**



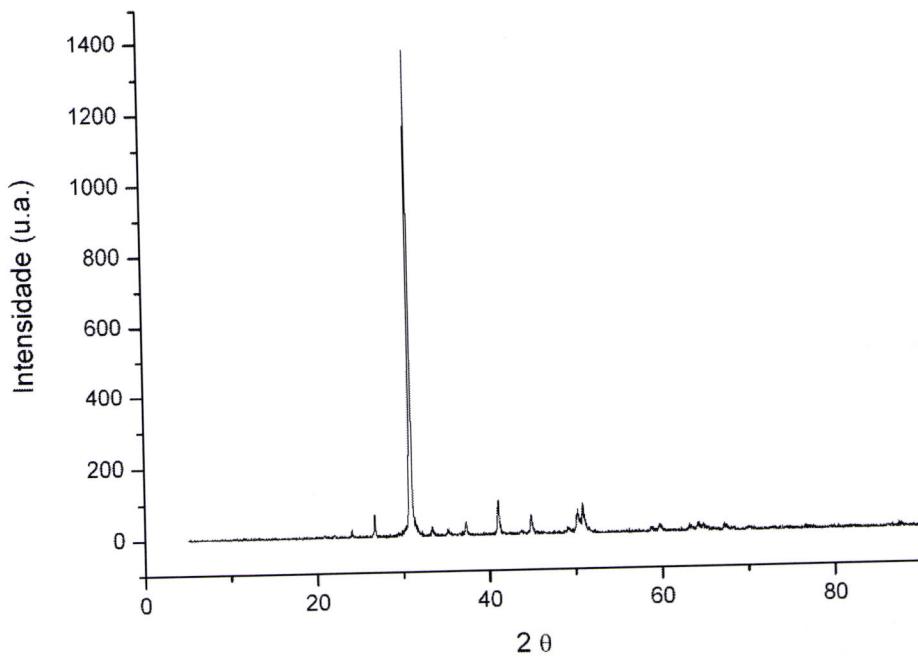
**DL**



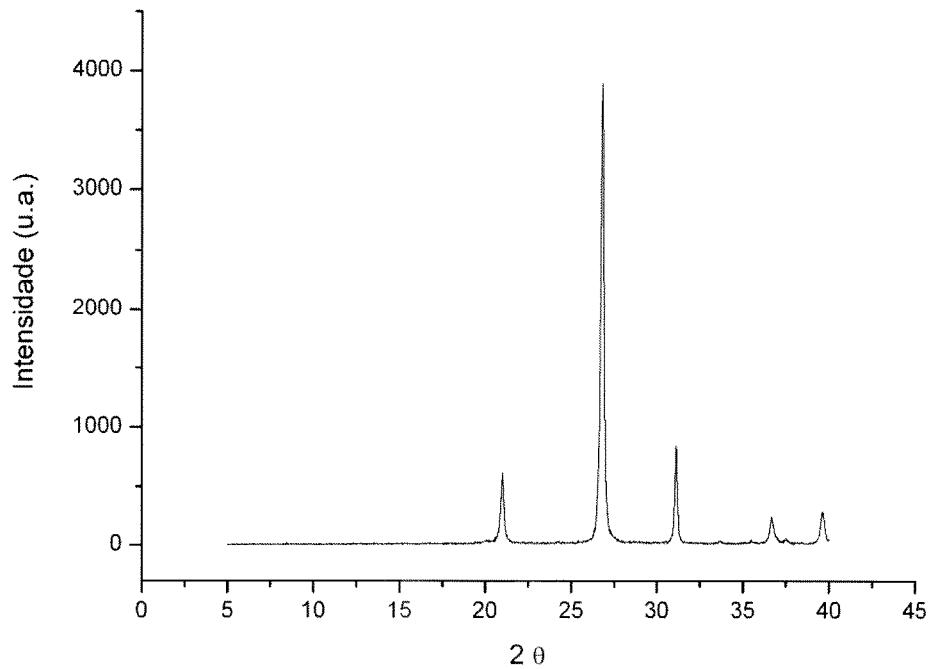
**B - DL - 5**



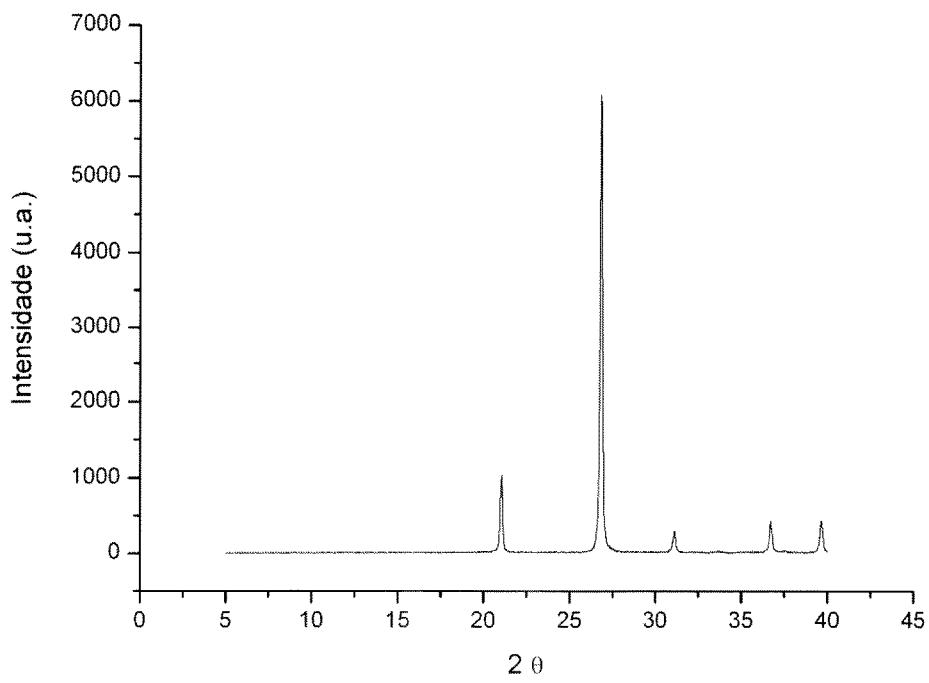
**ME - DL - 3**



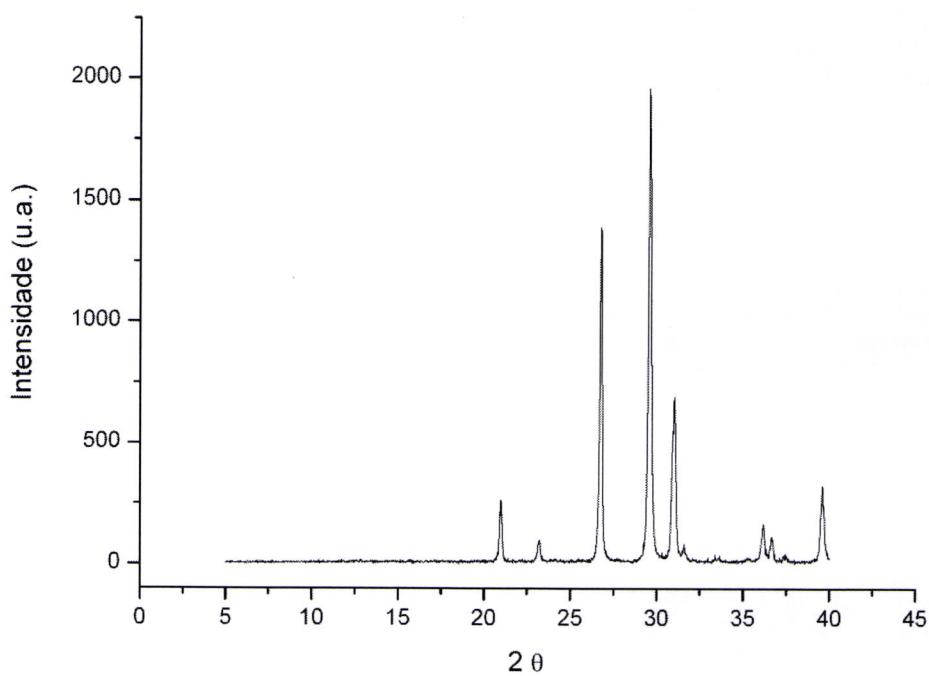
**SLX**



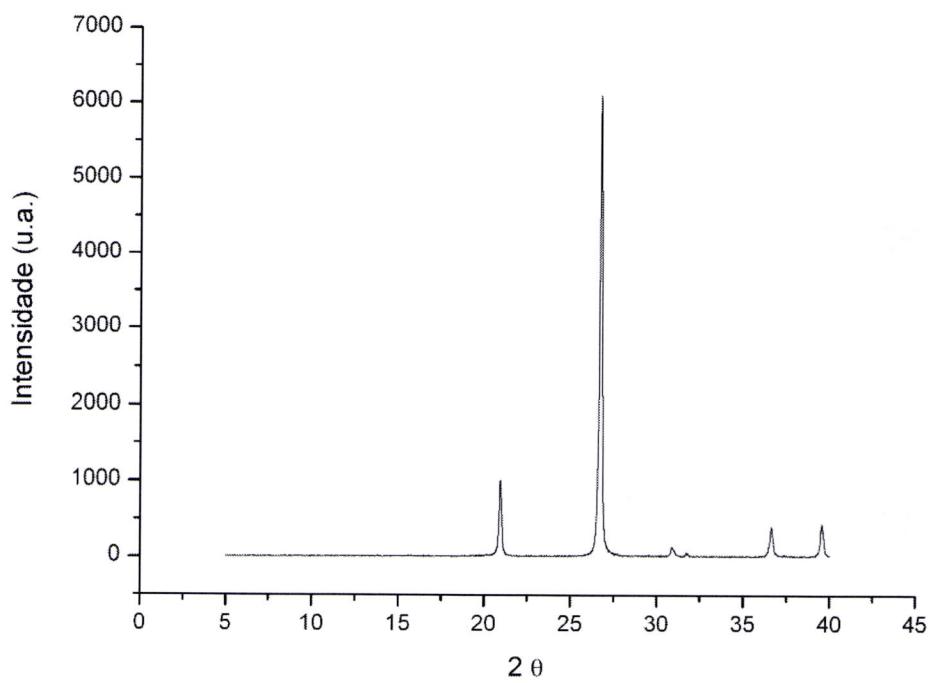
**FB - 3**



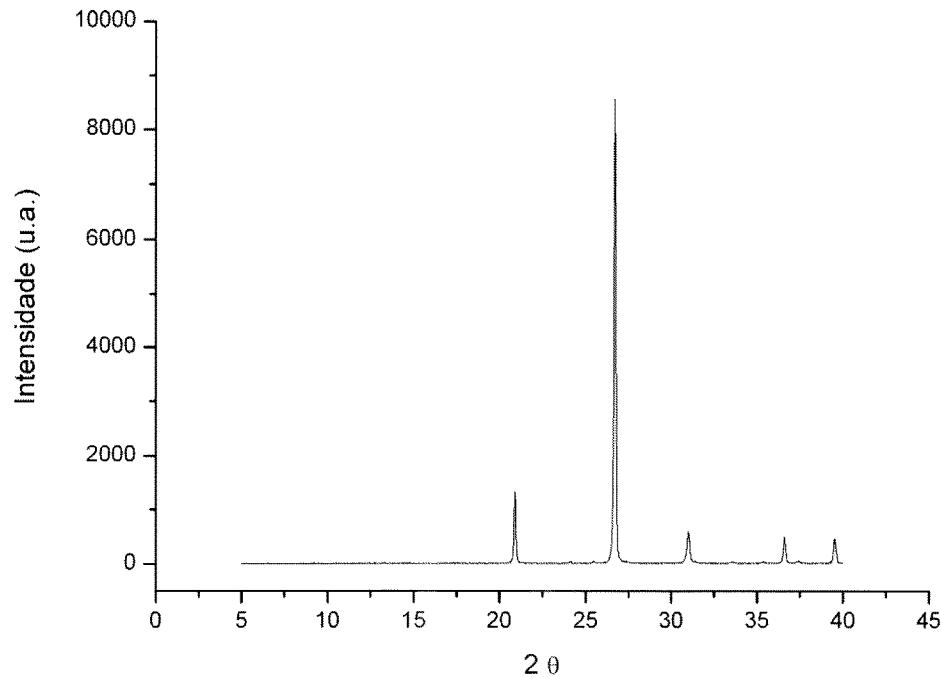
**CSV – 6**



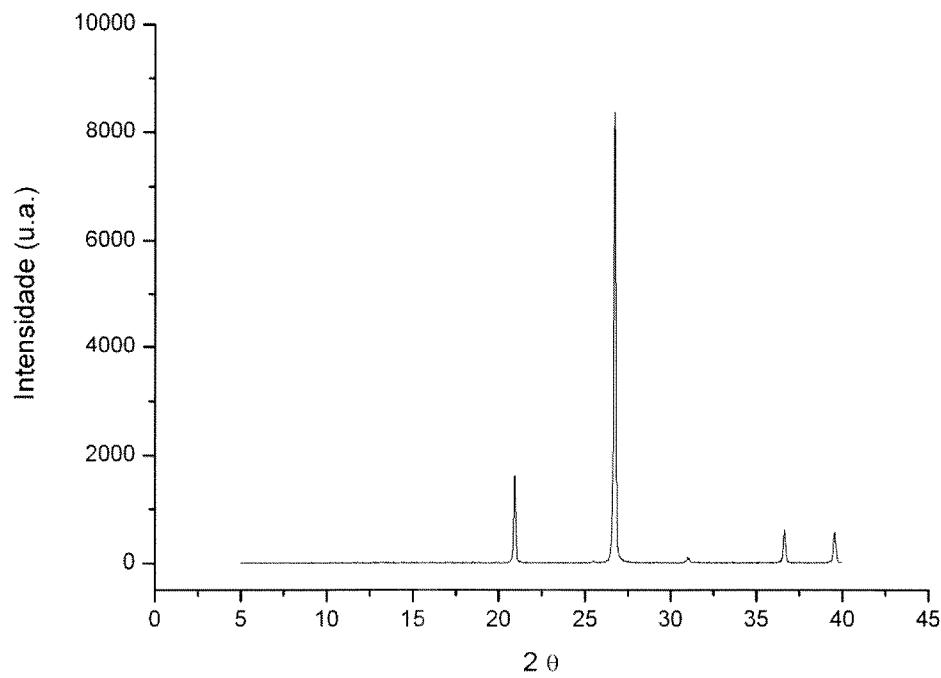
**ME – SLX – 1**



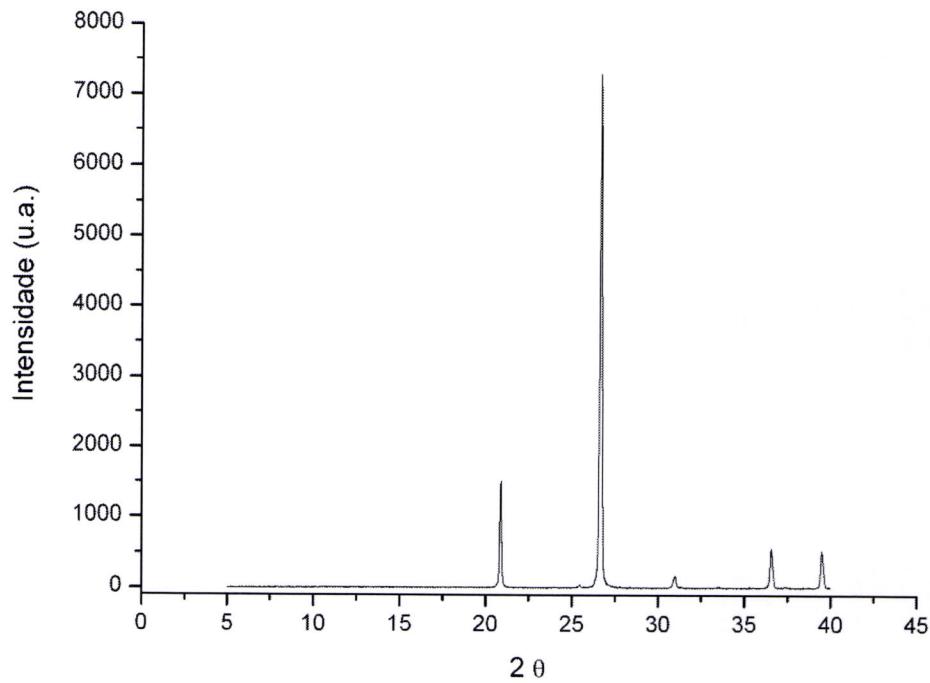
**FPW**



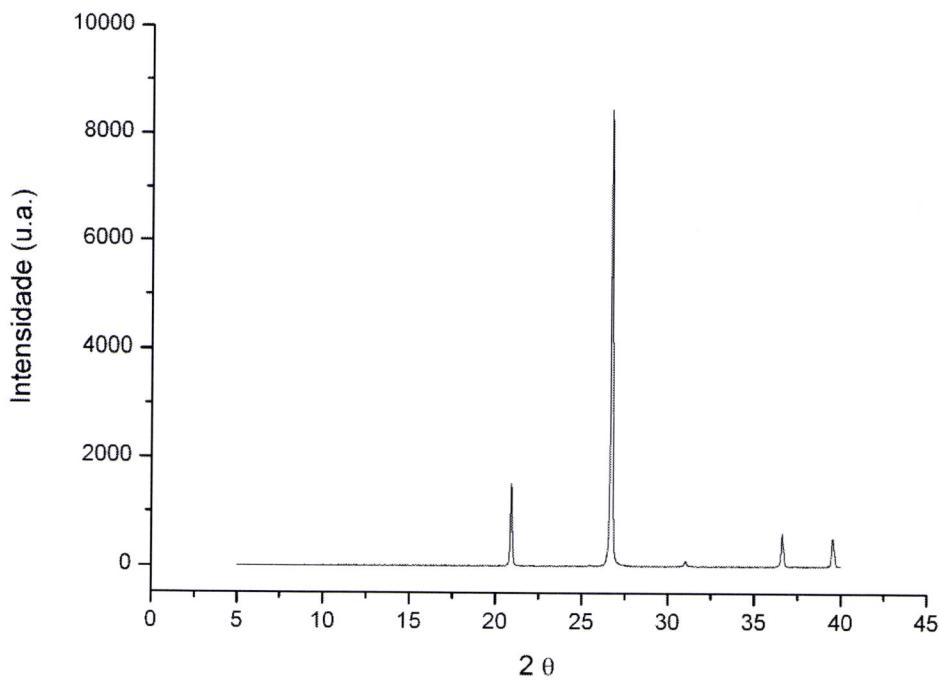
**B – F1 – 1**



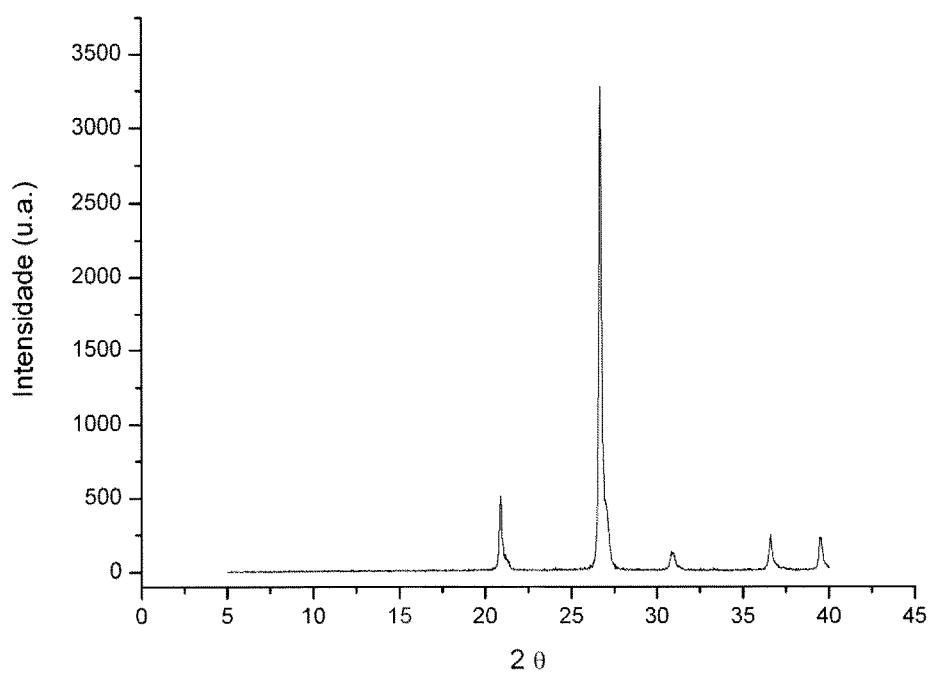
**B – F2 – 2**



**BLX – F2**



**CLV - 1**



---

**Anexo IV - I**

	Limite de detecção	Método analítico		Limite de detecção	Método analítico
SiO <sub>2</sub>	0.01 %		CaO	0.01 %	
TiO <sub>2</sub>	0.001 %		Na <sub>2</sub> O	0.01 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01 %		K <sub>2</sub> O	0.01 %	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01 %		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01 %	
MnO	0.001 %		LOI	0.01 %	
MgO	0.01 %				

	Limite de detecção	Método analítico		Limite de detecção	Método analítico
Ag	0.5 ppm	ICP-MS	Tl	0.05 ppm	ICP-MS
As	5 ppm	ICP-MS	V	5 ppm	ICP-MS
Ba	3 ppm	ICP-MS	W	0.5 ppm	ICP-MS
Be	1 ppm	ICP-MS	Y	0.5 ppm	ICP-MS
Bi	0.1 ppm	ICP-MS	Zn	30 ppm	ICP-MS
Co	1 ppm	ICP-MS	Zr	1 ppm	ICP-MS
Cr	20 ppm	ICP-MS	La	0.05 ppm	ICP-MS
Cs	0.1 ppm	ICP-MS	Ce	0.05 ppm	ICP-MS
Cu	10 ppm	ICP-MS	Pr	0.01 ppm	ICP-MS
Ga	1 ppm	ICP-MS	Nd	0.05 ppm	ICP-MS
Ge	0.5 ppm	ICP-MS	Sm	0.01 ppm	ICP-MS
Hf	0.1 ppm	ICP-MS	Eu	0.005 ppm	ICP-MS
In	0.1 ppm	ICP-MS	Gd	0.01 ppm	ICP-MS
Mo	2 ppm	ICP-MS	Tb	0.01 ppm	ICP-MS
Nb	0.2 ppm	ICP-MS	Dy	0.01 ppm	ICP-MS
Ni	20 ppm	ICP-MS	Ho	0.01 ppm	ICP-MS
Pb	5 ppm	ICP-MS	Er	0.01 ppm	ICP-MS
Rb	1 ppm	ICP-MS	Tm	0.005 ppm	ICP-MS
Sb	0.2 ppm	ICP-MS	Yb	0.01 ppm	ICP-MS
Sc	1 ppm	ICP-MS	Lu	0.002 ppm	ICP-MS
Sn	1 ppm	ICP-MS	U	0.01 ppm	ICP-MS
Sr	2 ppm	ICP-MS	Th	0.05 ppm	ICP-MS
Ta	0.01 ppm	ICP-MS			

	Limite de detecção	Método analítico		Limite de detecção	Método analítico
SO <sub>4</sub>	0.05 %	Infrared	H <sub>2</sub> O +/-	0.1 %	Gravimetric
Cl	0.01 %	INAA	B	2 ppm	PGNAA
F	0.01 %	ISE	CO <sub>2</sub>	0.05 %	Infrared

---

**Anexo IV - II**

## Chertes e Preenchimentos quartzosos

SLX	FB-3	FB-3 /R	ME-SLX-1	CSV-6	FPW	B-F1-1	B-VEN	B-F2-1	BLX-F2	CLV-1
Ga (ppm)	a.l.d.	1	-	3	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Ge (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
As (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
Rb (ppm)	4	5	-	3	5	1	a.l.d.	2	a.l.d.	1
Sr (ppm)	142	15	-	68	115	17	7	8	11	7
Y (ppm)	1,7	1,9	-	2,3	2,7	0,7	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Zr (ppm)	19	19	-	10	24	13	2	21	8	2
Nb (ppm)	0,5	0,6	-	a.l.d.	0,8	a.l.d.	a.l.d.	0,6	a.l.d.	0,4
Mo (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
Ag (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
In (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
Sn (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
Sb (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	-	a.l.d.						
Cs (ppm)	0,2	0,2	-	0,1	0,2	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Ba (ppm)	10	18	-	7	13	5	a.l.d.	6	5	5
La (ppm)	4,14	1,60	-	6,51	2,30	0,46	a.l.d.	0,30	0,24	0,09
Ce (ppm)	4,01	2,86	-	2,21	3,62	0,75	0,08	0,50	0,39	0,15
Pr (ppm)	0,40	0,35	-	0,66	0,44	0,09	0,01	0,05	0,05	0,09
Nd (ppm)	1,36	1,39	-	2,52	1,70	0,42	a.l.d.	0,18	0,18	0,32
Sm (ppm)	0,26	0,28	-	0,44	0,33	0,08	a.l.d.	0,03	0,04	0,02
Eu (ppm)	0,061	0,065	-	0,102	0,074	0,017	a.l.d.	0,006	0,007	0,012
Gd (ppm)	0,25	0,28	-	0,47	0,35	0,09	a.l.d.	0,02	0,05	0,05
Tb (ppm)	0,04	0,04	-	0,06	0,06	0,01	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Dy (ppm)	0,24	0,26	-	0,29	0,35	0,08	a.l.d.	0,02	0,04	0,05
Ho (ppm)	0,04	0,05	-	0,05	0,07	0,02	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,01
Er (ppm)	0,13	0,15	-	0,14	0,21	0,05	a.l.d.	0,01	0,02	0,03
Tm (ppm)	0,020	0,022	-	0,016	0,032	0,007	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Yb (ppm)	0,11	0,13	-	0,10	0,21	0,05	a.l.d.	0,02	0,03	0,03

	SLX	FB-3	/R	ME-SLX-1	CSV-6	FPW	B-F1-1	B-F2-1	BLX-F2	CLV-1
Lu	0,018 (ppm)	0,021 (ppm)	- 0,4	0,015 0,2	0,028 0,5	0,007 0,3	-0,002 0,1	0,004 0,3	-0,002 0,1	0,006 0,2
Hf	0,3 (ppm)	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,06 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
Ta	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,06 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
W	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
Tl	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
Pb	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
Bi	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
Th	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
U	0,04 (ppm)	0,05 a.l.d.	- a.l.d.	a.l.d. a.l.d.	- a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,01 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.	0,02 a.l.d.
SO4	0,04 (%)	0,05 5,45	- 3,25	a.l.d. a.l.d.	- -	0,02 0,80	0,01 29,00	0,02 7,45	0,02 0,95	0,02 a.l.d.
CO2	0,04 (%)	0,05 0,01	- 0,02	a.l.d. a.l.d.	- -	0,02 0,44	0,01 0,15	0,02 0,05	0,02 0,02	0,02 0,02
Cl	0,04 (%)	0,05 4,3	- 26	a.l.d. a.l.d.	- -	0,02 0,01	0,01 0,04	0,02 0,01	0,02 0,01	0,02 0,01
B	0,04 (ppm)	0,05 0,02	- -	a.l.d. a.l.d.	- -	0,02 0,01	0,01 0,04	0,02 0,01	0,02 0,01	0,02 0,01
F	0,04 (%)	0,05 0,02	- -	a.l.d. a.l.d.	- -	0,02 0,01	0,01 0,04	0,02 0,01	0,02 0,01	0,02 0,01

### Rochas carbonatadas

	DL	B-DL-5	DL-127	B-DL-1	B-E-1	CSV-1	CSV-3	CSV-3/R	FB-5	ME-DL-3	ME-DL-1
Ga (ppm)	2	a.l.d.	2	1	4	3	2	2	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Ge (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.							
As (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	5	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Rb (ppm)	12	3	11	8	23	18	16	16	2	5	5
Sr (ppm)	54	54	54	48	74	129	130	130	351	186	110
Y (ppm)	5,9	2,7	6,0	4,7	7,3	6,0	6,6	6,5	3,1	12,2	14,3
Zr (ppm)	20	9	19	9	20	31	22	23	10	22	5
Nb (ppm)	1,4	a.l.d.	1,4	0,4	2,1	1,9	1,3	1,4	a.l.d.	0,3	0,5
Mo (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.							
Ag (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.							
In (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.							
Sn (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.							
Sb (ppm)	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.							
Cs (ppm)	0,6	0,2	0,5	0,4	1,2	0,8	0,7	0,8	0,1	0,3	0,3
Ba (ppm)	23	6	21	15	40	34	29	29	5	9	5
La (ppm)	4,67	1,80	4,69	3,68	7,60	5,95	5,75	5,80	1,92	12,0	15,4
Ce (ppm)	7,88	2,63	7,92	6,42	14,2	10,8	9,58	9,59	2,65	5,92	10,6
Pr (ppm)	0,97	0,33	0,98	0,77	1,63	1,26	1,14	1,15	0,35	1,52	2,39
Nd (ppm)	3,82	1,30	3,80	3,02	6,30	4,84	4,42	4,57	1,46	6,26	9,63
Sm (ppm)	0,76	0,25	0,74	0,62	1,21	0,99	0,85	0,89	0,29	1,06	1,77
Eu (ppm)	0,178	0,064	0,181	0,143	0,288	0,229	0,205	0,205	0,071	0,277	0,434
Gd (ppm)	0,84	0,29	0,85	0,67	1,17	0,92	0,89	0,91	0,35	1,39	2,04
Tb (ppm)	0,13	0,05	0,14	0,11	0,19	0,16	0,15	0,14	0,05	0,19	0,27
Dy (ppm)	0,78	0,31	0,78	0,62	1,13	0,91	0,89	0,87	0,33	1,13	1,52
Ho (ppm)	0,16	0,07	0,16	0,13	0,23	0,19	0,19	0,19	0,07	0,25	0,31
Er (ppm)	0,46	0,21	0,45	0,39	0,67	0,55	0,56	0,55	0,21	0,68	0,88
Tm (ppm)	0,071	0,036	0,073	0,059	0,106	0,089	0,087	0,088	0,035	0,095	0,117
Yb (ppm)	0,44	0,22	0,44	0,35	0,67	0,52	0,52	0,52	0,20	0,52	0,64

	DL	B-DL-5	DL-127	B-DL-1	B-E-1	CSV-1	CSV-3	CSV-3/R	FB-5	ME-DL-3	ME-DL-1
Lu (ppm)	0,065	0,033	0,068	0,053	0,097	0,080	0,080	0,078	0,036	0,069	0,082
Hf (ppm)	0,4	0,2	0,3	0,2	0,5	0,6	0,4	0,5	0,1	0,3	0,1
Ta (ppm)	0,08	0,02	0,08	0,06	0,16	0,12	0,11	0,11	0,01	0,02	0,03
W (ppm)	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.							
Tl (ppm)	0,07	a.i.d.	a.i.d.	0,06	a.i.d.	0,06	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.
Pb (ppm)	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	7	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	11	a.i.d.	a.i.d.
Bi (ppm)	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	0,1	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.	a.i.d.
Th (ppm)	1,37	0,37	1,28	0,85	2,17	1,77	1,54	1,57	0,32	0,64	1,02
U (ppm)	2,66	1,28	2,61	1,60	1,53	3,73	2,73	2,78	2,11	1,38	0,65
SO <sub>4</sub> (%)	a.i.d.	0,06	a.i.d.	a.i.d.	0,09	0,18	0,09	-	a.i.d.	0,09	a.i.d.
CO <sub>2</sub> (%)	39,60	43,50	42,40	43,80	39,20	42,80	39,90	-	39,50	42,20	43,10
Cl (%)	0,2	0,22	0,22	0,11	0,51	0,16	0,15	-	0,03	0,21	0,11
B (ppm)	13	4	15	6	36	25	19	-	a.i.d.	8	4
F (%)	0,09	0,04	0,09	0,08	0,15	0,11	0,12	0,04	0,13	0,07	



## **Anexo IV - III**



Matriz de correlação de Pearson para os elementos maiores e menores das litologias carbonatadas do Carixiano

	$\text{SiO}_2$																					
$\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>0,723<sup>+</sup></b> 0,028	$\text{Al}_2\text{O}_3$																				
$\text{SiAl}$	<b>0,979<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,849<sup>++</sup></b> 0,004	$\text{SiAl}$																			
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	<b>0,693<sup>+</sup></b> 0,038	<b>0,849<sup>++</sup></b> 0,004	<b>0,782<sup>+</sup></b> 0,013	$\text{Fe}_2\text{O}_3$																		
$\text{MnO}$	0,052 0,895	0,312 0,414	0,132 0,734	0,295 0,441	$\text{MnO}$																	
$\text{MgO}$	0,452 0,222	0,358 0,344	0,451 0,223	0,465 0,207	<b>0,708<sup>+</sup></b> 0,033	$\text{MgO}$																
$\text{CaO}$	-0,617 0,077	-0,561 0,116	-0,638 0,065	-0,631 0,068	<b>-0,683<sup>+</sup></b> 0,043	<b>-0,971<sup>++</sup></b> 0,000	$\text{CaO}$															
$r\text{CaMg}$	-0,527 0,145	-0,512 0,159	-0,554 0,121	-0,540 0,133	<b>-0,761<sup>+</sup></b> 0,017	<b>-0,979<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,988<sup>++</sup></b> 0,000	$r\text{CaMg}$														
$\text{CaMg}$	<b>-0,844<sup>++</sup></b> 0,004	<b>-0,879<sup>++</sup></b> 0,002	<b>-0,906<sup>++</sup></b> 0,001	<b>-0,857<sup>++</sup></b> 0,003	-0,495 0,176	<b>-0,718<sup>+</sup></b> 0,030	<b>0,863<sup>++</sup></b> 0,003	<b>0,813<sup>++</sup></b> 0,008	$\text{CaMg}$													
$r\text{CaMg2}$	-0,537 0,136	-0,452 0,222	-0,544 0,130	-0,551 0,124	<b>-0,689<sup>+</sup></b> 0,040	<b>-0,994<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,991<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,987<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,790<sup>+</sup></b> 0,011	$r\text{CaMg2}$												
$\text{Na}_2\text{O}$	<b>0,800<sup>++</sup></b> 0,010	<b>0,745<sup>+</sup></b> 0,021	<b>0,833<sup>++</sup></b> 0,005	<b>0,813<sup>++</sup></b> 0,008	0,036 0,926	0,468 0,204	-0,614 0,078	-0,510 0,161	<b>-0,803<sup>++</sup></b> 0,009	-0,548 0,126	$\text{Na}_2\text{O}$											
$\text{K}_2\text{O}$	<b>0,667<sup>+</sup></b> 0,050	<b>0,976<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,800<sup>++</sup></b> 0,010	<b>0,835<sup>++</sup></b> 0,005	0,494 0,177	0,456 0,217	-0,638 0,065	-0,610 0,081	<b>-0,895<sup>++</sup></b> 0,001	-0,538 0,135	0,659 0,054	$\text{K}_2\text{O}$										
$\text{TiO}_2$	<b>0,703<sup>+</sup></b> 0,035	<b>0,998<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,834<sup>++</sup></b> 0,005	<b>0,840<sup>++</sup></b> 0,005	0,352 0,353	0,390 0,299	-0,586 0,097	-0,543 0,131	<b>-0,884<sup>++</sup></b> 0,002	-0,480 0,191	<b>0,734<sup>+</sup></b> 0,024	<b>0,982<sup>++</sup></b> 0,000	$\text{TiO}_2$									
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,177 0,649	0,463 0,210	0,273 0,478	0,217 0,576	0,662 0,052	0,125 0,748	-0,222 0,566	-0,287 0,453	-0,382 0,311	-0,154 0,693	-0,096 0,806	0,587 0,096	0,473 0,198	$\text{P}_2\text{O}_5$								
LOI	-0,614 0,078	-0,579 0,103	-0,641 0,063	-0,441 0,234	0,419 0,261	0,387 0,303	-0,167 0,667	-0,259 0,501	0,331 0,384	-0,285 0,457	-0,427 0,252	-0,459 0,214	-0,534 0,138	-0,237 0,539	LOI							
Ba	<b>0,693<sup>+</sup></b> 0,039	<b>0,994<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,825<sup>++</sup></b> 0,006	<b>0,842<sup>++</sup></b> 0,004	0,405 0,280	0,391 0,299	-0,587 0,097	-0,549 0,126	<b>-0,886<sup>++</sup></b> 0,001	-0,480 0,191	<b>0,695<sup>+</sup></b> 0,038	<b>0,992<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,995<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,547</b> 0,128	-0,534 0,138	Ba						
Sr	-0,482 0,189	-0,290 0,449	-0,454 0,220	-0,499 0,171	-0,597 0,090	<b>-0,975<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,942<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,925<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,686<sup>+</sup></b> 0,041	<b>0,972<sup>++</sup></b> 0,000	-0,505 0,166	-0,371 0,325	-0,314 0,411	0,011 0,977	-0,360 0,341	-0,313 0,413	Sr					
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,125 0,748	0,641 0,063	0,286 0,455	<b>0,673<sup>+</sup></b> 0,047	0,456 0,217	0,315 0,409	-0,401 0,284	-0,390 0,300	-0,504 0,167	-0,356 0,348	0,490 0,181	<b>0,691<sup>+</sup></b> 0,039	0,663 0,052	0,262 0,496	-0,050 0,899	0,655 0,056	-0,253 0,511	$\text{H}_2\text{O}^-$				
$\text{H}_2\text{O}^+$	0,124 0,751	0,651 0,058	0,288 0,452	0,511 0,159	0,007 0,987	-0,277 0,470	0,109 0,780	0,138 0,723	-0,269 0,485	0,205 0,597	0,330 0,387	0,619 0,597	0,644 0,387	0,358 0,387	-0,554 0,075	0,643 0,061	0,342 0,344	<b>0,734<sup>+</sup></b> 0,024	$\text{H}_2\text{O}^+$			
$\text{CO}_2$	-0,332 0,422	-0,341 0,408	-0,356 0,387	-0,308 0,457	0,333 0,420	0,463 0,248	-0,303 0,465	-0,378 0,356	0,099 0,815	-0,389 0,340	-0,302 0,467	-0,281 0,500	-0,303 0,465	-0,277 0,506	<b>0,792<sup>+</sup></b> 0,019	-0,321 0,438	-0,426 0,293	-0,238 0,571	-0,659 0,076	$\text{CO}_2$		
Cl	<b>0,849<sup>++</sup></b> 0,008	0,688 0,059	<b>0,855<sup>++</sup></b> 0,007	<b>0,740<sup>+</sup></b> 0,036	-0,036 0,932	0,458 0,254	-0,596 0,119	-0,490 0,217	<b>-0,779<sup>+</sup></b> 0,023	-0,535 0,172	0,984 <sup>++</sup> 0,000	0,597 0,118	0,673 0,068	-0,186 0,069	-0,441 0,274	0,642 0,086	-0,509 0,198	0,337 0,414	0,231 0,583	-0,315 0,491	Cl	
F	<b>0,777<sup>+</sup></b> 0,014	<b>0,985<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,886<sup>++</sup></b> 0,001	<b>0,870<sup>++</sup></b> 0,002	0,336 0,377	0,394 0,294	-0,597 0,090	-0,543 0,131	<b>-0,907<sup>++</sup></b> 0,001	-0,489 0,182	<b>0,722<sup>+</sup></b> 0,028	<b>0,974<sup>++</sup></b> 0,000	<b>0,980<sup>++</sup></b> 0,000	0,501 0,170	-0,597 0,089	<b>0,986<sup>++</sup></b> 0,000	-0,342 0,367	0,575 0,105	0,594 0,092	-0,352 0,393	0,696 0,055	

Matriz de correlação de Pearson para os elementos em traço, elementos maiores e menores das litologias carbonatadas do Carixiano

	V	Ni	Cu	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	Hf	Ta	Th	U	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiAl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	rCaMg	CaMg	rCaMg2	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	H <sub>2</sub> O-	H <sub>2</sub> O+	CO <sub>2</sub>	Cl	F
Ni	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
Ni	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
Ni	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
Ni	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,215 0,609	Ga 0,617 0,192	Rb 0,853** 0,007	Sr -0,491 0,216	Y 0,945** 0,000	Zr 0,693 0,057	Nb 0,785 0,064	Cs 0,855** 0,007	Ba 0,863** 0,006	Hf 0,800* 0,017	Ta 0,568 0,239	Th 0,905** 0,002	U 0,374 0,362	SiO <sub>2</sub> 0,630 0,094	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,836** 0,010	SiAl 0,732* 0,039	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,971** 0,000	MnO 0,464 0,247	MgO 0,477 0,232	CaO -0,635 0,091	rCaMg -0,565 0,144	CaMg -0,853** 0,007	rCaMg2 -0,556 0,152	Na <sub>2</sub> O 0,731* 0,039	K <sub>2</sub> O 0,869** 0,005	TiO <sub>2</sub> 0,831* 0,011	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,445 0,269	LOI -0,386 0,344	H <sub>2</sub> O- 0,708* 0,049	H <sub>2</sub> O+ 0,528 0,178	CO <sub>2</sub> -0,345 0,403	Cl 0,661 0,106	F 0,861** 0,006
Ni	0,011 0,980	Ni 0,708* 0,049	Cu -0,																																

Matriz de correlação de Pearson para os elementos maiores e menores dos chertes do Carixiano															
	SiO <sub>2</sub>														
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,069 0,931	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MgO		CaO		Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,923 0,077	0,125 0,875	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MgO		CaO		Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>		
MgO	-0,770 0,230	0,414 0,586	0,933 0,067	MgO		CaO		Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>			
CaO	<b>-0,999<sup>++</sup></b> 0,001	0,048 0,952	0,908 0,092	0,744 0,256	CaO		Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Na <sub>2</sub> O	0,196 0,804	-0,871 0,129	<b>-0,414</b> 0,586	-0,710 0,290	-0,163 0,837	Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
K <sub>2</sub> O	0,840 0,160	-0,598 0,402	-0,794 0,206	-0,822 0,178	-0,829 0,171	0,612 0,388	K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		LOI		
TiO <sub>2</sub>	-0,291 0,709	0,916 0,084	0,200 0,800	0,377 0,623	0,283 0,717	-0,674 0,326	<b>-0,744</b> 0,256	LOI		H <sub>2</sub> O-		H <sub>2</sub> O+			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,820 0,180	0,495 0,505	0,923 0,077	0,983 <sup>+</sup> 0,017	0,798 0,202	-0,712 0,288	-0,912 0,088	0,513 0,487	H <sub>2</sub> O-		H <sub>2</sub> O+		CO <sub>2</sub>		
LOI	<b>-1,000<sup>++</sup></b> 0,000	0,048 0,952	0,929 0,071	0,772 0,228	<b>0,999<sup>++</sup></b> 0,001	-0,188 0,812	-0,827 0,173	0,266 0,734	0,817 0,183	H <sub>2</sub> O-		H <sub>2</sub> O+			
H <sub>2</sub> O-	0,102 0,898	-0,553 0,447	0,188 0,812	0,161 0,839	-0,118 0,882	0,098 0,902	0,414 0,586	-0,794 0,206	-0,019 0,981	-0,074 0,926	H <sub>2</sub> O+		F		
H <sub>2</sub> O+	0,828 0,172	-0,583 0,417	-0,869 0,131	-0,928 0,072	-0,810 0,190	0,705 0,295	<b>0,974<sup>+</sup></b> 0,026	-0,653 0,347	<b>-0,980<sup>+</sup></b> 0,020	-0,821 0,179	0,216 0,784	CO <sub>2</sub>			
CO <sub>2</sub>	<b>-0,999<sup>++</sup></b> 0,001	0,092 0,908	0,932 0,068	0,789 0,211	<b>0,998<sup>++</sup></b> 0,002	-0,227 0,773	-0,851 0,149	0,306 0,694	0,837 0,163	<b>0,999<sup>++</sup></b> 0,001	-0,097 0,903	-0,844 0,156	F		
F	-0,943 0,057	0,395 0,605	0,906 0,094	0,866 0,134	0,934 0,066	-0,488 0,512	<b>-0,969<sup>+</sup></b> 0,031	0,559 0,441	0,932 0,068	0,937 0,063	-0,245 0,755	<b>-0,963<sup>+</sup></b> 0,037	0,951 <sup>+</sup> 0,049	-0,426	
Cl	0,116 0,884	-0,916 0,084	-0,314 0,686	-0,627 0,373	-0,084 0,916	<b>0,993<sup>++</sup></b> 0,007	0,575 0,425	-0,721 0,279	-0,641 0,359	-0,105 0,895	0,180 0,820	0,651 0,349	-0,146 0,854	0,574	

Matriz de correlação de Pearson para os elementos maiores menores e em traço dos chertes do Carixiano

	SiO <sub>2</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,677	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	0,526		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,915	0,916	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,264	0,262	
MnO	<b>-0,998*</b>	-	MnO
	0,041	0,629	0,887
MgO	-0,796	-	MgO
	0,413	0,984	0,973
CaO	<b>-1,000**</b>	-	CaO
	0,016	0,659	0,905
rCaMg	<b>-0,997*</b>	-	rCaMg
	0,047	0,622	0,883
rCaMg <sub>2</sub>	-0,994	-	rCaMg <sub>2</sub>
	0,070	0,592	0,865
Na <sub>2</sub> O	-0,875	-	Na <sub>2</sub> O
	0,322	0,236	0,605
K <sub>2</sub> O	0,922	0,339	-0,688
	0,253	0,780	0,517
TiO <sub>2</sub>	0,064	0,778	-0,461
	0,959	0,433	0,695
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,941	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	0,219	0,886	<b>0,998*</b>
LOI	<b>-1,000**</b>	-	LOI
	0,018	0,698	0,926
TOTAL	0,016	-	TOTAL
	0,990	0,725	0,389
V	-0,080	0,592	-0,041
	0,484	0,746	0,949
Rb	0,597	0,974	-0,089
	0,752	0,943	0,235
Sr	0,920	0,668	-0,125
	0,752	0,668	0,920
Y	0,737	0,051	-0,498
	0,200	0,791	0,402
Zr	0,992	0,992	-0,737
	0,062	0,740	0,397
Nb	0,992	0,992	-0,740
	0,350	0,992	0,472
Cs	0,992	0,992	-0,740
	0,456	0,992	0,472
Ba	0,992	0,992	-0,740
	0,897	0,992	0,472
La	0,992	0,992	-0,740
	0,880	0,992	0,472
Ce	0,992	0,992	-0,740
	0,839	0,992	0,472
Pr	0,992	0,992	-0,740
	0,348	0,992	0,472
Nd	0,992	0,992	-0,740
	0,090	0,992	0,472
Sm	0,992	0,992	-0,740
	-0,954	0,992	0,472

	0,194	0,720	0,458	0,153	0,607	0,178	0,147	0,124	0,128	0,059	0,847	0,413	0,212	0,796	0,949	0,548	0,946	0,006	0,132	0,156	0,262	0,909	0,686	0,967	0,542	0,104				
Eu	-0,939	-0,384	0,721	0,959	0,541	0,948	0,962	0,971	0,988	-0,999*	0,282	0,768	0,929	-0,358	0,125	0,686	0,040	0,999*	0,968	0,980	0,934	0,188	-0,513	0,097	0,625	0,978	0,999*	Eu		
	0,223	0,749	0,487	0,182	0,636	0,207	0,176	0,153	0,099	0,030	0,818	0,442	0,241	0,767	0,920	0,519	0,975	0,023	0,161	0,127	0,233	0,880	0,657	0,938	0,571	0,133	0,029			
	-0,954	-0,426	0,752	0,971	0,578	0,961	0,973	0,981	0,980	-0,996	0,238	0,797	0,945	-0,315	0,080	0,652	0,085	1,000**	0,978	0,970	0,917	0,143	-0,473	0,051	0,660	0,987	1,000**	0,999*		
Gd	-0,194	0,720	0,458	0,153	0,607	0,178	0,147	0,124	0,128	0,059	0,847	0,413	0,212	0,796	0,949	0,548	0,946	0,006	0,132	0,156	0,262	0,909	0,686	0,967	0,542	0,104	0,000	0,029	Gd	
	-0,988	-0,553	0,841	0,996	0,692	0,991	0,996	0,999*	0,940	-0,971	0,093	0,877	0,983	-0,172	-0,067	0,534	0,230	0,988	0,998*	0,924	0,848	-0,004	0,339	-0,096	0,763	1,000*	0,989	0,982	0,989	
Tb	0,100	0,627	0,364	0,059	0,514	0,084	0,054	0,030	0,222	0,153	0,941	0,320	0,118	0,890	0,957	0,642	0,852	0,099	0,039	0,249	0,355	0,998	0,780	0,939	0,448	0,011	0,094	0,123	0,094	
Dy	-0,978	-0,508	0,811	0,989	0,652	0,983	0,991	0,995	0,957	-0,983	0,146	0,850	0,972	-0,225	-0,014	0,578	0,178	0,995	0,994	0,943	0,875	0,050	-0,389	0,043	0,727	0,998*	0,996	0,990	0,996	
Ho	-0,981	-0,521	0,819	0,991	0,663	0,985	0,992	0,996	0,953	-0,980	0,132	0,857	0,975	-0,211	-0,028	0,566	0,192	0,993	0,995	0,938	0,868	0,035	-0,375	0,057	0,737	0,998*	0,994	0,988	0,994	
Er	-0,959	-0,440	0,763	0,975	0,592	0,966	0,977	0,984	0,976	-0,994	0,222	0,807	0,950	-0,299	0,063	0,639	0,102	1,000*	0,982	0,966	0,910	0,126	-0,459	0,035	0,672	0,989	1,000*	0,998*	1,000*	
Er	0,183	0,710	0,448	0,142	0,597	0,167	0,137	0,113	0,139	0,070	0,858	0,403	0,201	0,807	0,960	0,559	0,935	0,016	0,122	0,166	0,272	0,919	0,697	0,978	0,531	0,094	0,011	0,040	0,011	
Tm	-0,970	-0,477	0,789	0,983	0,625	0,976	0,985	0,991	0,967	-0,989	0,181	0,831	0,963	-0,259	0,022	0,606	0,143	0,998*	0,989	0,954	0,892	0,085	-0,421	0,007	0,702	0,994	0,998*	0,995	0,998*	
Tm	0,157	0,683	0,421	0,116	0,570	0,141	0,110	0,087	0,165	0,096	0,884	0,376	0,175	0,833	0,986	0,585	0,909	0,043	0,095	0,193	0,299	0,946	0,723	0,996	0,504	0,067	0,037	0,066	0,037	
Yb	-0,963	-0,454	0,773	0,978	0,604	0,969	0,980	0,987	0,973	-0,992	0,207	0,816	0,955	-0,284	0,048	0,627	0,117	0,999*	0,985	0,962	0,904	0,111	-0,445	0,019	0,683	0,991	0,999*	0,997*	0,999*	
Lu	0,174	0,700	0,438	0,133	0,587	0,158	0,127	0,104	0,148	0,080	0,867	0,393	0,191	0,816	0,970	0,568	0,925	0,026	0,112	0,176	0,282	0,929	0,707	0,988	0,521	0,084	0,020	0,049	0,020	
Lu	-0,957	-0,435	0,759	0,974	0,587	0,964	0,976	0,983	0,978	-0,995	0,228	0,803	0,949	-0,305	0,069	0,644	0,096	1,000*	0,981	0,968	0,912	0,132	-0,464	0,041	0,668	0,988	1,000**	0,998*	1,000**	
Hf	-0,859	-0,205	0,580	0,890	0,375	0,872	0,894	0,910	0,999*	-0,990	0,456	0,636	0,844	-0,525	0,307	0,809	-0,147	0,975	0,905	1,000**	0,984	0,367	-0,664	0,280	0,468	0,922	0,973	0,983	0,973	
Hf	0,342	0,668	0,606	0,301	0,756	0,326	0,295	0,272	0,020	0,089	0,699	0,561	0,360	0,648	0,801	0,400	0,906	0,143	0,280	0,008	0,113	0,761	0,538	0,819	0,690	0,252	0,148	0,119	0,148	
Ta	-0,842	-0,173	0,553	0,875	0,344	0,855	0,879	0,896	0,998*	-0,985	0,485	0,610	0,826	-0,553	0,338	0,828	-0,179	0,967	0,890	1,000*	0,989	0,398	-0,688	0,312	0,439	0,909	0,965	0,976	0,965	
Ta	0,363	0,889	0,627	0,322	0,776	0,347	0,316	0,293	0,041	0,110	0,678	0,582	0,381	0,627	0,780	0,379	0,885	0,163	0,301	0,013	0,093	0,740	0,517	0,798	0,711	0,273	0,169	0,140	0,169	
Th	-0,920	-0,334	0,683	0,943	0,495	0,929	0,946	0,957	0,995	-0,000**	0,333	0,733	0,908	-0,407	0,178	0,723	-0,014	0,996	0,953	0,989	0,952	0,240	-0,558	0,150	0,582	0,966	0,995	0,999*	0,995	
Th	0,257	0,783	0,521	0,216	0,670	0,241	0,210	0,187	0,065	0,004	0,784	0,476	0,275	0,733	0,886	0,485	0,991	0,057	0,195	0,093	0,199	0,846	0,623	0,904	0,605	0,167	0,063	0,034	0,063	
U	-0,955	-0,428	0,754	0,972	0,581	0,962	0,974	0,982	0,979	-0,995	0,235	0,798	0,946	-0,312	0,077	0,650	0,088	1,000**	0,979	0,970	0,916	0,140	-0,471	0,048	0,662	0,987	1,000**	0,999*	1,000**	
U	0,192	0,718	0,456	0,151	0,606	0,176	0,145	0,122	0,130	0,061	0,849	0,411	0,210	0,798	0,951	0,550	0,944	0,007	0,131	0,158	0,263	0,911	0,688	0,969	0,540	0,102	0,002	0,031	0,002	
CO2(%)		1,000**	-0,687	0,920	0,997*	0,804	0,999*	0,996	0,992	0,869	-0,917	0,077	0,946	1,000**	-0,003	-0,235	0,382	0,392	0,947	0,994	0,846	0,746	-0,173	0,175	0,263	0,861	0,988	0,950	0,935	0,950
CO2(%)		0,008	0,518	0,256	0,049	0,405	0,024	0,055	0,078	0,330	0,261	0,951	0,211	0,010	0,998	0,849	0,750	0,744	0,208	0,070	0,358	0,464	0,889	0,888	0,831	0,339	0,098	0,202	0,231	0,202
F	-0,993	-0,588	0,863	0,999*	0,721	0,996	0,999*	1,000**	0,925	-0,960	0,051	0,896	0,990	-0,131	-0,109	0,498	0,271	0,981	1,000*	0,907	0,825	0,046	0,299	0,137	0,789	1,000*	0,982	0,973	0,982	
	0,074	0,600	0,338	0,033	0,487	0,058	0,027	0,004	0,248	0,180	0,967	0,293	0,091	0,916	0,930	0,668	0,825	0,126	0,012	0,276	0,382	0,971	0,807	0,912	0,421	0,016	0,120	0,149	0,120	
Cl	-0,992	-0,578	0,856	0,998*	0,712	0,995	0,998*	1,000*	0,930	-0,964	0,064	0,890	0,988	-0,144	-0,096	0,509	0,259	0,983	1,000*	0,913	0,833	-0,033	0,311	0,125	0,781	1,000**	0,984	0,975	0,985	
	0,082	0,608	0,346	0,041	0,495	0,066	0,035	0,012	0,240	0,172	0,959	0,301	0,100	0,908	0,939	0,660	0,833	0,118	0,020	0,268	0,374	0,979	0,798	0,920	0,429	0,008	0,112	0,141	0,112	
B	0,781	0,069	-0,462	-0,819	0,244	-0,796	-0,824	-0,845	-0,986	0,962	0,574	0,524	-0,763	0,637	-0,435	0,882	0,281	-0,935	-0,837	-0,992	0,999*	0,492	0,760	0,409	0,342	-0,861	-0,932	-0,948	-0,932	
	0,430	0,956	0,694	0,389	0,843	0,414	0,383	0,360	0,108	0,177	0,611	0,649	0,448	0,560	0,713	0,312	0,818	0,230	0,368	0,080	0,026	0,673	0,450	0,731	0,777	0,340	0,236	0,207	0,236	

Element	Value
Tb	0,999 <sup>+</sup>
Dy	0,034
Ho	0,025
Er	0,992 0,997 <sup>+</sup> 0,083 0,049
Tm	0,996 0,999 <sup>+</sup> 0,999 <sup>+</sup> 0,999 <sup>+</sup> 0,057 0,023 0,032 0,027
Yb	0,993 0,998 <sup>+</sup> 0,997 <sup>+</sup> 1,000 <sup>++</sup> 0,073 0,039 0,049 0,010
Lu	0,991 0,997 0,995 1,000 <sup>++</sup> 0,999 <sup>+</sup> 1,000 <sup>+</sup> 0,087 0,053 0,062 0,004
Hf	0,929 0,947 0,942 0,969 0,958 0,965 0,155
Ta	0,916 0,936 0,931 0,960 0,948 0,956 0,962 0,263 0,229 0,238 0,180
Th	0,970 0,981 0,979 0,993 0,988 0,991 0,994 0,991 0,157 0,123 0,132 0,074
U	0,990 0,996 0,994 1,000 <sup>++</sup> 0,998 <sup>+</sup> 1,000 <sup>+</sup> 1,000 <sup>++</sup> 0,092 0,058 0,067 0,009
CO2(%)	0,986 0,975 0,978 0,955 0,967 0,960 0,953 0,108 0,142 0,133 0,192 0,165
F	0,999 <sup>+</sup> 0,995 0,997 0,985 0,991 0,988 0,984 0,027 0,061 0,051 0,110 0,083 0,100
B	1,000 <sup>+</sup> 0,997 0,998 <sup>+</sup> 0,987 0,993 0,990 0,986 0,019 0,052 0,043 0,102 0,075 0,092 0,105 -0,869 -0,894 -0,888 -0,926 -0,909 -0,920 -0,928 0,330 0,296 0,305 0,246 0,273 0,256 0,243 0,088 0,067 0,173 0,238 0,438 0,356 0,348

**Anexo IV - IV**

North American Shale Composite <sup>1</sup>		Average European Shale <sup>2</sup>	
Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
La	39,000	La	41,100
Ce	76,000	Ce	81,300
Pr	10,300	Pr	10,400
Nd	37,000	Nd	40,100
Sm	7,000	Sm	7,300
Eu	2,000	Eu	1,520
Gd	6,100	Gd	6,030
Tb	1,300	Tb	1,050
Dy		Dy	
Ho	1,400	Ho	1,200
Er	4,000	Er	3,550
Tm	0,580	Tm	0,560
Yb	3,400	Yb	3,290
Lu	0,600	Lu	0,580

Post-Archean Australian Sediments <sup>3</sup>	
Elemento	Concentração (ppm)
La	38,200
Ce	79,600
Pr	8,830
Nd	33,900
Sm	5,550
Eu	1,080
Gd	4,660
Tb	0,774
Dy	4,680
Ho	0,991
Er	2,850
Tm	0,405
Yb	2,820
Lu	0,433

<sup>1</sup> Haskin & Frey (1966) Dispersed and not-so-rare-earths. *Science*, 152, 299-314

<sup>2</sup> Haskin & Haskin (1966) Rare earths in european shales: a redetermination. *Science*, 154, 507-509

<sup>3</sup> McLennan (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B.R. & McKay G.A (eds.) *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy*, 21, pp. 169-200

**Anexo IV - V**

### Litologias Carbonatadas

	Ce anom	Eu anom	La/Nd <sub>N</sub>	Pr anom	Gd anom	Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	La/Th	La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>
DL	0,831788	1,120404	1,084765	1,039128	1,314587	1,204991	0,089499	0,810622
CSV-1	0,894609	1,139096	1,090778	1,023486	1,154058	1,09649	0,087863	0,839552
DL-127	0,834481	1,138833	1,094438	1,049415	1,305049	1,241776	0,096155	0,782176
B-DL-5	0,747283	1,157604	1,227152	1,038035	0,998254	1,43498	0,125552	0,620679
CSV-3	0,836464	1,137127	1,154939	1,0271	1,140114	1,233565	0,097607	0,816217
CSV-3 rep	0,824941	1,128446	1,125912	1,022658	1,176082	1,154032	0,096761	0,841162
FB-5	0,696554	1,134545	1,165297	1,048825	1,1362	1,32267	0,158403	0,60596
B-DL-1	0,858699	1,101948	1,083124	1,032269	1,310345	1,179035	0,113723	0,784701
B-E-1	0,917707	1,165934	1,071009	1,010286	1,18483	1,112697	0,091639	0,885385
ME-DL-3	0,275053	1,218054	1,696892	1,328083	1,259449	1,26334	0,486252	1,969707
ME-DL-1	0,368764	1,214801	1,415264	1,29866	1,477215	1,022101	0,394941	2,113949

### Chertes

	Ce anom	Eu anom	La/Nd <sub>N</sub>	Pr anom	Gd anom	Dy <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	La/Th	La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>
SLX	0,656380	1,166678	2,702847	0,999187	0,715850	1,097738	9,057843	2,559250
CSV-6	0,829933	1,049431	1,202053	1,032292	1,188904	1,240642	3,718977	0,925258
FB-3	0,881167	1,165193	1,025850	1,027718	1,315797	1,097325	3,133212	0,879134
ME-SLX-1	0,226431	1,217562	2,290128	1,461992	0,981736	0,792393	19,04301	5,070298