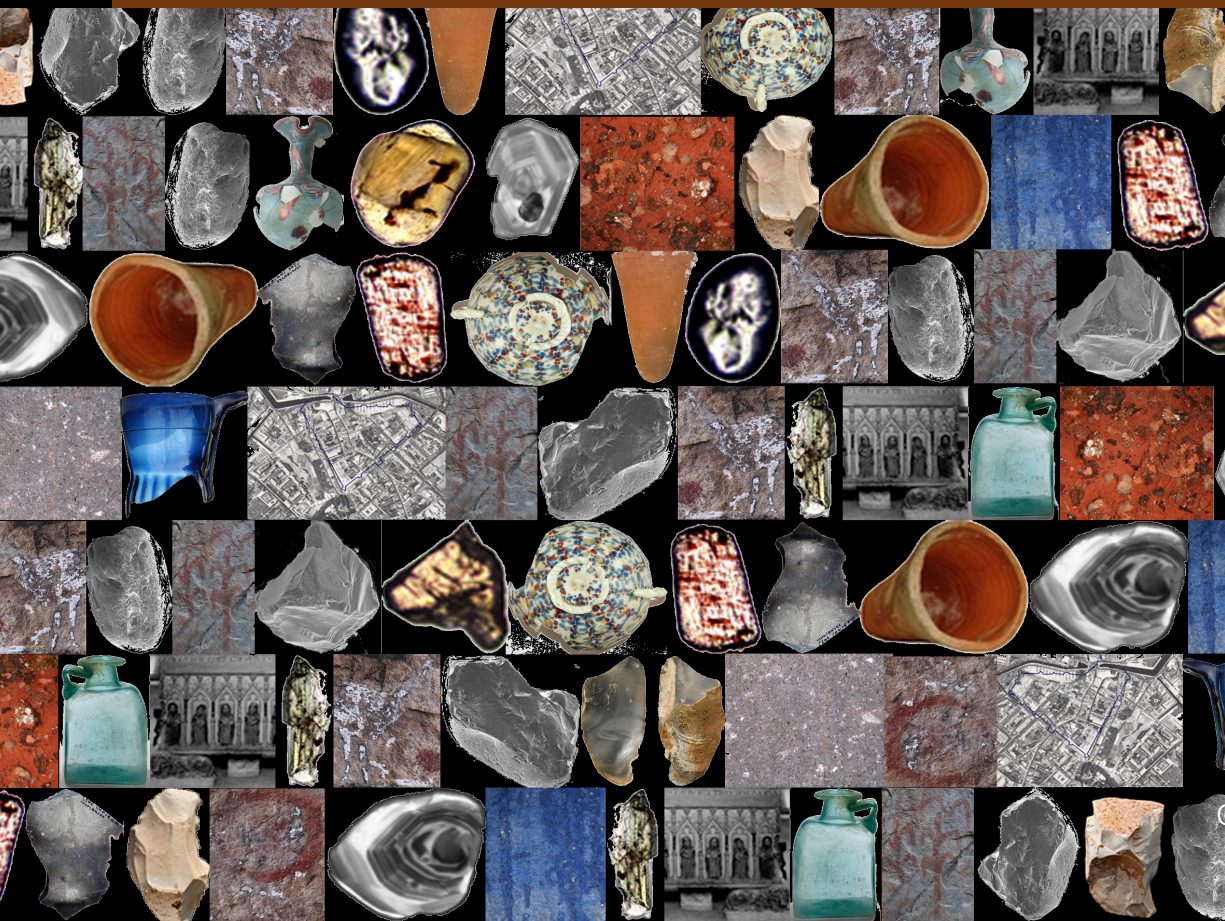


Pedro Dinis · Alberto Gomes · Sérgio Monteiro-Rodrigues
(Coordenadores)



PROVENIÊNCIA DE MATERIAIS GEOLÓGICOS ABORDAGENS SOBRE O QUATERNÁRIO DE PORTUGAL

APEQ
2014

Pedro Dinis • Alberto Gomes • Sérgio Monteiro-Rodrigues

Proveniência de materiais geológicos:
abordagens sobre o Quaternário de Portugal

APEQ
2014

FICHA TÉCNICA

Título: Proveniência de materiais geológicos: abordagens sobre o Quaternário de Portugal

Autores: Vários

Edição e coordenação: Pedro Dinis, Alberto Gomes e Sérgio Monteiro-Rodrigues

Editora: APEQ - Associação Portuguesa para o Estudo do Quaternário

Capa e contracapa: Cláudia Manuel Martins da Silva

Concepção gráfica e paginação: Cláudia Manuel Martins da Silva

Impressão: Tipografia Cruz & Cardoso, Lda. - 3080-Figueira da Foz

Tiragem: 200 exemplares

Depósito Legal: 380225/14

ISBN: 978-989-97140-2-1

Coimbra, Agosto de 2014

Índice

V Nota Introdutória

VII Agradecimentos

- 1 Assinatura granulométrica como indicador da proveniência: potencialidades e limitações
Pedro Dinis e Ana Castilho
- 19 Análise microtextural: princípios, procedimentos e caracterização micromorfológica de grãos de quartzo
Pedro J. M. Costa, César Andrade e Maria da Conceição Freitas
- 37 Assinaturas microtexturais de processos, ambientes e fontes sedimentares. O depósito de tsunami de 1755 na Boca do Rio - um caso de estudo
Pedro J. M. Costa, César Andrade e Maria da Conceição Freitas
- 57 Os minerais pesados e a proveniência sedimentar: estudo de casos do sudoeste da Península Ibérica
João Cascalho e Joana Reis
- 87 Composição química, geoquímica, matérias-primas e peças cerâmicas
M. Isabel Prudêncio e M. Isabel Dias
- 97 Mineralogia, matérias-primas e peças cerâmicas
Fernando Rocha e Paulo Morgado
- 103 Proveniência de materiais nos sistemas a partir das suas propriedades magnéticas: potencialidades e alguns casos de estudo
Celeste R. Gomes, Ana Lourenço, Helena Sant'Ovaia e Armando Rocha
- 117 Datação U-Pb de zircões detríticos: bases para estudos de proveniência de materiais quaternários no território português
Pedro Dinis, Maria Rosário Azevedo e Colombo Tassinari
- 135 Argilas comuns em Portugal Continental: ocorrência e características
José Vítor Vieira Lisboa

- 165 Matérias-primas das ferramentas em pedra lascada da Pré-história do Centro e Nordeste de Portugal
Thierry Aubry, Javier Mangado Llach e Henrique Matias
- 193 Natureza e processamento de pigmentos de pinturas rupestres
Hugo Gomes, Pierluigi Rosina e Luiz Oosterbeek
- 213 Reflexões sobre a pedra dos monumentos tumulares góticos de Santa Clara - a - Nova
Pedro M. Callapez, Luís V. Duarte, José M. Pedroso da Silva, Pedro Dinis, Júlio F. Marques e Ricardo S. Cruz
- 227 Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra
Lídia Catarino e Francisco P.S.C. Gil
- 243 O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros
Teresa Medici, Augusta Lima, António Pires de Matos e Márcia Vilarigues
- 269 Dados geológicos em ciências forenses
Alexandra Guedes e Bruno Valentim

NOTA INTRODUTÓRIA

Conhecer as áreas de alimentação de materiais geológicos e os vectores de transporte é de grande importância em diferentes domínios científicos. Estes elementos dos sistemas naturais são fundamentais quando se tenta efectuar reconstruções paleogeográficas e paleoambientais. De facto, os indicadores de proveniência permitem estabelecer, directa ou indirectamente, leituras a respeito de características ambientais tão diversas como as condições climáticas, a morfologia do terreno, a intensidade das correntes marinhas ou costeiras, os padrões de drenagem fluvial, a ocupação e o tipo de solo, entre outras. O conhecimento da proveniência pode também ser muito útil em trabalhos sobre diferentes processos naturais com implicações para as formas de ocupação humana, como, por exemplo, aqueles que promovem o fornecimento ou remoção de sedimentos de troços costeiros e a erosão de solos. Nos domínios de investigação em que o ser humano assume uma posição fulcral, como objecto de investigação, focados em acontecimentos mais ou menos remotos, a compreensão dos processos de transferência de materiais é igualmente capaz de fornecer evidências relevantes para a resolução de muitos dos problemas em análise. A título de exemplo, refiram-se os casos das ciências forenses e das investigações arqueológicas relacionadas com o estudo da evolução das técnicas e da interacção entre comunidades.

O presente livro reúne contribuições de diferentes áreas disciplinares acerca da proveniência de materiais geológicos. Os que interessam aqui podem ser partículas sedimentares em trânsito ou fragmentos de rocha ou corpo mineral usados na produção de outros materiais. O enfoque orienta-se para a investigação no âmbito do Quaternário e, na medida do possível, dá-se particular atenção às questões que podem ter implicações para a espécie humana. Esta pode assumir um papel primordial, como agente responsável pelos processos de extracção e transferência, ou como um elemento que é condicionado por estes processos ou intervém neles apenas indirectamente. Apesar de se procurar abordar propriedades dos materiais suficientemente perenes para poderem suportar a atribuição a uma determinada fonte, em alguns casos também se tratam as transformações que estas propriedades podem sofrer no decurso dos processos de transporte, mistura, dispersão e acumulação.

Nos vários capítulos do livro, o leitor encontra abordagens metodológicas para a caracterização de um parâmetro, ou conjunto de parâmetros afins, e casos de estudo. Em algumas situações o capítulo acaba por desenvolver as duas vertentes. Nos casos de estudo é comum encontrar a proveniência definida com base num trabalho transversal que envolve mais do que um parâmetro. Nos capítulos sobre determinado parâmetro ou metodologia são geralmente apresentados vários exemplos de aplicação prática. Surgem ainda inventários de características de materiais, associados tanto à apresentação de casos de estudo como de parâmetros que podem suportar uma discriminação da proveniência. Dada esta diversidade de conteúdos, optou-se por não estabelecer uma separação rígida em partes. De qualquer maneira, os primeiros oito capítulos estão particularmente orientados para a exploração de um parâmetro e os sete seguintes incidem sobre exemplos de investigação com recurso a diferentes propriedades dos materiais e metodologias de análise.

Procurou-se garantir que as características dos materiais mais amplamente usadas em estudos de proveniência são, de alguma forma, tidas em consideração em um ou mais capítu-

los. Surgem assim análises cuidadas em torno da composição mineral (amostra total, minerais pesados, minerais de argila), composição química (elementos maiores ou menores e composição isotópica), caracterização petrográfica, tamanho de grãos, micro-texturas na superfície dos grãos, propriedades magnéticas... As metodologias usadas para a definição destes parâmetros também são numerosas. Procurou-se ainda que os exemplos de investigação andassem em torno de materiais geológicos tão diversificados e que abarcassem um leque temporal tão alargado quanto possível. Abordam-se problemas com expressão para intervalos cronológicos desde a Pré-História até à actualidade e materiais tão diferentes como a pedra para escultura e o pigmento para pintura.

O livro, apesar da atenção dada às questões metodológicas, não foi pensado com o objectivo de constituir um manual para quem procura desenvolver estudos de proveniência. Seria necessário, pelo menos, uma apresentação mais extensa e sistematizada das várias técnicas de análise, sempre articulada com vários exemplos de aplicação. Com a apresentação de uma selecção do que tem sido feito nos últimos anos e de novos horizontes, na sequência de desenvolvimentos tecnológicos e conceptuais, conta-se que possa orientar estudantes graduados e investigadores interessados na definição da origem e distribuição de materiais geológicos, em particular aqueles que trabalham sobre o intervalo de tempo que designamos de Quaternário.

Pedro A. Dinis
António Alberto T. Gomes
Sérgio Monteiro Rodrigues

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, são devidos agradecimentos a todos os participantes que concluíram as suas contribuições para este projecto editorial. As peças constituintes do livro foram objecto de revisão por parte dos editores e, pelo menos, por mais uma pessoa. Nesse sentido, presta-se aqui o reconhecimento pelo envolvimento de Ana M. S. Bettencourt, António Ferreira Soares, António João Cruz, Fernando J. F. Tavares Rocha, João P. P. de Freitas Coroado, Lídia Gil Catarino, Manuel João Abrunhosa, Maria da Assunção F. P. de Araújo, Maria de Fátima D. de Araújo, Marina M. S. Cabral Pinto, Paulo C. F. Giannini e Pedro Callapez Tonicher. Uma palavra final para Cláudia Manuel Martins da Silva pelo empenho na formatação dos capítulos e construção da capa, bem como pelo esforço para expurgar os trabalhos das gralhas que foi identificando na fase final de preparação do livro.

Assinatura granulométrica como indicador da proveniência: potencialidades e limitações

Pedro Dinis¹ e Ana Castilho²

Resumo: A distribuição granulométrica de sedimentos, solos ou outros materiais geológicos não consolidados é determinada pela textura original das unidades que os alimentam e pelos processos associados à alteração, transporte e deposição das partículas constituintes. Uma análise de alta resolução da granulometria de materiais não consolidados permite reconhecer uma assinatura textural que pode ser usada como ferramenta auxiliar na indicação ou rejeição de possíveis fontes de alimentação. Neste trabalho apresentam-se abordagens metodológicas para determinar a distribuição granulométrica de materiais geológicos não consolidados e exemplos de interpretações da proveniência baseada na sua granulometria e de possíveis fontes detríticas. A avaliação da proveniência baseia-se na identificação e caracterização das populações constituintes. Para se ser bem sucedido é necessário garantir que a representatividade da amostra e a resolução da análise são adequadas. Posteriormente, a definição das populações e a avaliação das proporções presentes numa amostra (ou lote de amostras) pode ser conseguida por diferentes processos, que apresentam diferentes níveis de complexidade.

Palavras-chave: Proveniência, Distribuição granulométrica, População granulométrica

Abstract: The grain size distribution of sediments, soil or other unconsolidated geological materials is determined by the texture of the source units and the subsequent modifications during weathering, transport and depositional processes. A high-resolution analysis of the grain-size of unconsolidated materials allows the recognition of a textural signature that can be used as an auxiliary tool to establish or reject possible supply units. In this work we present methodological approaches to determine the grain size distribution of unconsolidated geological materials and examples of interpretations of the provenance based on their grain size and possible detrital sources. Provenance assessment is based on the identification and characterization of the constituent populations. To be successful, one must ensure that the sample is representative and the resolution of the analysis is appropriate. Subsequently, the definition of the populations and evaluation of their proportions in a sample (or a set of samples) can be achieved by different processes, which have different levels of complexity.

Keywords: Provenance, Grain size distribution, Grain size population

¹ IMAR-CMA (MARE), Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra. e-mail: pdinis@dct.uc.pt

² Centro de Geociências, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra

1. Introdução

Um sedimento ou outro corpo friável formado maioritariamente por materiais geológicos integra partículas de diferentes dimensões, sendo muitas vezes possível usar a distribuição granulométrica para reconstruir fontes e processos associados à sua génese (Krumbein e Pettijohn 1938, McManus 1988). De facto, o tamanho das partículas de uma determinada unidade geológica em análise é determinado, em primeiro lugar, pelo tamanho das partículas das áreas de alimentação, ou seja, é condicionado pela sua proveniência. Por outro lado, desde que o agente de transporte tenha capacidade para mobilizar as classes modais existentes observadas nas áreas de alimentação elas tendem a preservar-se nos depósitos resultantes do seu desmantelamento (Gosh *et al.* 1986). Depois, há que considerar um conjunto de factores, condicionadores dos processos de transporte e deposição, que podem influenciar a selecção de fracções granulométricas e, consequentemente, a curva de distribuição. Entre estes factores podemos enunciar alguns intrínsecos às características das próprias partículas, como as suas formas e densidades (ver p. ex., Matthews 1991, Bridge e Bennet 2010) cuja variabilidade justifica o conceito de diâmetro equivalente; e outros que se relacionam com as características do meio de transporte, como a sua densidade, viscosidade, velocidade e turbulência (ver p. ex., Gibbs *et al.* 1971, Ferguson e Church 2004, Bridge e Bennet 2010).

A granulometria de sedimentos não é frequentemente considerada uma característica decisiva em estudos de proveniência, recorrendo-se com maior frequência a outros aspectos composicionais. É consensual que a composição química e mineralógica dum corpo detrítico depende da dimensão dos grãos constituintes, pelo que este aspecto deve ser tido em conta na interpretação dos resultados composicionais. Mas a distribuição granulométrica também pode fornecer informações directas sobre a natureza das áreas de alimentação.

A ideia fundamental é que uma população de uma distribuição granulométrica apresenta um conjunto de características, que suportam um histograma ou uma curva de frequência, cujo significado genético pode ser decifrado. É possível ajustar matematicamente as percentagens das várias classes granulométricas a uma função de distribuição teórica (por exemplo, lognormal, Weibull ou hiperbólica), definir os parâmetros que a caracterizam e trabalhar sobre estes parâmetros. Quando se observam várias populações no mesmo corpo é, em teoria, possível atribuir génese própria a cada uma delas. A primeira dificuldade está na forma de separar as várias populações, havendo depois que atribuir a cada população uma determinada fonte e um conjunto de processos responsáveis pela selecção e dispersão dos elementos constituintes.

Com este capítulo transmite-se uma reflexão sobre o significado das distribuições granulométricas e a forma de as determinar e proceder à sua análise, particularmente focado na investigação da proveniência. São abordados (1) problemas metodológicos que devem ser tidos em conta aquando da determinação da dimensão das partículas e (2) formas de aplicação dos resultados destas determinações na interpretação da proveniência. Uma parte significativa do texto é baseado em processos naturais responsáveis pela génese de unidades sedimentares, mas que podem facilmente ser extrapolados para outros derivados da intervenção antrópica.

2. Populações granulométricas

Durante os processos de transporte e deposição, entre uma área de alimentação e o local de deposição, ocorrem alterações, quer por selecção de alguns grãos em detrimento de

outros, quer por fragmentação ou agregação dos sedimentos em trânsito quer, ainda, por inclusão de novas partículas. No decurso do processo de transporte espera-se que a calibragem do sedimento aumente (isto é, que diminua o desvio-padrão), mas tanto pode acontecer um incremento como uma diminuição de tamanho médio das partículas e da assimetria (Le Roux e Rojas 2007). O conhecimento das tendências de alteração de parâmetros estatísticos permitiu desenvolver fórmulas para a determinação de vectores de transporte (McLaren Bowles 1985, Gao e Collins 1992, Le Roux 1994, Asselman 1999, Poizot *et al.* 2008). Estas fórmulas revelam-se particularmente úteis em ambientes costeiros sob influência das marés, onde o padrão de circulação sedimentar nem sempre é fácil de determinar e pode variar a diferentes escalas espaço-temporais em função das condições dinâmicas (p. ex. Pedreros *et al.* 1996). As tendências de variação granulométrica também são reconhecidas para sedimentos depositados noutros ambientes (p. ex. Pettijohn *et al.* 1972, Blatt *et al.* 1980, Nickling 1994). McBride e Picard (1987) apresentam mesmo uma fórmula que estabelece a distância de transporte num curso de água de elevado declive com base na dimensão dos maiores clastos.

Se é certo que os padrões de alteração nos parâmetros estatísticos podem ser usados para estabelecer vectores de transporte, é muitas vezes a partir da identificação de populações constituintes num corpo que reside a informação mais relevante quando se pretende estabelecer as áreas de alimentação. Importa desde já referir que o significado dos parâmetros estatísticos dum amostra que resulta da mistura de mais do que uma população é relativamente reduzido. De pouco serve o conhecimento de parâmetros como a média, desvio-padrão ou assimetria dum sedimento com a curva de distribuição ilustrada na figura 1A. Da análise da curva ressalta a presença de duas populações maiores na gama de silte grosseiro a areia grosseira e outras, cuja proporção é relativamente reduzida, que integra grãos de maior e menor dimensão. Quando muito pode interessar conhecer os parâmetros que caracterizam a curva de distribuição de cada uma das populações constituintes.

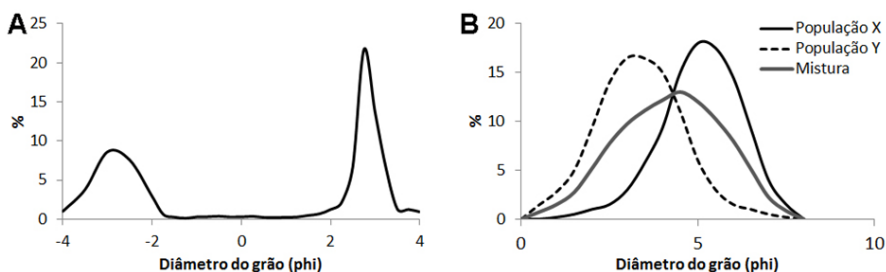


Figura 1. Exemplos de curvas de distribuição associadas a mistura de populações granulométricas. (A) Sedimento marinho que integra uma população de maior calibre, associada à mobilização de partículas da praia em períodos de tempestade, e uma população de areia fina a média, muito bem calibrada, em equilíbrio com as condições dinâmicas mais comuns. (B) Curva granulométrica teórica resultante da mistura em parte iguais de duas populações distintas (X e Y).

Figure 1. Examples of grain size distribution curves associated with populations mixing. (A) Marine sediment that contain a coarser population, associated with the transport of particle from the beach in stormy periods, and a fine to medium, well sorted, population, in equilibrium with the most common dynamic conditions. (B) Theoretical grain size curve obtained from mixture, in equal parts, of two distinct populations (X and Y).

2.1. Significado genético das populações

A presença de diferentes populações granulométricas num determinado corpo pode ter duas justificações: a ocorrência de partículas associadas a processos físicos distintos ou a diferentes alimentações. A não ser que os processos de selecção hidráulica ou aerodinâmica sejam muito eficazes e a natureza dos grãos em transporte seja uniforme, é de prever a ocorrência de mais do que uma população granulométrica. Contudo, muitas vezes as populações confundem-se ou existe uma (ou algumas) cuja proporção na mistura é claramente dominante, não sendo perceptível a presença de outras, menos bem representadas.

Durante as fases iniciais dum ciclo sedimentar, quando os processos de meteorização física e química actuam sobre as rochas presente numa área, formam-se sedimentos com distribuições granulométricas particulares que são o produto da natureza da rocha-mãe e dos processos de meteorização actuantes. As características finais do sedimento no local de deposição resultam da história de erosão, transporte e deposição de sedimentos com diferentes proveniências. Esta história inclui muitas vezes episódios de deposição transitória ou a interferência de múltiplos ciclos deposicionais. Os processos sedimentares promovem diferentes níveis de selecção de partículas em equilíbrio dinâmico com as condições do meio transporte, podendo envolver ainda alguma fragmentação ou agregação de partículas de menor calibre.

Apesar desta aparente complexidade, a influência de diferentes processos físicos e áreas de alimentação é frequentemente deduzida da análise das distribuições granulométricas, sobretudo se também se considerarem algumas informações independentes. O reconhecimento de características herdadas de depósitos anteriores terá aqui um papel decisivo. Características herdadas fornecem informação sobre a proveniência, mas dificultam a interpretação dos processos de selecção granulométrica. A título de exemplo, se considerarmos uma área de alimentação onde existem partículas com uma gama de dimensões restrita (por exemplo, uma unidade eólica) e um agente de transporte com capacidade de mobilizar estas partículas é de prever que qualquer depósito resultante, independentemente das condições de transporte, também apresente esta gama dimensional. Neste caso, as características granulométricas são herdadas e dizem pouco sobre os processos envolvidos no último ciclo deposicional, mas encerram em si uma informação importante sobre a natureza da unidade que fornece sedimentos. Por outro lado, populações granulométricas que não estão em equilíbrio com as condições dinâmicas podem ser relacionadas com a ocorrência de reciclagem de depósitos associados a ambientes de maior energia (p. ex. Dias e Neal 1990, Rey e Bernardes 2004) ou a alimentações laterais por tributários em sistemas fluviais (p. ex. Leopold *et al.* 1964).

Com base nas características das populações granulométricas de uma amostra ou de um conjunto de amostras e de um leque de hipóteses de fontes detríticas é possível perceber se diferentes áreas de alimentação contribuíram com sedimento e em que proporções. Foi com base nestas possibilidades de relação que, por exemplo, se estabeleceu a importância relativa de alimentações eólicas e fluviais na margem continental do NW de África (Holz *et al.* 2004), se reconheceram contribuições associados a contornitos e a descarga glacial no Atlântico Norte (Prins *et al.* 2002) e se contribuiu para o conhecimento de padrões de circulação atmosférica (p. ex. Sun *et al.* 2002, 2004, Bokhorst *et al.* 2011).

A discriminação e interpretação de populações granulométricas também pode ser aplicada no estudo de materiais transportados ou manipulados pela actividade humana. Por

exemplo, a análise de populações em solos e sedimentos pode ajudar a ultrapassar dificuldades na interpretação de dados granulométricos em investigações forenses (p.ex. Morgan e Bull 2007) ou contribuir para conhecer a origem de materiais usados em argamassas históricas (p.ex. Bianchini *et al.* 2004).

2.2. Definição de populações

Sempre que a curva granulométrica dum corpo revela claramente a presença de várias modas perfeitamente individualizadas somos tentados a considerar que este corpo resulta da mistura de mais do que uma população. Alguns autores têm recorrido às classes modais das distribuições granulométricas para avaliar a origem e processos envolvidos na acumulação de depósitos sedimentares (p.ex. Dias e Neal 1990, Tamura 2004, Dinis *et al.* 2009). Ainda que a individualização de populações granulométrica com base nas suas classes modais constitua uma abordagem extremamente simples, e muitas vezes eficaz, ela é pouco robusta e pode ser errónea. Em primeiro lugar, porque é possível que a mistura de duas populações de granulometria distinta origine uma distribuição unimodal (Figura 1B). Depois, porque a identificação das modas não permite conhecer os parâmetros que caracterizam a população ou a sua proporção no corpo sedimentar, nem extrair o possível significado geológico dessa população.

Curray (1960) procedeu à decomposição da curva de distribuição segundo um método gráfico, partindo da projecção da curva cumulativa em papel de probabilidade normal e assumindo que uma distribuição normal (ou lognormal) surge representada como uma recta; sendo que, os desvios da forma rectilínea resultariam da mistura de populações (Figura 2). Outros autores adoptaram o mesmo procedimento para individualizar diferentes populações, atribuindo depois, a cada uma, um significado genético (Visher 1969, Middleton 1976, Ashley 1978). Visher (1969) sugeriu que os vários segmentos de recta, identificados em curvas cumuladas projectadas em papel de probabilidade normal, refletem distribuições normais truncadas, estando cada um dos segmentos associado a sedimentos transportados sob determinada forma (designadamente, tracção, saltação ou suspensão).

Contudo, sabe-se que os processos sedimentares naturais não criam necessariamente distribuições normais e alguns autores têm defendido a adopção de outras funções, como a hiperbólica (Bagnold e Barndorff-Nielsen 1980, Christiansen *et al.* 1984, Christiansen e Hartman 1991) ou a Weibull (Sun *et al.* 2002). Uma vez que as frequências cumulativas de uma distribuição não Gaussiana projectadas em gráfico de probabilidade normal não definem uma recta, o aspecto curvo ou a presença de segmentos de recta obtidos com estas frequências cumulativas não podem ser interpretados como o resultado da mistura de materiais associados a diferentes fontes ou processos sedimentares.

Encontramos na literatura recente diversos procedimentos, baseados em métodos paramétricos e não paramétricos, para decompor uma curva de distribuição em populações constituintes. No caso dos métodos paramétricos tenta-se adaptar a curva de distribuição determinada em laboratório para uma amostra ao produto da mistura de várias distribuições unimodais adaptadas a funções matemáticas conhecidas, que se caracterizam por parâmetros simples. A decomposição em várias populações com distribuição de Weibull tem sido conseguida com sucesso em seqüências com importante contribuição eólica do tipo "Loess" (Sun *et al.* 2002 e 2004, Qin *et al.* 2005, Varga 2012, Flores-Aqueveque *et al.* 2012). Também têm sido

criadas aplicações informáticas para extrair populações granulométricas e os parâmetros matemáticos que definem as suas funções de distribuição (Macdonald e Green 1988, Du 2002, Leys *et al.* 2005).

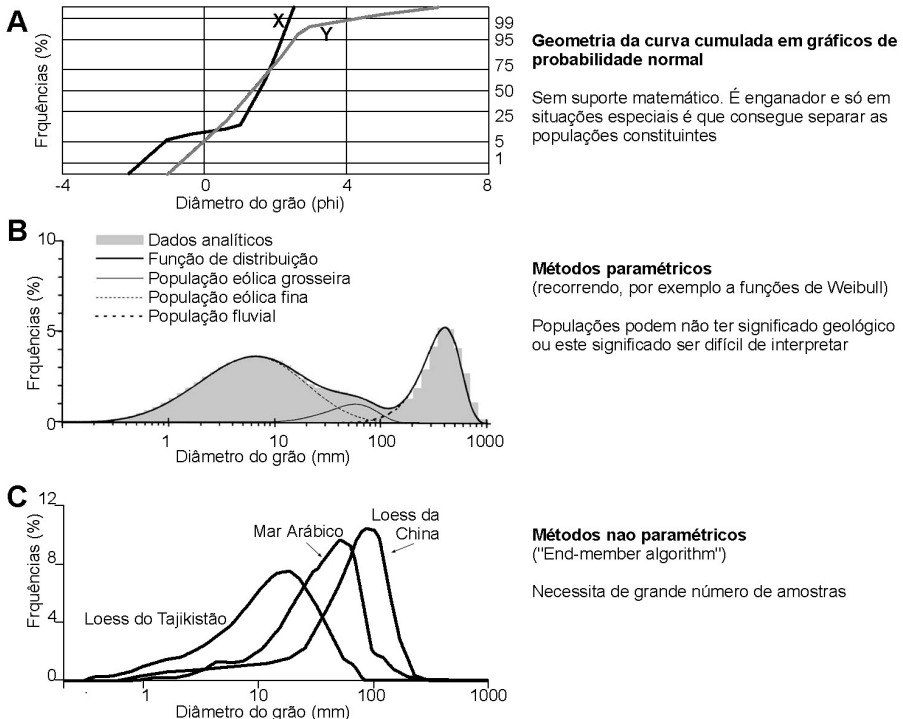


Figura 2. Três metodologias para discriminar populações constituintes. (A) Recorrendo às curvas de distribuição cumuladas com as frequências projectadas em escala de probabilidade normal. A presença de dois troços de maior declive justifica-se pela mistura de duas populações na amostra X. No entanto, o carácter não rectilíneo da amostra Y não implica a presença de duas populações e pode resultar, simplesmente, da distribuição granulométrica não se ajustar a uma curva de Gauss. (B) Exemplo da aplicação de métodos paramétricos retirado de Sun *et al.* (2002). (C) Exemplo de aplicação de métodos não paramétricos retirado de Weltje e Prins (2003). A aplicação dos métodos paramétricos e não paramétricos ilustrados fornece soluções fiáveis com suporte matemático.

Figure 2. Three methods to discriminate constituent populations. (A) Using the cumulative distribution curves with the frequencies projected in normal probability scale. The presence of two partitions of greater slope in sample X is justified by mixing of two populations. However, the non-rectilinear nature of sample Y does not imply the presence of two populations and may result simply from fitting to a non-Gaussian curve. (B) Example of application of parametric methods taken from Sun *et al.* (2002). (C) Example of application of nonparametric methods taken from Weltje and Prins (2003). The application of the illustrated parametric and non-parametric methods provides reliable solutions with mathematical support.

Com os métodos não paramétricos considera-se que a variabilidade observada nas distribuições granulométricas de um conjunto de amostras resulta de processos que modificam um número reduzido de distribuições originais, sendo que estas não são necessariamente unimodais nem têm de estar adaptadas a qualquer função matemática (Weltje e Prins 2007). A discriminação de populações tem sido obtida a partir do “End Member Algorithm” de Weltje (1997). Este procedimento foi criado para extrair um número mínimo de soluções (“end-members”) cuja mistura consiga explicar a maior parte da variabilidade composicional observada (Weltje 1997, Weltje e Prins 2003 e 2007). Na sua aplicação a dados granulométricos encara-se a frequência de uma das classes granulométricas da mesma forma que a percentagem de um qualquer elemento ou mineral em dados composicionais convencionais. Para adoptar este método não paramétrico é necessário ter um número significativo de amostras. A obtenção dos “end-members” é feita a partir de série de iterações com todos os dados granulométricos sob investigação, até se obter uma solução satisfatória que explique as curvas de distribuição granulométrica por misturas em diferentes proporções das populações constituintes (i.e. dos “end members”). Os cálculos envolvidos no processo de decomposição foram apresentados, por exemplo, em Weltje (1997) ou Weltje e Prins (2003 e 2007).

O “End Member Algorithm” tem sido usado para a identificação de populações presentes em sedimentos de grão fino, associados a ambientes eólicos, fluviais ou marinhos profundos (Weltje e Prins 2003, Holz *et al.* 2004, Prins *et al.* 2007, Weltje e Prins 2007, Bokhorst *et al.* 2011). Weltje e Prins (2007) consideram que a aplicação dos métodos paramétricos pode fornecer soluções de interpretação difícil e não detectar populações presentes em quantidades menores, sendo portanto menos adequados quando se pretende obter resultados com algum significado genético.

3. Determinação da granulometria

3.1. Escalas granulométricas

A aplicação de uma escala aritmética para expressar a dimensão das partículas tem como consequência directa uma sobrevalorização das partículas mais grosseiras e uma subvalorização das partículas mais finas (McManus 1988). É por essa razão que é comum aplicar uma transformada logarítmica da dimensão das partículas, obtendo-se assim uma progressão geométrica equilibrada. As classificações granulométricas mais frequentes seguem a escala logarítmica de Udden-Wentworth (Tabela 1). Esta transformação logarítmica é geralmente aplicada, logo no momento de definição das classes, através da escala de phi (ϕ , em que $\phi = -\log_2 X$, sendo X o diâmetro dos grãos em mm) proposta por Krumbein (1934). Para facilitar a percepção dos dados, alguns investigadores apresentam as determinações em mm, mas introduzem uma escala logarítmica.

A escala de Mesh é também frequentemente referida. No caso da escala de Tyler, uma das mais comuns, o valor em “mesh” é igual ao número de vazios no crivo por polegada linear. Ainda que algumas das dimensões-chave, em protocolos laboratoriais de tratamento de sedimentos sigam a escala de Mesh (por exemplo, as amostras submetidas a análise química são muitas vezes trituradas a 200 mesh, o que corresponde a cerca de 0,075 mm ou 3,75 ϕ), esta escala é pouco usada em análise granulométrica.

Atendendo à fórmula que expressa a escala de ϕ , os valores maiores correspondem a dimensões menores, em mm, e a progressão de uma unidade na escala de ϕ (por exemplo, de 0 ϕ para 1 ϕ) associa-se a uma diminuição da dimensão em mm para metade (no exemplo,

de 1 mm para 0,5 mm). Os limites entre as principais fracções granulométricas (argila, silte, areia e seixo/cascalho) posicionam-se em números inteiros da escala de ϕ (8, 4 e -1 ϕ). A tradução dos termos usados na literatura inglesa para os termos de maior calibre também não tem sido homogénea (Tabela 1).

Como vimos acima, uma das formas mais eficazes de usar a granulometria como uma ferramenta para a definição da proveniência detrítica é a identificação e interpretação das populações, algo que só se consegue se os incrementos entre classes forem regulares. É fácil obter no mercado colunas de crivos ajustadas a diferentes escalas de ϕ . Por uma questão de uniformidade, também se deve procurar ter classes granulométricas adaptadas a uma mesma escala quando se procede a uma análise mediante outras metodologias. As aplicações infor-

Tabela 1. Termos granulométricos para diferentes escalas usadas em sedimentologia, pedologia e mecânica dos solos. Indicam-se algumas traduções para português de classes texturais de maior calibre.

Table 1. Grain size terms for different scales used in sedimentology, pedology and soil mechanics. Translations to Portuguese of some coarser size classes are also shown.

| Limite inferior da classe ϕ mm | Sedimentologia | | | Pedologia | | Mecânica de solos | |
|--|--------------------------------|----------------------------|--------------------|------------|-------------|-------------------|------------|
| | Udden (1914), Wentworth (1922) | Friedman & Sanders (1978) | Blott e Pye (2001) | FAO (2006) | USDA (1987) | ASTM (1996) | BSI (1999) |
| -11 | 2048 | | | | | | |
| -10 | 1024 | | | | | | |
| -9 | 512 | | | | | | |
| -8 | 256 | Cobble/Calhau ^a | | | | | |
| -7 | 128 | | | | | | |
| -6 | 64 | | | | | | |
| -5 | 32 | | | | | | |
| -4 | 16 | | | | | | |
| -3 | 8 | | | | | | |
| -2 | 4 | | | | | | |
| -1 | 2 | | | | | | |
| 0 | 1 | Very coarse | | | | | |
| 1 | 0.5 | Coarse | | | | | |
| 2 | 0.25 | Medium | | | | | |
| 3 | 0.125 | Fine | | | | | |
| 4 | 0.0625 | Very fine | | | | | |
| 5 | 0.0313 | | | | | | |
| 6 | 0.0156 | | | | | | |
| 7 | 0.0078 | Silt | | | | | |
| 8 | 0.0039 | | | | | | |
| 9 | 0.0020 | | | | | | |
| 10 | 0.0010 | Clay | | | | | |
| 11 | 0.0005 | | | | | | |
| 12 | 0.0002 | | | | | | |

^a Tradução de Soares (1966) para termos de maior calibre

^b Tradução de Dias (2004) para termos de maior calibre

----- Traçado para limites que não se ajustam a incrrmentos de 1 phi

máticas associadas a alguns dos aparelhos usados na determinação da granulometria das fracções mais finas permitem introduzir valores limite com intervalos regulares de ϕ . Também se deve ter a mesma preocupação na definição de classes para os calibres maiores, que não podem ser medidos com o método da crivagem.

3.2. Métodos de medição

Nesta secção apresentam-se apenas algumas questões relacionadas com o processo de determinação da dimensão de grãos detríticos, que devem ser tidas em conta quando se pretende aplicar a distribuição granulométrica como um indicador da proveniência. Descrições detalhadas das metodologias de análise granulométrica de corpos friáveis foram feitas em numerosos manuais da área de sedimentologia, pedologia e geotecnia, entre outras.

A gama dimensional de partículas detríticas é muito ampla, não existindo um método que possa ser aplicado a toda ela. De um modo geral, as partículas de maiores dimensões (maiores que 1 a 5 cm) devem ser medidas diretamente com uma régua, enquanto as percentagens das partículas da gama dimensional intermédia (digamos, entre 0,031 e 50 mm) podem ser determinadas por crivagem. Desenvolveram-se várias técnicas para a quantificação das partículas de menores dimensão. Estas técnicas foram inicialmente usadas para fracções de dimensão inferior a 0,1 mm, mas, com algumas adaptações tecnológicas, a sua aplicação tem sido estendida a partículas maiores, muitas vezes já da ordem de 1 mm ou mesmo superior. As mais populares são as que se baseiam nos processos de sedimentação, considerando a sedimentação de partículas de acordo com a lei de Stokes, e a difracção de raios laser. Gossens (2008) forneceu uma análise comparativa destas técnicas.

Como existe alguma sobreposição nas gamas dimensionais que podem ser determinadas através das várias metodologias, é possível tomar opções em relação aos limites entre as fracções granulométricas determinadas por cada método. A título de exemplo, a percentagem da fracção entre 0,063 mm e 2 mm pode ser determinada tanto por difracção laser como por crivagem. Todavia, a escolha da metodologia mais adequada deve ser criteriosamente ponderada. Por um lado, na medida do possível, deve-se evitar truncar as amostras, analisando fracções inferiores e superiores ao diâmetro de truncatura por diferentes métodos (Blott e Pye 2006). Por outro, não é de estranhar que os resultados fornecidos para as zonas limite de aplicação dos métodos sejam menos rigorosos ou precisos.

Apesar das dificuldades em medir correctamente partículas com morfologias muito afastadas da esfera, em que o resultado determinado por difracção laser é muito superior ao real (Konert e Vandenberghe 1997, Beuselinc *et al.* 1998, Hayton *et al.* 2001, Blott e Pye 2006), esta técnica tem ganhado popularidade durante os últimos anos, em parte devido às suas vantagens em termos de reprodutibilidade, volume de amostra requerido e tempos de análise e de processamento de resultados (Beuselinc *et al.* 1998, Eshel *et al.* 2004, Gossens 2008). Contudo, alguns autores têm defendido que o método não é adequado quando se pretende determinar as condições dinâmicas do ambiente deposicional, uma vez que na medição de partículas finas, da dimensão de argila ou silte fino, os resultados sugerem maiores dimensões, na gama de silte médio a grosseiro, que se depositam sob condições de maior energia (McCave *et al.* 2006). Naturalmente, a aplicação de técnicas que tomem em consideração a velocidade de sedimentação (seja ela pipetagem, atenuação de Raios X ou outro)

deve fornecer resultados que reproduzam melhor as condições dinâmicas. A opção por estas técnicas, contudo, não se pode fazer sem se ter presente os seus inconvenientes e as vantagens das alternativas. Aqui, para além do rigor e precisão dos resultados, há que considerar parâmetros tão diversos como o preço dos equipamentos e a sua manutenção, o tempo de análise e a facilidade de processamento dos resultados, a quantidade de amostra necessária, a possibilidade de comparação com os resultados obtidos em trabalhos similares, etc.

Um outro problema, cuja forma de ultrapassar origina resultados muito diversos, relaciona-se com a tendência para constituir agregados revelada pelas partículas mais finas. Em função da natureza dos materiais em transporte e das condições do meio, partículas argilosas podem ser transportadas de forma dispersa, isto é, como grão individuais, ou integradas em agregados de dimensões muito diversas. A determinação da granulometria depois de se proceder à dispersão da amostra fornecerá, potencialmente, informações mais relevantes sobre a natureza das áreas de alimentação. Mas uma avaliação das condições dinâmicas pode ser preferível em amostras não dispersas; alternativamente pode ser baseada em fracções que não sejam propensas à floculação (McCave *et al.* 1995, Bianchi *et al.* 1999).

3.3. Resolução da análise

A resolução refere-se aqui ao intervalo granulométrico mínimo cuja frequência pode ser detectada com a análise. Em termos simples, corresponde ao mínimo valor do incremento entre classes granulométricas fornecido com segurança pela técnica analítica. Estando a análise adaptada a uma escala de ϕ , é geralmente feita a opção de incrementos de 1, 1/2, 1/4 ou 1/5 ϕ . Com uma análise de reduzida resolução (por exemplo, de 1 ϕ) há o risco da não identificação de populações em amostras que resultam de mistura (Figura 3). Desta forma, é recomendável adoptar incrementos, entre classes granulométricas, tão baixos quanto possível (isto é, maiores resoluções de análise).

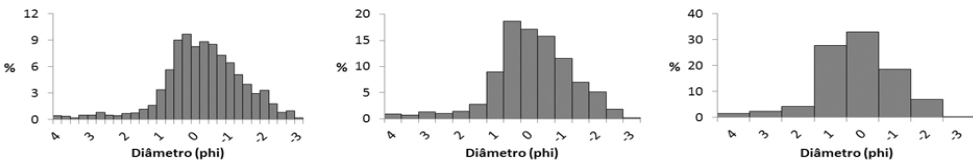


Figura 3. Resolução numa análise granulométrica. Repare-se nas diferentes posições da(s) classe(s) modal(is) para diferentes resoluções de análise do mesmo sedimento. Da esquerda para a direita apresentam-se gráficos para análises a 1/4, 1/2 e 1 ϕ .

Figure 3. Resolution of a sieve analysis. Note the different modal sizes for different resolutions of analysis of the same sediment. From left to right are shown histograms for analysis at 1/4, 1/2 and 1 ϕ .

No caso de uma análise efectuada por crivagem, a resolução estabelecida aquando da execução da análise é aquela que se mantém nos resultados finais. Aumentar a resolução obriga a que se introduzam mais crivos (classes granulométricas), implicando portanto mais tempo de análise e processamento de dados e também o uso de maior quantidade de amostra. No caso de se recorrer a aparelhos com maior nível tecnológico, como a difracção laser

ou de atenuação de Raios X (Sedigraph), o processo de análise fornece um conjunto de dados que podem ser adaptados a diferentes resoluções. O número de classes granulométricas possíveis não será, naturalmente, infinito, pelo que haverá sempre um valor máximo de resolução real, mas pode-se trabalhar com resoluções da ordem de $1/4 \phi$, ou mesmo superiores, com segurança. Nos casos em que se pretendem resultados com maiores resoluções há que ter particular atenção à questão da representatividade da amostra para as fracções mais grosseiras.

3.4. Questões de representatividade

A representatividade duma amostra relaciona-se directamente com o volume de material que deve ser sujeito a análise. Como ponto de partida, sabemos que quanto maior for a dimensão máxima das partículas presentes numa amostra, maior é o volume necessário para se ter uma amostra representativa. A relação entre a quantidade de material necessária e o diâmetro máximo das partículas resulta do facto de ocorrer uma diminuição do número de grãos presentes num determinado volume quando se aumenta o tamanho dessas partículas.

No caso de determinações da granulometria por crivagem, desde que não se estejam a avaliar proporções de classes granulométricas demasiado grandes para o diâmetro do crivo, podemos garantir um resultado representativo aumentando o volume de amostra. Há ainda que ter presente que a eficiência da análise acabará por diminuir se um determinado crivo tiver de suportar um volume de material tal que leve à colmatação da sua malha. Poucos gramas serão suficientes para a análise granulométrica de sedimentos com menos de 0,1 mm de diâmetro. Contudo, uma vez que o desenvolvimento tecnológico dos equipamentos concebidos para a determinação da granulometria das fracções mais finas tem permitido que estes também sejam usados para medir grãos na gama de areia média a grosseira e que a aplicação de uma única técnica é preferível a uma metodologia de análise que envolva duas, com posterior conjugação dos resultados (Coakley e Syvitski 1991, Blott e Pye 2006), os resultados da análise para amostras que integrem partículas de maior calibre podem ter problemas sérios de representatividade, como se explica de seguida.

Alguns aparelhos indicam a quantidade de material ideal para análise, enquanto que, em outros, são usados volumes de amostra ou soluções com concentrações de sedimento, segundo padrões recomendadas pelo fabricante ou ajustados à experiência do operador. De qualquer modo, a quantidade de material é sempre da ordem de poucos gramas ou mesmo inferior. No caso da difracção de raios laser, existem hoje no mercado equipamentos que podem medir partículas até 2 mm. Os aparelhos medem a quantidade de material e indicam quando se atingiu o valor adequado para uma medição, que depende sobretudo das características do próprio sedimento, sendo, como convém, muito maior em materiais arenosos do que em materiais silto-argilosos. Se considerarmos, por exemplo, um sedimento que integra partículas da ordem de 1 mm, a quantidade de sedimento medida é sempre muito inferior à que é geralmente usada numa análise por crivagem, em sedimentos com calibres semelhantes, o que tem feito com que alguns investigadores duvidem dos resultados para as fracções arenosas. O problema torna-se particularmente relevante quando a amostra integra uma população de grão fino (silto-argilosa) e outra de maior granulometria (digamos, de areia fina), porque quantidades reduzidas da fracção mais fina serão suficientes para o equipamento considerar que se atingiram volumes adequados para a análise.

Com base no coeficiente de variação dos resultados obtidos para cada uma das classes granulométricas, a partir da medição duma série de tomas de amostras com diferentes características, Dinis (2008) sugere que o problema da representatividade dos resultados da difracção laser começa a fazer especial sentido quando a técnica é usada na determinação de partículas próximas de 0,5-1 mm. Pode assumir-se que o maior ruído associado à difracção por partículas mais grosseiras é responsável por uma sobrestimação das fracções mais grosseiras (Blott e Pye 2006), e estará associado à maior dispersão dos resultados nestas fracções. Mas o facto dos resultados de difracção laser para amostras com diâmetro médio superior a 0,5 mm sugerirem granulometrias mais finas do que os fornecidos pela crivagem, quando o usual é que a comparação dos métodos indique o oposto (Syvitski *et al.* 1991, Konert e Vandenberghe 1997, Blott e Pye 2006), deve estar relacionado com problemas de representatividade das fracções mais grosseiras (Dinis e Castilho 2012).

As questões de representatividade dos equipamentos que recorrem a quantidades reduzidas de material podem ser ultrapassadas replicando a análise um número de vezes considerado razoável. Este número deve ser proporcional à variabilidade dos resultados obtidos.

4. Curva de distribuição integral

Diversos autores têm demonstrado que a integração de dados de diferentes técnicas numa curva de distribuição integral não é um processo simples (Coakley e Syvitski 1991, Blott e Pye 2006, Dinis e Castilho 2012). O exemplo da figura 4 mostra os resultados obtidos para a difracção laser e crivagem duma mesma amostra e duas possibilidades de integração: uma com separação das duas metodologias a 0,063 mm e a outra a 2 mm. As duas curvas de distribuição revelam modas artificiais que não são compatíveis com os dados analíticos originais. Outra coisa não seria de prever, uma vez que se estão a medir propriedades diferentes, que envolveram tratamentos matemáticos distintos. Mas mesmo a integração de dados baseados na mesma propriedade pode produzir artefactos na curva de distribuição (Coakley e Syvitski 1991).

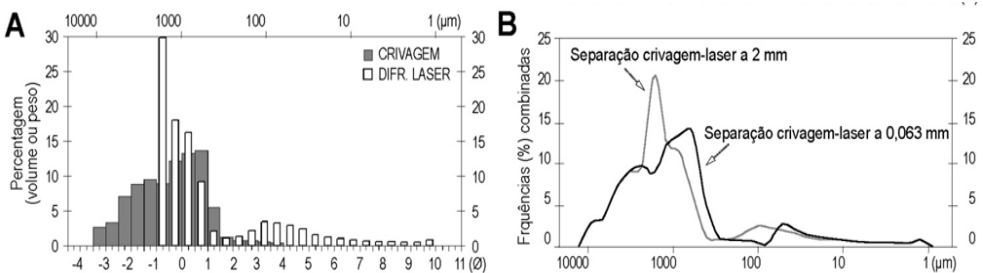


Figura 4. Exemplo das dificuldades que podem surgir quando se pretende a integração de dados de duas técnicas (crivagem e difracção laser) numa curva de distribuição granulométrica global. (A) Resultados obtidos por crivagem e difracção laser para uma mesma amostra. (B) Possíveis curvas de distribuição depois de se proceder à integração com separação dos dados em posições distintas (0,063 ou 2 mm).

Figure 4. Example of the difficulties that can arise when merging data from two techniques (sieving and laser diffraction) in a bulk grain size distribution curve. (A) Results obtained by sieving and laser diffraction for the same sample. (B) Possible distribution curves with separation of the data in different positions (0.063 to 2 mm).

Na fusão de dados granulométricos de duas técnicas deve considerar-se a necessidade de aplicar um “diâmetro de limiar” e um “diâmetro de corte”. O diâmetro de limiar estabelece a separação computacional entre as fracções analisadas pelas duas técnicas. A separação física é feita no “diâmetro de corte” (ou truncatura). Tem sido demonstrado que a truncatura numa amostra não é recomendável. Por exemplo, quando o tratamento da amostra envolve a remoção numa fracção fina por via húmida, sendo o material de maior calibre analisado por crivagem e o mais fino por outro método, este processo pode criar um défice de frequência nas classes imediatamente acima do diâmetro de corte (Matthews 1991). Por outro lado, os algoritmos usados por equipamentos de difracção laser tendem a adaptar os resultados a funções de distribuição, pelo que, a truncatura numa fracção acarretará erros adicionais (Blott e Pye 2006). A presença de um diâmetro de limiar não implica a truncatura da amostra em duas fracções de tamanhos diferentes e os diâmetros de corte e limiar não têm necessariamente que coincidir. O problema, na combinação de dados, pode estar então na definição do diâmetro de limiar.

A aplicação informática SLCombo (Dinis e Castilho 2012) foi criada para integrar os resultados de crivagem e difracção laser numa mesma curva de distribuição. Permite a comparação dos dados analíticos originais e a obtenção de diferentes curvas de distribuição para diferentes localizações do diâmetro de limiar, o que torna mais criteriosa a escolha do ponto de ligação entre os dados das duas técnicas (Figura 5). O utilizador fornece as proporções das fracções mais fina e mais grosseira que o crivo de malha mais fechada e as frequências (em volume e em peso) das classes granulométricas determinadas pelas duas metodologias. A aplicação SLCombo determina automaticamente a curva de distribuição granulométrica combinada para diferentes diâmetros de limiar com base nos seguintes cálculos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{se } i < thr \ \rho \Rightarrow f_{Ci} = f_{Li} \times \left(\frac{\sum^{thr} f_{Si}}{\sum f_{Li}} \right) \quad (1) \\ \text{se } i > thr \ \rho \Rightarrow f_{Ci} = f_{Si} \quad (2) \end{array} \right.$$

em que i é uma classe granulométrica, thr é o diâmetro de limiar (*threshold*) e f_{Ci} , f_{Li} e f_{Si} são, respectivamente, as frequências obtidas por crivagem, difracção laser e combinadas.

Há que assegurar que os dados dimensionais estão ajustados a intervalos regulares segundo a escala de ϕ (por exemplo, $1/2 \phi$ ou $1/4 \phi$). Cabe ao utilizador optar pelo diâmetro mais ajustado aos dados analíticos fornecidos pelos dois métodos. Como regra básica, este deve estar desviado das várias modas sugeridas pelas duas metodologias, de forma a garantir que as partículas mais finas e grosseiras de uma população não sejam consideradas por técnicas diferentes na curva combinada. Como os resultados da crivagem e difracção laser, para diâmetros mais grosseiros, podem divergir significativamente, devido às questões do ruído associado à difracção e à representatividade, a opção por um limiar mais grosseiro que 1 mm deve ser tomada com cuidado. Poderá fazer sentido adoptar resultados de difracção laser para as classes dimensionais mais grosseiras se esta opção permitir obter a granulometria com uma única técnica. Na medida do possível, deve ser aplicado o mesmo diâmetro de limiar a todas as amostras em investigação, garantindo-se assim que é usada sempre a mesma técnica para estabelecer a frequências numa classe granulométrica.

A aplicação SLCombo foi concebida para reunir dados de crivagem e difracção laser numa mesma curva de distribuição, mas também pode ser usada com dados de outras técnicas, desde que estes apresentem incrementos com intervalos regulares de $1/2 \phi$ ou $1/4 \phi$.

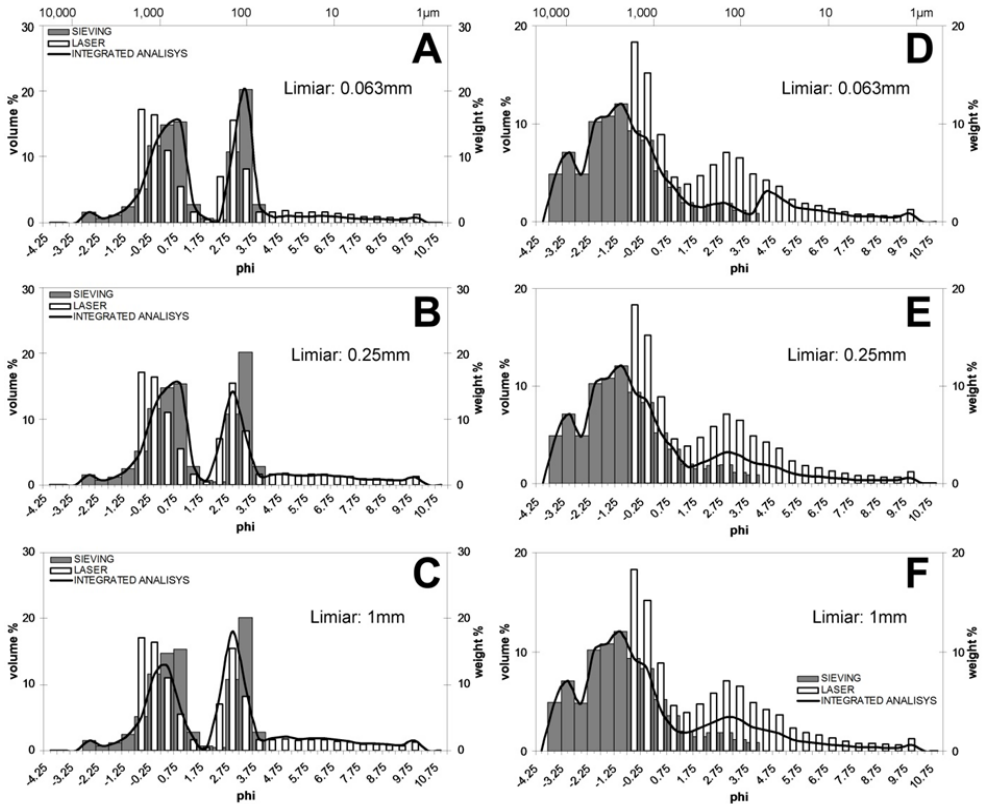


Figura 5. Curvas de distribuição granulométrica obtidas com a aplicação SLCombo para a fusão de dados de duas técnicas recorrendo a diferentes diâmetros de limiar nos cálculos matemáticos. (A, B e C) Exemplo para uma amostra com duas populações dominantes em frações arenosas; note-se o carácter simétrico da população mais grosseira, não suportado pelos dados analíticos, quando se aplica um diâmetro limiar de 1 mm. (E, F e G) Exemplo para uma amostra com uma população areno-cascalhenta e uma população areno-siltosa; note-se a moda artificial quando se aplica um diâmetro limiar de 0,063 mm.

Figure 5. Grain size distribution curves obtained with SLCombo for merging data from two techniques using different threshold diameters in the mathematical calculations. (A, B, and C) Example for a sample with two dominant populations in sandy fractions; note the symmetrical nature of the coarser population, not supported by the analytical data, when applying a threshold diameter of 1 mm. (E, F and G) Example for a sample with sand-gravel and a sand-silt populations; note the artificial mode at coarse silt size when applying a threshold diameter of 0.063 mm.

5. Considerações finais

A origem de partículas que constituem um corpo sedimentar pode ser avaliada a partir da identificação de populações granulométricas constituintes desde que se consiga associar processos genéticos, que envolvem proveniências específicas. A identificação das populações pode ser baseada em diferentes métodos, com diferentes complexidades, sendo necessária uma amostra representativa para todas as fracções granulométricas e intervalos constantes para as várias classes granulométricas. A granulometria como indicador de proveniência tem sido usado com sucesso na análise de sedimentos de grão fino (marinhos, lacustres, eólicos, fluviais, de planície de inundação). Também pode ser aplicada a sedimentos mais grosseiros, desde que as premissas da representatividade e constância de classes sejam respeitadas. À semelhança do que acontece com outros dados composicionais, se as características granulométricas são especialmente adequadas para a definição da proveniência elas terão menor utilidade na investigação de outros processos envolvidos na geração dum corpo detrítico.

Referências

- Ashley G.M. 1978. Interpretation of polymodal sediments. *Journal of Geology* 86: 411-421.
- Asselman N.E.M. 1999. Grain-size trends used to assess the effective discharge for floodplain sedimentation, river Waal, the Netherlands. *Journal Sedimentary Research* 69: 51-61.
- ASTM 1996. Standard Classification of Soils for Engineering Purposes, ASTM D-2487. American Society for Testing and Materials, Annual Book of Standards, Volume 04.08 on Soil and Rock, Section 4 - Construction, West Conshohocken.
- Bagnold R.A., Barndorff-Nielsen O. 1980. The pattern of natural size distributions. *Sedimentology* 27: 199-207.
- Beuselinck L., Govers G., Poesen J., Degraer G., Froyen L. 1998. Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method: *Catena* 32: 193-208.
- Bianchi G.G., Hall I.R., McCave I.N., Joseph L. 1999. Measurement of the sortable silt current speed proxy using the Sedigraph 5100 and Coulter Multisizer II: Precision and accuracy. *Sedimentology* 46: 100-1014.
- Bianchini G., Marrocchino E., Vaccaro C. 2004. Chemical and mineralogical characterization of historic mortars in Ferrara (northeast Italy). *Cement and Concrete Research* 34: 1471-1475.
- Blatt H., Middleton G., Murray R. 1980. *Origin of Sedimentary Rocks*. Prentice-Hall, Nova Jérсия.
- Blott S.J., Pye K. 2001. GRADISTAT: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. *Earth Surf. Process. Landforms* 26: 1237-1248.
- Blott S.J., Pye K. 2006. Particle size distribution analysis of sand-sized particles by laser diffraction: an experimental investigation of instrument sensitivity and the effects of particle shape. *Sedimentology* 53: 671-685.
- Bokhorst M.P., Vandenberghе J., Sümegi P., Lanczont M., Gerasimenko N.P., Matviishina Z.N., Markovic S.B., Frechen M. 2011. Atmospheric circulation patterns in central and eastern Europe during the Weichselian Pleniglacial inferred from loess grain-size records. *Quaternary International* 234: 62-74.
- Bridge J.S., Bennett S.J. 2010. A model for the entrainment and transport of sediment grains of mixed sizes, shapes, and densities. *Water Resources Research* 28: 337-363.
- BSI 1999. British Soil Classification System. In: BS 5930:1999 - The Code of Practice for Site Investigations. BSI, British Standards Institution, UK.
- Christiansen C., Hartmann D. 1991. The hyperbolic distribution. In: Syvitski, J.P.M. (Ed.), *Principles, Methods, and Applications of Particle Size Analysis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge: 237-248.

- Christiansen C., Blaesild P., Dalsgaard K. 1984. Reinterpreting "segmented" grain-size curves. *Geological Magazine* 121: 47-51.
- Coakley J.P., Syvitski J.P.M. 1991. SediGraph technique. In: Syvitski, J.P.M. (Ed.), *Principles, Methods, and Applications of Particle Size Analysis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge: 129-142.
- Curry J.R. 1960. Tracing sediment masses by grain size modes. Report of the Twenty-First Session Norden. *International Geological Congress*: 119-130.
- Dias A. 2004. A Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas marinhos (Uma Introdução à Oceanografia Geológica). E-book disponível em: http://w3.uaig.pt/~jdias/JAD/eb_Sediment.html
- Dias J.A., Neal, W. 1990. Modal size classification of sands: an example from the northern Portugal continental shelf. *J. Sediment. Petrol.* 60: 426-437.
- Dinis P.A., Castilho A.M. 2012. Integrating sieving and laser data to obtain bulk grain-size distributions. *Journal of Sedimentary Research* 82: 747-754.
- Dinis P.A. 2008. Conjugação de técnicas em análise granulométrica de sedimentos. Algumas dificuldades e remedeios. In: Callapez, P.M., Rocha, R.B., Marques, J.F., Cunha, L.S., Dinis, P.M. (Eds.). *A Terra: Conflitos e Ordem, Livro de Homenagem ao Professor Ferreira Soares*: 25-30.
- Dinis P.A., Bernardes C., Callapez P., Carvalho M. 2009. Comparative study of inner shelf sediments (Plio-Pleistocene and present day cover) in the western Portuguese margin. *Thalassas* 25: 9-20.
- Du J. 2002. Combined Algorithms for Fitting Finite Mixture Distributions, McMaster University unpublished M.Sc. project.
- Eshel G., Levy G.J., Mingelrin U., Singer M.J. 2004. Critical evaluation of laser diffraction for particle-size distribution analysis. *Soil Science Society of America Journal* 68: 736-743.
- FAO, 2006. Guidelines for soil description (4th Ed.). Food and Agriculture Organization of the United States, Rome.
- Ferguson R.I., Church M. 2004. A Simple Universal Equation for Grain Settling Velocity. *Journal of Sedimentary Research* 74: 933-937.
- Flores-Aqueveque V., Alfaro S.C., Caquineau S., Foret G., Vargas G., Rutllant J.A. 2012. Inter-annual variability of southerly winds in a coastal area of the Atacama Desert: implications for the export of aeolian sediments to the adjacent marine environment. *Sedimentology* 59: 990-1000.
- Friedman G.M., Sanders J.E. 1978. *Principles of Sedimentology*. Wiley, New York.
- Gao S., Collins M. 1992. Sand sediment transport patterns inferred from grain-size trends based upon definition of "transport vectors". *Sediment. Geol.* 80: 47-60.
- Ghosh J.K., Mazumder B.S., Saha M.R., Sengupta S. 1986. Deposition of sand by suspension currents: experimental and theoretical studies. *J. Sediment. Petrology* 56: 57-66.
- Gibbs R.J., Matthews M.D., Link D.A. 1971. The relationship between sphere size and settling velocity. *Journal of sedimentary Petrology* 41: 7-18.
- Goossens D. 2008. Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis. *Sedimentology* 55: 65-96.
- Hayton S., Nelson C.S., Ricketts B.D., Cooke S., Wedd M.W. 2001. Effect of mica on particle-size analysis using the laser diffraction technique. *Journal of Sedimentary Research* 71: 507-509.
- Holz C., Stuu J.B.W., Henrich R. 2004. Terrigenous sedimentation processes along the continental margin off NW-Africa: implications from grain-size analyses of surface sediments. *Sedimentology* 51: 1145-1154.
- Konert M., Vandenbergh J. 1997. Comparison of laser grain-size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology* 44: 523-535.
- Krumbein W.C. 1934. Size frequency distributions of sediments. *Journal of Sedimentary Petrology* 4: 65-77.
- Krumbein W.C., Pettijohn F.J. 1938. *Manual of Sedimentary Petrography*. Appleton-Century-Crofts, New York.

Assinatura granulométrica como indicador da proveniência: potencialidades e limitações

- Le Roux J.P., Rojas E.M. 2007. Sediment transport patterns determined from grain-size parameters: overview and state of the art. *Sedimentary Geology* 202:473-488.
- Le Roux J.P. 1994. An alternative approach to the identification of sand sediment transport paths based on a grain-size trends. *Sedimentary Geology* 94: 97-107.
- Leopold L.B., Wolman M.G., Miller J.P. 1964. *Fluvial processes in geomorphology*. W. H. Freeman & Sons, San Francisco.
- Leys J., McTainsh G., Koen T., Mooney B., Strong, C. 2005. Testing a statistical curve-fitting procedure for quantifying sediment populations within multi-modal particle-size distributions. *Earth Surface Processes and Landforms* 30: 579-590.
- Macdonald P.D.M., Green P.E.J. 1988. User's Guide to Program MIX: An Interactive Program for Fitting Mixtures of Distributions. Available from: <http://www.math.mcmaster.ca/peter/mix/mix.html>.
- Matthews M.D. 1991. The effect of grain shape and density on size measurement. In: Syvitski, P.M. (Ed.), *Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge: 22-42.
- Mc Laren P., Bowles D. 1985. The effects of sediment transport on grain-size distributions. *J. Sediment. Petrol.* 55: 457-470.
- McBride E.F., Picard M.D. 1987. Downstream changes in sand composition, roundness, and gravel size in a short-headed high-gradient stream, northwestern Italy. *J. Sediment. Petrol.* 57: 1018-1026.
- McCave I.N., Manighetti B., Robinson S.G. 1995. Sortable silt and fine sediment size-composition slicing: Parameters for paleocurrent speed and paleoceanography. *Paleoceanography* 10: 593-610.
- McCave I.N., Hall I.R., Bianchi G.G. 2006. Laser vs. settling velocity differences in silt grain size measurements: estimation of palaeocurrent vigour. *Sedimentology* 53: 919-928.
- McManus J. 1988. Grain size determination and interpretation. In: Tucker, M. (Ed.), *Techniques in Sedimentology*. Blackwell, Oxford 63-85.
- Middleton G.V. 1976. Hydraulic interpretation of sand size distributions. *Journal of Geology* 84: 405-426.
- Morgan R.M., Bull P.A. 2007. The use of grain size distribution analysis of sediments and soils in forensic enquiry. *Science & Justice* 47: 125-135
- Nickling W.G. 1994. Aeolian sediment transport and deposition. In: Pye K. (Ed.), *Sediment Transport and Depositional Processes*. Blackwell Scientific, Boston: 293-350.
- Pedrerós R., Howa H.L., Michel D., 1996. Application of grain size trend analysis for the determination of sediment transport pathways in intertidal areas. *Mar. Geol.* 135: 35-49.
- Pettijohn F.G., Potter P.D., Siever R. 1972. *Sand and sandstone*. Springer, New York.
- Poizot E., Méar Y., Biscara K. 2008. Sediment Trend Analysis through the variation of granulometric parameters: A review of theories and applications. *Earth-Science Reviews* 86: 15-41.
- Prins M.A., Bouwer L.M., Beets C.J., Troelstra S.R., Weltje G.J., Kruk R.W., Kuijpers A., Vroon P.Z. 2002. Ocean circulation and iceberg discharge in the glacial North Atlantic: inferences from unmixing of sediment distributions. *Geology* 30: 555-558.
- Prins M.A., Vriend M.G.A., Nugteren G., Vandenberghe J., Lu H., Zheng H., Weltje G.J. 2007. Late Quaternary aeolian dust flux variability on the Chinese Loess Plateau: inferences from unmixing of loess grain-size records. *Quaternary Science Reviews* 26: 242-254.
- Qin X.G., Cai B.G., Liu T.S. 2005. Loess record of the aerodynamic environment in the East Asia monsoon area since 60,000 years before present. *Journal of Geophysical Research* 110: B01204, 1-16
- Rey S., Bernardes C. 2004. Short-Term morphodynamics of intertidal bars. The case of Areão Beach (Aveiro Northwest Portugal). *Journal of Coastal Research*, SI 39: 588-593.
- Soares A.F. 1966. Estudo das formações pós-jurássicas da região de entre Sargento-Mor e Montemor-o-Velho (margem direita do rio Mondego). *Memórias e Notícias* 62: 1-343.

- Sun D.H., Bloemendal J., Rea D.K., An Z., Vandenberghe J., Lu H., Su R., Liu T. 2004. Bimodal grain-size distribution of Chinese loess, and its palaeoclimatic implications. *Catena* 55: 325-340.
- Sun D.H., Bloemendal J., Rea D.K., Vandenberghe J., Jiang F.C., An Z.S., Su R.X. 2002. Grain-size distribution function of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments, and numerical partitioning of the sedimentary components. *Sedimentary Geology* 152: 263-277.
- Syvitski J.P.M., Leblanc K.W.G., Asprey K.W. 1991. Interlaboratory instrument calibration experiment. In: Syvitski, J.P.M. (Ed.), *Principles, Methods, and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge: 174-193.
- Tamura T. 2004. Preservation and grain-size trends of Holocene wave-dominated facies succession in eastern Japan: implications for high resolution sequence stratigraphy analysis. *Journal of Sedimentary Research* 74: 718-729.
- Udden J.A. 1914. Mechanical composition of clastic sediments. *Bull. Geol. Soc. Am.* 25: 655-744.
- USDA 1978. *Soil Taxonomy*. Agriculture Handbook no. 436. United States Department of Agriculture, Soil Conservation Service, Washington D.C.
- Varga G., Kovács J., Újvári G. 2012. Late Pleistocene variations of the background aeolian dust concentration in the Carpathian Basin: an estimate using decomposition of grain-size distribution curves of loess deposits. *Netherlands Journal of Geosciences – Geologie en Mijnbouw* 91: 111-123.
- Visher G.S. 1969. Grain size distributions and depositional processes. *Journal of Sedimentary Petrology* 39: 1074-1106.
- Weltje G.J., Prins M.A. 2003. Muddled or mixed? Inferring palaeoclimate from size distributions of deep-sea clastics. *Sedimentary Geology* 162: 39-62.
- Weltje G.J., Prins M.A. 2007. Genetically meaningful decomposition of grain-size distributions. *Sedimentary Geology* 202: 409-424.
- Weltje G.J. 1997. End-member modeling of compositional data: numerical–statistical algorithms for solving the explicit mixing problem. *Journal of Mathematical Geology* 29: 503-549.
- Wentworth C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30: 377-392.

Análise microtextural: princípios, procedimentos e caracterização micromorfológica de grãos de quartzo

Pedro J. M. Costa¹, César Andrade² e Maria da Conceição Freitas³

Resumo: Cada ambiente sedimentar é caracterizado por uma dinâmica peculiar e por condições específicas de energia que se traduzem em atributos de natureza estrutural, estratigráfica, textural e composicional dos sedimentos. Algumas características são impostas no local da deposição, outras são herdadas da área ou material-fonte e outras ainda serão impostas durante o transporte. Sendo as microtexturas superficiais muito sensíveis a modificações dos parâmetros ambientais, é expectável que a superfície de cada grão de quartzo corresponda a um palimpsesto, no qual as microtexturas mais recentes correspondam essencialmente às condicionantes impostas pelo último episódio de remobilização ou de remodelação da superfície do grão.

O capítulo inclui um atlas de microtexturas, comentadas, obtidas em grãos de quartzo colhidos em diferentes locais da costa algarvia, que ilustram o conjunto de microtexturas mais frequentes em ambientes litorais e peri-litorais.

A reorganização das 18 marcas/atributos microtexturais aqui descritas em 5 tipos fundamentais (rolamento, superfícies recentes, marcas de percussão, dissolução e partículas aderentes) parece suficiente para diferenciar os ambientes e discriminar assinaturas microtexturais impressas pelo transporte dos grãos. O número de grãos de quartzo da mesma classe granulométrica necessários à caracterização microtextural de uma amostra de areia é, no mínimo, de 12 e, preferivelmente, ≥ 30 .

A aplicação de análise microtextural em estudos sedimentares tem sido especialmente orientada no sentido de determinar a origem dos grãos de quartzo e identificar os processos activos até à sua deposição ou os pós-deposicionais, com incidência especial nos episódios de imobilização (pedogénese), transporte em contextos recentes, fluviais e glaciais.

Palavras-chave: Microtexturas, Proveniência, Sedimentologia, Ambientes costeiros, Exoscopia

Abstract: Each sedimentary environment is characterized by a peculiar dynamic setting and by specific energetic conditions which are reflected in structural, stratigraphic, textural and compositional attributes of the sediments. Some of those characteristics are imprinted in the depositional area, others are inherited from the source region or source material and others are carved during sediment transport. The fact that superficial microtextures are very sensitive to changes in environmental parameters, favours the perspective of quartz grains surfaces as palimpsests in which the most recent microtextures correspond to the later episode of remobilization or transformation of the grain surface.

In this work, we discuss the principles, methodologies and applications of microtextural analysis to provenance studies, using images obtained at the Scanning Electron Microscope.

¹ Centro de Geologia da Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal. E-mail: ppcosta@fc.ul.pt

² Centro de Geologia da Universidade de Lisboa e Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal. E-mail: candrade@fc.ul.pt

³ Centro de Geologia da Universidade de Lisboa e Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal. E-mail: cfreitas@fc.ul.pt

The reorganization in 5 main groups (i.e. roundness, fresh surfaces, percussion marks, dissolution and adhering particles) – out of the 18 microtextural attributes de-scribed herein – appears to be sufficient to differentiate and discriminate microtextural signatures imprinted during grain transport; the number of quartz grains, from the same granulometric class, necessary to microtextural characterization is somewhere between 12 (minimum) and 30 (preferably).

This chapter also includes a commented atlas of microtextures that illustrate the most common microtextures collected in litoral and peri-litoral environments. The atlas was obtained using quartz grains collected from different locations in the Algarve coast.

Microtextural analysis has been applied to sedimentary studies focusing in the establishment of source materials, in the identification of active mechanisms during sediment deposition or even post-depositional processes with particular emphasis in imobolization episodes (pedogenese). Furthermore, sediment transport in present-day, fluvial and glacial environments have also applied microtextural analysis.

Keywords: Microtextures, Provenance, Sedimentology, Coastal environments, Exoscopy

1. Introdução

A aplicação da análise microtextural em estudos sedimentológicos - com utilização de imagens obtidas ao Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV) - foi iniciada por Kuenen (1959), Biederman (1962), Porter (1962) e Krinsley e Takahashi (1962). Por microtexturas entendem-se os aspectos de micro-relevo (observáveis ao microscópio) na superfície de partículas constituintes de um sedimento detrítico, as quais são independentes da forma, dimensão ou esfericidade da partícula. Esta análise, também designada por exoscopia, fundamenta-se em princípios semelhantes aos da morfoscopia (p. ex. Carvalho 1966), ou seja, assume que algumas microtexturas podem ser herdadas da rocha-mãe mas outras são impostas pelos processos sedimentares que reactivaram a superfície do grão no decurso da sua história. A investigação de microtexturas implica observação de imagens ampliadas até $\times 10^4$, em contraste com a ampliação máxima de $\times 10^2$ conseguida pela lupa binocular. Os trabalhos de análise microtextural têm incidido principalmente em grãos de quartzo - mineral utilizado devido à sua ubiquidade em sedimentos terrígenos (p. ex. Krinsley e Doornkamp 1973), embora alguns estudos se debrucem sobre minerais pesados (p. ex. Mahaney 2002). Apesar de avanços contínuos, os resultados ainda não são consensuais na comunidade científica devido, por um lado, a alguma subjectividade introduzida pelo operador, mesmo que treinado, quando caracteriza as microtexturas e, por outro, a conflitos de opinião sobre a génese de algumas microtexturas. No entanto, diversos trabalhos recentes (p. ex. Williams *et al.* 1998, Mahaney *et al.* 2001, Costa *et al.* 2012a, Costa *et al.* 2013, Vos *et al.* 2014) demonstram progresso na aplicação desta metodologia e têm contribuído para a afirmação da análise microtextural como uma técnica de apreciável utilidade, nomeadamente em estudos de proveniência.

No sub-capítulo 5 do presente estudo apresenta-se um atlas de microtexturas compilado a partir de amostras recolhidas no litoral português.

2. Princípios da microscopia electrónica de varrimento

O desenvolvimento do microscópio electrónico de varrimento possibilitou o progresso da análise microtextural a partir da segunda metade do séc. XX. O MEV possibilita ampliações até 100 000 vezes e, comparado com um microscópio convencional (que tem limitações focais), oferece maior profundidade de campo, possibilitando a visualização tridimensional de objectos microscópicos.

Para analisar a superfície de um grão no microscópio electrónico de varrimento (Figura 1), a partícula é colocada num porta-amostras com capacidade de rotação nas três direcções do espaço. Acima da câmara que contém o porta-amostras e alinhada com ela, encontra-se uma coluna de lentes e deflectores electromagnéticos e, no topo dessa estrutura, a fonte de radiação (um filamento de tungsténio ou uma fonte de hexaboreto de Lantânio (LaB_6)). Esta fonte emite um feixe electrónico primário, o qual percorre de forma ordenada (segundo as direcções x-y) e sistemática a superfície da amostra, de acordo com uma malha de discretização previamente fixada, assegurando que a distância entre linhas de varrimento sucessivas é suficientemente pequena para resolver detalhes da microtopografia da superfície.

A interferência do feixe primário com a superfície da amostra provoca a re-emissão de



Figura 1. Imagem do microscópio electrónico de varrimento (JEOL – JSM 52000LV) utilizado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). É visível (à esquerda) o porta-amostras (PA) cuja movimentação é feita através de três parafusos - Pf), a coluna electro-magnética (CE) e a fonte electrónica (FE). Ao centro, é visível um pequeno monitor e o painel de controlo, onde se ajusta, por exemplo, a resolução e a energia do feixe.

Figure 1. Photograph of a Scanning electron microscope (JEOL – JSM 52000LV) used at the Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. It is possible to observe (left) the stub (the micrometers that serve to adjust the position of the stub), electromagnetic structure and the electronic source. In the middle of the photograph is possible to observe a small monitor and the control panel, where it is possible to adjust, for instance, the resolution and the energy of the beam.

electrões secundários, raios X e calor (Goldstein *et al.* 1981, Slayter e Slayter 1992) e o feixe secundário é usado para produzir imagens da superfície. À medida que o feixe primário percorre a amostra, os electrões secundários são recolhidos sequencialmente por um cristal cintilador e amplificados por um tubo fotomultiplicador. O feixe secundário, ou é injectado num tubo catódico que produz imagens semelhantes às de um aparelho de televisão convencional ou, em modelos mais recentes, convertido em informação digital.

Como o feixe de electrões secundários tem baixa energia (normalmente inferior a 50 eV), não é provável que penetre mais do que 50 Å na amostra, minimizando assim os efeitos de ressonância. As características da emissão secundária e respectiva intensidade resultam da intensidade e do ângulo com que o feixe primário de electrões incide na superfície da amostra.

A ampliação conseguida pelo MEV, obtida através da razão entre a dimensão da ima-

gem final e a dimensão percorrida pelo feixe primário na superfície da amostra varia, em termos práticos, com o ângulo de incidência do feixe primário, cujo diâmetro condiciona a máxima resolução da imagem, a qual depende ainda da resolução do monitor utilizado para visualização, tipicamente mais baixa. Na realidade, o feixe é manipulado para produzir uma imagem cuja qualidade depende da distância focal (tipicamente da ordem de 10 mm - Watt 1985, Krinsley *et al.* 1998) e da intensidade da fonte electrónica.

Para evitar a acumulação de cargas eléctricas na superfície a analisar, que criam artefactos na imagem, os grãos de minerais não metálicos são previamente revestidos com uma película (espessa de alguns nanómetros) de carbono, ouro ou ouro-paládio. A principal, e talvez única, desvantagem das imagens obtidas com MEV, é que são sempre monocromáticas, o que impossibilita o reconhecimento de espécies minerais através da cor natural ou de cores de interferência.

O registo fotográfico pode ser feito em película de 35 mm ou maior (normalmente 120 mm), e, mais recentemente, em suporte digital, obtido a partir de gravação directa para a memória ou disco de um computador. Alguns MEVs estão equipados com um sistema de espectrometria EDS (Energy Dispersive Spectrometry) e possibilitam também a determinação semi-quantitativa da composição química (catiónica) das amostras observadas (Allaby e Allaby 1990).

3. Procedimento laboratorial

A análise microtextural é, regra geral, reservada para partículas da dimensão das areias obtidas de um sedimento detrítico. A amostra inicial, heterométrica do ponto de vista textural e heterogénea do ponto de vista composicional, deve ser lavada utilizando apenas água. Alguns autores (p. ex. Vos *et al.* 2014) sugerem, nesta fase, a utilização de uma mistura de ácido clorídrico (diluído a 15%) e desfloculante (p. ex. solução aquosa de pirofosfato de sódio a 50g/L) para remover partículas aderentes e revestimentos da superfície dos grãos. No entanto, a aplicação deste procedimento pode levar à eliminação de evidências relevantes em determinados contextos sedimentares.

Uma vez lavada e seca, realiza-se peneiração da amostra para separar a fracção dimensional a analisar - tipicamente é usada a fracção 1-3 ϕ , ou seja 500-125 μm). Desta fracção escolhem-se de forma aleatória, à lupa binocular, os grãos a analisar. A experiência dos autores indica 12 grãos da mesma espécie mineral como valor mínimo, embora seja aconselhável elevar este número para um valor próximo de 30.

Cada grão separado é posteriormente revestido com ouro ou carbono em equipamento específico (Figura 2). Finalmente, as amostras são montadas no porta-amostras e levadas ao MEV, onde são obtidas imagens que retratam a micromorfologia dos grãos.

4. Procedimento analítico, classificatório e interpretativo

Ao procedimento laboratorial, segue-se uma análise visual das imagens onde são identificadas e classificadas as microtexturas impressas nas superfícies dos grãos. A identificação das microtexturas é obtida por comparação visual e fundamenta-se em trabalhos de referência, como o atlas de Mahaney (2002) ou a compilação de Costa (2012), cujos resultados



Figura 2. Exemplo de uma câmara para mineralização com ouro (laboratório da FCUL).
Figure 2. Example of a chamber where the samples are mineralized with gold (FCUL laboratory).

são revistos e detalhados no sub-capítulo 5. Cada grão é caracterizado com base num conjunto de marcas e atributos microtexturais impressos na superfície e observados nas imagens obtidas ao MEV. Existe um conjunto alargado de microtexturas que, em casos específicos, se podem revelar determinantes na interpretação sedimentológica e são sumariamente apresentadas adiante e exemplificadas na Figura 3.

Cada grão é objecto de uma análise e descrição semi-quantitativa, que se inicia com a identificação das microtexturas na imagem. Em seguida, o grão é caracterizado quanto a cada marca microtextural e aos atributos dissolução e precipitação por um número inteiro que varia em função da fracção da superfície por ela ocupada: [0] - ausente (isto é, 0% da superfície do grão ocupada por determinada microextura) a [5] (>75% da superfície do grão ocupada por determinada microextura). Relativamente aos restantes atributos, o rolamento é também quantificado numa escala de 0 a 5 e o relevo numa escala de 1 a 3.

Por atributo/marca microtextural calculam-se estatísticas de tendência central (p. ex. mediana) e dispersão (quartis, desvio-padrão) para a totalidade dos grãos que constituem a amostra, os quais se assumem representativos do sedimento total. Estes dados alimentam por sua vez a análise estatística dos conjuntos amostrais (p. ex. análise grupal, factorial e de componentes principais) e a interpretação sedimentológica. Os autores do presente trabalho têm utilizado com sucesso o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (Kruskal e Wallis 1952) para assegurar a significância estatística dos resultados no que respeita ao valor da mediana e adoptaram um nível de significância de 0.05.

A problemática associada ao número de grãos necessários para validar interpretações é um aspecto crucial desta técnica. Vários trabalhos referem 10 grãos como valor mínimo necessário para interpretar resultados microtexturais (p. ex. Mahaney 2002), embora a confiança nos resultados aumente com o incremento do número de grãos por amostra;

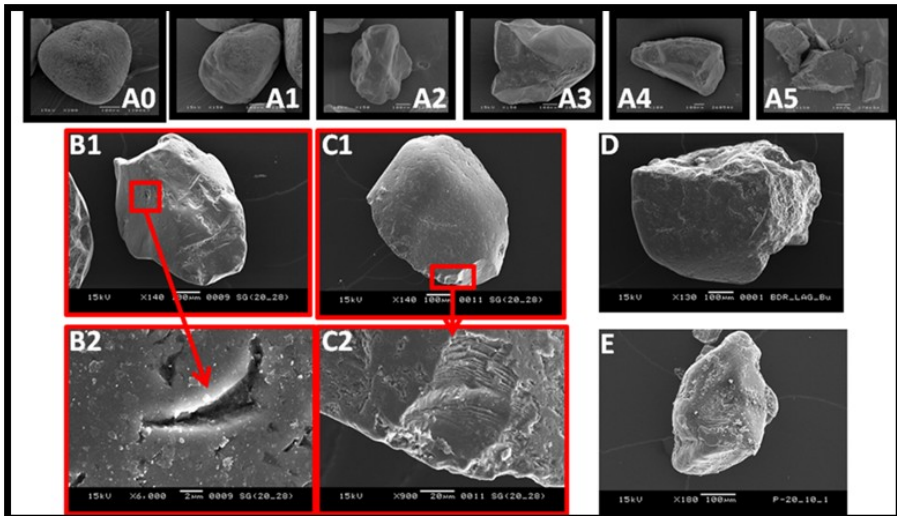


Figura 3. Exemplos de microtexturas. A0 a A5- rolamento. B1- marcas de percussão. B2 – detalhe de uma marca de percussão. C1- superfície recente. C2- detalhe de uma superfície recente. D- dissolução (visível na face direita do grão). E- partículas aderentes (visíveis no centro do grão). Adaptado de Costa *et al.* (2012a).

Figure 3. Examples of microtextural features. A0 to A5 – roundness. B1 – percussion marks. B2 – detail of percussion mark. C1 – fresh surface. C2 – detail of fresh surface. D – dissolution (visible on the right face of the grain). E – adhering particles (visible in the centre of the grain). Adapted from Costa *et al.* (2012a).

porém, os elevados custos financeiros envolvidos na utilização do MEV obrigam geralmente a minimizar este número.

Os autores do presente estudo, avaliaram a variabilidade da mediana correspondente a cada atributo/marca microtextural, obtida para uma dada amostra, com o aumento do número de elementos considerados, concluindo que, para um número de grãos superior a 12, o valor da mediana permanece geralmente num intervalo com amplitude inferior a 1, pouco significativo no sistema de classificação adoptado; a consideração de um número de 20 grãos garante permanência da mediana no mesmo intervalo em todos os atributos/marcas microtexturais (Figura 4).

5. Microtexturas

O estudo de sedimentos arenosos de diversos locais da zona costeira do Algarve conduziu à compilação e organização de um atlas de microtexturas observadas em grãos de quartzo (Tabela 1). Este atlas organiza, ilustra e descreve as microtexturas detectadas referindo, sempre que possível, os processos geradores e ambientes sedimentares em que ocorrem.

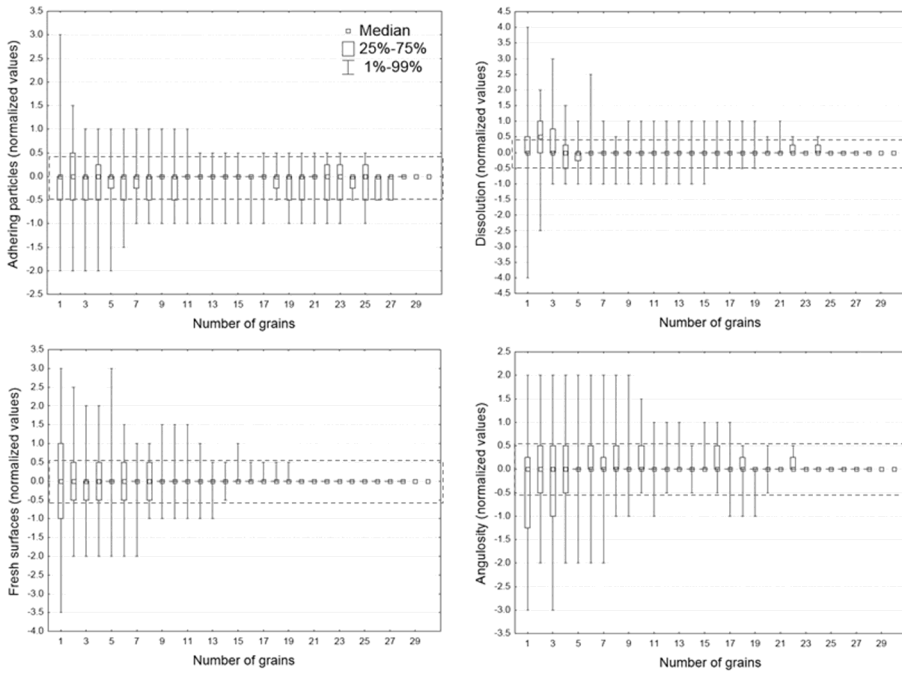


Figura 4. Avaliação empírica do número mínimo de grãos necessários para obter representatividade estatística. Para cada amostra e atributo/marca microtextural, calculou-se o valor mediano global (medtot) usando a totalidade dos grãos analisados (N). Seguidamente, um novo conjunto de valores medianos (medpart) foi estabelecido através do aumento sucessivo de 1 unidade (grão) ao número de grãos envolvidos na computação daquela estatística. Os resultados foram normalizados (mednorm) subtraindo cada valor de medpart da respectiva medtot. Os resultados mostram a variabilidade do valor da mednorm em todas as amostras analisadas. Pode observar-se que a dispersão decresce rapidamente com o aumento do número de grãos. Tendo em consideração o intervalo de medtot ± 0.5 (linha a tracejado) como indicador da estabilização do valor da mediana, é possível indicar que o número de grãos necessários para esta abordagem classificatória semi-quantitativa é da ordem de 20 (Costa *et al.* 2012b).

Figure 4. Empirical evaluation of the minimum number of grains required to be representative of each sample. For each sample and microtextural attribute a global median value (medtot) was calculated using the total number of grains analysed (N). Next, a new set of median values (medpart) was calculated by successively increasing by 1 the number of grains involved in the computation, from 1 to N. The results were normalized (mednorm) subtracting each medpart from medtot. Results showing the variability of mednorm in all samples are presented in the figures above. It can be observed that the dispersion rapidly decreases with increasing number of grains. Taking the range of medtot ± 0.5 (dashed lines) as indicative of stabilization of the median value, the number of grains required in this semi-quantitative approach is of the order of 20 (Costa *et al.* 2012b).

| Localização | Amostra | Ambiente/Depósito sedimentar |
|-------------------|-------------------|------------------------------|
| Boca do Rio | BDR Alv Dir | Aluvial |
| Boca do Rio | BDR Face de Praia | Face de praia |
| Boca do Rio | BDR SS3 | Tsunami |
| Martinhal | Mart 4 | Tsunami |
| Martinhal | Mart 5 | Tsunami |
| Martinhal | Mart 6 | Tsunami |
| Salgados | SG 14 (0.20-0.28) | Tempestito? |
| Salgados | GalS3 | Fundos submarinos proximais |
| Salgados | SG Duna | Duna |
| Salgados | SG Praia | Face de praia |
| Praia do Barranco | PB Berma | Berma de praia |
| Praia do Barranco | PB Duna F | Duna |
| Praia do Barranco | PB Duna T | Duna |
| Praia do Barranco | PB Duna_Trep_Mrg | Duna |

Tabela 1. Listagem das amostras utilizadas para a compilação do atlas de microtexturas observadas em grãos de quartzo.

Table 1. Sample list of the grains used to compile the atlas on micro-textures observed in quartz grains.

5.1 Atlas de microtexturas

5.1.1 Atributos microtexturais

a) **Rolamento** – O rolamento foi classificado com base na tabela de comparação visual de Powers (1953) que quantifica este atributo entre 0 e 1, utilizando uma escala não linear. No caso presente, os grãos foram classificados de 0 a 5 (Muito rolado a Muito anguloso) quanto ao rolamento, com base no aspecto tridimensional.

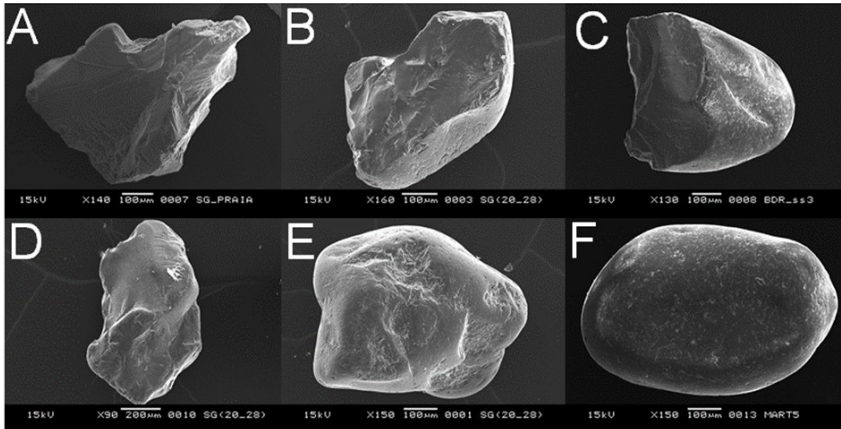


Figura 5. Exemplos de grãos que apresentam rolamento diferente. A- Muito anguloso. Amostra SG_Praia. B - Angular. Amostra SG_14_20_28. C - Sub-anguloso. Amostra BDR_SS3. D - Sub-rolado. Amostra SG_14_20_28. E - Rolado. Amostra SG_14_20_28. F - Muito rolado. Amostra MART_5.

Figure 5. Examples of grains with different roundness. A- Very angular. Sample SG_Praia. B - Angular. Sample SG_14_20_28. C - Sub-angular. Sample BDR_SS3. D - Sub-rolled. Sample SG_14_20_28. E - Rounded. Sample SG_14_20_28. F - Very rounded. Sample MART_5.

b) Relevo - O relevo foi caracterizado avaliando o vigor da microtopografia exibida pela superfície do grão, ou seja, a magnitude dos desníveis altimétricos, sendo classificado como Baixo, Médio e Alto (a que correspondem os valores de 1 a 3, respectivamente).

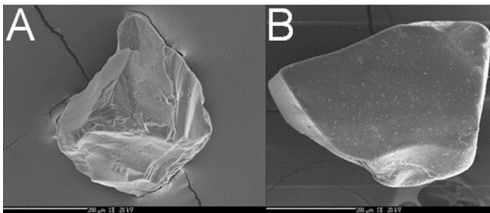


Figura 6. A - Grão com relevo alto. Amostra PB_Duna_Trep_Mrg. B - Grão com relevo baixo. Amostra PB_Berma.

Figure 6. A - Grain with high relief. Sample PB_Duna_Trep_Mrg. B - Grain with low relief. Sample PB_Berma.

Todas as microtexturas que se seguem foram caracterizadas do ponto de vista quantitativo com base na proporção da superfície que ocupavam relativamente à superfície visível na imagem, de acordo com a seguinte classificação:

- 0 - Ausente da superfície do grão.
- 1 - Ocupando até 10% da superfície do grão.
- 2 - Ocupando 10 a 25% da superfície do grão.
- 3 - Ocupando 25 a 50% da superfície do grão.
- 4 - Ocupando 50 a 75% da superfície do grão.

c) Dissolução – Esta microtextura, originada por processos de natureza (bio?)química, corresponde ao grau de dissolução exibido pela superfície do grão. Os efeitos mais visíveis da dissolução são a destruição de superfícies recentes, de arestas e saliências angulosas da superfície do grão e a formação de uma rede de cavidades, regra geral mais largas que fundas, com distribuição espacial aleatória ou alinhadas segundo fracturas ou planos de clivagem. As cavidades podem alargar e coalescer e as paredes limitrofes são finas, com desenvolvimento planar sinuoso a crenulado. A generalidade dos autores associa esta microtextura a meteorização química da massa mineral.

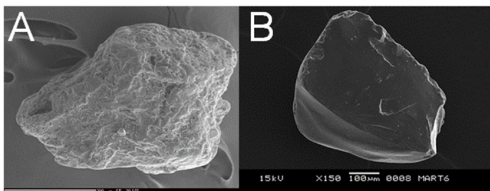


Figura 7. A - Grão com grau de dissolução 5. Amostra MART_4. B - Grão com grau de dissolução 1. Amostra MART_6.

Figure 7. A - Grain ranked 5 in dissolution. Sample MART_4. B - Grain ranked 1 in dissolution. Sample MART_6.

d) Precipitação - Esta microtextura, também de natureza (bio?)química, corresponde à presença de revestimento ou cobertura da superfície original por partículas minerais (por

exemplo: sílica ou óxidos de ferro) geradas a partir de precipitação de solutos, durante a diagenese ou pedogênese. O revestimento pode ter a forma de mantos mais ou menos contínuos ou de áreas ou pontos discretos com maior concentração dos precipitados, cujo hábito não respeita o *fabric* da generalidade do grão. O pré-tratamento dos grãos com soluções ácidas e desfloculantes pode remover estas microtexturas.

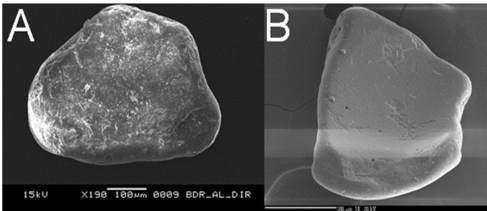


Figura 8. A - Grão com grau de precipitação 5. Amostra BDR_ALV_DIR. B - Grão com grau de precipitação 0. Amostra PB_Berma.

Figure 8. A - Grain ranked 5 in precipitation. Sample BDR_ALV_DIR. B - Grain ranked 0 in precipitation. Sample PB_Berma.

e) Grãos estalados – Grãos que se apresentam estalados ou partidos, permitindo reconstituir a forma inicial. Resultam normalmente de choque violento entre grãos durante o transporte. Parte destes fragmentos podem conduzir à formação posterior de partículas aderentes.

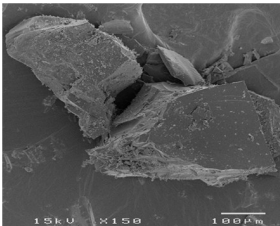


Figura 9. Grão estalado. Amostra GALS3.

Figure 9. Cracked grain. Sample GALS3.

5.1.2 Marcas microtexturais

f) Superfícies recentes – Esta microtextura identifica faces ou partes da superfície do grão, com aspecto “jovem”, livres de evidências de remobilização por dissolução química, precipitação ou impacto mecânico posterior. Em muitos casos estas superfícies associam-se a marcas de fractura ou de abrasão, recentes, responsáveis pela sua (recente) exposição.

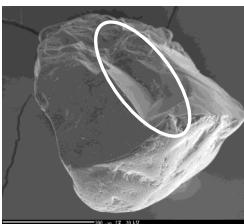


Figura 10. Grão com superfície recente (elipse a branco). Amostra SG_Praia.

Figure 10. Grain with fresh surface (within the ellipsoid). Sample SG_Praia.

g) Partículas aderentes – Esta microtextura corresponde à presença de micropartículas exóticas encravadas em côncavos da superfície dos grãos de quartzo mas também se aplica para designar fragmentos bem circunscritos da superfície do grão que se apresentam protuberantes relativamente à superfície da partícula, ocasionalmente pedunculados, e cujo aspecto preserva a *fabric* da superfície. Esta microtextura é interpretada como resultado da captura de diminutos fragmentos de matéria mineral produzidos por impacto mecânico, ou dissolução, a curta distância (ver descrição de grãos fracturados).

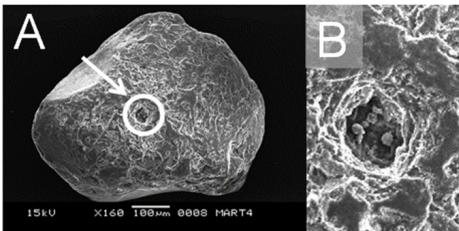


Figura 11. Grão com partículas aderentes (círculo e seta a branco - foto A) e ampliação de detalhe (foto B). Amostra MART_4.

Figure 11. Grain with adhering particles (white circle and arrow - photo A) and detailed zoom in photo B. Sample MART_4.

h) Fracturas concoidais e lineares – Estas microtexturas correspondem a superfícies (de fractura) lisas, com profundidade de incisão variável que, no primeiro caso, são curvas e sublinhadas por lineamentos também curvos (“ribbed”) e, no segundo, adoptam desenvolvimento rectilíneo. Existem formas intermédias entre estes extremos. Esta microtextura é produzida por impacto mecânico.

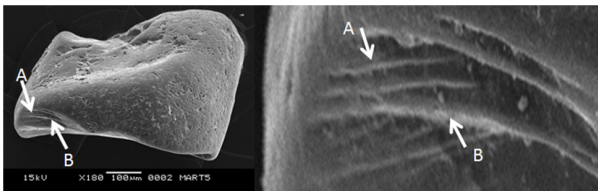


Figura 12. Grão com fracturas lineares (A) e concoidais (B); à direita, ampliação da mesma imagem. Amostra MART_5.

Figure 12. Grain with linear fractures (A) and conchoidal fractures (B). The right image is a detailed zoom in of the left image. Sample MART_5.

i) Fracturas paralelas - Esta microtextura corresponde a conjuntos de lineamentos ou estruturas lineares paralelas entre si e também produzidas por acções mecânicas.

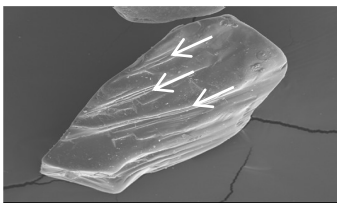


Figura 13. Grão com 3 fracturas paralelas (setas a branco) e paralelas entre si. Amostra BDR_SS3.

Figure 13. Grain with 3 parallel fractures (white arrows). Sample BDR_SS3.

j) Degraus – Esta microtextura corresponde a grupos de patamares separados por faces verticais, semelhantes aos degraus de uma escada. As arestas dos degraus podem ser retilíneas ou arqueadas. Esta marca é interpretada como resultante de impacto mecânico.

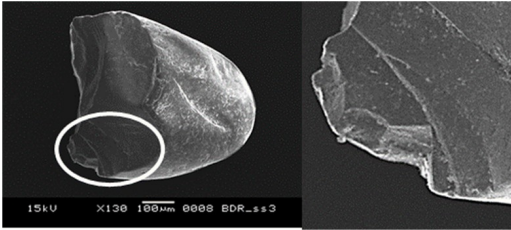


Figura 14. Grão com degraus (círculo a branco); à direita, ampliação da mesma imagem. Amostra BDR_SS3.

Figure 14. Grain with steps (white circle). Right image is a detailed zoom in of the left image. Sample BDR_SS3.

k) Extremidades angulosas – Esta microtextura, também de natureza mecânica, caracteriza-se pela formação e preservação de formas piramidadas, regra geral muito facetadas e ocupando preferencialmente as extremidades do grão.

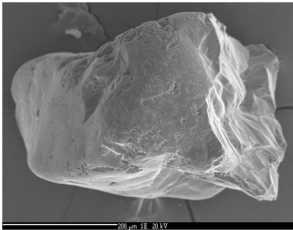


Figura 15. Grão com extremidades angulosas (face direita do grão). Amostra PB_Duna_F.

Figure 15. Grain with angular edges (right facade of the grain). Sample PB_Duna_F.

l) Marcas de arrancamento - Esta microtextura caracteriza-se pela ablação, arranque de uma fracção da matéria mineral do grão por um impacto mecânico violento, deixando uma cicatriz de um arrancamento (recente) na superfície do grão que se prolonga por uma placa protuberante, em consola, ocasionalmente dobrada ou revirada.

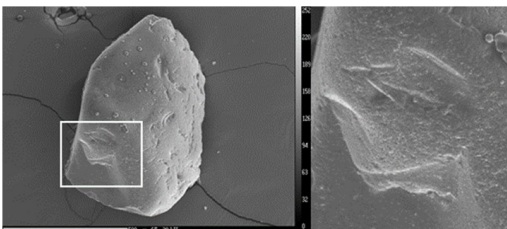


Figura 16. Grão com marca de arrancamento (quadrado branco); à direita, ampliação da mesma imagem. Amostra Mart_4.

Figure 16. Grain with upturned plate (white square). Right image is a detailed zoom in of the left image. Sample Mart_4.

m) Marcas em V - Esta microtextura corresponde a escavações em forma de V na superfície do grão com incisão e dimensões variáveis, simétricas ou assimétricas. Este tipo de microtextura é normalmente associada a choque entre grãos durante transporte de elevada energia, em meio tendencialmente (mas não exclusivamente) aquoso. O incremento do nível energético do transporte resulta em aumento da frequência de ocorrência e das dimensões destas marcas. Ultrapassado um limiar energético (ainda não suficientemente conhecido) a superfície do grão passa a exibir outras marcas, como os degraus, fracturas e superfícies recentes.

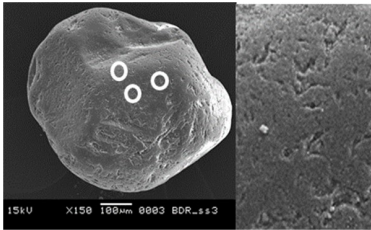


Figura 17. Grão com marcas em V (círculos a branco e ampliação na imagem à direita). Amostra BDR_SS3.

Figure 17. Grain with v-marks - percussion marks (examples within the white circles and detailed zoom in the right image). Sample BDR_SS3.

n) Marcas em crescente - Esta microtextura corresponde a escavações em forma de crescente na superfície do grão. Ocorre frequentemente associada às marcas em V, com as quais partilha gênese e limites de existência. Este tipo de microtextura é normalmente associada a choque entre grãos.

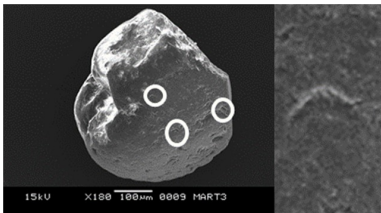


Figura 20. Grão com marcas em crescente (círculos a branco e ampliação na imagem à direita). Amostra BDR_SS3.

Figure 20. Grain with crescentic marks (examples within the white circles and detailed zoom in the right image). Sample BDR_SS3.

o) Marcas de abrasão – Microtextura que indica erosão da superfície, produzindo estrias, alinhamentos e outras lineações em consequência de fricção, arrancamento ou desgaste provocado por choque entre grãos.

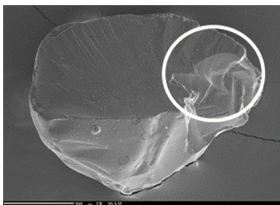


Figura 21. Grão com marcas de abrasão (círculo branco). Amostra PB_Duna_T.

Figure 21. Grain with abrasion mark (white circle). Sample PB_Duna_T.

p) Crateras – Microtextura identificável pela ocorrência de depressão (fechada ou aberta) na superfície do grão, causada por impacto mecânico.

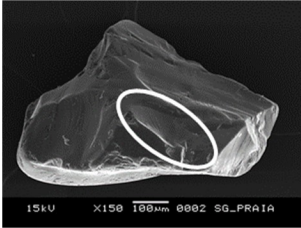


Figura 22. Grão com cratera (círculo branco). Amostra SG_Praia.
Figure 22. Grain with crater (white circle). Sample SG_Praia.

q) Cavidades lineares – Depressões lineares escavadas na superfície do grão, de origem mecânica (?), semelhantes às produzidas por um cinzel. Em tilitos, são interpretadas como estrias resultantes de arraste da partícula contra um elemento duro e resistente.

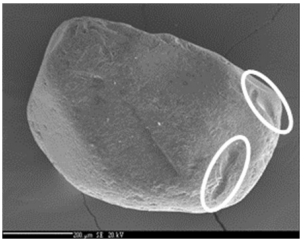


Figura 23. Grão com cavidades lineares (círculos brancos). Amostra PB_Berma.
Figure 23. Grain with linear grooves (white circles). Sample PB_Berma.

r) Cavidades profundas - Depressões profundas, bem circunscritas, tipicamente mais profundas que largas. A gênese não é consensual mas, para os autores, relaciona-se com corrosão e dissolução localizadas, provavelmente em regiões da rede cristalina mais permeáveis à hidrólise.



Figura 24 . Grão com cavidade profunda (círculo branco). Amostra SG_Duna.
Figure 24 . Grain with deep grooves (white circle). Sample SG_Duna.

s) **Cavidades circulares** - Depressões com contorno circular e pouco escavadas na superfície do grão, tidas como de origem química. Em contraste com as crateras, a superfície das cavidades circulares apresenta marcas de dissolução ou partículas aderentes. Na nossa opinião, podem também instalar-se ou retomar uma marca anterior, de feição mecânica.

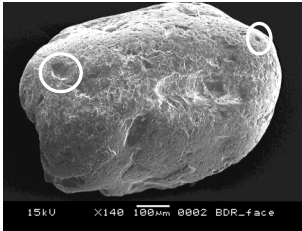


Figura 25. Grão com cavidades circulares (círculos brancos). Amostra BDR_Face.

Figure 25. Grain with circular grooves (white circles). Sample BDR_Face.

6. Conclusão

Neste capítulo descrevem-se de forma sintética os princípios e procedimentos aplicados na análise microtextural de grãos de areia quartzítica, recorrendo à análise de imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento.

Apresenta-se uma descrição dos procedimentos adoptados pelos autores, desde o processamento laboratorial das amostras às metodologias de análise e de interpretação das imagens obtidas ao microscópio electrónico; estes procedimentos permitem uma abordagem objectiva, semi-quantitativa, aos resultados de análise microtextural, que possibilita a sua combinação com outros parâmetros sedimentológicos, também quantificáveis, melhorando a compreensão e interpretação do, intrinsecamente complexo, sistema sedimentar. O capítulo inclui um conjunto de ilustrações comentadas, sob a forma de um pequeno atlas, separando marcas e atributos microtexturais, com o objetivo de tornar as descrições mais intuitivas e facilitar a tarefa de identificação de microtexturas em imagens de grãos de quartzo.

Das 18 microtexturas descritas e ilustradas, cinco tipos fundamentais (rolamento, superfícies recentes, marcas de percussão, dissolução e partículas aderentes) são suficientes, regra geral, para caracterizar e discriminar os diferentes ambientes sedimentares estudados. Propõe-se 12 como valor mínimo (30 como recomendado) para o número de grãos de quartzo da mesma classe dimensional que necessariamente devem ser analisados numa amostra de areia, para possibilitar a sua caracterização microtextural, utilizando para tal o valor da mediana por atributo/marca que alimenta o tratamento estatístico posterior.

Em síntese, este capítulo descreve as metodologias e procedimentos que demonstram a mais-valia da aplicação da análise microtextural em estudos sedimentológicos, nomeadamente de proveniência, desde que enquadrados no contexto geológico, geomorfológico e oceanográfico local a regional.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Professor William Mahaney (York University and Quaternary Surveys, Canadá) a inestimável colaboração e ensinamentos sobre a aplicação da análise microtextural em trabalhos de geologia costeira. A colaboração de um número alargado de colegas (em trabalho de campo, de laboratório e na concretização de experiências) foi fundamental para a recolha e interpretação dos dados sumariamente apresentados neste capítulo. Os autores gostariam, em particular, de exprimir uma palavra de muito apreço a Ana Nobre Silva, Tiago Silva, Vera Lopes, Alexandra Oliveira, Telmo Nunes, Sue Dawson, Yong-Sung Park, Raphael Paris, Sebastião Teixeira, Alastair Dawson e Lenka Lisa.

Este trabalho beneficiou de apoio financeiro da FCT através da concessão de bolsas de estudos pós graduados (SFRH/BPD/84165/2012; SFRH/BD/35900/2007) e de projectos de I&D (GETS - PTDC/CTE-GEX/65948/2006). Os projectos NEAREST (EU-037110-GOCE-2006) (UE) e NERC-UK “Will climate change in the Arctic increase the landslide-tsunami risk to the UK?” apoiaram também parte dos trabalhos aqui apresentados.

Uma última palavra de apreço para o editor, o colega Pedro Dinis, pelo convite endereçado para colaborar na construção deste livro.

Referências

- Allaby A., Allaby M. 1990. Dictionary of Earth Sciences, Oxford University Press.
- Biederman E.W. 1962. Distinction of shoreline environments in New Jersey. *Journal of Sedimentary Research* 32 (2): 181-200.
- Carvalho G.S. 1966. Índices de forma de grãos de areia e a morfoscopia das areias das praias do litoral de Angola. *Garcia da Orta* 14: 229-268.
- Costa P.J.M. 2012. Sedimentological signatures of extreme marine inundations. PhD thesis, Lisboa.
- Costa P.J.M., Andrade C., Mahaney W.C., Marques da Silva F., Freire P., Freitas M.C., Janardo C., Oliveira M.A., Silva T., Lopes V. 2013. Aeolian microtextures in silica spheres induced in a wind tunnel experiment: comparison with aeolian quartz. *Geomorphology* 180–181: 120-129.
- Costa P.J.M., Andrade C., Dawson A.G., Mahaney W.C., Paris R., Freitas M.C., Taborda R. 2012a. Microtextural characteristics of quartz grains transported and deposited by tsunamis and storms. *Sedimentary Geology* 275–276: 55-69.
- Costa P.J.M., Andrade C., Freitas M.C., Oliveira M.A., Lopes V., Dawson A.G., Moreno J., Fatela F., Jouanneau J.M. 2012b. A tsunami record in the sedimentary archive of the central Algarve coast, Portugal: characterizing sediment, reconstructing sources and inundation paths. *The Holocene* 22 (8): 899-914.
- Goldstein J., Newbury D., Echlin P., Joy D., Fiori C., Lifshin E. 1981. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenum Press.
- Krinsley D.H., Doornkamp J.C. 1973. Atlas of quartz sand surface textures. Cambridge University Press, Cambridge.
- Krinsley D., Takahashi T. 1962. The surface textures of sand grains: an application of electron microscopy. *Science* 135: 923-925.
- Krinsley D.H., Pye K., Boggs Jr.S., Tovey N.K. 1998. Backscattered scanning electron microscopy and image analysis of sediments and sedimentary rocks. Cambridge University Press, Cambridge.
- Kruskal W.H., Wallis W.A. 1952. Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association* 47 (260): 583-621.
- Kuenen P.H. 1959. Transport and sources of marine sediments. *Geol. en. Mijub.* 21: 191-196.

- Mahaney W.C. 2002. Atlas of sand grain surface textures and applications. Oxford University Press, Oxford.
- Mahaney W.C., Stewart A., Kalm V. 2001. Quantification of SEM microtextures useful in environment discrimination. *Boreas* 30: 165-171.
- Porter J. 1962. Electron microscopy of sand surface textures. *Journal of Sedimentary Petrology* 32: 124-135.
- Powers M.C. 1953. A new roundness scale for sedimentary particles. *Journal of Sedimentary Petrology*, 23 (2): 117-119.
- Slayter E., Slayter H. 1992. *Light and Electron Microscopy*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Watt I.M. 1985. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Vos K., Vandenberghe N., Elsen J. 2014. Surface textural analysis of quartz grains by scanning electron microscopy (SEM): From sample preparation to environmental interpretation. *Earth-Science Reviews* 128: 93–104.
- Williams A.T., Wiltshire R. J., Thomas M.C. 1998. Sand grain analysis-image processing, textural algorithms and neural nets. *Computers & Geosciences* 24: 111-118.

Assinaturas microtexturais de processos, ambientes e fontes sedimentares. O depósito de tsunami de 1755 na Boca do Rio - um caso de estudo

Pedro J. M. Costa¹, César Andrade² e Maria da Conceição Freitas³

Resumo: Neste trabalho apresenta-se o caso de estudo da Boca do Rio, onde um tsunami mobilizou e transportou areias quártzicas, médias a finas, redepositando-as em ambiente estuarino. Neste caso, a técnica de análise microtextural foi aplicada, com sucesso, para diferenciar ambientes, identificar sedimentos-fonte do depósito de tsunami e caracterizar assinaturas microtexturais típicas deste evento de alta energia.

No caso da Boca do Rio, o estudo microtextural identificou como fontes sedimentares preferenciais do depósito de tsunami as areias de praia, duna e fundos submarinos proximais. Demonstrou-se também que o transporte por eventos de inundação costeira de alta energia, apesar de breve e de envolver reduzidas distâncias, permite a impressão de microtexturas; sugere-se que a concentração de sólidos na lâmina de água possa modular a tipologia microtextural.

Este trabalho confirma o potencial da utilização da análise microtextural como técnica de análise sedimentológica, nomeadamente em estudos de proveniência, aplicada a ambientes costeiros desde que enquadrados no contexto geomorfológico e sedimentar local a regional.

A aplicação de análise microtextural em estudos sedimentares tem sido especialmente orientada no sentido de determinar a origem dos grãos de quartzo e identificar os processos activos até à sua deposição ou pós-deposicionais, com incidência especial nos episódios de imobilização (pedogénese), transporte em contextos recentes, fluviais e glaciais.

Palavras-chave: Microtexturas, Proveniência, Sedimentologia, Ambientes costeiros, Tsunamis, Exoscopia

Abstract: In this work, Boca do Rio study case is presented. In this area a tsunami mobilized and transported medium to fine quartz sand, redepositing them in an estuarine environment. In this specific study case, the microtextural analysis was applied with success in the differentiation of sedimentary environments, in the identification of source material and in the characterization of tsunamigenic microtextural signatures.

In Boca do Rio, the microtextural study identified beach, dune and inshore as the most likely sediment sources of the tsunami deposit. It was demonstrate that high energy ma-

¹Centro de Geologia da Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal. E-mail: ppcosta@fc.ul.pt

²Centro de Geologia da Universidade de Lisboa e Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal. E-mail: candrade@fc.ul.pt

³Centro de Geologia da Universidade de Lisboa e Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C6, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal. E-mail: cfreitas@fc.ul.pt

rine inundations, despite the short distances travelled and brief duration, are capable of carving microtextures in grains surfaces; which led to the suggestion that sediment concentration plays a decisive role in the type of microtexture imprinted in the grain.

Keywords: Microtextures, Provenance, Sedimentology, Coastal environments, Tsunamis, Exoscopy

1. Introdução

Desde a década de 1960 que um número considerável de trabalhos foi publicado sobre assinaturas microtexturais em grãos de areia quártzica (Tabela 1). Alguns autores elencam as microtexturas detectadas e os ambientes sedimentares que se lhes associam, através de uma organização em atlas (Gillott 1974, Krinsley e Doornkamp 1973, Le Ribault 1977, Mahaney 2002). Os atlas que têm sido mais usados (e citados na bibliografia) são os de Krinsley e Doornkamp (1973) e Mahaney (2002).

Tabela 1. Publicações centradas na análise microtextural de sedimentos.
Table 1. Published research focusing microtextural analysis of sediments.

| | Referências |
|--|--|
| Atlas (vários ambientes e processos) | Krinsley e Doornkamp 1973, Gillott 1974, Le Ribault 1977, Mahaney, 2002 |
| Sedimentos eólicos | Bonatti e Arrhenius 1965, Nieter e Krinsley 1976, Pye 1983, Thomas 1987, Newsome e Ladd 1999, Abu-Zeid <i>et al.</i> 2001, Costa <i>et al.</i> 2013 |
| Sedimentos costeiros | Bettencourt <i>et al.</i> 1989, Pyokari 1997, Abd-Alla 1991, Sagga 1992, Costa <i>et al.</i> 2012a,b |
| Sedimentos fluviais | Frihy e Stanley 1987, Moral-Cardona <i>et al.</i> 1996, Helland <i>et al.</i> 1997, Kasper-Zubillaga e Dickinson, 2001, Mahaney <i>et al.</i> 2001 |
| Sedimentos glaciais | Dowdeswell <i>et al.</i> 1985, Gomez <i>et al.</i> 1988, Mahaney <i>et al.</i> 1988, Damiani <i>et al.</i> 2006 |
| Sedimentos marinhos | Strass 1978, Haines e Mazzullo, 1988, Mazullo e Peterson 1989 Helland e Holmes 1997, Mazzullo <i>et al.</i> 1988, Strand <i>et al.</i> 2003 |
| Solos | Asumadu <i>et al.</i> 1987, Huang <i>et al.</i> 1990 |
| Estudos estratigráficos | Bhatt 1976, Bull e Culver 1979, Georgiev e Stoffers 1980, Borak e Friedman 1981, Kanaori 1985, Ahmed e Soliman 1988, Mahaney 1988, Stokes <i>et al.</i> 1989, Khalaf 1990, Goltrant <i>et al.</i> 1991, Chen <i>et al.</i> 1997, Moral Cardona <i>et al.</i> 1997, Donaldson e de Kemp 1998, Damiani <i>et al.</i> 2006, Kenig 2006, Bernet <i>et al.</i> 2007 |
| Depósitos associados a inundações marinhas abruptas | Bruzzi e Prone 2000, Dahanayake e Kulasena 2008, Costa <i>et al.</i> 2009, Costa <i>et al.</i> 2012a, 2012b |
| Outros | Patro e Sahu 1977, Williams e Thomas 1989, Williams <i>et al.</i> 1998, Bull e Morgan 2006, Pye, 2007, Morgan <i>et al.</i> 2008 |

Outros trabalhos trataram ambientes sedimentares específicos e as associações de microtexturas exibidas pelas partículas transportadas, retomadas ou depositadas. Sem pretensão de exaustividade, indicam-se nos parágrafos seguintes alguns desses trabalhos, organizados por ambientes sedimentares ou processos genéticos.

Abu-Zeid *et al.* (2001) detectaram, em amostras de areias dunares e de sedimentos interdunares da Arábia Saudita, que os grãos de quartzo exibem microtexturas diversas (p. ex. marcas de arrancamento, fracturas), induzidas por processos mecânicos e químicos. Costa *et al.* (2013), realizaram uma experiência em túnel de vento com o objectivo de determinar microtexturas resultantes da colisão entre partículas mobilizadas por transporte eólico e de investigar relações entre a velocidade do vento e a frequência de ocorrência dessas marcas. Para tal, utilizaram microesferas de vidro como análogas de quartzo e os resultados indicaram o desenvolvimento de superfícies recentes, fracturas e marcas de abrasão como microtexturas características,

embora ocupando fracções diferentes da superfície das partículas. Estes resultados são idênticos aos obtidos em areias de dunas contemporâneas, activas, que, regra geral, tendem a apresentar também rolamento mais elevado e forte dissolução superficial, nalguns casos com presença de partículas aderentes.

Bettencourt *et al.* (1989) estudaram os sedimentos detríticos costeiros da região da Ria Formosa (Algarve) e concluíram sobre a existência de duas fontes sedimentares principais que alimentam as ilhas daquele sistema de barreira, discriminando grãos de origem fluvial, grãos resultantes da erosão de arribas e outros com origem na plataforma interna; esta distinção fundamenta-se, essencialmente, na caracterização e quantificação de microtexturas de dissolução e também nas diferenças de rolamento exibidas por (sub)populações de grãos. Pyokari (1997) usou imagens obtidas ao Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV) de grãos de quartzo provenientes de zonas costeiras da ilha de Rodes (Grécia), para caracterizar a textura e composição dos sedimentos e estudar os processos de transporte de partículas na praia, bem como a capacidade de rolamento associada a este ambiente. Os resultados permitiram ainda identificar populações de grãos distintas relativamente aos atributos microtexturais, mas foram inconclusivos na identificação objectiva de materiais-fonte.

Mahaney *et al.* (2001) caracterizaram e quantificaram microtexturas em grãos de areias fluviais, glacio-fluviais e glaciais colhidas em ambientes activos na Estónia e Letónia e usaram métodos estatísticos para agrupar amostras, com resultados relevantes do ponto de vista da associação aos ambientes modeladores das partículas. Em estudo envolvendo grãos de quartzo considerados de origem glaciár e eólica, na Antártida, Damiani *et al.* (2006) observaram, em fácies laminadas, um elevado número de grãos com microtexturas indicativas de transporte sub-aquático (p. ex. fracturas e extremidades angulosas), sugerindo ainda que algumas dessas características indicam transporte por carga de fundo ou mesmo processos turbidícticos. Helland *et al.* (1997), analisaram aspectos microtexturais de grãos de quartzo dispersos em blocos argilosos quaternários, em Huangshan (China), os quais, anteriormente, eram tidos como de origem glaciár estabelecendo uma origem aluvial/coluvial devido à elevada expressão de microtexturas de dissolução. Em estudo envolvendo sondagens do programa ODP (Ocean Drilling Program site 1166, Antártida), Strand *et al.* (2003) analisaram as assinaturas microtexturais de glaciação oligocénica em grãos de quartzo. Kenig (2006) observou microtexturas de grãos de quartzo de depósitos de loess glaciár da Europa central, tendo proposto uma reconstrução ambiental e tipologias de transporte fundamentadas nestes critérios.

Moral-Cardona *et al.* (1997) analisaram a superfície de grãos de quartzo de arenitos miocénicos a holocénicos da região de Arcos (SW Espanha) interpretando, a partir do estudo exoscópico e das justaposições observadas nas microtexturas, as fases de evolução sedimentar. Os autores identificaram ainda as fontes do depósito arenítico, a partir de critérios de análise microtextural.

Dahanayake e Kulasena (2008) investigaram critérios sedimentológicos que permitissem distinguir depósitos de tsunami e de tempestade na zona austral do Sri Lanka. Entre as técnicas exploradas, conta-se a análise de microtexturas ao MEV; no entanto, esta metodologia apenas permitiu concluir que os grãos de depósitos de tsunami eram mais arredondados que os depositados por tempestade. Um trabalho anterior que aborda a mesma temática, foi realizado por Bruzzi e Prone (2000), no qual se comparam assinaturas microtexturais de grãos de quartzo depositados pelo tsunami de 1755 na depressão da Boca do Rio, Portugal, e de

grãos também de quartzo mas associados a uma tempestade de Novembro de 1997, no delta do Reno (França). De acordo com este estudo, existem muitas semelhanças entre as microtexturas de ambas as populações, dificultando por isso a diferenciação do agente de transporte. Outro aspecto que merece relevo é a identificação de microtexturas mecânicas peculiares, detectadas em ambos os casos, mas principalmente no depósito tsunamigénico: marcas de arrancamento, de microfracturação e de choque, todas com dimensões consideráveis. Ao estudar depósitos associados ao tsunami de 2004 na Indonésia, Paris (com. pessoal, 20 Abril 2008) fez observações não sistemáticas em imagens MEV de grãos de quartzo depositados por aquela inundação; porém, as características microtexturais observadas não permitiram uma associação evidente com o tsunami, ou seja, não foi possível a identificação de uma assinatura microtextural peculiar, exclusiva deste evento tsunamigénico. No entanto, este resultado ficou condicionado pelo reduzido número de amostras observadas e pela ausência de comparação com grãos provenientes de ambientes sedimentares costeiros locais.

Costa *et al.* (2012a) estudaram grãos de quartzo recolhidos em ambientes costeiros activos e em depósitos de tsunami e tempestade na sequência de eventos de alta energia que afectaram a zona costeira portuguesa, escocesa e indonésia, com o objectivo de investigar relações de proveniência entre os diferentes ambientes-fonte e os depósitos de inundação. Os resultados indicaram que os depósitos de tsunami tendem a apresentar um número mais elevado de superfícies recentes e de marcas de percussão quando comparados com as potenciais fontes sedimentares. Estes autores desenvolveram um modelo conceptual que procura relacionar as características microtexturais dos depósitos de tsunami e tempestade com as dos sedimentos-fonte, realçando a importância do tipo de transporte sólido e da concentração de grãos na coluna de água na determinação das assinaturas microtexturais encontradas nos depósitos de inundação abrupta (Figura 1).

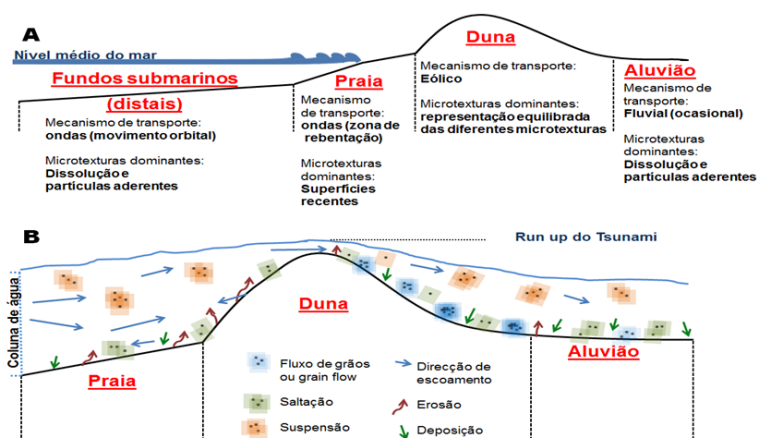


Figura 1. Modelo conceptual que relaciona modos de transporte, assinaturas microtexturais e ambientes sedimentares (adaptado de Costa *et al.* 2012a).

Figure 1. Conceptual model correlating the different transport modes, microtextural signatures and sedimentary environments (adapted from Costa *et al.* 2012a).

Mais recentemente, o artigo de revisão de Vos *et al.* (2014) resumiu procedimentos laboratoriais e abordagens analíticas e interpretativas às associações microtexturais em grãos de quartzo. À semelhança de Mahaney (2002) e Costa (2012a), Vos *et al.* (2014) avançou uma interpretação sumária sobre as associações microtexturais e diferentes ambientes sedimentares (Figura 2).

| | | Mechanical | | | | | | | | | | | | | | Chemical | | | | | | Mechanical and chemical | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|----------------------------|-----------------|--------------------------------|---|---------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------|------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|----------------|-------------------|-----------------|---------------------------|------------------|------------------------|--|---|---|
| | | 1. Angular outline | 2. Subangular outline | 3. Rounded outline | 4. Small conchoidal fractures (<10µm) | 5. Medium conchoidal fractures (<100µm) | 6. Large conchoidal fracture (>100µm) | 7. Arcuate steps | 8. Straight steps | 9. Meandering ridges | 10. Flat cleavage surfaces | 11. Graded arcs | 12. V-shaped percussion cracks | 13. Straight/curved grooves and scratches | 14. Upturned plates | 15. Crescentic percussion marks | 16. Ribbous/edges | 17. Abrasion fatigue | 18. Parallel striations | 19. Anfractured grinding features | 20. Oriented etch pits | 21. Solution pits | 22. Solution crossites | 23. Scaling | 24. Silica pleochroism | 25. Silica flowers | 26. Silica pellicle | 27. Crystalline overgrowth | 28. Low relief | 29. Medium relief | 30. High relief | 31. Elongated depressions | 32. Chattermarks | 33. Adhering particles | 34. Acute/rectangular/polygonal cracks | | |
| Subaqueous | Fluvial | Low energy | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ● | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | |
| | Fluvial | High energy | ● | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ● | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | |
| | Marine | Intertidal | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ● | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| | | Subtidal | ● | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| Eolian | Tsunami | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| | Littoral dune | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| | Desert dune | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| | Glacial | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| | Diagenetic/Alteration | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |

Figura 2. Proposta de interpretação de ambientes sedimentares com base nas microtexturas de grãos de quartzo (retirada de Vos *et al.* 2014 – compilação efectuada com base nos trabalhos de Krinsley e Donahue 1968, Krinsley e Doornkamp 1973, Margolis e Krinsley 1974, Le Ribault 1977, Higgs 1979, Mahaney 2002, Mahaney *et al.* 2010 e Costa *et al.* 2013).

Figure 2. Sedimentary environments interpretation based on quartz grains microtextures (retrieved from Vos *et al.* 2014 – compilation based on Krinsley and Donahue 1968, Krinsley and Doornkamp 1973, Margolis and Krinsley 1974, Le Ribault 1977, Higgs 1979, Mahaney 2002, Mahaney *et al.* 2010 and Costa *et al.* 2013).

Bull e Morgan (2006), no campo da ciência forense, consideraram que a análise microtextural, apesar de desenvolvida principalmente como mecanismo de exclusão para objectivos forenses, permite em certas circunstâncias ordenar probabilisticamente o ambiente de proveniência dos grãos.

Finalmente, Williams *et al.* (1998) desenvolveram algoritmos capazes de utilizar características microtexturais da superfície dos grãos de quartzo para separar automaticamente diferentes populações de grãos e sugeriram também o uso de redes neuronais como método de classificação automática.

Resumindo, os trabalhos acima descritos mostram que a análise microtextural tem sido aplicada nos mais variados ambientes sedimentares, em diversos horizontes cronológicos e com objectivos científicos diferenciados, embora maioritariamente associados a estudos de proveniência e com graus de sucesso também variáveis.

2. Boca do Rio – um caso de estudo

2.1. Enquadramento

Para ilustrar a aplicação da análise microtextural a estudos de proveniência, dispersão e processos sedimentares, apresenta-se seguidamente o caso de estudo da Boca do Rio, uma depressão costeira localizada no estuário da Ribeira de Budens, próximo da Praia da Salema (concelho de Vila do Bispo – Algarve) (Figura 3).

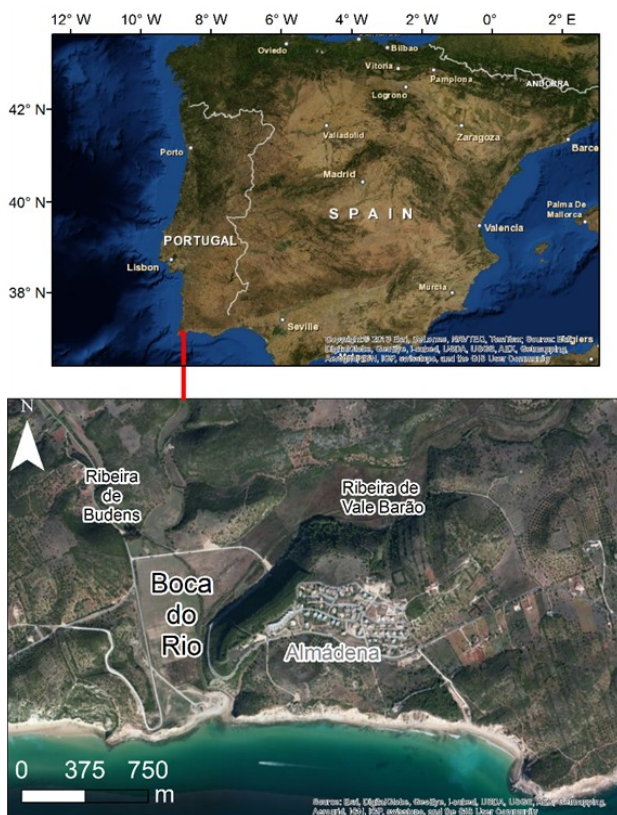


Figura 3. Enquadramento regional da área de estudo - Boca do Rio.

Figure 3. Regional location of Boca do Rio.

O enchimento sedimentar da depressão da Boca do Rio foi investigada por diversos autores (p. ex. Dawson *et al.* 1995, Hindson *et al.* 1996, Hindson e Andrade 1999, Oliveira *et al.* 2009, Cunha *et al.* 2010), que descreveram e associaram uma unidade arenosa (enquadrada superior e inferiormente por lodos estuarinos, cujo topo corresponde aos depósitos actuais da planície aluvial) à inundação ocorrida na sequência do tsunami de 1 de Novembro de 1755. A coluna litoestratigráfica da secção mais superficial da sequência sedi-

mentar encontra-se sumariada na Figura 4. A unidade que se encontra a topo (Unidade A) consiste em silte argiloso, de cor castanha avermelhada, com fácies estuarina-fluvial, e tem espessura praticamente constante de 0,80-1 m. Assenta sobre sedimentos detríticos maioritariamente grosseiros, de proveniência marinha, relacionados com o tsunami de 1755 (Unidade B) que, por sua vez, repousam sobre unidade de fácies estuarina/lagunar (Unidade C) essencialmente lodosa (silto-argilosa), castanha, contendo macro-restos de plantas e carvão e alguma matéria orgânica, com espessura variável entre 0,5 e 1 m. O conjunto formado pelos lodos estuarino-fluviais e sedimentos de tsunami intercalados assenta sobre um conjunto detrítico espesso (da ordem de 20 – 25 m, não representado na Figura 4), de cor cinzenta, que preenche a maior parte do espaço de acomodação oferecido pelo paleo-vale da Ribeira de Budens. Este conjunto é essencialmente arenoso e de fácies marinha, passando a cascalheiras grosseiras na base, junto ao contacto com o substrato carbonatado mesozoico.

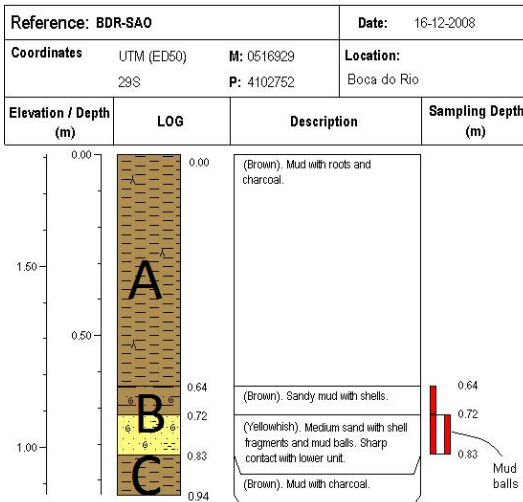


Figura 4. Log litoestratigráfico do metro de topo dos sedimentos da planície aluvial da Boca do Rio.

Figure 4. Schematic lithostratigraphic log of the Boca do Rio alluvial plain topmost meter.

O depósito tsunamigénico (Figura 5) encontra-se até uma distância de ca. 1500 m da linha de costa actual e a sua espessura diminui para terra – desde cerca de 0,50 m na zona mais próxima da costa, até pouco mais de 1 cm, a norte, ainda na planície aluvial da Boca do Rio ou invadindo a secção terminal das ribeiras afluentes, onde perde continuidade lateral. O depósito apresenta uma variação lateral da litofácies e é heterogéneo do ponto de vista textural ao longo da coluna sedimentar, apesar de corresponder a um evento deposicional de curta duração. Na região sul da planície aluvial, a unidade tsunamigénica apresenta a máxima diversidade e foi dividida por Hindson e Andrade (1999) em cinco sub-unidades diferentes, no que respeita à textura e conteúdo paleoecológico, variando entre areia siltosa fina azóica a areia grosseira bioclástica, marinha, depositadas sobre uma sub-unidade basal, “caótica”, muito grosseira, que inclui conchas espessas e fragmentos de conchas de grande dimensão, seixos e até blocos calcários, alguns com perfurações de espongiários e bivalves endolíticos

bem conservados. No entanto, na generalidade da depressão a unidade tsunamigénica apresenta uma organização progressivamente mais simples com o aumento da distância ao mar. Tipicamente, consiste em areia média, bioclástica, contendo seixos de quartzo e intraclastos de vasa, ambos preferencialmente oblatos e alinhados paralelamente ao contacto basal. O sedimento apresenta-se massivo, sem que seja possível distinguir estruturas sedimentares ou sub-unidades diferenciadas por critérios composicionais ou texturais e separadas por superfícies conspícuas. Em algumas sondagens e trincheiras observou-se granotriagem vertical positiva, mas noutras não há contraste granulométrico entre tecto e muro da camada tsunamigénica. O contacto basal desta unidade é claramente erosivo e sobe em cota para terra (de 1,0 a 1,6 m acima do nível médio do mar), enquanto o contacto a topo com os lodos da Unidade A varia entre abrupto e gradual (como no caso ilustrado na Figura 5), sendo por vezes difícil distinguir com rigor a superfície de separação entre as duas unidades.

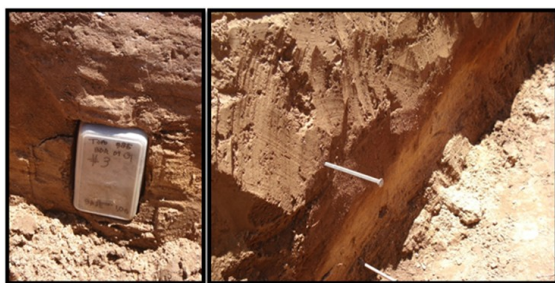


Figura 5. Fotografias obtidas numa trincheira escavada na planície aluvial. A unidade arenosa amarela é a unidade sedimentar associada ao tsunami de 1 de Novembro de 1755 (Unidade B na Figura 4). A caixa de plástico tem 0,30 m de comprimento.

Figure 5. Photographs of sampling in one trench within the alluvial plain of Boca do Rio. The yellowish sand is the unit associated with the AD 1755 tsunami (Unit B in Figure 4). The plastic box is 0,30 m long.

A interpretação de relatos históricos indica a destruição de uma duna com cerca de 8-10 m de cota apical pelas ondas do tsunami de 1755 (veja-se a este respeito Oliveira *et al.* 2009) modificando irreversivelmente a morfologia local. A remoção deste corpo eólico, de que restam raras bolsadas de areia preenchendo cavidades cársticas do esporão rochoso que protege a boca da depressão a poente, descobriu e expôs à erosão ruínas romanas que permanecem visíveis. Daqui se depreende que as areias eólicas possam ter constituído fonte sedimentar do depósito de tsunami, mas as evidências micropaleontológicas sugerem também intervenção de sedimentos arenosos costeiros, residentes em praia, semelhante à actual, ou nos fundos submarinos. O problema da compatibilidade textural entre sedimentos de tsunami e de duna, bem como a avaliação da correspondência entre o volume de areias retido na duna do séc. XVIII e o volume de areia tsunamigénica conservado no depósito da Boca do Rio foram discutidos em Oliveira *et al.* (2009). O segmento costeiro do Algarve ocidental vizinho da Boca do Rio caracteriza-se por geomorfologia típica de litoral rochoso, com escassez de areia, e fundos marinhos também rochosos. As (raras) acumulações de areia em praias, sempre encaixadas, ou nos fundos submarinos próximos, correspondem a mantos descontínuos, de reduzida espessura, móveis, capeando rocha *in situ* ou corpos de cascalho. Este contexto oferece um enquadramento excelente para testar a aplicabilidade de análise microtextural na diferenciação de ambientes de sedimentação e determinação das principais fontes sedimentares que alimentaram o depósito tsunamigénico.

2.2. Métodos

Para os efeitos do presente estudo, foram recolhidas amostras arenosas do depósito tsunamigénico e de análogos actuais (possíveis fontes sedimentares – praia, duna, aluvião, fundos submarinos – Figura 6). Estudaram-se três amostras dos sedimentos tsunamigénicos (T_SAO, T_SAM e T_SS3 colhidas ao longo de um perfil transversal à costa, Figura 6), seis amostras de sedimento do fundo submarino (N_5m, N_7.5m, N_10m, N_12.5m, N_15m e N_20m) (colhidas e cedidas pela ARH do Algarve I.P.), três amostras de areia de duna (D_P6, D_P8 e Duna_T), uma amostra de areia de praia (Praia) e duas amostras de sedimento aluvial (Alv_D e Alv_L). Os sedimentos dos fundos submarinos foram colhidos ao longo de um perfil com profundidades entre 20 m e 5 m abaixo do nível médio do mar (Figura 6A), isto é, para fora e para terra da profundidade de fecho da zona costeira, que orça aproximadamente 8 m abaixo do nível do mar. Duas das amostras de duna (D_P6 e D_P8) consistem em material eólico preservado em depressões cársicas do substrato, na região das ruínas romanas, e outra, pedogenizada, interpretada como resto de uma antiga duna trepadora (Duna_T) foi recolhida junto à crista da arriba viva na região oeste da barreira calcária.

A análise microtextural foi efectuada de acordo com o Capítulo 10 deste volume e os resultados encontram-se sumariados na Figura 7 e na Tabela 2 e ilustrados na Figura 8 .

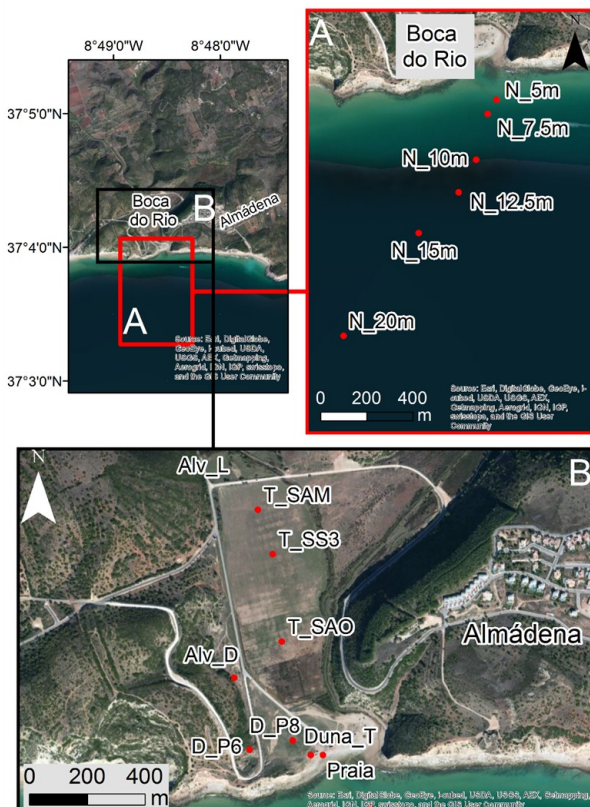


Figura 6. Enquadramento regional da amostragem. A – Amostras recolhidas nos fundos submarinos. B – Amostras recolhidas na planície aluvial, praia e duna.

Figure 6. Sampling locations within Boca do Rio area. A – Samples collected offshore Boca do Rio. B - Samples collected within the alluvial plain, beach and dune.

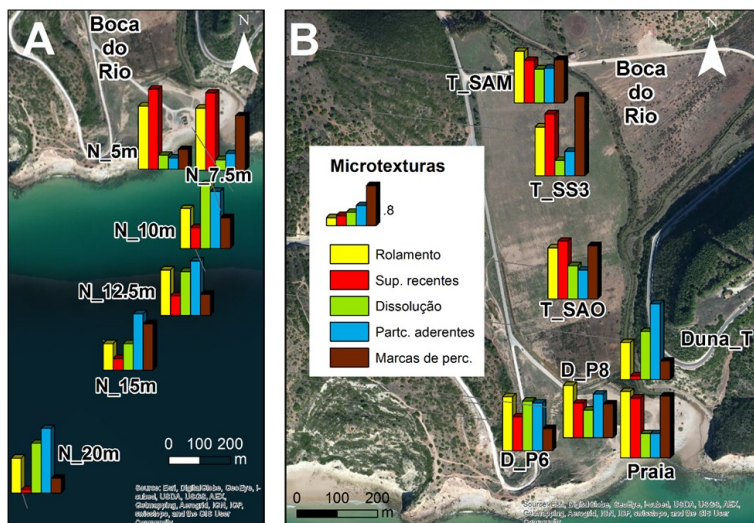


Figura 7. Resultados microtexturais e sua distribuição espacial na Boca do Rio. A- Amostras de fundos submarinos. B- Amostras de praia, duna e tsunami.

Figure 7. Microtextural results and their spatial distribution in Boca do Rio. A- Offshore samples. B- Beach, dune and tsunami samples.

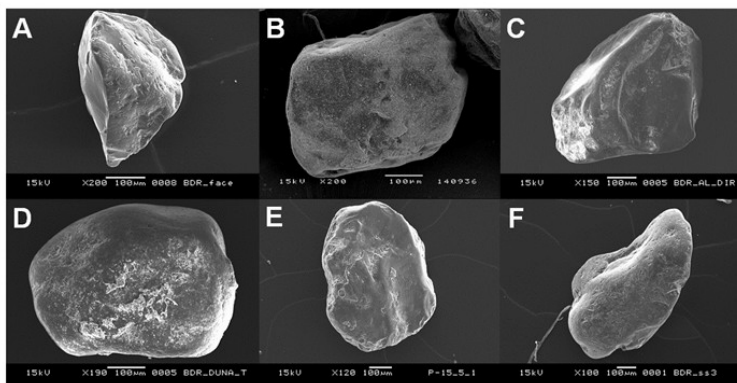


Figura 8. Exemplos de grãos de quartzo típicos dos ambientes sedimentares analisados na Boca do Rio. A - face de praia. B - areias de base (unidades arenosas subjacentes ao depósito lodoso referido como Unidade C). C - depósito aluvionar. D - duna. E - fundos submarinos distais. F - depósito tsunamigênico.

Figure 8. Examples of quartz grains characterizing sedimentary environments of Boca do Rio. A - beach face. B - basal sand unit underlying muds of Unit C. C - alluvial deposit. D - dune. E - offshore. F - tsunamigenic deposit.

Tabela 2 . Resultados microtexturais das amostras recolhidas na Boca do Rio
Table 2 . *Microtextural results of samples from Boca do Rio*

| Amostra | Profundidade abaixo da superfície (m) | Ambiente sedimentar/ processo | Número de grãos | Rolamento | Superfícies recentes | Dissolução | Partículas aderentes | Marcas de Percussão |
|---------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|----------------------|------------|----------------------|---------------------|
| T_SAM | 1,04-1,17 | Tsunami | 25 | 2,32 | 1,92 | 1,52 | 1,56 | 1,96 |
| T_S53 | 1,00-1,20 | Tsunami | 10 | 2,20 | 2,80 | 0,70 | 1,10 | 3,60 |
| T_SAO | 0,87-0,98 | Tsunami | 20 | 2,30 | 2,60 | 1,50 | 1,30 | 2,40 |
| Praia | 0 | Praia | 10 | 3,00 | 2,70 | 1,10 | 1,10 | 2,80 |
| Duna_T | 0 | Duna | 12 | 1,67 | 0,17 | 2,17 | 3,42 | 0,83 |
| D_P6 | 0 | Duna | 21 | 2,43 | 1,52 | 2,24 | 2,14 | 1,00 |
| D_P8 | 0 | Duna | 25 | 2,36 | 1,56 | 1,24 | 1,96 | 1,52 |
| N_5m | 0 | Fundo proximal | 13 | 3,46 | 4,39 | 0,77 | 0,62 | 1,08 |
| N_7_5m | 0 | Fundo proximal | 12 | 3,42 | 4,25 | 0,58 | 0,92 | 3,00 |
| N_10m | 0 | Fundo distal | 20 | 2,20 | 1,15 | 3,55 | 3,15 | 1,70 |
| N_12_5m | 0 | Fundo distal | 12 | 2,50 | 1,08 | 2,42 | 3,00 | 1,17 |
| N_15m | 0 | Fundo distal | 11 | 1,45 | 0,64 | 1,45 | 3,09 | 2,55 |
| N_20m | 0 | Fundo distal | 11 | 1,91 | 0,18 | 2,73 | 3,55 | 0,82 |
| Alv_L | 0 | Alluvial | 9 | 2,44 | 0,22 | 3,56 | 4,22 | 0,33 |
| Alv_D | 0 | Alluvial | 10 | 2,40 | 0,30 | 3,50 | 3,90 | 0,40 |

2.3. Resultados e Discussão

Em termos de rolamento, todas as amostras apresentam valores entre 2,2 e 2,5, com excepção das amostras Praia (3,0) e fundos submarinos proximais (3,5 e 3,4; N_5m e N_7,5m, respectivamente), com valores mais elevados (rolamento menos acentuado), e dos valores inferiores (rolamento mais acentuado) em duas amostras de fundos submarinos distais (1,46 e 1,91, respectivamente) e na amostra de duna trepadora (1,67). No que diz respeito a superfícies recentes, estas apresentam os valores mais elevados nas amostras de fundos submarinos proximais (N_5m e N_7,5m, 4,39 e 4,25, respectivamente); a amostra Praia apresentou um resultado de 2,70, enquanto as tsunamigénicas exibem valores entre 1,9 e 2,8; as dunas apresentam valores no intervalo 1,5 a 1,6 (amostras D_P6 e D_P8) e todas as restantes amostras produziram valores inferiores a 1,15. Por sua vez, em termos de dissolução, observou-se que as amostras com valores inferiores a 1 provêm de fundos submarinos proximais (N_5m e N_7,5m) e uma única do sedimento tsunamigénico (T_SS3); de facto, outras amostras tsunamigénicas (T_SAM e T_SAO) apresentam valores de 1,50 e 1,52, respectivamente. Os valores mais elevados de dissolução (> 3,5) foram observados numa amostra de fundo submarino distal (N_10m) e em duas amostras de material aluvionar. As partículas aderentes discriminam as amostras em quatro grupos: as de duna, com valores *ca.* 2; as de tsunami e praia no intervalo 1,1 a 1,6; as aluvionares, Duna_T e fundos submarinos distais, com valores >3,0 e os fundos submarinos proximais com valores <1,0. Finalmente, em termos de marcas de percussão, os sedimentos aluvionares exibem os valores mais baixos, de 0,33 e 0,40; as amostras dunares apresentam valores intermédios entre 0,8 e 1,5, correspondendo o valor mais baixo à amostra Duna_T; as amostras tsunamigénicas apresentam valores de 2 a 3,6, com o valor mais elevado de toda a amostragem (T_SS3). A amostra de praia apresenta o valor de 2,80. Por sua vez, os fundos submarinos exibem valores entre 0,8 e 3.

Em síntese, os resultados anteriores, sugerem as seguintes considerações:

- As amostras de fundos submarinos (proximais e distais relativamente à profundidade de fecho) apresentam características distintas: os grãos de fundos proximais exibem valores muito elevados de rolamento e superfícies recentes e valores baixos de partículas aderentes e dissolução; por sua vez, os grãos de fundos submarinos distais apresentam valores diametralmente opostos destas microtexturas.
- A amostra de praia apresenta maior semelhança em termos de rolamento, superfícies recentes e marcas de percussão, com as dos fundos proximais, sugerindo partilha de processos genéticos das microtexturas.
- As amostras de duna apresentam valores intermédios (*i.e.* na região central da curva de distribuição) da generalidade das características microtexturais estudadas; os grãos da amostra Duna_T produziram valores elevados de dissolução e de partículas aderentes, sugerindo uma idade superior ou um processo de pedogénese mais intenso em comparação com D_P6 e D_P8.
- As amostras de aluvião revelaram valores baixos de superfícies recentes e marcas de percussão (mecânicas) mas valores elevados de dissolução e partículas aderentes (químicas).
- As amostras de tsunami apresentaram valores de rolamento de *ca.* 2,25, e valores bastante elevados de superfícies recentes. Em particular, T_SS3 apresenta o valor mais elevado de marcas de percussão.

Na Figura 9 apresentam-se projecções das amostras estudadas em diagramas triangulares, que auxiliam a distinção entre grãos de diferentes ambientes sedimentares. A representação das amostras reporta-se a valores normalizados de cada atributo/marca, obtido pela razão entre o respectivo valor mediano e o somatório dos valores medianos de cada terno de atributos/marcas.

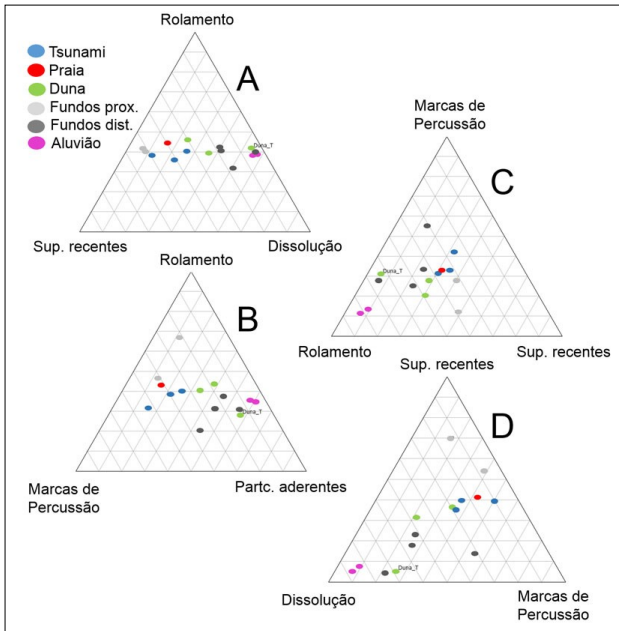


Figura 9. Diagramas triangulares traduzindo relações de correlação entre os valores por amostra dos diferentes atributos/marcas microtexturais. A- Rolamento, superfícies recentes e dissolução. B- Rolamento, marcas de percussão e partículas aderentes. C- Rolamento, marcas de percussão e superfícies recentes. D- Dissolução, marcas de percussão e superfícies recentes.

Figure 9. Ternary plots that illustrate correlations between the different microtextural marks per sample. A- Roundness, fresh surfaces and dissolution. B- Roundness, percussion marks and adhering particles. C- Roundness, percussion marks and fresh surfaces. D- Dissolution, percussion marks and fresh surfaces.

As Figuras 9A e B mostram que o rolamento tem menor capacidade de discriminação ambiental relativamente aos pares superfícies recentes/dissolução e marcas de percussão/partículas aderentes. Na Figura 9A verifica-se que as amostras de fundo distal, aluvião e duna trepadora se encontram em região onde a razão dissolução/superfícies recentes excede 0,5; em contraste, 7 das 8 amostras dos restantes ambientes partilham um campo no qual aquela razão é inferior a 0,5. Os valores mais baixos ($< 0,1$) desta razão correspondem a fundos proximais. A projecção dos pontos figurativos das mesmas amostras na Figura 9B é semelhante, embora com maior dispersão em termos do rolamento; a razão marcas de percussão/partículas aderentes separa as amostras de tsunami, praia e fundos proximais (com valores $> 0,5$) das amostras de fundo distal, aluvião e dunas (com valores $< 0,5$). Em ambos os diagramas, a amostra de duna trepadora agrupa-se preferencialmente com os sedimentos de aluvião e fundos distais.

Na Figura 9C observa-se que os pontos figurativos dos fundos proximais, praia, dunas e duas de três amostras de tsunami indicam predomínio de superfícies recentes sobre marcas de percussão, e o inverso sucede com todas as outras amostras.

A projecção dos pontos figurativos no diagrama da Figura 9D separa claramente três conjuntos amostrais em função da proporção relativa de superfícies recentes (SR) e razão dissolução/marcas de percussão: um conjunto ocupado exclusivamente por grãos de fundos proximais com valores de SR > 0,5 e razão < 0,5; as amostras de fundos distais, aluvião e duna trepadora com valores de SR baixos, inferiores a 0,3 e razão geralmente > 0,5; um campo intermédio (SR 0,5 a 0,3 e razão geralmente <0,5) onde se encontram os grãos de duna, praia e tsunami.

O conjunto de resultados apresentados acima mostra que, embora com um número limitado de amostras, as cinco variáveis microtexturais indicam máxima dissemelhança entre as amostras de tsunami e as de aluvião, fundos distais e duna trepadora, sugerindo reduzida probabilidade destes materiais como fonte para o sedimento tsunamigénico. Em contraste, as areias de praia, duna e fundos proximais parecem ter sido fontes mais plausíveis, por ordem decrescente de importância relativa. A associação, nos diagramas triangulares, de partículas provenientes de ambientes sedimentares completamente diferentes como sejam grãos de duna trepadora, fundos submarios distais e aluvião, pode ser interpretada como resultado de assinaturas microtexturais muito influenciadas pela reduzida mobilidade das partículas, característica comum a estes ambientes. A imobilização prolongada favorece a multiplicação e preservação de marcas/atributos de natureza química que, em ambiente mais energético, dificilmente poderiam conservar-se. Os grãos dos fundos proximais, praia e de tsunami apresentam valores elevados de superfícies recentes, espelhando o nível energético dos processos genéticos, mas com valores máximos nos fundos proximais. Tal sugere que este ambiente morfossedimentar poderá não corresponder a fonte sedimentar primordial do depósito de tsunami, excepto na hipótese de estas marcas terem sido substituídas durante a inundação abrupta por outras marcas mecânicas, como as de percussão.

A Figura 10 apresenta os resultados da análise em componentes principais das populações estudadas, quanto às variáveis (Figura 10A) e quanto aos casos (amostras) (Figura 10B). A Figura 10A ilustra claramente a dicotomia entre marcas/atributos de feição química e de feição mecânica, as quais ocupam hemisférios opostos ao longo do factor 1, o qual explica quase $\frac{3}{4}$ da variância total. Por sua vez, a projecção das amostras na Figura 10B confirma as ilações anteriormente expostas e reforça a semelhança entre grãos de tsunami com praia, duna e fundos proximais. A dispersão observada ao longo do factor 2 sugere que as amostras de tsunami exibem aumento das marcas de percussão quando comparadas com as restantes.

O aumento de marcas de percussão nos grãos tsunamigénicos relativamente aos das fontes sedimentares mais prováveis (Figura 10B), sugere que os grãos foram retrabalhados durante o transporte para terra, apesar da curta distância e do curto intervalo de tempo envolvido nesse processo, confirmando que eventos de curta duração são capazes de imprimir assinaturas microtexturais nos grãos de quartzo, como previamente sugerido por Mahaney *et al.* (2010) e Costa *et al.* (2012a). A elevada concentração sedimentar na coluna de água produzida pela erosão do edifício eólico terá favorecido a diminuição da distância entre partículas vizinhas em transporte, diminuindo a capacidade de ganharem velocidade (e energia cinética) elevadas, antes de colidirem entre si, justificando-se assim que as marcas de percussão nos grãos de areia do tsunami sejam de reduzida dimensão e mais frequentes que outras marcas de feição mecânica (nomeadamente, superfícies recentes).

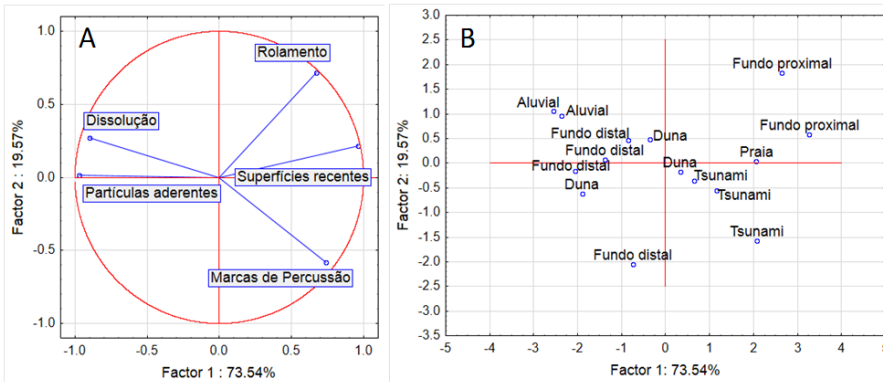


Figura 10. Resultados da análise em componentes principais. A – Variáveis. B – Amostras.
Figure 10. Results of Principal Component Analysis. A – Variables. B – Samples.

Apesar dos resultados do caso de estudo aqui apresentado fornecerem indicações sobre as fontes sedimentares fundamentais deste depósito tsunamigénico, nem sempre é fácil estabelecer com precisão relações entre fonte e depósito de inundação abrupta de alta energia. Esta dificuldade deve-se: (1) à propagação das ondas de tsunami em condições de mobilização efectiva do fundo se efectuar em diversos ambientes que se sucedem no espaço; (2) ao transporte por inundação tsunamigénica ter capacidade para modificar marcas microtexturais pré-existentes nos grãos ou esculpir novas marcas, embora nada obrigue a uma remodelação completa da superfície de cada grão. Assim, uma população de grãos sujeita a transporte e deposição por ondas de tsunami, pode reflectir em termos microtexturais não só os diversos ambientes sedimentares atravessados até ao último evento deposicional, mas também as marcas que os grãos adquirem durante o transporte tsunamigénico. Um factor suplementar, igualmente relevante mas pouco estudado, é a influência da concentração de partículas na coluna de água durante o percurso de inundação.

Apesar destas ressalvas, que representam outras tantas linhas de investigação, o caso de estudo aqui tratado confirmou a utilidade e a viabilidade da aplicação da análise microtextural em estudos de proveniência sedimentar em contextos de inundações marinhas abruptas em ambientes costeiros. O potencial de aplicação desta técnica sedimentológica a outros estudos de proveniência fica demonstrado, desde que integrado em estudo abrangente, contendo enquadramento morfológico e sedimentar local e regional, bem como uma caracterização dos processos activos e dos produtos que caracterizam os análogos actuais.

3. Conclusão

Neste estudo apresenta-se uma síntese de publicações sobre o análise microtextural e sua aplicação a estudos sobre a génese de microtexturas; discutem-se as relações entre microtexturas, proveniência, ambientes sedimentares e processos de transporte.

O estudo microtextural do depósito arenoso da Boca do Rio (Algarve ocidental), de origem tsunamigénica e associado à inundação abrupta de 1755, bem como de análogos actuais

(aluviões, areias de duna, praia e fundos submarinos) presentes no sistema costeiro, demonstrou a eficácia desta abordagem na diferenciação de ambientes morfossedimentares, na determinação de fontes sedimentares preferenciais do depósito de tsunami (praia, duna, fundos proximais) e na discriminação de grãos de areia do depósito tsunamigénico. Verificou-se que os sedimentos residentes no fundo submarino para além da profundidade de fecho do sistema costeiro, bem como os depósitos aluvionares, apresentam dissemelhança com as amostras tsunamigénicas, pelo que a sua importância como fonte sedimentar terá sido negligenciável. Concluiu-se ainda que os efeitos de transporte por eventos abruptos de alta energia em ambientes costeiros imprimem características microtexturais nos grãos de quartzo mobilizados, apesar da curta duração e reduzido transporte; os resultados sugerem também que o tipo de transporte (expresso pela concentração de sedimento arenoso incorporado na lâmina de água em movimento) parece modular a tipologia, dimensão e frequência de marcas de percussão (marcas em crescente e marcas em V), impressas nos grãos do depósito de tsunami.

Em síntese, este capítulo apresenta o potencial de utilização da análise microtextural como técnica útil em estudos sedimentológicos, nomeadamente de proveniência, quando aplicada a ambientes costeiros, incluindo discriminação das fontes de depósitos resultantes de eventos de inundação marinha de alta energia, desde que enquadrados no contexto geológico, geomorfológico e oceanográfico local a regional.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Professor William Mahaney (York University and Quaternary Surveys, Canadá) a inestimável colaboração e ensinamentos sobre a aplicação da análise microtextural em trabalhos de geologia costeira. A colaboração de um número alargado de colegas (em trabalho de campo, de laboratório e na concretização de experiências) foi fundamental para a recolha e interpretação dos dados sumariamente apresentados neste capítulo. Os autores gostariam, em particular, de exprimir uma palavra de muito apreço a Ana Nobre Silva, Tiago Silva, Vera Lopes, Alexandra Oliveira, Telmo Nunes, Sue Dawson, Yong-Sung Park, Raphael Paris, Sebastião Teixeira, Alastair Dawson e Lenka Lisa.

Este trabalho beneficiou de apoio financeiro da FCT através da concessão de bolsas de estudos pós graduados (SFRH/BPD/84165/2012; SFRH/BD/35900/2007) e de projectos de I&D (GETS - PTDC/CTE-GEX/65948/2006). Os projectos NEAREST (EU-037110-GOCE-2006) (UE) e NERC-UK "Will climate change in the Arctic increase the landslide-tsunami risk to the UK?" apoiaram também parte dos trabalhos aqui apresentados.

Uma última palavra de apreço para o editor, o colega Pedro Dinis, pelo convite endereçado para colaborar na construção deste livro.

Referências

- Abd-Alla M.A.A. 1991. Surface textures of quartz grains from recent sedimentary environments along the Mediterranean Coast, Egypt. *Journal of African Earth Sciences* 13: 367-375.
- Abu-Zeid M.M., Baghdady A.R., El-Etr H.A. 2001. Textural attributes, mineralogy and provenance of sand dune fields in the greater Al Ain area, United Arab Emirates. *Journal of Arid Environments* 48: 475-499.
- Ahmed E.A., Soliman M.A. 1988. Quartz surface textures of some cretaceous Nubian sandstone exposures, Central Eastern desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences* 7: 873-878.

- Asumadu K., Gilkes R.J., Churchward H.M., Armitage T.M. 1987. Detailed characterization of quartz grains in two sandy soils, Western Australia. *Geoderma* 41: 29-47.
- Bernet M., Kapoutsos D., Bassett K. 2007. Diagenesis and provenance of Silurian quartz arenites in south-eastern New York State. *Sedimentary Geology* 201: 43-55.
- Bettencourt P., Jouanneau J.M., Legigan P. 1989. Origine des sediments du système d'îles barrières de l'Algarve: apport de l'exoscopie des quartz. *Anais Instituto Hidrográfico Português* 80: 51-57.
- Bhatt J.J. 1976. Carbonate petrology of an Upper Ordovician-Silurian section at the Lone Mountain, Eureka County, Nevada. *Sedimentary Geology* 15: 173-191.
- Bonatti E., Arrhenius G. 1965. Eolian sedimentation in the pacific off Northern Mexico. *Marine Geology* 3: 337-348.
- Borak B., Friedman G.M. 1981. Textures of sandstones and carbonate rocks in the world's deepest wells (in excess of 30,000 ft. or 9.1 km): Anadarko Basin, Oklahoma. *Sedimentary Geology* 29: 133-151.
- Bruzzi C., Prone A. 2000. A method of sedimentological identification of storm and tsunami deposits: Exoscopic analysis, preliminary results. *Quaternaire* 11 (3-4): 167-177.
- Bull P.A., Culver S.J. 1979. An application of scanning electron microscopy to the study of ancient sedimentary rocks from the Saionia Scarp, Sierra Leone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 26: 159-172.
- Bull P.A., Morgan R.M. 2006. Sediment Fingerprints: A forensic technique using quartz sand grains. *Science & Justice* 46: 107-124.
- Chen Y., Feng J., Gao J., Taylor L., Grün R. 1997. Observations on the micro-texture and ESR spectra of quartz from fault gouge. *Quaternary Science Reviews* 16: 487-493.
- Costa P.J.M., Andrade C., Mahaney W.C., Marques da Silva F., Freire P., Freitas M.C., Janardo C., Oliveira M.A., Silva T., Lopes V. 2013. Aeolian microtextures in silica spheres induced in a wind tunnel experiment: comparison with aeolian quartz. *Geomorphology* 180-181: 120-129.
- Costa P.J.M., Andrade C., Dawson A.G., Mahaney W.C., Paris R., Freitas M.C., Taborda R. 2012b. Microtextural characteristics of quartz grains transported and deposited by tsunamis and storms. *Sedimentary Geology* 275-276: 55-69.
- Costa P.J.M., Andrade C., Freitas M.C., Oliveira M.A., Lopes V., Dawson A.G., Moreno J., Fatela F., Jouanneau J.M. 2012a. A tsunami record in the sedimentary archive of the central Algarve coast, Portugal: characterizing sediment, reconstructing sources and inundation paths. *The Holocene* 22 (8): 899-914.
- Costa P.J.M., Andrade C., Freitas M.C., Oliveira M.A., Jouanneau J.M. 2009. Preliminary results of exoscopic analysis of quartz grains deposited by a palaeotsunami in Salgados lowland (Algarve, Portugal). *Journal of Coastal Research* SI 56: 39-43.
- Cunha P.P., Buylaert J.P., Murray A.S., Andrade C., Freitas M.C., Fatela F., Munhá J.M., Martins A.A., Sugisaki S. 2010. Optical dating of clastic deposits generated by an extreme marine coastal flood: the 1755 tsunami deposits in the Algarve (Portugal). *Quaternary Geochronology* 5 (2-3): 329-335.
- Dahanayake K., Kulasena N. 2008. Recognition of diagnostic criteria for recent- and paleo-tsunami sediments from Sri Lanka. *Marine Geology* 254: 180-186.
- Damiani D., Giorgetti G. 2008. Provenance of glacial-marine sediments under the McMurdo-Ross Ice Shelf (Windless Bight, Antarctica): Heavy minerals and geochemical data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 260: 262-283.
- Damiani D., Giorgetti G., Turbanti I.M. 2006. Clay mineral fluctuations and surface textural analysis of quartz grains in Pliocene-Quaternary marine sediments from Wilkes Land continental rise (East-Antarctica): Palaeoenvironmental significance. *Marine Geology* 226: 281-295.
- Dawson A.G., Hindson R., Andrade C., Freitas C., Parish R., Baternan R. 1995. Tsunami sedimentation associated with the Lisbon earthquake of 1 November AD 1755: Boca do Rio, Algarve, Portugal. *The Holocene* 5 (2): 209-215.
- Donaldson J.A., De Kemp E.A. 1998. Archaean quartz arenites in the Canadian Shield: examples from the Superior and Churchill Provinces. *Sedimentary Geology* 120: 153-176.

- Dowdeswell J.A., Osterman L.E., Andrews J.T. 1985. Quartz sand grain shape and other criteria used to distinguish glacial and non-glacial events in a marine core from Frobisher Bay, Baffin Island, N.W.T., Canada. *Sedimentology* 32: 119-132.
- Frihy O.E., Stanley D.J. 1987. Quartz grain surface textures and depositional interpretations, Nile Delta region, Egypt. *Marine Geology* 77: 247-255.
- Gillott J.E. 1974. Atlas of quartz sand surface textures. *Earth-Science Reviews* 10: 235-236.
- Georgiev V.M., Stoffers P. 1980. Surface textures of quartz grains from Late Pleistocene to Holocene sediments of the Persian Gulf/Gulf of Oman - An application of the scanning electron microscope. *Marine Geology* 36: 85-96.
- Goltrant O., Cordier P., Doukhan J.C. 1991. Planar deformation features in shocked quartz; a transmission electron microscopy investigation. *Earth and Planetary Science Letters* 106: 103-115.
- Gomez B., Dowdeswell J.A., Sharp M. 1988. Microstructural control of quartz sand grain shape and texture: Implications for the discrimination of debris transport pathways through glaciers. *Sedimentary Geology* 57: 119-129.
- Haines J., Mazzullo J. 1988. The original shapes of quartz silt grains: A test of the validity of the use of quartz grain shape analysis to determine the sources of terrigenous silt in marine sedimentary deposits. *Marine Geology* 78: 227-240.
- Helland P.E., Holmes M.A. 1997. Surface textural analysis of quartz sand grains from ODP Site 918 off the southeast coast of Greenland suggests glaciation of southern Greenland at 11 Ma. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 135: 109-121.
- Higgs R. 1979. Quartz-grain surface features of Mesozoic-Cenozoic sands from the Labrador and western Greenland continental margins. *J. Sediment. Petrol.* 49 (2): 599-610.
- Hindson R.A., Andrade C., Dawson A.G. 1996. Sedimentary processes associated with the tsunami generated by the 1755 Lisbon earthquake on the Algarve coast, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth* 21 (1-2): 57-63.
- Hindson R.A., Andrade C. 1999. Sedimentation and hydrodynamic processes associated with the tsunami generated by the 1755 Lisbon earthquake. *Quaternary International* 56 (1): 27-38.
- Huang R.C., Pan G.X., Xiong D.X., Lowell A.D. 1990. SEM Observation of Quartz Sand Grain Morphology as Applied to Parent Material Origin of some Albic Soils in East China. In *Developments in Soil Science*. Elsevier 19: 501-510.
- Kanaori Y. 1985. Surface textures of intrafault quartz grains as an indicator of fault movement. *Catena* 12: 271-279.
- Kasper-Zubillaga J.J., Dickinson W.W. 2001. Discriminating depositional environments of sands from modern source terranes using modal analysis. *Sedimentary Geology* 143: 149-167.
- Kenig K. 2006. Surface microtextures of quartz grains from Vistulian loesses from selected profiles of Poland and some other countries. *Quaternary International* 152-153: 118-135.
- Khalaf F.I. 1990. Occurrence of phreatic dolomite within Tertiary clastic deposits of Kuwait, Arabian Gulf. *Sedimentary Geology* 68: 223-239.
- Krinsley D.H., Doornkamp J.C. 1973. *Atlas of quartz sand surface textures*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Krinsley D.H., Donahue J. 1968. Environmental Interpretation of Sand Grain Surface Textures by Electron Microscopy. *Geological Society of America Bulletin* 79 (6): 743-748.
- Le Ribault L.L. 1977. *L'Exoscopie des Quartz*. Ed. Masson.
- Mahaney W.C., Dohm J.M., Costa P., Krinsley D.H. 2010. Tsunamis on Mars: Earth analogues of projected Martian sediment. *Planetary and Space Science* 58 (14-15): 1823-1831.
- Mahaney W.C., 2002. *Atlas of sand grain surface textures and applications*. Oxford University Press, Oxford.
- Mahaney W.C., Stewart A., Kalm V. 2001. Quantification of SEM microtextures useful in environment discrimination. *Boreas* 30: 165-171.
- Mahaney W.C. 1998. Scanning electron microscopy of Pleistocene sands from Yamal and Taz peninsulas, Ob River Estuary, northwestern Siberia. *Quaternary International* 45-46: 49-58

- Margolis S.V., Krinsley D.H., 1974. Processes of formation and environmental occurrence of microfeatures on detrital quartz grains. *Am. J. Sci.* 274: 449–464.
- Mazzullo J., Leschak P., Prusak D. 1988. Sources and distribution of late Quaternary silt in the surficial sediment of the northeastern continental shelf of the United States. *Marine Geology* 78: 241-254.
- Mazzullo J., Peterson M. 1989. Sources and dispersal of late Quaternary silt on the northern Gulf of Mexico continental shelf. *Marine Geology* 86: 15-26.
- Moral Cardona J.P., Gutiérrez Mas J.M., Sánchez Bellón A., López-Aguayo F., Caballero M.A., 1997. Provenance of multicycle quartz arenites of Pliocene age at Arcos, southwestern Spain. *Sedimentary Geology* 112: 251–261.
- Morgan R.M., Little M., Gibson A., Hicks L., Dunkerley S., Bull P.A. 2008. The preservation of quartz grain surface textures following vehicle fire and their use in forensic enquiry. *Science & Justice* 48: 133-140.
- Newsome D., Ladd, P. 1999. The use of quartz grain microtextures in the study of the origin of sand terrains in Western Australia. *Catena* 35: 1-17.
- Nieter W.M., Krinsley D.H. 1976. The production and recognition of aeolian features on sand grains by silt abrasion. *Sedimentology* 23 (5): 713.
- Oliveira M.A., Andrade C., Freitas M.C., Costa, P. J. 2009. Modeling Volume Transfer between Beach-Foredune and the Backshore by the 1755 Lisbon Tsunami at Boca do Rio Lowland, Algarve (Portugal). *Journal of Coastal Research* SI 56: 1547-1551.
- Patro B.C., Sahu B.K. (1977). Discriminant analysis of sphericity and roundness data of clastic quartz grains in rivers, beaches and dunes. *Sedimentary Geology* 19: 301-311.
- Pye K. 2007. Sediment Fingerprints: A forensic technique using quartz sand grains - A comment. *Science & Justice* 47: 34-36.
- Pye K. 1983. Formation of quartz silt during humid tropical weathering of dune sands. *Sedimentary Geology* 34: 267-282.
- Pyökäri M. 1997. The provenance of beach sediments on Rhodes, southeastern Greece, indicated by sediment texture, composition and roundness. *Geomorphology* 18: 315-332.
- Sagga A.M.S. 1992. The use of the textural parameters of sand in studying the characteristics and depositional processes of coastal sediments south of Jeddah, Saudi Arabia. *Marine Geology* 104: 179-186.
- Stokes S., Nelson C.S., Healy T.R. 1989. Textural procedures for the environmental discrimination of late Neogene coastal sand deposits, southwest Auckland, New Zealand. *Sedimentary Geology* 61: 135-150.
- Strand K., Passchier S., Näsi J. 2003. Implications of quartz grain microtextures for onset Eocene/Oligocene glaciation in Prydz Bay, ODP Site 1166, Antarctica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 198: 101-111.
- Strass I.F. 1978. Microtextures of quartz sand grains in coastal and shelf sediments, Møre, western Norway. *Marine Geology* 28: 107-134.
- Thomas D.S.G. 1987. The roundness of aeolian quartz sand grains. *Sedimentary Geology* 52: 149-153.
- Vos K., Vandenberghe N., Elsen J. 2014. Surface textural analysis of quartz grains by scanning electron microscopy (SEM): From sample preparation to environmental interpretation. *Earth-Science Reviews* 128: 93-104.
- Williams A.T., Thomas M.C. 1989. Analysis of barrier island surface sediments by scanning electron microscopy. *Marine Geology* 86: 101-118.
- Williams A.T., Wiltshire R.J., Thomas M.C. 1998. Sand grain analysis-image processing, textural algorithms and neural nets. *Computers & Geosciences* 24: 111-118.

Os minerais pesados e a proveniência sedimentar: estudo de casos do sudoeste da Península Ibérica

João Cascalho¹ e Joana Reis²

Resumo: O presente trabalho baseia-se no estudo de mais de 100 amostras de sedimentos oriundas de três áreas do sudoeste da Península Ibérica: i) área envolvente do Cabo de Sines (plataforma interna), ii) rio Guadiana e plataforma interna adjacente à sua foz e iii) plataforma média do Golfo de Cádiz. A partir destas amostras foram feitas preparações microscópicas para o estudo petrográfico. Com base no padrão de ocorrência dos minerais pesados transparentes mais frequentes é possível identificar as suas origens (fontes) bem como reconhecer a importância dos processos de selecção hidráulica destes minerais no contexto sedimentar das áreas estudadas. Esta interpretação destes processos sedimentares é inteiramente suportada pelos resultados da aplicação do método da análise em componentes principais baseado na transformação logarítmica dos dados de frequência relativa dos minerais identificados. Deste modo foi possível, globalmente, definir a existência de duas assinaturas mineralógicas distintas. Uma é dominada pela presença de anfíbulas e de piroxenas denunciando uma origem relacionada com as rochas ígneas básicas do maciço de Sines e com as rochas ígneas básicas e metamórficas que afloram na bacia hidrográfica do rio Guadiana. Adicionalmente as variedades mineralógicas e morfológicas destes minerais permitem, por um lado, definir com precisão as suas fontes primárias e, por outro, deduzir equivalências hidráulicas em depósitos sedimentares contrastantes. A outra associação é dominada pela presença de partículas roladas a sub-roladas de turmalina, de andaluzite e de estauroлите denunciando uma origem sedimentar de natureza policíclica, isto é, de formações detriticas não consolidadas pertencentes a depósitos continentais de cobertura e/ou a antigos cordões litorais arenosos actualmente depositados em domínio de plataforma continental interna. As preparações microscópicas de minerais pesados utilizadas neste trabalho representam o primeiro conjunto de uma colecção didáctica e científica de minerais pesados pertencente ao arquivo de sedimentos do Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa (MUHNAC/UL).

Palavras-chave: Mineralogia da areia, Processos sedimentares, Análise composicional

Abstract: This work is based on the study of over 100 sediment samples that were collected in three different areas within the SW of the Iberian Peninsula: i) an area surrounding Sines' Cape (inner shelf); ii) Guadiana River and inner shelf adjacent to its mouth, iii) Cádiz Gulf's middle shelf. Those samples were used to make sand grain glass slides for petrographic analyses. The occurrence patterns of the most frequent transparent heavy minerals allow us to infer the sediments' sources and also to understand the importance of hydraulic sorting processes of these minerals in their sedimentary environment. This sedimentary processes interpretation was supported by the results obtained by applying a principal components analyses based on the heavy mineral relative frequency data previously manipulated by the centered log-ratio transform. Those methods made

¹ Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa (MUHNAC), Rua da Escola Politécnica 56/58, 1250-102 Lisboa; Centro de Geologia da FCUL, Campo Grande, 1749-016 Lisboa; E-mail: jpcascalho@fc.ul.pt.

² Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa (MUHNAC), Rua da Escola Politécnica 56/58, 1250-102 Lisboa; E-mail: jleite@museus.ul.pt

it possible to distinguish and pinpoint two different mineralogical signatures, one of which presents high contents of amphiboles and pyroxenes that reveal either a connection with the igneous basic rocks of the Sines massif or to the igneous basic rocks and metamorphic rocks that outcrop through the Guadiana's river basin. Farther more, mineralogical and morphologic varieties of those minerals allowed not only to accurately define their primary sources but also to infer hydraulic equivalences in contrasting sedimentary environments. The other mineralogical signature presents a high content of well-rounded to sub-rounded particles of tourmaline, andalusite and staurolite which reveal a polycyclic sedimentary origin, that should be related to non-consolidated detrital formations belonging to continental cover deposits and/or ancient beach sandbars that nowadays lie in an inner continental shelf domain. All the glass slides with heavy minerals samples that were used in this work were put together as the beginning of a didactic and scientific collection of heavy minerals that will be part of the collections of the Natural History and Science Museum of Lisbon University (MUHNAC/UL).

Keywords: Sand mineralogy, Sedimentary processes, Compositional analysis

“A central lesson of science is that to understand complex issues (or even simple ones), we must try to free our minds of dogma and to guarantee the freedom to publish, to contradict, and to experiment. Arguments from authority are unacceptable.” - Carl Sagan (1988), In Billions and Billions: Thoughts on Life and Death at the Brink of the Millennium

1. Enquadramento do trabalho na missão do Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa (MUHNAC/UL)

O MUHNAC/UL é o actual herdeiro de uma longa linhagem de instituições que, de algum modo, sempre exerceram as funções que este museu agora exerce: investigação científica (em vários domínios), gestão e conservação de colecções e também educação/divulgação científica. A conjugação dessas três funções faz com que este museu (tal como qualquer outro museu) seja por excelência uma ponte entre a comunidade científica e o resto da sociedade. Na sua missão educativa o museu pretende ser mais do que uma mera extensão ou complemento à educação formal facultada nas escolas. O seu objectivo é contribuir para a literacia científica dos cidadãos (Reis *et al.* 2011).

Cada vez mais há um consenso entre os vários autores que a literacia científica é mais do que um conjunto avulso de factos. Trata-se de um conceito multidimensional que envolve conhecimentos, competências e atitudes e que está relacionado com a capacidade de aplicar conhecimentos e experiências do passado a novas situações no presente, e com a capacidade de ser crítico e participar em decisões que afectam o indivíduo e/ou a sua família ou até mesmo a sociedade em geral. Para isso, mais do que saber “produzir ciência” (porque isso é a função dos especialistas) pretende-se compreender o método científico e de produção e aquisição de novos conhecimentos e compreender os prós e os contras que a ciência e a tecnologia exercem sobre a sociedade e o Ambiente. Desde modo é possível um exercício activo e consciente da cidadania (Burns *et al.* 2003, Falk *et al.* 2007, Hazen e Trefil 2009).

No seu programa educativo, este museu oferece várias actividades subordinadas a várias temáticas geológicas, nomeadamente Mineralogia, Petrologia e Sedimentologia. Ao projectar essas actividades, de acordo com o que foi dito anteriormente, mais do que transmitir factos e conceitos, pretende-se revelar e relatar como é que se produz ciência. Esta abordagem é utilizada quer em exposições quer em laboratórios pedagógicos onde os participantes podem simular alguns dos métodos utilizados pelos cientistas no seu trabalho quotidiano (Póvoas *et al.* 2010, Reis *et al.* 2011, 2012, 2013).

O museu possui colecções de areias e de preparações microscópicas de minerais pesados nos acervos que herdou e que estão presentemente a ser reorganizadas. Pretende-se integrar as preparações usadas neste estudo de modo a criar uma colecção didáctica que possa ser utilizada na realização das actividades educativas e divulgação científica do museu.

Há uma intenção deliberada nesse propósito. Em primeiro lugar porque essas preparações apresentam de facto mineralogias e morfologias interessantes que permitem ser utilizadas com um propósito didáctico. Em segundo lugar, ao utilizar preparações que foram usadas num estudo científico é possível tornar as actividades mais realistas e partilhar com o público a experiência pessoal do trabalho de um investigador. Estes dois pontos vão de encontro à missão educativa do museu.

2. Importância dos minerais pesados nos estudos sedimentológicos

O reconhecimento da presença dos minerais pesados em sedimentos arenosos coincide, provavelmente, com as primeiras actividades de prospecção em depósitos de tipo *placer*. Não será por acaso que a primeira publicação conhecida que se refere à presença destes minerais está precisamente relacionada com a exploração destes depósitos no norte do país de Gales (Dick 1887), enquanto que as primeiras descrições surgem no trabalho de Artini (1898) sobre análises quantitativas de depósitos arenosos do rio Po (Itália setentrional). Desde então são muitos os trabalhos que abordam esta temática (por exemplo, Rubey 1933, Rittenhouse 1943, Van An del 1950, Pettijohn 1957, Pilkey 1963, Neiheisel 1965, Swift *et al.* 1971, Flores e Shideler 1978, Komar e Wang 1984, Morton e Hallsworth 1999, Frihy e Dewidar 2003, Bateman e Catt 2007, Garzanti e Andò 2007, Andò *et al.* 2012). Por outro lado, desde há muito tempo se reconhece a sua utilidade como instrumento para interpretar a proveniência e o transporte sedimentar, sendo que, o interesse do seu estudo tem crescido em paralelo com o desenvolvimento da tecnologia (Mange e Wright 2007). Todavia, em determinadas situações, existem dificuldades na utilização destes minerais para interpretar a proveniência e o transporte sedimentar. Tais dificuldades devem-se à conjugação de dois factores fundamentais: i) o sinal mineralógico da proveniência (pelos tipos de rochas fonte e seu grau de alteração no afloramento); ii) o efeito da selecção hidráulica das partículas que ocorre durante as fases de entrada em movimento, de transporte e de deposição (Komar 2007).

Quando comparamos a composição mineralógica de sedimentos arenosos provenientes de litologias contrastantes, a dedução da proveniência e, por acréscimo, dos trajectos de transporte sedimentar até podem ser tarefas fáceis de executar (Garzanti e Andò 2007). Contudo, o sinal mineralógico identificável num determinado depósito sedimentar pode ser muito distinto daquele que caracteriza as suas potenciais fontes alimentadoras devido à conjugação dos factores referidos anteriormente. Portanto, nestes contextos, é aconselhável o recurso a técnicas analíticas complementares que podem abranger desde uma simples manipulação matemática dos dados aplicando métodos de análise composicional e de estatística multivariada, passando pelo reconhecimento de propriedades dos minerais que permitam distinguir variedades mineralógicas dentro de uma só espécie, até à utilização de técnicas analíticas mais sofisticadas, como por exemplo, a análise química por microsonda electrónica, a difracção de raios X, a fluorescência de raios X ou a microscopia electrónica de varrimento (Mange e Maurer 1992).

3. Objectivos

O presente trabalho tem por objectivo fundamental demonstrar a utilidade dos minerais pesados na interpretação dos processos sedimentares no que se refere, em particular, à definição das principais fontes sedimentares de partículas arenosas terrígenas em ambientes marinhos de plataforma continental (interna e média). Para tal são considerados três casos de estudo: i) área envolvente do Cabo de Sines (Pombo *et al.* 2006) – Figura 1A; ii) rio Guadiana e plataforma continental adjacente à sua foz (Cascalho 2009a) – Figuras 1B e 1C e iii) plataforma continental do Golfo de Cádiz (Cascalho 2009b) – Figura 1D. A análise, a interpretação e a discussão dos resultados baseia-se em dados de frequência relativa das espécies mineralógicas identificadas ao microscópio polarizante.

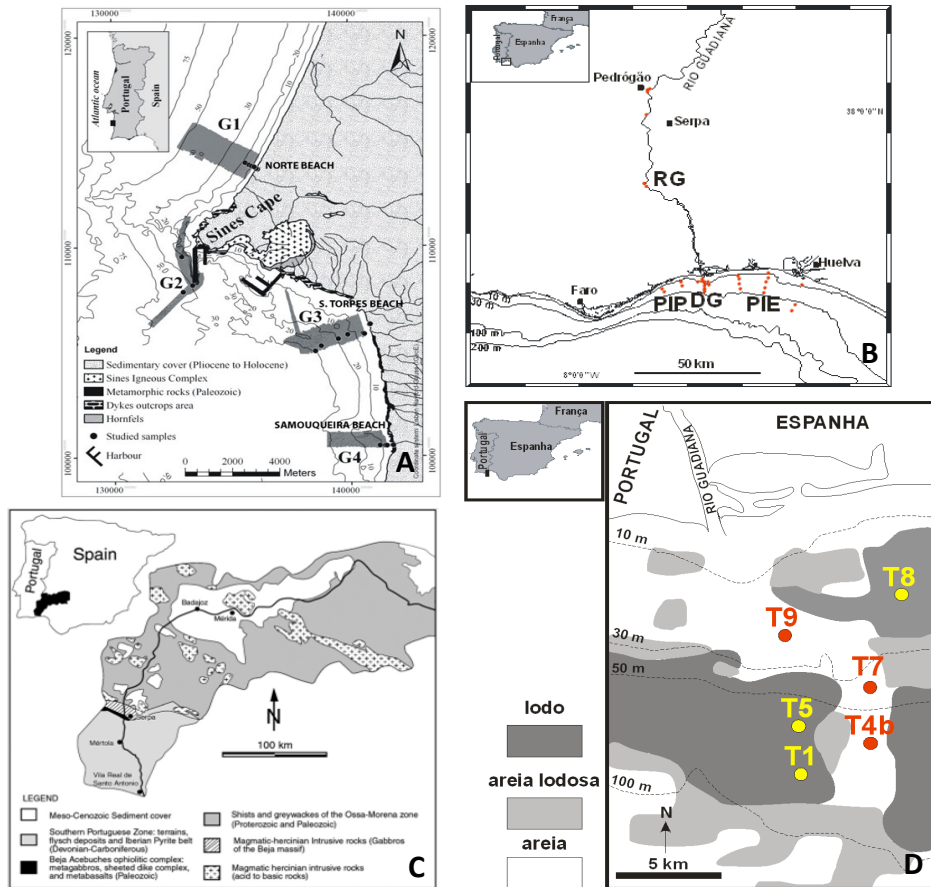


Figura 1. Enquadramento geral das áreas estudadas com a localização correspondente das amostras recolhidas. A - área envolvente do Cabo de Sines: G1 = grupo 1, G2 = grupo 2, G3 = grupo 3 e G4 = grupo 4 (extraído de Pombo *et al.* 2006); B - rio Guadiana e plataforma continental adjacente à sua foz (localização das amostras): RG = rio Guadiana, DG = desembocadura do rio Guadiana, PIP = plataforma continental interna portuguesa, PIE = plataforma continental interna espanhola (adaptado de Cascalho 2009a); C – Geologia da bacia hidrográfica do rio Guadiana (adaptado de Gonzalez *et al.* 2007); D - plataforma continental do Golfo de Cádiz: T1 = testemunho vertical 1, T4b = testemunho vertical 4b, T5 = testemunho vertical 5, T7 = testemunho vertical 7, T8 = testemunho vertical 8, T9 = testemunho vertical 9 (adaptado de Cascalho 2009b).

Figure 1. General setting of the studied areas with the correspondent sample location. A – Sines cape area: G1 = group 1, G2 = group 2, G3 = group 3, G4 = group 4 (from Pombo *et al.* 2006); B – Guadiana river and adjacent inner continental shelf (samples location): RG = Guadiana river, DG = Guadiana mouth, PIP = Portuguese inner shelf, PIE = Spanish inner shelf (adapted from Cascalho 2009a); C – Guadiana river basin geology (adapted from Gonzalez *et al.* 2007) D – Cadiz Gulf continental shelf: T1 = vertical core 1, T4b = vertical core 4b, T5 = vertical core 5, T7 = vertical core 7, T8 = vertical core 8, T9 = vertical core 9 (adapted from Cascalho 2009b).

4. Métodos

O tratamento laboratorial das amostras foi efectuado, numa primeira fase, no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Hidrográfico, utilizando o procedimento aí em uso, isto é: ataque com peróxido de hidrogénio para destruição da matéria orgânica; lavagem com água destilada para eliminar os sais dissolvidos e crivagem por via húmida, utilizando crivos de 2,000mm e 0,063mm, para obtenção das fracções cascalho (> 2,000mm), areia (entre 2,000mm e 0,063mm) e finos (< 0,063mm). Na segunda fase do tratamento laboratorial, que teve lugar no Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa, procedeu-se à crivagem a seco da fracção areia com o objectivo de separar as três classes granulométricas mais finas desta fracção (0,500-0,250 mm, 0,250-0,125 mm e 0.125-0.063 mm). Cada amostra nestas três classes granulométricas foi atacada por uma solução com HCl a 10%, a fim de eliminar os carbonatos, nomeadamente os bioclastos presentes. Após lavagem e secagem, efectuou-se a separação “minerais leves-minerais pesados” utilizando líquidos pesados (bromofórmio e politungstato de sódio). Seguidamente foi realizada uma operação de quarteamento utilizando um repartidor (*micro-splitter*) para obter uma pequena quantidade de “resíduo pesado” representativa da amostra necessária à montagem de preparações de tipo permanente. O meio de montagem utilizado foi o bálsamo do Canadá (n=1,54). Estes procedimentos asseguram a facilidade da montagem das preparações pois, utilizando uma pequena amplitude granulométrica viabiliza-se uma preparação mais uniforme, o que facilita a identificação dos minerais e, conseqüentemente, permite obter dados mais rigorosos que são fundamentais para a definição de assinaturas mineralógicas.

A identificação dos minerais pesados foi feita ao microscópio polarizante de luz transmitida. Esta identificação foi seguida da contagem rigorosa das espécies. Na operação de contagem dos minerais foi seguido um método equivalente ao *ribbon method* (van Harten 1965, Galehouse 1969, 1970, citados em Mange e Maurer 1992), isto é, foram sistematicamente identificados todos os minerais que intersectam a parte graduada do fio E-W do retículo pela deslocação da preparação, com o auxílio de uma cremalheira ao longo de fiadas paralelas.

Em cada amostra foram contados (em média) cerca de 600 minerais pesados com dimensões compreendidas entre a areia média e a areia muito fina. Os resultados das contagens foram convertidos em percentagens, isto é, em cada amostra a abundância das várias espécies foi expressa em relação ao total dos minerais pesados (opacos + transparentes). Não foi feita qualquer ponderação dos valores das contagens em relação à massa do sedimento dada a disparidade dos valores de densidade dos minerais pesados presentes nas amostras (entre opacos e transparentes). Os resultados obtidos mostram que os opacos têm normalmente uma frequência elevada (em redor de 50 %), não podendo ser identificados por luz transmitida. Assim, devido a estes constrangimentos, o total dos minerais transparentes identificados em cada amostra foi recalculado para 100 %, a fim de evitar efeitos de obliteração. O registo das contagens e todos os cálculos posteriores foram efectuados utilizando uma folha de cálculo Excel© respeitando a representação matricial em que cada linha representa uma amostra (ou objecto) e cada coluna um mineral (ou variável) - Figura 2.

| | | | | |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | M ₁ | M ₂ | M _m | |
| A ₁ | # _(1,1) | # _(1,2) | # _(1,m) | $\sum_{j=1}^m \#_{i,j} = \#_j$ |
| A ₂ | # _(2,1) | # _(2,2) | # _(2,m) | $\sum_{j=1}^m \#_{i,j} = \#_j$ |
| A _n | # _(n,1) | # _(n,2) | # _(n,m) | $\sum_{j=1}^m \#_{i,j} = \#_j$ |
| | $\sum_{i=1}^n \#_{i,j} = \#_i$ | $\sum_{i=1}^n \#_{i,j} = \#_j$ | $\sum_{i=1}^n \#_{i,j} = \#_j$ | |
| | M ₁ (%) | M ₂ (%) | M _m (%) | |

Figura 2. Esquema geral de registo matricial dos valores de contagem (#) dos minerais identificados (A = amostra; M = mineral) e da sua correspondente percentagem global (M₁ (%) a M_m (%)) tendo em conta todas as amostras representativas de cada caso de estudo.

Figure 2. Schematic representation of the mineral counting results (#) as a data matrix (A = sample; M = mineral). M₁ (%) to M_m (%) represent the relative frequency of the identified heavy minerals in each studied case.

5. Resultados (frequência relativa dos minerais)

5.1. Área envolvente do Cabo de Sines

As 22 amostras analisadas estão distribuídas em quatro grupos, de acordo com a sua localização (Figura 1A). O Grupo 1 (G1) é representado por seis amostras que foram colhidas a norte do cabo de Sines, das quais quatro são provenientes de uma faixa da plataforma interna situada entre os 10 e os 19 m de profundidade sendo as restantes provenientes da praia do Norte. O Grupo 2 (G2) inclui três amostras colhidas da plataforma interna/média a oeste do cabo de Sines a profundidades variando entre os 30 e os 62 m. O Grupo 3 (G3) é constituído por oito amostras colhidas a sul do cabo de Sines, das quais seis são originárias da plataforma interna a profundidades variando entre os 6 e 32 m sendo as restantes duas provenientes da praia de S. Torpes. Por fim, o Grupo 4 (G4) é composto por cinco amostras colhidas a sul do cabo de Sines, das quais três foram colhidas da plataforma interna entre os 9 e 17 m de profundidade sendo as restantes duas oriundas da praia da Samouqueira.

Considerando a totalidade das amostras (22), observa-se que os minerais transparentes mais abundantes são, por ordem decrescente da sua frequência relativa: piroxena (PX – 44,5 %), turmalina (TU – 20,1 %), anfíbola (ANF – 15,2 %), andaluzite (AND – 8,1 %), biotite (BI – 7,9 %), estaurólite (EST – 3,1 %) e titanite (TIT – 1,2 %). No entanto, verifica-se que os diferentes grupos de amostras possuem uma assinatura mineralógica específica. No G1 a associação mineralógica é dominada pela presença de turmalina (TU – 40,7 %), seguida pela presença de AND (18,5 %), BI (17,5 %), PX (14,0 %), ANF (5,3 %), EST (3,7 %) e de TIT (0,4 %). Nos grupos G2 e G3 os sedimentos são dominados pela presença de PX (71.0 e 63.6 %, respectivamente), seguida por ANF (21.7 e 22.9 %), titanite (TIT – 3,2 e 0,6 %), TU (1,8 % em ambos os grupos), AND (1,2 % em ambos os grupos), BI (0,7 e 9,5 %) e EST (0,4 % em ambos os grupos). O cortejo mineralógico identificado em G4 revela uma composição intermédia entre os casos anteriores, sendo caracterizado pela elevada frequência de TU (36,9 %), seguida por PX (31,2 %), ANF (11,5 %), AND (10,3 %), EST (9,3 %) e TIT (0,7 %) – Figura 3.

5.2. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente

As 35 amostras analisadas estão distribuídas por quatro grupos, de acordo com a área da sua colheita (Figura 1B). O primeiro grupo corresponde a sedimentos recolhidos no leito do

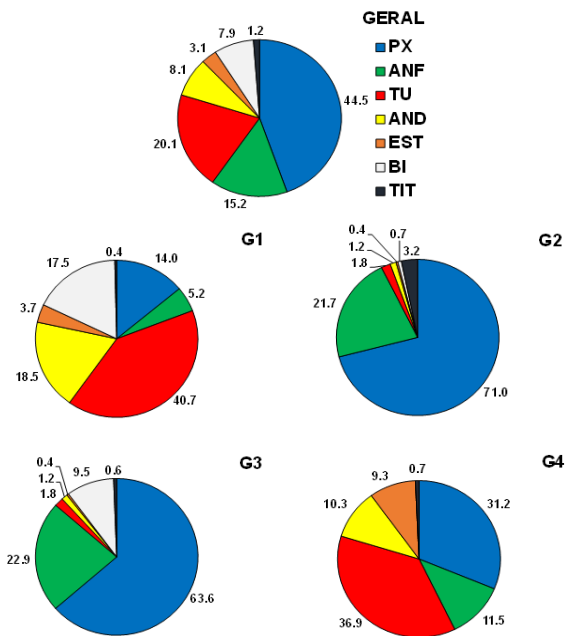


Figura 3. Área envolvente do cabo de Sines: frequência relativa dos minerais pesados transparentes mais comuns. O diagrama “GERAL” representa a média das frequências relativas ao conjunto dos quatro grupos de amostras (G1, G2, G3 e G4). PX – piroxena, ANF – anfíbola, TU – turmalina, AND – andaluzite, EST – estaurolite, BI – biotite, TIT – titanite.

Figure 3. Sines cape área: relative frequency of the most abundant transparent heavy minerals. The pie chart “GERAL” represents the average frequencies relative to the four sample groups (G1, G2, G3 and G4). PX – pyroxene, ANF – amphibole, TU – tourmaline, AND – andalusite, EST – staurolite, BI – biotite, TIT – titanite.

rio Guadiana (grupo RG) e é constituído por oito amostras, o segundo grupo inclui os sedimentos colhidos na área da desembocadura do rio Guadiana (DG) e contém um total de 11 amostras colhidas num intervalo de profundidades entre os 6 e os 22 m, o terceiro grupo é representado pelos sedimentos recolhidos da plataforma continental interna do lado português (PIP) e é representado por quatro amostras oriundas de profundidades compreendidas entre 9 e 23 m e, por fim, o quarto grupo é representado pelos sedimentos recolhidos da plataforma continental interna do lado espanhol (PIE) e é representado por 12 amostras oriundas de profundidades situadas entre os 6 e os 22m.

Considerando a totalidade das amostras (35) verifica-se que os minerais transparentes mais abundantes são, por ordem decrescente da sua frequência relativa: anfíbola verde-incolor (ANFVI – 29,3 %), turmalina (TU – 25,3 %), andaluzite (AND – 17,9 %), anfíbola castanha (ANFC – 10,2 %), estaurolite (EST – 6,4 %), granada (GRA – 3,6 %), ortopiroxena (OPX – 3,1 %), clinopiroxena (CPX – 2,6 %) e epidoto (EP – 1,6 %). Considerando cada grupo individualmente verifica-se que, em RG, a ANFVI é o mineral dominante apresentando uma frequência de 42,1 % seguida, por ordem decrescente, pela ANFC (18,1 %), AND (14,6 %), OPX (7,2 %), GRA (5,4 %), CPX (5,4 %), TU (4,8 %), EP (2,3) e EST (0,2 %). Em DG o mineral transparente mais abundante é representado pela ANFVI (39,6 %), seguido de TU (20,4 %), AND (13,1 %), ANFC (12,8 %), EST (5,2 %), OPX (3,0 %), CPX (2,9 %), GRA (1,8 %) e EP (1,2 %). Em PIE o mineral mais abundante é representado pela ANFVI (32,5 %), seguido de AND (23,4 %), TU (18,6 %), ANFC (9,7 %), GRA (7,0 %), EP (2,7 %), EST (2,3 %), OPX (2,2 %) e CPX (1,8 %). Por último em PIP o mineral mais abundante é representado por TU (57,5 %), seguido de AND (20,6 %), EST (17,7 %), ANFVI (3,2 %), GRA (0,4 %), ANFC (0,2 %), CPX (0,2 %), EP (0,1 %) e OPX (0,1 %) – Figura 4.

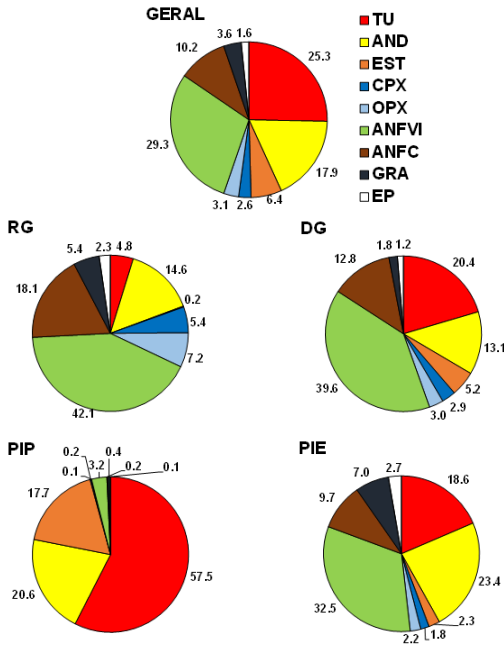


Figura 4. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente: frequência relativa dos minerais pesados transparentes mais comuns. O diagrama “GERAL” representa a média das frequências relativas ao conjunto dos quatro grupos de amostras (RG, DG, PIP e PIE). TU – turmalina, AND – andaluzite, EST – estauroлите, CPX – clinopiroxena, OPX – ortopiroxena, ANFVI – anfíbola verde -incolor, ANFC – anfíbola castanha, GRA – granada, EP - epidoto.

Figure 4. Guadiana river and adjacent continental shelf: relative frequency of the most abundant transparent heavy minerals. The pie chart “GERAL” represents the average frequencies relative to the four sample groups (RG, DG, PIP and PIE). TU – tourmaline, AND – andalusite, EST – staurolite, CPX – clinopyroxene, OPX – orthopyroxene, ANFVI – green colourless amphibole, ANFC – brown amphibole, GRA – garnet, EP - epidote.

5.3. Plataforma continental do Golfo de Cádiz

As 57 amostras analisadas pertencem a seis testemunhos verticais de sedimentos colhidos por *vibrocorer* nesta plataforma continental (Figura 1D). O testemunho 1 (T1) contém dez amostras, o T4b nove, o T5 treze, o T7 oito, o T8 onze e o T9 seis. Os resultados que a seguir se apresentam dizem respeito aos valores médios referentes a cada um dos testemunhos verticais.

Globalmente verifica-se que os testemunhos recolhidos revelam, por ordem decrescente de frequência, as seguintes espécies principais: anfíbola verde-incolor (ANFVI – 32,2 %), turmalina (TOU – 24,3 %), andaluzite (AND – 18,7 %), anfíbola castanha (ANFC – 8,6 %), estauroлите (EST – 5,3 %), clinopiroxena (CPX – 3,5 %), biotite (BI – 2,4 %), granada (GRA – 2,0 %), zircão (ZI – 2,0 %) e ortopiroxena (OPX – 1,1 %). Entre os testemunhos de sedimentos mais grosseiros (designados por T4b, T7 e T9, contendo sedimentos com médias granulométricas de areia fina a média) e os testemunhos de sedimentos mais finos (designados por T1, T5 e T8, contendo sedimentos com média de silte grosseiro) existem grandes contrastes mineralógicos. Assim, nos primeiros verifica-se a presença dominante de TU, AND e EST, que em conjunto representam mais de 65 % do total dos minerais transparentes, ao passo que os segundos revelam a presença dominante de ANFVI e ANFC, que em conjunto representam também mais de 65 % do total dos minerais transparentes identificados (Figura 5).

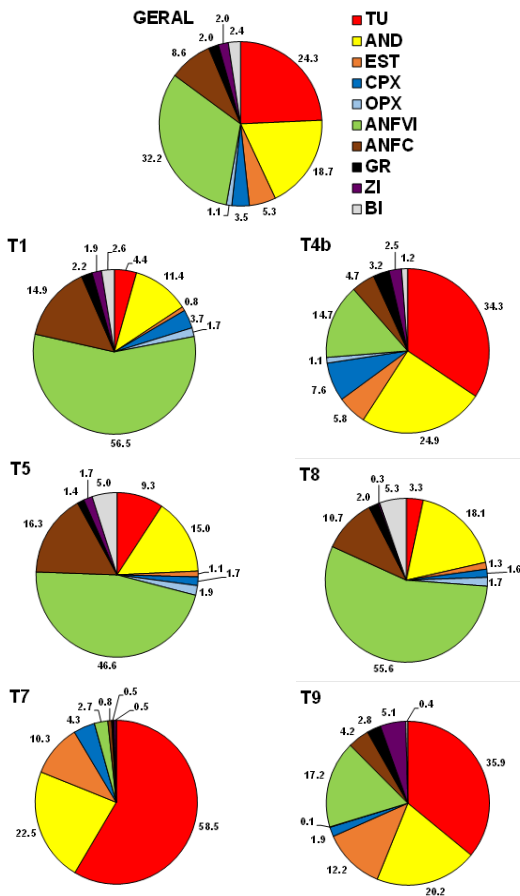


Figura 5. Plataforma continental do Golfo de Cádiz: frequência relativa dos minerais pesados transparentes mais comuns. O diagrama “GERAL” representa a média das frequências relativas ao conjunto dos seis grupos de amostras (T1, T4b, T5, T7, T8 e T9). TU – turmalina, AND – andaluzite, EST – estauroilite, CPX – clinopiroxena, OPX – ortopiroxena, ANFVI – anfíbola verde-incolor, ANFC – anfíbola castanha, GRA – granada, ZI – zircão, BI - biotite.

Figure 5. Gulf of Cadiz continental shelf: relative frequency of the most abundant transparent heavy minerals. The pie chart “GERAL” represents the average frequencies relative to the six sample groups (T1, T4b, T5, T7, T8 and T9). TU – tourmaline, AND – andalusite, EST – staurolite, CPX – clinopyroxene, OPX – orthopyroxene, ANFVI – green-colourless amphibole, ANFC – brown amphibole, GRA – garnet, ZI – zircon, BI - biotite.

6. Caracterização dos minerais pesados mais frequentes

Entre os mais de 35.000 grãos transparentes identificados verifica-se a ocorrência de uma grande variabilidade morfológica nas espécies mais frequentes que caracterizam as três áreas estudadas: anfíbolos (ANF, ANFVI e ANFC), piroxenas (PX, OPX e CPX), turmalina (TU), andaluzite (AND), estauroilite (EST), biotite (BI), granada (GRA), zircão (ZI), epidoto (EP) e titanite (TIT). Esta variabilidade expressa-se, essencialmente, pela presença de partículas com formas muito variadas desde muito angulosas a bem roladas e, ainda, pela existência de partículas com formas lamelares em espécies com planos de clivagem bem desenvolvidos. Neste âmbito, cabe aqui referir, entre as espécies mais frequentes, o caso geral da biotite que aparece sempre com formas lamelares e o caso específico de algumas anfíbolos presentes nos sedimentos colhidos da plataforma continental do Golfo de Cádiz. Nestes sedimentos a variabilidade morfológica das anfíbolos é manifestada pela ocorrência frequente de exemplares

com formas muito lamelares, normalmente associados a sedimentos mais finos (com médias granulométricas de silte grosseiro), em oposição à presença de formas mais equidimensionais normalmente observadas em sedimentos mais grosseiros (com médias granulométricas oscilando entre a areia média e fina). Adicionalmente às variabilidades morfológicas descritas há que acrescentar outras características mineralógicas específicas observadas em algumas das espécies anteriormente referidas. Cabe aqui destacar, por exemplo, a presença de anfíbolos verdes – incolores (ANFVI) ou castanhas (ANFC), de piroxenas monoclinicas (CPX) ou ortorrômbicas (OPX), de grãos de andaluzite com ou sem inclusões carbonosas (variedade quiastolite) ou de turmalinas castanhas ou azuis. Acresce-se, ainda, que foi observada uma variedade de OPX (bronzite) que se reconhece pela existência de sinais de alteração evidenciados pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro (*schiller structure*; Kerr 1977) - Figuras 6 a 11.

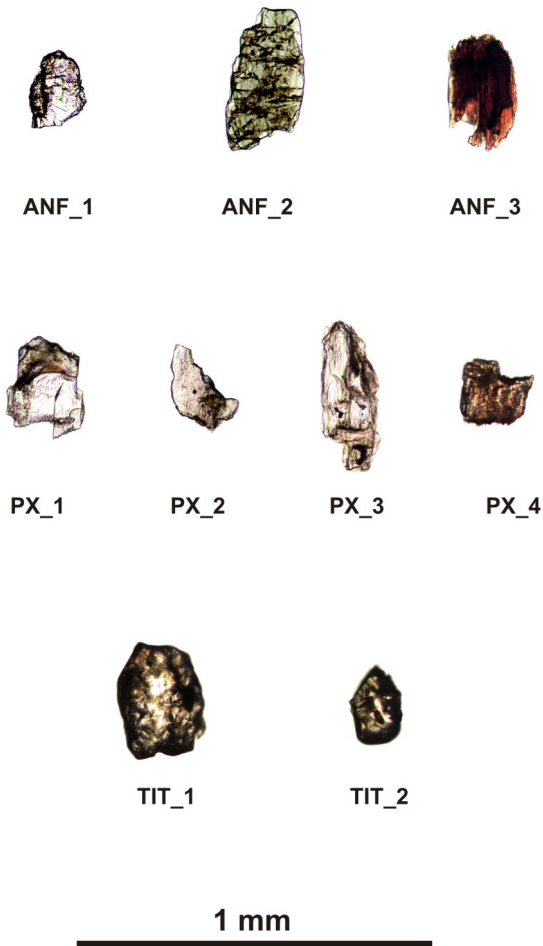


Figura 6. Aspecto visual de alguns grãos de anfíbola, piroxena e titanite identificados nas amostras oriundas da área envolvente ao cabo de Sines. ANF_1 – anfíbola incolor angular, ANF_2 – anfíbola verde angular, ANF_3 – anfíbola castanha angular, PX_1 – clinopiroxena angular, PX_2 – clinopiroxena angular, PX_3 – ortopiroxena angular, PX_4 – ortopiroxena angular, TIT_1 – titanite subangular, TIT_2 – titanite subangular.

Figure 6. Visual aspect of surface textures of amphiboles, pyroxenes and titanite grains present in samples collected from Sines cape surrounding area. ANF_1 – angular colourless amphibole, ANF_2 – angular green amphibole, ANF_3 – brown amphibole, PX_1 – angular clinopyroxene, PX_2 – angular clinopyroxene, PX_3 – angular orthopyroxene, PX_4 – angular orthopyroxene, TIT_1 – sub-angular titanite, TIT_2 – sub-angular titanite.



Figura 7. Aspecto visual de alguns grãos de turmalina, andaluzite, estauroлите e biotite identificados nas amostras oriundas da área envolvente ao cabo de Sines. TU_1 – turmalina sub-rolada, TU_2 – turmalina subangulosa, AND_1 – andaluzite angulosa, AND_2 – andaluzite sub-rolada, EST_1 – estauroлите sub-angulosa, EST_2 – estauroлите sub-rolada, BI_1 – biotite sub-rolada, BI_2 – biotite subangulosa (quase euédrica).

Figure 7. Visual aspect of surface textures of tourmaline, andalusite, staurolite and biotite grains present in samples collected from Sines cape surrounding area. TU_1 – sub-rounded tourmaline, TU_2 – sub-angular tourmaline, AND_1 – angular andalusite, AND_2 – sub-rounded andalusite, EST_1 – sub-angular staurolite, EST_2 – sub-rounded staurolite, BI_1 – sub-rounded biotite, BI_2 – sub-angular biotite (almost euhedral).

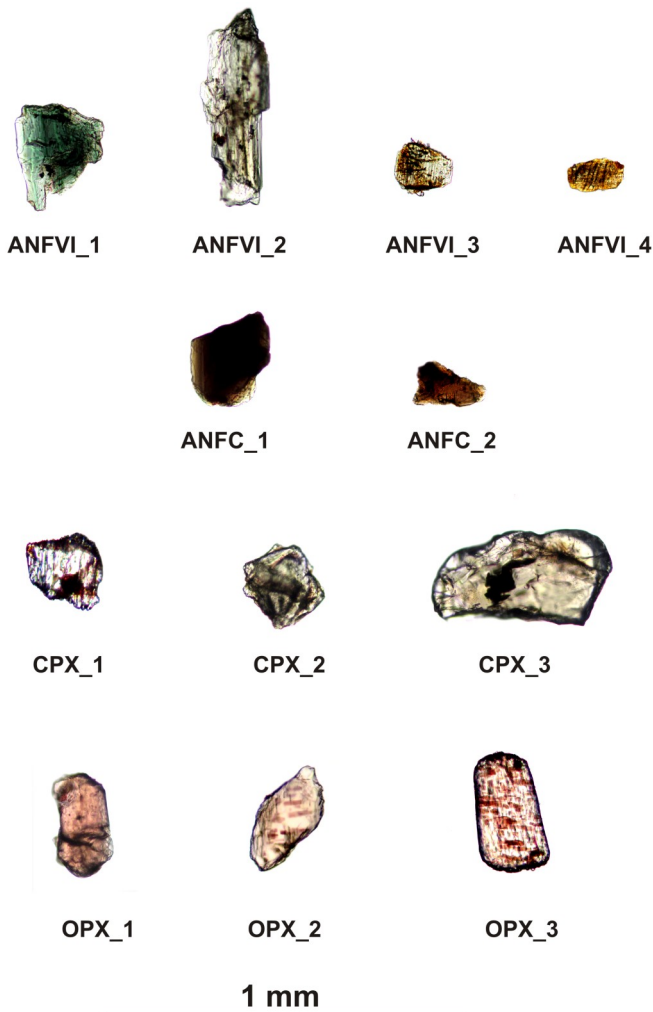


Figura 8. Aspecto visual de alguns grãos de anfíbola e piroxena identificados nas amostras oriundas do rio Guadiana e plataforma continental adjacente. ANFVI_1 – anfíbola verde angulosa, ANFVI_2 – anfíbola incolor angulosa, ANFVI_3 – anfíbola verde sub-rolada (com sinais de alteração), ANFVI_4 – anfíbola verde sub-rolada (com sinais de alteração), ANFC_1 – anfíbola castanha subangulosa, ANFC_2 – anfíbola castanha angulosa, CPX_1 – clinopiroxena angulosa (com sinais de alteração), CPX_2 – clinopiroxena subangulosa, CPX_3 – clinopiroxena subangulosa, OPX_1 – ortopiroxena sub-rolada, OPX_2 – ortopiroxena subangulosa (bronzite), OPX_3 – ortopiroxena sub-rolada (bronzite).

Figure 8. Visual aspect of surface textures of amphiboles and pyroxenes grains present in samples collected from Guadiana River and adjacent continental shelf. ANFVI_1 – angular green amphibole, ANFVI_2 – angular colourless amphibole, ANFVI_3 – sub-rounded green amphibole (with corrosion signs), ANFVI_4 – sub-rounded green amphibole (with corrosion signs), ANFC_1 – sub-angular brown amphibole, ANFC_2 – angular brown amphibole, CPX_1 – angular clinopyroxene (with corrosion signs), CPX_2 – sub-angular clinopyroxene, CPX_3 – sub-angular clinopyroxene, OPX_1 – subrounded orthopyroxene, OPX_2 – sub-angular orthopyroxene (bronzite), OPX_3 – sub-rounded orthopyroxene (bronzite).

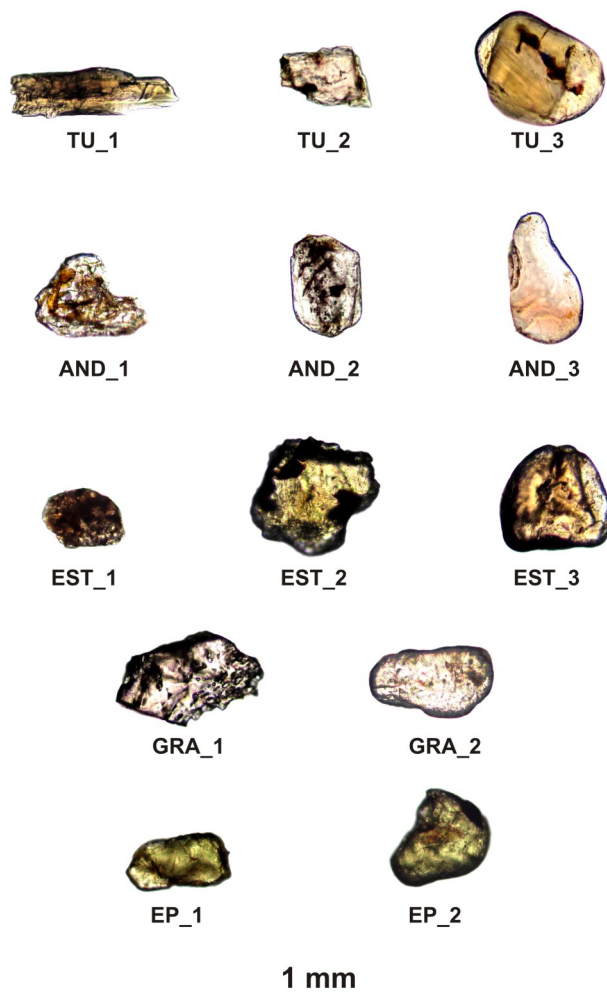


Figura 9. Aspecto visual de alguns grãos de turmalina, andaluzite, estaurolite e biotite identificados nas amostras oriundas do rio Guadiana e plataforma continental adjacente. TU_1 – turmalina angulosa, TU_2 – turmalina angulosa, TU_3 – turmalina rolada, AND_1 – andaluzite subangulosa (partida), AND_2 – andaluzite sub-rolada, AND_3 – andaluzite rolada, EST_1 – estaurolite sub-rolada (com sinais de alteração), EST_2 – estaurolite subangulosa, EST_3 – estaurolite rolada, GRA_1 – granada angulosa, GRA_2 – granada rolada, EP_1 – epidoto sub-rolado, EP_2 – epidoto rolado (partido).

Figure 9. Visual aspect of surface textures of tourmaline, andalusite, staurolite and biotite grains present in samples collected from Guadiana River and adjacent continental shelf. TU_1 – angular tourmaline, TU_2 – angular tourmaline, TU_3 – rounded tourmaline, AND_1 – sub-angular andalusite (broken), AND_2 – sub-rounded andalusite, AND_3 – rounded andalusite, EST_1 – sub-rounded staurolite (with corrosion signs), EST_2 – sub-angular staurolite, EST_3 – rounded staurolite, GRA_1 – angular garnet, GRA_2 – rounded garnet, EP_1 – sub-rounded epidote, EP_2 – rounded epidote (broken).

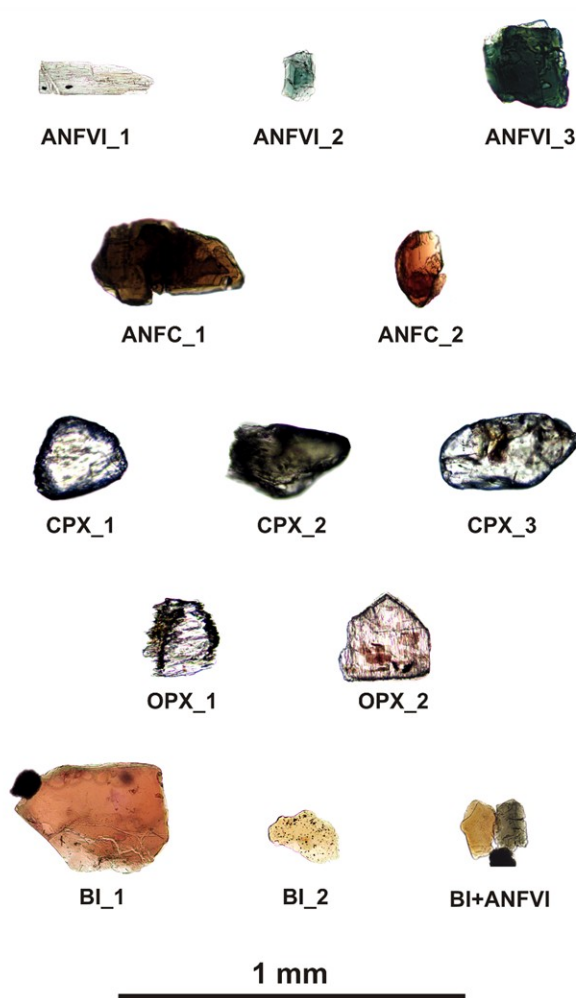


Figura 10. Aspecto visual de alguns grãos de anfíbola, de piroxena e de biotite identificados nas amostras oriundas da plataforma continental do Golfo de Cádiz. ANFVI_1 – anfíbola incolor angulosa, ANFVI_2 – anfíbola verde angulosa, ANFVI_3 – anfíbola verde subangulosa, ANFC_1 – anfíbola castanha subangulosa, ANFC_2 – anfíbola castanha sub-rolada, CPX_1 – clinopiroxena sub-rolada (com sinais de alteração), CPX_2 – clinopiroxena sub-rolada, CPX_3 – clinopiroxena sub-rolada, OPX_1 – ortopiroxena sub-rolada (com sinais de alteração), OPX_2 – ortopiroxena subangulosa (bronzite), BI_1 – biotite sub-angulosa, BI_2 – biotite sub-rolada, BI+ANFVI – biotite e anfíbola verde sub-roladas (com formas lamelares).

Figure 10. Visual aspect of surface textures of amphiboles and pyroxenes grains present in samples collected from Cadiz Gulf's continental shelf. ANFVI_1 – angular incolor amphibole, ANFVI_2 – angular green amphibole, ANFVI_3 – sub-angular green amphibole, ANFC_1 – sub-angular brown amphibole, ANFC_2 – sub-rounded brown amphibole, CPX_1 – sub-rounded clinopyroxene (with corrosion signs), CPX_2 – sub-rounded clinopyroxene, CPX_3 – sub-rounded clinopyroxene, OPX_1 – sub-rounded orthopyroxene (with corrosion signs), OPX_2 – sub-angular orthopyroxene (bronzite), BI_1 – sub-angular biotite, BI_2 – sub-rounded biotite, BI+ANFVI – sub-rounded biotite and amphibole (with lamellar and bladed shapes) .



Figura 11. Aspecto visual de alguns grãos de turmalina, andaluzite, estauroлите, granada e zircão identificados nas amostras oriundas da plataforma continental do Golfo de Cádiz. TU_1 – turmalina angulosa, TU_2 – turmalina rolada, AND_1 – andaluzite subangulosa, AND_2 – andaluzite sub-rolada, EST_1 – estauroлите angulosa (com sinais de alteração), EST_2 – estauroлите rolada, GRA_1 – granada angulosa, GRA_2 – granada rolada, ZI_1 – zircão rolado, ZI_2 – zircão euédrico (partido).

Figure 11. Visual aspect of surface textures of tourmaline, andalusite, staurolite, garnet and zircon grains present in samples collected from Cadiz Gulf's continental shelf. TU_1 – angular tourmaline, TU_2 – rounded tourmaline, AND_1 – sub-angular andalusite (broken), AND_2 – sub-rounded andalusite, EST_1 – angular staurolite (with corrosion signs), EST_2 – rounded staurolite, GRA_1 – angular garnet, GRA_2 – rounded garnet, ZI_1 – rounded zircon, ZI_2 – euhedral zircon (broken).

7. Discussão dos resultados: proveniência dos minerais pesados

7.1. Área envolvente do Cabo de Sines

Os resultados obtidos revelam a presença de duas associações mineralógicas fundamentais. A primeira é dominada pela presença abundante de TU, AND e EST exibindo formas roladas a sub-roladas (Figuras 3 e 7). Neste contexto geológico é admissível afirmar que esta associação é compatível com uma origem sedimentar de natureza policíclica relacionada com a cobertura sedimentar não consolidada do Pliocénico e Holocénico que envolve toda a área emersa em torno dos afloramentos rochosos do maciço de Sines (Inverno *et al.* 1993). Esta associação está muito bem representada nos grupos 1 e 4, estando praticamente ausente nos grupos 2 e 3 (Figura 3). A segunda associação mineralógica é dominada pela presença de grãos angulosos a sub-angulosos de PX, ANF e TIT, geralmente sem alteração significativa (Figuras 3 e 6), que indiciam uma origem relacionada com os gabros e dioritos do maciço de Sines (Canilho 1972, 1989) o que corrobora a hipótese da existência de um curto trajecto de transporte entre a sua origem e os locais onde foram recolhidos os sedimentos.

7.2. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente

Os sedimentos recolhidos do leito do rio Guadiana (grupo RG) contêm uma associação mineralógica dominada pela presença das anfíbolas (nas variedades ópticas ANFVI e ANFC) e das piroxenas (OPX e CPX) que em conjunto representam mais de 50 % das frequências dos minerais transparentes identificados (Figuras 4 e 8). Este padrão mineralógico pode ser facilmente interpretado do ponto de vista da proveniência se considerarmos o facto do rio Guadiana atravessar um conjunto de terrenos onde afloram vários tipos de rochas ígneas e metamórficas (peridotitos, gabros, basaltos e anfíbolitos) em que os minerais referidos são essenciais (Oliveira *et al.* 1992). Em particular verifica-se que as piroxenas e as anfíbolas são minerais muito abundantes nas amostras recolhidas do leito do rio Guadiana, sobretudo nas proximidades da vila de Serpa. Ora, dado que nesta região existem extensos afloramentos de rochas ígneas básicas e ultrabásicas (nomeadamente gabros, peridotitos e anfíbolitos pertencentes ao maciço de Beja – Figura 1C), é lógico concluir que estas litologias constituem a fonte principal destes minerais. A presença dominante destes minerais também se manifesta nos sedimentos da desembocadura do rio Guadiana (grupo DG), nomeadamente nos que foram recolhidos a profundidades situadas entre os 5 e 11 m (> 80 %). Todavia, a maiores profundidades, entre os 11 e 22 m, o “sinal mineralógico do Guadiana” é muito mais fraco ($\approx 30\%$) tornando-se dominante a associação mineralógica constituída pelo trio TU + AND + EST ($\approx 50\%$), tal como acontece nas quatro amostras pertencentes ao grupo PIP onde este trio mineralógico (constituído por grãos rolados a sub-rolados) é esmagadoramente dominante (> 90 %) – Figuras 4 e 9. Por sua vez, no grupo de amostras recolhidas na plataforma interna do lado espanhol (PIE) a assinatura mineralógica é significativamente diferente da que foi identificada nos casos anteriormente descritos. De facto, a presença de GRA (7.0 %) e de EP (2.7 %) mostram a singularidade da assinatura mineralógica dos sedimentos recolhidos nesta zona da plataforma interna, a qual é inteiramente compatível com a presença destes minerais observada na plataforma continental de Cádiz por Gutierrez-Mas *et al.* (1994). Convém ainda referir que no grupo PIE são encontradas anfíbolas (ANFVI +

ANFC \approx 40 %) e piroxenas (CPX + OPX \approx 4 %) compatíveis com as anfíbolas e as piroxenas identificadas nos sedimentos do rio Guadiana e sua desembocadura (grupos RG e DG), apesar de apresentarem formas predominantemente roladas a sub-roladas (Figura 8). A origem primária destes silicatos ferromagnesianos deverá ser coincidente com a origem atribuída aos mesmos silicatos presentes nos sedimentos do rio Guadiana e sua desembocadura (grupos RG e DG). Contudo, no grupo PIE, o maior grau de arredondamento observado nestes grãos aponta para a existência de uma longa evolução sofrida em ambiente sedimentar. De facto, a grande maioria destas partículas mineralógicas tem características morfológicas policíclicas (Figura 8). Como tal, é provável que a sua origem esteja relacionada com a presença de sedimentos de natureza relíquia da zona infralitoral desta plataforma correspondentes a uma antiga desembocadura do rio Guadiana (Gonzalez *et al.* 2004). Podemos assim admitir, como hipótese provável, que estes minerais foram fornecidos no passado ao litoral e à plataforma continental pelo rio Guadiana. Adicionalmente, com base nos padrões de ocorrência das piroxenas e das anfíbolas podemos afirmar que o sinal mineralógico do rio Guadiana se estende para oriente da sua foz numa extensão de pelo menos 40 km. Esta interpretação é concordante com a tendência dominante do sentido da deriva litoral (W-E) apontada por Mèlières (1974).

7.3 Plataforma continental do Golfo de Cádiz

Como já foi afirmado anteriormente, os sedimentos recolhidos nos diferentes testemunhos verticais apresentam, fundamentalmente, duas associações mineralógicas distintas. A associação mineralógica presente nos testemunhos verticais de sedimentos mais finos (T1, T5 e T8) é caracterizada pela presença dominante de anfíbolas (>60 %) (Figura 5), que apresentam um hábito lamelar (Figura 10), que possibilita um transporte em suspensão na coluna de água, como se fossem hidraulicamente equivalentes a partículas minerais mais finas (da dimensão do silte grosseiro), tal como é sugerido em trabalhos anteriores retratando ambientes similares (Schimmitter e Freeman-Lynde 1988, Morton e Hallsworth 1999, Cascalho e Fradique 2007). A origem primária destas anfíbolas é compatível com as rochas básicas e ultrabásicas existentes na bacia hidrográfica do Guadiana e estará, muito provavelmente, relacionada com o acarreo de partículas terrígenas oriundas dessa bacia, hipótese que está de acordo com estudos anteriores de Gonzalez *et al.* (2004 e 2007) que referem a grande importância deste rio como fornecedor de sedimentos terrígenos para esta plataforma continental.

Pelo contrário, nos testemunhos verticais compostos por sedimentos mais grosseiros (T4b, T7 e T9), a presença de grandes quantidades de minerais com formas predominantemente roladas a sub-roladas (TU + AND > 50 %) é indicativa de uma fonte sedimentar com características policíclicas (Figuras 5 e 11). A origem destes minerais estará, muito provavelmente, relacionada com a presença de sedimentos relíquia (associados a antigos cordões litorais) que ocorrem na plataforma interna do Golfo de Cádiz (Gonzalez *et al.* 2004). Neste contexto, é de referir a elevada frequência da “associação TU + AND” (\approx 80 %) composta essencialmente por grãos rolados a sub-rolados identificados no testemunho T7 em quantidades muito homogêneas (Figura 5). Este testemunho foi colhido a uma profundidade de 36 m e representa um depósito sedimentar pertencente a uma parasequência de características transgressivas, conhecida pela designação T_D (Lobo *et al.* 2001) que é interpretada como resultante de um período de arrefecimento no Hemisfério Norte ocorrido há cerca de 8.2 ka BP, após o máximo

glaciar (Alley *et al.* 1997, Kobashi *et al.* 2007). O elevado grau de maturidade evidenciado pela “associação TU + AND” do testemunho T7 (Figura 11) é inteiramente compatível com a presença de sedimentos arenosos de características transgressivas visto que este tipo de sedimentos é normalmente mais maduro do que os seus correspondentes regressivos, quer do ponto de vista textural, quer do ponto de vista mineralógico (Cattaneo e Steel 2003). Poder-se-á então afirmar que esta associação mineralógica representa o resultado final de um processo longo de evolução sedimentar que incluirá, certamente, vários ciclos de erosão-transporte-sedimentação em ambientes de elevada energia. Nos outros testemunhos verticais de sedimentos grosseiros a presença desta associação muito evoluída (TU +AND) já não é tão dominante. Por exemplo, o testemunho T4b, apesar colhido a uma profundidade de 51 m, que é aparentemente coincidente com a localização da parasequência T_D , mostra a presença de uma quantidade significativa de anfífolas ($\approx 20\%$ em média) numa provável relação com a contribuição de minerais terrígenos fornecidos pelo rio Guadiana (Figura 5).

8. Discussão dos resultados: análise composicional

8.1. Fundamentos teóricos da análise composicional (breve referência)

A identificação e a contagem das espécies mineralógicas transparentes resultaram na criação de três matrizes de dados referentes aos três casos estudados cujos resultados foram descritos e interpretados do ponto de vista da proveniência sedimentar no sub-capítulo anterior.

Cada uma das amostras é caracterizada por um conjunto de minerais cuja abundância é expressa em frequências relativas, tal como foi referido no sub-capítulo 4. Desta forma, por cada amostra, a soma das frequências de todos os minerais é igual a 100 %. Isto significa que os valores de frequência relativa (dados composicionais) são constrangidos no sentido em que não variam de forma independente. A este propósito, J. Aitchison (2003), p. 5, afirma que *“Compositional data consist of vectors whose components are the proportion or percentages of some whole. Their peculiarity is that their sum is constrained to be some constant, equal to 1 for proportions, 100 for percentages or possibly some other constant c for other situations such as parts per million (ppm) in trace element compositions. Unfortunately a cursory look at such vectors gives the appearance of vectors of real numbers with the consequence that over the last century all sorts of sophisticated statistical methods designed for unconstrained data have been applied to compositional data with inappropriate inferences. All this despite the fact that many workers have been, or should have been, aware that the sample space for compositional vectors is radically different from the real Euclidean space associated with unconstrained data.”*. Esta questão do “constrangimento a 100 %” torna-se crítica quando se pretendem aplicar métodos de análise multivariada que foram concebidos para serem utilizados com dados não constrangidos. Nesta perspectiva, Aitchison (1986) mostrou que o efeito do constrangimento no cálculo das matrizes de correlação ou de variância-covariância desaparece se os dados de frequência relativa forem alvo de uma transformação logarítmica. Por isso, no presente trabalho, estes dados foram transformados utilizando a razão logarítmica centrada (ou *centred log-ratio transformation - clr*) que corresponde ao cálculo do logaritmo de uma razão entre a frequência relativa de cada mineral e a média geométrica dos valores percentuais de todos os minerais identificados em cada amostra. Esta transformação é expressa da seguinte forma:

$$clr(X) = \left[\ln \frac{x_1}{g(X)}; \dots; \ln \frac{x_D}{g(X)} \right] \quad (1)$$

$$g(X) = \sqrt[D]{x_1 \dots x_D} \quad (2)$$

Em que $clr(X)$ é a razão logarítmica centrada e $g(X)$ é a média geométrica. Todavia, acontece que nas matrizes de dados que expressam os valores de contagem a presença de zeros é muito frequente o que invalida o cálculo da razão logarítmica. Para ultrapassar esta dificuldade há que converter todos os zeros por valores positivos inferiores ao limite mínimo de detecção, que neste caso é igual a 1. A este procedimento chamam os autores de língua inglesa de *zero-replacement* ou *rounding-error replacement procedure* (Aitchison 1986). Nos casos em análise, cada valor zero, que traduz a não identificação de uma determinada espécie numa operação de contagem efectuada em cada amostra, foi substituído por 1.0×10^{-4} . Uma vez feita esta operação de substituição, os valores das contagens foram recalculados para 100 % e a razão logarítmica foi calculada utilizando as equações 1 e 2. Após esta operação procedeu-se à aplicação da análise em componentes principais (ACP), com o objectivo de extrair as eventuais correlações lineares existentes entre os vários minerais identificados em cada um dos conjuntos de amostras estudadas (Davies 1986). Estas correlações lineares são expressas através de um conjunto de componentes principais hierarquizados segundo a quantidade decrescente de variância de dados explicada por cada um desses componentes. No essencial, a ACP tem como objectivo principal capturar a maior parte da variabilidade dos dados utilizando o número mínimo possível de componentes extraídos que apresentam correlação nula entre si (Aitchison 1986). Optou-se por fazer a extracção dos componentes principais utilizando a matriz de variância-covariância (VAR-COV) uma vez que os dados originais representam quantidades relativas de vários minerais expressas nas mesmas unidades (Borgognone *et al.* 2001). De seguida analisamos os resultados da ACP baseada no cálculo da $rlc(X)$ e na projecção dos resultados em diagramas *biplot* (Aitchison e Greenacre 2002) obtidos pela aplicação do programa informático *CoDaPack* (Thió-Henestrosa e Martín-Fernández 2005).

8.2. Área envolvente do Cabo de Sines

Neste caso foi considerado como ponto de partida uma matriz de dados contendo 22 amostras ($n = 22$) caracterizadas por seis minerais ($m = 6$). O cálculo da matriz VAR-COV mostra que os minerais TIT e a EST são os que apresentam maior variância em oposição à ANF e PX que exibem os valores mais baixos de variância associada. O traço desta matriz é igual a 27.31 e representa a soma dos valores próprios dos componentes principais extraídos, verificando-se que os dois primeiros componentes têm associado cerca de 94 % da variância dos dados (Tabelas 1 e 2). As ponderações dos vários minerais no componente com maior variância associada (C1 = 75 %) mostram uma proximidade de ponderação entre a TU, AND e EST (em valores negativos) em oposição à ponderação da TIT e, em menor grau, da ANF (em valores positivos). O componente C2 tem associada uma variância menor (C2 = 17 %) e nas ponderações dos vários minerais mostra uma proximidade entre a PX e a ANF (com valores positivos) em oposição à da EST que apresenta valor negativo (Figura 12).

Projectando as 22 amostras num gráfico *biplot* verifica-se o aparecimento de um novo

Tabela 1. Área envolvente ao cabo de Sines: matriz de variâncias-covariâncias.

Table 1. Sines cape area: variance-covariance matrix.

| | PX | ANF | TIT | TU | AND | EST |
|-----|-------|-------|-------|------|------|------|
| PX | 1.22 | | | | | |
| ANF | 0.98 | 0.94 | | | | |
| TIT | 0.42 | 1.18 | 14.30 | | | |
| TU | -0.52 | -0.82 | -5.46 | 2.70 | | |
| AND | -0.37 | -0.54 | -4.67 | 2.20 | 2.09 | |
| EST | -1.73 | -1.74 | -5.77 | 1.90 | 1.29 | 6.05 |

SOMA DAS VARIÂNCIAS (TRAÇO DA MATRIZ) = 27.31

Tabela 2. Área envolvente ao cabo de Sines: valores próprios e variância dos componentes extraídos.

Table 2. Sines cape area: eigenvalues and variance of the extracted components.

| COMPONENTES | VALORES PRÓPRIOS | % INDIVIDUAL | VALORES PRÓPRIOS CUMULATIVO | % CUMULATIVA |
|-------------|------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| 1 | 21.03 | 77.02 | 21.03 | 77.02 |
| 2 | 4.52 | 16.57 | 25.56 | 93.58 |
| 3 | 1.53 | 5.62 | 27.09 | 99.20 |
| 4 | 0.19 | 0.68 | 27.28 | 99.88 |
| 5 | 0.03 | 0.12 | 27.31 | 100.00 |

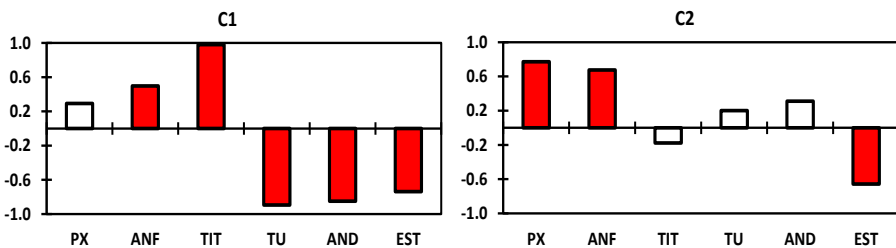


Figura 12. Área envolvente do cabo de Sines: ponderação dos minerais nos dois componentes principais com maior variância associada (barras a vermelho = minerais com maior ponderação).

Figure 12. Sines cape área: mineral loadings on the first two principal components with higher variance associated (red bars = minerals with higher loading).

padrão de agrupamento destas amostras. Surgem, assim, três associações em que duas delas incluem as amostras dos grupos G1 e G4 e uma terceira que inclui as amostras dos grupos G2 e G3 (Figura 13). Este padrão é suportado, em proporções diferentes, pelo eixo relativo ao 1.º componente principal (1st) e pelo eixo relativo 2.º componente (2nd) que, em conjunto, têm

associado mais de 90 % da variância dos dados (Tabela 2). Podemos igualmente verificar no gráfico *biplot* da Figura 13 quais são os minerais que melhor traduzem o padrão de distribuição observado para as amostras da região de Sines. Verifica-se assim que a máxima variabilidade está associada aos vectores mais longos (*clr.TIT* e *clr.EST*) que correspondem aos minerais titanite e estauroлите que possuem os valores mais elevados de variância (Tabela 1). Focando a atenção no padrão dos vectores *clr* verifica-se que eles tendem a agrupar-se segundo duas direcções principais gerando um padrão em “cruz”: uma definida pela oposição da EST relativamente à ANF + PX e outra definida pela oposição da TIT relativamente à TU + AND (Figura 13). Este padrão é aparentemente condicionado apenas pelo efeito da proveniência uma vez que opõe sempre minerais oriundos de fontes primárias (rochas ígneas e metamórficas) a minerais oriundos de fontes secundárias (sedimentares), tal como referido anteriormente (sub-capítulo 7).

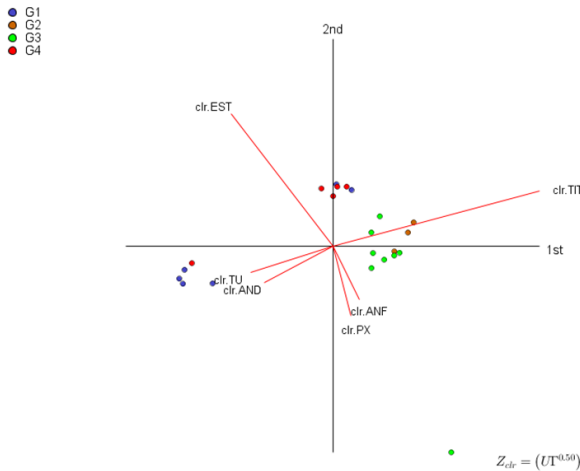


Figura 13. Área envolvente do cabo de Sines: gráfico composicional biplot mostrando a projecção das amostras de acordo com os componentes principais 1 (1^{st}) e 2 (2^{nd}) e também a orientação dos vectores (referentes aos minerais) resultantes da transformação logarítmica utilizada (*clr*)

Figure 13. Sines cape area: compositional biplot diagram showing the samples projection according to the principal components 1 (1^{st}) and 2 (2^{nd}) and also the orientation of the vectors (correspondent to minerals) derived from the centred log-ratio transformation (*clr*).

8.3. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente

Neste caso foi considerado como ponto de partida uma matriz de dados definida por 35 amostras ($n = 35$) caracterizadas por sete minerais ($m = 7$). O cálculo da matriz VAR-COV mostra a EST como sendo o mineral que apresenta a maior variância, em oposição à AND e à ANF-VI que exibem os valores mais baixos de variância associada. O traço desta matriz é igual a 55.98 e representa a soma dos valores próprios dos componentes principais extraídos. Verifica-se que os dois primeiros componentes têm associado cerca de 83 % da variância dos dados (Tabelas 3 e 4). As ponderações dos vários minerais no componente com maior variância associada (C1 = 66 %) mostram uma proximidade de ponderação entre a TU e EST (em valores negativos) em oposição à ponderação da OPX, ANFVI e ANFC com valores positivos. O componente C2 tem associada uma variância menor (C2 = 17 %) e nas ponderações dos vários minerais mostra o isolamento da GRA relativamente a todos os outros minerais (Figura 14).

Tabela 3. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente: matriz de variâncias-covariâncias.

Table 3. Guadiana River and adjacent continental shelf: variance-covariance matrix.

| | TU | AND | EST | OPX | ANFVI | ANFC | GRA |
|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|------|
| TU | 6.27 | | | | | | |
| AND | 1.88 | 1.80 | | | | | |
| EST | 6.50 | 1.50 | 20.58 | | | | |
| OPX | -5.08 | -2.06 | -10.03 | 8.97 | | | |
| ANFVI | -2.90 | -0.90 | -5.15 | 2.76 | 3.55 | | |
| ANFC | -5.32 | -2.51 | -9.25 | 6.27 | 3.30 | 7.82 | |
| GRA | -1.34 | 0.29 | -4.15 | -0.82 | -0.65 | -0.31 | 6.98 |

SOMA DAS VARIÂNCIAS (TRAÇO DA MATRIZ) = 55.98

Tabela 4 . Rio Guadiana e plataforma continental adjacente: valores próprios e variância dos componentes extraídos.

Table 4. Guadiana River and adjacent continental shelf: eigenvalues and variance of the extracted components.

| COMPONENTES | VALORES PRÓPRIOS | % INDIVIDUAL | VALORES PRÓPRIOS CUMULATIVO | % CUMULATIVA |
|-------------|------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| 1 | 37.13 | 66.33 | 37.13 | 66.33 |
| 2 | 9.29 | 16.60 | 46.42 | 82.92 |
| 3 | 4.39 | 7.84 | 50.81 | 90.76 |
| 4 | 2.69 | 4.80 | 53.50 | 95.56 |
| 5 | 1.73 | 3.09 | 55.22 | 98.65 |
| 6 | 0.76 | 1.35 | 55.98 | 100.00 |

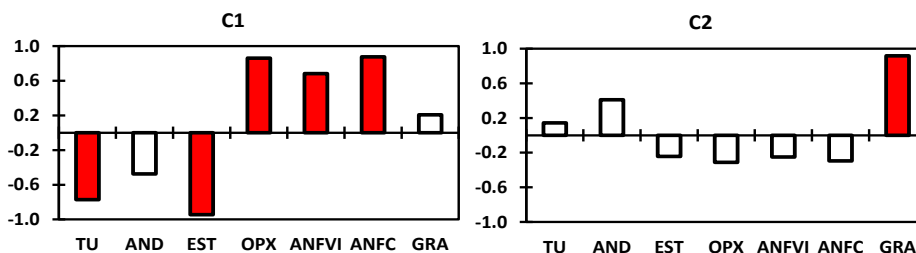


Figura 14. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente: ponderação dos minerais nos dois componentes principais com maior variância associada (barras a vermelho = minerais com maior ponderação).

Figure 14. Guadiana river and adjacent continental shelf: mineral loadings on the first two principal components with higher variance associated (red bars = minerals with higher loading).

Projectando as 35 amostras (de acordo com os quatro grupos inicialmente definidos) num gráfico *biplot* verifica-se que grande parte das amostras se concentra em torno da origem dos eixos. Contudo, definem-se três pequenos conjuntos de amostras que se distribuem por três quadrantes diferentes. Este padrão é essencialmente suportado pelo eixo referente ao 1.º componente principal (1st) ao mostrar a oposição entre amostras do grupo PIP e amostras dos grupos RG e DG (Figura 15). Podemos igualmente verificar, neste gráfico, quais são os minerais que melhor traduzem este padrão de distribuição. Verifica-se assim, mais uma vez, que a máxima variabilidade está associada aos vectores mais longos (*clr.EST*, *clr.OPX*, *clr.ANFC*, *clr.GRA* e *clr.TU*) correspondentes aos minerais estauroilite, ortopiroxena, anfíbola castanha e granada, que possuem os valores mais elevados de variância (Tabela 3). Focando a atenção no padrão dos vectores *clr* verifica-se que eles tendem a agrupar-se segundo três direcções gerando um padrão em “Y”: uma definida pelo conjunto EST + TU, outra definida pelo conjunto OPX + ANFC e uma terceira constituída pela GRA (Figura 15). Este padrão é aparentemente condicionado por dois factores distintos: a proveniência, que está reflectida nos padrões de ocorrência de duas associações mineralógicas opostas (turmalina + estauroilite - origem sedimentar policíclica *versus* anfíbolas e piroxenas - origem primária); e a selecção hidráulica das partículas que está patente no padrão de ocorrência da granada porque sendo este o mais denso dos minerais considerados é também o mais sensível a enriquecimento residual por este processo.

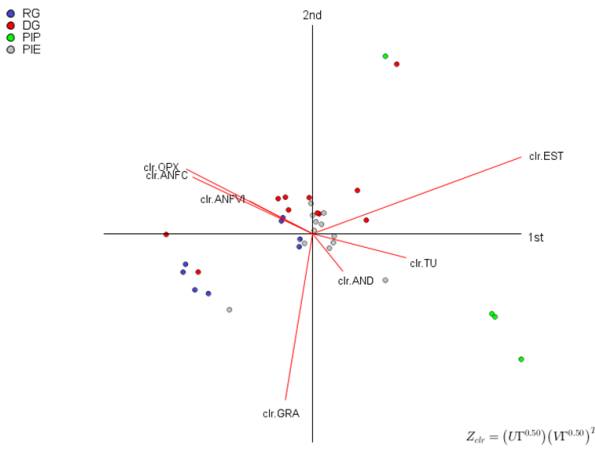


Figura 15. Rio Guadiana e plataforma continental adjacente: gráfico composicional biplot mostrando a projecção das amostras de acordo com os componentes principais 1 (1st) e 2 (2nd) e também a orientação dos vectores (referentes aos minerais) resultantes da transformação logarítmica utilizada (*clr*)

Figure 15. Guadiana river and adjacent continental shelf: compositional biplot diagram showing the samples projection according to the principal components 1 (1st) and 2 (2nd) and also the orientation of the vectors (correspondent to minerals) derived from the centred log-ratio transformation (*clr*).

8.4. Plataforma continental do Golfo de Cádiz

Neste caso foi considerado como ponto de partida uma matriz de dados contendo 57 amostras ($n = 57$) caracterizados por oito minerais ($m = 8$). O cálculo da matriz VAR-COV mostra a OPX e a EST como sendo os minerais que apresentam a maior variância em oposição à AND e à ANFVI que exibem os valores mais baixos de variância associada. O traço desta matriz é igual a

79.53 e representa a soma dos valores próprios dos componentes principais extraídos. Verifica-se que os dois primeiros componentes têm associado 63 % da variância dos dados (Tabelas 5 e 6). As ponderações dos vários minerais no componente com maior variância associada (C1 = 45 %) mostram uma proximidade de ponderação entre a EST e o ZI (em valores positivos) em oposição à ponderação da OPX, ANFVI e ANFC com valores negativos (Figura 16). O componente C2 tem associada uma variância menor (C2 = 17 %) mostrando a ponderação isolada do ZI relativamente a todos os outros minerais (Figura 16). Projectando as 57 amostras (de acordo com os seis grupos de amostras inicialmente definidos) num gráfico *biplot* verifica-se que o 1.º componente mostra, claramente, a separação entre as amostras pertencentes aos testemunhos verticais de sedimentos grosseiros (T4b, T7 e T9) das amostras pertencentes aos testemunhos de sedimentos mais finos (T1, T5 e T8). Podemos igualmente verificar neste gráfico quais são os minerais que melhor traduzem este padrão de distribuição. Verifica-se assim, mais uma vez, que a máxima variabilidade está associada aos vectores mais longos (*clr.OPX*, *clr.EST*, e *clr.ZI*) correspondentes aos minerais ortopiroxena, estauroilite e zircão, que possuem os valores mais elevados de variância (Tabela 5). Focando a atenção no padrão dos vectores *clr* verifica-se mais uma vez que eles tendem a agrupar-

Tabela 5. Plataforma continental do Golfo de Cádiz: matriz de variâncias-covariâncias.
Table 5. *Cádiz Gulf's continental shelf: variance-covariance matrix.*

| | TU | AND | EST | CPX | OPX | ANFVI | ANFC | GRA | ZI |
|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| TU | 3.29 | | | | | | | | |
| AND | 0.74 | 1.33 | | | | | | | |
| EST | 1.97 | -0.67 | 17.48 | | | | | | |
| CPX | -0.66 | 0.20 | -1.43 | 7.13 | | | | | |
| OPX | -3.98 | -1.86 | -10.74 | 0.83 | 18.94 | | | | |
| ANFVI | -0.66 | 1.05 | -4.12 | -0.57 | 2.66 | 2.69 | | | |
| ANFC | -0.90 | 0.70 | -4.98 | -1.16 | 4.16 | 2.80 | 4.80 | | |
| GRA | -0.18 | -0.48 | -0.14 | -1.67 | -2.56 | -0.83 | -1.51 | 8.07 | |
| ZI | 0.40 | -1.01 | 2.62 | -2.67 | -7.46 | -3.03 | -3.92 | -0.72 | 15.80 |

SOMA DAS VARIÂNCIAS (TRAÇO DA MATRIZ) = 79.53

Tabela 6. Plataforma continental do Golfo de Cádiz: valores próprios e variância dos componentes extraídos.
Table 6. *Cádiz Gulf's continental shelf: eigenvalues and variance of the extracted components.*

| COMPONENTES | VALORES PRÓ- PRIOS | % INDIVIDUAL | VALORES PRÓPRIOS CUMULATIVO | % CUMULATIVA |
|-------------|-----------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| 1 | 36.09 | 45.38 | 36.09 | 45.38 |
| 2 | 14.27 | 17.94 | 50.37 | 63.33 |
| 3 | 9.80 | 12.32 | 60.17 | 75.65 |
| 4 | 8.15 | 10.24 | 68.31 | 85.89 |
| 5 | 7.45 | 9.37 | 75.76 | 95.26 |
| 6 | 2.67 | 3.36 | 78.43 | 98.61 |
| 7 | 0.95 | 1.20 | 79.38 | 99.81 |
| 8 | 0.15 | 0.19 | 79.53 | 100.00 |

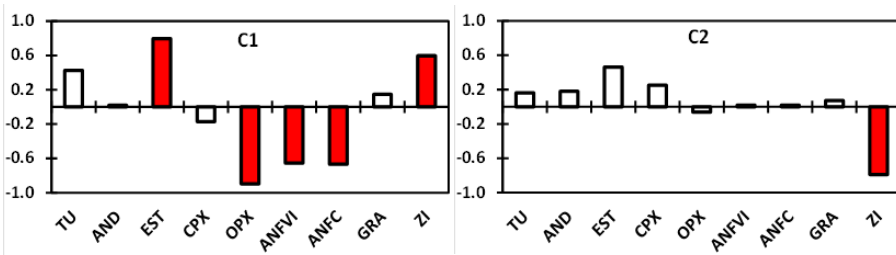


Figura 16. Plataforma continental do Golfo de Cádiz: ponderação dos minerais nos dois componentes principais com maior variância associada (barras a vermelho = minerais com maior ponderação).

Figure 16. Cadiz Gulf's continental shelf: mineral loadings on the first two principal components with higher variance associated (red bars = minerals with higher loading).

se segundo três direcções gerando um padrão em “Y”: uma definida pela ortopiroxena, outra definida pela estauroлите e uma terceira constituída pelo zircão (Figura 17). Este padrão é aparentemente condicionado por dois factores distintos: a proveniência, que está reflectida nos padrões de ocorrência de duas associações mineralógicas opostas (estauroлите + zircão + turmalina - origem sedimentar policíclica *versus* anfíbolas e piroxenas - origem primária); e a selecção hidráulica das partículas que está patente no padrão de ocorrência do zircão porque sendo este o mais denso dos minerais considerados é também o mais sensível a enriquecimento residual por este processo.

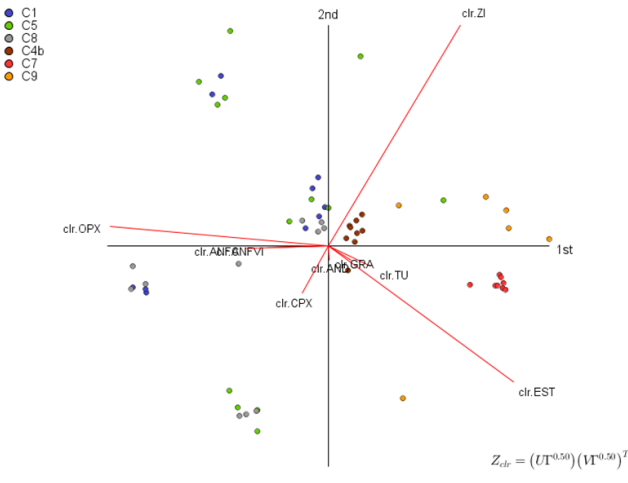


Figura 17. Plataforma continental do Golfo de Cádiz: gráfico composicional biplot mostrando a projecção das amostras de acordo com os componentes principais 1 (1st) e 2 (2nd) e também a orientação dos vectores (referentes aos minerais) resultantes da transformação logarítmica utilizada (clr)

Figure 17. Cadiz Gulf's continental shelf: compositional biplot diagram showing the samples projection according to the principal components 1 (1st) and 2 (2nd) and also the orientation of the vectors (correspondent to minerals) derived from the centred log-ratio transformation (clr).

9. Conclusões

Com base nas mais de 100 amostras que serviram de base às preparações microscópicas de minerais pesados que foram estudadas pode afirmar-se que existem dois tipos fundamen-

tais de proveniências traduzidas em duas associações mineralógicas distintas: uma, de origem sedimentar e de natureza policíclica, é evidenciada pela elevada frequência de partículas normalmente roladas a sub-roladas de turmalina, de andaluzite e de estauroilite; outra, de origem ígnea e/ou metamórfica (de 1.º ciclo sedimentar) é evidenciada pela elevada frequência de partículas normalmente angulosas a sub-angulosas de anfíbolos e de piroxenas.

Detectaram-se especificidades nos três casos de estudo no que se refere às assinaturas mineralógicas identificadas e à distância a que se situam as principais fontes sedimentares.

Na área envolvente ao cabo de Sines existem, fundamentalmente, dois cortejos mineralógicos distintos. Um é caracterizado pela elevada frequência de piroxenas, de anfíbolos e de titanite com formas predominantemente angulosas a sub-angulosas. Outro é representado pela elevada frequência de turmalina, de andaluzite e de estauroilite com formas geralmente roladas a sub-roladas. O primeiro cortejo é revelador da existência de uma fonte próxima relacionada com as rochas ígneas do maciço de Sines, enquanto que o segundo reflecte uma proveniência relacionada com os extensos depósitos continentais da cobertura sedimentar atribuída ao Pliocénico e Holocénico existentes na região.

Nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do leito do rio Guadiana, na sua correspondente desembocadura e na plataforma continental interna adjacente é possível também identificar a existência de dois cortejos mineralógicos fundamentais. Um é representado pela presença abundante de anfíbolos e piroxenas de carácter anguloso a subanguloso, sendo indicador de uma proveniência relacionada com as rochas ígneas básicas e metamórficas que afloram na bacia hidrográfica do rio Guadiana. Outro é representado pela presença abundante de turmalina, de andaluzite e de estauroilite com formas roladas a sub-roladas, sendo indicador de uma proveniência sedimentar de características policíclicas (depósitos relíquia pertencentes a antigos litorais ou a uma antiga desembocadura do rio Guadiana).

Nos sedimentos recolhidos em seis testemunhos verticais da plataforma continental do Golfo de Cádiz verifica-se a existência de dois cortejos de minerais pesados completamente distintos entre si. Um deles é dominado pela presença de vários tipos de anfíbolos e de piroxenas. Este cortejo está particularmente bem representado nos testemunhos verticais constituídos por sedimentos de dimensão média de silte grosseiro. Atendendo às características mineralógicas e morfológicas dos minerais dominantes é possível deduzir que as rochas ígneas básicas e metamórficas da bacia hidrográfica do rio Guadiana são a principal fonte destes minerais. O outro cortejo é dominado pela turmalina, andaluzite e estauroilite, estando muito bem representado nos testemunhos verticais compostos por sedimentos predominantemente arenosos. Atendendo às características mineralógicas e morfológicas destas partículas, é possível afirmar que a sua origem poderá estar relacionada com antigos cordões litorais, actualmente pertencentes a sequências sedimentares de características transgressivas identificadas em domínio da plataforma interna.

A extracção dos componentes principais, entrando em linha de conta com a transformação logarítmica centrada dos dados de frequência dos minerais, permite definir com precisão a importância relativa dos factores mais importantes que controlam a presença dos minerais pesados nos sedimentos: proveniência e selecção hidráulica.

Na sequência da projecção das amostras e dos minerais no ambiente gráfico *biplot* verificou-se a existência de dois padrões geométricos dos vectores que resultam da transformação logarítmica dos dados: o primeiro foi nomeado como padrão em “cruz” e traduz a

influência dominante da proveniência; o segundo foi nomeado por padrão em “Y” e traduz a influência simultânea da proveniência e da selecção hidráulica das partículas. O primeiro (“cruz”) está patente na área envolvente ao Cabo de Sines, onde a elevada proximidade das duas fontes mineralógicas mais importantes é determinante nos resultados obtidos. O segundo (“Y”) caracteriza as duas outras áreas estudadas (Rio Guadiana e plataforma continental adjacente + plataforma continental do Golfo de Cádiz) onde a maior distância existente entre as fontes mineralógicas e os locais amostrados gera condições para que os diferentes minerais possam ser hidraulicamente seleccionados. Esta selecção, quando observada, é traduzida pelos contrastes existentes entre os padrões de ocorrência das espécies transparentes de maior densidade (zircão e granada) relativamente aos padrões das restantes espécies mineralógicas menos densas, nomeadamente, no que se refere às que exibem, com frequência, formas tendencialmente lamelares (caso das anfíbolos).

Como ponto final, deve ser acrescentado, que as preparações microscópicas utilizadas neste trabalho constituem uma base para a construção de uma colecção de referência de minerais pesados com fins didácticos e científicos que irá integrar os acervos do Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

Os autores agradecem a cedência das amostras utilizadas no presente trabalho. Estas amostras foram recolhidas no âmbito de diferentes projectos de investigação: as que são oriundas da área envolvente ao cabo de Sines foram obtidas na sequência de um estudo de dinâmica sedimentar encomendado ao Instituto Hidrográfico pela Administração do Porto de Sines em Setembro de 2002; as restantes foram recolhidas entre 1999 e 2003 no âmbito do projecto “Consequences of River Discharge Modifications on Coastal Zone and Continental Shelf – CRIDA” (PLE/8/00), financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Referências

- Aitchison J. 1986. The statistical analysis of compositional data. The Blackburn Press. Caldwell. New Jersey.
- Aitchison J. 2003. A concise guide to compositional data analysis. In: 2nd Compositional Data Analysis Workshop. Girona, Italy.
- Aitchison J., Greenacre M. 2002. Biplots of compositional data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 51: 375-392.
- Alley R.B., Mayewski P.A., Sowers T., Stuiver M., Taylor K.C., Clark P.U. 1997. Holocene climatic instability: a prominent widespread event 8200 years ago. *Geology* 25: 483-486.
- Andò S., Garzanti E., Padoan M., Limonta M. 2012. Corrosion of heavy minerals during weathering and diagenesis: A catalog for optical analysis. *Sedimentary Geology* 280: 165-178.
- Artini E. 1898. Introno alla composizione mineralodical delle sabbie di alcuni fiumi del Veneto, con applicazione ai terreni de transport. *Riv. Miner. Crist. Italiana* 19: 33-94.
- Bateman R.M., Catt J.A. 2007. Provenance and paleoenvironmental interpretation of superficial deposits, with particular reference to post-depositional modification of heavy mineral assemblages, *Developments in Sedimentology* 58: 151-188.
- Borgognone M.G., Bussi J., Hough G. 2001. Principal component analysis in sensory analysis: covariance or correlation matrix? *Food Quality and Preference* 12: 323-326.

Os minerais pesados e a proveniência sedimentar: estudo de casos do sudoeste da Península Ibérica

- Burns T.W., O'Conner D.J., Stockmayer S.M. 2003. Science communication: a contemporary definition. *Public Understanding of Science* 12: 183-202
- Canilho M.H. 1972. Estudo geológico-petrográfico do maciço eruptivo de Sines. *Bol. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciências* 12 (2): 77-161.
- Canilho M.H. 1989. Elementos de geoquímica das rochas do maciço ígneo de Sines. *Ciências da Terra (UNL)*, Lisboa, 10: 65-80.
- Cascalho J. 2009a. Guadiana continental shelf heavy mineral sources (SW Iberia). 6.o Simpósio sobre a Margem Ibérica Atlântica, Oviedo (Espanha), 1-5 Dezembro 2009: 261-264.
- Cascalho J. 2009b. Heavy mineral assemblages from different Guadiana shelf sedimentary sequences (SW Iberia). 6.º Simpósio sobre a Margem Ibérica Atlântica, Oviedo, Espanha, 1-5 Dezembro 2009: 257-260.
- Cascalho J., Fradique C. 2007. The sources and hydraulic sorting of heavy minerals on the northern Portuguese continental margin. *Developments in Sedimentology* 58: 75-110.
- Cattaneo A., Steel R.J. 2003. Transgressive deposits: a review of their variability. *Earth-Science Reviews* 62: 187-228.
- Davies J.C. 1986. *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley & Sons, New York.
- Dick A.B. 1887. On zircon and other minerals contained in sand. *Nature* 36: 1-92.
- Flores R.M., Shideler G.L. 1978. Factors controlling heavy-mineral variations on the South Texas outer continental shelf, Gulf of Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology* 48: 269-280.
- Falk J.H., Storksdieck M., Dierking L.D. 2007. Investigating public interest and understanding: evidence for the importance of free-choice learning. *Public Understanding of Science* 16: 455-469.
- Frihy O.E., Dewidar K.M. 2003. Patterns of erosion/sedimentation. Heavy mineral concentration and grain size to interpret boundaries of littoral sub-cells of the Nile Delta, Egypt. *Marine Geology* 199: 27-43.
- Garzanti E., Andò S. 2007. Heavy mineral concentration in modern sands: implications for provenance interpretation. *Developments in Sedimentology* 58: 517-545.
- Gonzalez R., Dias J.M.A., Lobo F., Mendes I. 2004. Sedimentological and paleoenvironmental characterization of transgressive sediments on the Guadiana Shelf (Northern Gulf of Cadiz, SW Iberia). *Quaternary International* 120: 133-144.
- Gonzalez R., Araújo M.F., Burdloff D., Cachão M., Cascalho J., Correadeira C., Dias J.M.A., Fradique C., Ferreira J., Gomes C., Machado A., Mendes I., Rocha F. 2007. Sediment and pollutant transport in the Northern Gulf of Cadiz: A multi-proxy approach. *Journal of Marine Systems* 68: 1-23.
- Gutiérrez-Mas J.M., Domínguez-Bella S., López-Aguayo 1994. Present-day sedimentation patterns of the Gulf of Cadiz northern shelf from heavy mineral analysis. *Geo-Marine Letters* 14: 52-58.
- Hazen R. M., Trefil, J. 2009. *Science Matters Achieving scientific literacy 2nd Edition*, Anchor Books. New York, 360 p.
- Inverno C.M.C., Manupella G., Zbyszewski G., Pais J., Ribeiro M.L. 1993. Maciço Eruptivo de Sines. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 42-C, Santiago do Cacém. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.
- Kerr P.F. 1977. *Optical Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Kobashi T., Severinghaus J.P., Brook S.J., Barnola J.M., Grachev A.M. 2007. Precise timing and characterization of abrupt climate change 8200 years ago from air trapped in polar ice. *Quaternary Science Reviews* 26: 1212-1222.
- Komar P.D. 2007. The entrainment, transport and sorting of heavy minerals by waves and currents. *Developments in Sedimentology* 58: 3-48.
- Komar P.D., Wang C. 1984. Processes of selective grain transport and the formation of placers on beaches. *Journal of Geology* 92: 637-656.
- Lobo F.J., Hernández-Molina F.J., Díaz Del Río V. 2001. The sedimentary record of the post-glacial transgression on the Gulf of Cadiz continental shelf (Southwest Spain). *Marine Geology* 178: 171-195.
- Mange M.A., Maurer H.F.W. 1992. *Heavy minerals in colour*. Chapman and Hall, London.

- Mange M, Wright D. (editors) 2007. Heavy minerals in use. Developments in Sedimentology 58. Elsevier. Amsterdam.
- Mèlières F. 1974. Recherches sur la dynamique sédimentaire du golfe du Cadix (Espagne). Thèse d'état, University of Paris.
- Morton A.C., Hallsworth C.R. 1999. Processes controlling the composition of heavy minerals assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology* 124: 3-29.
- Neiheisel J. 1965. Source and distribution of sediments at Brunswick Harbour and vicinity, Georgia. U. S. Army Coast. Eng. Center, Teach. Mem., 12.
- Oliveira J.T., Pereira E., Ramalho M., Antunes M.T., Monteiro J.H., Almeida J.P., Carvalho D., Carvalhosa A., Ferreira J.N., Gonçalves F., Oliveira V., Ribeiro A., Ribeiro M.L., Silva A.F., Noronha F., Young T., Barbosa B., Manupella G., Pais J., Reis R.P., Rocha R., Soares A.F., Zbyszewski G., Gaspar L., Moreira A.P., Moitinho de Almeida F., Dâmaso B., Dâmaso L. 1992. Notícia explicativa da carta geológica de Portugal (folha 8, 1:200000). Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- Pettijohn F.J. 1957. Sedimentary rocks. Harper and Bros., New York.
- Pilkey O.H. 1963. Heavy minerals of the U. S. South Atlantic continental shelf and slope. *Geological Society of America Bulletin* 74: 641-648.
- Pombo J., Cascalho J., Rodrigues A., Taborda R., Oliveira A. 2006. The Sines sub-volcanic intrusive complex: imprint on the inner shelf sedimentary cover (Sines, Portugal). *Journal of Coastal Research* SI 39: 250-254.
- Póvoas L., Lopes C., Dantas P., Malafaia E., Barriga F.J.A.S. 2010. A exposição "Allosaurus: um dinossaúro, dois continentes?" - Divulgar procedimentos científicos para promover literacia científica. VIII Congresso Nacional de Geologia (Universidade do Minho, Braga, 12-14 Julho 2010), *e-Terra* 15 (51): 1-4.
- Reis J., Cascalho J., Póvoas L., Barriga F.J.A.S. 2012. Micro scale geodiversity: Telling stories with sand. *Geologia dell'Ambiente Supplemento al n. 3/2012 Geoheritage: Protecting and Sharing 7th International Symposium ProGEO on the Conservation of the Geological Heritage*: 193-195.
- Reis J., Lopes C., Póvoas L., Ribeiro B., Dantas P. 2013. Accessing the public opinion of an exhibition: are we fulfilling our goals? In http://comunicacaodeciencia.files.wordpress.com/2012/11/livro_abstracts_scicom_final.pdf: 29-30.
- Reis J., Póvoas L., Ribeiro B. 2011. Educação não formal no MNHN: o método como contributo para a Geoliteracia. In Conferência GEOescolas: novas práticas no ensino das Geociências. Geoparque Naturtejo, Idanha-a-Nova: 59-60.
- Rittenhouse G. 1943. Transportation and deposition of heavy minerals. *Geological Society of America Bulletin* 54 (12): 1725-1780.
- Rubey W.W. 1933. The size distribution of heavy minerals within a water-laid sandstone. *Journal of Sedimentary Petrology* 3: 3-29.
- Schmitter R.D., Freeman-Lynde R.P. 1988. Hornblend content of Georgia – South Carolina, U.S.A., neashore sands: support for shoreward sediment transport in the neashore zone. *Sedimentary Geology* 57: 153- 169.
- Swift D.J.P., Dill C.E., McHon J. 1971. Hydraulic fractionation of heavy mineral suites on an unconsolidated retreating coast. *Journal of Sedimentary Petrology* 41: 683-690.
- Thió-Henestrosa S., Martín-Fernández J. 2005. Dealing with Compositional Data: The Freeware CoDaPack. *Mathematical Geology* 37: 773–793.
- Van Andel T.H. 1950. Provenance, transport and deposition of Rhine sediments. A heavy mineral study on river sands.

Composição química, geoquímica, matérias-primas e peças cerâmicas

M. Isabel Prudêncio¹ e M. Isabel Dias²

Resumo: A aplicação de técnicas analíticas não destrutivas ou micro invasivas para a caracterização química de peças cerâmicas antigas tem permitido uma melhor definição de grupos de cerâmica e a localização geográfica da sua produção. Estes trabalhos, quando realizados de forma interdisciplinar com evidências arqueológicas, podem contribuir de forma muito significativa para a reconstrução da organização da produção de cerâmicas, selecção de matérias-primas e trocas comerciais na antiguidade. Entre as técnicas analíticas utilizadas em estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas, o método instrumental por activação com neutrões térmicos tem sido largamente utilizado desde os anos setenta do século XX, devido à sua grande sensibilidade e ao facto de apenas ser necessária para análise uma quantidade reduzida de amostra. Além disso, obtém-se simultaneamente a concentração de um número elevado de elementos químicos, em particular elementos traço. Em geral, os elementos traço permitem a distinção de argilas de diferente natureza e consequentemente a identificação das matérias-primas utilizadas no fabrico das peças cerâmicas. Entre os elementos traço, as terras raras constituem um excelente indicador geoquímico, sendo igualmente importantes na caracterização de peças cerâmicas. A caracterização química de argilas na região envolvente aos sítios arqueológicos e a comparação com a composição das pastas cerâmicas é particularmente importante nos casos da inexistência de evidências da produção cerâmica (por ex. fornos) durante a escavação arqueológica, o que inclui a maior parte da pré-história. Neste capítulo descreve-se um estudo em que a composição química e a geoquímica permitiram distinguir matérias-primas argilosas de diferentes contextos geológicos e identificar as utilizadas no fabrico de cerâmicas de sítios arqueológicos pré-históricos da região centro de Portugal.

Palavras-chave: Geoquímica, Argilas, Cerâmicas arqueológicas, Proveniência

Abstract: The application of non-destructive or micro-invasive analytical techniques for the chemical characterization of ancient ceramics has been useful for a better definition of ceramic groups and of geographic areas of production. Compositional data combined with archaeological evidence provide a basis for understanding many questions about production techniques and organization, functional relationships between specific resource manufacturing combinations, and patterns of local, regional, or extra regional distributions of pottery. Among the analytical techniques used, the instrumental neutron activation analysis (INAA) in support of provenance research of archaeological ceramics has been largely used over the past few decades. INAA is a sensitive technique useful for quantitative multi-element analysis of major, minor, and trace elements. Trace elements can be very useful to establish provenance of the raw materials used to produce the paste of archaeologi-

¹ Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10 (ao Km 139,7), 2695-066 Bobadela LRS, Portugal.

² Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10 (ao Km 139,7), 2695-066 Bobadela LRS, Portugal.

cal ceramics. Among the chemical elements rare earth elements play an important role differentiating resources and their correlation with ceramics. The study of potential raw materials is particularly important in the case of the lack of kilns structures or other production evidence in archaeological excavations. In this chapter a case study is described where chemical data and geochemical fingerprints allowed differentiating resources and their correlation with ceramics from pre-history archeological sites of central Portugal.

Keywords: Geochemistry, Clays, Archaeological ceramics, Provenance

1. Introdução

Em estudos arqueológicos atribui-se em geral uma grande importância à cerâmica. Este facto deve-se a numerosos factores, tais como: (1) as peças cerâmicas ocorrem em todo o mundo, sendo a sua presença raramente controlada pela geologia, ambiente ou condições de preservação; (2) as cerâmicas são dificilmente destruídas; (3) os fragmentos cerâmicos não sofrem remoções selectivas dos locais onde ocorrem, devido à pouca atracção por parte de coleccionadores; (4) as cerâmicas não constituem materiais elitistas, com excepção de alguns tipos ou formas, encontrando-se assim em todos os tipos de residências ou locais de culto; e (5) o estudo das cerâmicas fornece informações sobre a matéria-prima e o método de manufactura.

As peças cerâmicas possuem informações que podem contribuir para o esclarecimento de questões relacionadas com as sociedades antigas. A análise composicional de cerâmicas com vista à resolução de questões de natureza arqueológica, tem como objectivos principais saber o local e a data, as matérias-primas envolvidas e o porquê da sua produção. Os resultados obtidos (características físicas, mineralógicas e químicas) devem complementar os critérios morfológicos e estilísticos, com vista à resolução das questões de natureza arqueológica. Esta abordagem tem sido largamente usada nas últimas décadas (Rice 1987, Chappell 1991, Hector 1992, Velde e Druc 1999, Tite 2008, Tite *et al.* 2012, 1984). A análise química, em particular, juntamente com a análise estatística tem sido usada como complemento de investigações arqueológicas referentes a proveniência e/ou aspectos socioeconómicos - localização de áreas de produção, identificação das rotas comerciais e de troca de matérias-primas e artefactos e os padrões de mobilidade na antiguidade (Dias *et al.* 2003, 2007, 2008, 2012, 2013a, 2013b, Prudêncio *et al.* 1989, 2006, 2009, 2012a, 2012b).

Nas últimas décadas, têm sido usadas diferentes metodologias para o estabelecimento da proveniência de cerâmicas arqueológicas, dado o carácter multidisciplinar destes estudos. A caracterização química das pastas de cerâmicas, complementada naturalmente pela mineralogia, é muito útil na identificação da(s) fonte(s) geológica(s) e delimitação da área geográfica das matérias-primas utilizadas para a manufactura de materiais culturais encontrados em escavações arqueológicas. Os elementos traço, bem como alguns elementos maiores, identificados e quantificados nas matérias-primas podem constituir excelentes indicadores de proveniência, entendendo-se aqui por proveniência o local/região onde foi produzida a cerâmica. Actualmente a matéria-prima utilizada pode provir de milhares de quilómetros das fábricas de cerâmica. No entanto, na antiguidade o oleiro estava mais limitado a matéria-prima local ou regional uma vez que as argilas não transitavam distâncias superiores às dezenas de quilómetros. A profundidade de recolha era também limitada, pelo que solos ou sedimentos argilosos superficiais eram potenciais candidatos para o fabrico de peças cerâmicas.

Ao comparar-se a composição química de argilas de diferente natureza e com distribuições granulométricas e proporções de areia, silte e argila diferentes, deve proceder-se a uma normalização para minimizar efeitos de diluição de elementos químicos (por exemplo devido à maior ou menor concentração de quartzo). Do mesmo modo, se para a produção das peças cerâmicas foi adicionada areia para um melhor trabalhar do barro, existirão alterações na composição final da pasta cerâmica relativamente à matéria-prima inicial. Em estudos de composição química de peças cerâmicas um dos procedimentos utilizados tem sido a utilização de um elemento conservativo para a normalização. Entre os elementos traço o escân-

dio (Sc^{3+}) é em geral imóvel em processos de meteorização, substituindo o alumínio nos minerais argilosos após o colapso dos minerais primários e a sua libertação (Prudêncio *et al.* 2006, Dias e Prudêncio 2008, Prudêncio 2012b).

2. Abordagens metodológicas

Existem diferentes metodologias para o estabelecimento da proveniência de cerâmicas arqueológicas. Neste capítulo dá-se particular atenção à composição química, bem como considerações de natureza geoquímica para a identificação das fontes geológicas e delimitação da área geográfica de produção. Os elementos traço e alguns elementos maiores identificados e quantificados nas cerâmicas e nas matérias-primas podem constituir excelentes indicadores de proveniência, pelo que é fundamental a utilização de técnicas analíticas que sejam de grande sensibilidade e que permitam a obtenção da concentração dos elementos químicos com elevada precisão e exactidão.

Para a caracterização química das pastas das peças cerâmicas deve ter-se em conta: (i) a representatividade da selecção dos artefactos de cerâmica a analisar face aos dados de natureza arqueológica; (ii) a amostragem em cada peça cerâmica, que deve ser realizada cuidadosamente, colhendo-se pequenos pedaços em diferentes locais do fragmento; (iii) a limpeza de eventuais contaminações superficiais; e (iv) o método analítico a utilizar – dimensão da amostra, elementos determináveis, a precisão e o rigor do método.

Um dos principais problemas que se levantam em estudos de proveniência baseados na composição química, diz respeito à selecção dos elementos para a diferenciação entre grupos individuais de cerâmicas e a sua comparação com materiais de origem conhecida (argilas ou produtos de cozedura). Uma vez que antes de se realizarem as análises não podemos saber exactamente que elementos químicos poderão ser mais eficazes para a distinção, em princípio temos de ter como objectivo obter a concentração do maior número possível de elementos químicos. Aumenta-se, deste modo, a probabilidade de vir a identificar indicadores de origem - teores de elementos químicos e/ou parâmetros químicos. Note-se que os elementos seleccionados para a caracterização das amostras devem ser bons discriminantes e que deve ainda estar minimizada a possibilidade de contaminação por efeito da utilização e do ambiente pós-deposicional.

Quando se recorre à composição química para estudos de proveniência de cerâmicas antigas existem dois tipos de abordagem principais: (a) análise estatística multivariada (se a dimensão da matriz de dados o justificar); e (b) considerações de natureza geoquímica.

Em geral são utilizados métodos de análise grupal e métodos de ordenação (Sneath e Sokal 1973) usando programas como o Statistica (Statsoft 2011). Os resultados obtidos da análise estatística devem ser integrados e interpretados tendo em conta o significado das correlações entre os elementos químicos encontrados nas cerâmicas e o seu significado em termos da composição de matérias-primas e possíveis alterações durante a produção das peças cerâmicas (crivagem, sedimentação, adição de tempera, mistura de argilas, etc.).

3. Composição química e geoquímica de materiais argilosos da região centro de Portugal (Beira Alta)

A caracterização química de materiais argilosos derivados da alteração de diferentes

tipos de rocha ou mesmo de contextos geológicos semelhantes pode permitir a identificação de indicadores geoquímicos para a sua distinção. Tal foi o caso de um estudo recente realizado por Marques *et al.* (2010) sobre argilas da região de Nelas/Canas de Senhorim (Beira Alta), que incluiu materiais derivados da alteração de granitos de grão fino a grosseiro e granito porfírico de duas micas, do complexo xisto-grauváquico, de veios aplito-pegmatíticos e de depósitos sedimentares terciários das duas margens do rio Mondego (Carta Geológica de Portugal 1/50000, fl. 17-C; Teixeira *et al.* 1961). As argilas foram analisadas pelo método instrumental de análise por activação com neutrões térmicos utilizando o Reactor Português de Investigação (RPI) como fonte de neutrões (Prudêncio *et al.* 1988, 2012b).

Entre os elementos estudados as terras raras e outros elementos traço revelaram-se muito úteis neste tipo de estudos (Figura 1-3). Os padrões das terras raras (TR) mostram que nos materiais derivados de granitos podem existir diferentes graus de anomalia de Ce e de Eu, bem como do grau de diferenciação TR leves (TRL), TR intermédias (TRI) e TR pesadas (TRP) (Figura 1). As argilas de alteração dos veios aplito-pegmatíticos diferenciam-se dos granitos por terem menores teores de TRL e a argila derivada dos xistos apresenta uma menor diferenciação entre TRL e TRP, bem como uma anomalia negativa de Eu menos acentuada. Os materiais recolhidos nos sedimentos apresentam padrões de TR com diferentes graus de diferenciação de TRL e TRP e em geral possuem anomalia negativa acentuada de Eu. Na Figura 3, mostra-se como os teores de Nd e Lu *versus* os teores de Hf distinguem as argilas dos depósitos da margem esquerda do Mondego—Sedimentos (E). Após normalização ao escândio (elemento conservativo) as argilas do aplito-pegmatito distinguem-se claramente por valores mais altos de Rb. A argila derivada dos xistos diferencia-se pelo valor mais baixo de Cr, e os granitos e os aplito-pegmatitos apresentam os valores mais baixos deste elemento da primeira série de transição.

4. Contribuição para o estudo de proveniência de cerâmicas arqueológicas na região centro de Portugal (Beira Alta)

Os túmulos megalíticos dominaram a paisagem da Ibéria ocidental durante o quarto milénio AC., estando também associados povoamentos, cujas evidências geralmente consistem em lareiras, poços, pequenas cabanas ou abrigos sob rocha, e são vistos como tendo sido habitados por pequenos grupos. Por outro lado, os monumentos funerários são encarados como um polo de mobilidade de pessoas, com enterramentos colectivos e redes de intercâmbio associadas, nomeadamente de materiais líticos, como a variscite (Senna -Martinez 1995-1996, Valera 2007, Odriozola *et al.* 2010). No caso do planalto do Mondego, é conhecida a concentração de túmulos megalíticos durante o Neolítico Final (c. 3500-3000 AC), com quantidades significativas de cerâmica associadas a dolmens e assumidas como sendo de produção "local", contrariamente a alguns dos objectos líticos. No intuito de avaliar a validade deste pressuposto, para o caso das cerâmicas, procedeu-se a um estudo comparativo com matérias-primas argilosas de carácter local e regional (Jorge *et al.* 2013).

Tal como com as argilas, procedeu-se à análise química de cerâmicas de vários sítios arqueológicos, tendo em vista explorar, por um lado as diferenças entre os sítios, e por outro o âmbito geográfico do abastecimento de argilas para produção cerâmica durante o Neolítico Final nesta região.

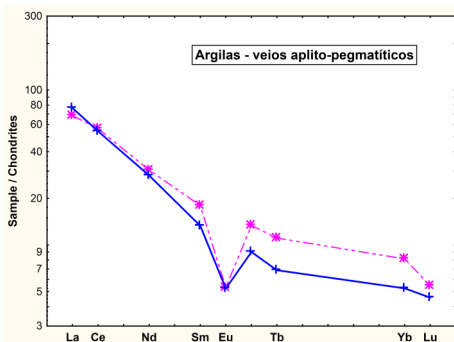
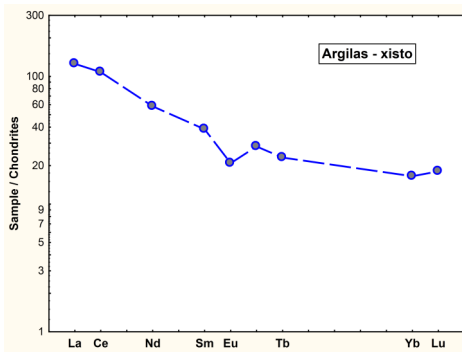
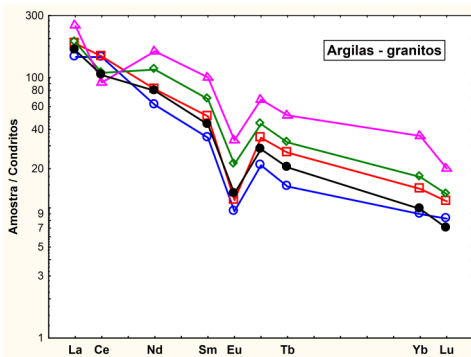


Figura 1. Curvas de distribuição das terras raras normalizadas aos condritos de materiais argilosos derivados da alteração de granitos, xistos e aplito-pegmatitos da margem direita do Mondego na região de Nelas/Canas de Senhorim, Portugal (dados de Marques *et al.* 2010).

Figure 1. Rare earth elements distribution curves normalized to chondrites of clay materials derived by weathering of granites, schists, and aplite-pegmatites of the right Mondego river bank (Nelas/Canas de Senhorim, Portugal, data from Marques *et al.* 2010).

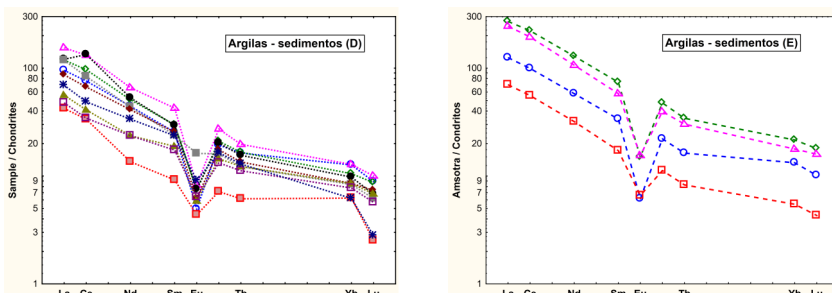


Figura 2. Curvas de distribuição das terras raras normalizadas aos condritos de materiais argilosos derivados da alteração de depósitos sedimentares terciários da margem direita (D) e da margem esquerda (E) do rio Mondego, região de Nelas/Canas de Senhorim, Portugal (dados de Marques *et al.* 2010).

Figure 2. Rare earth elements distribution curves normalized to chondrites of clay materials derived by weathering of Tertiary sedimentary deposits of the right (D) and left (E) Mondego river bank (Nelas/Canas de Senhorim, Portugal, data from Marques *et al.* 2010).

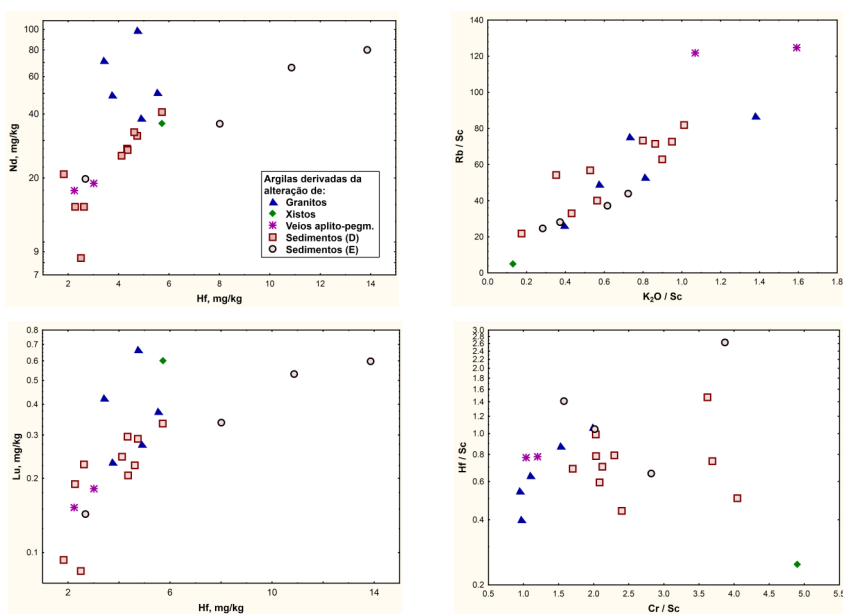


Figura 3. Gráficos binários de valores absolutos da concentração de háfnio, neodímio e lutécio, e de valores normalizados ao escândio de potássio, rubídio, cromo e háfnio em materiais argilosos derivados da alteração de granitos, xistos, aplito-pegmatitos e depósitos sedimentares terciários da margem direita (D) e da margem esquerda (E) do rio Mondego, região de Nelas/Canas de Senhorim, Portugal (dados de Marques *et al.* 2010).

Figure 3. Binary graphs of the absolute contents of hafnium, neodymium, and lutetium, and scandium normalized values of potassium, rubidium, chromium and hafnium of clay materials derived by weathering of granites, schists, aplite-pegmatites, and Tertiary sedimentary deposits of the right (D) and left (E) Mondego river bank (Nelas/Canas de Senhorim, Portugal, data from Marques *et al.* 2010).

Deste modo, compararam-se por um lado a composição química das pastas cerâmicas dos sítios Ameal, Fiais e Murganho, todos situados na margem direita do Mondego (mas alguns distantes entre si). Por outro lado procedeu-se a uma abordagem cronológica entre os sítios do Neolítico Antigo (abrigo em rochas – Penedo da Penha e Buraco da Moura) localizados em lados opostos do rio e os do Neolítico Final (Ameal, Fiais e Murganho).

Refira-se que foi possível separar claramente do ponto de vista da composição química as cerâmicas do Neolítico Antigo do Penedo da Penha, das do Buraco da Moura de S. Romão (Jorge, 2002, Jorge *et al.* 2005) respectivamente da margem direita e esquerda do rio.

Outra distinção encontrada foi entre as cerâmicas dos sítios do planalto norte do Mondego e as do abrigo a sul do Mondego (Buraco da Moura), independentemente do período cronológico. Igualmente foi possível identificar um grupo composicional que inclui apenas amostras de cerâmica do Penedo da Penha, sugerindo uma área relativamente restrita de proveniência das argilas para a produção cerâmica desse sítio.

O rio pode não ter sido um obstáculo significativo ao movimento, mas as argilas com localização topograficamente mais elevada não parecem ter sido usadas nos sítios de baixa altitude. Dadas as diferenças químicas entre os grupos, sugere-se que as cerâmicas foram essencialmente produzidas com materiais derivados da alteração dos granitos, embora com distinções entre elas, apontando para a exploração junto a cada sítio em áreas específicas circunscritas de aquisição que estão geograficamente separadas entre si.

Foram definidos grupos composicionais para as cerâmicas de cada sítio, tendo-se estabelecido uma correlação composicional entre estes e as argilas analisadas. Em suma, os resultados da análise química suportam a separação geográfica das áreas de abastecimento de argilas privilegiadas durante a ocupação de cada sítio.

Será igualmente importante realçar que os locais de fornecimento das argilas utilizados para cada sítio deverão ter sido dispersos na paisagem envolvente, por vezes com exploração episódica, oportunista e até relacionada com outras actividades na área. Assim se poderá explicar a menor quantidade de cerâmicas com produção associada às argilas residuais derivadas de aplito-pegmatitos e argilas sedimentares.

Outro aspecto interessante foi o facto de para as amostras do Neolítico Final terem sido encontradas cerâmicas com composições distintas entre si, de “recipientes raros” distintos relativamente ao restante universo cerâmico do sítio, bem como das matérias-primas locais e regionais, pelo que estaremos em presença de “outliers”, a que se poderão atribuir proveniências desconhecidas, mas longínquas aos sítios. Deste modo, também para as cerâmicas ocorreu a referida “mobilidade” encontrada para os líticos, ainda que em menor número, tendo sido trazidas de outras áreas do planalto, o que atesta a sua participação nas redes sociais para além das de carácter individual no sítio (Jorge *et al.* 2013).

Referências

- Chappell J. 1991. The potter's complete book of clay and glazes. Watson-Guphill Publications, New York.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Trindade M.J., Valera A.C. 2012. Towards a Temporality Approach in Perdígões, Portugal: Chemical and Mineralogical Composition of Neolithic and Chalcolithic Pottery and Raw Materials. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. *Macla* 16 (12): 28-30.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Gouveia M.A. 2003. Geochemical study of clay materials in Fornos de Algodres region (Central Portugal) in an archaeometric view. In: Dominguez, E., Mas, G., Cravero, F. (Eds.), *A Clay Odyssey*. Elsevier, Bahia Blanca, Argentina: 65-70.

- Dias M.I., Prudêncio M.I. 2007. Neutron activation analysis of archaeological materials: an overview of the ITN NAA Laboratory, Portugal. *Archaeometry* 49 (2): 381-391.
- Dias M.I., Prudêncio M.I. 2008. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchemical Journal* 88: 136-141.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Pinto de Matos M.A., Luisa Rodrigues A. 2013a. Tracing the origin of blue and white Chinese Porcelain ordered for the Portuguese market during the Ming dynasty using INAA. *Journal of Archaeological Science* 40: 3046-3057.
- Dias M.I., Valera A.C., Prudêncio M.I., Rocha F. 2013b. Tecnologias de produção cerâmica e exploração de matérias-primas nos Povoados do Moinho de Valadares 1 e Monte do Tosco 1. In: Valera, A.C. (Ed.), *As Comunidades Agro-pastoris na margem esquerda do Guadiana, 2ª metade do IV aos inícios do II milénios AC. Estudos Arqueológicos do Alqueva, EDIA, DRCALEN, Memórias d’Odiana, 2ª série*: 189- 202.
- Hector N. 1992. *Chemical characterization of ceramic pastes in archaeology; Monographs in World Archaeology 7*; Prehistory Press: Madison, Wisconsin.
- Jorge A. 2002. *Early Neolithic pottery technology and social boundaries in the Upper Mondego Basin (Central/Northern Portugal): the Penedo da Penha 1 and Buraco da Moura de S. Romão sites*, Unpublished Masters dissertation, University of Sheffield.
- Jorge A., Day P.M., Valera A.C., Dias M.I., Prudêncio M.I. 2005. Ceramics, style and exchange in the Early Neolithic Upper Mondego Basin: a technological approach. In: Dias, M.I., Prudêncio, M.I., Waerenborg, J.C. (Eds.), *Understanding people through their pottery: proceedings of the 7th European meeting on ancient ceramics (October 2003)*. Instituto Português de Arqueologia, Lisbon: 121-128.
- Jorge A., Dias M.I., Day P.M. 2013. Plain pottery and social landscapes: reinterpreting the significance of ceramic provenance in the Neolithic. *Archaeometry* 55 (5): 825-851.
- Marques R., Jorge A., Franco D., Dias M.I., Prudêncio M.I. 2010. Clay resources in the Nelas region (Beira Alta), Portugal. A contribution to the characterization of potential raw materials for prehistoric ceramic production. *Clay Minerals* 45: 353-370.
- Odrizola C.P., Linares-Catela J.A., Hurtado-Pérez V. 2010. Variscite source and source analysis: testing assumptions at Pico Centeno (Encinasola, Spain). *Journal of Archaeological Science* 37: 3146-3157.
- Prudêncio M.I. 2012a. Trace element geochemistry and mineralogy for solving problems in provenance and production technologies of pre-historic ceramics. *Seminários SEM* 9: 29-40.
- Prudêncio M.I. 2012b. Ceramic in Ancient Societies: A Role for Nuclear Methods of Analysis. In: Newmann, G.R., Albertis, A.P. (Eds), *Encyclopedia of Chemistry Research. Series: Chemistry Research and Applications and Chemical Engineering Methods and Technology*. Nova Science Publishers, Inc., Nova Iorque: 641-671.
- Prudêncio M.I., Dias M.I., Gouveia M.A., Marques R., Franco D., Trindade M.J. 2009. Geochemical signatures of Roman amphorae produced in the Sado River estuary, Lusitania (Western Portugal). *Journal of Archeological Science* 36: 873-883.
- Prudêncio M.I., Figueiredo M.O., Cabral J.M.P. 1989. Rare earth distribution and its correlation with clay mineralogy in the clay-sized fraction of cretacic and pliocenic sediments (central Portugal). *Clay Minerals* 24 (1): 67-74.
- Prudêncio M.I., Gouveia M.A., Cabral J.M.P. 1988. Instrumental neutron activation analysis of NBS-97a Flint Clay and NBS-98a Plastic Clay reference samples with a view to their use as standards for archaeological studies and clay studies. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 6 (1): 103-111.
- Prudêncio M.I., Oliveira F., Dias M.I., Sequeira Braga M.A., Delgado M., Martins, M. 2006. Raw materials identification used for the manufacture of Roman “Bracarense” ceramics from NW Iberian Peninsula. *Clays and Clay Minerals* 54 (5): 639-651.
- Rice P.M. 1987. *Pottery Analysis, A source book*. The University of Chicago Press, Chicago.
- Senna-Martinez J.C. 1995/1996. Pastores, recolectores e construtores de megálitos na plataforma do Mondego nos IV e III milénios AC: (1) o sítio de habitat do Ameal-VI. *Trabalhos de Arqueologia da EAM* 3-4: 83-122.

- Sneath P.H.A., Sokal R.R. 1973. Numerical Taxonomy. The Principles and Practice of Numerical Classification. W.H. Freeman and Company, San Francisco.
- StatSoft, Inc. 2011. STATISTICA (data analysis software system), version 10. www.statsoft.com.
- Teixeira C., Ludgero P., Rocha, A.T. 1961. Carta geológica de Portugal na escala de 1/50 000. Notícia explicativa da folha 17-C, Santa Comba Dão. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Tite M.S. 2008. Ceramic production, provenance and use e a review. *Archaeometry* 50: 216-231.
- Tite M.S., Freestone I.C., Bimson M. 1984. A technological study of Chinese porcelain of the Yuan dynasty. *Archaeometry* 26 (2): 139-154.
- Tite M.S., Freestone I.C., Wood N. 2012. An investigation into the relationship between the raw materials used in the production of Chinese porcelain and stoneware bodies and the resulting microstructures. *Archaeometry* 54 (1): 37-55.
- Valera A.C. 2007. Dinâmicas locais de identidade: estruturação de um espaço de tradição no 3º milénio AC (Fornos de Algodres, Guarda). Município de Fornos de Algodres/Terras de Algodres, Fornos de Algodres.
- Velde B., Druc I.C. 1999. *Archaeological Ceramic. Materials. Origin and utilization*. Springer-Verlag, Berlin.

Mineralogia, matérias-primas e peças cerâmicas

Fernando Rocha¹ e Paulo Morgado²

Resumo: Os estudos de Arqueometria têm sido dominados por ensaios de datação, de caracterização tecnológica e de proveniência, sobretudo dos materiais inorgânicos (pedra, cerâmica e metais). Importa, pois, identificar, caracterizar e distinguir as potenciais matérias-primas, transformadas e alteradas/degradadas, e ensaiar a reconstrução da sua história de seleção, fabricação, usos e mudanças pós-aplicação. O processo cerâmico é essencialmente térmico, produzindo mudanças de fase, pelo que pode ser abordado como induzindo diagénese e metamorfismo, com as transformações mineralógicas a terem potencial valor de marcador de temperatura e as análises comparativas entre produto cerâmico e possível matéria-prima a terem carácter de "engenharia reversa". Para identificar as fases mineralógicas presentes numa associação complexa, as técnicas de difração de raios X são as mais comumente usadas, complementadas por Microscopia Óptica e Electrónica (transmissão e varrimento). A aplicação destas técnicas e de outras como: análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, espectrometria de absorção de infravermelhos, análise por microsonda electrónica, ressonância magnética nuclear e espectrometria de absorção Mossbauer, possibilita a identificação, a caracterização cristaloquímica e a classificação dos diversos minerais argilosos e permite tecnicamente a distinção útil entre diferentes associações de minerais argilosos assim como entre tipos diversos de argilas.

Palavras-chave: Mineralogia, Argilas, Cerâmicas arqueológicas, Proveniência

Abstract: Archeometry studies have been dominated by age determination, technological characterization and provenance, especially of inorganic materials (stone, ceramics and metals). It is therefore important to identify, characterize and distinguish the potential raw materials, transformed and modified/degraded, and rehearse the rebuilding of its selection, fabrication history, uses and post-application changes. The ceramic process is essentially thermal, producing phase changes, which can be approached as inducing diagenesis and metamorphism, with mineralogical transformations having potential value as firing temperature marker whereas the comparative analysis between ceramic product and raw material must be carried out with the character of "reverse engineering". To identify the mineralogical phases present in a complex association, X-ray diffraction techniques are the most commonly used, complemented by optical and electronic microscopy (transmission and scanning). The application of these and other techniques such as: differential thermal analysis, thermal gravimetric analysis, infrared absorption spectrometry, electron microprobe analysis, nuclear magnetic resonance and Mossbauer absorption spectrometry, enables the identification, crystallochemical characterization and classification of the various clay minerals and allows technical useful distinction between different associations of clay minerals as well as between various types of clays.

Keywords: Mineralogy, Clays, Archaeological ceramics, Provenance

¹Geobiotec (PEst-C-CTE/UI4035/2014), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal. E-mail: tavares.rocha@ua.pt

²Geobiotec (PEst-C-CTE/UI4035/2014), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal. E-mail: pjcmorgado@gmail.com

1. Introdução

Os estudos de Arqueometria têm sido dominados por ensaios de datação, de caracterização tecnológica e de proveniência, sobretudo dos materiais inorgânicos (pedra, cerâmica e metais).

Avanços na prospecção geofísica e na caracterização mineralógica e geoquímica têm levado a maior demanda por estes ensaios, nos quais comumente se aplicam os mesmos paradigmas da moderna ciência de materiais, em que se estuda estrutura, composição e propriedades dos artefatos para descobrir as suas matérias-primas assim como as características de processamento e desempenho.

Uma ampla gama de metodologias mineralógicas e geoquímicas existentes, tais como a microscopia óptica, difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica, ICP-MS e INAA têm sido utilizadas na análise da cerâmicas antigas, na tentativa de elucidar a respectiva proveniência assim como padrões de comércio regional.

Importa, pois, identificar, caracterizar e distinguir as potenciais matérias-primas, transformadas e alteradas/degradadas, e ensaiar a reconstrução da sua história de seleção, fabricação, usos e mudanças pós-aplicação (Dias *et al.* 2003a, 2003b, 2005, Velosa *et al.* 2007, Costa *et al.* 2013).

O processo cerâmico é essencialmente térmico, produzindo mudanças de fase, pelo que pode ser abordado como induzindo diagénese e metamorfismo, com as transformações mineralógicas a terem potencial valor de marcador de temperatura e as análises comparativas entre produto cerâmico e possível matéria-prima a terem carácter de “engenharia reversa”. Para o geólogo, a cerâmica pode ser considerada como uma rocha artificial, que tenha sido submetida a temperaturas relativamente elevadas e cristalizado como um material metamórfico.

A presença/ausência de minerais diagnósticos nas cerâmicas antigas desempenham um papel vital na estimativa da temperatura de cozedura (Velde e Druc 1999). Análises de infravermelhos (FTIR) podem produzir uma verdadeira “impressão digital” de minerais, enquanto que a DRX fornece informações essenciais sobre os minerais presentes, sendo a ferramenta analítica primária para a caracterização e evolução térmica das fases minerais presentes. Análises térmicas são também uma ferramenta adequada para a análise de cerâmica antiga pois permitem controlar o processo de queima e registar as variações devidas ao processo térmico. As análises térmicas em conjunto com FTIR e DRX fornecem assim informações relevantes para a estimativa da temperatura de queima das cerâmicas antigas.

Análises mineralógicas de materiais (originalmente ricos em argila) após cozedura evidenciam que diferenças (na composição mineralógica inicial) entre matérias-primas diferentes (por exemplo, uma com carbonatos e outra sem) influenciam a evolução do processo cerâmico (nomeadamente, na definição temperatura máxima de cozedura, que pode variar entre 800 a 1100° C). As alterações mineralógicas ocorrentes no decurso do processo cerâmico podem ser interpretadas como se fosse um processo metamórfico de elevado-T em pequena escala (Trindade *et al.* 2010).

Em síntese, para identificar as fases mineralógicas presentes numa associação complexa, as técnicas de difração de raios x (Figura 1) são as mais efetivamente as mais usadas, complementadas por Microscopia Óptica e Electrónica (transmissão e varrimento). Em regra, associa-se a determinação da composição química por fluorescência de raios-x, microscopia eletrónica com análise de energia dispersiva de raios-x e análise por ativação neutrónica.

A aplicação destas técnicas e de outras como: análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, espectrometria de absorção de infravermelhos, análise por microsonda electrónica, ressonância paramagnética electrónica, ressonância magnética nuclear e espectrometria de absorção Mossbauer, possibilita a identificação, a caracterização cristaloquímica e a classificação dos diversos minerais argilosos e não-argilosos e permite tecnicamente distinção útil entre diferentes associações de minerais argilosos assim como entre tipos diversos de argilas.



Figura 1. Difractómetro de raios X
Figure 1. X-ray diffraction

2. Abordagens metodológicas

Os principais objetivos da caracterização composicional de cerâmicas arqueológicas e subsequentes estudos comparativos com potenciais matérias-primas são:

- individualizar grupos de cerâmicos com composição semelhante;
- testar estatisticamente a validade de sua existência;
- testar estatisticamente a probabilidade de sua afinidade com as matérias-primas potenciais;
- finalmente, fornecer algumas informações sobre estratégias de exploração de matérias-primas, tecnologias de produção e proveniência.

A ocorrência e/ou o desaparecimento de determinados "minerais diagnósticos", assim como a modificação de alguns parâmetros cristaloquímicos (tais como, por exemplo, a cristalinidade da *illite*, a transformação de determinados politipos de *illite*, de *clorite*, etc...), constituem critérios mineralógicos de interesse relevante para o estudo dos processos térmicos ocorrentes durante a cozedura.

Dentre o conjunto de minerais intervenientes neste processos, têm merecido particular atenção, por parte de numerosos autores, os *minerais argilosos* (nomeadamente, as *illites*, as *clorites* e as *caulinites*), assim como as fases de alta temperatura suas derivadas.

A sua transformação pode ser estudada através de diversos índices. O aumento da temperatura traduzir-se-ia por:

- desaparecimento da *esmectite*, com virtual transformação em *illite* e/ou *clorite*;
- modificação politípica da *clorite*, da *caulinite* e da *illite*;
- progressivo aumento da cristalinidade da *illite* (evolução IM - IV - Ia - If), com virtual transformação em *mica*;
- surgimento de fases de alta temperatura, como a *mulite*.

Aquecimento rápido induz significativa aceleração das reações minerais, impedindo a formação de fases estáveis e favorecendo as meta-estáveis.

A existência de *moscovite* ou *illite* na indicaria que a temperatura de queima seria inferior a 950° C, enquanto que a existência de *clorite* significaria que o processo de cozedura parou antes de 700° C. Transformações de alta T (em materiais não-carbonatados) incluem colapso de estrutura da microclina e/ou sua transformação parcial em sanidina; e formação de mulite mais sanidina a expensas de moscovite e/ou illite (começando a T superiores aos 800° C e superando os 1000° C).

A formação de outras fases de alta T, como gehlenite, wollastonite, diópsido e anortite, ocorre em interfaces carbonato-silicato, tanto nos meios naturais (metamorfismo) como no processamento cerâmico.

Esta informação sobre as transformações térmicas é importante para elucidar os avanços tecnológicos e fontes de matéria-prima de civilizações antigas assim como para selecionar a composição de matérias-primas argilosas apropriadas e cozidas às temperaturas adequadas à produção de materiais de substituição, utilizados em intervenções de conservação do património cultural (Trindade *et al.* 2010).

Como já referido, as análises comparativas entre produto cerâmico e possível matéria-prima apresentam um carácter de “engenharia reversa”. Tal impõe uma reflexão prévia à cerca da necessária distinção entre minerais “herdados da matéria prima tal-qual” e “transformados no decurso do processo cerâmico” pois a virtual não discriminação pode conduzir a conclusões menos correctas (Rocha 1999).

Os primeiros fornecem informações essencialmente sobre os depósitos de proveniência, enquanto que os segundos fornecem informações sobre os fenómenos de transformação térmica ocorrentes durante o processo cerâmico. A distinção entre ambos é, frequentemente, problemática, baseando-se classicamente em critérios de génese (incluindo reconstituição de transformações poli e isomórficas), morfologia, cristalinidade, distribuição, textura e estrutura (Rocha 1999).

Recorre-se cada vez mais a métodos de análise de dados multivariada que podem otimizar os resultados das pesquisas arqueológicas e arqueométricas, tais como:

Análise Grupal (usando, preferencialmente, o coeficiente de correlação Pearson como medida da distância e o Método de Ward como regra de agrupamento) – em particular para agrupar amostras;

Análise Factorial (usando Componentes Principais como método de extração) – para simplificar/reduzir variáveis e identificar os Factores Principais;

Análise Discriminante – para discriminar (ou não) os grupos de produtos e de matérias-primas.

3. Discriminação mineralógica entre cerâmicas “Formas Pão de Açúcar” provenientes das regiões de Aveiro e Lisboa

As designadas “formas de açúcar” consistem em formas cónicas usadas na fase da purga no ciclo da produção do açúcar (Figura 2).

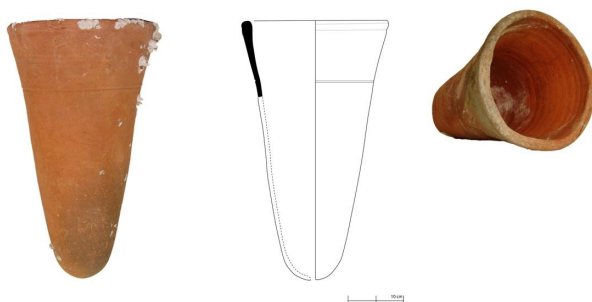


Figura 2. Forma “Pão de Açúcar”.
Figure 2. “Sugar cake” jar.

Têm sido encontradas nas regiões da Madeira, de Lisboa e de Aveiro. Em 1980 foi descoberto em plena Mata da Machada no Barreiro, um centro oleiro, onde o arqueólogo Cláudio Torres escavou os primeiros fornos desse período conhecidos em Portugal. O espólio cerâmico exumado permitiu identificar as peças que produziu: cerâmica comum, cerâmica brunida e esmaltada, materiais de construção (tijolo e telha) e cerâmica industrial (formas de biscoito e formas de pão de açúcar). Em 1997 foram identificados, em Sto. António da Charneca, vestígios de uma antiga olaria, encontrados no interior de valas abertas para a colocação de manilhas para a infra-estruturação de uma urbanização. De entre as peças recolhidas destaca-se um significativo conjunto de fragmentos de formas de pão de açúcar. Em Aveiro, têm sido encontradas em vários edifícios históricos (como os conventos de Jesus e de Sto António) e em restos de embarcações naufragadas na atual laguna, assim como evidências da sua produção no Bairro das Olarias (Figura 3) adjacente ao tramo sul da Muralha da cidade.

As análises mineralógicas efetuadas entre as peças encontradas nas regiões de Aveiro e de Lisboa permitem determinar diferenças composicionais significativas. Assim, as formas de Aveiro distinguem-se claramente das lisboetas por apresentarem maiores teores em óxidos de Ferro (essencialmente, hematite), em feldspatos (com claro predomínio dos potássicos) assim como uma presença constante da dolomite (em regra, totalmente ausente nas formas de Lisboa); inversamente, apresentam teores em filossilicatos mais reduzidos que as lisboetas, e restringidos particularmente às micas aluminosas. Foi igualmente detetada, nas formas de Aveiro, presença de fases de alta temperatura (designadamente, mulite), ainda que, em regra, em quantidades muito discretas.

Estas últimas características ilustram também diferenças quanto à tecnologia dos processos cerâmicos, pois apontam para que nas formas aveirenses se tenham atingido temperaturas de cozedura de cerca de 800°C, o que é coerente com a persistência da dolomite, presença normal nas argilas locais. O quase completo desaparecimento dos filossilicatos

(enquanto que a mullite surge, ainda que pouco mais que vestigial) sugere que se terão ocasionalmente atingido temperaturas mais elevadas, sugerindo também a utilização de argilas locais mais caulínificas, as quais aliás são mais ricas em óxidos de ferro, que favorecem a vitrificação a “baixas” temperaturas, melhorando a resistência mecânica dos corpos cerâmicos.

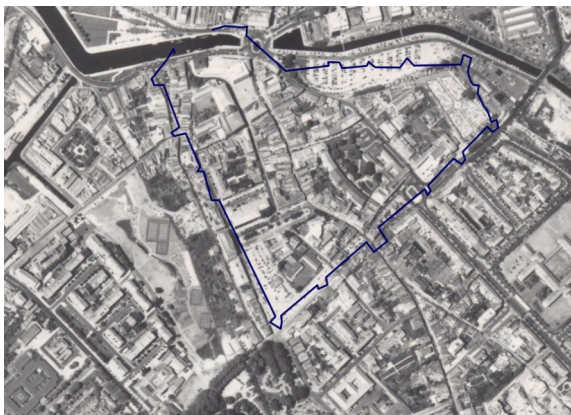


Figura 3. Antigo bairro das Olarias, em Aveiro.

Figure 3. Aveiro old “Olarias” zone.

Referências

- Costa C.S., Rocha F., Varum H., Velosa A. 2013. Influence of the mineralogical composition on the properties of Adobe blocks. *Clay Minerals* 48 (4): 749-758.
- Dias M.I., Albergaria J., Jorge A.A., Ramos C., Melro S., Prudencio M.I., Rocha F. 2003a. Ceramic production in Monte da Pata 1 and Castelo das Juntas Late Iron Age sites (Guadiana Basin, southern Portugal): some archaeometric results. *Trabalhos de Arqueologia, Instituto Português de Arqueologia* 42: 51-60.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Rocha F. 2003b. Amphorae production at Occidental Lusitania: Identification of raw material and production. In: Perez-Rodriguez, J.L. (Ed.), *Applied study of cultural heritage and clays*. CSIC: 180-200.
- Dias M.I., Prudêncio M.I., Rocha F., Albergaria J., Jorge A.A., Ramos C., Melro S. 2005. Barris ibéricos no SW peninsular. Resultados preliminares de um estudo arqueométrico. *O Arqueólogo Português, Série IV*, 23: 265-281.
- Rocha F. 1999. Argilas em estudos da evolução geodinâmica. Constrangimentos do uso dos minerais argilosos em análise de bacias. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro* 13(1-2): 11-28.
- Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha F. 2010. Firing tests of clayey raw materials from the Algarve Basin (South Portugal): Study of the mineral transformations with temperature. *Clays and Clay Minerals* 58 (2): 188-204.
- Velde B., Druc I.C. 1999. *Archaeological Ceramic. Materials. Origin and utilization*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Velosa A.L., Coroado J., Veiga M.R., Rocha F. 2007. Characterisation of Roman Mortars from Conímbriga in view of their repair. *Materials Characterisation* 58 (11-12): 1208-1216.

Proveniência de materiais nos sistemas a partir das suas propriedades magnéticas: potencialidades e alguns casos de estudo

Celeste R. Gomes¹, Ana Lourenço², Helena Sant'Ovaia³ e Armando Rocha⁴

Resumo: Os métodos do magnetismo ambiental consistem em estudar os materiais através das suas propriedades magnéticas e são usados, em especial, desde a década de 80 do séc. XX. Neste texto, os objetivos são apresentar: os métodos magnéticos; os métodos de amostragem e de preparação das amostras; os métodos de obtenção dos dados; os equipamentos e laboratórios de magnetismo; os métodos de representação e interpretação dos dados; e o tipo de problemas de investigação aos quais é possível responder. São apresentados também alguns casos de estudo. Como conclusões, salientamos que estes métodos são poderosos na resolução de problemas de ambientes atuais e em paleoambientes, em especial, em estudos de poluição por partículas, em contaminação e evolução de solos e sedimentos, em estudos de proveniências de materiais, e em estudos forenses. Os parâmetros magnéticos, avaliados em vários tipos de materiais, permitem estimar a contribuição de materiais ferromagnéticos s.l. detriticos naturais, de origem antrópica e biológica e ainda determinar a origem dos materiais, a granulometria e o tipo de estrutura. Por exemplo, em estudos de poluição urbana, é possível construir a cartografia de poluição, conhecer a origem dos materiais e relacionar os parâmetros magnéticos com a composição química. Em estudos de solos, é possível traçar modelos de evolução e de contaminação.

Palavras-chave: Magnetismo ambiental, Parâmetros magnéticos, Proveniência de materiais, Sistemas terrestres

Abstract: Environmental magnetic methods have been particularly used since the 1980s. In this paper the goals are to present: magnetic methods; sampling and sample preparation methods; data collection methods; data representation methods and the type of research problems that magnetic methods allow us to resolve. As conclusions, we note that magnetic methods are powerful in solving problems of current environments and paleoenvironments, especially in studies of pollution by particles, in studies of evolution and pollution of soils and sediments and in studies of materials sources, such as in forensic studies. The magnetic parameters evaluated in various types of materials allow us to find the contribution of detrital ferrimagnetic materials, biological and anthropogenic in origin. The magnetic parameters determine the origin (the signature) of the materials, the size and the type of structure. For example, in studies of urban pollution, it is possible to construct the mapping of pollution, and know the origin of materials and magnetic parameters relating to the chemical composition. In soil studies, it is possible to sketch evolution models and contamination.

Keywords: Environmental magnetism, Magnetic parameters, Origin of materials, Terrestrial systems

¹CGUC, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra. E-mail: romualdo@dct.uc.pt

²CGUC, Universidade de Coimbra. E-mail: ana.lourenco@dct.uc.pt

³CGUP, DGAOT, Universidade do Porto. E-mail: hsantov@fc.up.pt

⁴CGUC, Agrupamento de Escolas Coimbra Sul. E-mail: armandoferreirarochoa@gmail.com

1. Introdução

Os métodos do magnetismo ambiental são usados, em especial, desde a década de 80 do séc XX (Thompson e Oldfield, 1986), embora o primeiro estudo de magnetismo de ambiental referido seja de Ising (1926), usando amostras de varvas (*in* Maher e Thompson 1999).

Desde o seu advento, têm sido desenvolvidos inúmeros estudos de magnetismo ambiental com aplicações muito diversificadas: poluição por partículas com origem nas atividades urbanas e na contribuição industrial (p. ex. Hanesch *et al.* 2003, Moreno *et al.* 2003, Gomes *et al.* 2006, Gomes 2008, Gomes *et al.* 2008, Sant’Ovaia *et al.* 2012); estudos de contaminação e evolução de solos (Lourenço *et al.* 2012, Lourenço *et al.* 2014); estudos de poluição e evolução de sedimentos (Chan *et al.* 2001, Rey *et al.* 2008) e ainda estudos de correlação de parâmetros magnéticos, tipo de solo, contaminação e a quantidade de nematodes em solos de batatais (Lourenço *et al.*, submetido).

Os parâmetros magnéticos, avaliados em rochas calcárias e margosas permitem encontrar contribuição de materiais ferrimagnéticos detríticos, antrópicos e, muito possivelmente, biológicos (Da Silva *et al.* 2014).

Estudos forenses são outro exemplo de aplicação dos parâmetros magnéticos dos materiais. Estes estudos permitem comparar os parâmetros das amostras e concluir sobre a origem dos materiais (Manrong *et al.* 2009).

2. Propriedades magnéticas dos materiais

A troca de materiais acontece em processos contínuos nos subsistemas terrestres. Os materiais podem ter origem natural, antrópica e extraterrestre. Todos os materiais são magnéticos, ou seja, todos os materiais respondem de uma forma característica, que se justifica pela sua composição química e/ou pela sua estrutura, quando submetido a um campo magnético (Figura 1). Da mesma forma, todos os materiais apresentam uma suscetibilidade mag-

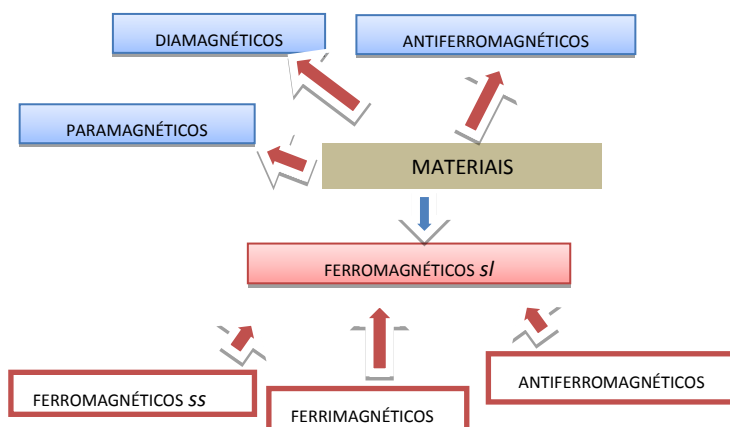


Figura 1. Tipos de materiais considerando as suas propriedades magnéticas.
Figure 1. Types of materials considering their magnetic properties.

nética (SM) característica (capacidade de se magnetizar, função do campo aplicado). Assim, os materiais diamagnéticos, como o quartzo, a calcite, a matéria orgânica, dizem-se diamagnéticos porque se magnetizam no sentido oposto ao do campo magnético aplicado e não guardam qualquer magnetização remanescente, após a remoção do campo. O valor da SM tem valor absoluto muito baixo e é negativo (p. ex. Thompson e Oldfield 1986, Butler 1992).

Os materiais paramagnéticos, como a biotite e a olivina, magnetizam-se no sentido do campo aplicado e não guardam qualquer magnetização remanescente, após a remoção do campo aplicado. O valor absoluto da SM apresenta valor absoluto muito baixo e é positivo (p. ex. Thompson e Oldfield 1986, Butler 1992).

Os materiais ferromagnéticos *s.l.* são detentores de uma magnetização remanescente e magnetizam-se no sentido do campo aplicado (Figura 2). Nestes incluem-se: 1) os materiais antiferromagnéticos imperfeitos, como a hematite; 2) materiais ferrimagnéticos, como a magnetite e 3) materiais ferromagnéticos *s.s.*, como o ferro e o gadolínio. Muitos materiais em circulação são detetados pelos métodos magnéticos.

Os objetivos deste texto são apresentar: os métodos magnéticos; os métodos de amostragem e de preparação das amostras; os métodos de obtenção e de representação dos dados; o tipo de problemas de investigação aos quais os métodos magnéticos permitem responder.

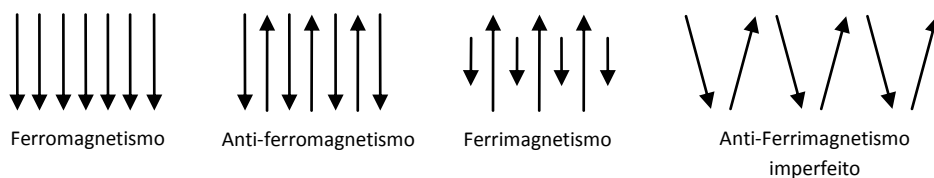


Figura 2. Tipos de estruturas, em função do tipo de acoplamento dos momentos magnéticos dos elétrons (adaptado de Thompson e Oldfield 1986).

Figure 2. Figure 2 - Magnetic structures, according to the type of coupling of the electrons' magnetic moments (after Thompson and Oldfield 1986).

3. Métodos e equipamentos

3.1. Os métodos magnéticos

Os métodos magnéticos consistem na determinação de parâmetros, como a SM (a baixa frequência e a alta frequência), a magnetização remanescente isotérmica (MRI) a vários campos, a desmagnetização por campos magnéticos alternos a várias intensidades, a magnetização remanescente anistérmica (MRA) a vários campos, desmagnetização térmica, determinação de curvas de variação da susceptibilidade com a temperatura e curvas de histerese. Os métodos mais comuns, em magnetismo ambiental, são a medição da SM (K), da MRA e da MRI.

A partir dos parâmetros medidos é possível calcular várias razões, como a variação da SM e a frequência do campo usado na medição e, ainda, obter curvas de magnetização e desmagnetização. Nas curvas de magnetização inversas é possível fazer a leitura do campo coercivo. Com as curvas de magnetização e desmagnetização pode ler-se o campo necessário para

desmagnetizar metade da magnetização remanescente. As razões consistem no cálculo da percentagem da fracção de alta coercividade e os valores S que permitem identificar a presença das estruturas ferrimagnéticas, como a magnetite. A magnetite satura com a aplicação de um campo de cerca de 0,3 T (Tesla) e o valor de $S_{0,3T}$ ($MRI_{0,3T}/MRI_{1T}$) é próximo da unidade. Nestes casos, é possível calcular o tamanho aproximado das partículas ferrimagnéticas através do cociente MRI_{1T}/K_r . No caso da presença de estruturas ferrimagnéticas, também é possível avaliar o tamanho das partículas a partir das curvas de desmagnetização das amostras, previamente magnetizadas a 1 T. As curvas podem ser comparadas com curvas teóricas obtidas para granulometria de substâncias sintéticas e cujo diâmetro é conhecido (Dunlop e Odzemir 1995, Gomes *et al.* 2008).

3.2. Equipamentos

De uma forma geral, os estudos traduzem que estes métodos são baratos, rápidos e não destrutivos (p. ex. Maher e Thompson 1999). Na verdade, os métodos são baratos quando comparados com outros porque as medições são efectuadas em equipamentos de paleomagnetismo existentes em laboratórios Paleomagnéticos. Porém, estes equipamentos são, por vezes, dispendiosos. Algumas das determinações, como a da SM, são relativamente rápidas; contudo, a determinação de uma curva de magnetização ou de desmagnetização é um processo que pode ser demorado. As amostras não são destruídas, se não forem aquecidas, e podem reconstituir-se se forem desagregadas.

Os equipamentos mais usados, em magnetismo ambiental (Figura 3), são a ponte de susceptibilidade, o magnetizador por campos pulsados e o magnetómetro. Outros equipamentos habitualmente existentes nos laboratórios de (Paleo)magnetismo dos materiais são os desmagnetizadores por campos magnéticos alternos, magnetizadores anisteréticos e desmagnetizadores térmicos; sistemas de determinação da SM, com a variação da temperatura, e equipamentos para determinação das curvas de histerese. Os equipamentos não são todos iguais, e os de medição podem apresentar resoluções muito diferentes. Para medir a SM e a magnetização remanescente natural de algumas amostras, é necessário usar uma ponte de susceptibilidade e um magnetómetro com resolução elevada. No caso deste último, deve usar-se um criogénico.

3.3. Métodos de amostragem e preparação das amostras

Os métodos de amostragem e a preparação de amostras dependem do tipo de estudo e dos materiais a serem estudados (p. ex. Gomes *et al.* 2006, Sant'Ovaia 2012, Lourenço *et al.* 2012, Lourenço *et al.* 2014). No caso do estudo das poeiras urbanas, podem amostrar-se utilizando: acumuladores biológicos como as folhas de plantas, os líquenes, os musgos e a casca das árvores; acumuladores improvisados como, por exemplo, tiras de esponja usada para calafetar portas e janelas; poeiras acumuladas em amostradores que as sugam e acumulam por granulometria. Podem igualmente colher-se amostras de poeiras acumuladas em superfícies previamente limpas. A amostragem de materiais biológicos tem a desvantagem de poder não ser fácil conhecer o tempo de acumulação das partículas. Como vantagens é um método menos dispendioso e que menos consome tempo, dado que basta uma deslocação a cada



1



2A



2B



3



4

Figura 3. Equipamentos: 1) Ponte de suscetibilidade Bartington; 2A) Magnetizador Molspin e 2B) Magnetizador anisterético Agico (2A e 2B); 3) Magnetómetro Minispin Molspin ; e 4) Desmagnetizador por campos alternos Molspin.

Figure 3. Equipment: 1) Bartington magnetic susceptibility meter Bartington; 2A) Magnetizer Molspin and 2B) Agico Anhyseretic magnetizer Agico; 3) Molspin Minispin Magnetometer Minispin Molspin); and 4) Molspin alternating field demagnetizer Molspin.

local de amostragem. No caso dos amostradores comerciais, estes são muito eficientes, mas não conseguimos usar vários ao mesmo tempo, o que originaria um método muito dispendioso.

No caso dos estudos de solos, as amostras podem ser da superfície ou retiradas em profundidade, em perfis. No caso das amostras de superfície, define-se um quadrado e retira-se uma subamostra, em cada canto do quadrado, e ao centro. Retira-se, sempre que possível, cerca de 1,5 kg de amostra, por sítio. No laboratório, as amostras são quarteadas e separadas

em frações granulométricas. A fração que se utiliza em magnetismo ambiental é, habitualmente, a fração inferior a 2 mm.

A amostragem e preparação das amostras dos sedimentos são semelhantes às utilizadas nos estudos dos solos. As amostras devem ser sempre devidamente localizadas e etiquetadas. No laboratório, é obrigatório o cuidado de não contaminar as amostras. O trabalho deve ser feito com máscara e luvas.

Em alguns casos é necessário secar as amostras numa estufa. Não devem ser utilizadas temperaturas superiores a 40 °C, sob pena de provocar alterações mineralógicas (p. ex. Lourenço 2012).

3.4. Métodos de representação dos dados

Os dados podem ser analisados, através de estatística descritiva ou inferencial. Podem ser representados em tabelas (Tabela 1) e gráficos (Figura 4), dependendo do objetivo e, ainda, em mapa (Figuras 5 e 6). Podem construir-se modelos utilizando ferramentas como o ArcGIS. Os dados representados nestes formatos podem ser comparados com dados de outros estudos (p. ex. Gomes 2008, Gomes *et al.* 2006, 2008, Sant’Ovaia *et al.* 2012, Lourenço *et al.* 2012, Chaparro *et al.* 2013, Lourenço *et al.* 2014).

Tabela 1. Representação de dados magnéticos em tabela (adaptado de Lourenço *et al.* 2012):

Valores de SM, cálculos por massa ($\chi \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), medidos a baixa frequência K_{lf} (10^{-5} SI), medidos a alta frequência K_{hf} (10^{-5} SI); MRI_{1T} (10^{-3} Am^{-1}); MRA (10^{-3} Am^{-1}); K_{MRA} (10^{-5} SI) HMRI (10^{-3} Am^{-1}).

Table 1. Magnetic data presented in a table (after Lourenço *et al.* 2012): MS values, calculations by weight ($\chi \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), measured at low frequency K_{lf} (10^{-5} SI) measured at high frequency K_{hf} (10^{-5} SI), IRM_{1T} (10^{-3} Am^{-1}), ARM (10^{-3} Am^{-1}), K_{ARM} (10^{-5} SI) HIRM (10^{-3} Am^{-1}).

| | Intervalo/ interval | M | Mdn | P10 | P25 | P75 | P95 |
|--|------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| χ ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) | 12,50-710,11 | 65,54 | 60,16 | 32,55 | 43,39 | 70,10 | 103,76 |
| K_{lf} (10^{-5} SI) | 6,00-325,00 | 31,70 | 26,00 | 12,30 | 19,00 | 33,25 | 61,40 |
| K_{hf} (10^{-5} SI) | 6,00-79,00 | 25,67 | 25,00 | 11,20 | 17,00 | 30,00 | 45,00 |
| K_{fd} (10^{-5} SI) | 0,00-91,96 | 6,82 | 6,90 | 0,00 | 3,33 | 8,70 | 12,45 |
| MRI_{1T} (10^{-3} Am^{-1}) | 252,00-18174,00 | 1909,29 | 1480,90 | 721,08 | 1106,30 | 2112,93 | 3587,86 |
| MRA (10^{-3} Am^{-1}) | 4,40-493,00 | 40,87 | 29,73 | 12,45 | 17,91 | 48,00 | 100,30 |
| K_{MRA} (10^{-5} SI) | 0,84-94,8 | 7,86 | 5,76 | 2,39 | 8,44 | 9,26 | 19,29 |
| HMRI (10^{-3} Am^{-1}) | -48,55-192,25 | 49,59 | 41,28 | -11,45 | 16,40 | 62,36 | 163,26 |

M – média; Mdn - Mediana; P – Percentil. M - Average; Mdn - Median P - Percentile

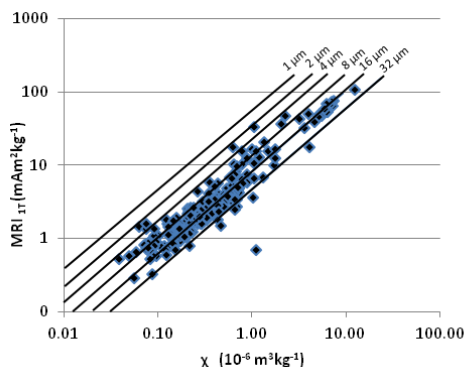


Figura 4. Representação, em gráfico, de dados de SM, calculados por massa (m^3kg^{-1}), e da MRI_{1T} , também calculados por massa (mAm^2kg^{-1}), (Lourenço 2012). O gráfico permite-nos obter dados de granulometria das partículas ferromagnéticas s.l.

Figure 4. Magnetic data presented in a scatter plot (Lourenço 2012). Representation in graphic data of MS, calculated by mass (m^3kg^{-1}), and IRM_{1T} , also calculated by mass (mAm^2kg^{-1}). The graph allows us to obtain data from particle size of ferromagnetic s.l particles.

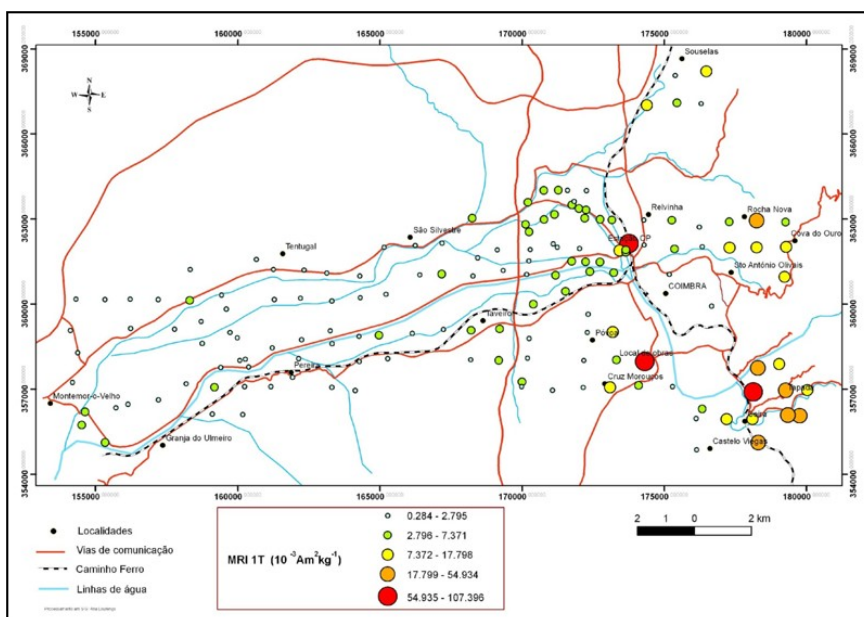


Figura 5. Representação de dados magnéticos em mapa (Lourenço 2012): variação espacial da MRI_{1T} , calculados por massa, na área entre Montemor-o-Velho e Coimbra. Os valores variam entre 0,28 e 107,40 E-03 Am^2kg^{-1} , traduzindo a quantidade de partículas ferromagnéticas s.l., o tipo de solo e os níveis de contaminação (Lourenço 2012). Os locais mais poluídos são próximo da estação de caminho-de-ferro, próximo de estradas e de obras e os locais menos poluídos são em campos, entre a área urbana de Coimbra e Montemor-o-Velho.

Figure 5. Magnetic data presented in a map (Lourenço 2012): spatial variation of IRM_{1T} , calculated by weight, in the area between Montemor-o-Velho and Coimbra. Values range from 0.28 to 107.40 E-03 Am^2kg^{-1} , reflecting the amount of s.l ferrimagnetic particles, the type of soil and contamination levels (Lourenço 2012). The most polluted sites are close to the railway station, roads and near building works and the least polluted places are in the countryside between the urban area of Coimbra and Montemor-o-Velho.

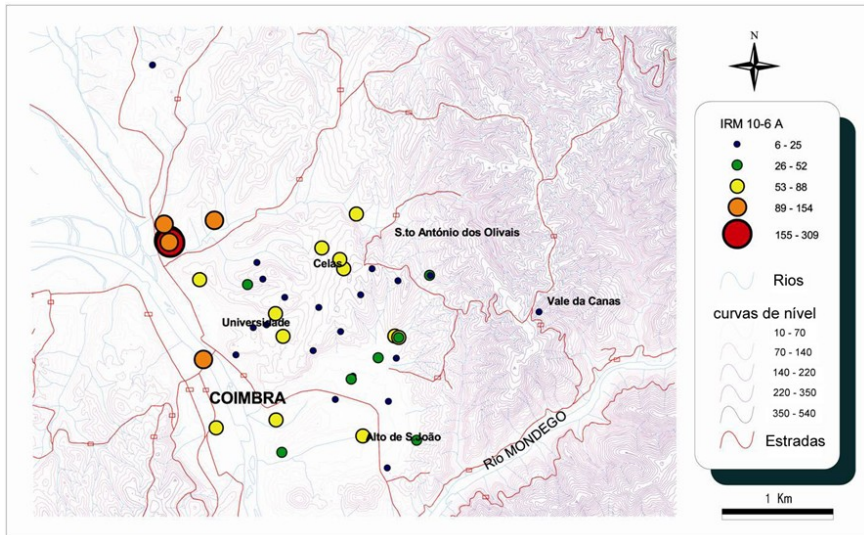


Figura 6. Variação espacial da MRI_{1T} , calculada por área das folhas de árvore medidas, na cidade de Coimbra. Os valores variam entre 6,00 e 309,00 E-06 A, traduzindo a quantidade de partículas ferromagnéticas s.l. e os níveis de poluição (Gomes *et al.* 2006). Os valores variam em função da quantidade de tráfego automóvel. O local mais poluído é próximo da estação de caminho-de-ferro e os locais menos poluídos são nos jardins e nalguns bairros com pouco trânsito.

Figure 6. Spatial variation of $IRM1 T$ calculated by area of the tree leaves measured, in the city of Coimbra. The values vary between 6.00 and 309.00 E-06 A, reflecting the amount of ferrimagnetic particles s.l and pollution levels (Gomes *et al.* 2006). Values vary depending on the amount of traffic. The most polluted site is close to the railway, the railway station and the least polluted places are in the gardens and in some quarters neighbourhoods with little traffic.

4. Problemas de investigação

Os métodos do magnetismo ambiental têm sido usados para resolver problemas de: 1) avaliação de níveis de poluição por poeiras, em especial, em áreas urbanas (p. ex. Gomes *et al.* 2006, 2008, Gomes 2008, Sant’Ovaia *et al.* 2012); 2) no estudo de amostras de solos para avaliar os níveis de poluição e a evolução dos solos (p. ex. Lourenço *et al.* 2012, Lourenço *et al.* 2014); em estudos que relacionam as propriedades magnéticas, o tipo de solo, a contaminação e a presença de seres vivos, como os nematodes (Lourenço *et al.*, submetido); em estudo de sedimentos para obter respostas relacionadas com processos de poluição ou com a sua evolução, com as variações ambientais, como a temperatura do planeta e a ciclicidade dos processos da formação dos sedimentos (Boulila *et al.* 2008, Rey *et al.* 2008, Da Silva 2013); determinações para resolver problemas forenses, onde ganha importância a proveniência dos materiais (Manrong *et al.* 2009); determinações em materiais biológicos (Sant’Ovaia *et al.*, em preparação).

4.1. Dados usados como indicadores

Para avaliar a presença de determinados elementos tóxicos seria ideal fazer análises químicas a um conjunto de amostras, o que tornaria o estudo muito dispendioso. Os dados magnéticos são muito mais baratos do que as análises químicas e, em cada caso e em cada modelo, verifica-se que existem correlações estatisticamente significativas entre os parâmetros magnéticos e a concentração de determinados elementos químicos tóxicos. Assim, conhecido o modelo é possível usar os parâmetros magnéticos como indicadores (p. ex. Gomes *et al.* 2006, 2008, Gomes 2008, Lourenço *et al.* 2012, Sant'Ovaia *et al.* 2012, Lourenço *et al.* 2014).

Contudo, quanto mais métodos se utilizarem mais fidedignas serão as determinações. Habitualmente usam-se também dados de geoquímica, de SEM e de microanálises, de mineralogia e de granulometria.

4.2. Proveniência dos materiais

As propriedades dos materiais permitem determinar a sua proveniência. Por exemplo, um estudo na China permitiu encontrar o criminoso, a partir das propriedades magnéticas dos componentes encontrados no pavimento de uma autoestrada (Manrong *et al.* 2009).

Os estudos de poluição por partículas urbanas permitem identificar as partículas com origem na queima dos combustíveis fósseis nos automóveis, nos componentes das carroçarias dos carros e dos comboios, com origem na queima de lenha nas lareiras e nos fogos florestais. Em especial, nas áreas urbanas, uma fonte de partículas importante são as obras de construção ou reconstrução (exemplo da reconstrução do Estádio de Coimbra (Gomes *et al.* 2006). Também é possível identificar os materiais provenientes das unidades industriais, embora estas atualmente, estejam equipadas com sistemas de filtros que impedem a dispersão de partículas.

5. Exemplos de estudos

No laboratório do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, foram desenvolvidos: estudos de poluição por partículas em cidades portuguesas (Gomes *et al.* 2006, Gomes *et al.* 2008, Sant'Ovaia *et al.* 2012); estudos de contaminação e de evolução de solos da área de Coimbra (Lourenço 2012, Lourenço *et al.* 2012, Gomes e Lourenço 2013, Lourenço *et al.* 2014); estudos de correlação com a presença de nematodes (Lourenço *et al.* submetido); estudos de paleoambientes (Gomes *et al.*, em preparação).

5.1. Estudos de poluição por partículas em cidades portuguesas

Estes estudos foram efetuados com amostras de poeiras acumuladas em amostras biológicas, como folhas e casca do tronco das árvores e líquenes (Gomes *et al.* 2006, Gomes *et al.* 2008, Sant'Ovaia *et al.* 2012). Os resultados permitiram concluir que: as partículas tinham origem, em especial, na atividade urbana, como as atividades na cidade com a contribuição do tráfego rodoviário; os locais mais poluídos são aqueles com relevo acentuado, os locais de paragem obrigatória e os coincidentes com os de tráfego intenso. O aquecimento no inverno com queima de lenha ou outros combustíveis também contribuem para a produção de poei-

ras. Outra fonte de produção de partículas são as obras de construção ou de reconstrução. Como exemplo, podemos referir as obras no Estádio Cidade de Coimbra que fizeram disparar os valores dos parâmetros magnéticos que revelam a quantidade de partículas, durante o tempo em que ocorreram as obras de reconstrução, como os valores da SM e da MRI_{1T}. Atualmente, os mapas mostram que os pontos mais contaminados são a área da casa do Sal (local com muito trânsito) e próximo da Estação de caminho-de-ferro (Figura 6).

Os dados de granulometria e de SEM mostram a existência de partículas com diâmetro inferior a 10 micra. Estes estudos são muito importantes porque permitem monitorizar a quantidade de partículas. Quanto menor for o tamanho das partículas mais estas afetam a saúde e a qualidade de vida dos cidadãos, em especial as crianças, os idosos e aqueles que sofrem de doenças respiratórias, como a asma (p. ex. Maher *et al.* 2008).

5.2. Estudos de poluição e de evolução de solos da área de Coimbra

Os estudos dos solos da área mostram que estão muito contaminados (Lourenço *et al.* 2012 e Lourenço *et al.* 2014) o que se justifica pela contaminação acumulada ao longo da história de Coimbra (Gomes e Lourenço 2013). Os materiais poluentes acumulados podem ter origem na Cimenteira de Souselas, sobretudo antes das preocupações ambientais; na laboração de outras indústrias, entretanto extintas; no tráfego rodoviário e ferroviário, nas obras de construção civil e na queima de resíduos nos Hospitais de Coimbra. De referir que após a lavagem das partículas acumuladas em várias superfícies, através da chuva, estas são transportadas nas águas e incorporadas nos solos, que são considerados um sumidouro e reservatório de materiais poluentes.

5.3. Estudos de correlação em amostras com a presença de nematodes

Os estudos de correlação de parâmetros magnéticos e a quantidade e tipo de nematodes de solos de batatais permitiram registar correlações estatisticamente significativas entre alguns parâmetros e a quantidade e tipo de nematodes. As amostras foram colhidas nas regiões do Porto, Aveiro, Coimbra, Guarda, Castelo Branco, Mafra, Caparica e Faro (Figura 7). Nas amostras dos solos destes batatais foram calculadas também correlações entre os parâmetros magnéticos e os níveis de poluição, no caso de um batatal próximo do Aeroporto Sá Carneiro, no Porto (Lourenço *et al.*, submetido). Também foram encontradas relações entre os parâmetros magnéticos e as litologias de rochas básicas que estão na base da formação dos solos na região da Guarda.

Os mapas da caracterização dos solos, por propriedades magnéticas, também podem ser utilizados para interpretações em estudos forenses.

5.4. Estudos de rochas calcárias e margosas do Jurássico inferior no perfil de Maria Pares

Os parâmetros magnéticos, avaliados em rochas calcárias e margosas de unidades do Jurássico inferior, do perfil de Maria Pares, permitem encontrar contribuição detrítica e muito possivelmente com origem biológica, como sendo os magnetossomas das bactérias magnetotáteis, dado que está provado que estas bactérias existem em todos os ambientes (Gomes *et al.*, em preparação).

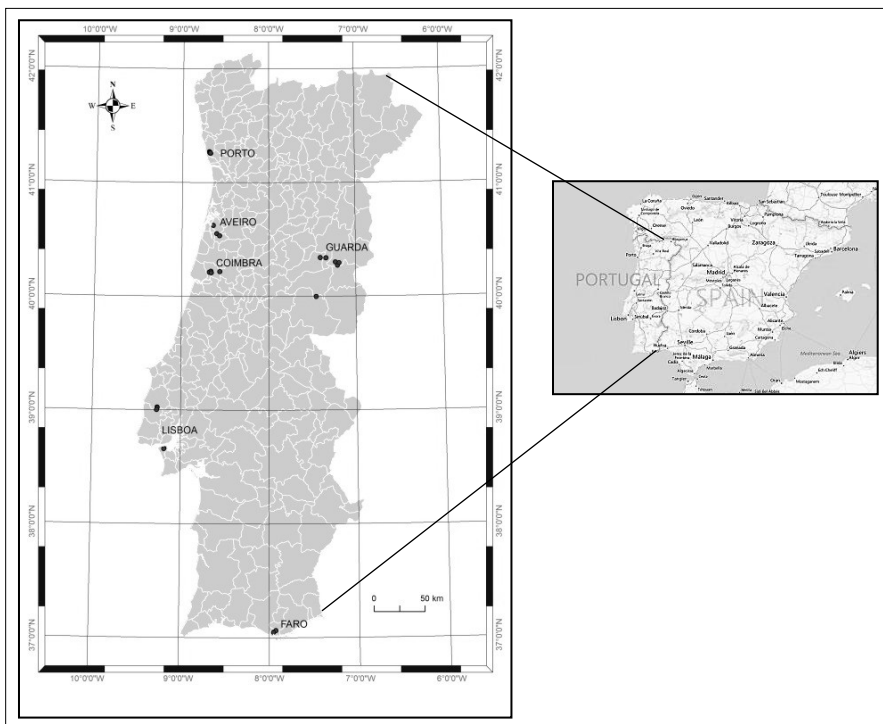


Figura 7. Localização das áreas de colheita de amostras em batatas (Lourenço et al., submetido).
Figure 7. Location of sampling areas in potato crops (Lourenço et al., submitted).

6. Conclusões

Os métodos do magnetismo ambiental são poderosos na resolução de problemas de ambientes atuais e em paleoambientes, em especial 1) em estudos de poluição por partículas, em ambientes urbanos; 2) em contaminação e evolução de solos e sedimentos; e 3) em estudos de proveniências de materiais.

As metodologias empregues no domínio do magnetismo ambiental são vantajosas em relação a outras metodologias mais tradicionais, em termos de consumo de tempo e custos económicos; podem ser aplicadas em diversos campos como a monitorização ambiental, pedologia, paleoclimatologia, limnologia, arqueologia e estratigrafia, entre outros. A sua aplicabilidade a estudos do domínio forense constitui uma das mais recentes linhas de investigação. Os métodos magnéticos podem ajudar na investigação criminal, auxiliando na detecção da proveniência de solos/sedimentos de uma forma relativamente simples, económica e não-destrutiva. As partículas em suspensão, na atmosfera, podem ser quantificadas e discriminadas através de medições magnéticas, após a sua deposição. Pode obter-se informação acerca das principais fontes de emissão e taxas de deposição, por exemplo, através de estudos efec-

tuados em perfis de solo. Em sedimentos lacustres é possível estabelecer, de modo expedito, correlações entre testemunhos de sondagens verticais através da variação em profundidade das propriedades magnéticas, podendo-se deste modo caracterizar, quantificar e identificar a origem do “fluxo” de sedimentos. A medição de vários parâmetros magnéticos pode ser complementada com análises químicas e de microscopia de varrimento electrónico, permitindo assim obter informação mais detalhada sobre a morfologia, a dimensão e a composição química das partículas. Estes dados são particularmente importantes para discriminar e identificar as fontes materiais em vários subsistemas (hidrosfera, atmosfera e litosfera).

Agradecimentos

À FCT, no âmbito do projecto PEst-OE/CTE/UI0611/2001 do Centro de Geofísica da Universidade de Coimbra. Ao Prof. Doutor Pedro Morgado Dinis, do Departamento de Ciências da Terra, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pelo convite para a redação deste texto e pelo incentivo. Ao revisor anónimo, pelas sugestões.

Referências

- Boulila S., Galbrun B., Hinnov L.A., Collin P.Y. 2008. High-resolution cyclostratigraphic analysis from magnetic susceptibility in a Lower Kimmeridgian (Upper Jurassic) marl-limestone succession (La Méouge, Voconian Basin, France). *Sedimentary Geology* 203 (1-2): 54-53.
- Butler R.F. 1992. *Paleomagnetism: Magnetic Domains to geological Terranes*. Blackwell Scientific.
- Chan L.S., Ng S.L., Davis A.M., Yim W.W.S., Yeung C.H. 2001. Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny’s Bay, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 7 (42): 569-583.
- Chaparro M.A.E., Lavornia J.M. Chaparro M.A.E., Sinito A.M. 2013. Biomonitors of urban air pollution: Magnetic studies and SEM observations of corticolous foliose and microfoliose lichens and their suitability for magnetic monitoring. *Environmental Pollution* 172: 61-69.
- Da Silva A.C., De Vleeschouwer D., Boulvain F., Claeys P., Fagel N., Humblet M., Mabilille C., Michel J., Sardar Abadi M., Pas D., Dekkers M.J. 2013. Magnetic susceptibility as a high-resolution correlation tool and as a climatic proxy in Paleozoic rocks - Merits and pitfalls: Examples from the Devonian in Belgium. *Marine and Petroleum Geology* 46: 173-189.
- Dunlop D.J., Odzimir O. 1997. *Rock Magnetism: Fundamentals and frontiers*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Gomes C.R. 2008. Poluição por partículas na área urbana da Figueira da Foz. Comparação com os valores de Coimbra. In: Lopes, F.C, Callapez, P.M. (Eds.), *Por Terras da Figueira*. Kiwanis da Figueira da Foz Publishing: 91-97.
- Gomes C.R., Dinis A.M., Rocha A.F., Gomes E.M.C., Neves L.F. 2008. Magnetic Properties and Size of Microscopic Pollutant Particles in the Urban Area of Coimbra. *Microscopy & Microanalysis* 14, S3: 144-145.
- Gomes C.R., Lourenço A. 2013. História da contaminação na área de Coimbra. Colóquio História das Ciências para o Ensino, 20-21 de Junho, Universidade de Coimbra, Coimbra, <https://sites.google.com/site/celestesantosgomes1/a/home>.
- Gomes C.R., Rocha A.L.F., Neves L.F., Rey D.G. 2006. A influência do tráfego rodoviário na qualidade do ar em meios urbanos: Um estudo na cidade de Coimbra. *Actas 2º Cong. Luso-Brasileiro para o Planeamento Urbano, Regional, Integrado e Sustentável*. Pluris, Braga, Portugal.
- Hanesch M., Scholger R., Rey D. 2003. Mapping dust distribution around an industrial site by measuring parameters of tree leaves. *Atmospheric Environment* 37: 5125-5133.
- Lourenço A.M., Rocha F., Gomes C.R. 2012. Relationships between magnetic parameters, chemical composition

- and clay minerals of topsoils near Coimbra, central Portugal. *Natural Hazards Earth Systems Science* 12: 2545-2555.
- Lourenço A.M. 2012. Caracterização de solos entre Coimbra e Montemor-o-Velho. Um estudo de magnetismo ambiental. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Lourenço A.M., Esteves I., Rocha A., Abrantes I.M., Gomes C.R. (submetido). Magnetic characterisation of agricultural soils — a multidisciplinary study in the scope of environmental magnetism. *Environmental Monitoring and Assessment*.
- Lourenço A.M., Sequeira E., Sant’Ovaia H., Gomes C.R. 2014. Magnetic, geochemical and pedological characterisation of soil profiles from different environments and geological backgrounds near Coimbra, Portugal. *Geoderma* 213: 408-418.
- Maher B.A., Thompson R. 1999. *Quaternary Environments, Climates and Magnetism*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Maher B.A. Moore C., Matzka J. 2008. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment* 42 (2): 364-373
- Manrong C., Yu L., Niu X., Chen B. 2009. Application of environmental magnetism on crime detection in a highway traffic accident from Yangzhou to Guazhou, Jiangsu Province, China. *Forensic Science International* 187: 29-33.
- Moreno E., Sagnotti L., Dinarès-Turell J., Winkler A., Cascella A. 2003. Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmospheric Environment* 37: 2967-77.
- Rey D., Rubio B., Mohamed K., Vilas F., Alonso B., Ercilla G., Rivas T. 2008. Detrital and early diagenetic processes in Late Pleistocene and Holocene sediments from the SW Galicia Bank inferred from high-resolution environ magnetic and geochemical records. *Marine Geology* 249 (1-2): 64-92.
- Sant’Ovaia H., Lacerda M.J., Gomes C. 2012. Particle pollution - An environmental magnetism study using bio-collectors located in northern Portugal. *Atmospheric Environment* 61: 340-349.
- Thompson R., Oldfield F. 1986. *Environmental Magnetism*. Allen e Unwin, London.

Datação U-Pb de zircões detríticos: bases para estudos de proveniência de materiais quaternários no território português

Pedro Dinis¹, Maria Rosário Azevedo² e Colombo Tassinari³

Resumo: Durante os últimos anos foram publicados numerosos trabalhos sobre as idades U-Pb de diferentes unidades geológicas, tendo esta metodologia adquirido uma enorme popularidade em estudos de proveniência. A generalidade da investigação desenvolveu-se sobre unidades geológicas paleozóicas ou anteriores (> 250 Ma), mas ela pode e tenderá a estender-se a materiais recentes. Presentemente, com a quantidade de resultados publicados sobre diferentes unidades (que se mantêm em crescendo) a forma mais imediata de proceder à análise proveniência baseia-se na comparação entre a assinatura cronológica dos materiais em estudo com a de possíveis áreas de alimentação. Neste trabalho apresentam-se alguns conceitos teóricos necessários à compreensão do sistema U-Pb seguidos duma análise de procedimentos para preparação, análise e interpretação de resultados e um breve levantamento de resultados de idades publicadas para o território português, com a identificação das grandes fases de geração de zircão.

Palavras-chave: Proveniência, Zircão, Sistema U-Pb, Portugal

Abstract: During recent years numerous studies on the U-Pb ages from different geological units have been published, and this methodology acquired a huge popularity in provenance studies. The majority of the research has been focused on Paleozoic or earlier geological units (> 250 Ma), but it can and will tend to spread to newer materials. Presently, with the quantity of published results on different units (which remains on growing) the most immediate way to establish provenance is based on a comparison between the chronological signature of the material under study and the possible source areas. In this chapter we present some ground concepts necessary for the understanding of the U-Pb system followed by an analysis of procedures for preparation, analysis and interpretation of results, and a brief inventory of age results published for the Portuguese territory, identifying the major phases of zircon generation.

Keywords: Provenance, Zircon, U-Pb system, Portugal

¹IMAR-CMA (MARE), Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal. E-mail: pdinis@dct.uc.pt

²Geobiotec (PEst-C-CTE/UI4035/2014), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal

³Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo/CPGeo, Rua do Lago 562, SP CEP 05508-080, São Paulo, Brasil

1. Introdução

A composição isotópica de grãos detríticos que incorporam elementos radioactivos tem sido amplamente usada nos últimos anos em estudos de proveniência de rochas sedimentares. A principal informação que se pode obter resulta de estes minerais funcionarem como geocronómetros. A partir do momento em que se consegue identificar populações cronológicas num sedimento será também possível avaliar se uma unidade de que se conhece a distribuição de idades poderá ter contribuída para a sua alimentação. De entre os processos de datação usados em estudos de proveniência tem sido dada grande atenção aos que envolvem a determinação de diferentes isótopos do sistema U-Pb. É presentemente possível obter um elevado número de idades de cristalização U-Pb, bastante precisas, em elementos detríticos num curto espaço de tempo e que podem ser facilmente processados e interpretados com definição de diferentes populações.

Os grãos detríticos de zircão merecem particular atenção (ver síntese de Fedo *et al.* 2003). Em primeiro lugar, a sua frequência e capacidade de resistir a diversos processos geológicos, endógenos e exógenos, faz com que eles sejam facilmente encontrados e que possam encerrar em si informação relevante sobre a história geológica dos materiais. O zircão tanto pode estar associado a processos magmáticos como metamórficos, mas, como é muito resistente à alteração química e aos processos erosivos, é encontrado frequentemente como um mineral acessório em unidades sedimentares. Ele também é refratário, subsistindo em condições de metamorfismo de alta temperatura ou mesmo de anatexia. Por outro lado, o zircão incorpora quantidades significativas de elementos radioactivos cujo decaimento permite conhecer a sua idade de formação. Para além da presença dos isótopos do sistema U-Th-Pb, o zircão contém proporções importantes de elementos dos sistemas isotópicos Lu-Hf e Sm-Nd, podendo assim fornecer informações adicionais sobre a história da rocha mãe original ou do magma a que está associado (Kinny e Mass 2003). A datação de zircões detríticos para definir a proveniência de unidades sedimentares tem adquirido grande popularidade desde meados da década de 1990. Mais recentemente, também começou a ser aplicada, tendo como base os mesmos princípios, para estabelecer a origem de materiais produzidos pelo Homem (Tochilin *et al.* 2012).

Apresenta-se aqui um enquadramento geral para o sistema isotópico U-Pb, alguns dos resultados que se podem obter e a sua aplicação em estudos de proveniência sedimentar no território português, com particular enfoque na investigação sobre o Quaternário. Daremos especial atenção às idades U-Pb de grãos de zircão por este mineral ser muito comum em sedimentos, mesmo naqueles que resultam de processos de reciclagem, e por já ter sido publicado um número significativo de trabalhos com datações de grãos detríticos presentes em corpos geológicos de Portugal e Espanha. Há outros campos de investigação, baseados na textura, relações isotópicas e outros aspectos composicionais do zircão e de outros minerais que integram elementos radioactivos, que podem ser muito úteis em estudos de proveniência. Estes campos de investigação, contudo, ficam fora do âmbito do presente capítulo.

2. Conceitos fundamentais

Chamam-se isótopos de um elemento aos átomos desse elemento com o mesmo número atómico (Z) e diferente número de massa (A). A estabilidade de qualquer núcleo é determi-

nada pela diferença entre as forças de repulsão e de atracção que nele se fazem sentir. Se a repulsão se sobrepõe à atracção, o núcleo desintegra-se emitindo partículas e/ou radiação. Caso prevaleça a atracção o núcleo é estável. Os nuclidos instáveis tendem a decompor-se espontaneamente até atingirem uma configuração nuclear estável. São chamados nuclidos radioactivos ou radionuclidos e as transformações espontâneas que ocorrem no seu núcleo dão origem ao fenómeno da radioactividade. Em geologia isotópica, o pequeno grupo de isótopos radioactivos que ocorre naturalmente é o que se reveste de maior interesse. Estes nuclidos estão presentes na natureza por várias razões: (a) ainda não terem completado o decaimento porque as suas taxas de desintegração são muito lentas (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{147}Sm , ^{87}Rb , ^{40}K e outros); (b) serem resultantes do decaimento de átomos radioactivos parentais com longas meias-vidas; (c) serem produzidos por reacções nucleares que ocorrem naturalmente (^{14}C , ^{10}Be , ^{32}Si , e outros) (Faure 1986).

Os átomos dos isótopos radioactivos ou isótopos-pai podem desintegrar-se de várias maneiras, transformando-se em átomos de menor energia, designados por isótopos radiogénicos ou isótopos-filhos. De acordo com a teoria de Rutherford e Soddy, a taxa de decaimento de um nuclido parental instável é proporcional ao número de átomos (N) presentes ao fim do tempo t (Faure 1986). A lei fundamental do decaimento radioactivo estabelece que:

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

em que:

D – o número de isótopos-filho presentes no sistema ao fim do tempo t

D_0 – número de isótopos-filho existentes inicialmente no sistema

N – a quantidade de isótopos-pai remanescentes no sistema ao fim de um tempo t

λ – constante de decaimento

O decaimento radioactivo é um processo cuja velocidade não é afectada por quaisquer alterações no ambiente físico e químico, ocorrendo a um ritmo constante e exponencial (Alonso e Finn 1968). Como as taxas de decaimento radioactivo são constantes e não são afectadas nem pelas condições de temperatura e pressão nem pelas reacções químicas em que os isótopos parentais são envolvidos, é possível usar a razão entre o número de átomos do isótopo-pai e do isótopo-filho para determinar a idade absoluta de rochas e/ou minerais, desde que a taxa de decaimento radioactivo do elemento parental (λ) seja conhecida.

Define-se tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de um nuclido radioactivo, como o intervalo de tempo fixo, ao fim do qual o número de nuclidos parentais instáveis se reduz a metade (Figura 1). Assim, se existirem inicialmente N átomos do isótopo-pai, após uma meia-vida subsistirão apenas $N/2$, após duas meias-vida restarão $N/4$ e, assim, sucessivamente. O tempo de meia-vida é constante e característico de cada par isotópico, podendo variar desde fracções de segundo a biliões de anos.

São vários os sistemas isotópicos utilizados na datação e caracterização de materiais geológicos. Entre estes, merecem especial referência os sistemas K-Ar, ^{40}Ar - ^{39}Ar , Rb-Sr, Sm-Nd; Lu-Hf, Re-Os, K-Ca, U-Th-Pb, os isótopos cosmogénicos (^{14}C e trítio) e os isótopos estáveis de O, H, C, N e S. Na Tabela 1, apresentam-se os principais pares isotópicos aplicados em Geocronologia.

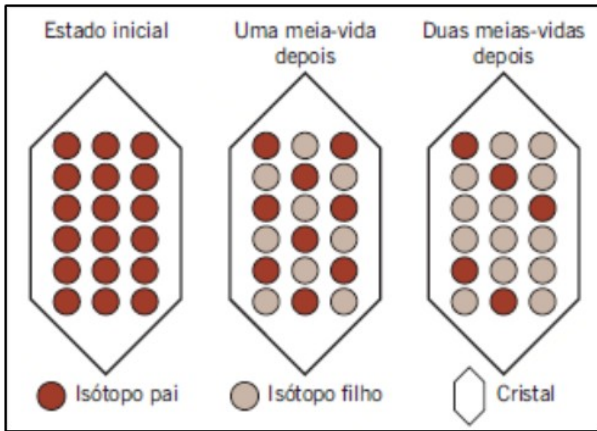


Figura 1. Conceito de tempo de meia vida.
Figure 1. Concept of half-life.

A escolha do sistema isotópico mais adequado para datar um determinado conjunto de rochas e/ou minerais depende da sua idade, da sua mineralogia e da história geológica da rocha. Para que os valores de t correspondam à idade de cristalização ou de recristalização da rocha ou do mineral, é preciso que sejam satisfeitas as seguintes condições: (1) não ter havido perdas ou ganhos do isótopo-filho e do isótopo-pai por outros processos que não sejam o decaimento radioactivo, ou seja, o sistema deve ter-se mantido fechado a trocas com o exterior; (2) conhecer com exactidão o tempo de meia-vida do isótopo-pai; (3) ter decorrido um intervalo de tempo suficiente para que se dê a desintegração radioactiva do isótopo-pai no isótopo-filho; (4) haver nos minerais e/ou nas rochas, concentrações suficientes dos isótopos pai e filho para permitir a sua determinação; e (5) conhecer a quantidade inicial do isótopo radiogénico na época de formação da rocha ou mineral ou essa quantidade ser igual a zero (p. ex. Faure 1986, Rollinson 1993, Dickin 1995).

Tabela 1. Principais sistemas isotópicos utilizados em geocronologia
Table 1. Main isotopic systems used in geochronology

| Isótopo-Pai | Isótopo-Filho | Meia-vida (Ga) |
|------------------|-------------------|----------------|
| (Sm) Samário 147 | (Nd) Neodímio 143 | 106,0 |
| (Rb) Rubídio 87 | (Sr) Estrôncio 87 | 48,8 |
| (Th) Tório 232 | (Pb) Chumbo 208 | 14,0 |
| (U) Urânio 238 | (Pb) Chumbo 206 | 4,5 |
| (U) Urânio 235 | (Pb) Chumbo 207 | 0,70 |
| (C) Carbono 14 | (N) Nitrogénio 14 | 0 – 50000 a |

3. Sistema isotópico U-Pb

O urânio (U) é um elemento metálico da família dos actinídeos, que ocorre maioritariamente em minerais acessórios, como a uraninite, zircão, alanite, monazite, apatite, xenotimo, esfena. O zircão, para além de conter U como componente principal e estar presente numa grande variedade de rochas, apresenta elevadas temperaturas de fecho para o sistema isotópico U-Pb (> 800°C) e não incorpora Pb comum na sua estrutura, o que torna este mineral particularmente indicado para efeitos de datação pelo método U-Pb.

O urânio tem três isótopos naturais: ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , todos eles radioactivos. O decaimento do ^{238}U e do ^{235}U é complexo, originando cadeias de isótopos intermédios, também radioactivos, que se desintegram para isótopos estáveis de chumbo (^{206}Pb e ^{207}Pb). Já o chumbo (Pb) tem quatro isótopos naturais: ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb . Os três primeiros são produtos do decaimento de isótopos de urânio e tório, enquanto o quarto, também referido como "Pb comum", não é radiogénico nem radioactivo (p. ex. Faure 1986, Dickin 1995).

O método de datação isotópica U-Pb baseia-se na combinação das cadeias de decaimento do $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ (com uma meia vida de 4.47 Ga) e do $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ (com uma meia vida de 0.70 Ga). A desintegração dos isótopos-pai de cada um destes pares pode ser expressa pelas seguintes equações, usando o ^{204}Pb não radiogénico como isótopo estável de referência:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) \times (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad \text{equação 1}$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) \times (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad \text{equação 2}$$

em que $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ e $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ são as razões isotópicas de chumbo actuais, $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$ e $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$ as suas razões iniciais, $\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$, $\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$ as razões isotópicas do urânio actuais e λ_1 e λ_2 as constantes de decaimento do ^{238}U e do ^{235}U , respectivamente.

$$t = \frac{1}{\lambda_1} \times \ln \left(\frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)} + 1 \right) \quad t = \frac{1}{\lambda_2} \times \ln \left(\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)} + 1 \right)$$

Assumindo que $^{206}\text{Pb}^*$ representa o ^{206}Pb de origem radiogénica ($^{206}\text{Pb}^* = ^{206}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}_0$) e que $^{207}\text{Pb}^*$ representa o ^{207}Pb de origem radiogénica ($^{207}\text{Pb}^* = ^{207}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}_0$), as equações de decaimento do ^{238}U e do ^{235}U podem ser rescritas sob a seguinte forma:

$$^{206}\text{Pb}^* = ^{238}\text{U} (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad ^{207}\text{Pb}^* = ^{235}\text{U} (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad \text{equações 3 e 4}$$

Resolvendo em ordem ao tempo, obtém-se:

$$t = \frac{1}{\lambda_1} \times \ln \left(\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}} + 1 \right) \quad t = \frac{1}{\lambda_2} \times \ln \left(\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}} + 1 \right)$$

Se o mineral se comportar como um sistema fechado, as idades $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ serão concordantes e permitirão datar a sua cristalização.

Tendo em conta que a razão $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ tem um valor constante de 137.82 em quase todas as rochas crustais (Hiess *et al.* 2012), é possível calcular ainda a idade $^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*$ através da medição das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, o que constitui uma das características importantes do sistema isotópico U-Pb:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}}{^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*}{137,82}\right) \quad \text{equação 5}$$

$$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^* = \frac{1}{137,82} \times \ln \frac{e^{\lambda_{1t}} - 1}{e^{\lambda_{2t}} - 1} \quad \text{equação 6}$$

Em condições ideais, a idade $^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*$ deverá coincidir com as idades $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$

As análises isotópicas obtidas pelo método U-Pb são geralmente apresentadas em diagramas $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ versus $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$, nos quais se projecta uma curva, designada por *Concórdia* (Figura 2). A *Concórdia* representa a curva de evolução isotópica ao longo do tempo geológico de um sistema ideal que tenha permanecido fechado. Quando as idades $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*$ são concordantes, a amostra projecta-se num ponto sobre a *Concórdia* que representa a sua idade. Como os resultados analíticos envolvem algum erro variável de ponto para ponto, é normal apresentar as relações isotópicas sob as formas de elipses de dimensões proporcionais aos erros.

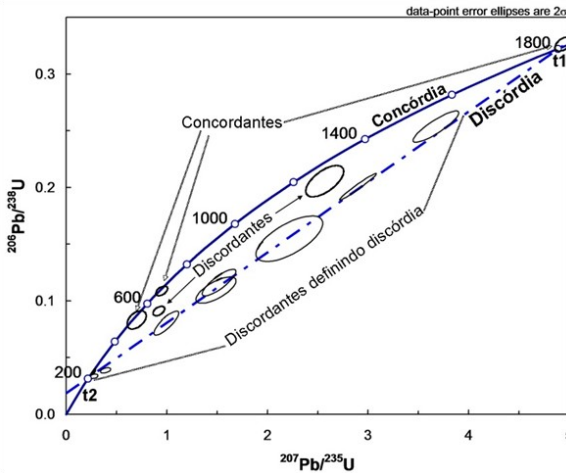


Figura 2. Exemplo de um diagrama Concórdia ($^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$).

Figure 2. Example of a Concordia diagram ($^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$).

Na prática, a datação de zircões pelo método U-Pb envolve a determinação das seguintes razões isotópicas: $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. A razão $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ é normalmente obtida por cálculo a partir das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, usando a equação 5. Por outro lado, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ podem ser medidas com facilidade por espectrometria de massa porque os isótopos de Pb não sofrem fraccionamento de massa durante a análise. De notar que o valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ é fundamental para corrigir as

razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ para o Pb incorporado na altura da cristalização (Pb inicial). A medição da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ é bastante mais complexa pois o U e o Pb comportam-se de forma distinta no decurso da análise, dando origem a processos de fraccionamento de massa.

Uma das questões críticas na geocronologia U-Pb de zircões é a escolha das idades que fornecem uma melhor estimativa da sua verdadeira idade de cristalização. A precisão analítica associada a cada uma das idades determinadas constitui obviamente o critério fundamental de selecção. As idades $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ são menos precisas e raramente se utilizam como base de datação. Em contrapartida, as idades $^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*$ são as mais precisas, pois não são tão sensíveis aos efeitos da herança e/ou perda de chumbo, embora possam subestimar fortemente a verdadeira idade de cristalização. Por fim, as idades $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ são geralmente preferidas para inferir as idades de zircões em que a componente herdada e/ou as perdas de chumbo têm pouca expressão. É comum optar pelos resultados $^{206}\text{Pb}^*/^{207}\text{Pb}^*$ quando as idades de cristalização são mais antigas (superiores a 600 ou 1300 Ma, consoante os autores) e $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ para idades mais recentes.

Recorrendo a técnicas de purificação e análise de imagem de grãos simples ou de populações de cristais por cátodo-luminiscência (CL) e microscopia electrónica de varrimento (BSE), é possível identificar as fracções e/ou os domínios mais adequados para análise, minimizando assim o grau de discordância dos dados adquiridos. No entanto, nem sempre se conseguem obter idades concordantes, particularmente quando se estão a tratar zircões detríticos e, nessa altura, a interpretação das idades torna-se um excitante desafio.

4. Obtenção, selecção e representação de dados

Os concentrados de zircão são obtidos facilmente por técnicas de separação baseadas na densidade (por exemplo, com recurso a mesas de separação e líquidos densos) e susceptibilidade magnética (através de separadores magnéticos Frantz). O zircão concentra-se na fase mais densa e com menor susceptibilidade magnética. Há, contudo, que ter algum cuidado com a definição da intensidade do campo magnético usado uma vez que variações neste parâmetro podem reflectir-se na distribuição de idades obtidas (Sircombe e Stern 2002). Posteriormente, procede-se a uma selecção de grãos dos concentrados de zircão para análise. Regra geral, tenta-se evitar partículas muito fracturadas ou com sinais de alteração intensa pois nestas há um maior risco do sistema não ter permanecido fechado e, conseqüentemente, os resultados terem pior qualidade. É comum reunir grãos de diferentes cores e morfologias, numa tentativa de melhor garantir que as várias população presentes na amostra sejam analisadas. A selecção manual de determinados grãos (por exemplo, apenas os maiores) poderá introduzir um enviesamento nos resultados de idades U-Pb (p. ex. Moecher e Samson 2006).

Um aspecto fundamental a ter em conta num estudo de proveniência é se o número obtido de idades de zircões é representativo. Alguns autores estimam que é necessário garantir mais de cem análises para se ter a segurança de que as populações menores são individualizadas (Vermeesch 2004, Andersen 2005). Contudo, é frequente encontrar trabalhos, sobretudo do início da década de 2000, com um número de idades por amostra muito inferiores. Em alguns casos, a amostra fornece quantidades tão reduzidas de zircão que o investigador tem de se contentar com números mais reduzidos. Presentemente, atendendo ao tempo necessário para obter as concentrações dos diferentes isótopos relevantes do sistema U-Pb,

os métodos de análise *in-situ*, por ablação laser em espectrometria de massa com plasma indutivo (LA-ICP-MS), são os mais populares em estudos de proveniência. Através desta metodologia consegue-se, de forma rotinada, obter cerca de 100 idades U-Pb em poucas horas. Há contudo um lado negativo: a resolução espacial e o rigor da análise é inferior ao que se pode obter com outras técnicas, como a microsonda iónica de alta resolução (SHRIMP), que contudo são mais demoradas e dispendiosas. A Figura 3 ilustra as implicações do problema da resolução espacial ao mostrar que a análise por LA-ICP-MS resultaria na medição de relações isotópicas com diferentes idades, algo que não se verificaria ao aplicar a SHRIMP no mesmo ponto de análise.

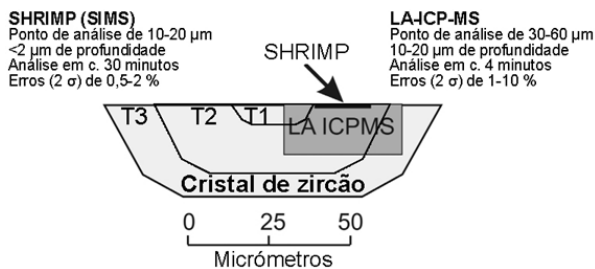


Figura 3. Comparação dos resultados da datação "in-situ" por LA-ICP-MS e SIMS (SHRIMP) (modificado de Košler e Sylvester 2003). O grão esquematizado integra material com três idades distintas (T1, T2 e T3). Para o ponto em que se faz incidir o feixe de laser, uma análise por LA-ICP-MS poderá fornecer resultados discordantes por haver ablação de material de três idades, algo que não se verificará com o SHRIMP.

Figure 3. Comparison of "in-situ" dating results by LA-ICP-MS and SIMS (SHRIMP) (modified from Košler and Sylvester 2003). The sketched grain contains zircon with three different ages (T1, T2 and T3). For the selected laser beam point of analysis, LA-ICP-MS may provide discordant results due to ablation of zircon with three ages, something that will not occur with the SHRIMP.

As composições isotópicas podem ser processadas através de aplicações informáticas produzidas para o efeito. O programa Isoplot (Ludwig 2003) foi criado para tratamento de dados isotópicos radiogénicos de diferentes sistemas (U-Pb, Rb, -Sr, Sm-Nd, etc), sendo frequentemente adoptado para a projecção de gráficos de concordia e isócrona, para além duma série de outras utilizações. Uma das aplicações do programa Isoplot mais usada em estudos de proveniência é o traçado de projecções da densidade de probabilidade (PDP), que, em termos simples, constituem curvas de distribuição das idades determinadas para uma amostra ou conjunto de amostras. Sircombe (2004) disponibilizou a aplicação informática AgeDisplay dedicada à criação de histogramas e curvas de distribuições de densidade de probabilidade (com o mesmo significado dos PDP, mas designadas por PDD, Probability Density Distribution). Esta aplicação tem, entre outras, a vantagem de permitir facilmente uma manipulação de parâmetros da projecção e avaliar se a largura das classes do histograma é adequada, poder diferenciar no PDP dados cronológicos concordantes e discordantes para um limiar escolhido pelo operador, apresentar automaticamente picos de frequência. Os programas Isoplot e AgeDisplay correm como "Add in" das folhas de cál-

culo Excel, sendo disponibilizados, sem quaisquer encargos, pelo autores. Uma limitação destes programas, agora que se tornou possível obter muitas análises rigorosas em pouco tempo e com custos relativamente baixos, é o número de idades que eles conseguem processar.

No seguimento de algum criticismo aos PDP (ou PDD), por se entender que não têm um suporte teórico adequado, Vermeesch (2012) demonstra que estes revelam picos de frequência exagerados para idades muito rigorosas e anormalmente suaves quando se tem idades pouco rigorosas ou um número elevado de resultados. Este autor propõe, em alternativa, a adoção de funções de Kernel e apresentou o programa DensityPlotter para traçar estas funções. O DensityPlotter é uma aplicação Java que pode ser instalada livremente.

5. Principais fases de geração de zircão

Durante a última década foram publicados numerosos trabalhos em que se apresentam idades U-Pb de zircões detríticos de diferentes unidades geológicas aflorantes no território português. A maioria dos resultados diz respeito a unidades metamórficas do Maciço Varisco, mas também se tem dado atenção a unidades sedimentares alimentadas diretamente deste maciço ou que envolveram processos de retoma de sedimentos anteriores. Destacam-se, pelo número de grãos analisados, os trabalhos de Veiga-Pires *et al.* (2007), Martínez Catalán *et al.* (2008), Linnemann *et al.* (2008), Rosa *et al.* (2009), Pereira *et al.* (2010, 2011, 2012a, 2012b, 2013), Dinis *et al.* (2012), Talavera *et al.* (2012), Shaw *et al.* (2014). As grandes fases de geração (Figura 4) referidas abaixo baseiam-se em alguns dos dados apresentados nestes trabalhos e noutros que ainda aguardam publicação. Para além destas fases, é possível encontrar zircões de outras idades, mas geralmente em proporções mais diminutas.

5.1. Idades do Arcaico a Neoproterozoico inferior (>750 Ma)

Os zircões do Arcaico, Paleoproterozóico, Mesoproterozóico e parte inferior no Neoproterozóico são encontrados em sedimentos de diferentes idades, do Precâmbrico ao Quaternário. Tratam-se de grãos herdados de ciclos tectónicos antigos que foram retomados durante ciclos sedimentares subsequentes ou resistiram a novas fases de geração, constituindo assim aquilo que frequentemente se designa de “restitos”. O facto de estes grãos estarem associados a processos de reciclagem justifica que eles sejam muitas vezes particularmente bem rolados. Também não é estranho encontrá-los sob a forma de núcleos envoltos por zircão mais recente. É importante notar que muitos estão ligados a ciclos de formação de supercontinentes e, desde que a idade dos sedimentos o permita, surgem bem representadas em inúmeras unidades espalhadas pelo Globo (Rino *et al.* 2004 e 2008, Hawkesworth *et al.* 2010, Condie *et al.* 2011, Nance *et al.* 2014).

De entre as principais fases de geração deste grupo de zircões destacam-se os (1) arcaicos com cerca de 2450 a 2750 Ma, provavelmente associados à formação do super-continente Arcaico, (2) paleoproterozóicos com 1750 Ma a 2200 Ma, tidos como resultantes do ciclo Eburiano e (3) do Mesoproterozóico superior a Neoproterozóico inferior, com idades da ordem de 900 a 1300 Ma, que têm sido relacionados com a orogenia “Grenvilliana” e a formação do super-continente Rodinia. Quando se tem um número significativo de zircões analisados é provável que estas idades se individualizem numa forma clara. Contudo as suas proporções são muito variáveis e, com a excepção de algumas unidades atribuídas ao Precâmbrico ou de sedimentos alimentados fundamentalmente por elas, tendem a ser relativamente baixas.

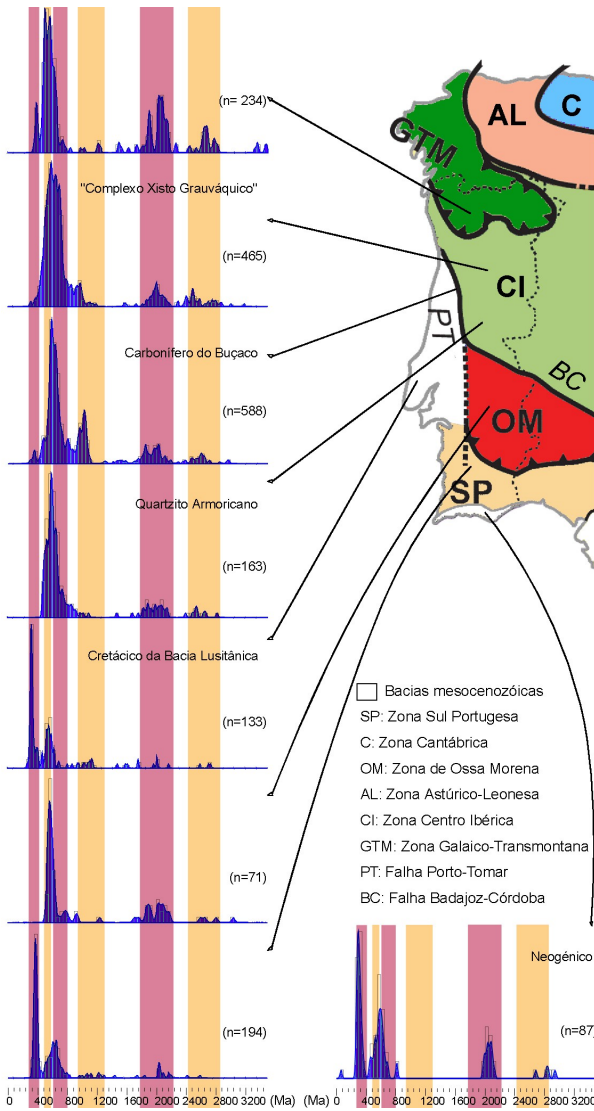


Figura 4. Idades U-Pb de zircão numa seleção de unidades geológicas de Portugal. Dados extraídos de Veiga-Pires *et al.* (2007), para o Neogénico do Algarve, Linnemann *et al.* (2008), para a Zona de Ossa Morena, Martínez-Catalán *et al.* (2008), para a Zona Galaico-Transmontana, Dinis *et al.* (2012) para bacias carboníferas associadas à falha Porto-Tomar, Pereira *et al.* (2012a), para a Zona Sul Portuguesa, Pereira *et al.* (2012b), para o Quartzito Armoricano, Talavera *et al.* (2012), para o Complexo Xisto-Grauváquico (inclui dados de unidades que têm sido entendidas como pertencendo ao Complexo Xisto-Grauváquico por serem litologicamente semelhantes, mas que são muito mais recentes). Faixas coloridas identificam as principais fases descritas no texto. Idades em milhões de anos. Diagramas de Kernel para largura de banda da ordem de 15 Ma e histogramas com intervalos de classes de 50 Ma.

Figure 4. U-Pb ages of zircon in selected geological units of Portugal. Data extracted from Veiga-Pires *et al.* (2007) for the Neogene of Algarve, Linnemann *et al.* (2008) for the Ossa Morena Zone, Martínez-Catalán *et al.* (2008), for Zone-Galicia Trás-os-Montes Zone, Dinis *et al.* (2012) for Carboniferous associated with the Porto-Tomar Fault, Pereira *et al.* (2012a) for the South Portuguese Zone, Pereira *et al.* (2012b) for Armorican Quartzite, Talavera *et al.* (2012) for the Schist-Graywacke Complex (includes data from units that have been included in the Schist-Graywacke Complex due to lithological resemblance, but that are much younger). Colored bands identify the main phases described in the text. Ages in millions of years. Kernel diagrams for bandwidth of 15 Ma and histograms bins of 50 Ma.

5.2. Pan-Africano e Cadomiano (cerca de 750-550 Ma)

Zircões datados do Neoproterozóico superior ao Câmbrio inferior podem ser atribuídos às orogenias Pan-Africana e Cadomiana. Nem sempre é fácil associar os zircões de 750 Ma a 550 Ma a estas duas orogenias com base nas suas idades. O Pan-Africano está ligado ao amalgamento de diferentes blocos crustais (cratões) que constituem o continente africano, num contexto de colisão continente-continente que contribui para a formação da grande massa continental do Gondwana. Zircões magmáticos com idades entre os 750 Ma e 600 Ma podem estar relacionados com esta orogenia. O Cadomiano, por sua vez, relaciona-se com processos de convergência com formação de arcos magmáticos em posições relativamente próximas da margem norte, para coordenadas actuais, do continente Gondwana. Ele seria responsável pela geração de zircões com aproximadamente 550-650 Ma.

A população (ou populações) atribuível ao Pan-Africano e/ou Cadomiano é frequentemente a mais bem representada em rochas metamórficas do Precâmbrico e Paleozóico inferior português, sendo muitas vezes largamente dominante (Figura 4). Importa referir que nas unidades da Zona de Ossa Morena encontram-se quantidades reduzidas de zircão com idades superiores a 700 Ma (Linnemann *et al.* 2008, Pereira *et al.* 2011), que, por sua vez, são comuns em rochas do Paleozóico inferior e Precâmbrico superior da Zona Centro ibérica (Pereira *et al.* 2012b, Talavera *et al.* 2012). As populações Pan-Africana e Cadomiana surgem também em sedimentos e metassedimentos do Paleozóico superior de diversas unidades tectonoestratigráficas da Península Ibérica e em unidades mesocenozóicas.

5.3. Extensão cambro-ordovícica (cerca de 520-470 Ma)

Parte dos zircões do Paleozóico inferior foi gerada durante uma fase de “rift” ou “drift” na margem do Gondwana responsável pela abertura do oceano Rheic. Estas idades têm sido encontrados em quantidades significativas em metassedimentos do Maciço Varisco e estão identificadas rochas ígneas que os podem ter fornecido originalmente. Algumas situam-se no seio da Zona de Ossa Morena (Chichorro *et al.* 2008), outras na transição da Zona de Ossa Morena para a Zona Centro Ibérica (Solá *et al.* 2008). Outro exemplo do magmatismo do Câmbrio superior a Ordovícico inferior é a formação vulcano-sedimentar de “Ollo de Sapo” aflorante no região noroeste da Península Ibérica (Díez Montes *et al.* 2010, Talavera *et al.* 2013).

5.4. Varisco (cerca de 390 a 280 Ma)

A orogenia Varisca é geralmente entendida como resultante da colisão continental entre o Gondwana, próximo do qual se encontrava a Iberia, e as grandes massas continentais posicionadas mais a norte (Laurentia e Baltica). Em última análise, está associada à formação da Pangeia. As características do magmatismo e do metamorfismo de elevada temperatura durante a colisão Varisca e posterior delaminação crustal, com idades compreendidas entre o Carbonífero superior e o Pérmico inferior, são adequadas à formação de grandes quantidades de zircão (p. ex. Fernández-Suárez *et al.* 2000, Pastor Galán *et al.* 2012). Adoptando uma aceção cronologicamente mais alargada para o termo “Varisco”, podemos também incluir aqui fases de geração anteriores, do Devónico médio a superior (360 a 390 Ma). Parte destas idades estarão associadas ao desenvolvimento dum arco magmático no seio do oceano Rheic (Pereira *et al.* 2012a).

Devido às elevadas taxas de denudação durante a orogenia Varisca, já é possível encontrar zircões com estas idades em sucessões sedimentares do Carbonífero (Martínez Catalán *et al.* 2008, Pastor Galán *et al.* 2012, Pereira *et al.* 2013). Dada a frequência e volumetria das unidades ígneas e metamórficas de elevada temperatura associadas à orogenia Varisca, é de prever que as proporções de zircões destas idades aumentem progressivamente em sedimentos mais recentes à medida que as rochas produtoras vão sendo exumadas e os zircões retomados em ciclos sedimentares sucessivos.

5.5. Idades pós variscas

As proporção de zircões do pós-Varisco são, na generalidade dos locais, extremamente baixas. Idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ inferiores a 200 Ma estão referidas em algumas rochas da Península Ibérica (Veiga-Pires *et al.* 2007, Miranda *et al.* 2009, Puga *et al.* 2011). Dadas as características composicionais e volumétricas dos vários corpos magmáticos mesozóicos aflorantes em Portugal continental, é de prever que os maiores fornecedores de zircões pós-variscos sejam os maciços ígneos alcalinos do Cretácico superior. Estes comportam sobretudo zircões com idades da ordem de 75-80 Ma (Miranda *et al.* 2009).

5.6. Variabilidade regional e temporal

Os estudos realizados sobre as unidades geológicas aflorantes nos domínios tectonoestratigráficos apresentados na Figura 4 revelam diferenças significativas entre amostras tanto ao nível das proporções das várias populações como da posição dos picos de frequência (Figura 5). Como se discutirá frente, é precisamente com base nesta variabilidade que muitas vezes se pode estabelecer melhor a proveniência sedimentar.

Algumas diferenças encontram justificação nas fácies sedimentares que, por sua vez, podem reflectir a extensão dos sistemas de transporte de sedimento. É o caso da Bacia Carbonífera do Buçaco, onde os materiais associados a transporte mais longo integram quantidades significativas de zircão Paleozóico e associado ao ciclo Grenviliano (Dinis *et al.* 2012). Em ambientes marinhos é de prever uma maior homogeneidade na assinatura cronológica e alguma diluição das contribuições locais (Figura 5). Shaw *et al.* (2014) apresentam um número significativo de datações U-Pb obtidas em amostras dos Quartzitos Armorianos (Ordovícico inferior). Depois de se proceder ao desdobraimento e projecção geográfica, a série de amostras analisada é representativa de deposição em ambientes costeiros ou marinhos de reduzida profundidade ao longo de uma linha no bordo do continente Gondwana que se estenderá por cerca de 1500 km de comprimento. As idades U-Pb em zircões detríticos destes materiais revelam grande homogeneidade, apesar de naturais oscilações nas proporções das populações dominantes.

Um outro aspecto que deve ser tido em consideração são as tendências de evolução temporal. Considerem-se dois exemplos opostos como ponto de partida. (1) No enchimento de uma bacia sedimentar a partir de uma área específica é de prever que os níveis mais recentes da bacia incorporem uma maior proporção de zircão das unidades de alimentação mais antigas, que foram exumadas posteriormente; nestas condições tem-se uma inversão vertical das tendências de sinal cronológico entre a área fonte e a área deposicional. (2) Se na

área de alimentação se encontram rochas plutônicas que ainda não estão expostas no início das fases de enchimento da bacia é de prever que o sinal cronológico reflita apenas aquilo que se observa nas formações mais antigas e que a proporção de idades recentes aumente progressivamente à medida que o processo de denudação avança. Depois, podemos considerar inúmeras complicações promovidas por diferentes processos endógenos ou exógenos que podem favorecer ou atenuar a proporção dos vários grupos de idades.

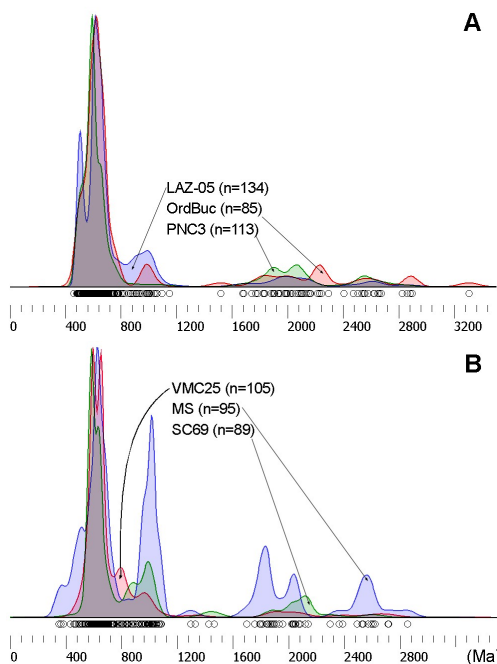


Figura 5. Exemplo de diferentes níveis de variabilidade intra-unidade geológica na assinatura cronológica de zircões detríticos. (A) Quartzito Armoricano (Ordovícico), sendo PNC3 (Pereira *et al.* 2012b) e OrdBuc (não publicado) da região do Buçaco e LAZ-05 (Shaw *et al.* 2014) a cerca de 400 km para ESE. (B) Sedimentos com diferentes fácies da Bacia Carbonífera do Buçaco que se distribuem por uma faixa alongada com menos de 15 km de comprimento (Dinis *et al.* 2012).

Figure 5. Example of different levels of zircon age fingerprint variability within a geological unit. (A) Armorician Quartzite (Ordovician), being PNC3 (Pereira *et al.* 2012b) and OrdBuc (unpublished) of Buçaco region and LAZ-05 (Shaw *et al.* 2014) about 400 km ESE. (B) Sediments with different facies from the Carboniferous Buçaco Basin that spread over an area of less than 15 km long (Dinis *et al.* 2012).

6. Definição de fontes detríticas e vectores de distribuição

Como se disse acima, em virtude da resistência do zircão a ciclos deposicionais e magmáticos, a presença duma população com uma determinada idade só poderá apontar para abastecimento por um corpo magmático ou metamórfico de idade correspondente se não estiverem envolvidos processos de reciclagem. Isto porque a datação de um zircão detrítico permite apenas obter informação directa sobre a fonte original (magmática ou metamórfica de elevada temperatura) em que este se formou. Se o sedimento resultar, parcial ou totalmente, da reciclagem duma unidade sedimentar a assinatura cronológica de zircões detríticos fornecerá informação sobre as fontes de alimentação desta unidade mais antiga. Assim, para uma conveniente interpretação dos resultados isotópicos U-Pb estes são muitas vezes conjugados com informação adicional e independente relativa à composição e às condições de transporte e deposição dos materiais.

Em determinadas situações, em que os sedimentos se apresentam enriquecidos em

zircão (por exemplo, devido à destruição de fases minerais menos resistentes à abrasão e à alteração química), a identificação de populações com diferentes idades pode constituir o melhor meio para conhecer a proveniência sedimentar e a sua evolução. Por outro lado, mesmo em materiais com uma mineralogia heterogénea e que envolveram processos de reciclagem, a assinatura cronológica dos seus elementos detríticos pode suscitar novas leituras sobre as possíveis fontes sedimentares. As populações cronológicas, por exemplo, podem revelar a presença de uma unidade sedimentar ou metamórfica anterior que entretanto se esgotou ou a não contribuição de outra por ainda não ter sido exumada ou ter estado separada numa bacia sedimentar por uma qualquer barreira fisiográfica. Por vezes, as populações de idade de zircão detrítico num conjunto de amostras são muito semelhantes, mas uma análise detalhada das posições dos picos de frequência nas várias amostras e as proporções das várias populações é suficiente para diferenciar contribuições de diferentes áreas de alimentação. Olivarius *et al.* (2014), por exemplo, conjugaram datações U-Pb, dando particular atenção a picos de frequência, com outros dados mineralógicos e granulométricos para definir vectores de transporte fluvial, áreas de alimentação mais prováveis e a influência de correntes marinhas em unidades sedimentares do Miocénico.

A definição de vectores de distribuição sedimentar é tendencialmente mais difícil em sistemas sedimentares sob influência da circulação atmosférica ou de correntes costeiras ou marinhas profundas em que pode haver alguma inversão de rumos em função, por exemplo, de condições climáticas ou de agitação marítima. Diversos autores têm recorrido a idades U-Pb de zircões detríticos colhidos em sedimentos de praias actuais para definir a proveniência sedimentar associada a transporte por deriva litoral (Sircombe 1999, Be'ri-Shlevin *et al.* 2014). Os padrões de circulação atmosférica e suas alterações no decurso do Quaternário também têm sido avaliados em diferentes partes do globo com base na assinatura cronológica de zircões detríticos de sedimentos eólicos e das rochas que afloram nas possíveis áreas de alimentação (Aleinikoff *et al.* 1999, Gatehouse *et al.* 2001, Stevens *et al.* 2010, Újvári *et al.* 2012).

Podemos ser tentados a julgar que em sistemas associados a uma drenagem fluvial, onde os problemas do sentido e direcção de transporte são menores, bastará conhecer a distribuição de idades de zircão das unidades aflorantes a montante para perceber em que medida estas podem ter contribuído para alimentar um corpo sedimentar. Alguns trabalhos, contudo, têm demonstrado que a variação nas fontes locais ao longo dos cursos de água podem ser responsáveis por padrões de distribuição de idades muito diversas (Cawood *et al.* 2003, Hieptas *et al.* 2011). É de prever que ao longo do curso de água se observe uma progressiva diluição das populações características das regiões de cabeceira dos rios por partículas provenientes de áreas mais a jusante. A reciclagem de sedimentos fluviais anteriores (por exemplo, terraços), em particular se estiverem enriquecidos em zircão, pode introduzir bruscas oscilação na distribuição de idades observada.

De qualquer maneira, a contribuição de diferentes áreas dependerá muito das características fisiográficas, da resistência à erosão das unidades aflorantes e da composição dos materiais drenados. Este último factor pode ser decisivo na medida em que as proporções de zircão dependem muito da natureza das rochas; elas são tendencialmente maiores em rochas magmáticas ácidas do que em magmáticas básicas e em rochas sedimentares relacionadas com a alteração química muito intensa (em virtude das características climáticas e orográficas favorecerem a meteorização na área de alimentação ou por serem o produto de múltiplos

ciclos sedimentares). Assim, num local de amostragem tanto podem dominar idades de zircão justificadas pela presença de sedimento debitado por troncos de drenagem mais extensos como por uma alimentação local, de curta distância. Sircombe (1999) e Sircombe e Freeman (1999), em estudos sobre areias de praia actuais, também demonstram a importância de fornecimentos locais a partir de corpos associados a contextos geológicos distintos, designadamente ao nível da proveniência, dos actuais.

Independentemente do meio de transporte, um aspecto adicional que deve ser tido em consideração relaciona-se com a selecção sedimentar de partículas em movimento. Partículas com diferentes dimensões, formas e densidades têm diferentes comportamentos hidrodinâmicos e aerodinâmicos (Matthews 1991). Estas propriedades podem ser muito variáveis em grãos de zircão. No que respeita à forma, por exemplo, ela depende muito do meio em que o zircão se gerou (Corfu *et al.* 2003), mas também se pode alterar em consequência da abrasão mecânica. Dada a variabilidade morfológica dos grãos de zircão, um estudo da proveniência deve ter em consideração a possibilidade das distribuições de idade serem condicionadas por alguma selecção granulométrica (Lawrence *et al.* 2011).

7. Considerações finais

A aplicação de idades U-Pb de grãos detríticos, em particular de zircão, tornou-se, durante as últimas décadas, uma das ferramentas mais populares em estudos de proveniência. Uma vez que o zircão é muito resistente aos processos exógenos, este mineral é frequentemente encontrado em quantidades significativas em sedimentos, estando presentemente publicados numerosos dados sobre a composição isotópica de zircões de diferentes unidades do território português e de grande parte do Globo. Os conceitos teóricos, princípios fundamentais usados em exercícios de definição de áreas de alimentação e as questões metodológicas no processamento de resultados são muito simples.

A forma mais óbvia de estabelecer a proveniência assenta na comparação entre a assinatura cronológica dos materiais em estudo e de possíveis áreas de alimentação. As mesmas populações de idades podem ser encontradas em unidades muito diferentes, mas geralmente em proporções distintas. Por outro lado, algumas particularidades de detalhe, designadamente ao nível da posição dos picos de maior frequência, podem ser decisivas da definição das áreas de alimentação. Para se ser bem sucedido, é fundamental garantir que o número e qualidade das idades obtidas sejam suficientes para se identificarem as várias populações envolvidas e assegurar que não se descurem os factores (produtividade na área de alimentação, processos de selecção sedimentar, etc.) que podem ter condicionado a distribuição de idades. As determinações da proveniência de sedimentos são mais efectivas quando aliadas às análises U-Pb em zircão são feitos também estudos de outros sistemas isotópicos, como os de Hf neste mineral e de Sm-Nd em rocha total.

Referências

- Aleinikoff J.N., Muhs D., Sauer, R.R. Fanning, C.M. 1999. Late Quaternary loess in northeastern Colorado: II. Pb isotopic evidence for the variability of loess sources. *Geol. Soc. Am. Bull.* 111: 1876–1883.
- Alonso M., Finn E.J. 1968. *Fundamental University Physics III: Quantum and Statistical Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading.

- Andersen T. 2005. Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: limiting conditions from statistics and numerical simulation. *Chemical Geology* 216: 249–270.
- Be’ri-Shlevin Y., Avigad D., Gerdes A., Zlatkin O. 2014. Detrital zircon U–Pb–Hf systematics of Israeli coastal sands: new perspectives on the provenance of Nile sediments. *Journal of the Geological Society* 171: 107–116.
- Cawood P.A., Nemchin A.A., Freeman M., Sircombe K. 2003. Linking source and sedimentary basin: Detrital zircon record of sediment flux along a modern river system and implications for provenance studies. *Earth and Planetary Science Letters* 210: 259–268.
- Chichorro M., Pereira M.F., Díaz-Azpiroz M., Williams I.S., Fernández C., Pin C., Silva J.B. 2008. Cambrian ensialic rift-related magmatism in the Ossa-Morena Zone (Évora–Aracena metamorphic belt, SW Iberian Massif): Sm–Nd isotopes and SHRIMP zircon U–Th–Pb geochronology. *Tectonophysics* 461: 91–113.
- Condie K.C., Bickford M.E., Aster R.C., Belousova E., Scholl D.W. 2011. Episodic zircon ages, Hf isotopic composition, and the preservation rate of continental crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 123: 951–957.
- Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. 2003. Atlas of zircon textures. In: Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Eds.), *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53: 469–500.
- Dickin A.P. 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Díez Montes A., Martínez Catalan J.R., Bellido Mulas E. 2010. Role of the Olla de Sapo massive felsic volcanism of NW Iberia in the Early Ordovician dynamics of northern Gondwana. *Gondwana Research* 17: 363–376.
- Dinis P.A., Andersen T., Machado G., Guimarães F. 2012. Detrital zircon U–Pb ages of a syn-Variscan Carboniferous succession associated with the Porto-Tomar shear zone (West Portugal): Provenance implications. *Sedimentary Geology* 273–274: 19–29.
- Fernández-Suárez J., Dunning G.R., Jenner G.A., Gutiérrez-Alonso G. 2000. Variscan collisional magmatism and deformation in NW Iberia: constraints from U–Pb geochronology of granitoids. *Journal of the Geological Society* 157: 565–576.
- Faure G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons.
- Fedo C.M., Sircombe K.N., Rainbird R.H. 2003. Detrital zircon analysis of the sedimentary record. In: Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Eds.), *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53: 277–303.
- Gatehouse R.D., Williams I.S., Pillans B.J. 2001. Finger-printing windblown dust in southeastern Australia soils by uranium-lead dating of detrital zircon. *Austral J. Soil Res.* 39: 7–12.
- Hawkesworth C.J., Dhuime B., Pietranik A.B., Cawood P.A., Kemp A.I.S., Storey C.D. 2010. The generation and evolution of the continental crust. *J. Geol. Soc.* 167: 229–248.
- Hieptas J., Samson S., Moecher D., Chakraborty S. 2011. Enhancing tectonic and provenance information from detrital zircon studies: assessing terrane-scale sampling and grain-scale characterization. *Journal of the Geological Society* 168: 309–318.
- Hiess J., Condon D.J., McLean N., Noble S.R. 2012. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ systematics in terrestrial Uranium-bearing minerals. *Science* 235: 1610–14
- Kinny P.D., Mass R. 2003. Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems in zircon. In: Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Eds.), *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53: 327–341.
- Košler J., Sylvester P. 2003. Present trends and the Future of Zircon in Geochronology: Laser Ablation ICPMS. In: Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (Eds.), *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53: 243–275.
- Lawrence R.L., Cox R., Mapes R.W., Coleman D.S. 2011. Hydrodynamic fractionation of zircon age populations. *Geological Society of America Bulletin* 123: 295–305.
- Linnemann U., Pereira F., Jeffries T.E., Drost K., Gerdes A. 2008. The Cadomian Orogeny and the opening of the Rheic Ocean: The diachrony of geotectonic processes constrained by LA-ICP-MS U–Pb zircon dating (Ossa-Morena and Saxo-Thuringian Zones, Iberian and Bohemian Massifs). *Tectonophysics* 461: 21–43.
- Ludwig K.R. 2003. *Isoplot 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center Special Publication No. 4, Berkeley.

- Martínez Catalán J.R., Fernández-Suárez J., Meireles C., Clavijo E.G., Belousova E., Saeed A., 2008. U-Pb detrital zircon ages in synorogenic deposits of the NW Iberian Massif, Variscan belt: interplay of Devonian-Carboniferous sedimentation and thrust tectonics. *Journal of the Geological Society of London* 165: 697–698.
- Matthews M.D. 1991. The effect of grain shape and density on size measurement. Syvitski, P.M. (Ed.), *Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge, U.K., Cambridge University Press, Cambridge: 22-42.
- Miranda R., Valadares V., Terrinha P., Mata J., Azevedo M.R., Gaspar M., Kullberg J.C., Ribeiro C. 2009. Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. *Cretaceous Research* 30: 575–586.
- Moecher D.P., Samson S.D. 2006. Differential zircon fertility of source terranes and natural bias in the detrital zircon record: implications for sedimentary provenance analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 247: 252–266.
- Nance R.D., Murphy J.B., Santosh M. 2014. The supercontinent cycle: a retrospective essay. *Gondwana Research* 25: 4-29.
- Olivarius M., Rasmussen E.S., Siersma V. Knudsen C., Kokfelt T.F., Keulen N. 2014. Provenance signal variations caused by facies and tectonics: Zircon age and heavy mineral evidence from Miocene sand in the north-eastern North Sea Basin. *Marine and Petroleum Geology* 49: 1-14.
- Pastor-Galán D., Gutiérrez-Alonso G., Murphy J.B., Fernández-Suárez J., Hofmann M., Linnemann U. 2012. Provenance analysis of the Paleozoic sequences of the northern Gondwana margin in NW Iberia: passive margin to Variscan collision and orocline development. *Gondwana Res.* 23: 1089–1103.
- Pereira M., Chichorro M., Johnston S., Guitierrez-Alonso G., Silva J., Linnemann U., Hofmann M., Drost K. 2012a. The missing Rheic Ocean magmatic arcs: provenance analysis of Late Paleozoic sedimentary clastic rocks of SW Iberia. *Gondwana Research* 22: 882–891.
- Pereira M., Ribeiro C., Vilallonga F., Chichorro M., Drost K., Silva J.B., Albardeiro L., Hofmann M., Linnemann U. 2013. Variability over time in the sources of South Portuguese Zone turbidites: evidence of denudation of different crustal blocks during the assembly of Pangaea. *Int J Earth Sci.* doi: 10.1007/s00531-013-0902-8.
- Pereira M.F., Chichorro M., Solá A.R., Silva J.B., Sanchez-García T., Bellido F. 2011. Tracing the Cadomian magmatism with detrital/inherited zircon ages by in-situ U–Pb SHRIMP geochronology (Ossa-Morena Zone, SW Iberian Massif). *Lithos* 123: 204–217.
- Pereira M.F., Linnemann U., Hofmann M., Chichorro M., Solá A.R., Medina J., Silva J.B. 2012b. The provenance of Late Ediacaran and Early Ordovician siliciclastic rocks in the Southwest Central Iberian Zone: Constraints from detrital zircon data on northern Gondwana margin evolution during the late Neoproterozoic. *Precambrian Research* 192–195: 166–189.
- Pereira M.F., Silva J.B., Drost K., Chichorro M., Apraiz A. 2010a. Relative timing of transcurrent displacements in northern Gondwana: U–Pb laser ablation ICP-MS zircon and monazite geochronology of gneisses and sheared granites from the western Iberian Massif (Portugal). *Gondwana Research* 17: 461–481.
- Puga E., Fanning M., Díaz de Federico A., Nieto J. M., Beccaluva L., Bianchini G., Díaz Puga M.A. 2011. Petrology, geochemistry and U-Pb geochronology of the Betic Ophiolites: Inferences for Pangaea break-up and birth of the westernmost Tethys Ocean. *Lithos* 124: 255-272.
- Rino S., Komiya T., Windley B.F., Katayama I., Motoki A., Hiratsu T. 2004. Major episodic increases of continental crustal growth determined from zircon ages of river sands: Implications for mantle overturns in the Early Precambrian. *Physics of Earth and Planetary Interiors* 146: 369–394.
- Rino S., Kon Y., Sato W., Maruyama S., Santosh M., Zhao D. 2008. The Grenvillian and Pan-African orogens: World's largest orogenies through geologic time, and their implications on the origin of superplume. *Gondwana Research* 14: 51–72.
- Rosa D.R.N., Finch A.A., Andersen T., Inverno C.M.C. 2009. U–Pb geochronology and Hf isotope ratios of magmatic zircons from the Iberian Pyrite Belt. *Mineralogy and Petrology* 95: 47–69.

- Rollinson H. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Group UK Limited.
- Shaw J., Gutiérrez-Alonso G., Johnston S.T., Pastor Galán D. 2014. Provenance variability along the early Ordovician north Gondwana margin: Paleogeographic and tectonic implications of U-Pb detrital zircon ages from the Armorican Quartzite of the Iberian Variscan belt. *Geological Society of America Bulletin* doi: 10.1130/B30935.1.
- Sircombe K.N., Freeman M.J. 1999. Provenance of detrital zircons on the Western Australian coastline: implications for the geologic history of the Perth basin and denudation of the Yilgan craton. *Geology* 27: 879-882.
- Sircombe K.N. 1999. Tracing provenance through the isotope ages of littoral and sedimentary detrital zircon, eastern Australia. *Sedimentary Geology* 124: 47-67.
- Sircombe K.N. 2004. AGEDISPLAY: an EXCEL workbook to evaluate and display univariate geochronological data using binned frequency histograms and probability density distributions. *Computers and Geosciences* 30: 21-31.
- Sircombe K.N., Stern R.A. 2002. An investigation of artificial biasing in detrital zircon U-Pb geochronology due to magnetic separation in sample preparation. *Geochim Cosmochim Acta* 66: 2379-2397.
- Solá A.R., Pereira M.F., William, I.S., Ribeiro M.L., Neiva A.M.R., Montero P., Bea F., Zinger T. 2008. New insights from U-Pb zircon dating of Early Ordovician magmatism on the northern Gondwana margin: the Urro Formation (SW Iberian Massif, Portugal). *Tectonophysics* 461: 114-129.
- Stevens T., Palk C., Carter A., Lu H. 2010. Assessing the provenance of loess and desert sediments in northern China using U-Pb dating and morphology of detrital zircons. *Geological Society of America Bulletin* 122: 1331-1344.
- Talavera C., Montero P., Bea F., González Lodeiro F., Whitehouse. M. 2013. U-Pb Zircon geochronology of the Cambro-Ordovician metagranites and metavolcanic rocks of Central NW Iberia. *International Journal of Earth Sciences* 120: 1-23.
- Talavera C., Montero P., Martínez Poyatos D., Williams I.S. 2012. Ediacaran to Lower Ordovician age for rocks ascribed to the Schist-Graywacke Complex (Iberian Massif, Spain): Evidence from detrital zircon SHRIMP U-Pb. *Gondwana Research* 22: 928-942.
- Tochilin C., Dickinson W.R., Felgate M.W., Pecha M., Sheppard P., Damon F.H., Bickler S., Gehrels G.E. 2012. Sourcing temper sands in ancient ceramics with U-Pb ages of detrital zircons: a southwest Pacific test case. *Journal of Archaeological Science* 39: 2583-2591.
- Újvári G., Varga A., Ramos F. C., Kovács J., Németh T., Stevens T. 2012. Evaluating the use of clay mineralogy, Sr-Nd isotopes and zircon U-Pb ages in tracking dust provenance: An example from loess of the Carpathian Basin. *Chem. Geol.* 304-305: 83-9.
- Veiga-Pires C., Moura D., Machado N., Campo L., Simonetti A., Rodrigues B. 2007. Provenance of Quaternary sands in Algarve (Portugal) revealed by U-Pb ages of detrital zircon. In: Nichols, G., Williams, E., Paola, C. (Eds.) *Sedimentary Processes, Environments and Basins: a Tribute to Peter Friend*. Special Publication International Association of Sedimentologists 38, Blackwell: 327-340.
- Vermeesch P. 2004. How many grains are needed for a provenance study? *Earth and Planetary Science Letters* 224: 441-451.
- Vermeesch P. 2012. On the visualisation of detrital age distributions. *Chemical Geology* 312-313: 190-194.

Argilas comuns em Portugal Continental: ocorrência e características

José Vítor Vieira Lisboa¹

Resumo: As argilas comuns são o recurso mineral abastecedor da cerâmica de construção e olaria, correspondentes aos produtos geralmente de cerâmica vermelha, que constituem o mais antigo e importante setor cerâmico, em termos de volumetria dos recursos envolvidos (cerâmica de construção). Em Portugal conhecem-se desde há muito, áreas gerais de ocorrência de recursos em argilas comuns, mas o seu enquadramento litostratigráfico, caracterização e registo das áreas onde se exploram carece de atualização. O estudo da informação existente, sob a forma de relatórios, publicações e em sistema de informação geográfica do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), relativo a ocorrências de argila e atividade extrativa, permitiu obter os seguintes resultados: definição das formações geológicas com maior potencial para ocorrência de argilas para cerâmica de construção e olaria, das quais aquelas do Cretácico Inferior e Cenozoico se revelam as mais importantes em termos de montante de recursos (particularmente para a cerâmica de construção); enquadramento geográfico das ocorrências conhecidas de argilas ou das formações potenciais; características composicionais/cerâmicas de argilas e, identificação dos principais núcleos de produção cerâmica. A interpretação destes resultados permite relacionar a diversidade composicional e aptidão cerâmica, identificar novas áreas com aptidão para a exploração, além das áreas de exploração atuais e do passado recente; é possível também traçar uma evolução geral em termos geográficos da atividade extrativa e desde o início do século passado e constatar a tendência para a sua agregação em núcleos de exploração/transformação. Há portanto, uma contribuição para o conhecimento dos recursos em argilas comuns no país, o que constitui um instrumento passível de ser utilizado no ordenamento territorial para uma gestão sustentável destes recursos, evitando a sua depauperação.

Palavras-chave: Argila comum, Núcleo de exploração, Potencial, Recursos, Cerâmica de construção

Abstract: Common clays are the mineral resource supplier for the building ceramics and pottery industries. These usually consist of red ceramic products, which constitute the oldest and most important ceramic sector in terms of mineral resources amount used (building ceramics) and generation of revenue. In Portugal broad areas of occurrence of common clays resources are known since long ago, but its lithostratigraphic framework, characterization and registration of the exploiting areas needs updating. The study of existing information, in the form of reports, publications and geographical information from the Portuguese Geological Survey (National Laboratory of Energy and Geology, LNEG) on the occurrences of clay and exploitation activity, yielded the following results: definition of geological formations with higher potential for occurrence of clays for building ceramics and pottery, of which those of Cretaceous and Cenozoic age prove to be the most important in resources amount (particularly for building ceramics); geographical location of known clay occurrences or potentially clay-rich formations; compositional/ceramic features of clays, and the identification of the main ceramic mining camps. The interpretation of these results

¹Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal, 777, 2610-999 Amadora, Portugal. E-mail: vitor.lisboa@lneg.pt

J. V. V. Lisboa

allows to relate the compositional diversity and the ceramic aptitude, and to identify new suitable areas for exploitation beyond the today or recent past areas. It is also possible to trace a general trend of the mining activity in geographical terms, from the beginning of the last century and to observe its tendency to nucleate in exploitation/processing camps. Thus, there is a contribution to the knowledge in common clay resources in the country, which constitutes a tool that can be used in land use planning for sustainable management of these resources, preventing its depletion.

Keywords: Common clay, Mining camp, Potential, Resources, Construction ceramics

1. Introdução

Portugal tem recursos abundantes em argilas, que ocorrem maioritariamente nas orlas meso-cenozoicas e nas bacias interiores mais importantes (Figura 1A); ocorrências menores distribuem-se um pouco por todo o maciço Hespérico, em depósitos de cobertura ou resultantes da alteração de granitos ou metassedimentos.

As argilas comuns e o caulino, entre as designadas argilas especiais, têm uma longa e importante tradição de exploração e de fabrico em Portugal, em diferentes subsectores cerâmicos. O setor da cerâmica representa uma importante indústria no tecido económico e empresarial, bem como um dos sectores mais dinâmicos de toda a economia portuguesa caracterizado por um forte grau de concentração regional, um elevado nível de especialização e uma participação crescente nos mercados internacionais (Campos 2010).

Em 2010 laboravam 343 empresas na indústria cerâmica, distribuídas pelos subsectores de construção, utilitária e decorativa e técnica. Relativamente à localização de empresas, o tecido empresarial encontra-se distribuído por todo o país, identificando-se uma maior concentração nas regiões Norte, Lisboa e Vale do Tejo, e Centro, com forte tradição e destaque nos distritos de Aveiro (43% das empresas) e Leiria (26%) (INE 2010).

Entre as matérias-primas argilosas, este trabalho foca-se nas argilas comuns, classificação que se baseia no tipo de utilização industrial destas argilas, em cerâmica de construção e utilitária de terracota.

Embora seja conhecido um número significativo de áreas de ocorrência destes recursos e, por vezes, a sua relação com unidades litostratigráficas, não existe um levantamento atualizado, que relacione estas unidades com o seu potencial em argilas e ocorrências nelas conhecidas. Esta informação é importante em várias vertentes: para interpretação da informação geológica na ótica destes recursos, sua gestão e ordenamento da indústria extrativa, proveniência de cerâmicos de construção, relação entre a necessidade de matérias-primas argilosas e a qualidade destas (exigida nas indústrias a jusante), perspectivas futuras de consumo, etc.

Considerando assim, a relevância económica e social desta matéria-prima argilosa, neste trabalho assinala-se a localização dos principais núcleos de atividade cerâmica, as unidades geológicas que se revelam com maior potencial em argilas comuns e por isso têm vindo a ser alvo de exploração e, as principais características composicionais e tecnológicas das argilas.

2. Classificação e características gerais das argilas comuns

As argilas comuns são as mais abundantes, caracterizando-se por uma complexidade e variabilidade composicional superior às designadas argilas especiais, em que se inclui o caulino. Têm portanto um valor unitário baixo, sendo utilizadas no fabrico de produtos cerâmicos de menor valor comercial. Contudo, estas são as argilas mais importantes em termos de volumes comercializados e também, em termos económicos. Em Portugal continental integram depósitos, maioritariamente do Terciário e do Quaternário, de origem fluvial sobretudo, e por vezes marinha.

Os dois tipos principais de argila comum compreendem: argila para olaria (*pottery clay*) utilizada na produção de cerâmica utilitária de terracota e a argila para cerâmica de constru-

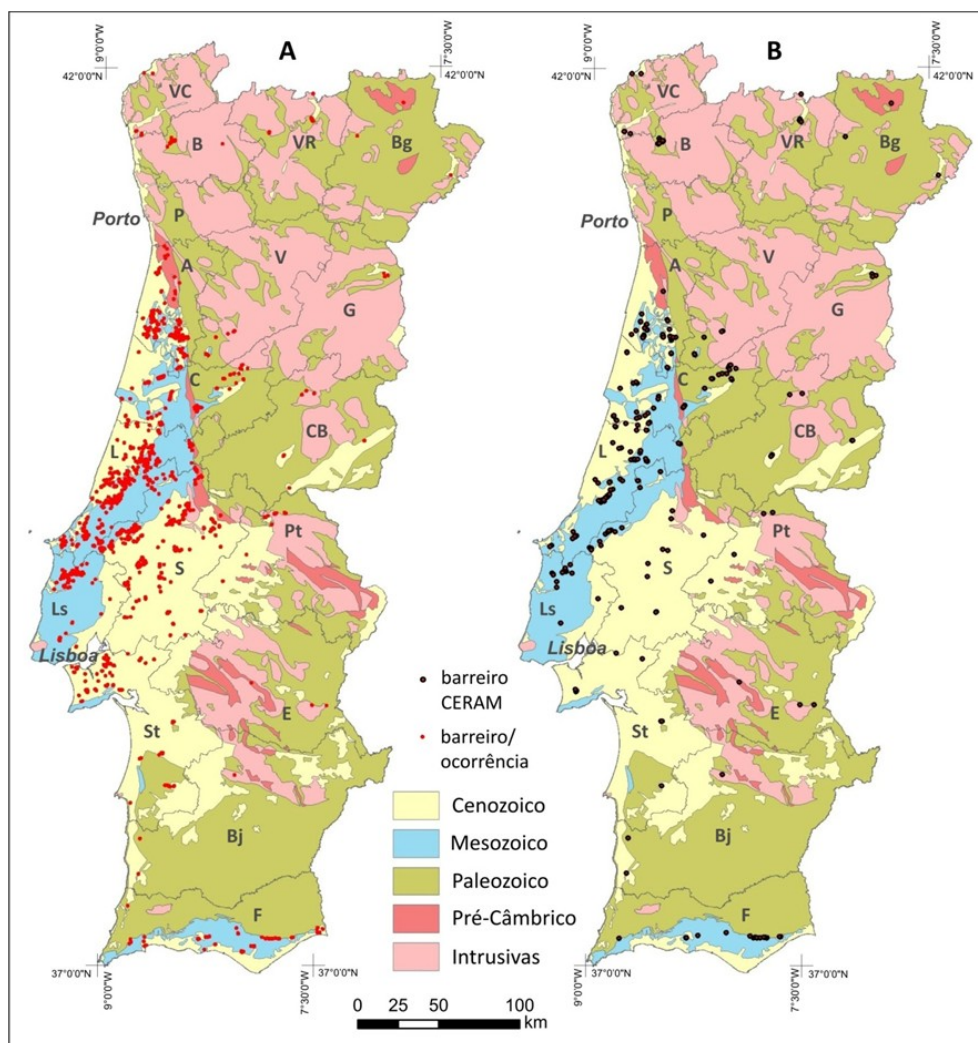


Figura 1. Inventariação de ocorrências de argila comum: A. Registo de barreiros e ocorrências (1964-2010, Base de dados de Recursos Minerais não Metálicos, URMG, LNEG); B. Registo de barreiros constantes na base de dados CERAM em 1999. Simbologia de distritos: VC- Viana do Castelo, B- Braga, VR- Vila Real, Bg- Bragança, P- Porto, A- Aveiro, V- Viseu, G- Guarda, C- Coimbra, L- Leiria, ÇB- Castelo Branco, S- Santarém, Pt- Portalegre, Ls- Lisboa, St- Setúbal, E- Évora, Bj- Beja, F- Faro.

Figure 1. Registry of common clay occurrences: A. clay pits and clay occurrences (1964-2010, Non-Metallic Mineral Resources Database, URMG, LNEG); B. clay pits according to 1999 survey, CERAM 1999 database. Symbols: VC- Viana do Castelo, B- Braga, VR- Vila Real, Bg- Bragança, P- Porto, A- Aveiro, V- Viseu, G- Guarda, C- Coimbra, L- Leiria, ÇB- Castelo Branco, S- Santarém, Pt- Portalegre, Ls- Lisboa, St- Setúbal, E- Évora, Bj- Beja, F- Faro.

ção (brick clay), com que se produz tijolo, abobadilha, telha, tijoleira e mosaico (Gomes 2002).

A argila para olaria (*pottery clay*) é uma argila plástica facilmente moldável no torno dos oleiros, podendo apresentar cores variadas: cinzento a esverdeado, castanho ou castanho avermelhado. A sua mineralogia pode incluir quartzo, feldspato, mica (moscovite e biotite), óxidos e hidróxidos de ferro (hematite, goethite), pirite, carbonatos (calcite e dolomite, geralmente em baixos teores), caulinite, ilite, montmorilonite (pouco abundante), clorite (pouco abundante), vermiculite e interestratificados. A argila de olaria possui teores baixos em Al_2O_3 (15-25%), teores baixos e médios em Fe_2O_3 (<10%) e quando queimada proporciona corpos cerâmicos de cor variada desde o cinzento ao amarelo-ocre, castanho ou vermelho, cores dependentes dos minerais presentes portadores de ferro, titânio e outros. Na queima desta argila verifica-se uma região de vitrificação pouco ampla, entre 1000 e 1100°C, e uma fusão acentuada, entre 1150 e 1330°C.

Argila para cerâmica de construção (*brick clay*) é uma argila grosseira possuindo grande quantidade de silte e areia e com cores predominantes vermelho a amarelo, castanho e cinzento. O teor em fração argilosa da argila para tijolo é baixo, mas suficiente para permitir o desenvolvimento da plasticidade necessária para a moldagem dos corpos cerâmicos, plasticidade que aumenta com a relação minerais argilosos/minerais não argilosos. Na sua composição participam assim, minerais argilosos (ilite, caulinite, esmectite, clorite e interestratificados) e não argilosos (quartzo, mica, calcite, dolomite, gesso, pirite, óxidos e hidróxidos de ferro, também sob forma não cristalina), fragmentos líticos e matéria orgânica. Os teores em SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO e Na_2O+K_2O são elevados. O ferro e os metais alcalinos e calco-alcalinos promovem a vitrificação. A argila para tijolo é queimada em atmosfera oxidante, a temperatura em regra não superior a 950° C, e os corpos cerâmicos após queima apresentam cor vermelha. Todavia, se a argila for calcária, a cor vermelha que naturalmente seria devida ao ferro é atenuada fortemente por efeito do CaO, resultando uma cor acastanhada.

3. Núcleos de produção cerâmica

Os produtos fabricados com argila comum são os mais antigos, remontando ao Neolítico os cerâmicos de olaria. Os romanos e posteriormente os árabes exerceram grande influência na cerâmica ibérica e tiveram uma importância fundamental e no futuro desenvolvimento da olaria e da azulejaria portuguesa (Feio 1998). Na Idade Média regista-se a existência de vários tipos regionais de cerâmica, dos quais alguns perduram até ao presente, mas o grande desenvolvimento da cerâmica acontece nos séculos XVII e XVIII, especialmente neste último, com o surgimento das primeiras fábricas importantes por todo o território, em parte relacionadas com as políticas de desenvolvimento do Marquês de Pombal, e existência de ceramistas importantes (Feio 1998, Campos 2010).

A produção de tijolo e telha, artesanal desde a Antiguidade até ao século XIX, passa no seguimento da revolução industrial, a partir da segunda metade desse século, a processar-se industrialmente. A partir desta altura começa também a fabricar-se tijolo furado, com vantagens de rendimento, leveza e possibilidade de novas formas de acabamento (Gomes 2002). Surgem sobretudo a partir de finais do século XIX, fábricas com produção industrial, que se localizam um pouco por todo o país em função da ocorrência de matéria-prima. Nas décadas de 60 e 70 do século passado assiste-se a um crescimento do número de fábricas com linhas

de produção mais avançadas, que determinam a extinção de unidades pré-existentes e por vezes, a fusão com outras menos qualificadas. O choque petrolífero e as posteriores crises, recorrentes entre períodos mais ou menos longos de crescimento económico durante as décadas de 80 e 90, aliadas a um planeamento deficiente no sector cerâmico, têm vindo a determinar a diminuição do número de unidades fabris. Prevalecem as que se adaptam a novas condições de mercado, optam pela modernização de linhas de produção e são sustentáveis, nomeadamente quanto à proximidade e volume de reservas. Este é o caso de muitas das fábricas que a partir da década de 20 do século passado iniciaram a atividade e se encontram ainda em laboração, na proximidade das explorações que as originaram.

A distribuição de explorações de argila comum no território continental à data do último levantamento nacional de barreiros em atividade, em 1999 (Ceram 1999), abrangia todos os distritos à exceção do Porto, com 323 registos em situação de lavra ativa, suspensa ou abandonada (Figura 1B). Os distritos de Bragança, Guarda, Portalegre, Évora e Beja contavam apenas 3 explorações cada. Embora não se disponha de registo atualizado, o número de explorações em atividade é significativamente menor. O total de pedreiras ativas em Portugal continental desde o final da década de 70 do século XX (Tabela1) evidencia a tendência de diminuição, com uma

Tabela 1. Evolução do número de pedreiras em atividade nos distritos de Portugal continental no período 1978-2012. No período 2001-2012 não se dispõe de informação diferenciada por distrito. Origem de dados: Moreira e Moura 1985 (1978-1982); Ceram 1999 (1999); Sobreiro 2006 (2001-05); DGE 2013 (2008-12, dados provisórios em 2012); Costa e Henriques 2002 (2002 para distrito de Faro)
Table 1. Evolution of the number of active quarries in the districts of mainland Portugal in the period 1978-2012. For the period 2001-2012 there is no information available by district. Data source: Moreira and Moura 1985 (1978-1982); Ceram 1999 (1999); Sobreiro 2006 (2001-05); DGE 2013 (2008-12, provisional data for 2012); Costa and Henriques 2002 (2002, Faro district)

| Distritos | Nº de pedreiras em atividade | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1978 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 | 1999 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 |
| Aveiro | 39 | 35 | 29 | 30 | 26 | 18 | | | | | | | | | | |
| Beja | - | - | - | - | - | 3 | | | | | | | | | | |
| Braga | - | - | - | - | - | 6 | | | | | | | | | | |
| Bragança | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | | | | | | | | | | |
| C. Branco | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | | | | | | | | | | |
| Coimbra | 22 | 23 | 22 | 22 | 21 | 20 | | | | | | | | | | |
| Évora | - | - | - | - | - | 3 | | | | | | | | | | |
| Faro | 9 | 10 | 10 | 9 | 8 | 20 | | 6 | | | | | | | | |
| Guarda | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | | | | | | | | | | |
| Leiria | 98 | 100 | 103 | 106 | 109 | 48 | | | | | | | | | | |
| Lisboa | 10 | 9 | 11 | 8 | 11 | 14 | | | | | | | | | | |
| Portalegre | - | - | - | - | - | 4 | | | | | | | | | | |
| Porto | 1 | 1 | - | - | - | 0 | | | | | | | | | | |
| Santarém | 83 | 85 | 89 | 90 | 93 | 25 | | | | | | | | | | |
| Setúbal | 20 | 20 | 20 | 6 | 5 | 8 | | | | | | | | | | |
| V. Castelo | 4 | 4 | 4 | 4 | 1 | 3 | | | | | | | | | | |
| Vila Real | 4 | 8 | 7 | 6 | 3 | 3 | | | | | | | | | | |
| Viseu | 7 | 7 | 8 | 5 | 2 | 4 | | | | | | | | | | |
| TOTAL | 309 | 313 | 314 | 297 | 290 | 190 | 85 | 94 | 95 | 90 | 98 | 78 | 76 | 83 | 69 | 64 |

relativa estabilização na primeira década deste século. Ressalta também a concentração da atividade extrativa nos distritos de Leiria, Santarém, Coimbra e Aveiro. Embora a comparação entre os dados apresentados tenha valor relativo, devido a diferentes origens e métodos de classificação, a diminuição de explorações ativas a partir da década de 80 (séc. XX) é notória.

Atualmente persistem explorações e fábricas de cerâmica dispersas pelo território de norte a sul, mas verifica-se, independentemente dos períodos de crise, uma tendência para a concentração da indústria em núcleos, aqui entendidos como áreas onde se concentram várias explorações e unidades transformadoras e também, no caso dos principais núcleos, atividade industrial relacionada com o setor. Naturalmente, estes núcleos de exploração tendem a delimitar áreas principais de ocorrência das matérias-primas argilosas e portanto, há uma centralização da atividade no litoral centro do país, onde os recursos assumem maior expressão.

Os núcleos de exploração de argilas comuns para cerâmica de construção aqui considerados, correspondem a áreas onde existe ou existiu concentração de atividade extrativa recente; alguns desses núcleos, pela sua reduzida dimensão e condicionantes de natureza económica estão presentemente inativos, mas têm potencial em recursos. A identificação destes núcleos do ponto de vista da atividade extrativa tem uma validade temporal limitada, pois devido às características e contingências inerentes à atividade estão sujeitos a alterações, sobretudo geográficas, em especial os menos importantes. A caracterização apresentada seguidamente é efetuada com base nas entidades intermunicipais definidas na Lei nº 75/2013, de 12 de setembro.

Na região Norte, os núcleos de exploração são em geral, de pequena dimensão e têm recursos limitados. Em Trás-os-Montes destacam-se os núcleos de Chaves e Sendim – Vimioso (município de Miranda do Douro); os recursos dos depósitos de Bragança e Macedo de Cavaleiros – Mirandela são muito limitados. Em Alto Minho, referem-se os núcleos de S. Pedro da Torre (Vila Nova de Cerveira – Valença) e na Comunidade Intermunicipal (CIM) do Cávado a atividade centra-se em Prado (Vila Verde – Barcelos) e Alvarães (Viana do Castelo), cuja relevância principal é para o caulino.

Na região Centro a atividade extrativa centra-se na Bacia Lusitaniana. Na CIM Região de Aveiro, com uma forte tradição cerâmica, a ocupação antrópica tem vindo a inviabilizar áreas tradicionalmente de exploração de barro: Aveiro, Vagos, Ílhavo, Oliveira do Bairro, Aguada e Anadia. Atualmente podem considerar-se os seguintes núcleos de exploração: Bustos-Palhaça e Avelãs de Cima – Aguada e, com menos atividade extrativa, Anadia.

Na Região de Coimbra regista-se o núcleo de Taveiro – Anobra (Coimbra/Condeixa a Nova). Entre Lamarosa e Portunhos, cobrindo o carso dos Calcários de Andorinha (Bajociano? -Batoniano) ocorrem argilas brancas hiperaluminosas (Gomes 1965, 1966, 1968, 1970) e vermelhas. As primeiras estão praticamente esgotadas (Barbosa *et al.* 1988, 2008) e as vermelhas já não são exploradas. A leste de Coimbra, na plataforma do Mondego, geralmente preservados em zonas de afundimento tectónico, tem-se os núcleos de Mortágua e Tábua-Candosa-Côja, o mais importante nas bacias interiores. Nesta região, ainda a considerar um pequeno núcleo em Miranda do Corvo; o antigo núcleo de Pampilhosa e o de Arganil estão extintos, assim como a norte, Barreiro de Besteiros (Tondela), na CIM Viseu Dão Lafões.

A Região de Leiria constitui a área de maior concentração da atividade. Embora esta seja dispersa, distinguem-se os seguintes núcleos: Redinha – Soure (parte da área, na Região de Coimbra), Albergaria dos Doze-Pombal-Colmeias, Maceira-Azoia-Batalha (Leiria/Batalha) e Juncal-Calvaria, o mais importante núcleo na região Centro (Figura 2). Existe ainda atividade em

Aguda-Avelar (Ansião/Figueiró dos Vinhos). Na freguesia de Juncal, a zona da Cruz da Légua constitui um dos principais polos de indústria cerâmica de construção do País, estando aí instaladas várias empresas que consomem argilas na ordem das 500.000 t/ano. Os barreiros existentes localizam-se numa faixa que se desenvolve na direção E-W, a W do Juncal, infletindo para NE até Calvaria. Existiam em 1999, 14 unidades fabris em laboração. É notório, neste núcleo, o aumento das áreas de exploração no período de 2003 a 2012 (Figura 2).

Nas CIM's interiores Beiras e Serra da Estrela e Beira Baixa, respetivamente áreas de Marofa (Figueira de Castelo Rodrigo) e Sarzedas (Castelo Branco) a atividade extrativa é atualmente reduzida ou nula.



Figura 2. Núcleo de exploração de Juncal – Calvaria: (1) aspeto em 2003, (2) aspeto em 2012. Imagens obtidas do Google Earth.

Figure 2. Juncal - Calvaria Mining Camp: (1) image dated from 2003, (2) image dated from 2012. Images from Google Earth.

Na região de Lisboa e Vale do Tejo tem-se como maior núcleo de atividade, Ramalhal – Outeiro da Cabeça (Torres Vedras / Bombarral). Os núcleos de Atalaia – Asseiceira – S. Pedro de Tomar (Tomar) e Alcanede – Amiais, no presente têm atividade reduzida. Existem outras áreas onde há alguma concentração de barreiros das quais se destacam, Coruche, Ulme (Chamusca), Castelo de Sesimbra e Santiago (Alcácer do Sal).

No Alentejo não existem núcleos de exploração atualmente, no âmbito da cerâmica de construção. Verifica-se em geral, ausência de recursos elevados e de qualidade, embora localmente exista esse potencial. Tiveram importância local, os depósitos de Grândola e de S. Teotónio (Odemira). A extração de argila para olaria origina polos de exploração intermitentes em diversos locais, como em Nisa, Grândola (Melides), Santiago do Cacém (Abela), Viana do Alentejo, Redondo ou Reguengos de Monsarraz.

No Algarve existem atualmente três pequenos núcleos em Algoz (Silves), Tunes – Mem Moniz (Silves/Albufeira) e Tôr (Loulé). Em Tavira (Santa Catarina da Fonte do Bispo) existe um conjunto de pequenos barreiros que extraem argila para cerâmica artesanal. Outras ocorrências antes referenciadas (Moreira e Moura 1985, Moreira 1997) atualmente estão abandonadas (Aljezur) ou já não são visíveis em: Vila do Bispo, Lagos (Barão de S. João, S. Sebastião e Odiáxere), Portimão, Loulé (Almansil e Salir), Faro (Sta. Bárbara de Nexe), S. Brás de Alportel e Vila Real de Santo António.

4. Unidades geológicas potenciais em argilas cerâmicas

As argilas comuns exploradas em Portugal correspondem maioritariamente a sedimentos de carácter fluvial e estuarino, sendo do ponto de vista genético, argilas sedimentares ou secundárias. As argilas de origem marinha e as resultantes de alteração (geralmente *in situ*) de metassedimentos de carácter argiloso têm menor importância, em especial as últimas.

Estas argilas ocorrem nas orlas meso-cenozóicas e no interior, em bacias geralmente com condicionamento tectónico, em depósitos detríticos de idade Meso-Cenozóica, especialmente do Jurássico Superior, Cretácico, Paleogénico, Miocénico e Pliocénico-Plistocénico, sendo por vezes as três últimas séries indiferenciadas. A distribuição em termos geográficos das ocorrências de argilas por grande parte do território, decorre da diversificação estratigráfica das mesmas.

A potencialidade em argila de uma unidade geológica é aqui atribuída em função dos seguintes fatores principais: litofácies predominantes, eventual conhecimento da sua composição e/ou potencial cerâmico baseado em trabalhos anteriores ou indícios conhecidos e, perspetiva de recursos existentes. Deste modo, assinalam-se as unidades/formações geológicas que têm sido e são alvo da atividade extrativa ou apresentam elevado potencial para conterem recursos em argilas para cerâmica. Quando se designa o potencial como baixo, referimo-nos a recursos insuficientes para abastecimento da indústria cerâmica de construção, o que não invalida o potencial em argila para olaria ou cerâmica de construção artesanal. Quando as unidades em causa não estão formalmente definidas, refere-se a estratigrafia, com base nas Folhas da Carta Geológica de Portugal (escala 1: 50.000) publicadas, respetivas Notícias Explicativas ou outros estudos existentes.

4.1. Unidades do Paleozoico e base do Mesozoico

As formações metassedimentares (e.g. Grupo do Douro, Grupo das Beiras) aflorantes em vasta extensão do país e correspondentes a xistos argilosos, por alteração podem originar localmente, recursos em argila para uso cerâmico. As argilas resultantes de alteração *in situ* de xistos argilosos do Grupo das Beiras e do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo no Algarve têm frequentemente fração arenosa elevada e foram exploradas em áreas bastante circunscritas para produção artesanal de cerâmica vermelha ou para lotação de argilas gordas para cerâmica de construção (e.g., Bensafrim), mas atualmente a sua exploração é residual.

Também as fácies argilosas do Grupo de Silves¹ (Soares et al. 1985, Rocha et al. 1987) e a Formação de Dagorda² (Rocha et al. 1996, Azerêdo et al. 2003) foram exploradas para cerâmica de construção e olaria, como sucede na área a SW de Leiria, mas a qualidade destas argilas não satisfaz geralmente, as necessidades atuais do setor cerâmico de construção. Continuam contudo, a ser localmente exploradas para olaria.

Na bacia algarvia, as argilas vermelhas intercaladas no Complexo Margó Carbonatado de Silves e série Vulcano sedimentar associada [Triásico Superior-Hetangiano] (Rocha 1976, Kullberg et al. 2013) ou Complexo Pelítico Carbonatado-Evaporítico [Retiano-Hetangiano] (Manuppella

¹ Também designado por “Grès de Silves” (Choffat 1887, Palain 1976) ou Grés de Silves (Rocha 1976, Rocha in Ribeiro et al. 1979, Soares et al. 1993)

² Margas de Dagorda (Choffat 1882, Mouterde et al. 1972, Soares et al. 1993), o mesmo que Infralias.

1992) foram extraídas em pequenas explorações entre Santa Catarina da Fonte do Bispo e Julião, Vila do Bispo, para a produção artesanal de cerâmica estrutural (“tijolo burro”, tijoleiras e telhas). Presentemente estão abandonadas, mas mantem-se o potencial para olaria.

4.2. Unidades do Jurássico

Neste sistema as unidades potenciais são do Jurássico Superior, abrangendo o Jurássico Médio apenas no Algarve, mas com baixa importância. Compreendem depósitos siliciclásticos com intercalações de siltitos e argilas, de cor em geral avermelhada ou púrpura a cinzenta, característicos de ambientes margino-litorais.

A sub-bacia do Bombarral (Kullberg *et al.* 2013) constitui a área onde a série do Jurássico Superior assume maior potencial. A parte superior da Formação de Lourinhã [Titoniano] (Hill 1988, Leinfelder e Wilson 1989, Rocha *et al.* 1996) e a Formação de Serreira [Titoniano ?-Berriasiano Inf. ?] (Rey 1992, 1999, 2006) a teto, apresentam forte e antiga implantação da atividade extrativa, sobretudo a primeira, mais espessa. Estas fácies foram no conjunto depositadas em ambientes de linhas de água meandriformes que atravessam áreas deltaicas ou aluviais. Ambas as formações integram a matéria-prima explorada no núcleo de Ramalhal – Outeiro da Cabeça.

A série do Jurássico Superior tem também potencial noutras áreas, nomeadamente na região de Caldas da Rainha, Rio Maior e Alcobaça (Cruz da Léguas), encontrando-se descrita como Jurássico Superior indiferenciado (França e Zbyszewsky 1963), Argilas e Arenitos do Bombarral (Manuppella *et al.* 2000) ou Grés superiores (Choffat 1882, 1901, Marques *et al.* 1992). As ocorrências de argila têm menor continuidade do que na sub-bacia do Bombarral e atualmente, as explorações são escassas ou encontram-se abandonadas.

Na área de Albergaria dos Doze (Pombal) destacam-se as argilas vermelhas ou cinzentas do Complexo de Vale de Lagares (Lusitaniano superior, Teixeira e Zbyszewsky 1968) que têm sido alvo de exploração (Matias e Pacheco 2001) nos núcleos de Albergaria dos Doze-Pombal-Colmeias e Maceira-Azoia-Batalha.

Foram exploradas na região a norte de Faro (Sta. Bárbara de Nexe, Estói), argilas calcárias na Formação de Telheiro ou Calcários margosos e margas de Telheiro [Caloviano] (Manuppella e Rocha *in* Oliveira *et al.* 1987-88, 1992), mas o potencial atual é baixo.

4.3. Unidades do Cretácico

As unidades do Cretácico, em especial da série do Cretácico Inferior, correspondem àquelas onde a atividade extrativa mais tem incidido, devido ao seu elevado potencial, a par com as unidades do Cenozóico. Os leitos de argila ocorrem em intercalação com arenitos, geralmente originados em ambiente fluvial meandriforme.

A norte, na área de Aveiro – Vagos - Oliveira do Bairro, a formação *Argilas de Vagos*⁴ [Santoniano? – Maestrichtiano] (Barbosa 1981), constituída por camadas de argilas esverdeadas e avermelhadas, com intercalações arenosas e por vezes carbonatadas foi alvo de explo-

³ Cam. com *Lima pseudoalternicosta* + Pteroceriano +Freixialiano (Choffat 1901, Mouterde *et al.* 1972) ou Formação de Bombarral (Leinfelder 1986).

⁴ Arenitos e Argilas de Aveiro (Teixeira e Zbyszewski 1976).

ração em vários locais, mas atualmente apenas se destaca o núcleo de exploração de Bustos-Palhaça. Também foram exploradas argilas comuns para cerâmica de construção integradas na formação Grés da Palhaça⁵ [Aptiano? – Albiano – Cenomaniano] (Barbosa 1981), constituída por arenitos de grão médio a grosseiro, por vezes argilosos, com intercalações de argilas, frequentemente margosas; atualmente não se conhece atividade extrativa nesta formação.

Entre Cantanhede e Figueira da Foz constituem unidades potenciais para exploração de argilas comuns, os grés onde ocorrem leitões argilosos. Os Arenitos e Argilas de Viso [Campaniano -Maastrichtiano] (Choffat 1900, Soares *et al.* 1982) têm potencialidade para barros vermelhos, nas áreas de Liceia e Viso (Barbosa *et al.* 2008). Ambas as unidades têm sido pouco aproveitadas para fins cerâmicos, não se conhecendo atividade extrativa significativa na área. A argila ocorrente em zonas de enriquecimento na formação Arenitos Finos de Lousões [Emscheriano] (Romariz 1960, Soares *et al.* 1982) tem potencialidades para cerâmica estrutural; igualmente na formação Arenitos de Carrascal [Aptiano – Cenomaniano] (Barbosa *et al.* 2008) ocorrem argilas com potencialidades para o mesmo fim. Atualmente as explorações ativas são reduzidas.

Tem importante e reconhecido potencial em argilas vermelhas, a formação Conglomerados de Caranguejeira⁵ [Aptiano-Albiano a Cenomaniano] (Manuppella *et al.* 2000) e seu equivalente lateral Arenitos de Amiais⁵ [Aptiano-Albiano a Cenomaniano] (Manuppella *et al.* 2006), que ocorrem respetivamente no Sinclinal de A-dos-Francos e na região Alcanede – Amiais de Baixo. Estas áreas integram dois importantes núcleos de exploração e fabrico cerâmicos, respetivamente Juncal-Calvaria e Alcanede – Amiais, embora o segundo tenha perdido a relevância adquirida no século XX. Os Conglomerados de Caranguejeira (espessura de 150 a 295m, Dinis 1999) possuem intercalações argilosas acastanhadas e avermelhadas mais frequentes numa faixa de 15 a 30m, situada entre 10 e 40m da base, que é explorada para cerâmica (Pereira 1998).

Na sub-bacia do Bombarral as argilas ocorrentes na Formação de Vale de Lobos (Valanginiano) (Rey 1992) também foram alvo de exploração, mas atualmente apenas são extraídas as argilas do Titoniano, de melhor qualidade.

A sul, na área de Sintra, Vale de Lobos, as argilas nos arenitos do Valanginiano (Formação de Guia, Kullberg *et al.* 2013) e no equivalente lateral da Formação de Vale de Lobos na área do Cabo Espichel (Cotovia, Sesimbra), grés grosseiros caulíníficos (Kullberg *et al.* 2013) foram pontualmente exploradas, mas o potencial em argilas vermelhas é baixo. Ambas as formações se depositaram em ambiente estuarino e fluvial. Em condições semelhantes na região de Loures e Montachique, a Formação de Serreira, equivalente ao topo das formações de Lourinhã e Bombarral, também foi no passado alvo de explorações.

No Algarve as fácies siliciclásticas com argilas, do Cretácico Inferior (Berriasiano Superior -Barremiano) são exploradas nos núcleos de Algoz e Mem Moniz-Tunes, onde a unidade litostratigráfica com maior potencial corresponde à Formação de Fonte da Matosa (Rey 2006, Kullberg *et al.* 2013). Em Mem Moniz-Tunes o pendor acentuado dos estratos limita a expansão das áreas de exploração. No caso de Algoz, as camadas apresentam um pendor mais suave e os recursos são mais elevados.

⁵ Grés Belasianos (Choffat 1900).

4.4. Unidades do Cenozoico

Afloram na bacia Lusitaniana e do Algarve, bacias cenozoicas do Douro, Mondego, Baixo Tejo, Guadiana, Alvalade, Moura e plataforma litoral alentejana, tendo início o enchimento das bacias, a partir do Eocénico Médio (Pais *et al.* 2012).

As formações atribuídas aos períodos e épocas do Cenozoico, por vezes não estão cartograficamente diferenciadas em unidades litostratigráficas, pelo que são referidas pela nomenclatura constante na cartografia geológica publicada.

4.4.1. Unidades do Paleogénico

As unidades do Paleogénico têm, em geral, potencial limitado para a ocorrência de corpos argilosos com elevada continuidade lateral/vertical. São predominantemente siliciclásticas grosseiras, arcólicas e de origem fluvial.

Destacam-se na Bacia do Mondego: as argilas da Formação de Taveiro⁶ (Soares *et al.* 2007, Cunha *et al.* 2009, Pais *et al.* 2013) na área entre Taveiro e Condeixa-a-Nova (Ega), onde se localiza o núcleo de Taveiro – Anobra e, as argilas do Membro da Monteiro da Formação de Côja [Eocénico Médio-Superior] (Cunha 1999), que são exploradas a NE de Coimbra, na região de Coja (Lisboa 2009a, 2013) no núcleo Tábua-Candosa-Côja e em pequenas depressões tectónicas na plataforma do Mondego entre Barreiro de Besteiros e Tondela; nesta última área, a atividade cessou. Na Formação de Bom Sucesso (Reis 1981, 1983), equivalente distal, não se tem conhecimento de atividade extrativa, embora no passado se verificasse alguma atividade entre Almagreira, Louriçal e Paião.

Na região de Pombal, as argilas do “Paleogénico” e do complexo “Miocénico e Paleogénico indiferenciados” (Manuppella *et al.* 1978) são exploradas, respetivamente, em Souto de Carpalhosa e Louriçal.

A Formação de Cabeço do Infante [Eocénico médio a Oligocénico superior] (Cunha 1992, 1996, Cunha *et al.* 2009) na região de Nisa – Amieira do Tejo (Bacia do Baixo Tejo) contém nos níveis estratigraficamente superiores, argilas que foram exploradas para cerâmica estrutural, mas os recursos são limitados; presentemente apenas são exploradas para olaria.

Na Bacia de Alvalade (Pais *et al.* 2012) a Formação de Vale do Guizo (Antunes 1983, Gonçalves e Antunes 1992, Pimentel 1998a) tem pontualmente potencial em argilas vermelhas, que não são exploradas. Na bacia do Sado houve exploração de argila nesta formação, em Alcácer do Sal (Barrosinha).

As formações do Paleogénico na Bacia do Douro (Trás-os-Montes e Nave de Haver) têm potencial muito limitado.

4.4.2. Unidades do Miocénico

Estes sedimentos têm o seu potencial em argila condicionado pela predominância de fácies areníticas e conglomeráticas constituindo as fácies predominantemente argilosas do Miocénico Superior, os principais recursos. Afloram em extensas áreas, sobretudo nas bacias do Baixo Tejo e Mondego, frequentemente indiferenciados do Pliocénico e Quaternário.

⁶Arenitos e Argilas de Taveiro [Maastrichtiano-Eocénico] (Soares 1966, Soares *et al.* 1982, Reis 1983).

Na região de Trás-os-Montes (Bacia do Douro) os depósitos cenozoicos têm menor expressão relativa, mas assumem importância pelos recursos em minerais não metálicos que constituem (Gonçalves *et al.* 2003). O Membro de Castro da Formação de Bragança [Miocénico terminal-Zancleano?] (Pereira 1997, 1998, 1999, Pereira *et al.* 2000) constitui a unidade de maior potencial em argilas comuns. Destacam-se na área de Bragança as manchas de Castro e de Atalaia e na área de Vimioso – Mogadouro, a mancha de Sendim – Águas Vivas – Prado Gatão (Moreira 1983), onde se localiza o núcleo de Sendim – Vimioso, não obstante o potencial em argilas de outras manchas (Moreira 1983, Gonçalves *et al.* 2003). Têm também relevância as intercalações de corpos argilosos em areias e conglomerados que são exploradas na zona Chaves (núcleo de Chaves), em depósitos com controlo tectónico na dependência da falha Verin-Penacova. Os depósitos existentes a sul, em Figueira de Castelo Rodrigo, também alvo de atividade extrativa serão contemporâneos dos depósitos anteriores.

Na Bacia do Mondego, a Formação de Campelo [Tortoniano Superior - Messiniano] (Cunha 1999), constitui o equivalente estratigráfico do Membro de Castro. As fácies pelíticas desta formação, denominadas Membro da Arroça (Cunha *op. cit.*) ou Argilas da Fábrica do Pisco (Soares *et al.* 1983, Daveau *et al.* 1985/86), as últimas caracterizadas na área de Miranda do Corvo, assim como a unidade sobrejacente, a Formação de Telhada [Messiniano terminal - Zancleano] (Cunha 1999), têm elevado potencial em argilas (Lisboa 2009a, 2013), sendo utilizadas na cerâmica de construção e olaria da região. A exploração destas argilas tem incidido na depressão tectónica de Mortágua (núcleo de Mortágua), na área de Tábua (núcleo de Tábua-Candosa-Côja, o mais importante nas bacias interiores) e no setor SW da bacia da Louçã (núcleo em Miranda do Corvo).

No sector NE da Bacia do Baixo Tejo, destacam-se: a Formação de Silveirinha dos Figos [Miocénico Inferior - Superior] (Cunha 1992, 1996), a SE de Idanha-a-Nova, quase exclusivamente constituída por areias arcóicas e lutitos e, as fácies areno-lutíticas da Formação de Torre [Tortoniano superior-Messiniano] (Cunha 1992, 1996, 2000), na região de Sarzedas. Nestas áreas, as fácies finas de ambas as formações têm potencialidade como matérias-primas para cerâmica de construção, tendo sido alvo de atividade extrativa.

No setor intermédio da Bacia do Tejo a Formação de Alcoentre [Miocénico Inferior a Médio] (com várias designações anteriores; Dias e Pais 2009) aflora em vasta área no Ribatejo, com potencial reconhecido nas áreas de Coruche, Almeirim, Vila Nova da Barquinha (Entroncamento), Tramagal e Abrantes, incidindo a exploração na margem esquerda do Tejo (freguesias de Bemposta, S. Miguel do Rio Torto e Tramagal), onde os níveis argilosos são mais extensos.

A Formação de Tomar⁷ [Miocénico Médio a Superior] (Cunha *et al.* 2009, Pais *et al.* 2013) tem potencialidades elevadas em argilas vermelhas na região de Tomar. Esta área constitui tradicionalmente um núcleo de exploração (Atalaia – Asseiceira – S. Pedro de Tomar), como se pode verificar pela existência de antigas cerâmicas em Santa Cita e Grou, e outras mais recentes, inativas. Atualmente encontra-se em laboração apenas uma fábrica (Cerâmica de Castelo de Bode).

Na cidade de Lisboa as áreas de afloramento das Argilas dos Prazeres (Aquitano inferior) e Argilas do Forno do Tijolo (Burdigaliano), exploradas até à primeira

⁷Argilas de Tomar (Antunes e Mein 1979, Barbosa 1995).

metade do século XX (e.g., antiga Fábrica Lusitânia no Campo Pequeno), assim como das Argilas azuis de Xabregas [Langhiano superior e Serravaliano] (Pais *et al.* 2006), também exploradas no concelho de Almada, encontram-se inviabilizadas pela ocupação urbana.

Na Bacia de Alvalade, os depósitos da Formação de Esbarrondadoiro [Messiniano terminal – Zancleano inicial] (Teixeira 1952, Antunes e Mein 1995, Balbino 1995, Antunes *et al.* 1999a, Antunes e Balbino 2004, 2006, Pimentel 1998b) são mais argilosos que os da Formação de Vale do Guizo, a muro (Pereira 1982), mas ambas as unidades são potenciais para a ocorrência de argilas com interesse económico nos concelhos de Grândola e Ferreira do Alentejo. Contudo, não são exploradas argilas na área.

A sul, no fosso tectónico de Aljezur, ocorrem argilas no preenchimento sedimentar de ambiente costeiro de pouca profundidade e acarreios detríticos que, de acordo com Pimentel e Amaro (2000) pode ser integrado na Formação de Lagos-Portimão e Miocénico de Aljezur (Burdigaliano- base do Tortoniano). No presente estas argilas não são exploradas.

4.4.3. Pliocénico e Quaternário

Estes depósitos siliciclásticos, predominantemente areníticos, sobretudo de origem continental, constituem importantes recursos em argilas comuns. Nas bacias Lusitaniana e do Tejo, as unidades geológicas potenciais cobrem vastas áreas, correspondendo os corpos argilosos a variações de fácies, cuja continuidade lateral e vertical determina a sua potencialidade. Deste modo, nas unidades mais relevantes e com maior extensão aflorante são assinaladas áreas restritas onde a informação existente denota potencial em argilas para a atividade extrativa.

A norte, na bacia do Minho, exploram-se argilas nos lutitos da Formação de Barrocas (núcleo de S. Pedro da Torre) do Plio-Plistocénico (Alves e Pereira 2000, Pais *et al.* 2012). Têm maior potencialidade na área de Monção e Valença – S. Pedro da Torre (Moreira e Moura 1985, Moreira 1997).

Na bacia sedimentar de Alvarães (núcleo de Alvarães, Viana do Castelo), os sedimentos da Formação de Alvarães [Pliocénico superior] (Alves 1999) consistem principalmente em argilas vermelhas na base (Membro da Chasqueira), argilas caulínicas e areias caulínicas a topo (Membro de Teodoro). Além do aproveitamento dos caulinos e areia, as argilas vermelhas têm aplicação em Cerâmica Estrutural. A oeste, nos terraços do rio Cávado (Quaternário) da área de Ucha (Barcelos) e Oleiros (Vila Verde) são tradicionalmente exploradas argilas (núcleo de Prado) intercaladas em níveis arenosos, por vezes, de cascalheira.

A sul do rio Douro, entre Espinho e Aveiro, há registos de ocorrências ou explorações, todas abandonadas, nos concelhos de Santa Maria da Feira (freguesias de Mozelos, Fiães e S. João de Ver), Ovar (freguesias de S. João e Ovar), Oliveira de Azeméis (freguesia de Oliveira de Azeméis e Vale do Salgueiro), Estarreja (freguesia de Beduido) e Albergaria-a-Velha (freguesia de Branca). O potencial será baixo.

No vale do rio Cértima (áreas de Águeda, Aguada, Oliveira do Bairro e Anadia) as unidades Argilas de Boialvo e Argilas e Conglomerados de Anadia⁸ [Plistocénico inferior] (Dinis 2004) constituem as formações potenciais em argilas vermelhas com exploração ativa (núcleo de Avelãs de Cima – Aguada), embora nesta área seja atualmente mais importante a extração

⁸ Parte da Formação Gândara (Grade e Moura 1980, 1980-81).

de argilas especiais do Barro Negro de Aguada⁸ (Dinis 2004). A cartografia e caracterização destes recursos do ponto de vista cerâmico foi efetuada por Grade e Moura (1980, 1980-81) e Oliveira (2010).

Na região de Pombal, o complexo Plio-Plistocénico indiferenciado (Manuppella *et al.* 1978), além de potencial em argilas especiais, tem também importantes recursos em argilas comuns. Referem-se nesta região os núcleos de Redinha, Barracão e Pombal. Os barreiros dos dois últimos exploram a unidade Argilas de Barracão (Barbosa 1983) que engloba argilas do tipo comum e especial (na base), do Pliocénico de fácies continental, estando as argilas cobertas por areias grosseiras, com seixos (Barbosa 1983, Moura e Grade 1983, Moreira 1991).

A Formação de Ulme⁹ [Pliocénico] (Cunha *et al.* 2009, Pais *et al.* 2013) no setor intermédio da Bacia do Tejo (Ribatejo e Alto Alentejo) e a Formação de Santa Marta [Pliocénico terminal], (Azevêdo 1982a, b) unidade equivalente, à qual a primeira passa gradualmente no setor distal (Lisboa e península de Setúbal), ocupam vasta superfície na Bacia do Tejo. Apesar da litofácies predominante ser constituída por areias feldspáticas médias a grosseiras, localmente tem potencial em argilas comuns, como é comprovado por atividade extrativa recente ou antiga, nomeadamente em Cruz do Campo, Cartaxo (Grés e argilas de Cruz do Campo), Moita/Montijo/Rio Frio e Pegões, Apostiça (Sesimbra) e S. Sebastião (Setúbal).

Ao longo da plataforma litoral alentejana e na sua proximidade para o interior, registam-se algumas ocorrências de argilas comuns em depósitos de areias e cascalheiras do Plio-Quaternário, nomeadamente junto a Melides (Silha), nos arredores de Grândola, em Sines a este de S. Torpes, Santiago do Cacém (freguesia de Abela) e no concelho de Odemira (freguesia de S. Luís). No fosso tectónico de S. Teotónio (Arrifoiias) ocorrem argilas de fácies continental resultantes de alteração de xistos, provavelmente do Pliocénico inferior (Feio 1951). As ocorrências no litoral alentejano foram exploradas no passado mais ou menos recente, mas atualmente o seu interesse industrial é reduzido ou nulo.

No Algarve, em depósitos e terraços fluviais do Quaternário [Formação de Ludo (Moura e Boski, 1994)] foram exploradas intercalações de argilas em níveis de areia, nas imediações de Tôr, existindo também uma área eventualmente com potencial para exploração, em Paderne.

5. Características composicionais e cerâmicas de argilas exploradas

A caracterização composicional e tecnológica genérica das argilas comuns baseou-se na informação relativa a amostragens efetuadas em 44 locais/áreas de Portugal continental, grande parte desses, tradicionalmente com implantação da atividade extrativa (Figura 3). A análise das amostras foi realizada maioritariamente no Laboratório do LNEG, constando os resultados em publicações e relatórios técnicos (Grade e Moura, 1985, Manuppella *et al.* 1985, Grade e Moura 1987, Carvalho *et al.* 1999a, Carvalho *et al.* 1999b, Lisboa 2009a, 2009b, Lisboa *et al.* 2010, Oliveira 2010, Lisboa *et al.* 2012); excetuam-se os trabalhos laboratoriais realizados no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (Coroado 2000) e no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Marques 2007). Esta informação consta nas tabelas 2 e 3 e figuras 4 e 5.

⁹Arenitos de Ulme (Azevêdo 1986, 1997, Barbosa e Reis 1989, Barbosa 1995, Barbosa e Reis 1996).

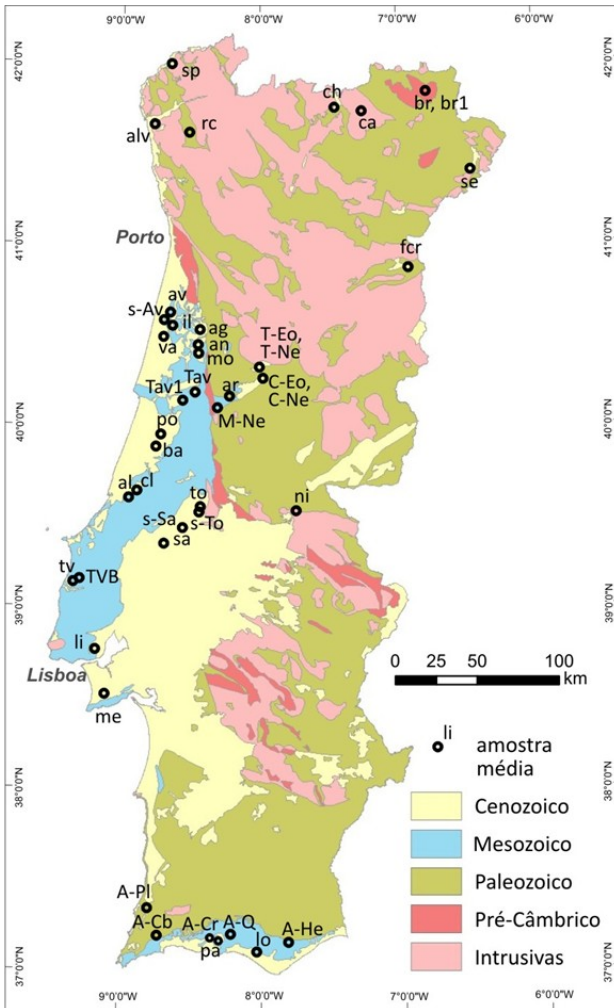


Figura 3. Localização dos pontos representativos de áreas com amostragem e caracterização de matérias-primas. Simbologia: sp- S. Pedro Torre (Valença), alv- Alvarães, rc- Rio Cávado, ch- Chaves, br- Bragança, ca- Carvalhais (Mirandela), fcr- Marofo (Fig. Cast Rodrigo), av- Aveiro, il- Ílhavo, ag- Aguada, va- Vagos, ar- Arganil, po- Pombal, ba- Barracão (Leiria), al- Alcobaça-Rio Maior, to- Tomar, sa- Santarém, tv- Bombarral-T. Vedras, li- Lisboa, me- Mesquita (Sesimbra), pa- Paderne, lo- Loulé. *Fonte: DGGM 1985. cl1, cl2, cl3- Cruz da Légua, mo- Monsarros (Anadia), br1- Bragança. Fonte: Grade e Moura 1987, Carvalho et al. 1999a, Carvalho et al. 1999b. an- Anadia. Fonte: Oliveira 2010. A-Cb- Carbonífero, A-C.i- Caloviano inferior, A-He- Reciano-Hetangangiano, A-Cr- Cretácico, A-Pl- Pliocénico, A-Q- Quaternário. Fonte: Manuppella et al. 1985. C-Ne- Coja (F. Campelo), C-Eo- Coja (F. Coja), M-Ne- M. Corvo, T-Ne- Tábua (F. Campelo), T-Eo- Tábua (F. Coja). Fonte: Lisboa 2009a. s-To- setor Tomar, s-Sa- setor Santarém, s-Av- Argilas de Aveiro. Fonte: Coroado 2000. Tav- Taveiro. Fonte: Marques 2007. Tav1- Sebal. Fonte: Lisboa 2009b. Ni- Nisa. Fonte: Lisboa (coord) 2010.*

Figure 3. Point locations of the representative areas with available data on sampling and characterization of raw materials. Symbols: sp- S. Pedro Torre (Valença), alv- Alvarães, rc- Rio Cávado, ch- Chaves, br- Bragança, ca- Carvalhais (Mirandela), fcr- Marofo (Fig. Cast Rodrigo), av- Aveiro, il- Ílhavo, ag- Aguada, va- Vagos, ar- Arganil, po- Pombal, ba- Barracão (Leiria), al- Alcobaça-Rio Maior, to- Tomar, sa- Santarém, tv- Bombarral-T. Vedras, li- Lisboa, me- Mesquita (Sesimbra), pa- Paderne, lo- Loulé. *Data source: DGGM 1985. cl1, cl2, cl3- Cruz da Légua, mo- Monsarros (Anadia), br1- Bragança. Data source: Grade and Moura 1987, Carvalho et al. 1999a, Carvalho et al. 1999b. an- Anadia. Data source: Oliveira 2010. A-Cb- Carboniferous, A-C.i- Lower Callovian, A-He- Rhaetian-Hettangian, A-Cr- Cretaceous, A-Pl- Pliocene, A-Q- Quaternary. Data source: Manuppella et al. 1985. C-Ne- Coja (Neogene), C-Eo- Coja (Eocene), M-Ne- M. Corvo, T-Ne- Tábua (Neogene), T-Eo- Tábua (F. Coja). Data source: Lisboa 2009a. s-To- Tomar region, s-Sa- Santarém region, s-Av- Argilas de Aveiro Formation. Data source: Coroado 2000. Tav- Taveiro. Data source: Marques 2007. Tav1- Sebal. Data source: Lisboa 2009b. Ni- Nisa. Data source: Lisboa (coord) 2010.*

Tabela 2. Composição química e mineralógica de argilas comuns portuguesas utilizadas na indústria da cerâmica de construção (fontes: referidas na legenda da Figura 3).

Table 2. Chemical and mineralogical composition of Portuguese common clays used in the construction ceramics industry (source: listed in the Figure 3 caption).

| Amostra (área) | Formação e/ou idade | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P.R. | Composição mineralógica Amostra integral |
|--------------------------------------|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|---|
| sp - (S.P. Torre) | F. de Barrocas (Plio.- Plistocénico) | 61,36 | 21,16 | 5,36 | 0,10 | 0,31 | 0,26 | 1,84 | 0,48 | 9,00 | K, I, Oz (felds, go) |
| alv - (Alvarães) | F. de Alvarães (Plio. Sup. - Plistocénico) | 63,26 | 21,23 | 3,57 | 0,13 | 0,35 | 0,26 | 2,39 | 0,41 | 8,05 | K, I, Oz (felds, go) |
| rc - (Ucha-Prado) | Quaternário | 62,38 | 18,63 | 5,96 | 0,17 | 0,85 | 0,42 | 2,90 | 0,40 | 7,91 | K, I, Oz (go, felds) |
| ch - (Chaves) | Plio.- Plistocénico | 68,37 | 14,72 | 4,52 | 0,39 | 0,86 | 0,75 | 3,53 | 0,35 | 6,04 | I, K (Oz, felds) |
| br - (Bragança) | Neogénico e Quaternário | 62,98 | 16,29 | 6,05 | 0,17 | 1,09 | 0,32 | 2,76 | 0,92 | 9,14 | I, Oz, K, Mo, (felds, Cc) |
| br1 - (Bragança) | F. Bragança, M. de Castro (Neogénico) | 60,90 | 14,91 | 6,51 | 1,22 | 1,95 | 0,77 | 2,76 | | 9,32 | I, Oz, K, Mo (felds) |
| ca - (Canvalhais, Mirandela) | F. Bragança, M. de Castro (Neogénico) | 58,65 | 17,45 | 7,45 | 0,26 | 1,67 | 1,39 | 3,93 | 0,43 | 8,50 | I, K, Oz, Mo, felds (go) |
| Sendim (M. do Douro) | F. Bragança, M. de Castro (Neogénico) | - | 15,50 | - | 1,20 | - | 0,70 | 3,00 | - | 6,50 | a) Mo, Oz, K, I b) Cc, Mo, Oz, K, I c) Oz, K, I |
| fr - Marófia (F. de Castelo Rodrigo) | Neogénico | 60,93 | 18,51 | 7,39 | 0,22 | 0,72 | 0,48 | 2,76 | 0,56 | 8,60 | Mo, K, I, Oz (felds, go) |
| av - (Aveiro) | Arenitos e argilas de Aveiro (Cret. Sup.) | 59,51 | 17,76 | 4,58 | 0,43 | 1,96 | 0,28 | 5,05 | - | 10,0 | I, Oz (K, felds) |
| il - Ilhavo | Arenitos e argilas de Aveiro (Cret. Sup.) | 52,67 | 18,24 | 6,04 | 0,40 | 1,96 | 0,39 | 4,87 | - | 11,5 | I, Oz (K, felds, go) |
| va - (Vagos) | Argilas de Vagos (Cret. Sup.) | 64,11 | 15,98 | 3,72 | 0,41 | 1,56 | 0,37 | 4,62 | - | 6 | I, Oz (K, Mo, felds) |
| s - (Setor Aveiro) | Argilas de Aveiro (Cret. Sup.) | 59,83 | 18,35 | 5,80 | 0,79 | 2,46 | 0,41 | 5,56 | 0,74 | 5,56 | - |
| ag - (Aguada) | Argilas de Boialvo (Quaternário) | 66,18 | 19,09 | 3,17 | 0,08 | 0,36 | 0,23 | 3,12 | 0,84 | 6,38 | I, K, Oz (Ox/hidroq Fe) |
| Mo - (Monsarros) | Argilas e Congl. de Anadia (Plio.- Plist.) | 65,81 | 18,52 | 3,98 | 0,28 | 0,24 | 0,23 | 2,86 | 0,74 | 6,61 | Oz, I, K, (felds, Mo, It/(Mo), Ox Fe) |
| an - (Anadia) | Argilas e Congl. de Anadia (Plio.- Plist.) | 66,29 | 18,00 | 4,61 | 0,06 | 0,54 | 0,28 | 2,85 | 0,96 | 6,08 | Oz, I, K (fk, Ox Fe) |
| ar - (Arganil) | F. Campelo (Neogénico) | 62,34 | 16,35 | 6,67 | 0,17 | 1,70 | 0,46 | 3,20 | 0,54 | 8,20 | I, Cl, Oz (Mo, felds) |
| C-Ne - (Coja) | F. Campelo (Neogénico) | 65,41 | 15,185 | 5,75 | 0,14 | 1,93 | 0,98 | 2,72 | 0,79 | 6,75 | Oz, I, Mo, K (felds, Ox Fe) |
| C-Eo - (Coja) | F. Coja (Paleogénico) | 65,65 | 16,13 | 4,63 | 0,17 | 1,58 | 0,93 | 3,71 | 0,69 | 6,07 | Oz, I, felds, Mo, K, Cl (Ox Fe) |
| M-Ne - (M Corvo) | F. Campelo (Neogénico) | 52,98 | 22,31 | 7,38 | 0,16 | 1,39 | 0,21 | 4,34 | 0,63 | 10,0 | I, K, Oz (felds, Ox Fe) |
| T-Ne - (Tábua) | F. Campelo (Neogénico) | 64,68 | 18,29 | 6,03 | 0,04 | 0,44 | 0,24 | 2,65 | 1,09 | 6,28 | Oz, I, K (felds, Ox Fe) |
| T-Eo - (Tábua) | F. Coja (Paleogénico) | 61,89 | 17,9 | 5,95 | 0,09 | 1,26 | 0,28 | 3,06 | 0,88 | 8,43 | Oz, I, K, Mo (felds, Ox Fe) |
| Tav - (Taveiro) | F. Taveiro (Cret. Sup. - Paleogénico) | 77,38 | 11,30 | 2,98 | 0,24 | 0,72 | 0,30 | 1,99 | 0,72 | | Oz, I, K, Mo (felds, Ox Fe) |
| Tav1 - (Sebal) | F. Taveiro (Cret. Sup. - Paleogénico) | 75,05 | 12,55 | 4,32 | 0,08 | 0,24 | 0,21 | 1,14 | 0,98 | 5,23 | Oz, K, I (Ox Fe, felds) |

Argilas comuns em Portugal Continental: ocorrência e características

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| po-(Pombal) | Argilas de Barracão (Plio.-Plist.) | 70,49 | 15,97 | 2,70 | 0,13 | 0,58 | 0,22 | 2,04 | 0,66 | 7,45 | Qz, K, l (felds) |
| ba-(Barracão, Leiria) | G. de Barracão (Pliocénico) | 68,70 | 16,92 | 2,15 | 0,13 | 0,26 | 0,23 | 1,44 | 0,63 | 8,03 | Qz, K, l (felds) |
| c1-C. Légua a) | Congl. de Caranguejeira (Cret. Inf.) | 66,86 | 16,69 | 5,14 | 0,19 | 0,34 | 0,11 | 1,35 | 1,13 | 7,74 | Qz, K, l, (felds, he, go, AR) |
| c2-C. Légua b) | Congl. de Caranguejeira (Cret. Inf.) | 75,29 | 12,71 | 4,01 | 0,08 | 0,29 | 0,10 | 1,73 | 0,73 | 4,62 | Qz, K, l, (felds, he, go, AR) |
| c3-C. Légua c) | Congl. de Caranguejeira (Cret. Inf.) | 73,35 | 13,28 | 4,82 | 0,13 | 0,35 | 0,16 | 1,85 | 0,80 | 4,75 | Qz, K, l, (felds, he, go, AR) |
| al-(Alcobaca-Rio Maior) ¹ | F. Lourinhã (Ttoniano) | 55,70 | 16,43 | 6,29 | 4,03 | 1,73 | 0,39 | 3,21 | 0,85 | 10,8 | I, Qz, K, Mo (felds, Ox Fe, Cc) |
| to-(Tomar) | F. Tomar (Neogénico) | 64,69 | 15,83 | 5,60 | 0,17 | 1,16 | 0,45 | 3,20 | 0,65 | 7,80 | I, Qz, K (Mo, felds) |
| s-To-(setor Norte) | F. Tomar (Neogénico) | 62,22 | 18,19 | 6,32 | 0,46 | 1,42 | 0,41 | 4,13 | 0,95 | 5,30 | - |
| s-Sa-(setor Sul) | F. Tomar (Neogénico) | 61,47 | 19,47 | 5,90 | 0,27 | 1,43 | 0,24 | 2,85 | 0,97 | 8,09 | - |
| sa-(Santarém) | F. Alcoentre (Neogénico) | 62,63 | 18,05 | 6,33 | 0,23 | 0,55 | 0,19 | 2,07 | 0,93 | 9,04 | K, Qz, l (felds, Mo) |
| tv-(Bombarral-T. Vedras) | F. Lourinhã (Ttoniano) | 63,29 | 17,15 | 6,08 | 0,50 | 1,17 | 0,32 | 3,61 | 0,51 | 7,00 | I, Qz, K (felds) |
| TVB-(O. Cabeça) | F. Lourinhã (Ttoniano), F. Serreira (Tton.-Cret. Inf.) | 59,92 | 19,08 | 7,38 | 0,13 | 0,96 | 0,15 | 3,35 | 1,2 | 7,56 | K, Qz, l (felds, Ox Fe) |
| li-(Lisboa) | Miocénico | 64,71 | 15,75 | 5,36 | 0,70 | 1,34 | 0,83 | 3,61 | 0,50 | 6,90 | I, Qz, K, felds |
| me-(Mesquita, Sesimbra) | F. Santa Marta (Pliocénico) | 59,51 | 20,11 | 4,29 | 0,21 | 1,12 | 0,62 | 3,57 | 0,35 | 9,80 | I, K, Qz (felds, go, Mo) |
| Ni-(Nisa) | F. Cabeço do Infante (Paleogénico) | 62,94 | 18,07 | 5,70 | 0,07 | 0,99 | 0,27 | 2,32 | 0,94 | 8,49 | Qz, K, l (Mo, felds, Ox Fe) |
| A-Pl-(Aljezur) | Pliocénico | 54,39 | 16,89 | 7,27 | 4,96 | 1,14 | 0,64 | 3,07 | 0,45 | 10,9 | I, Qz |
| A-Cb-(Bensafrim) | G. Flysch do Baixo Alentejo (Carbónico) | 59,87 | 20,14 | 7,59 | 0,1 | 0,68 | 0,77 | 3,46 | 0,52 | 6,43 | Qz, l |
| A-He-(Budens, Odiáxere, S.B. Alportel) | C. margo-carbonatado Silves (Reciano-Hetangiano) | 52,31 | 14,89 | 6,28 | 4,70 | 4,24 | 0,50 | 4,22 | 0,47 | 12,5 | I, K, Cc-Do |
| A-Ci-(Estói) | Caloviano inferior | 31,24 | 12,61 | 5,49 | 22,1 | 1,78 | 0,48 | 2,42 | 0,42 | 23,8 | Cc, l |
| pa-(Pademe, Albufeira) | F. Fonte da Matosa (?) (Cret. Inf. - Médio?) | 67,65 | 15,65 | 4,98 | 0,28 | 0,91 | 2,58 | 2,58 | 0,47 | 6,62 | I, Qz, K (go, felds) |
| A-Cr-(Algoz-Tunes) | F. de Fonte da Matosa (Cretácico inferior) | 66,65 | 14,06 | 5,30 | 1,44 | 1,25 | 0,41 | 2,45 | 0,49 | 7,34 | I, Qz |
| lo-(Loulé) | Quaternário | 58,42 | 15,83 | 6,76 | 0,13 | 0,68 | 0,65 | 2,71 | 0,56 | 7,42 | I, Qz, K (felds) |
| A-Q-(Loulé) | Quaternário | 61,39 | 17,00 | 8,01 | 0,28 | 0,92 | 0,64 | 2,82 | 0,55 | 7,16 | I, Qz |

(-) não foram aplicados os respetivos ensaios ou análises.

P.R.: perda ao rubro; Qz: quartzo; l: mica (lile); K: caulinite; Mo: esmectite (montmorillonite); V: vermiculite; Ci: clorite; Pk: paligorsquite; Cc: calcite; Do: dolomite; go: goetite; he: hematite; it: interstratificados; felds: feldspato potássico e/ou feldspato calco-sódico; AR: anatase e/ou rútilo; R: rútilo; () minerais acessórios entre parêntesis.

(-) the analysis was not carried out.

PR: loss on ignition; Qz: quartz; l: mica (illite); K: kaolinite; Mo: smectite (montmorillonite); V: vermiculite; Cl: chlorite; Pk: paligorskite; Cc: calcite; From: dolomite; go: goethite, he: hematite, it: interstratified; felds: K-feldspar and/or plagioclase; AR: anatase and/or rutile, R: rutile; () accessory minerals in brackets.

Tabela 3. Medidas da tendência central e dispersão principais relativas índice de plasticidade (IP), à resistência mecânica à flexão em seco (RMF_{seco}) e após cozedura cerâmicas (RMF₉₅₀, RMF₁₀₅₀) e retração linear em seco (R_{verde/seco}) e total (Rt₉₅₀, Rt₁₀₅₀) das argilas.

Table 3. Measures of central tendency and dispersion concerning the plasticity index (IP), the dry (RMF_{seco}) and fired bending strength (RMF₉₅₀, RMF₁₀₅₀) and dry (R_{verde/seco}) and total linear shrinkage (Rt₉₅₀, Rt₁₀₅₀) of clays (firing temperatures 950 and 1050°C).

| | IP | RMF _{seco} | RMF ₉₅₀ | RMF ₁₀₅₀ | R _{verde/seco} | Rt ₉₅₀ | Rt ₁₀₅₀ |
|---------------------------------|-------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|-------------------|--------------------|
| Jurássico Superior | | | | | | | |
| Média | 18,76 | 31 | 104 | 149 | 8 | 9 | 10 |
| Desvio-padrão | 0,64 | 1 | 33 | 83 | 0 | 1 | 2 |
| Mediana | 18,76 | 31 | 104 | 149 | 8 | 9 | 10 |
| Cretácico Inferior | | | | | | | |
| Média | 17,10 | 30 | 62 | 168 | 6 | 6* | 7 |
| Desvio-padrão | 5,52 | 13 | 37 | 40 | 2 | - | - |
| Mediana | 16,49 | 36 | 50 | 168 | 6 | 6 | 7 |
| Cretácico Superior | | | | | | | |
| Média | 19,51 | 68 | 282* | 212* | 9 | 9 | 11 |
| Desvio-padrão | 5,94 | 31 | - | - | 1 | 1 | 1 |
| Mediana | 19,90 | 50 | - | - | 9 | 9 | 11 |
| Paleogénico | | | | | | | |
| Média | 16,17 | 23 | 80 | - | 7 | 9 | - |
| Desvio-padrão | 4,81 | 9 | 42 | - | 2 | 2 | - |
| Mediana | 16,70 | 24 | 83 | - | 7 | 9 | - |
| Miocénico | | | | | | | |
| Média | 21,47 | 49 | 97 | 175 | 7 | 8 | 9 |
| Desvio-padrão | 5,34 | 32 | 41 | 75 | 1 | 2 | 1 |
| Mediana | 22,54 | 49 | 90 | 157 | 7 | 7 | 9 |
| Pliocénico e Quaternário | | | | | | | |
| Média | 19,46 | 30 | 83 | 143 | 6 | 7 | 8 |
| Desvio-padrão | 5,36 | 19 | 62 | 120 | 1 | 1 | 2 |
| Mediana | 20,77 | 27 | 47 | 106 | 7 | 7 | 7 |
| Total | | | | | | | |
| Média | 18,98 | 39 | 96 | 165 | 7 | 8 | 9 |
| Desvio-padrão | 5,27 | 25 | 57 | 87 | 1 | 2 | 2 |
| Mediana | 18,51 | 35 | 91 | 163 | 7 | 8 | 9 |

* valor único disponível

5.1. Caracterização granulométrica

Relativamente à textura das argilas comuns, a distribuição das classes dimensionais do grão mostra que, a maioria são siltosas, por vezes com fração areia significativa (Figura 4). A distribuição de areia-silte-argila permite diferenciar os campos silto-arenoso, silto-argiloso e argilo-siltoso. As argilas silto-arenosas englobam as provenientes de terraços, destacando-se nestas, por carácter mais arenoso e deficiente em argila, várias amostras da região Norte (alv, sp, rc, ca). A argila proveniente de xistos do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo (Algarve) sai fora do campo, pois é essencialmente arenosa (Figura 4). O campo silto-argiloso destaca-se do anterior e engloba as argilas da Bacia do Algarve, os ritmos mais argilosos dos Conglomerados da Caranguejeira, a Formação de Campelo (Arganil e Miranda do Corvo), as argilas da Formação de Taveiro e Formação da Lourinhã (Torres Vedras). No campo argilo-siltoso, mais

disperso, caem as amostras médias pertencentes às unidades Argilas de Aveiro e Argilas de Tomar.

Estas características granulométricas diferem daquelas observadas noutras regiões da Europa, designadamente em Itália, onde as argilas comuns exploradas para cerâmica de construção, segundo Dondi *et al.* (1998), caem maioritariamente no domínio da argila siltosa ou silte argiloso.

5.2. Caracterização mineralógica

Na composição mineralógica das argilas comuns envolvidas neste estudo (Tabela 2), os minerais principais observados são ilite, quartzo e caulinite, os mais abundantes e, esmectite ou interestratificados com esmectite, variando a ordem de importância destes minerais. A clorite está também representada em algumas argilas comuns, sendo outros minerais argilosos, como a vermiculite e minerais fibrosos (paligorskite e sepiolite), pouco frequentes. Entre minerais não argilosos, além do quartzo, acessoriamente ocorrem feldspatos com predominância para os feldspatos potássicos, óxidos e hidróxidos de ferro e óxidos de titânio, estes em geral, vestigiais. Os carbonatos constituem uma fase menos frequente nas argilas comuns exploradas em Portugal, relativamente a outros dos principais produtores desta matéria-prima, como Espanha ou Itália (p. ex., Fabbri e Fiori 1985, Dondi 1999).

5.3. Caracterização química

A composição química da generalidade das argilas consideradas, com teores elevados de sílica e preferencialmente baixos de alumina (em geral inferior a 20%) reflete, na maior parte, uma composição quartzosa. Nos teores de óxidos de outros elementos maiores das amostras evidencia-se reduzida percentagem de cálcio e magnésio na maioria das argilas, assim como de sódio (Tabela 2), que está de acordo com a mineralogia referida.

A projeção dos dados da análise química num diagrama triangular de vértices SiO_2 , Al_2O_3 e soma de outros óxidos mais relevantes (Fabbri e Fiori, 1985) evidencia os campos de composição típica para matérias-primas com determinados campos de aplicação (Figura 5). O campo composicional original (a cheio) foi delineado com base em análises químicas de argilas ílítico-cloríticas italianas. A título comparativo inseriu-se o campo dos caulinos portugueses (tracejado fino).

As amostras mais siliciosas (cl1, cl2, po, ba, cl3) correspondem maioritariamente a fácies quartzosas e caulínicas, atribuídas às unidades Argilas de Barracão (Plio-Quaternário) e Conglomerados da Caranguejeira (Cretácico Inferior). As amostras ba, alv, po e ag com os menores teores de Fe posicionam-se próximo do campo da Cerâmica Branca, cozendo em princípio, com cores mais claras. A maioria das amostras é próxima nos teores de óxidos definindo um campo de argilas ílítico-caulínicas e quartzosas (tracejado). Este sobrepõe-se parcialmente ao campo das argilas italianas para cerâmica vermelha (a cheio), embora haja algum défice de elementos alcalino-terrosos e alumina e, excesso de sílica.

5.4. Caracterização tecnológica

Na Tabela 3 estão representadas algumas propriedades relevantes para a caracterização tecnológica das argilas para cerâmica, que se agruparam nos sistemas ou séries estratigráficas

em que se inserem.

Relativamente às propriedades relacionadas com os limites de consistência, as argilas comuns consideradas apresentam, em média, plasticidade elevada ($IP > 15$) e aptidão à extrusão e trabalhabilidade, satisfatória a boa.

As propriedades mecânicas refletem, como as propriedades anteriores, a composição dimensional do grão, química e mineralógica.

A resistência mecânica à flexão (RMF) apresenta valores em seco bastante satisfatórios em argilas com reduzido teor de minerais argilosos, facto que é atribuído sobretudo, à presença de esmectite, mesmo quando esta é mineral acessório.

Após cozedura, os valores da RMF manifestam uma variação acentuada. Verifica-se por vezes, que o aumento da RMF não é muito significativo, devido à textura grosseira das argilas, à predominância do quartzo e ao teor reduzido de minerais argilosos.

O valor da retração verde-seco é moderado e, após as cozeduras mostra um incremento muito baixo, na maioria das argilas exploradas, mais uma vez, especialmente em relação com a composição pobre em minerais argilosos.

Na cor das argilas em cru, predominam as tonalidades avermelhadas, amarelo a acastanhado e cinzentas e, após cozedura, a cor é vermelha.

6. Discussão - Diversidade composicional e aptidão cerâmica

Quando comparadas as características das argilas em termos estratigráficos, em geral, não se verificam diferenças muito distintas (Tabelas 2 e 3). A complexidade e variabilidade composicional (granulometria, química e mineralogia) ao nível das séries estratigráficas implica que nestas ocorram valores extremos frequentes (elevado desvio-padrão), devendo ser considerados com reserva, os valores médios obtidos que em geral, não se distanciam significativamente. Mesmo ao nível intraformacional, da variação vertical e lateral de fácies, resulta a necessidade de lotação das matérias-primas na exploração.

É contudo possível, em termos de ambientes sedimentares, evidenciar-se alguma diferenciação nos depósitos e conseqüentemente também a nível geográfico. Entre as argilas consideradas, destacam-se os seguintes depósitos:

Nos depósitos de terraços (Quaternário), sobretudo na região Norte é notória a preponderância de fração silto-arenosa, da caulinite nos minerais argilosos e os baixos teores de carbonatos, o que se pode atribuir a uma contribuição preponderante da alteração dos maciços graníticos.

As argilas do Neogénico, por vezes indiferenciadas com o Quaternário, depositaram-se predominantemente em ambientes regressivos e fluviais e evidenciam composição ílítico (predominante)-caulinítica, por vezes quartzosa, caindo nos domínios silto-argiloso e silto-arenoso. Caracterizam-se também pela presença de esmectite, responsável pelos valores acentuados de RMF e retração (seco e após cozedura).

Na bacia de Aveiro, as Argilas de Aveiro (*s.l.*) (Cretácico Superior) depositadas essencialmente em ambientes margino-litorais (Rocha 1993) diferenciam-se pelo baixo teor de areia, composição ílítica, teores de CaO e MgO acima da média, refletindo a presença de carbonatos e frequentemente de esmectite, que contribui para a mais acentuada resistência mecânica à flexão e retração (em seco e após tratamento térmico) verificada na média das amostras.

No Sinclinal de A-dos-Francos, as argilas do Cretácico Inferior depositaram-se em ambiente continental e têm composição quartzo-caulinítica e ilítica, por vezes com plasticidade deficiente, que reflete, em média, baixa RMF e retração (Tabela 3).

Na Bacia do Algarve as argilas ocorrentes depositaram-se sobretudo em ambiente margino-litoral ou provêm da remobilização de sedimentos marinhos (Manuppella et al. 1985). Têm em comum a ilite como principal componente mineralógico, teor geralmente baixo de caulinite e rara esmectite; a presença de carbonatos é frequente e é manifesta por teores mais elevados de CaO e perda ao rubro (Tabela 2). A plasticidade é por vezes deficiente, mas as propriedades mecânicas são satisfatórias.

As argilas resultantes de alteração dos xistos são geralmente arenosas, o que normalmente se reflete em baixa plasticidade e propriedades mecânicas deficientes.

Em síntese, as argilas comuns exploradas em Portugal Continental, diferindo regional ou localmente, apresentam no global as seguintes características:

- são predominantemente siltosas, por vezes com excesso de areia e, com mais frequência, são deficientes na fração argila;
- os componentes minerais principais são ilite, quartzo e caulinite, podendo ocorrer esmectite também como mineral essencial e, mais raramente, outros minerais argilosos ou feldspatos; na maioria das argilas comuns exploradas no país, o teor de carbonatos é muito reduzido (<0.2%) ou vestigial;
- após cozedura, os valores da RMF são variáveis, por vezes baixos e os de retração verde-seco moderados, com um incremento muito baixo após as cozeduras, o que se deve à textura grosseira das argilas, à predominância do quartzo e à composição pobre em minerais argilosos.

Na tabela 4 apresentam-se alguns valores de referência de parâmetros tecnológicos para pastas destinadas ao fabrico de cerâmicos de construção. Como se constata, as propriedades cerâmicas manifestadas pelas argilas comuns estudadas permitem o seu encaminhamento para a cerâmica de construção, geralmente recorrendo a processos de lotação simples.

Tabela 4. Valores de referência de parâmetros tecnológicos das pastas cerâmicas, para o fabrico de tijolo, abobadilha e telha (Martins 2007).

Table 4. Reference values of technological parameters of ceramic pastes regarding brick, vaulted brick and tile manufacturing (Martins 2007).

| Parâmetros | Tijolo | Abobadilha | Telha |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| RMF _{seco} | 45-50kg/cm ² | 50-60kg/cm ² | 70-90kg/cm ² |
| R _{verde/seco} (valor máximo) | 5% | 5% | 6% |
| Ciclo de Secagem | 24-48 h | 24-36 h | 48 h |
| Temp. Cozedura | 900°C ± 50°C | | 1000°C ± 50°C |
| RMF _{coz} | ≥100kg/cm ² | ≥130kg/cm ² | ≥160kg/cm ² |
| R _t | | 5 – 6% | |

7. Conclusões

O conhecimento da relação entre unidades geológicas e o seu potencial em argilas comuns é importante não só para o conhecimento destes recursos e suas áreas de ocorrência, mas também para o ordenamento da indústria extrativa, já que o desconhecimento destes aspetos, aliado às condicionantes aplicáveis à atividade extrativa, perspectiva a delapidação dos recursos existentes, podendo gerar problemas ao abastecimento de matéria-prima para a indústria cerâmica. Nesse sentido, é fundamental o ordenamento da indústria extrativa, salvaguardando estes recursos geológicos, que vão sendo, sucessivamente, inviabilizados pelos condicionamentos impostos por outros usos, nomeadamente, o urbano.

Os núcleos de extração existentes desde cerca do início do século XX, em geral associados a uma tradição cerâmica regional mais antiga, não diferem significativamente dos atuais, embora, por vezes com forte variação de importância. É evidente uma “migração” da atividade extrativa, para as áreas potenciais do litoral, com conseqüente diminuição da atividade localizada no interior do país. Contudo, a informação a este nível é escassa e dispersa, pelo que é importante além de uma centralização desta informação, um levantamento de antigos barreiros ou zonas de exploração, junto das câmaras municipais, sobretudo nas áreas mais relevantes em termos de tradição cerâmica.

A existência de verdadeiros núcleos de exploração de argila, em particular para cerâmica de construção, só se verifica após o início da industrialização, já que antes os requisitos ao nível de reservas e composição da matéria-prima eram menos exigentes. A atual obrigatoriedade de constituir lotes de matéria-prima com características que permitam obter cerâmicos de qualidade constante, que cumpram certificações, não se aplicava e portanto, as áreas que satisfaziam os requisitos para a extração de argila distribuíam-se por grande parte do país. A modernização dos sistemas de fabrico e o intenso desenvolvimento das redes viárias a partir da década de 90 contribuíram para a concentração da atividade extrativa e transformadora em núcleos de produção cerâmica, geralmente coincidentes com áreas onde há perspectiva de recursos elevados.

Pela sua importância em termos de volume de recursos em argilas comuns explorados, destacam-se os núcleos de Avelãs de Cima – Aguada, Juncal-Calvaria (Leiria) e Ramalhal – Outeiro da Cabeça. Nas bacias interiores, o núcleo mais importante é o de Tábua-Candosa-Côja.

A identificação das unidades geológicas potenciais, quando possível, de acordo com as respetivas definições formais, facilita a interpretação da bibliografia (nomeadamente mapas geológicos), do ponto de vista destes recursos e permite um conhecimento mais abrangente das áreas favoráveis à ocorrência de argilas comuns.

A definição de indicadores composicionais característicos de unidades geológicas, pode contribuir para o conhecimento da proveniência das matérias-primas, embora com limitações, pois a variação desses indicadores é em geral elevada, facto intrínseco à própria definição de argila comum.

As argilas para olaria, ao contrário das argilas para cerâmica de construção, abastecem uma indústria geralmente artesanal, que requer pequenas quantidades de matéria-prima, sendo compatível com recursos relativamente baixos. Daí decorre uma multiplicidade de locais com potencial em argilas para olaria, que torna impraticável a demarcação de formações potenciais, que incluem as mesmas referidas para as argilas para cerâmica de construção.

Assim, até ao início da produção industrializada, a exploração de argilas em Portugal continental existia na dependência da necessidade local de matéria-prima, que ocorre dispersa praticamente por todo o país. Na ausência dos recursos abundantes na região litoral, podia sempre recorrer-se aos depósitos de cobertura, terraços e aluviões, dependendo a seleção dos locais para a extração, de contingências geomorfológicas, que evidenciassem a matéria-prima. Sempre que possível a argila utilizada em cerâmicos de construção era obtida na proximidade do local onde aqueles cerâmicos eram requeridos e não transportada, quer em bruto ou como produto manufaturado (tijolo ou telha), para o local de construção.

Referências

- Alves M.I.C. 1999. Definição formal da Formação de Alvarães. (Placenciano da região do Minho – NW de Portugal). *Comunicações Inst. Geol. e Mineiro* 86: 197-212.
- Alves M.I.C., Pereira D.I. 2000. A sedimentação e a gliptogénese no registo cenozóico continental do Minho (NW Portugal). *Ciências da Terra* 14: 99-110.
- Antunes M.T. 1983. Carta geológica de Portugal na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 39-C, Alcácer do Sal. *Serv. Geol. Portugal, Lisboa*.
- Antunes M.T., Mein P. 1979. Le gisement de Freiria de Rio Maior, Portugal, et sa faune de mammifères; nouvelle espèce de *Rotundomys*, conséquences stratigraphiques. *Geobios* 12: 913-919.
- Antunes M.T., Balbino A.C. 2004. The *Carcharhiniformes* (*Chondrichthyes Neoselachii*) from the Alvalade Basin (Portugal). *Revista Española de Paleontología* 19: 73-92.
- Antunes M.T., Balbino A.C. 2006. Latest Miocene *Myliobatids* (*Batoidei, Selachii*) from the Alvalade Basin, Portugal. *Cainozoic Research* 4: 41-49.
- Antunes M.T., Mein P. 1995. Nouvelles données sur les petits mammifères du Miocène terminal du Bassin de Alvalade, Portugal. *Comunicações Inst. Geol. e Mineiro* 81: 85-96.
- Antunes M.T., Balbino A.C., Cappetta H. 1999a. Sélaciens du Miocène terminal du Bassin d'Alvalade (Portugal). *Essai de synthèse. Ciências da Terra* 13: 115-129.
- Azerêdo A.C., Duarte L.V., Henriques M.H., Manuppella G. 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cad. Geol. Portugal, Inst. Geol. e Mineiro, Lisboa*.
- Azevêdo M.T. 1982a. As formações quaternárias continentais da Península de Setúbal e sua passagem às formações litorais. *Cad. Lab. Xeol. Laxe* 3: 287-303.
- Azevêdo M.T. 1982b. O sinclinal de Albufeira, evolução pós-miocénica e reconstituição paleogeográfica. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- Azevêdo M.T. 1986. Reconstituição paleogeográfica do Tejo no Plio-Quaternário. *Actas do I Congresso do Tejo. Assoc. Amigos do Tejo, Lisboa*.
- Azevêdo M.T. 1997. Depositional Architecture of the sedimentary infilling of the Pre-Tejo river in the upper Pliocene. ECSA Meeting 1997 Estuarine and Coastal Sciences Assoc. Inst. Oceanografia, Lisboa.
- Balbino A.C. 1995. Seláceos (Pisces) do Miocénico terminal da Bacia de Alvalade (Portugal). Sistemática, ecologia, paleoambientes, comparação com faunas actuais. Tese de Doutoramento, Universidade de Évora.
- Barbosa B. 1981. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000, folha 16-C, Vagos. *Serv. Geol. Portugal, Lisboa*.
- Barbosa B. 1983. Argilas especiais de Barracão-Pombal. Prospecção, sondagens e cálculo de reservas. *Estudos, Notas e Trabalhos* 25: 3-4.
- Barbosa B.P. 1995. Alostratigrafia e litostratigrafia das unidades continentais da Bacia terciária do Baixo Tejo. Relações com o eustatismo e a tectónica. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- Barbosa B., Reis R.P. 1989. Litostratigrafia e modelo deposicional dos sedimentos aluviais do Neogénico superior da Bacia do Tejo (Tomar-Lavre), Portugal. *Comun. Serv. Geol. Portugal* 75: 89-97.

- Barbosa B., Reis R.P. 1996. Geometrias de enchimento, sistemas deposicionais e organização estratigráfica do pliocénico continental da Bacia Terciária do Baixo Tejo (Portugal). *Comun. Serv. Geol. Portugal* 82: 51-86.
- Barbosa B., Soares A.F., Rocha R.B., Manuppella G., Henriques M.H. 1988. Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 19-A, Cantanhede. *Serv. Geol. Portugal, Lisboa*.
- Barbosa B.P., Soares A.F., Rocha R.B., Manuppella G., Henriques M.H. 2008. Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 19-A, Cantanhede. INETI, Lisboa.
- Moura D., Boski T. 1994. Ludo Formation-a new lithostratigraphic unit in quaternary of central Algarve. *GAIA* 9: 41-47.
- Campos C.M.P. 2010. Determinantes de IDE: uma aplicação à indústria cerâmica portuguesa. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro.
- Carvalho C., Grade J., Moura A.C. 1999a. Classificação tipológica de argilas. Uma contribuição para o conhecimento do jazigo de Monsarros (Anadia). *Estudos, Notas e Trabalhos* 41: 49-58.
- Carvalho C., Oliveira A.F., Grade J. 1999b. Argilas da região da Cruz da Légua. Caracterização químico-mineralógica e tecnológica e ensaio de classificação tipológica. *Estudos, Notas e Trabalhos* 41: 59-82.
- Ceram 1999. Sistema de Informação de Matérias-Primas Minerais com Utilização na Indústria Cerâmica (CERAM). LNEG. <http://geoportal.lneg.pt/geoportal/egeo/bds/ceram/?&lg=pt>
- Choffat P. 1882. Note sur les vallées tiphoniques et les éruptions d'ophite et de teschenites en Portugal. *Bull. Soc. Géol. France* 10 (3e sér.): 267-295.
- Choffat P. 1887. Recherches sur les terrains secondaires au Sud du Sado. *Com. Trab. Geol. Portugal* 1 (2): 222-312.
- Choffat P. 1900. Recueil de monographies stratigraphiques sur le Système Crétacique du Portugal - Deuxième étude - Le Crétacé supérieur au Nord du Tage. *Dir. Serv. Géol. Portugal, Lisboa*.
- Choffat P. 1901. Notice préliminaire sur la limite entre le Jurassique et le Crétacique en Portugal. *Bull. Soc. Belge Géol. Paléont. Hydrol.* 15: 111-140.
- Coroado J.P.F. 2000. Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar". Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Costa P.F., Henriques P. 2002. Carta de Ordenamento Sectorial da Região do Algarve na escala 1:200.000 – Nota Explicativa. Relatório interno. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa.
- Cunha P.P. 1992. Estratigrafia e sedimentologia dos depósitos do Cretácico Superior e Terciário de Portugal Central, a leste de Coimbra. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Cunha P.P. 1996. Unidades litoestratigráficas do Terciário da Beira Baixa (Portugal). *Comun. Inst. Geol. e Mineiro* 82: 87-130.
- Cunha P.P. 1999. Unidades litoestratigráficas do Terciário na região de Miranda do Corvo-Viseu (Bacia do Mondego - Portugal). *Comun. Inst. Geol. e Mineiro* 86: 143-196.
- Cunha P.P., Pais J., Legoinha P. 2009. Evolução geológica de Portugal continental durante o Cenozóico – sedimentação aluvial e marinha numa margem continental passiva (Ibéria ocidental). 6º Simposio sobre el Margen Ibérico Atlántico MIA09, Oviedo.
- Daveau S., Birot P., Ribeiro O. 1985/1986. Les bassins de Lousã et Arganil. Recherches géomorphologiques et sédimentologiques sur le massif ancien et sa couverture à l'Est de Coimbra. *Mem. Centro de Est. Geográficos* 8(1/2), Lisboa.
- DGEG 2013. Estatística dos Recursos Geológicos, Pedreiras - Estabelecimentos em Actividade, Número de Estabelecimentos com Boletins Estatísticos, DGEG, Lisboa.
- Dias R.P., Pais J. 2009. Homogeneização da cartografia geológica do Cenozóico da Área Metropolitana de Lisboa. *Comunicações Geológicas* 96: 39-50.
- Dinis J. 1999. Estratigrafia e sedimentologia da Formação de Figueira da Foz. Aptiano a Cenomaniano do sector norte da Bacia Lusitânica. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.

- Dinis P.A. 2004. Evolução Pliocénica e Quaternária do Vale do Cértima. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Dondi M. 1999. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). *Geology, composition and technological properties*. *Applied Clay Science* 15: 337-366.
- Dondi M., Fabbri B., Guarini G. 1998. Grain size distribution of Italian raw materials for structural clay products: a reappraisal of the Winkler diagram. *Clay Minerals* 33: 435-442.
- Fabbri B., Fiori C. 1985. Clays and complementary raw materials for stoneware tiles. In: Pozzoli, A. (Ed.), *Proc. Clays Clay Minerals, First Italian-Spanish Congress 1984*, Inst. Miner. Petrogr. Univ. Bologna. *Mineralogica et Petrographica Acta* 29-A: 535-545.
- Feio M. 1951. A evolução do relevo do Baixo Alentejo e Algarve. *Com. Serv. Geol. Portugal* 32: 303-477.
- Feio P.A. 1998. Território e Competitividade - Uma Perspectiva Geográfica do Processo de Internacionalização do Sector Cerâmico, Edições Colibri, Lisboa.
- França J.C., Zbyszewski G. 1963. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, Notícia explicativa da folha 26-B, Alcobaça. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.
- Gomes C.S.F. 1965. On the hyperaluminous clays of Andorinha (Cantanhede, Portugal). *Memórias e Notícias* 60: 55-57.
- Gomes C.S.F. 1966. Electro-optical data of anthigenic anatase, hematite and goethite from a portuguese clay. *Memórias e Notícias* 61: 81-84.
- Gomes C.S.F. 1968. On the Sr and Al basic phosphate-sulphate close to Svanbergite, occurring in a portuguese clay. *Memórias e Notícias* 66: 29-39.
- Gomes C.S.F. 1970. Clino-chrosotile in a portuguese karst-type bauxite clay. *Memórias e Notícias* 76: 23-25.
- Gomes C.S.F. 2002. Argilas. Aplicações na Indústria. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Gonçalves F., Antunes M.T. 1992. Carta geológica de Portugal na escala 1:50 000, Notícia explicativa da folha 39-B, Torrão. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.
- Gonçalves L., Alves M.I.C., Pereira D.I. 2003. Depósitos Cenozóicos do Planalto Mirandês (Trás-os-Montes). Potencialidades dos recursos minerais não metálicos. *Ciências da Terra* Nº Esp. V: F34-F37.
- Grade J., Moura A.C. 1980. Geologia, características e potencialidades do jazigo sedimentar de Aguada de Cima. Congresso 80 da Ordem dos Engenheiros. Tema 5, Comun. 12, 23-29 Março, Coimbra.
- Grade J.M., Moura A.C. 1980-1981. Le bassin sédimentaire d'Aguada de Cima (Centre du Portugal), *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal* 22: 197-207.
- Grade J.M., Moura A.C. 1985. Catálogo de Argilas Portuguesas utilizadas na Indústria Cerâmica. Direcção Geral de Geologia e Minas do Ministério da Indústria e Energia, Lisboa.
- Grade J., Moura A.C. 1987. Argilas da região de Bragança. Alguns aspectos químico-mineralógicos e tecnológicos. *Estudos, Notas e Trabalhos* 29: 53-57.
- Hill G. 1988. The Sedimentology and Lithostratigraphy of the Upper Jurassic Lourinhã Formation, Lusitanian Basin, Portugal. Tese de Doutoramento, Open University.
- INE 2010. Estatísticas da Produção Industrial – 2010. Instituto Nacional de Estatística, Lisboa.
- Kullberg J.C., Rocha R.B., Soares A.F., Rey J., Terrinha P., Azeredo A.C., Callapez P., Duarte L.V., Kullberg M.C., Martins L., Miranda R., Alves C., Mata J., Madeira J., Mateus O., Moreira M., Nogueira C.R. 2013. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.), *Geologia de Portugal, Vol. II – Geologia Meso-cenozóica de Portugal*. Escolar Editora, Lisboa: 195-347.
- Leinfelder R.R. 1986. Facies, Stratigraphy and Paleogeographic Analysis of Upper? Kimmeridgian to Upper Portlandian Sediments in the Environs of Arruda dos Vinhos, Estremadura, Portugal. *Münchner Geowiss. Abhandl.* 7, München.
- Leinfelder R.R., Wilson R.C.L. 1989. Seismic and sedimentologic features of Oxfordian-Kimmeridgian syn-rift sediments on the eastern margin of the Lusitanian Basin. *Geol. Rundschau* 78: 81-104.

- Lisboa J.V.V. 2009a. Matérias-primas da Plataforma do Mondego para Cerâmica. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Lisboa J.V.V. 2009b. Relatório de prospecção geológica de matérias-primas cerâmicas - Área de Sebal (Condeixa -A-Nova). Relatório confidencial. Dep. Prosp. Rochas e Minerais não Metálicos, INETI.
- Lisboa J.V.V., Carvalho J.M.F., Cunha P.P.C., Oliveira A. 2013. Typological classification of clayey raw materials regarding ceramics manufacture, in the Tábua region (central Portugal). *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 72: 225-232.
- Lisboa J.V.V. (Coord.) 2010. Recursos Geológicos e Hidrogeológicos do Município de Nisa (Acordo de Cooperação entre a Câmara Municipal de Nisa e o Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.). Relatório Técnico. LNEG.
- Lisboa J.V.V. (Coord.) 2012. Cartografia e caracterização de recursos minerais da região de Torres Vedras – Bombarral. Relatório Técnico. LNEG.
- Manuppella G. 1992. Carta geológica da região do Algarve na escala 1:100.000, Notícia explicativa da Carta Geológica da região do Algarve. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.
- Manuppella G., Zbyszewski G., Ferreira O.V. 1978. Carta geológica de Portugal na escala de 1:50000, Notícia explicativa da folha 23-A, Pombal. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.
- Manuppella G., Moreira J.C.B., Grade J.M.C., Moura A.C.C. 1985. Contribuição para o conhecimento das características das argilas do Algarve. *Estudos, Notas e Trabalhos* 27: 59-76.
- Manuppella G., Antunes A.T., Almeida C.A.C., Azerêdo A.C., Barbosa B., Cardoso J.L., Crispim J.A., Duarte L.V., Henriques M.H., Martins L.T., Ramalho M.M., Santos V., Terrinha P. 2000. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 27-A, Vila Nova de Ourém (2ª edição). Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa.
- Manuppella G., Barbosa B., Azerêdo A.C., Carvalho J., Crispim J., Machado S., Sampaio J. 2006. Carta Geológica de Portugal, escala 1:50.000. Notícia explicativa da Folha 27-C Torres Novas (2ª edição). INETI, Lisboa.
- Marques B., Oloriz F., Caetano P.S., Rocha R.B., Kullberg J.C. 1992. Upper Jurassic of the Alcobaça Region. *Stratigraphic Contributions. Comun. Serv. Geol. Portugal* 78: 63-69.
- Marques R.M.S. 2007. Geoquímica e mineralogia de argilas do Cretácico de Taveiro e Aveiro, Portugal. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro.
- Martins R.V. 2007. Investigação científica e tecnológica de matérias-primas minerais de Santiago do Cacém (Alentejo) e das suas potencialidades para a Indústria Cerâmica. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Matias R.L.S., Pacheco F.A.L. 2001. Da extracção de argilas vermelhas à exploração integrada dos Grés Belasianos, em Albergaria dos Doze, Pombal. *Actas do II Seminário Recursos Geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território*, 20-22 de Setembro, Vila Real.
- Moreira J.C.B. 1997. Matérias-primas não metálicas – Situação actual e perspectivas. *Boletim de Minas* 34: 379-432.
- Moreira J.C.B., Moura A.C. 1985. Plano Mineiro Nacional – Argilas comuns. Monografia. Direcção Geral de Geologia e Minas do Ministério da Indústria e Energia, Lisboa.
- Moreira J.D. 1983. Depósitos argilosos de Trás os Montes. Estudo das suas potencialidades como fontes de matéria-prima para a cerâmica de construção. Relatório interno. LNEG.
- Moreira J.D. 1991. Argilas especiais Barracão-Pombal. Áreas A e B. *Estudos, Notas e Trabalhos* 33: 49-70.
- Moura A.C., Grade J. 1983. Argilas especiais dos jazigos de Pombal e Barracão: química, mineralogia e tecnologia. *Estudos, Notas e Trabalhos* 25: 213-226.
- Mouterde R., Ramalho M., Rocha R.B., Ruget C., Tintant H. 1972. Le Jurassique du Portugal. *Esquisse stratigraphique et zonale. Bol. Soc. Geol. Portugal* 18: 73-104.
- Oliveira A. 2010. Estudo dos depósitos lutíticos da orla ocidental – Matérias-primas minerais. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

Argilas comuns em Portugal Continental: ocorrência e características

- Oliveira J. (Coord.) 1987-1988. Carta Geológica de Portugal na escala 1:200.000, folha 8. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Oliveira J.(Coord.) 1992. Carta Geológica de Portugal na escala 1:200.000. Notícia explicativa da folha 8. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Pais J., Moniz C., Cabral J., Cardoso J.L., Legoinha P., Machado S., Morais M.A., Lourenço C., Ribeiro M.L., Henriques P, Falé P. 2006. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 34-D, INETI, Lisboa.
- Pais J., Cunha P.P., Pereira D.I., Legoinha P., Dias R., Moura D., Silveira A.B., Kullberg J.C., Gonzalez-Delgado J.A. 2012. The Paleogene and Neogene of Western Iberia (Portugal): A Cenozoic Record in the European Atlantic Domain. SpringerBriefs in Earth Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Pais J., Cunha P.P., Legoinha P., Dias R.P., Pereira D.I., Ramos A. 2013. Cenozóico das Bacias do Douro (sector ocidental), Mondego, Baixo Tejo e Alvalade. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.), Geologia de Portugal:Vol. II – Geologia Meso-cenozóica de Portugal. Escolar Editora, Lisboa: 461-532.
- Pereira D.I. 1997. Sedimentologia e Estratigrafia do Cenozóico de Trás-os-Montes oriental (NE Portugal). Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.
- Pereira D.I. 1998. Enquadramento estratigráfico do Cenozóico de Trás-os-Montes oriental. Comun. Inst. Geol. e Mineiro 84: A126-A129.
- Pereira D.I. 1999. Terciário de Trás-os-Montes oriental: evolução geomorfológica e sedimentar. Comun. Inst. Geol. e Mineiro 86: 213-226.
- Pereira D.I., Alves M.I.C, Araújo M.A., Cunha P.P. 2000. Estratigrafia e interpretação paleogeográfica do Cenozóico continental do norte de Portugal. Ciências da Terra 14: 73-84.
- Pereira V.B. 1982. Substâncias minerais não metálicas na Bacia Terciária do Sado: contribuição para o seu conhecimento. Relatório interno. Direção Geral de Geologia e Minas, Serviço de Fomento Mineiro.
- Pereira V.P. 1998. Prospecção de argilas comuns da região da cruz da Légua, flanco sul do sinclinal de Alpedriz-Porto Carro. Comun. Serv. Geol. de Portugal 84: F.54-F.57.
- Pimentel N.L. 1998a. A Formação de Vale do Guizo (Paleogénico) a Sul de Alcácer do Sal. Comun. Inst. Geol. Mineiro 84: A149-A152.
- Pimentel N.L. 1998b. A Formação de Esbarrondadoiro (Miocénico superior, Bacia do Sado), sedimentologia e paleogeografia. Comun. Inst. Geol. e Mineiro 84: A152–A156.
- Pimentel N.L., Amaro H. 2000. Contribuição para a análise tectono-sedimentar do Fosso de Aljezur (SW de Portugal). Ciências da Terra 14: 233–242.
- Reis R.P. 1981. La sédimentation continentale du Crétacé terminal au Miocène sur la Bordadure Occidental du Portugal entre Coimbra et Leiria. Tese de Doutoramento, Univ. Nancy.
- Reis R.P. 1983. A sedimentologia de depósitos continentais. Dois exemplos do Cretácico Superior—Miocénico de Portugal. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Rey J. 1992. Les unités lithostratigraphiques du Crétacé inférieur de la région de Lisbonne. Comun. Serv. Geol. Portugal 78: 103-124.
- Rey J. 1999. Lower Cretaceous Depositional Sequences in the Cascais Area. European Palaeont. Assoc. Workshop, Field trip A, Lisboa.
- Rey J. 2006. Stratigraphie sequentielle et séquences de dépôt dans le Crétacé inférieur du Bassin Lusitanien. Ciências Terra vol. esp. VI. UNL, Lisboa.
- Ribeiro A., Antunes M.T., Ferreira M.P., Rocha R.B., Soares A.F., Zbyszewski G., Almeida F.M., Carvalho D., Monteiro J.H. 1979. Introduction à la Géologie Générale du Portugal. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Rocha F. 1993. Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Rocha R.B. 1976. Estudo estratigráfico e paleontológico do Jurássico do Algarve ocidental. Ciências Terra 2. UNL, Lisboa.

- Rocha R.B., Mouterde R., Soares A.F., Elmi S. 1987. Excursion A Biostratigraphie et évolution séquentielle du Bassin au Nord du Tage au cours du Lias et du Dogger. 2nd Int. Symp. Jur. Strat., Lisboa.
- Rocha R.B. (coord.), Marques B.L., Kullberg J.C., Caetano P.C., Lopes C., Soares A.F., Duarte L.V., Marques J.F., Gomes C.R. 1996. The 1st and 2nd rifting phases of the Lusitanian Basin: stratigraphy, sequence analysis and sedimentary evolution. Final Report C.E.C. Proj. MILUPOBAS, Lisboa.
- Romariz C. 1960. Estudo geológico e petrográfico da área tifónica de Soure. *Comun. Serv. Geol. Portugal* 44: 1-219.
- Soares A.F., Barbosa B.P., Reis R.P. 1982. Esboço de enquadramento cronostatigráfico das unidades líticas pós-Jurássicas da Orla Meso-Cenozóica Ocidental entre os paralelos de Pombal e Aveiro. *Memórias e Notícias* 93: 77-91.
- Soares A.F., Reis R.P., Daveau S. 1983. Tentativa de correlação das unidades litostratigráficas da região do Baixo Mondego com as das Bacias de Lousã e Arganil. *Memórias e Notícias* 96: 3- 19.
- Soares A.F., Marques J.F., Rocha R.B. 1985. Contribuição para o conhecimento geológico de Coimbra. *Memórias e Notícias* 100: 41-71.
- Soares A.F., Rocha R.B., Elmi S., Henriques M.H., Mouterde R., Almeras Y., Ruget C., Marques J., Duarte L.V., Carapito M.C., Kullberg J. 1993. Le sous-bassin nord-lusitanien (Portugal) du Trias au Jurassique moyen: histoire d'un "rift avorté". *C. R. Acad. Sci. Paris* 317 (2^a série): 1659-1666.
- Soares A.F., Marques J.F., Sequeira A.J. 2007. Carta Geológica de Portugal, escala 1:50.000. Notícia explicativa da Folha 19-D Coimbra-Lousã. INETI, Lisboa.
- Sobreiro M.J. 2006. A Indústria Extrativa em Portugal Continental no período de 2001 a 2005 – Elementos Estatísticos. *Boletim de Minas* 41: 187-223.
- Teixeira C. 1952. Flora fóssil do Miocénico de Esbarradadoiro, Odivelas. *Comun. Serv. Geol. Portugal* 33: 93-97.
- Teixeira C., Zbyszewski G. 1968. Carta geológica de Portugal na escala 1:50.000. Notícia explicativa da folha 23-C, Leiria. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.
- Teixeira C., Zbyszewski G. 1976. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000, Notícia explicativa da folha 16-A, Aveiro. *Serv. Geol. Portugal*, Lisboa.

Matérias-primas das ferramentas em pedra lascada da Pré-história do Centro e Nordeste de Portugal

Thierry Aubry¹, Javier Mangado Llach² e Henrique Matias³

Resumo: Os estudos geológicos desenvolvidos em Portugal desde o último quartel do século XIX permitiram definir as principais unidades sedimentares da Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa e os paleoambientes deposicionais a elas associados. Todavia, apesar de alguns níveis de sílex desta sucessão serem utilizados como referência estratigráfica e de várias formas de sílica de filão estarem associadas a paragêneses com mineralizações de Urânio e Ouro do Maciço Hespérico, estas rochas nunca foram objecto de um inventário e estudo sistemáticos. A determinação das fontes de aprovisionamento em matérias-primas durante a Pré-história tem vindo a ser desenvolvida apenas nos últimos anos. Estes estudos carecem ainda de um referencial completo das fontes disponíveis e do estabelecimento de uma metodologia generalizada de caracterização. É essencial ter em consideração a evolução mineralógica, química e física do sílex, desde o afloramento até ao seu abandono num solo arqueológico, para identificar e avaliar a frequência da exploração de rochas siliciosas em posição secundária, em unidades siliciclasticas. Neste artigo apresentamos as principais fontes de rochas siliciosas utilizadas para talhe em sítios arqueológicos do Centro e Nordeste do território português e três estudos de caso, que permitem reconstituir os espaços geográficos explorados e o funcionamento das sociedades do passado.

Palavras-chave: Sílex, Rochas siliciosas, Arqueologia, Pré-história, Tecnologia lítica.

Abstract: Geological studies developed in Portugal since the late of nineteenth century have allowed defining the main sedimentary units of the West Portuguese Meso-Cenozoic Border and their related depositional palaeoenvironments. However, despite the use of some flint layers known from this succession as stratigraphic markers and the occurrence of several forms of vein silica in paragenesis with Gold and Uranium mineralisations from the Iberian Hercinian Massif, these rocks have never been systematically inventoried and studied. The study of lithic raw material sources during Prehistory has only been developed recently. These studies still lack a complete reference of the available sources and the establishment of a general characterization methodology. The mineralogical, chemical and physical evolution of flint from the original formation to its discard at the archaeological site must be taken in account, in order to evaluate the frequency of siliceous rocks collected in secondary position from detrital siliciclastic units. This paper presents the main sources of knappable siliceous rocks from Central and Northeast Portugal and three case studies addressing past foragers geographical and social issues.

Keywords: Flint, Siliceous rocks, Archaeology, Prehistory, Lithic technology.

¹ Fundação Côa Parque, Rua do Museu, 5150-610 Vila Nova de Foz Côa, Portugal.

² Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia. 1er pis. Despatx 1011 SERP (Seminari d'Estudis i Recerques Prehistòriques). Fac. de Geografia i Història Universitat de Barcelona. C/Montalegre 6-8. 08001 BCN. Spain.

³ UNIARQ, Centro de Arqueologia, Universidade de Lisboa, Faculdade de Letras. Alameda da Universidade, 1600 -214 Lisboa. Portugal

1. Breve introdução à arqueo-petrologia

Os estudos da proveniência das rochas utilizadas para o fabrico das ferramentas de pedra lascada nasceram com os primeiros trabalhos da arqueologia pré-histórica (Lartet e Christy 1864). O estudo da origem das matérias-primas utilizadas, bem como das suas proporções numa colecção arqueológica, permitem uma dupla abordagem. Por um lado, a reconstituição dos comportamentos humanos do passado, tais como os critérios de escolha e os modos de exploração dos recursos líticos, tendo em conta a sua aptidão para o talhe e/ou adaptação a determinados objectivos funcionais; por outro, o estabelecimento de relações espaciais entre um sítio, um nível de ocupação, uma estrutura e os espaços no território caracterizado pela presença natural de recursos líticos; as fontes de matéria-prima. A informação obtida permite complementar outro tipo de dados, cuja dimensão espacial é desconhecida, como os provenientes dos índices de exploração de recursos bióticos, com vista a uma reconstrução dos ciclos e das modalidades de deslocação e exploração de um determinado território, por parte de uma comunidade de caçadores-recolectores.

Em Portugal, apesar da existência de trabalhos pioneiros de geólogos sobre as rochas siliciosas (Choffat 1900, 1907, Soares de Carvalho 1946), o estudo sistemático do aprovisionamento em matérias-primas líticas de conjuntos arqueológicos pré-históricos só foi desenvolvido recentemente (Marks *et al.* 1991, Mangado 2002, Shokler 2002, Veríssimo 2005, Aubry 2009, Jordão 2010, Matias 2012). Apesar de, em Portugal, a maioria dos estudos arqueológicos apresentarem actualmente uma quantificação por grandes grupos litológicos (sílex, quartzo, quartzo, jaspe e outras rochas), não é ainda sistematicamente aplicada uma abordagem específica para o estudo de proveniência das matérias-primas das indústrias de pedra lascada. Contudo, o estudo da determinação da origem e proporções das matérias-primas numa colecção arqueológica deveria ser a primeira fase do estudo de séries líticas, no âmbito do conceito teórico de cadeia operatória (Leroi-Gourhan 1964, Almeida *et al.* 2003).

A validade da abordagem arqueo-petrográfica (Masson 1981) fundamenta-se em dois pré-requisitos: 1) o conhecimento geográfico pormenorizado do potencial geológico em rochas siliciosas aptas para serem lascadas; 2) a definição de elementos descritivos fiáveis e de métodos adaptados para definir uma proveniência. Uma avaliação crítica da fiabilidade e dos limites dos métodos de caracterização das rochas siliciosas foi apresentada recentemente na tese de doutoramento de Fernandes (2012), baseada em exemplos de estudo de séries arqueológicas do Paleolítico Médio da região meridional da França.

Com estes pré-requisitos e objectivos, a arqueo-petrografia encontra-se no cruzamento entre o conhecimento e os métodos da Geologia e a abordagem antropológica, que procura uma interpretação económico-social para a gestão e exploração de matérias-primas, em função da distância e qualidades das diversas rochas disponíveis, à escala de um ou de vários sítios arqueológicos. Estando a arqueo-petrografia entre duas disciplinas separadas na formação académica, resulta uma disparidade na terminologia, nos métodos e nos objectivos do estudo das rochas siliciosas (Fernandes 2012). Para além de se considerarem alguns dos níveis de silicificação como marcadores stratigráficos à escala da Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa (Manuppella *et al.* 2000), a reconstituição dos processos e ambientes de formação das rochas carbonatadas (com raras menções aos níveis de silicificação) continua a ser o tema privilegiado para os geólogos, relegando deste modo para segundo plano a carac-

terização dessas silicificações, que os arqueólogos necessitam para caracterizar os vestígios líticos que encontram em escavação. Por esta razão, a terminologia das rochas siliciosas é variável nas notícias das cartas geológicas, onde as mesmas rochas podem ser descritas como sílex, no seguimento da escola francesa ou do equivalente *flint* inglês, ou cherte, derivado da nomenclatura utilizada para descrever uma vasta gama de rochas siliciosas nos Estados Unidos.

Neste trabalho, procedemos à apresentação das características e repartições das principais fontes de sílex e de outras rochas siliciosas, utilizadas para o fabrico das ferramentas de pedra lascada no Centro e Nordeste de Portugal, que têm sido alvo de estudo nos últimos anos pelos autores. Apresentamos três exemplos tirados do estudo dos vestígios provenientes de ocupações humanas datadas do Paleolítico Médio e Superior. O estudo das trocas a longa distância (para as quais apenas temos informação para o Paleolítico Superior do Vale do Côa (Mangado 2002, Aubry *et al.* 2012) e para as grandes lâminas da Pré-história Recente (Morgado *et al.* 2009) implicará um investimento suplementar de exploração sistemática de outras regiões da Península Ibérica e de criação de litotecas e protocolos, com outros investigadores e instituições.

2. Rochas aptas para o fabrico de ferramentas de pedra lascada no Centro e Norte de Portugal

2.1. Os recursos do Maciço Hespérico

2.1.1. Quartzitos

Os quartzitos estão essencialmente disponíveis em posição primária nos afloramentos de idade ordovícica da Zona Centro-Ibérica. Apresentam-se sob a forma de bancadas, com alguns centímetros a metros de espessura, afectados por fracturas tardi-hercínicas. Pela sua resistência à erosão durante o transporte, esta rocha é uma das principais constituintes da componente grosseira dos depósitos detríticos continentais de idade cretácica e cenozoica e da maioria dos terraços fluviais de idade quaternária dos rios de Portugal. Nas bacias do Douro e do Tejo, esta rocha foi maioritariamente explorada sob a forma de seixo e encontra-se sempre presente nos conjuntos arqueológicos (salvo raras excepções), independentemente da cronologia, mesmo nas regiões onde o sílex existe em abundância.

2.1.2. Filões de quartzo

Os filões e massas de quartzo, relacionadas com granitos variscos, ocorrem em posição secundária nas formações detríticas, constituindo a segunda principal fonte de matéria-prima siliciosa, em particular nas regiões onde o sílex está ausente. Tal como os quartzitos ordovícicos, a sílica originária de filões constitui uma das principais componentes das formações detríticas continentais.

2.1.3. Filões associados às mineralizações de urânio

As prospecções desenvolvidas para a detecção e o estudo dos jazigos de urânio na Beira Alta estabeleceram uma relação entre os filões uraníferos constituídos por quartzo brechóide com óxidos de ferro e a existência de quartzo fumado, calcedónia e jaspe resultantes de processos epitermais (Cerveira 1951, Dias e Andrade 1970). As prospecções levadas a cabo com o objectivo de

identificar a origem de matérias-primas utilizadas em sítios arqueológicos do Vale do Côa confirmaram a existência de silicificações associadas aos jazigos de urânio, de calcedónia e microquartzo com uma estrutura brechificada, de cor castanha (Tabela 1, Figura 2, Tipo J1), de calcedónia e microquartzo de cor cinzenta, vermelha ou verde (Tabela 1, Figura 2, Tipo J2, J3, J4, J5 e J9), de quartzo automórfico fumado, frequentemente zonado (Tabela 1 e Figura 2, Tipo J8) e de opala e microquartzo, associados à mineralização de ouro (Tabela 1, Figura 2, Tipo J7).

Tabela 1. Tipologia e descrição das matérias-primas siliciosas utilizadas para o fabrico das ferramentas de pedra lascada da Pré-história do Centro e Nordeste de Portugal.

Table 1. Typology and description of siliceous rocks sources used for knapping during the Prehistory in Central and Northeastern Portugal.

| Código | Unidade geológica | Litótipo Sedimentar | Constituintes | | | | | | | Qualidade talhe' |
|--------|-------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--|---|--|----------------------------------|-----------------------|------------------|
| | Tipo ^a | | Tipos ^b | Estrutura ^c | Textura ^d | Mineralogia ^e | Bioclastos | Porosidade e outros ^g | Ambiente ^h | |
| L1 | Ca-1 | 1 | LAM | MUD | mQ, MQ | NOTS | NOTS | MAR | 4 | |
| L2 | Opc? | 0, 1 | LAM | - | mQ | NOTS | OF, MOS | CONT | 5 | |
| L3 | Stm | 1 | LAM | MUD | mQ, MQ | NOTS | NOTS | MAR | 4 | |
| L4 | Stm | 0, 1, 2, 3 | LAM | | mQ, MQ | RAD | NOTS | MAR | 4 | |
| L5 | Rp | 0, 1, 2, 3 | - | - | Q, TUR | NOTS | NOTS | MAR/MET | 5 | |
| A1 | TJ-2 | 1 | - | MUD | CQ-mQ (80%), MQ (10%), CAL-LF (5%) | - | MOL, CaCO ₃ , OF | MAR-CS | 5 | |
| A2 | TJ-2 | 1 | BRE | MUD | NOTS | NOTS | NOTS | MAR | 4 | |
| C1 | J2-1 | 0 | LCR | MUD | CQ (70%-90%), mQ, CAL-LF | FOR, ESP-T, BIV | FEN, CaCO ₃ , Q-TER | MAR | 5 | |
| C2 | J2-1 | 1, 2, 3, 4 | LCR | MUD | CQ (90%), mQ, CAL-LF | FOR, ESP-T, BIV | FEN, CaCO ₃ , Q-TER | MAR | 6 | |
| C3 | J2-2a | 0, 1, 2 | LCR, PER | MUD | CQ-mQ (70%), MQ, CAL-LF (10%) | ESP-M, FOR, GAS (?), INS | FEN, MOL, OF, CaCO ₃ | MAR | 5 | |
| C3 | J2-2a | 4 | LCR | MUD | CQ-mQ (70%), MQ, CAL-LF (10%) | ESP-M, FOR, GAS (?), INS | FEN, MOL, OF, CaCO ₃ | MAR | 5 | |
| C3 | J2-2b | 0 | PER | WAC | CQ-mQ (65%), MQ (5%), CAL-LF (10%) | ESP-M(?), ESP-T, FOR, CHA-S, GAS, INS (?) | FEN, MOL, PEO, OF, CaCO ₃ , MO(?) | MAR | 5 | |
| C4 | J2-3 | 0, 1 | MLR, PER | MUD, WAC | CQ-mQ (75%), MQ (5%), CAL-LF (5%) | ESP-M, GAS, OST | FEN, MOL, OF, CaCO ₃ , MO(?) | MAR | 5 | |
| C4 | J2-3 | 1, 2, 3, 4 | MLR, PER | MUD, WAC | CQ-mQ (75%), MQ (5%), CAL-LF (5%) | ESP-M, GAS, OST | FEN, MOL, OF, CaCO ₃ , MO(?) | MAR | 5 | |
| D1 | J3-1 | 0 | LCR | MUD | CQ-mQ (90%), CAL-LF (<5%), MQ (<5%) | GAS | CaCO ₃ , OF | CONT-LAC/MAR | 5 | |
| D3 | J3-1 | 4 | LAM | MUD | CQ-mQ (90%), CAL-LF (<5%), MQ (<5%) | CHA-O, CHA-S (?) | OF | CONT-LAC/MAR | 8 | |
| D4 | J3-2 | 0 | LAM, PER | WAC, PAC | CQ-mQ (70%), CAL-LF (5%) | BIV, ESP-M, OST, GAS, CHA-S | CaCO ₃ , MOL, OF, DOL | CONT-LAC/MAR | 6 | |
| D2 | J3-3 | 0, 1, 2, 3 | PER, BRE, LAM | MUD, GRN | CQ-mQ (60-90%), CAL-LS (10-5%), MQ (<5%) | GAS, CHA-S, CHA-O, BIV (?) | MOL, FEN, INT, PEO, OF, MO, CaCO ₃ , Q-TER | CONT-LAC/MAR | 7 | |
| D3 | J3-3 | 4 | PER, BRE, LAM | WAC | CQ (55%), mQ(30%), MQ, CAL-LF(5%) | BIV | OF, PEO | CONT-LAC/MAR | 8 | |
| D5 | J3-4 | 0 | LCR, PER | PAC, GRN | CQ-mQ (50%), mQ (5%), CAL-LF (5%) | ESP-T, FOR (?), GAS | MOL, OF, PEO, OOI (?), MO, Q-TER, MOS, CaCO ₃ | MAR | 5 | |

Matérias-primas das ferramentas em pedra lascada da Pré-história do Centro e Nordeste de Portugal

| | | | | | | | | | |
|------------|--------|---------------|----------|--------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------|---|
| E1 | C2s-1 | 1 | LAM | MUD, PAC | mQ-cQ, CAL-LF, CA, OP | FOR(?),BIV, OST, ESP (?),RAD | PEO, PEL, OOI, Q-TER, OF | MAR | 5 |
| E2 | C2s-2 | 0, 1 | LAM | MUD, PAC | CQ (95%), mQ, CAL | FOR, ESP-M, BIV, OST, RAD | PEO, PEL, OOI?, Q-TER, OF | MAR | 6 |
| E2 | C2s-2 | 4 | LAM | MUD, PAC | CQ, mQ, CAL-LF | FOR, ESP-M, BIV, OST, RAD | PEO, PEL, OOI?, Q-TER, OF | MAR | 6 |
| E3 | C2s-3 | 0, 1 | LAM | MUD, PAC | CQ, MQ, CAL, OP | FOR, ESP-M, BIV | PEO, PEL, OOI?, Q-TER, MOS, OF | MAR | 6 |
| E4 | C2s-4 | 4 | LAM, PER | MUD, PAC | CQ, MQ, CAL-LF | OST, CHA-S, BIV | Q-TER | MAR | 7 |
| E5 | C2s-5 | 1 | LAM, PER | MUD | CQ-mQ (70-90%), CAL-LF | FOR, ESP-M, BIV, OST | CaCO ₃ | MAR | 6 |
| E6 | C2s-6 | 4 | LAM, PER | MUD | mQ-CQ(90%) , MQ (<5%), CAL(10%) | FOR, ESP-M | FEN, OF | MAR | 9 |
| E7 | C2s-7 | 4 | LAM | MUD | CQ, mQ, CAL | FOR, ESP-M, BIV, OST | NOTS | MAR | 8 |
| F1 | ? | 3 | BRE | - | NOTS | NOTS | NOTS | CONT | 6 |
| F2 | O-MC-1 | 1 | - | MUD | CQ, CAL-LS, OP | NOTS | Q-TER | CONT | 6 |
| G1 | Eo-1 | 0, 1 | BRE | MUD | OP | NOTS | NOTS | CONT-LAC | 6 |
| G2 | Eo-2 | 0, 1 | BRE | MUD | CAL | NOTS | NOTS | CONT-LAC | 6 |
| G3 | Eo-3 | 4 | BRE | MUD | CAL | NOTS | NOTS | CONT-LAC (?) | 6 |
| H1 | C-Pe-1 | 0, 1 | - | CNG, SAN | OP-CT, ALU, CAL-LF, KAO, SME | - | Q-TER, FEL, OF | CONT | 4 |
| H2 | C-Pe-2 | 0, 1 | - | MUD-san | OP-CT, ALU, CAL-LF, KAO, SME | - | Q-TER, FEL | CONT | 6 |
| H3 | C-Pe-2 | 0, 1 | - | SAN, MUD-san | NOTS | NOTS | NOTS | CONT | 4 |
| I1 | MC-1 | 0, 1, 2, 3, 4 | - | MUD,WAC | MQ, CAL | GAS, CHA-O | OF, CaCO ₃ , MO | CONT-LAC | 6 |
| I2 | MC-2 | 0, 1 | - | MUD | MQ, CAL | GAS, CHA-O | OF, CaCO ₃ , MO | CONT-LAC | 6 |
| I2 | MC-2 | 2, 3, 4 | - | MUD | MQ, CAL | GAS, CHA-O | - | CONT-LAC | 6 |
| I3 | MC-3 | 0, 1 | BRE, LAM | WAC, PAC | MQ, mQ, CAL | CHA-S, CHA-O, GAS, | FEN, CaCO ₃ , Q-TER | CONT-LAC | 6 |
| I3 | MC-3 | 2, 3, 4 | BRE, LAM | WAC, PAC | MQ, mQ, CAL | CHA-S, CHA-O, GAS, | - | CONT-LAC | 6 |
| I5 | MC-4 | 0, 1 | BRE | MUD | CQ, CAL-LS | - | FEN, CaCO ₃ OF, Q-TER | CONT-LAC | 6 |
| I6 | MC-5 | 0, 1 | - | MUD | CQ, MQ, CAL-LS, OP | - | CaCO ₃ , OF, Q-TER | CONT-LAC | 6 |
| I7 | MC-6 | 3, 4 | - | MUD, WAC | CQ, mQ, CAL-LF, | - | OF | CONT (?) | 6 |
| I8 | MC-7 | 0, 1 | - | MUD, WAC | MQ, mQ, CAL-LF, CAL-LS | - | - | CONT | 6 |
| I11 | MC-7 | 4 | - | MUD, WAC | MQ, mQ, CAL-LF, | - | - | CONT | 5 |
| I9 | MC-8 | 0, 1 | - | MUD | OP-CT, SME | - | - | CONT | 6 |
| I10 | MC-9 | 0, 1 | - | MUD | MQ, mQ, OP-CT, SME | - | - | CONT | 6 |
| J1 | q-1 | 0, 1 | - | - | MQ, CAL | NOTS | OF | CONT-HYD | 4 |
| J1 | q-1 | 5 | - | - | MQ, CAL | NOTS | OF | CONT-HYD | 6 |
| J2 | q-2 | 0, 1 | - | - | Q | NOTS | NOTS | CONT-HYD | 5 |
| J3 | q-3 | 4 | - | - | MQ | NOTS | NOTS | CONT-HYD | 4 |
| J4 | q-4 | 0, 1 | - | - | CAL, mQ | NOTS | OF, Q-TER (?) | CONT-HYD | 4 |
| J5 | q-5 | 0, 1 | - | - | MQ | NOTS | Q-TER | CONT-HYD | 4 |
| J6 | q-6 | 3, 4 | - | - | OP | NOTS | NOTS | CONT-HYD | 5 |
| J7 | q-7 | 0, 1 | - | - | OP | NOTS | MOS | CONT-HYD | 4 |
| J8 | q-8 | 0, 1 | - | - | Q | NOTS | NOTS | CONT-HYD | 4 |

NOTS: amostras que não foram observadas em lâmina delgada, ^a referências nos mapas geológicos de Portugal, ^b O (Recolha *in situ*), 1 (Posição sub-primária), 2 (Depósitos de vertente), 3 (Depósitos aluviais modernos), 4 (Depósitos aluviais pleistocénicos) e 5 (Detectada unicamente em contexto arqueológico); ^c BRE (Brechóide), LAM (Laminação), LCR (Anéis de Liesegang Concêntricos), MLR (Anéis de Liesegang Múltiplos), PER (Estrutura peloidal residual); ^d CNG (Conglomerado), GRN (Grainstone), MUD (Mudstone), MUD-san (Sandy mudstone), PAC (Packstone), SAN (Arenito), WAC (Wackstone); ^e ALU (Alunite), BIO (Biotite), CAL (Calcedónia indeterminada), CAL-LF (Calcedónia length-fast), CAL-LS (Calcedónia length-slow), CQ (Vidro), CQ-mQ (Vidro/quartzo microcristalino), DOL (Dolomite), KAO (Caolinite), MQ (Quartzo macrocristalino), mQ (Quartzo microcristalino), OP (Opala), OP-CT (Opala-CT), Q (Quartzo alfa), SME (Esmectite), TUR (Turmalina); f BIV (Bivalve), BRA (Braquiópodes), BRY (Briozoário), CHA-O (Oogónio de algas carófitas), CHA-S (Caule de alga carófitas), CRI (Crinoide), DIA (Diatomite), ECH (Echinoide), ESP-M (Espícula monoaxónica), ESP-T (Espícula triaxónica), FOR (Foraminífero), GAS (Gastrópode), INS (*insertae sedis*), OST (Ostrácodo), RAD (Radiolário); g CaCO₃ (Calcite), FEL (feldspato), FEN (Porosidade Intersticial (ocos, fissuras, etc.)), INP (Porosidade intraparticular), INT (Intraclastos), MO (Matéria orgânica), MOL (Moldes de elementos tais como fósseis, pseudomorfos ...), DOL (Dolomites), MOS (Moscovite) OF (Óxido de Ferro), OOI (Oólitos), PEL (Pellet), PEO (Peloides), PIS (Pisólitos), Q-TER (Quartzo detrítico), SOF (óxido de ferro secundário); ^h CONT (Continental), CONT-AL (Aluvial), CONT-HYD (Hidrotermal), CONT-Lac (Lacustre/Limnico), MAR (Marinho de barreira interna e rampa externa), MAR-CS (Marinho aberto de rampa interna); ⁱ Avaliação experimental da qualidade para o talhe (1/10).

NOTS: samples not observed in thin section, ^a convention codes accordingly to the geological maps of Portugal; ^b O (In situ outcrop), 1 (Subprimary outcrops), 2 (Colluvial gathering), 3 (Recent river deposits), 4 (Pleistocene alluvial deposits), and 5 (only observed in archaeological sample); ^c BRE (Brechoidal), LAM (Lamination), LCR (Liesegang concentric rings), MLR (Multiple liesegang rings), PER (Peloidal relict); ^d CNG (Conglomerate), GRN (Grainstone), MUD (Mudstone), MUD-san (Sandy mudstone), PAC (Packstone), SAN (Sandstone), WAC (Wackstone); ^e ALU (alunite), BIO (biotite), CAL (undetermined chalcedony), CAL-LF (chalcedony length-fast), CAL-LS (chalcedony length-slow), CQ (criptoquartz), CQ-mQ (criptoquartz/microquartz), DOL (dolomite), KAO (kaolinite), MQ (macroquartz), mQ (microquartz), OP (opal), OP-CT (opal-CT), Q (alpha-quartz), SME (smectite), TUR (turmaline); f BIV (bivalve), BRA (brachiopod), BRY (Bryozoan), CHA-O (Charophyta gyrogonite), CHA-S (Charophyta stem), CRI (crinoids), DIA (diatom), ECH (echinoid), ESP-M (monoaxone spicule), ESP-T (triaxone spicule), FOR (foraminifer), GAS (gastropod), INS (insertae sedis), OST (Ostracod), RAD (radiolarian); g CaCO₃ (calcite), FEL (feldspar), FEN (fenestral porosity), INP (intraparticle porosity), INT (intraclast), MO (organic material), MOL (moldic porosity), MOS (moscovite) OF (iron oxide), OOI (oid), PEL (pellet), PEO (peloid), PIS (pisoid), Q-TER (terrigeneous quartz), SOF (secondary oxide); h CONT (continental), CONT-AL (alluvial), CONT-HYD (hydrothermal), CONT-Lac (lacustrine), MAR (marine), MAR-CS (marine continental shelf); i Experimental evaluation of knapping quality (1/10).

2.1.4. Opala vulcânica

Pequenas concreções de calcedónia e opala, resultante de um processo hidrotermal existam nas fracturas dos serpentinitos e peridotitos do grupo Vulcânico de Bragança/Morais (Tabela 1, Figura 1, Tipo J6). Os estudos recentes publicados sobre os maciços alóctones (Dias *et al.* 2013a, Rodrigues *et al.* 2013) não caracterizam estas silicificações já mencionadas por Neiva (1948). A utilização destas pequenas concreções siliciosas de grão fino, particularmente adaptadas para a debitagem de pequenas lamelas por pressão, mas muito frágil, está atestada em sítios neolíticos da região de Trás-os-Montes (Aubry 2009, Monteiro-Rodrigues 2011).

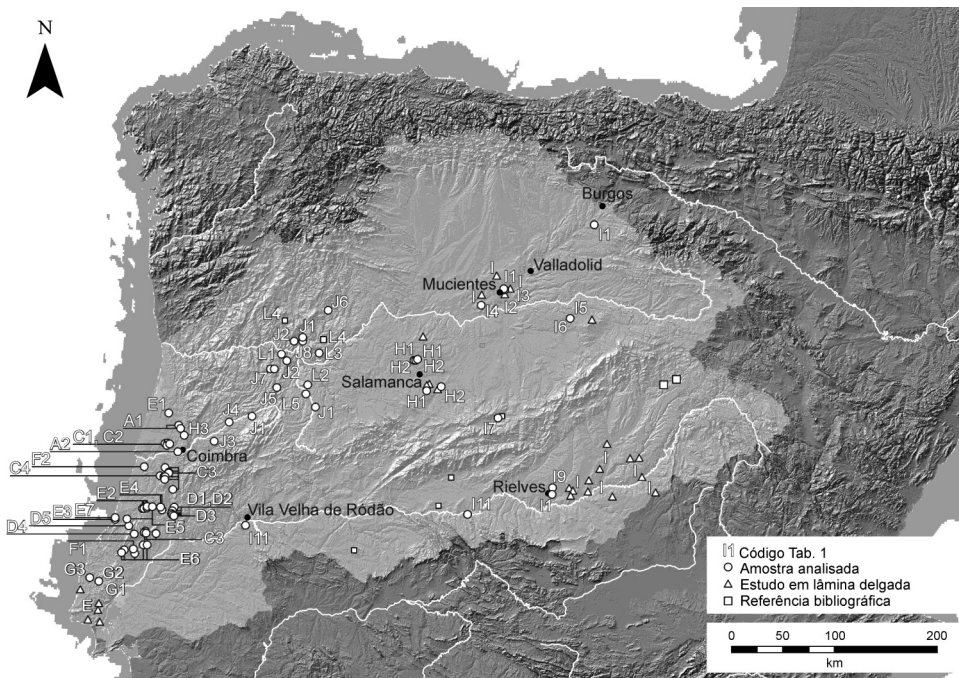


Figura 1. Mapa de distribuição das rochas siliciosas das bacias do Douro e do Tejo objecto de estudo, seguindo a tipologia da Tabela 1.

Figure 1. Siliceous raw materials available between the Douro and Tagus basins following the categories defined in Table 1.

2.1.5. Outras variedades de rochas siliciosas

No Nordeste de Portugal, as silicificações em bancadas nos metacalcários da Formação Bateiras de idade câmbria (Silva e Ribeiro (1991:12), Tabela 1, Figura 2, Tipo L1), não foram ainda identificadas em séries arqueológicas. Para além disso, as silicificações que aparecem sob a morfologia de nódulos irregulares de cor cinzenta clara, nos intercalações lenticulares carbonatadas de idade silúrica da região Moncorvo (Duarte *et al.* 1966, Sá *et al.* 2005), não foram identificadas em contexto arqueológico (Tabela 1, Figura 1, Tipo L3).

No topo da Formação dos quartzitos armoricanos da Serra da Marofo (Carvalhosa 1959), em depósitos de vertente, observámos concentrações de blocos desmantelados constituídos por areias finas, argilas e siltes com uma matriz de microquartzo, ricos em óxidos de ferro (Tabela 1, Figura 2, Tipo L2). Estas silicificações podem ser o equivalente dos minérios de ferro de tipo limonítico do sinclinal de Moncorvo (d'Orey 1999). Na ausência de observação destas rochas em posição primária, não deverá ser descartada uma silicificação posterior, por processo pedogenético. A utilização destas rochas encontra-se atestada em todos sítios do Paleolítico Superior do Vale do Côa (cf. Capítulo 4.1.).



Figura 2. Variedades de rochas siliciosas filonianas e de sílcretos do Maciço Hespérico que foram utilizadas para o talhe de ferramentas durante a Pré-história (Fotos J.P. Ruas).

Figure 2. Hydrothermal fine-grained siliceous rocks from the Hesperian massif used for stone-tool knapping during Prehistory (Photos by J.P. Ruas).

O lidito das formações de idade silúrica de Trás-os-Montes, de grão fino e cor cinzenta escura e preta, por vezes com textura foliada milimétrica, descritas sob a terminologia de “chertes negros” (Rodrigues *et al.* 2013, Tabela1, Tipo L4) e as variedades de grão mais fino com fractura concoidal, de corneanas do Complexo Xisto-Grauváquico (Tabela 1, Figura 2, Tipo L5) foram exploradas, tanto em posição primária como secundária, quando estavam disponíveis localmente. Tal como sucede com o quartzito, a sua dureza e composição provoca uma forte resistência à alteração química e mecânica, pelo que estas rochas são um constituinte importante dos depósitos fluviais e de algumas formações conglomeráticas mesozóicas da Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa.

2.2. Sílex da Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa (Figura 3)

Os estudos geológicos desenvolvidos em Portugal desde finais do século XIX, na Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa, permitiram reconstituir em pormenor a evolução estrutural, os ambientes sedimentares e o conteúdo faunístico das suas formações mesozóicas e cenozóicas. Todavia, apesar de constituírem referências lito-estratigráficas, como os nódulos siliciosos do limite do Bajociano-Batoniano, nenhum trabalho tratou da distribuição estratigráfica, dos ambientes e processos de formação das rochas siliciosas em ambiente marinho ou continental. Tal objectivo foi iniciado no âmbito de estudos regionais do aprovisionamento em matérias-primas de sítios da Pré-história antiga (Shokler 2002, Mangado 2002, Aubry *et al.* 2012, Matias 2012) e do Neolítico-Calcolítico (Aubry *et al.* 2008, Jordão 2010) do Centro e Norte de Portugal, encontrando-se em curso a elaboração uma tipologia de âmbito inter-regional e nacional, com vista à homogeneização da terminologia.

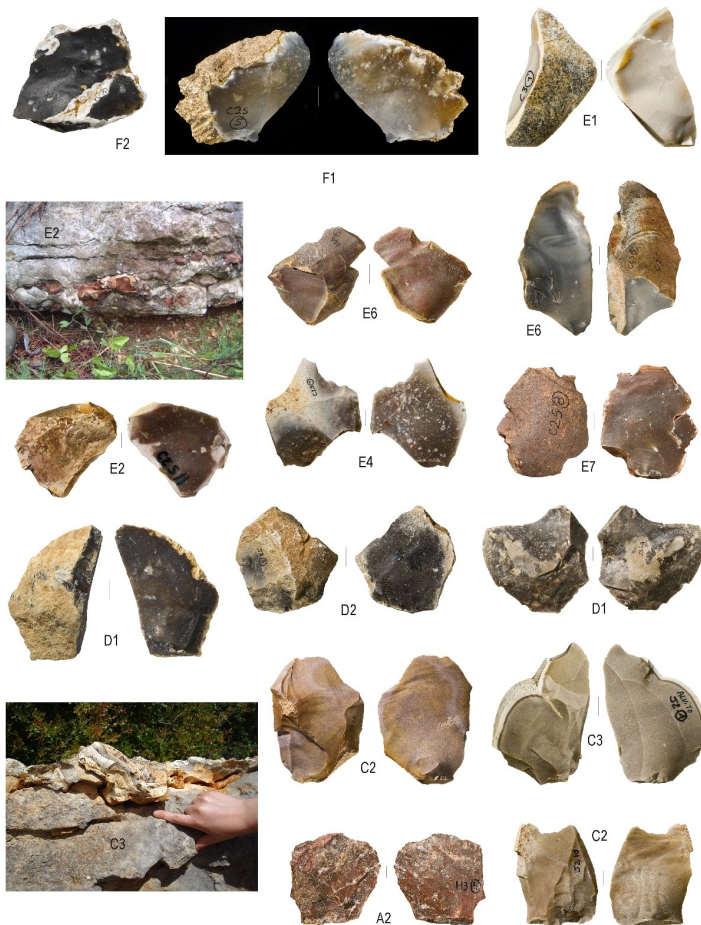


Figura 3. Sílex e silcretos da Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa (Fotos J.P. Ruas).

Figure 3. Flint and silcrete categories from de West portuguese Meso-Cenozoic Border (Photos by J.P. Ruas).

2.2.1. Sílex do Jurássico Inferior

As silicificações em posição estratigráfica imediatamente anterior e posterior às Camadas de Pereiros, atribuídas ao Hetangiano, foram inicialmente descritas por Choffat (1903) e estudadas em lâmina delgada por Soares de Carvalho (1946). Este sílex de morfologia lenticular, de extensão lateral métrica ou em bancadas, está documentado numa faixa estreita nas proximidades da localidade de Sá, com uma estrutura heterogénea e de cor avermelhada (Figura 3, Tipo A1). Os pequenos nódulos de sílex dos perfis do Olival da Vila Santos (Coselhas-Coimbra, Figura 1, Tipo A2) e da Quinta do Monte Figueira (Camarzão-Coimbra), atribuídos

por Soares de Carvalho às Camadas de Coimbra (Soares *et al.* 1985), devem ser estratigraficamente equivalentes dos níveis silicificados da região de Sá. Nas duas regiões, o sílex apresenta-se muito fracturado devido à tectónica. O tipo A1 foi detectado nos sítios do Paleolítico Superior do Vale do Côa e o Tipo A2 foi utilizado para a debitagem de pequenas lamelas, complementarmente ao quartzo e quartzito local, numa ocupação do Mesolítico antigo, datada de cerca de 8.500 BP pelo método do radiocarbono, que dista menos de 5 km dos afloramentos (Aubry *et al.* 2008).

2.2.2. Silicificações do Jurássico Médio

Os calcários do Bajociano apresentam silicificações nodulares, que foram descritas sob várias denominações; sílex, nódulos siliciosos ou chertes, em diversas áreas da Orla Mesozoica Ocidental portuguesa.

De Norte para Sul, nos afloramentos de calcário micrítico, da Formação de Ançã (J²ab), localizada aproximadamente entre Ançã (no limite Este) e Arazede (no limite ocidental), a existência de sílex em nódulos que podem ultrapassar os 50 cm, foi constatada desde os primeiros levantamentos geológicos (Barbosa *et al.* 1988, Gomes 1898). Este sílex aparece sob a morfologia de nódulos de cor cinzenta a castanha clara, com córtex espesso a pelicular nas bancadas calcárias, ou de cor cinzenta ou castanha escura a avermelhada, em posição secundária. Os nódulos apresentam, tanto *in situ* como em posição secundária, uma estrutura zonada (Figura 3, Tipo E2). Em posição secundária nas formações cretácicas e cenozoicas, os nódulos foram afectados por uma epigenia tardia, que modificou o aspecto macroscópico e melhorou a sua aptidão para o talhe. As suas características e conteúdo fóssil estão apresentados na Tabela 1 (Tipos C1/C2). A exploração deste sílex por parte das comunidades pré-históricas encontra-se atestada a partir de nódulos recolhidos *in situ* e, mais frequentemente, a partir de seixos em posição secundária, durante o Paleolítico Médio, o Paleolítico Superior, o Mesolítico e a Pré-história Recente para a produção de lâminas (Almeida *et al.* 2007).

No Maciço calcário de Sicó-Alvaiázere (*sensu* Cunha 1990), a presença de horizontes mais ou menos densos de nódulos de sílex foi assinalada em calcários micríticos tradutores de paleoambientes deposicionais de rampa externa e intermédia, normalmente cinzentos, da base do Grupo de Sicó ("Calcários de Sicó" *in* Soares *et al.* 1993), na chamada Formação de Casmilo, atribuída inicialmente ao Bajociano inferior (Soares *et al. in* Rocha *et al.* 1996), a que se sobrepõem fácies carbonatadas, mais detríticas, de ambiente lagunar a peritidal (Formação de Senhora da Estrela - Soares *et al.* 1993, Martins 2008). Mais recentemente, a denominação de Formação de Degracias foi utilizada na carta geológica 19-D, como equivalente da Formação de Casmilo (Soares *et al.* 2007).

Num perfil esquemático observado no Vale de Poio Novo, Martins (2008) documenta vários níveis de silicificações numa espessura de cerca 80 metros da Formação de Degracias. Os grandes nódulos de sílex de aspecto botrioidal a elipsoidal e sem forma definida (max. 30 cm de comprimento) encontram-se na base do afloramento, após cerca de 25 m de bancadas de calcários micríticos argilosos densos, castanhos a amarelados, por vezes apresentando estratificação nodular, clastos escuros dispersos e aspecto marmoreado na matriz. Logo por cima das bancadas com grandes nódulos de sílex botrioidal aparecem, em afloramento, calcários micríticos, argilosos e densos, com nódulos de sílex elipsoidais dispersos. De um ponto de

vista geomorfológico, é nestas últimas camadas calcárias que se desenvolvem as primeiras pequenas “buracas” (*sensu* Cunha 1990) do Vale. Apesar da fraca qualidade para o talhe (algumas partes dos nódulos apresentam um grão grosseiro e vestígios carbonatados), este sílex, disponível em grande quantidade e em nódulos elipsoidais que podem ultrapassar 50 cm, eixo maior, foi explorado durante todas as fases da Pré-História. Esta matéria-prima foi maioritariamente seleccionada sob a forma de pequenos nódulos inteiros ou fracturados, em posição secundária nos depósitos cretácicos ou cenozoicos (Aubry *et al.* 2001, 2008, 2012). No capítulo 4 será apresentado um exemplo de exploração, durante o Paleolítico Médio, de nódulos de sílex em posição secundária da área de Tapéus (Soure).

Os afloramentos de calcários micríticos, equivalente estratigráfico da Formação de Degracias, localizados perto de Albarrol, a 2 km de Ansião (Coutinho 1986), apresentam silicificações sob a forma de nódulos, geralmente arredondados, com uma superfície externa frequentemente botrioidal, que foram descritos como “cerebroides” por lembrarem as circunvoluções cerebrais (Manuppella *et al.* 2000).

Os calcários micríticos com nódulos de sílex da Serra de Sícó são correlacionáveis com a Formação de Chão das Pias da Serra dos Candeeiros (Machado e Manuppella 1998, Azerêdo *et al.* 2003, Azerêdo 2007). Os calcários micríticos e biomicrites de Chão das Pias (J2cp) foram atribuídos ao Bajociano médio e superior com base nas espécies de amonites (Ruget-Perrot 1961). Esta Formação também é caracterizada pela presença de nódulos de sílex, que podem atingir os 70 cm de eixo maior, de morfologia tubular, esferoidal com superfícies externas lisas botrioidais, considerados como uma referência litoestratigráfica (Manuppella *et al.* 2000), que permite a sua correlação com os afloramentos das Formações de Ançã e Degracias, mencionados anteriormente. No vale estrutural do sinclinal do Vale da Serra, existe um pequeno afloramento com cerca de 400 x 100 m nos “Calcários de Chão das Pias”, atribuídos ao Bajociano a Batoniano inferior, limitado por uma falha, onde se identificaram nódulos de sílex no calcário bastante fracturado, cujas fissuras estão cimentadas por óxidos de ferro. Os nódulos apresentam um córtex fino (< 1 mm) com impregnação superficial de óxidos de ferro. Outras silicificações encontram-se no limite entre a Formação de Chão das Pias (J2cp) e a Formação de Zambujal (J2 Za) (Azerêdo 2007, Jordão 2010, Dias *et al.* 2013b), nomeadamente nas Pias de Bajouco, onde os nódulos não atingem tamanhos superiores aos 10 cm de diâmetro maior. Num outro local, os nódulos de sílex atingem várias dezenas de centímetros, tendo sido observados tamanhos na ordem dos 50 cm, que terão origem na formação de Chão das Pias. Os nódulos aparecem nos depósitos de tipo *terra rossa* de preenchimentos das dolinas formadas nos calcários margosos da Formação de Zambujal na área de Chousos, Serra de Santo António, Telhados Grandes (*vide* Manuppella 2000, Azerêdo 2007, Jordão 2010, Matias 2012). O sílex tem um córtex pelicular, com superfície lisa ou botrioidal, ferruginoso, de coloração alaranjada ou em forma de clastos derivados de processos de gelifracção (Matias 2012). Apesar da qualidade média, a utilização deste sílex, disponível em grande quantidade e volume, recolhido em posição secundária nas argilas de descalcificação das rochas carbonatada e nas formações detríticas de cobertura, é demonstrada por grandes lascas localizadas nas proximidades destes depósitos e nos níveis de ocupação do Paleolítico Médio da Gruta da Oliveira, onde foi explorado seguindo um método de talhe de tipo *Levallois* (cf. Capítulo 3.3).

2.2.3. Silicificações do Jurássico Superior

Na Serra dos Candeeiros, na localidade de Moinho de Cabeça, num dos perfis de referência da "Formação de Cabaços", atribuída ao Oxfordiano médio a superior (Manupella *et al.* 2000: 57), os nódulos de sílex, de grão fino e de cor castanha ou preta (Tabela 1, Figura 1, Tipo D4), estão associados às bancadas decimétricas de calcário micrítico argiloso e micro-esparítico, depositados em ambientes límnicos de água doce (Manupella *et al.* 2000). O sílex é cinzento a castanho, com variação de cor organizada em zonas e bandas, e ocorre em calcários sob a forma de níveis mais ou menos contínuos, numa espessura de cerca de 5 m. O sílex apresenta-se fraturado por acção tectónica regional, apresentando características que dificultam o talhe. O córtex apresenta uma espessura inferior a 1 mm de cor castanha escura e com alteração subcortical (de cor esbranquiçada). Apesar da sua aptidão média, desconhece-se a utilização desta matéria-prima em contextos arqueológicos, facto eventualmente relacionado com a sua inexistência em contextos detríticos, por oposição ao sílex cenomaniano.

Na região de Torres Vedras (Cabrito, a Norte do Rio Sizandro), foi constatada a existência de silicificações de fraca qualidade na mesma unidade, associadas a fácies carbonatadas oolíticas e micríticas. As amostras recolhidas revelaram-se muito heterogéneas e de fraca aptidão para o talhe. A sua utilização não foi detectada nos vestígios líticos dos sítios mesolíticos regionais, apesar de estarem localizados a menos de 10 km dos afloramentos primários (Araújo 2012).

O sílex proveniente dos calcários das "Camadas de Montejunto" no vale da Ribeira do Mogo (Aljubarrota, Cadoiço) ocorre sob a forma de nódulos agrupados, gerando formas excêntricas (Tabela 1, Figura 1, Tipo D5). Apresenta dois tons predominantes, cinzento e rosado, de acordo com uma maior ou menor impregnação de óxidos de ferro, que se verifica no próprio afloramento. Depois da remoção do córtex, que pode ser bastante espesso em alguns casos, os nódulos apresentam uma qualidade aceitável para o talhe e não apresentam fissuras causadoras de erros ou acidentes. No entanto este tipo ainda não foi identificado em qualquer contexto arqueológico.

A existência de sílex nos calcários da área da ressurgência de Agroal, na bacia do Rio Nabão, foi detectada durante uma intervenção arqueológica efectuada no sítio de Lapa dos Furos, cavidade situada na margem esquerda deste rio (Zilhão 1997). As nossas prospekções permitiram evidenciar, na parte mediana das bancadas que formam o canhão fluvio-cársico associado ao último afluente da margem esquerda do Nabão (antes da ressurgência do Agroal), a existência de nódulos e de níveis contínuos de sílex que podem ultrapassar os 50 x 50 cm, *in situ* nos calcários micríticos. Estes níveis são sistematicamente afectados por uma rede de fracturas que isolam pequenos blocos, de morfologia quadrangular. Uma vez estabilizados pela erosão das vertentes, estes blocos surgem, em posição secundária, nos aluviões do Nabão. Não existem levantamentos geológicos publicados para esta área e a descrição de Ruget-Perrot (1961) baseia-se em levantamento de dois cortes localizados a Sul da ressurgência de Agroal, nas formações do Jurássico médio. Não obstante, as características petrográficas e paleontológicas dos calcários observados permitem uma correlação com a Formação de Cabaço e Montejunto (J_{cm}) da folha 27-A de Vila Nova de Ourém (Manupella *et al.* 2000), atribuída ao Oxfordiano e Kimeridgiano. A extensão das prospekções até às margens da Ribeira da Sabacheira, o último afluente na margem direita do Nabão antes da ressurgência do

Agroal, permitiu evidenciar nódulos de grande dimensão *in situ* nos calcários destabilizados nas vertentes. Estes afloramentos estão associados a uma quantidade considerável de vestígios talhados, constituídos por lascas não diagnósticas, ou de tecnologia *levallois* do Paleolítico Médio. A utilização destes sílices encontra-se documentada em sítios arqueológicos de diversas cronologias e em vários níveis de ocupação da Gruta da Oliveira (cf. Capítulo 4.3). A existência de silicificações em posição secundária foi detectada por C. Gameiro em vários pontos localizados ao longo do troço final da Ribeira da Murta, perto do lugar de Barreiro. As prospeções detectaram a existência de lascas não diagnósticas e de esboços de núcleos, de tecnologia característica de uma exploração durante o Neolítico pleno ou recente, atestada em vários sítios do Centro de Portugal (Aubry *et al.* 2008).

A sucessão carbonatada do Cenomaniano superior apresenta silicificações em diversas áreas da Orla Meso-Cenozóica Ocidental Portuguesa.

Nos pequenos afloramentos da região a Sul de Aveiro em que ocorrem estratos pertencentes aos "Calcários de Mamarrosa", atribuídos ao Cenomaniano (Colin e Lauverjat 1974), os levantamentos geológicos recentes não mencionam a presença de sílex (Barbosa 1981). Todavia, a existência de sílex associado a esta unidade, cuja maior expressão se encontra nas regiões do Baixo Mondego e da Nazaré-Leiria-Ourém, e é designada, usualmente, como "Formação Carbonatada" (Soares 1966, 1980, equivalente de "Calcários apinhoados de Costa d' Arnes" *in* Rocha *et al.* 1981, e de Formação de Trouxemil *in* Soares *et al.* 2007), já tinha sido detectada e publicada no final do século XIX (Gomes 1898). Mais recentemente, foram localizadas diversas possíveis fontes de sílex, em posição secundária, durante trabalhos de prospeção e escavação arqueológica (Silva 2000). A verificação no terreno e recolha de amostras de sílex e de calcário, no lugar de Portinho (Oiã), confirmou a existência de pequenos nódulos de sílex nas formações detríticas sobrejacente a um pequeno afloramento de calcários (Tabela 1, Figura 3, Tipo E1). A sua utilização durante o Mesolítico e a Pré-história Recente encontra-se atestada localmente (Silva 2000).

Os afloramentos atribuíveis ao Cretácico superior, localizados entre Mealhada e Condeixa-a-Nova, foram objecto de um estudo petrográfico e paleontológico que não revelou a existência de sílex em nenhum dos perfis estudados (Soares 1966, 1980, Soares *et al.* 1985, Callapez 1992), embora sejam conhecidos, desde há muito (Soares e Reis 1984), os níveis silicificados que ocorrem por cima do limite com a Formação de Taveiro, representativa do Campaniano-Maastrichtiano, inseridos na Formação de Bom Sucesso (Soares *et al.* 2007).

Os leitos com nódulos de sílex que aparecem nos calcários de tipo *packstone* da unidade H do topo do Cenomaniano superior do perfil da Nazaré (Callapez 1998) foram objecto de um estudo petrográfico (Jordão 2010). Os afloramentos da região de Leiria e de Caxarias foram amostrados e objecto de um estudo em lâmina delgada (Mangado 2002, Aubry 2009). Na região de Leiria e de Nazaré, os nódulos de sílex aparecem como uma massa siliciosa homogénea, de cor castanha clara a vermelha (Figura 3, Tipo E2), de estrutura frequentemente zonada e com um córtex regular e pouco espesso. A observação microscópica confirmou a existência de fragmentos de foraminíferos mal conservados, associados com uma proporção variável de elementos detríticos (quartzo ou moscovite) e, no caso das amostras da região de Caxarias, uma textura peloidal (Tabela 1, Tipo E2/7).

Os mesmos calcários do Cenomaniano-Turoniano, ainda hoje representados por pequenas manchas aflorantes localizadas entre Alcanena e Rio Maior, terão constituído a origem do

sílex detectado em posição secundária nos arredores da localidade de Rio Maior (Marks *et al.* 1991, Bicho 1992, Zilhão 1997, Thacker 2000, Skokler 2002).

Além destes afloramentos, associados a fácies péri-recifais com rudistas do Cenomaniano superior, as prospecções evidenciaram a presença de nódulos e de fragmentos de nódulos de sílex rolados, em unidades detríticas mais recentes e da mesma idade, com tamanhos entre os 5 e 50 cm. A presença de sílex, em parte originário da exumação do corpo carbonatado do Cenomaniano e minoriário (minoritária em relação ao quartzo ou o quartzito) é característica dos Arenitos da Ota da Bacia Sedimentar do Tejo, entre Alcanena e Rio Maior (Manuppella *et al.* 2006: 32). O sílex apresenta cores heterogéneas, que vão do cinzento ao vermelho, dispostas em zonas, frequentemente dentro do mesmo bloco. Macroscopicamente, muito raramente são visíveis na textura *mudstone* outros elementos, para além de abundantes óxidos de ferro e geodes com recristalizações de macroquartzito, onde os cristais se apresentam bem desenvolvidos. O córtex apresenta-se rolado e impregnado de óxidos de ferro, dando-lhe uma coloração alaranjada ou acastanhada (Tabela 1, Figura 3, Tipo E6)

2.2.5. Silicificações lacustres do Eocénico/Oligocénico

Na sucessão de depósitos calcários, margas, argilas, grés e conglomerados da bacia de Runa, os calcários brancos e compactos contêm silicificações que formam pequenas escarpas na paisagem. O complexo paleogénico de Runa não forneceu qualquer vestígio de fósseis, mas, pela sua posição superior ao “Complexo Basáltico”, deve pertencer ao fim do Eocénico ou à base do Oligocénico (Alenquer 30-D).

O sílex apresenta-se em bancadas espessas e as amostras recolhidas em diversos pontos do afloramento mostram uma extrema variação de aspecto macroscópico. Dois tipos foram diferenciados por Shokler (2002) em dois níveis distintos, com base nas características petrográficas e na posição estratigráfica (Tabela 1, Tipo G1/G2). Ambos apresentam uma estrutura brechoide, com numerosas micro-cavidades e fissuras preenchidas por calcedónia. A matéria é translúcida ou opaca, de cor creme, castanha clara, castanha alaranjada ou branca azulada. Os blocos não apresentam córtex e são geralmente fissurados. A fractura revela uma superfície irregular mas de grão extremamente fino. Este sílex, que aparece em posição secundária nos terraços fluviais do Rio Sizandro, foi explorado no sítio Solutrense de Vale Almoinha, em S. Pedro da Cadeira (Zilhão 1997), e na ocupação do Mesolítico antigo de Toledo (Araújo 2012).

2.2.6. Silcretos de idade paleogénica

Silcreto é a terminologia adoptada em Portugal e Espanha (*silcreta*) para descrever uma rocha compacta, de fractura concoidal, constituída por mais de 95% de sílica, de origem pedogenética. Foram propostas várias tipologias para classificar os silcretos em função do processo genético (silicificação num solo ou ligado com o nível freático), da natureza da matriz ou da estrutura micromorfológica (Nash e Ullyott 2007).

Silcreto da Formação de Bom Sucesso

Na Formação de Bom Sucesso, acima referida, os níveis de arenitos silicificados que formam escarpamentos na paisagem em diversas áreas, atribuída ao Oligo-Miocénico, foram

cartografados e descritos petrograficamente (Meyer e Reis 1985). A existência de silcretos, que aparecem sob a morfologia de placas na área de Casal Verde, foi observada pela primeira vez por Choffat (1900) e assinalada na notícia explicativa da folha 19-C da carta geológica de Portugal à escala 1:50.000 (Rocha *et al.* 1981). *“Ces silicifications, très localisées dans l’espace, présentent deux caractères importants: l’aspect en «croûte» sur l’affleurement, l’abondance de pseudo-pisolithes silicifiés et de structures géotropes. Ces caractères évoquent la silicification d’un ancien encroûtement carbonaté d’origine pédologique”* (Reis 1981: 133).

Esta rocha siliciosa é de grão extremamente fino, translúcido e de cor cinzenta (Munsell: 7.5R 2.5/0 “black”), com numerosas inclusões dendríticas opacas, de cor preta e limite difuso, que lhe confere um aspecto escuro. Em menor quantidade, observam-se pequenas inclusões milimétricas (opacas, de cor amarela alaranjada e de aspecto brilhante), na zona imediatamente subjacente ao córtex. A textura pisolítica encontra-se conservada (Tabela 1, Figura 3, Tipo F2). O córtex é branco, de aspecto compacto e apresenta um limite irregular, mas nítido, com a massa siliciosa.

Apesar do seu afloramento se encontrar numa área pouco extensa (< 1 ha), a utilização do silcreto de Casal Verde está atestada nos sítios mesolíticos locais e do Mesolítico e do Paleolítico Superior nas grutas do Maciço de Sicó (Aubry *et al.* 2012).

Silcreto da Bacia Sedimentar do Tejo

Fragmentos de rochas siliciosas, que correspondem à definição de silcreto, foram encontrados na margem direita da Ribeira das Alcobertas, num terraço quaternário exposto à beira da estrada entre Fráguas e Outeiro das Cortiçadas (Tabela 1, Figura 3, Tipo F1). Macroscopicamente, apresentam várias colorações (geralmente cinzenta ou amarelada) e uma estrutura brechoide, com quartzo detrítico no seu interior. O tipo de córtex irregular, de espessura centimétrica e pouco rolamento, indica que a fonte primária estará perto desta ocorrência. Prospecções levadas a cabo a montante da Ribeira das Alcobertas não permitiram identificar essa mesma origem. Esta matéria-prima encontra-se presente no espólio da Gruta da Oliveira.

3. Sílex e silcretos do território espanhol utilizado durante o Paleolítico Superior em Portugal

3.1. Sílex lacustre do Miocénico da bacia do Tejo

Uma outra fonte importante de sílex, alvo de exploração sistemática durante a Pré-história na Península Ibérica, aparece em formações carbonatadas de ambiente lacustre do Miocénico nas bacias do Tejo e do Douro (Bustillo 1976, Bustillo e Pérez-Jiménez 2005, Armenteros 2000). Apesar de ocorrer em áreas geográficas relativamente reduzidas, quando comparadas com o sílex de ambientes marinhos, a formação de rochas siliciosas em bacias continentais endorreicas de idade miocénica é um facto frequente e relativamente bem conhecido e explicado, do ponto de vista geoquímico, na Península Ibérica (Bustillo 1976, Armenteros 1986, Orti *et al.* 1997).

A primeira área de afloramento de sílex nas formações lacustres miocénicas da bacia do Tejo e dos seus afluentes da margem direita foi estudada em pormenor por Bustillo (1976). As rochas siliciosas foram objecto de uma atenção especial e de estudos em lâminas delgadas,

nas suas subdivisões em três áreas: Norte (carbonatada), Este (gipsífera) e Oeste-central (carbonatada e argilosa). Apenas o limite Sudoeste desta área foi por nós prospectado e os cortes de Huecas e Rielves, descritos naquele trabalho, foram amostrados (Mc-7, 8, 9). A existência de silicificação foi documentada, em associação com argilas intercaladas em níveis carbonatados no Miocénico do Mapa Geológico de Espanha n.º 52, na região a Sudoeste da localidade de Talavera de la Reina.

Mais recentemente foi descoberto no âmbito da construção da via de circunvalação M-50, o sítio arqueológico de Casa Montero (Vicálvaro, Madrid). Os testemunhos líticos do Paleolítico Inferior e Médio e as minas neolíticas estão associados à presença de sílex da Unidade Intermediária do Mioceno (Alberdi *et al.* 1985) de idade Aragoniense médio. Bustillo e Pérez Jiménez (2005) estudaram estas silicificações e diferenciaram três grandes grupos (sílex, opala, sílex opalino), em função da percentagem de sílica amorfa.

Do ponto de vista macroscópico, o primeiro grupo de sílex caracteriza-se maioritariamente por uma distribuição irregular da cor, com uma predominância das tonalidades acinzentadas (código das cores Munsell 10YR5:2 “grayish brown” ou 7.5YR6/0 “gray”). São silicificações geralmente translúcidas, com um grão fino e uma superfície de fractura lisa e de textura heterogénea. A aptidão para o talhe parece ser média ou alta, devido à presença de pequenas geodes no meio da massa silicosa, de vestígios de mega-cristais de quartzo, ou, mais raramente, de carbonato calcítico secundário (Tabela 1, Figura 4, Tipo I11). Estas silicificações foram encontradas em posição secundária nos terraços antigos do Tejo, em Espanha, e já em território português, na área de Salgueira (Vila Velha de Ródão) e de Salavessa (Nisa).

A segunda grande variante deste sílex é caracterizada pela presença de forma opalina de sílica com um aspecto lustroso muito característico (Tabela 1, Tipo I9). A tonalidade predominante no conjunto é o verde (color Munsell 5YR 6:3 “pale olive”). Todavia, algumas amostras recolhidas em posição secundária apresentam uma gama de cores mais larga (color Munsell: 10YR 4/3 “dark brown”). Estas matérias-primas são de grão muito fino e apresentam uma superfície de fractura lisa. A sua aptidão para o talhe é média, dado a elevada porosidade e as numerosas inclusões carbonatadas.

3.2. Sílex lacustre da bacia do Douro

O sector geográfico no limite das províncias espanholas de Valladolid, Burgos, Segóvia e Sória, que pertence à bacia do Alto Douro, foi objecto de um estudo geológico no âmbito de uma Tese de Doutoramento (Armenteros 1986). Os trabalhos de descrição e estudo dos perfis permitiram evidenciar a presença de silicificações que “forman cuerpos lenticulares (nódulos) de unos 5 a 30 cm de espesor y de longitud variable (por lo habitual, inferior al m) que suelen concentrarse en determinados niveles, manifiesta un aspecto vidriado (tipo porcelana) y una extensa gama de colores: blanco, crema o azul, con diferentes tonalidades intermedias” (Armenteros 1986: 122). O sílex está associado a fácies dolo-míticas com gesso, na Formação de *Cuevas de Provancos*, que foi atribuídas ao Miocénico superior (Tabela 1, Figura 4, Tipo I5/6).

Outras silicificações de idade miocénica, que passaram recentemente a ser denominadas sílex de Mucientes (Tabela 1, Figura 4, Tipo I2/I3), foram localizadas nas formações lacustres constituídas por margas com gesso (fácies *Cuestas*) e calcárias (fácies *Paramos*) da bacia do Douro, perto do corte de referência de *Las Canteras* (Fuertes-Prieto *et al.*

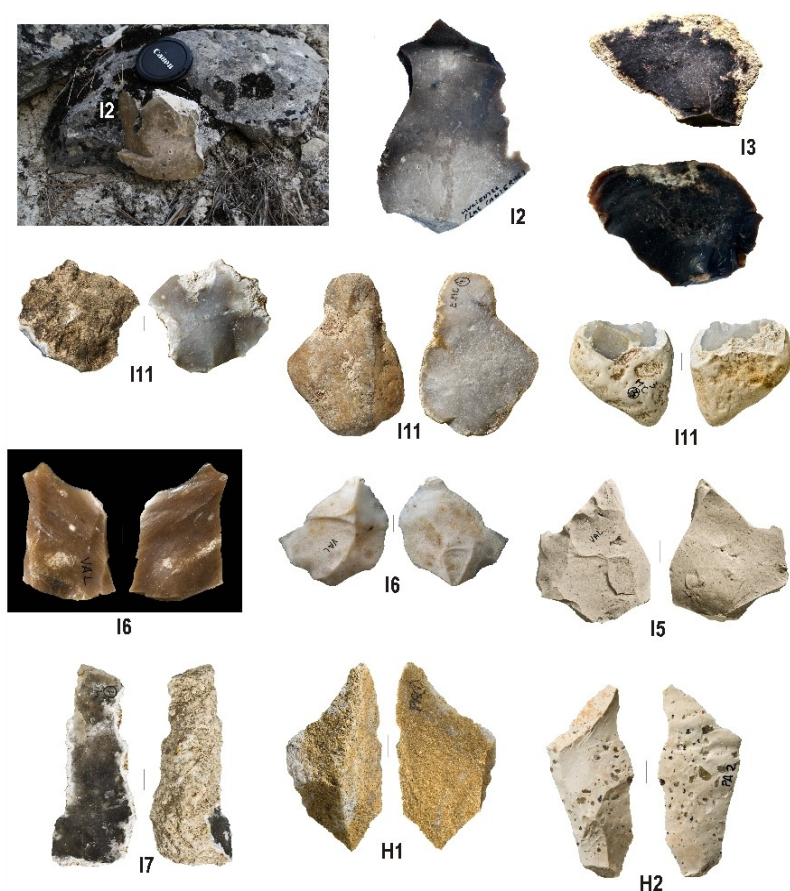


Figura 4. Sílex lacustres miocénicos e silcretos da bacia do Douro e do Tejo (Fotos J.P. Ruas).

Figure 4. Miocene lacustrine flints and silcrete from the Douro and Tagus basins (Photos by J.P. Ruas).

2013). Silificações no mesmo nível estratigráfico e ambiente de sedimentação foram assinaladas nas localidades de Berceruelo (Aubry *et al.* 2012) e, em posição secundária, em Wamba e Fuensaldaña (Fuertes-Prieto *et al.* 2013). Macroscopicamente, estas silificações apresentam um aspecto muito variável, de cor cinzenta, translúcida, castanha ou preta, opaca, e aparecem sob a forma de nódulos, com um córtex claro e poroso. O estudo em lâmina delgada confirma uma formação em ambiente lacustre (Fuertes-Prieto *et al.* 2013). A sua utilização é assinalada nos sítios da região de Valladolid, durante a Pré-história Recente (Fuertes-Prieto *et al.* 2013), mas a sua difusão a longa distância ao longo do Rio Douro, chega até às ocupações do Paleolítico Superior do Vale do Côa (Aubry 2009, Aubry *et al.* 2012) e do Vale do Sabor (comunicação R. Gaspar).

3.3. Silcreto da bacia do Douro

Estes silcretos, formados por opala evoluída a partir da variante opala-CT, apresentam uma cor alaranjada e castanha clara, constituem alguns afloramentos de depósito fluviais que datam do Cretácico e do Paleoceno de várias áreas da bacia do Douro, a sul de Salamanca e entre Salamanca e Zamora (Tabela 1, Figura 4, Tipo H1/H2) (Mediavilla and Dabrio 1986, Molina Ballesteros *et al.* 1997, Blanco *et al.* 2008).

Prospecções realizadas na área de Muñopepe (provincia de Ávila) permitiram detectar fragmentos rolados de silcreto, apenas em posição secundária. O silcreto é translúcido, de cor cinzenta clara ou escura, e apresenta distribuição homogénea, manchada ou em bandas. A massa siliciosa é de grão fino ou muito fino, a superfície de fractura é lisa ou ligeiramente rugosa, devido à existência de quartzo detrítico (Tabela 1, Figura 3, Tipo I7). Macroscopicamente trata-se de um sílex de textura heterogénea. As outras inclusões observadas, com grande ampliação, são óxidos de manganês sob a forma de pontuações ou de dendrites de cor preta. O córtex observado nas amostras é de aspecto arenítico. A parte externa das concreções não aparece muito desgastada, facto que sugere a existência de formações carbonatadas de idade neogénica/miocénica nas proximidades do lugar de recolha, na bacia do Rio Adaja, onde pequenos afloramentos estão cartografados no Mapa Geológico de España (escala 1:20.000 folha nº 44).

Apesar de aparecerem em pequenas concreções ou bancadas centimétricas, estas variedades de rochas siliciosas de grão fino foram transportadas e utilizadas durante o Gravettense para os sítios do Vale do Côa (cf. Capítulo 4.1).

4. Estudos de caso

4.1. Aproveitamento em rochas siliciosas durante o Paleolítico Superior do Baixo Côa

O reconhecimento da cronologia paleolítica das imagens gravadas sobre superfícies rochosas ao ar livre no Vale do Côa, em finais do século XX, constituiu um importante marco na história da Arqueologia peninsular, só comparável com a demonstração, um século antes, da datação paleolítica da arte da Gruta de Altamira (Aubry 2009). Os trabalhos de prospecção, sondagem, escavação, caracterização e datação dos depósitos que contêm vestígios do Paleolítico Superior, em sítios com funções distintas, no fundo do Vale do Côa e no limite ocidental da Meseta, permitiram uma aproximação às sociedades de caçadores-recolectores autoras dos testemunhos gráficos. Os trabalhos evidenciaram uma ocupação da região durante várias fases do Paleolítico Superior, datadas pelo método OSL/TL e pelo radiocarbono (Aubry 2009, Aubry *et al.* 2012).

As duas categorias petrográficas de rochas que constituem mais de 95% das indústrias lascadas de todas as jazidas do Paleolítico Superior do vale do Côa, e que foram localizadas num raio de menos de 5 km, nos depósitos detríticos siliciclásticos ou em filão, nas imediações dos sítios estudados, são o quartzito e o quartzo de filão. A observação do material arqueológico e as prospecções revelaram uma grande variedade para o quartzo em filão. O mais comum é o quartzo leitoso, branco e opaco, que, em alguns casos, pode ser perfeitamente translúcido sem apresentar a forma da cristalização característica do quartzo. O quartzo hialino existe sob a morfologia de cristais com menos de 5 cm de alongamento e 1 cm de largura, na porção central de alguns filões de quartzo leitoso.

O filão subvertical de pórfiro granítico e riolítico, que atravessa a bacia do Côa no eixo E-W entre a falha da Vilariça e a fronteira espanhola (Ribeiro 2001) foi unicamente explorado nos sítios arqueológicos localizados na sua proximidade.

Encontram-se sistematicamente representadas nos conjuntos artefactuais outras categorias de sílica em filão (Tabela 1, Tipos J1/J9), mas em fracas percentagens (1-5% dos efectivos).

Alem destas rochas de origem regional (menos de 40 km), o estudo dos conjuntos recolhidos nos sítios do Paleolítico Superior, de cronologia compreendida entre 30.000 e 12.000 anos BP, revelou a presença de sílex proveniente de fontes longínquas (Aubry *et al.* 2012). As fontes utilizadas em cada um dos sítios estudados indicam a presença de sílex bajociano, oxfordiano e cenomaniano da Estremadura (Tabela 1, Tipos A2, C1/4, D1/4, E2/7) e miocénico da bacia do Douro e do Tejo (Tipos I1/10), bem como de fontes intermédias, como os silcretos da área de Salamanca e o quartzo em filão da Beira (Tabela 1, Tipos H1/2 e J1/4 e 8). Este sistema de utilização de rochas não locais, identificadas sob a forma de utensílios ou de blocos de matéria-prima, demonstra a existência de uma rede social, seja esta explicável por trocas entre grupos humanos de regiões próximas ou por deslocação de reservas de matérias-primas por parte de alguns elementos do grupo que exploravam uma outra região ao longo do ano (Aubry *et al.* 2012). Estes dados, especialmente a utilização das mesmas variedades de sílex entre o Gravettense e o Magdalense (entre 30.000 e 12.000 anos), associadas a uma maioria de matérias-primas locais, levam-nos a pensar que a região do Baixo Côa seria permanentemente habitada por um grupo de caçadores durante as diversas fases do Paleolítico Superior. De facto, os dados disponíveis apontam para uma exploração dos planaltos, que corresponderão a acampamentos de caça especializados, contemporâneos da utilização residencial dos sítios de fundo de vale. Em paralelo, à escala regional, existe uma exploração dos recursos das diversas bacias dos afluentes do Douro, que se faria de maneira alternada, por um mesmo grupo ou por fracções de um mesmo grupo, que se juntavam periodicamente durante certos momentos de abundância de recursos (Figura 5).

Esta proposta de permanência de um grupo populacional num longo período de tempo durante o Paleolítico Superior opõe-se à teoria de exploração esporádica por grupos vindos de outras regiões onde o sílex existe naturalmente como é o caso das bacias do alto Douro, do Mondego ou do Tejo. A suposta estabilidade de um grupo humano pode assim explicar, em parte, a existência de uma "tradição" de representação de certas espécies animais e de um estilo local ao longo do tempo, no quadro da evolução estilística geral durante todo o Paleolítico Superior. De facto, o contacto com populações de outras zonas geográficas identifica-se, entre outros critérios, pela utilização destas convenções artísticas utilizadas por grupos de caçadores da região franco-cantábrica, bem como a presença de sílex do centro de Portugal e do interior da Península Ibérica (Aubry *et al.* 2012).

4.2. Exploração do Paleolítico Médio dos nódulos botrioidais da Formação de Degracias (Dolina do Vale da Grota, Tapéus)

A parte superior dos calcários da Formação de Degracias (cf. Capítulo 2.2.2.), atribuídos ao Bajociano, contém nódulos de sílex que podem ultrapassar os 30 cm de diâmetro, o maior, com a característica superfície cortical de tipo botrioidal (Tabela 1, Tipo C3/4, Figura 2 e 6).

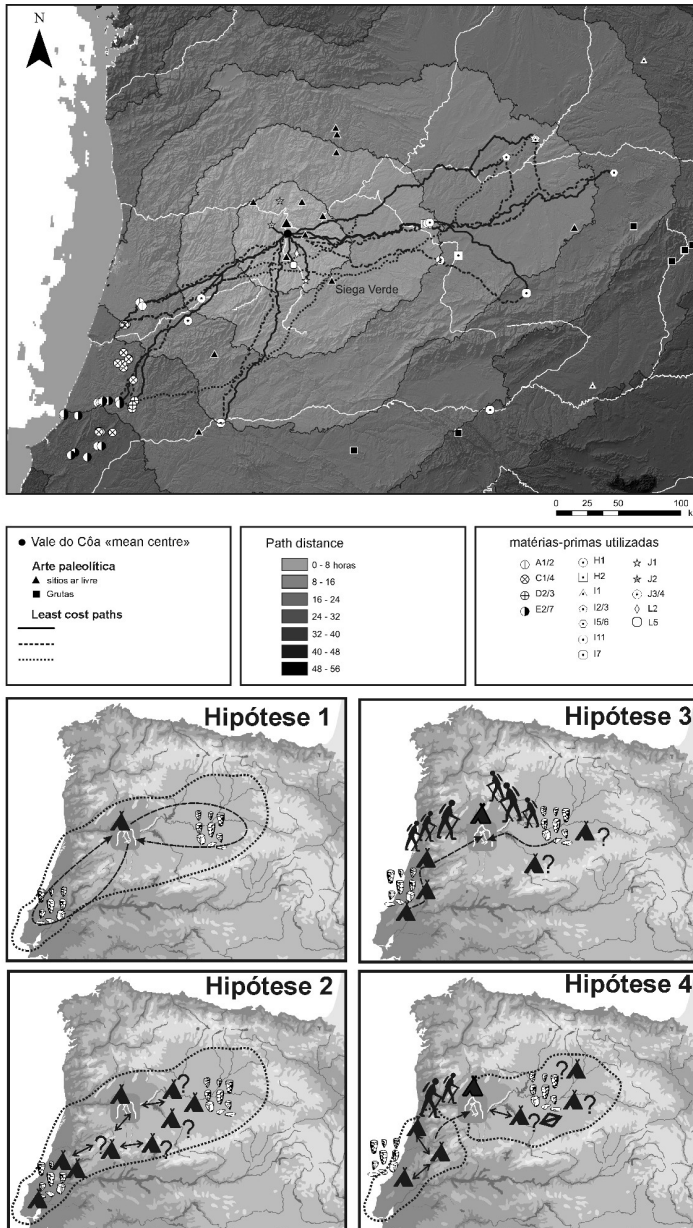


Figura 5. Origem das rochas siliciosas de grão fino utilizadas nos sítios do Paleolítico Superior do Vale do Côa e propostas interpretativas.

Figure 5. Source areas of fine-grained siliceous rocks used in the Côa River Valley Upper Paleolithic sites and theoretical framework behind siliceous raw material long-distance displacements.

Na área de Tapéus, localizada entre os perfis de referência escolhidos para a Formação de Casmilo/Degracias do Vale do Poio e do Casmilo (Martins 2008), as silicificações aparecem nas bancadas de calcários micríticos ou remobilizados e epigenizados em depósitos detríticos siliciclásticos. A existência de vestígios arqueológicos na Dolina do Vale da Grota, constituídos por artefactos talhados a partir do sílex local da Formação de Degracias, foi detectada em 2005, após a abertura de um caminho rural. As escavações revelaram a existência de vestígios de pedra lascada de tecnologia diagnóstica do Paleolítico Médio, preservados na unidade estratigráfica 2, e do Neolítico antigo, na unidade 1, fortemente afectada por processos pós-deposicionais. A unidade estratigráfica 2 sobrepõe-se a um depósito de areias e argilas, estéril do ponto de vista arqueológico, que contém nódulos de sílex de grande tamanho, com formas botrioidais, dessolidarizados dos calcários bajocianos (Figura 6). A elevada taxa de remontagens entre os vestígios de pedra lascada (Figura 6) confirma que os vestígios foram incluídos em depósitos quaternários que apresentam uma inclinação inferior à da vertente actual e que, numa fase posterior à sua deposição, terão sido afectados por movimentos pós-deposicionais. De um ponto de vista tecnológico, as remontagens revelam que a exploração

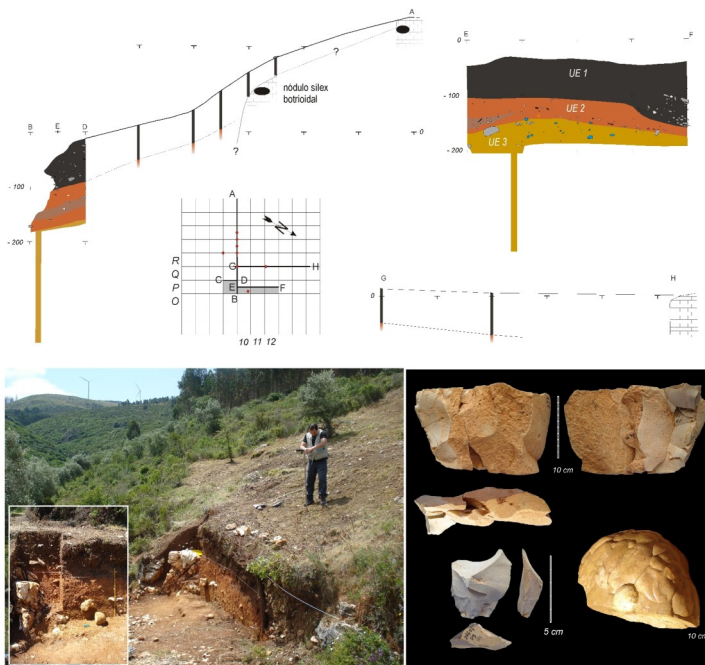


Figura 6. Dolina do Vale da Grota. Cortes estratigráficos do preenchimento sedimentar local de uma estrutura tectónica e vestígios da exploração dos nódulos de sílex bajociano durante o Paleolítico Médio.

Figure 6. Vale da Grota's doline. Stratigraphical sections showing the local sedimentary infill of a tectonic depression, and preserved lithic remains revealing the use of Bajocian flint during the Middle Palaeolithic.

dos nódulos de sílex consistiu na remoção de lascas das zonas de grão grosseiro, menos silicificadas, para reservar a parte mais fina para a preparação de núcleos de tipo *Levallois* ou *discoïdal*. As lascas produzidas a partir destes métodos terão sido utilizadas em sítios da região, do tipo das ocupações das grutas de Ourão e da Buraca Escura (Almeida *et al.* 2003).

4.3. Origem e gestão do sílex e das outras matérias-primas líticas da ocupação Paleolítico Médio da camada 14 da Gruta da Oliveira

A Gruta da Oliveira (Torres Novas) localiza-se na rede cársica da nascente do Rio Almonda, a meia encosta da escarpa de falha que limita a Serra d'Aire (Mesozóico) e a Bacia Sedimentar do Baixo Tejo (Cenozóico). Esta rede cársica é constituída por galerias labirínticas com vários quilómetros de extensão. A sequência de episódios de estabilidade e instabilidade tectónica durante o Cenozóico deu origem à formação de níveis de aplanação à superfície, a par do desenvolvimento de galerias escalonadas em andares (Rodrigues *et al.* 2002). Consequentemente, foram geradas inúmeras exsurgências, as quais, após a sua desactivação hidrogeológica, foram alvo de ocupação por parte das comunidades pré-históricas ao longo de centenas de milhares de anos. Neste sistema, a Gruta da Oliveira encerra ocupações dos últimos neandertais que povoaram o extremo ocidental da Península Ibérica, sendo, portanto, um sítio arqueológico chave para a compreensão das alterações socio-económicas - nomeadamente ao nível da aquisição de matérias-primas - que se desenvolvem durante a transição do Paleolítico Médio para o Superior.

Estas considerações revestem-se de maior importância, observando que a gruta se localiza: a) numa fronteira natural entre duas realidades geológicas onde, nas rochas sedimentares do Maciço Calcário Estremenho, se localizam diversas formações com sílex em posição primária, e, nos depósitos detríticos do Tejo, o sílex e outras rochas siliciosas como o quartzo, o quartzito e o lídito que se encontram em posição secundária; b) na região meridional de um corredor natural pelo interior do território de deslocação das comunidades humanas ao longo do tempo (vale do Rio Nabão), entre o Maciço Calcário Estremenho e a Bacia Sedimentar do Baixo Tejo, a Sul, e a Serra do Sicó, a Norte, pelo que as estratégias de aprovisionamento verificadas pelas comunidades que ocuparam o sítio poderão estar relacionadas com o elevado grau de mobilidade destas populações de neandertais, à semelhança do verificado durante o Paleolítico Superior.

O estudo sobre a gestão das matérias-primas da Gruta da Oliveira incidiu sobre um nível arqueológico datado de há cerca de 45.000 anos. Identificaram-se 6 tipos de sílex e silcretos, além do quartzo, do quartzito e do lídito (Figura 7). A análise do córtex indica que estes recursos foram explorados essencialmente a partir de depósitos em posição secundária (cascalheiras miocénicas e terraços quaternários) e, em menor escala, de formações em posição primária (e.g. sílex do Bajociano superior da Formação de Chão das Pias, Tabela 1. Tipo C3 e C4).

As prospecções realizadas para identificar a proveniência destas matérias-primas permitiram o reconhecimento destes depósitos, e foram definidos três níveis regionais para estabelecer o grau de mobilidade das comunidades de caçadores-recolectores neandertais (Geneste 1985):

1) Local – Frequentação regular do espaço (< 5 km em torno da gruta):

- Posição primária – o sílex da formação de Chão das Pias (Tabela 1, Tipos C3 e C4), que pela baixa aptidão para o talhe (diáclases) era utilizado em último recurso quando com-

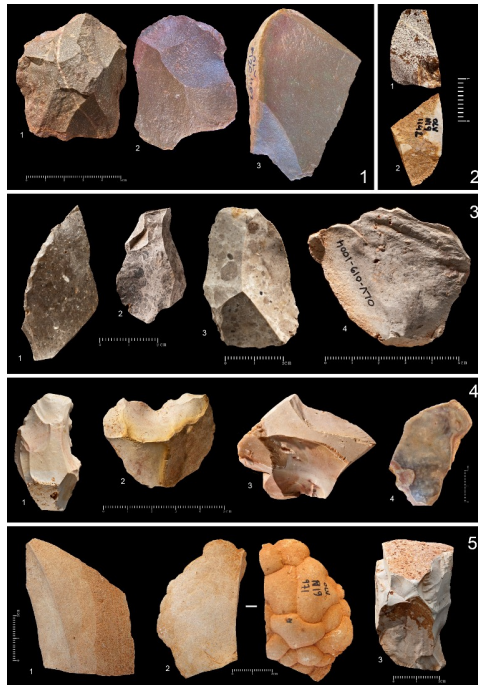


Figura 7. Matérias-primas da Gruta da Oliveira (camada 14). 1: Quartzito. 1-núcleo centrípeto em quartzito; 2-núcleo centrípeto em quartzito fino; 3-lasca em quartzito fino (fotos 1.1: José Paulo Ruas; 1.2,1.3: Henrique Matias), 2: Silcreto da Bacia sedimentar do Baixo Tejo (Tabela 1, Tipo F1). 2.1-lasca, 2.2-lasca (fotos José Paulo Ruas). 3: Sílex do Oxfordiano superior (Tipo D2). 1-fragmento de raspador; 2-lasca; 3-lasca levallois; 4-lasca parcialmente cortical. (fotos José Paulo Ruas), 4: Sílex do Cenomaniano superior (Tipo E6). 1-denticulado; 2-entalhe; 3-lasca; 4-lasca (fotos 4.1, 4.2, 4.3 José Paulo Ruas; 4.4 Henrique Matias); 5: Sílex do Bajociano superior (Tipos C2 e C3): 1-lasca parcialmente cortical; 2-lasca cortical com superfície cerebróide; 3-lasca parcialmente cortical (fotos 5.1, 5.2: Henrique Matias; 5.3: José Paulo Ruas)

Figure 7. Gruta da Oliveira raw materials (level 14). 1: Quartzite. 1-centripetal core; 2-Fine-grained quartzite centripetal; 3-Fine-grained quartzite flake (Photos 1.1 by José Paulo Ruas; 1.2,1.3: Henrique Matias), 2: Silcrete from the Lower Tagus sedimentary Basin (Table 1, Type F1). 2.1-Flake, 2.2-Flake (Photos by José Paulo Ruas). 3: Upper Oxfordian flint (Tipo D2). 1-Side-scrapers fragment; 2-Flake; 3-Levallois flake; 4-Cortical flake (José Paulo Ruas), 4: Upper Cenomanian flint (Tipo E6). 1-Denticulate; 2-Notche; 3-Flake; 4-Flake (Photographs 4.1, 4.2, 4.3 José Paulo Ruas; 4.4 Henrique Matias), 5: Upper Bajocian flint (Types C2 e C3): 1-Cortical flake; 2-Cortical flake; 3-Cortical flake (Photos of 5.1, 5.2 by Henrique Matias; of 5.3 by José Paulo Ruas).

parado com a qualidade e quantidade dos outros tipos.

- Posição secundária – o quartzito de grão fino em depósitos nas vertentes do arrife.
- 2) Intermédia – Zona de passagem intermédia (5-10 km):
- Posição sub-primária – o sílex da Formação de Chão das Pias (Tabela 1, Tipo C3/C4), cativo em dolinas na região da Serra de Santo António. Estes nódulos, com superfície frequentemente cerebróide, podem atingir dezenas de centímetros.
- Posição secundária – sílex do Cenomaniano superior (Tabela 1, Tipo E6) da região a

Sudeste da gruta proveniente de depósitos detríticos da Bacia do Baixo Tejo, da formação do Miocénico da Ota (M1-4) e de terraços quaternários.

3) Distante – Zona de frequência ocasional (10-20 km):

- Posição sub-primária – o sílex do Oxfordiano superior (Tabela 1, Tipo D2), presente nas vertentes e planícies aluviais dos afluentes do Rio Nabão da região da exurgência do Agroal.
- Posição secundária – silcretos (Tabela 1, Tipo F1) que ocorrem em posição secundária, juntamente com o sílex do Cenomaniano superior (Tipo E6).

O quartzo, o quartzito e o lídito são muito abundantes em toda a região da Bacia Sedimentar do Baixo Tejo. Estes litótipos podem ser identificados nas proximidades da Gruta da Oliveira. No entanto, é na unidade miocénica da Ota que os seixos adquirem uma dimensão idêntica às que foram utilizadas no sítio. Actualmente, os depósitos correspondentes a esta formação apenas se encontram preservados a mais de 5 km da gruta.

O estudo arqueo-petrográfico realizado a partir dos materiais líticos talhados da Gruta da Oliveira permitiu identificar matérias-primas originárias de cerca de 20 km de distância. Do ponto de vista regional, estas provêm da região montanhosa do Maciço Calcário Estremenho (sílex do Bajociano superior), mas essencialmente de regiões que funcionariam como locais de passagem relacionados com as deslocações dos grupos neandertais que ocupavam esta região mais ocidental da Península Ibérica. A planície do Tejo (de onde provêm o sílex de deposição secundária a partir de calcários do Cenomaniano superior e os silcretos) surge nesta equação como um corredor com orientação NE-SW, ligando o interior peninsular ao litoral atlântico, enquanto o Rio Nabão funciona como corredor natural para o Maciço Calcário de Sicó, onde diversas ocupações deste período se encontram atestadas.

O desenvolvimento e alargamento dos estudos de proveniência de matérias-primas a outros sítios datados do Paleolítico Médio do centro de Portugal vai possibilitar, por um lado, uma melhor compreensão acerca da gestão das rochas e minerais utilizadas para o fabrico de utensílios, e, por outro, o conhecimento das relações entre os grupos neandertais que ocupavam o ocidente peninsular.

5. Pequeno balanço e perspectivas futuras

Esta apresentação e breve descrição das principais fontes de matérias-primas líticas siliciosas exploradas para a realização das ferramentas em pedra lascada da Pré-história do Norte e Centro de Portugal, a par dos resultados dos três exemplos apresentados revelam um conhecimento pormenorizado na utilização dos recursos locais e regionais pelos grupos pré-históricos. Contudo, desde o Paleolítico Médio e durante o Paleolítico Superior constata-se já a difusão de algumas variedades de sílex de boa qualidade a longa distância.

Estes dados, reveladores da organização das sociedades de caçadores-recolectores e da gestão dos espaços geográficos explorados, contêm uma dimensão espacial única no registo arqueológico, na medida em que constituem uma oportunidade para a reconstrução do funcionamento de sociedades do passado e para orientar novos trabalhos de prospecção arqueológica.

Todavia, a origem de algumas fontes de matérias-primas, atestadas em materiais arqueológicos, continua desconhecida. A necessidade de aplicação desta metodologia ao máximo de contextos geográficos e cronológicos, para inferir algumas recorrências e reconstituir os comportamentos dos Neandertais e Homens Modernos, implica uma abordagem mul-

tidisciplinar, que integre geólogos e arqueólogos. Esta abordagem deve fundamentar-se na aquisição de um referencial geológico no terreno, numa sistematização metodológica e no desenvolvimento de protocolos experimentais de avaliação da qualidade e potencialidade funcional de cada variedade de rocha.

Referências

- Almeida F., Araújo A.C., Aubry T. 2003. Paleotecnologia lítica: Dos objectos aos comportamentos. In: Mateus, J. E., Moreno-García, M. (Eds.), *Paleoecologia Humana e Arqueociências: Um programa multidisciplinar para a arqueologia sob a tutela da cultura*. Instituto Português de Arqueologia. Trabalhos de Arqueologia 29, Lisboa: 299-349.
- Almeida M., Neves M.J., Aubry T., Moura M.H. 2007. Prospecções arqueológicas da margem norte do Baixo Mondego: problematização, metodologia e resultados preliminares. *Actas das I Jornadas de Arqueologia e Património do Litoral Centro, Porto de Mós, 31/05-01/07 de 2001*.
- Alberdi M.T., Hoyos M., Mazo A., Morales J., Sesé C. y Soria D. 1985. *Geología y Paleontología del Terciario Continental de la provincia de Madrid*. C.S.I.C., Madrid: 99-105.
- Araújo A.C. 2012. *Une histoire des premières communautés mésolithiques au Portugal*. Tese de Doutoramento, Universidade de Paris I - Panthéon - Sorbonne.
- Armenteros A.I. 1986. *Estratigrafía y Sedimentología des Neógeno del Sector Suroriental de la Depresión del Duero (Aranda de Duero-Peñafliel)*. Salamanca: Ediciones de la Diputación de Salamanca.
- Armenteros A.I. 2000. *Estratigrafía y Sedimentología del Neogeno del Sector Suroriental de la Depression del Duero*. Diputación de Salamanca (Serie Castilla y León 1), Salamanca.
- Aubry T. 2009. 200 séculos da história do Vale do Côa: incursões na vida quotidiana do caçadores-artistas do Paleolítico. *Trabalhos de Arqueologia* 52.
- Aubry T., Neves M.J., Almeida M., Mangado-Llach J. 2008. Modalidades de aprovisionamento em matérias-primas líticas no baixo Mondego durante o Holocénico: dados novos e revisão de séries arqueológicas. *Actas del IVº Congreso del Neolítico Peninsular, Tomo 2: 258-255*.
- Aubry T., Brugal J.P., Chauvière F.X., Figueiral I., Moura M.H., Plisson H. 2001. Modalités d'occupation au Paléolithique supérieur dans la grotte de Buraca Escura (Redinha, Pombal, Portugal). *Revista Portuguesa de Arqueologia* 4 (2): 19-46.
- Aubry T., Luís L., Mangado Llach J., Matias H. 2012. We will be known by the tracks we leave behind: exotic lithic raw materials, mobility and social networking among the Côa Valley foragers (Portugal). *Journal of Anthropological Archaeology* 31: 528-550.
- Azerêdo A.C., Duarte L.V., Henriques M.H., Manuppella G. 2003. *Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio*. Lisboa, Cadernos de Geologia de Portugal, Instituto Geológico Mineiro, Lisboa.
- Azerêdo A.C. 2007. *Formalização da litostratigrafia do Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica)*. *Comunicações Geológicas* 94: 29-51.
- Barbosa B.P. 1981. *Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000: Notícia explicativa da folha 16-C, Vagos*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Barbosa B.P., Soares A.F., Rocha R.B., Manuppella G., Henriques M.H. 1988. *Carta Geológica de Portugal na escala 1/ 50 000: Notícia explicativa da folha 19-A, Cantanhede*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Bicho N. 1992. *Technological Change in the Final Upper Paleolithic of Rio Mayor, Portuguese Extremadura*. Tese de Doutoramento. Southern Methodist University (Dallas, Estados Unidos).
- Blanco J.A., Armenteros I., Huerta P. 2008. Silcrete and alunite genesis in alluvial palaeosols (late Cretaceous to early Palaeocene, Duero basin, Spain). *Sedimentary Geology* 211: 1-11.
- Bustillo R.M.A. 1976. *Estudio petrológico de las rocas silíceas miocenas de la Cuenca del Tajo*. Madrid. *Estudios Geológicos* 32: 451-497.

- Bustillo R.M.A., Pérez-Jiménez J.L. 2005. Características diferenciales y génesis de los niveles síliceos explotados en el yacimiento arqueológico de Casa Montero (Vicálvaro, Madrid). *Geogaceta* 38: 243-246.
- Callapez P.M. 1992. Estudo paleoecológico dos Calcários de Trouxemil (Cenomaniano-Turoniano) na região entre Mealhada e Condeixa-a-Nova (Portugal Central). Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Centro de Geociências da Universidade de Coimbra. INIC. 25.
- Callapez P.M. 1998. Estratigrafia e Paleobiologia do Cenomaniano-Turoniano. O significado do eixo da Nazaré-Leiria-Pombal. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Carvalho G.S. de, 1946. Sílex dos depósitos da Orla Mesozóica Ocidental: Elementos para o estudo da sua petrografia e da sua génesis. *Memórias e Notícias: Publicações do Museu Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra* Coimbra: 18: 1-39.
- Carvalhosa A. 1959. Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000: Notícia explicativa da folha 15-D, Figueira de Castelo Rodrigo. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.
- Cerveira A. 1951. Sobre a metalogenia do urânio em Portugal. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal* 8: 1-47.
- Hoffat P. 1900. Recueil de Monographies stratigraphiques sur le système crétacique au Portugal. 2^o étude, le Crétacé supérieur au Nord du Tage. *Memórias da Direcção dos Serviços Geológicos de Portugal* 9. Direcção dos Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Hoffat P. 1903. L'Infralias et le Sinémurien du Portugal. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal* 5. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Hoffat P. 1907. Exploitation souterraine de silex à Campolide aux temps préhistoriques. *O Archeologo Português*, Lisboa.
- Colin J.P., Lauverjat J. 1974. Ostracodes nouveaux du Cénomanien de Mamarrosa, province du Beira Littoral, Portugal. *Revue de Micropaléontologie* 17: 3-14.
- Coutinho J.E.R. 1986. Ansião: Perspectiva global da arqueologia, história e arte da Vila e do Concelho. *Litográfica Estarreja*, Estarreja.
- Cunha L. 1990. As Serras Calcárias de Condeixa, Sicó, Alvaiázere - Estudo de Geomorfologia. *Geografia Física I*, Instituto Nacional de Investigação Científica, Imprensa Nacional, Casa da Moeda, Coimbra.
- Dias M.J.M., Andrade A.A.S. 1970. Portuguese uranium deposits. *Memórias e Notícias do Museu e Laboratório de Mineralogia e Geologia da Universidade de Coimbra* 70: 1-22.
- Dias R., Araújo A., Terrinho P., Kullberg J.C. 2013a. *Geologia de Portugal*. Volume 1. *Geologia Pré-mesozóica*. Escolar Editor, Lisboa.
- Dias R., Araújo A., Terrinho P., Kullberg J.C. 2013b. *Geologia de Portugal*. Volume 2 – *Geologia Meso-cenozóica de Portugal*. Lisboa. Escolar Editora, Lisboa.
- Duarte M.L., Coutinho J., Barros R., Ribeiro A. 1966. Estudos geológicos no sinclinal de Moncorvo. *Boletim. Minas* 3 (1): 51-53.
- Fernandes P. 2012. Itinéraires et transformations du silex : une pétroarchéologie refondée, application au Paléolithique moyen. Tese de Doutoramento, Universidade de Bordeaux I.
- Fuertes-Prieto M.N., Neira-Campos A., Fernández-Martínez A., Gómez-Fernández F., Alonso-Herrero 2013. The "Mucientes flint" of the Iberian North Plateau, (Spain). Programme and Abstracts, 5th Arheoinvets Symposium, "Stories Written in Stone, International Symposium on chert and knappable Materials, Issi, 20-24/08/2013: 66-67.
- Geneste J.M. 1985. Analyse lithique d'industries Moustériennes du Périgord: Une approche technologique du comportement des groupes humains au Paléolithiques Moyen. Tese de doutoramento. Universidade de Bordeaux I.
- Gomes J.P. 1898. Mineraes descobertos em Portugal. *Comunicações da Direcção dos Trabalhos Geológicos* 2: 199-209.
- Jordão P. 2010. Análise de proveniência de matérias-primas líticas da indústria de pedra lascada do povoado Calcolítico de S. Mamede (Bombarral). Dissertação de mestrado, Universidade Lisboa.

Matérias-primas das ferramentas em pedra lascada da Pré-história do Centro e Nordeste de Portugal

- Lartet E., Christy H. 1864. Cavernes du Périgord. Grotte de Combe-Grenal. *Revue Archéologique* 1: 233-267.
- Leroi-Gourhan A. 1964. *Evolution et technique I: l'homme et la matière*, Paris, Albin Michel, Paris.
- Machado S., Manuppella G. 1998. Contribuição para o conhecimento da geologia da região de Ansião-Sicó-Pombal. *Actas do V Congresso Nacional de Geologia. Comun. Inst. Geol. e Mineiro* 84: 67-70.
- Mangado Llach J. 2002. La caracterización y el aprovisionamiento de los recursos abióticos en la Prehistoria de Cataluña: las materias primas silíceas del Paleolítico Superior Final y el Epipaleolítico. Tese de doutoramento, Universidade de Barcelona.
- Manuppella G., Bordalo da Rocha R., Ferreira Soares A. 1976. Carta Geológica de Portugal na escala 1/ 50 000. Notícia explicativa da folha 19-C, Figueira da Foz. IGM, Lisboa.
- Manuppella G., Antunes M.T., Costa Almeida C.A., Azerêdo A.C., Barbosa B., Crispim J.A., Duarte L.V., Henriques, M.H., Martins L.T., Ramalho M.M., Santos V.F., Terrinha P. 2000. Carta Geológica de Portugal na escala 1/ 50 000: Notícia explicativa da folha 27-A, Vila Nova de Ourém. IGM, Lisboa.
- Manuppella G., Barbosa B., Azerêdo A.C., Crispim J., Machado S., Sampaio J. 2006. Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000. Notícia explicativa da folha 27-C Torres Novas. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Lisboa.
- Martins J.M. 2008. Litostratigrafia das séries de meio marinho interno do Jurássico Médio da região de Condeixa-Sicó-Alvaiázere (Portugal). *Comunicações Geológicas* 95: 27-49
- Marks A.E., Shokler J., Zilhão J. 1991. Raw Material Usage in the Paleolithic: The effect of Local Availability on Selection and Economy. In: Montet-White, A., Holen, S., (Eds.), *Raw Material Economies among Prehistoric Hunter-Gatherers. Publications in Anthropology* 19. University of Kansas, Lawrence: 127-139.
- Masson A. 1981. *Pétoarchéologie des roches siliceuses. Intérêt en Préhistoire*. Tese de Doutoramento, Université Claude Bernard Lyon I.
- Matias H. 2012. O aprovisionamento de matérias-primas líticas na Gruta da Oliveira (Torres Novas). Dissertação de mestrado, Universidade de Lisboa.
- Mediavilla, R.M., Dabrio, C.J. 1986. La sedimentación continental del Neógeno en el sector Centro-septentrional de la depresión del Duero (provincia de Palencia). *Studia Geologia Salmanticensis* 32: 111-132.
- Meyer R., Pena dos Reis R.B. 1985. Paleosols and alunite silcretes in continental Cenozoic of western Portugal. *Journal of Sedimentary Research* 55 (1): 76-85.
- Molina Ballesteros E., García Talegón G., Vicente Hernández M.A. 1997. Estudio de perfiles silicificados en el borde SO de la cuenca terciaria del Duero. Una nueva interpretación genética de la silicificación. *Revista de la Sociedad Geológica de España* 10 (3-4): 327-340.
- Monteiro-Rodrigues S. 2011. Pensar o Neolítico Antigo. Contributo para o estudo do Norte de Portugal entre o VII e o V Milénios a.C. *Estudos Pré-Históricos* 16, Centro de Estudo Pré-históricos da Beira Alta, Viseu.
- Morgado R.A., Pelegrin J., Aubry T., Lozano Rodriguez J. 2009. La producción especializada de grandes láminas del sur y oeste de la Península Ibérica. In: Gibaya J.F. (Ed.), *Monografies* 13, Museu d'Arqueologia de Catalunya, Barcelona: 89-97.
- Nash D.J., Ulyott J.S. 2007. Silcrete In: Nash, D.J. and McLaren, S.J. (Eds.), *Geochemical Sediments and Landscapes*. Blackwell, Oxford: 95-143. http://www.academia.edu/2765646/Micromorphology_and_geochemistry_of_groundwater_silcretes_in_the_eastern_South_Downs_UK
- Neiva J.M.C. 1948. Rochas e minérios da região de Bragança-Vinhais. *Direcção Geral de Minas e Serviços Geológico, Serviço de Fomento Mineiro*.
- d'Orey F.L.C. 1999. The detrital Origin of the Moncorvo Ordovician Ironstones. *Ciências da Terra* 13: 131-140.
- Orti F., Rosell L., Salvany J.M., Inglès M. 1997. Chert in Continental Evaporites of the Ebro and Catayud Basins (Spain): Distribution and Significance. In: Ramos-Millán, A., Bustillo, R.M.A. (Eds.), *Siliceous Rocks and Culture. Monográfica arte y arqueología: Universidad de Granada, Granada: 75-89*.
- Reis R.P.P. 1981. La sédimentation continentale du Crétacé terminal au Miocène sur la bordure occidentale du Portugal entre Coimbra et Leiria. Tese de Doutoramento, Universidade de Nancy I.

- Ribeiro M.L. 2001. Carta geológica simplificada do Parque Arqueológico do vale do Côa na escala 1:80.000: Notícia explicativa. Parque Arqueológico do Vale do Côa, Vila Nova de Foz Côa.
- Rocha R.B., Manuppella G., Mouterde R., Ruget C., Zbyszewski G., Ferreira O.V., Soares A.F., Pais J.C. 1981. Carta geológica de Portugal na escala de 1:50000. Notícia explicativa da folha 19-C, Figueira da Foz. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
- Rocha R.B., Marques B.L., Kullberg J.C., Caetano P.C., Lopez C., Soares A.F., Duarte L.V., Marques J.F., Gomes, C.R. 1996. The 1st and 2nd rifting phases of the Lusitanian Basin: stratigraphy, sequence analysis and sedimentary evolution. Final Report C.E.C. Proj. MILUPOBAS, Lisboa.
- Rodrigues J., Fonseca E., Lopes P., Silva E. 2002. Caracterização Hidrogeoquímica do Sistema Cársico do Almonda. 1ª edição, STEA, Torres Novas.
- Rodrigues J., Pereira E., Ribeiro A. 2013. II.1.5. Complexo de Mantos Parautóctones do NE de Portugal: estrutura interna e tectonoestratigrafia. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinho, P., Kullberg, J.C. (Eds.), Geologia de Portugal. Volume 1. Geologia Pré-mesozóica. Escolar Editor: 73-147.
- Ruget-Perrot C. 1961. Études stratigraphiques sur le Dogger et le Malm inférieur du Portugal au nord du Taje. Bajocien, Bathonien, Callovien, Lusitanien. Memória dos Serviços Geológicos de Portugal 7. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Sá A.A., Meireles C., Coke C.J.C. Gutiérrez-Marco J.C. 2005. Unidades litoestratigráficas do Ordovício da região de Trás-os-Montes (Zona Centro-Ibérica, Portugal). Comunicações Geológicas 92: 31-74.
- Shokler J.E. 2002. Approaches to the Sourcing of Flint in Archaeological Contexts: Results of Research from Portuguese Estremadura. In: Herrmann, J.J., Herz, N., Newman, R. (Eds.), *Asmosia 5: Interdisciplinary Studies on Ancient Stone*. Archetype Publications, Londres: 176-187.
- Silva F.P. 2000. A estação Epipaleolítica-Mesolítica do Cabeço Branco, Portinho, Oiã, Oliveira do Bairro, (Aveiro). *Arqueologia* 25: 79-93.
- Soares A.F. 1966. Estudo das formações pós-jurássicas da região de entre Sargento-Mor e Montemor-o-Velho (margem direita do Rio Mondego). *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Min. Geol Univ.Coimbra* 62: 1-343.
- Soares A.F. 1980. A «Formação Carbonatada» na região do Baixo-Mondego. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal* 66: 99-109.
- Soares A.F., Reis, R.P. 1984. Considerações sobre as unidades litoestratigráficas pós-jurássicas na região do Baixo Mondego. Livro de Homenagem a Orlando Ribeiro. Centro de Estudos Geográficos Lisboa: 183-202.
- Silva, A.F., Ribeiro M.L. 1991. Carta geológica de Portugal na escala 1/50 000: Notícia explicativa da folha 15-A, Vila Nova Foz Côa. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Soares A.F., Rocha R.B., Elmi S., Henriques M.H., Mouterde R., Almeras Y., Ruget C., Marques J., Duarte L., Carapito M. C., Kullberg J. C. 1993. Le sous-bassin nord-lusitanien (Portugal) du Trias au Jurassique moyen - histoire d'un « rift avorté ». *C.R. Acad. Sci. Paris* 317 (2): 1659-1666.
- Soares A.F., Marques J.F., Rocha R.B. 1985. Contribuição para o conhecimento geológico de Coimbra. *Mem. e Not., Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra* 100: 41-71.
- Soares A.F., Marques J.F., Rocha R.B., Sequeira A.D. 2007. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000. Notícia Explicativa da Folha 19-D (Coimbra-Lousã). INETI, Lisboa.
- Thacker P.T. 2000. The Relevance of Regional Analysis for Upper Palaeolithic Archaeology: A Case Study from Portugal. In: Peterkin, G.L., Price, H.A. (Eds.), *Regional Approaches to Adaptation in Late Pleistocene Western Europe*. Archeopress (BAR International Series 896), Oxford: 25-45.
- Veríssimo H. 2005. Aproveitamento de matéria-prima lítica na Pré-história do concelho de Vila do Bispo. *Actas de IV Congresso de Arqueologia Peninsular (Faro, 14 a 19 de Setembro de 2004)*. O Paleolítico, Promontória Monográfica 2: 509-523.
- Zilhão J. 1997. O Paleolítico superior da Estremadura Portuguesa. Colibri, Lisboa.

Natureza e processamento de pigmentos de pinturas rupestres

Hugo Gomes¹, Pierluigi Rosina² e Luiz Oosterbeek²

Resumo: Um dos aspetos mais interessantes nos variados estudos dos pigmentos utilizados para a realização de pinturas rupestres é a seleção e manipulação das matérias-primas. Para estes estudos têm que ser considerados os aspetos relacionados com a disponibilidade dos materiais geológicos, os aspetos culturais e os aspetos relacionados com a preservação e conservação, ou seja, a possibilidade de identificar, através de análises arqueométricas, somente parte dos pigmentos originalmente utilizados (p. ex: os componentes inorgânicos). Os estudos analíticos de pigmentos das pinturas rupestres têm como principal finalidade a identificação dos seus componentes químicos-mineralógicos. A determinação das matérias-primas que foram utilizadas no processamento dos pigmentos permite conhecer as tecnologias utilizadas na sua preparação.

Palavras-chave: Matérias-primas, Pigmentos, Arte Rupestre pintada, Arqueometria

Abstract: One of the most interesting aspects, of the several studies of rock art pigments, is the selection and manipulation of raw materials. These studies considered the geological aspects, relating it with the availability of raw materials, cultural aspects, and aspects related to preservation and conservation - the possibility to find only part of the originally pigments used (e.g. the inorganic components).

The main focus of the analytical research on the pigments is to identify their chemical-mineralogical components. Knowing the raw materials that were used in pigments allows understanding the technological innovations, essential for the development of human society adaptation strategies.

Keywords: Raw Materials, Pigments, Rock Art Painting, Archaeometry

¹ Doutorando em Quaternário, Materiais e Culturas, Departamento de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal. E-mail: hugo.hugomes@gmail.com.

² Instituto Politécnico de Tomar. Grupo Quaternário e Pré-história (Centro de Geociências, ul&D 73). Instituto Terra e Memória, Portugal. CIAAR, Largo do Chafariz nº 3 - 2260-419, Vila Nova da Barquinha, Portugal.

1. Introdução

O estudo de pigmentos e matérias-primas em arqueologia é necessariamente interdisciplinar, envolvendo os componentes físico-químicos dos materiais, os componentes culturais e os antropológicos. A cor é recorrentemente utilizada como forma de expressão em populações de todo o Mundo. A sofisticação da arte encontrada nas paredes das grutas sugere o desenvolvimento de uma linguagem—capacidade de comunicar (Mithen 1988, Lewis-Williams *et al.* 1988, White 2003). Pretende-se com a multidisciplinaridade aferir os quadros de ocupação humana e dinâmicas culturais na Península Ibérica de modo mais efetivo, cruzando a informação crucial desenvolvida com base na investigação específica, alcançando assim melhores resultados. Estes são atingidos através da integração em sistemas de trabalho em colaboração constante, por exemplo como a Arte Rupestre e a Arqueometria. O estudo de todos os tipos de representações rupestres, as técnicas detalhadas de caracterização dos tipos figurativos e o desenvolvimento e aplicação de métodos científicos contribuem para uma investigação integrada.

A variedade das matérias-primas e das técnicas utilizadas na arte parietal é documentada desde o 3º Milénio a.C. pelas pinturas egípcias. Os artistas egípcios, ornamentavam os túmulos de paredes de calcário, que pintavam com uma primeira camada de gesso, em que depois aplicavam pigmentos pretos, vermelhos, amarelos, castanhos, azuis e verdes. Ao aplicar as cores e/ou misturando-as com pigmentos pretos e brancos, os artistas egípcios conseguiram uma grande gama de cores e tonalidades. Também vários minerais em pó foram utilizados nos seus cosméticos. Para os lábios era aplicado o ocre vermelho e para a maquilhagem dos olhos materiais diversos como: a Estibina (preto), a Malaquite (verde), a Azurite (azul escuro), a Turquesa (azul turquesa), e Lapis Lazuli (azul profundo).

A importância das matérias-primas para a produção de pigmentos na arte rupestre está testemunhada, por exemplo, pela presença de minas de ocre documentadas na Pré-História, pelo menos desde o Neolítico (p. ex. Larocca 2008). O vermelhão, feito a partir do cinábrio mineral foi usado para pintar o rosto da estátua de Júpiter, em Roma, durante significativos eventos. É ainda usado como pigmento em caligrafia chinesa (Feller 1986).

As questões mais relevantes na investigação arqueométrica da arte rupestre dizem respeito ao sistema de aprovisionamento utilizado e à evolução das técnicas de produção dos pigmentos.

2. Pigmentos

Os pigmentos são substâncias coloridas naturais ou artificiais, componentes essenciais das pinturas (Figura 1). Em biologia os pigmentos são as substâncias orgânicas que determinam a cor dos tecidos animais e vegetais.

Existe uma ampla variedade de materiais que permitem a produção de cores. Os pigmentos são frequentemente confundidos com os corantes. Estes últimos são substâncias geralmente solúveis em água, utilizadas para conferir cor a um determinado produto. Fixam-se na superfície que vão colorir através de mecanismos de adsorção ou ligações iônicas e covalentes. Os corantes para a produção de quase todos os tipos de tintas são constituídos por pigmentos, aglutinantes, mordentes, solventes e aditivos (p.ex. resinas e óleos) (Burgio e Clark 2001).



Figura 1. Pigmentos Pré-históricos (óxidos naturais). Foto: Serviços Educativos do Museu de Arte Pré-histórica em Mação, Portugal.

Figure 1. Prehistoric Pigments (natural oxides). Photo: Educational services of Museum of Prehistoric Art in Mação, Portugal.

Os corantes são muito utilizados na indústria têxtil e os pigmentos são fundamentais para as pinturas (Yamanaka *et al.* 2006). Os pigmentos conferem cor por meio de uma simples dispersão física no meio a ser colorido. A produção de pigmentos pode ser alcançada por diversos métodos. Podem ser obtidos a partir de minerais por meio de técnicas de beneficiação antes da sua utilização como pigmento.

Os pigmentos podem classificar-se como inorgânicos ou orgânicos e como naturais, artificiais ou sintéticos. Os pigmentos naturais inorgânicos estão disponíveis na forma natural como ocre, terras coloridas, etc. Os compostos mais frequentemente identificados nas pinturas rupestres são os óxidos metálicos. Por outro lado, os compostos orgânicos, muito frequentemente descritos nos registros etnográficos, são muito raramente identificados. Efetivamente, os pigmentos identificados nas pinturas rupestres pré-históricas são, na sua maioria, classificados como naturais e inorgânicos, sendo muito raro o reconhecimento dos orgânicos (Vandenabeele *et al.* 2000).

Os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica (Casqueira e Santos 2008), o que pode explicar a sua melhor conservação em relação aos de origem orgânica na arte pré-histórica. Muitos dos materiais orgânicos identificados são "concreções" que podem aparecer por razões biogénicas ou climatológicas, associadas à presença de microrganismos que, em contacto com a humidade e em função das condições de temperatura e exposição solar, se vão mineralizando – biomineralização (Buzgar *et al.* 2009), dificultando, por vezes, a interpretação dos resultados obtidos.

Um pigmento é considerado natural quando apenas sujeito a processos de natureza física (esmagamento, maceração). Os pigmentos 'artificiais' são obtidos através de processos físico-químicos, como por exemplo o tratamento térmico, que alteram a composição química

e mineralógica original. Os pigmentos naturais vêm sendo empregues desde a pré-história e são essencialmente de origem mineral. Muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima na produção de pigmentos ou aplicados diretamente nos painéis (Ana 1978, Furukawa *et al.* 2006).

Os pigmentos sintéticos são aqueles que não existem na natureza e são produzidos através da combinação de diferentes substâncias (o azul egípcio – um dos primeiros, do 3º milênio a.C – era obtido misturando areia quartzosa, compostos de cobre, carbonato de cálcio e o natrão) (Thomas 2000).

No que diz respeito aos pigmentos pré-históricos, os primeiros a serem utilizados pelo homem foram os “ocres”, termo que vem do grego e significa literalmente “amarelo”. A espécie química responsável pela cor do ocre amarelo é a goethite (óxido férrico monohidratado ($\text{FeO}(\text{OH})$) ou ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)) (Elias *et al.* 2006). Através de moagem é produzido um pó amarelo, enquanto outras cores podem ser obtidas por meio de aquecimento (Barnett *et al.* 2006).

Atualmente, na arqueologia, a utilização do termo “ocre” passou a definir toda a panóplia das substâncias cromóforas inorgânicas, seja de coloração amarelada ou alaranjada, sejam avermelhadas (Elias *et al.* 2006).

Os pigmentos vermelhos das pinturas rupestres pré-históricas são essencialmente constituídos por minerais, em particular por óxidos ou hidróxidos de ferro (Hradil *et al.* 2003). Destes, os mais abundantes na superfície terrestre são a hematite (Fe_2O_3 , cor avermelhada), a goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$, cor amarelada) e a magnetite (Fe_3O_4 , cor preta). Estes minerais e os outros óxidos de ferro encontram-se naturalmente misturados em diferentes proporções, o que faz variar a tonalidade da matéria-prima e a cor do pigmento resultante (Figura 2).



Figura 2. Óxidos de ferro naturais: Ocres.

Figure 2. Natural iron oxides: Ocres.

Entre as matérias-primas minerais que podem ser empregues como pigmentos, para além dos óxidos de ferro, destacam-se a manganite, a cromite, o quartzo, o feldspato, a monazite, a zirconite, o titânio e as micas (moscovite e biotite), entre outros (Nina 1999).

Os cromóforos orgânicos embora sejam referenciados desde os tempos históricos são de muito difícil preservação/conservação (Serrano *et al.* 2007), são assim por vezes identificados como colorantes, mas não utilizados como pigmentos.

Dos corantes naturais de origem orgânica pode destacar-se a purpurina, obtida de um molusco marinho, o múrice (*Haustellum brandaris*). Este valioso corante foi utilizado para

tingir as capas dos centuriões e senadores Romanos e, pela sua importância, foi sujeito a trocas comerciais (Casqueira e Santos 2008). Existe uma vasta bibliografia sobre plantas produtoras de corantes naturais, sendo que apenas um número limitado foi identificado até ao séc. XVIII devido às suas escassas capacidades de preservação e conservação. A extração dos corantes era feita a partir de diferentes partes das plantas: algumas eram utilizadas as folhas, enquanto noutras aproveitavam-se as flores, as raízes, os frutos, troncos ou sementes. Os corantes podiam ser extraídos através de processos complexos, que envolviam diversas operações, como maceração, destilação, fermentação, decantação, precipitação, filtração, etc. (Serrano *et al.* 2007).

Um corante de origem vegetal muito utilizado era o índigo natural, conhecido desde os egípcios até aos bretões, extraído da planta *Isatis tinctoria* (Angelini e Bertolaci 2006).

Da planta garança (*Rubia tinctorium*) extraem-se vários compostos colorantes, como a alizarina e a purpurina (não confundir-se com a purpurina de origem animal). Estas substâncias foram utilizadas pelo menos desde o 3º milénio a.C. para tingir tecidos e ainda hoje são usadas e comercializadas (Angelina *et al.* 1997, Derksen *et al.* 2002).

A alizarina é uma molécula colorante da família de antraquinona, que pode ser encontrada em muitas outras plantas e animais (Clementi *et al.* 2011, Rosi *et al.* 2010). Alguns exemplos de antraquinoides utilizados como pigmento em contexto arqueológico estão referidos em Clementi *et al.* (2011). Para uma boa introdução às plantas produtoras de antraquinoides, especialmente sobre *Rubia tinctorium*, consultar Sato *et al.* (1991), Derksen *et al.* (2002), Derksen *et al.* (2004).

O açafão (*Crocus sativus*) é uma substância corante usada desde a antiguidade, principalmente no Próximo e Extremo Oriente. Ganhou grande popularidade na Europa onde foi cultivado desde a idade Média, sendo ainda hoje cultivado e usado no tingimento em amarelo para lã e seda. O açafão também foi usado como pigmento em iluminuras na Europa, bem como na Índia e na Pérsia (Barkeshli 1999).

A urzela (*Roccella tinctoria*) é outra “planta tintureira”, na realidade um líquen, cujo conhecimento na arte do tingimento remonta possivelmente à civilização mesopotâmica, sendo referido por Theophrastus, filósofo e naturalista grego (371-287 a. C.), como originando uma cor muito mais bonita do que a púrpura. A partir deste líquen preparava-se uma tinteira cuja cor era de um vermelho-violáceo. A sua exploração económica foi uma importante fonte de rendimento para os Açores, tendo atingido o seu apogeu no século XVI (Faria 1991).

Também de origem orgânica é a maioria dos materiais que são ou foram utilizados como aglutinantes (Tabela 1). Estas substâncias incluem:

- A cera de abelha (em pinturas encáusticas)
- A caseína (proteína do leite) misturado com bórax
- A gema de ovo (em pinturas a têmpera)
- A goma-arábica (em aguarela; dissolve-se em água)
- Óleo de linhaça
- Resinas naturais
- Emulsão acrílica (para as tintas recentes, utilizadas desde 1934)

Os aglutinantes de origem orgânica são raramente identificados nas pinturas pré-históricas.

Tabela 1. Listagem dos variados componentes orgânicos/aglutinantes (Serrano *et al.* 2007).

Table 1. Listing of various organic / binder components (Serrano *et al.* 2007).

| Aglutinantes | Origem | Exemplos |
|-------------------------|-------------------|--|
| Óleos (Triglicéridos) | Vegetal | Linhaça, Nozes, Amêndoas, Girassol |
| Proteínas (aminoácidos) | Cola animal | Ossos, gelatina, pele |
| | Caseína | Leite |
| Resinas naturais | Ovos (colesterol) | Clara, gema, ovo inteiro |
| | Insetos | Goma |
| Ceras | Vegetais | Âmbar, copal, elemi |
| | Animais | Abelha, espermacete |
| Gomas | Vegetais | Goma-arábica, gomas mucilaginosas |
| Corantes | Animais | Carmim, cochililha (vermelhos – insetos) Purpura de tiro (moluscos) |
| Corantes | Vegetais | Garança (antraquinônico), Urucum, Açafraão |

O exemplo de pigmento 'sintetizado' mais conhecido é o já referido *azul egípcio*, obtido por fusão de cobre, sílica e calcário. Já preparado no 3.º milénio a.C., foi o principal pigmento azul do Egito antigo (Figura 3) e da civilização romana, embora tenha caído em desuso a partir do século IX (Riederer 1997).



Figura 3. Hieróglifos do túmulo de Nebamun: azul egípcio, considerado o primeiro pigmento sintético da humanidade.

Figure 3. Hieroglyphics from the Tomb of Nebamun: Egyptian blue, considered the first synthetic pigment of humanity.

A importância, tanto comercial quanto estética, dos corantes sintéticos somente cresceu no fim do século XIX, quando fabricantes de corantes sintéticos se estabeleceram na Alemanha, Inglaterra, França, Itália e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos

países asiáticos, como China, Índia e Indonésia (Casqueira e Santos 2008).

O primeiro pigmento industrial quimicamente sintetizado foi obtido na Alemanha, em 1704, por Heinrich Diesbach. Esta foi uma descoberta casual: enquanto estava a produzir pigmento vermelho, usando potássio e outros álcalis, ao contaminar acidentalmente esta mistura com óleo animal obteve uma cor azul ao invés do vermelho que estava a tentar obter. O pigmento então obtido ficou conhecido como azul da Prússia (Barnett *et al.* 2006).

Posteriormente, com o aparecimento de novos processos de produção, a sua utilização declinou até ao seu quase total abandono.

Atualmente, muitos dos processos artesanais utilizados na produção de pigmentos estão quase completamente perdidos. No entanto, é inegável a importância das matérias-primas naturais motivada pela crescente consciencialização ecológica/ambiental, que impulsiona uma reutilização destes materiais como pigmentos, de modo a diminuir o impacto ambiental provocado pelos métodos sintéticos de produção (Furukawa *et al.* 2006). Por isso, a natureza das matérias-primas é um parâmetro de grande importância para a obtenção de pigmentos de alta qualidade e pureza da cor (Serrano *et al.* 2007).

3. Pigmentos na pré-história

As mais antigas e inequívocas evidências da utilização de pigmentos vêm dos sítios arqueológico das *Cavernas de Blombos*, em África (300km a Este de Cape Town) – 75.000 anos BP, e de Es-Skhul, em Israel (20km sul de Haifa) – 100.000 anos BP (Salomon *et al.* 2011).

Recentes descobertas na Península Ibérica incluem também conchas com resíduos de ocre no seu interior (Figura 4) e ferramentas de quartzito que presumivelmente foram empregues para macerar e moer o ocre nas conchas (Zilhão *et al.* 2010). Porém não foram identificadas evidências de carvão ou outros elementos orgânicos adicionados à mistura. A arte rupestre torna-se, sem dúvida, um fenómeno mundial com a difusão do *Homo Sapiens*. Na Europa torna-se amplamente difusa a partir do Paleolítico Superior (c. 30000 anos) e só é abandonada em épocas históricas.



Figura 4. Concha pintada com um pigmento laranja (Zilhão *et al.* 2010).

Figure 4. Shell pendant painted with an orange pigment (Zilhão *et al.* 2010).

Na Europa, as pinturas rupestres mais conhecidas estão localizadas em França, na famosa gruta de Lascaux, que foi descoberta em 1940 e contém mais de 300 pinturas pré-históricas, principalmente representações de animais (mamutes, leões, rinocerontes, cavalos e ursos). Há também signos e impressões de mãos, pintados com pigmentos vermelhos ou pretos. Na caverna de Pech Merle, descoberta em 1922, identificaram-se representações de mamutes, cavalos, renas, impressões de mãos e alguns antropomorfos.

Em Espanha, a emblemática gruta de Altamira, descoberta em 1869, é por vezes chamada de *Capela Sistina da Pré-História*, devido à localização das pinturas no teto da gruta. A maioria das pinturas Paleolíticas mostra bisontes, mas há também javalis, cavalos, cervos, etc. Mas, sem dúvida, as pinturas pré-históricas mais abundantes são as manifestações pictóricas associadas ao agropastoralismo do Neolítico e Calcolítico.

A arte esquemática da Península Ibérica está sinteticamente dividida em duas grandes áreas principais (Arte Esquemática Ocidental e a Arte Levantina), existindo outros pequenos núcleos mais dispersos. Iconograficamente são heterogéneas (Collado 2006, 2009, Garcia Arranz *et al.* 2012) mas similares na escolha dos elementos cromóforos (essencialmente tonalidades avermelhadas) e nas técnicas de aplicação. Os elementos diferenciadores no que diz respeito aos pigmentos podem estar relacionados com os diferentes tipos de substratos geológicos e a consequente disponibilidade das matérias-primas, em particular na arte levantina em que parece estar presente uma maior variação cromática nos vermelhos e presença mais recorrente de pigmentos de cor branca e preta.

Enquanto estilisticamente as representações pictóricas das diferentes sociedades agropastoris na Ibéria apresentam variações notórias (Garcia Arranz *et al.* 2012), as cores e os pigmentos parecem ser mais repetitivos. Efetivamente, a cor mais utilizada sobretudo no Oeste Peninsular é o vermelho, de origem mineral, sendo mais raros pigmentos de outras colorações como os pretos e os brancos.

4. Métodos de análise

As análises de pigmentos utilizados em pinturas pré-históricas foram introduzidas na investigação arqueológica no fim do séc. XIX e princípio do séc. XX. Os primeiros componentes a ser identificados foram os óxidos de ferro e manganês como componentes principais das pinturas vermelhas e pretas. Estas primeiras análises formam a base da hipótese da utilização de óxidos de ferro, manganês ou carvão como pigmentos comuns para o desenvolvimento das pinturas paleolíticas.

Com a evolução tecnológica, as análises modernas de pigmentos podem ser divididas cronologicamente em duas fases. A primeira fase durou uma década, desde o estudo de ocre das grutas de Altamira (Cabrera 1979) e Lascaux (Couraud e Laming-Emperaire 1979, Ballet *et al.* 1979) até à análise de pigmentos em Niaux (Brunet *et al.* 1982) e Marcenac Cougnac (Lorblanchet *et al.* 1988). Estes casos foram assim o ponto de partida para uma prática hoje desenvolvida. A segunda fase, ainda em curso, na qual a multidisciplinaridade e a utilização de diferentes métodos, tornou-se uma das estratégias essenciais na investigação em arte rupestre.

Os resultados dos estudos sobre os pigmentos permitiram identificar os componentes das pinturas pré-históricas e mostram sinais de grande interesse para a compreensão das técnicas utilizadas e dos métodos da sua aplicação, não sendo porém fácil descobrir as

“receitas”, em particular os ligantes eventualmente utilizados. Refira-se que a existência de ligantes de origem orgânica é importante pois possibilitam as datações absolutas (Valladas *et al.* 1999, Trujillo *et al.* 2010, Pike *et al.* 2012).

Para os estudos sobre a composição dos pigmentos são utilizadas variadas técnicas e metodologias como a análise por espectroscopia FT-IR (Bikiaris *et al.* 1999), análises magnéticas e voltamperométricas (Grygar *et al.* 2001), difração de raios X (Clark e Curri 1998, Pomiès *et al.* 1999, Mazzocchin *et al.* 2003, Boulc’h e Hornebeq 2009), parâmetros de minerais magnéticos (Mooney *et al.* 2003), espectrometria Raman (Edwards *et al.* 2000, Frost *et al.* 2003, Frost 2004 Ospitali *et al.* 2006, Hanesch 2009), microfluorescência de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Faria e Lopes 2007), microscopia de varrimento eletrônico (SEM), indução de partículas de emissão de raios X (PIXE), entre outras.

Tabela 2. Composição química e as cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais mais utilizados como pigmentos.

Table 2. Chemical composition and colors presented by some of the most common natural oxides used as pigments.

| Cor | Componente | Fórmula | Varição de Cor |
|----------|-------------------------|---|----------------|
| Vermelho | Óxido de Ferro III | α - Fe ₂ O ₃ | Amarelo-Azul |
| Amarelo | Hidróxidos de Ferro | α - FeOOH | Verde-Vermelho |
| Preto | Óxido de Ferro II e III | Fe ₃ O ₄ | Azul-Vermelho |
| Castanho | Óxido de ferro | Misturas | --- |
| Verde | Óxido de Cromo | Cr ₂ O ₃ | Azul-Amarelo |
| Azul | Óxido de Cobalto | Co(Al,Cr) ₂ O ₄ | Vermelho-Verde |

5. Processos de produção

Por processo de produção entende-se as fases através das quais se obtém a transformação da matéria-prima em produto final. Para a produção de pigmentos esta transformação pode ser quase inexistente, aquando da utilização direta de uma substância colorante, ou pode envolver vários passos químicos ou mecânicos e incluir diferentes matérias-primas, como por exemplo para a realização do azul Egípcio, já referido anteriormente.

Entre os processos mais comuns podemos considerar: os de origem mecânica (esmagamento, maceração, etc.), reconhecíveis, por exemplo, com o SEM; os de alteração físico-química (tratamento térmico), reconhecíveis com variados métodos como a espectroscopia Raman, difração de Raios X, etc.; os processos encáusticos (que envolvem a cera e ácidos gordos), reconhecíveis com a espectroscopia Raman, cromatografia gasosa; e finalmente os de mistura (seja entre elementos inorgânicos, seja de orgânicos), mais utilizados nos tempos históricos.

As técnicas de análise permitem a caracterização mineralógica e química da maioria dos pigmentos de origem inorgânica, mas os processos de produção de pigmentos descritos nas fontes históricas e/ou etnográficas incluem a presença de aglutinantes/mordentes de origem

orgânica, que são raramente reconhecidos nas análises físico-químicas de arte rupestre pré-histórica. As substâncias orgânicas normalmente referenciadas na bibliografia, consideradas como componentes incluídos na preparação dos pigmentos da arte rupestre, são a gema de ovo, sangue, ou gordura animal (Vandenabeele *et al.* 2000).

Assim como a natureza química, a granulometria (tamanho e distribuição de partículas) é de grande importância, pois influencia a cinética das reações entre os componentes que atuam na formação dos pigmentos. Dentro deste contexto, os minerais não podem ser utilizados para produção de pigmentos na forma como são encontrados na natureza. Existem algumas etapas (p. ex., amostragem, homogeneização) a serem seguidas para a preparação destes materiais que são de fundamental importância para que o material atenda aos requisitos para aplicação como pigmento ou matéria-prima do processamento do pigmento (Luz 2002).

Há evidências que sugerem que alguns ocres vermelhos usados nas pinturas pré-históricas foram preparados por calcinação de ocres amarelos (Hradil *et al.* 2003, Iriarte *et al.* 2009) e por processos de esmagamento, mistura e aquecimento (Marshall *et al.* 2005, Chalmers *et al.* 2006, Hodgkiss 2010). Entre as evidências arqueológicas de tais práticas técnicas tem-se, por exemplo o caso de *Les Maîtreaux*, França, onde a goethite foi tratada com aquecimento a fim de produzir hematite (Salomon 2009). Da mesma forma, Pomiès *et al.* (1999) identificaram goethite aquecida na *Grotte Abri Moulin* em Troubat, um sítio pré-histórico dos Pirenéus. Também os materiais escavados na *Grotte de Qafzeh* (Israel) apresentavam um tratamento térmico (Salomon *et al.* 2012). Mas a questão do intencional tratamento térmico de material de coloração amarela permanece em aberto (Godfrey-Smith *et al.* 2004).

Os pigmentos pretos são constituídos essencialmente por carbono e geralmente preparados por calcinação de madeira (Valladas *et al.* 1999). Atualmente conhecido como negro de carvão, foi empregue em muitas pinturas parietais pré-históricas tal como outro pigmento preto obtido por um semelhante processo de calcinação de ossos ou marfim, presentemente designado como negro de osso ou negro de marfim (Cabrera 1979, Brunet *et al.* 1982). No entanto, existem também pigmentos pretos de origem mineral, como o óxido de manganês (MnO) (Menu e Walter 1996, Fortea e Hoyos 1999, Guineau *et al.* 2001) ou misturas deste óxido com carvão (Menu e Walter 1996).

Para os pigmentos brancos, os materiais pictóricos apresentam uma maior variedade, sendo recorrente os materiais carbonáticos e também de origem orgânica (p. ex. cera de abelha) (Martins *et al.* 2014, Gomes *et al.* 2013a, 2013b).

O processo encáustico aplicado à cera de abelha derretida é descrito na literatura grega e romana e começou a ser utilizado há mais de 2 mil anos na realização de retratos egípcios e romanos, sendo o seu uso é relatado até ao período medieval (Gallagher 2011). Este processo inclui duas diferentes técnicas: uma chamada *hot wax* (cera quente), e outro *Punic wax* (cera púnica). Uma vez preparados os pigmentos, estes podem ter sido misturados com outras substâncias e aplicados sobre as superfícies da madeira com um pincel. Não se pode afirmar exatamente quais os componentes adicionados à base de cera, uma vez que existiam várias fórmulas e uma série de diferentes técnicas de aplicação. Os métodos de cera fria relatados na história antiga indicam que as “receitas” são muito semelhantes para a Cera púnica (Plínio e Dioscórides). Estes descrevem o processo onde a cera de abelha é cozida em água salgada e, em seguida, filtrada para remover as impurezas. Seguidamente, a cera seria deixada ao sol ou à lua (conforme as fontes) por vários dias. Depois disso, a cera necessita de ser saponifica-

da por adição de carbonato de hidrogénio e sódio (bicarbonato de sódio). O produto obtido é, mais tarde, drenado através de uma gaze, e a cera é assim enxaguada em água morna e finalmente seca ao ar. Em seguida, provavelmente, teria sido temperada, através da mistura com outros ingredientes naturais, como por exemplo, óleo de linhaça (para melhorar e ajudar a manter a cera fluida) ou gema de ovo (para melhorar a adesão ao suporte e acrescentar resistência à cera). Doxiadis (1995) disponibilizou um excelente livro de referência onde se apresentam magníficas fotografias e descrições dos processos de aplicação de pigmentos compostos por cera de abelha.

Na arte rupestre, a utilização de cera de abelha é bem conhecida na Austrália e tem cronologia de pelo menos 4.000 anos BP (van der Weerd 2004, Aubert 2012). Em alguns contextos Africanos também é repostado o uso de cera de abelha, no entanto, os vários exemplos conhecidos são considerados relativamente recentes. Lofrumento *et al.* (2011) identifica a cera de abelha num sítio na Etiópia – Errer Kimiet I – onde não foram realizadas datações absolutas. Em Gomes *et al.* (2013a) foram caracterizados, por métodos de análise arqueométrica, os pigmentos de Gode Roriso, na Etiópia (Figura 5), onde se identificou a cera de abelha como constituinte dos pigmentos brancos. Os recentes resultados das datações absolutas, para os mesmos, apontam para uma cronologia em torno de 1.000 anos BP (Rosina *et al.* 2014).

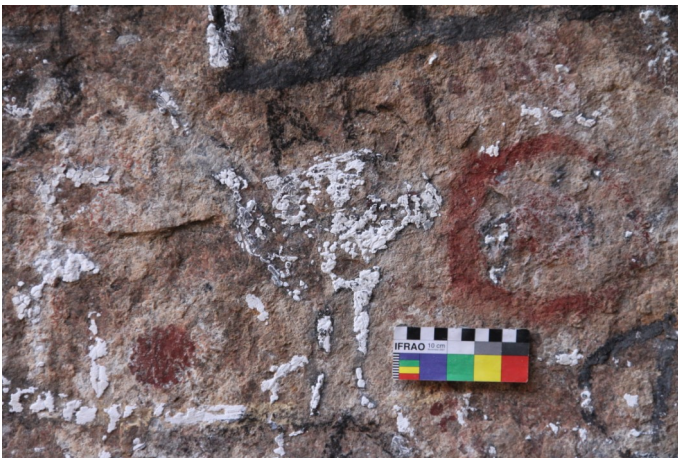


Figura 5. Pinturas rupestres do Abrigo Gode-Roriso, Etiópia (Gomes et al. 2013).

Figure 5. Cave paintings from the Shelter Gode-Roriso, Ethiopia (Gomes et al. 2013).

6. Os pigmentos da Península Ibérica

Na Península Ibérica, para além dos estudos realizados sobre os pigmentos de Altamira, foram recentemente executados variados outros estudos arqueométricos. Em particular, sobre os pigmentos que compõem os painéis pictóricos da arte esquemática (Figura 6) ou de Arte Levantina Holocénica. Foram utilizadas diferentes técnicas, incluindo aparelhos portáteis de microfluorescência de raios X (p.ex. Nuevo *et al.* 2012). Um exemplo de aplicação de várias análises metodológicas é descrito em Mas *et al.* (2013).

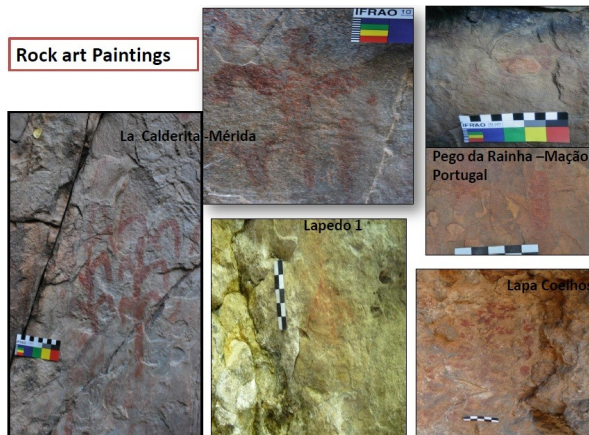


Figura 6. Pinturas rupestres de vários abrigos com arte pintada esquemática ibérica.

Figure 6. Cave paintings from various Iberian shelters with schematic art.

Os autores deste capítulo desenvolveram nos últimos cinco anos investigação orientada para o estudo analítico das pinturas rupestres na Península Ibérica e no Brasil, Etiópia e Angola. O trabalho de caracterização mineralógica dos pigmentos e matérias-primas existentes em vários abrigos Ibéricos com arte pintada esquemática (Figura 7) foi desenvolvido a partir de vários projetos de investigação (*Rupscience*, *RupTejo*, "Abrigos com Arte Esquemática Pintada do Centro de Portugal"). Estes estudos foram desenvolvidos num âmbito multidisciplinar. O objetivo principal foi a caracterização dos materiais utilizados e os processos de preparação dos pigmentos de arte rupestre (Gomes *et al.* 2013a, 2013b, Rosina *et al.* 2013). Envolveram, nomeadamente, a composição mineralógica dos pigmentos e a natureza das matérias-primas adotadas, os processos de degradação das pinturas, a identificação de micro-organismos que sobrepõem os painéis pintados e uma contextualização geológica e arqueológica dos processos de produção dos pigmentos.

Através deste estudo podemos aproximar-nos do universo sócio-cultural das comunidades pré-históricas. Efetivamente, a utilização das matérias-primas e, sobretudo, das diferentes técnicas de preparação pode corresponder a determinados padrões de antropização que podem ser simbolicamente e objetivamente distintos. Por isso, o estudo analítico dos materiais desta realidade arqueológica (arte rupestre) possibilita o estabelecimento de fases diagnósticas a nível de produção e execução.

Como anteriormente referido, a recolha das amostras é provavelmente a etapa mais delicada deste processo, devido a sua natureza invasiva e destrutiva. De consequência, as análises são efetuadas somente numa mínima parte dos conjuntos pictóricos. A utilização dos aparelhos portáteis pode ajudar na seleção das amostras a retirar para a aplicação dos aparelhos laboratoriais, factualmente mais precisos.

Entre os sítios em território português analisados pelos autores podemos referir: Pego da Rainha em Mação, dois abrigos do Maciço Calcário Estremenho (Abrigo do Lapedo 1 em Leiria, Lapa dos Coelhos em Torres Novas). São núcleos de abrigos de elevada importância



Figura 7. Exemplos de pigmentos de arte rupestre esquemática na Península Ibérica.

Figure 7. Samples of schematic art pigments from the Iberian Peninsula.

para a caracterização da arte esquemática em Portugal, quer pela diversidade temática e iconográfica, quer pelas diferentes técnicas de execução empregues. Em Espanha, estudaram-se os abrigos de *La Calderita* em Badajoz, *Friso del Terror* no Parque Nacional de Monfrague em Cáceres (Figura 6).

As pinturas rupestres deste conjunto de abrigos enquadram-se perfeitamente no estilo artístico denominado arte rupestre esquemática cuja atribuição cronológica se estende desde o início do período Neolítico até à Idade do Bronze (Martins *et al.* 2004, Collado 2006, 2009, Martins 2007).

São abrigos de arte rupestre de ar livre com uma visão panorâmica do território com pinturas em painéis. Estes abrigos na Península Ibérica estão classificados como abrigos de Arte Esquemática e cronologicamente atribuídos ao período agro-pastoril. Trata-se de um conjunto iconográfico caracterizado por motivos de carácter eminentemente simbólico (estruturados em três grandes grupos tipológicos: figuras antropomórficas, zoomórficas e esquemáticas). Todas as figuras identificadas nos abrigos estudados apresentam uma coloração vermelha.

Na interpretação dos resultados da análise de nódulos de “ocres”, na área do abrigo do Pego da Rainha em Mação, levanta-se a questão do porquê de se ter possivelmente aplicado um tratamento térmico. A escolha desta técnica não parece estar relacionada com a presença/ausência das matérias-primas (hematite e/ou goethite).

Por outro lado, em La Calderita, para os pigmentos vermelhos, avermelhados e laranjas, foi utilizada a goethite ou a hematite. Em Monfrague, para o vermelho, foi usado hematite pura, sendo a coloração a mais avermelhada de todas as pinturas analisadas nestes sítios. A análise microestratigráfica da pintura permitiu identificar acreções de carvões na superfície, provavelmente resultado de incêndios naturais posteriores.

As técnicas de produção de pigmentos identificadas sobre os sítios analisados na Península Ibérica não estão diretamente correlacionados com a cronologia nem com o estilo pictórico (Arte Esquemática). Assim, a preparação de pigmentos deve ser o resultado de uma escolha da técnica adotada para uma finalidade ainda desconhecida.

Numa análise preliminar, foi possível identificar o substrato, a composição mineral dos

pigmentos (óxidos + argilas, i.e., "ocre"), ligante orgânico (?), acreções (oxalatos) e concreções. Os produtos de alteração (oxalatos e fosfatos) derivam da ação biológica de líquenes e da mineralização de excrementos de aves (Buzgar *et al.* 2009).

A utilização do tratamento térmico reconhecido na produção de pigmentos vermelhos no Pego da Rainha pode não estar associada somente com a tonalidade da cor vermelha desejada, mas relacionada com a inclusão de outras substâncias (aglutinantes, ligantes, mordentes) (Vanhaeren e D'Errico 2002).

O estudo de biocolonizadores (líquenes, briófitas e fungos) revelou uma maior representação de espécies de líquenes crustosos, que apresentam maior penetração das hifas no substrato, resultando numa maior aceleração da fragmentação dos painéis rochosos e consequente destruição das pinturas rupestres (Gomes *et al.* 2011).

As análises mineralógicas realizadas em pinturas Ibérica revelaram, sem surpresas, que os cromóforos dos painéis pictóricos são essencialmente constituídos por óxidos ou hidróxidos de ferro de origem e proveniência local ou regional, como demonstrado pelos resultados das análises realizadas em ocre naturais. De facto, o elemento mineral mais recorrente foi a hematite, seguido da goethite, como se pode ver na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados arqueométricos de amostras de pigmentos de arte rupestre esquemática da Península Ibérica analisados pelos autores deste capítulo. Legenda: PR: Pego da Rainha; OC: ocre; LC: La Calderita; Et: Gode Roriso na Etiópia.

Table 3. Archaeometric data for schematic rock art sampled pigments from the Iberian Peninsula analyzed by the authors of this chapter. Caption: PR: Pego da Rainha; OC: ocher; LC: La Calde-rita; Et: Gode Roriso, Ethiopia.

| Amostras | Descrição | Cor | Resultado | Interpretação |
|-------------------|----------------|-------------|----------------------------------|------------------------------|
| PR1 | Pigmento | Avermelhado | Hematite + Magnetite + Carvão | Ocre aquecido |
| PR2 | Pigmento | Avermelhado | Hematite + Magnetite + Carvão | Ocre aquecido |
| OC1 PR | Ocre natural | Avermelhado | Hematite | Ocre natural |
| OC2 PR | Ocre natural | Negro | Hematite | Ocre natural |
| OC3 PR | Ocre natural | Castanho | Goethite/ Lepidocrocite | Ocre natural |
| OC5 PR | Ocre natural | Avermelhado | Hematite | Ocre natural |
| Monfrague | Pigmento | Vermelho | Hematite | Hematite pura |
| LC 5 | Pigmento | Laranja | Goethite | Ocre natural |
| LC7 | Pigmento | Vermelho | Hematite; Carvão | Ocre + Carvão (posterior) |
| LC9 | Pigmento | Avermelhado | Magnetite; Goethite | Ocre natural |
| LC12 | Pigmento | Avermelhado | Goethite | Ocre natural |
| Ocre LC | Ocre natural | Amarelo | Goethite | Ocre natural |
| Lapa Coelhos | Pigmento | Vermelho | Hematite | Ocre natural |
| Ocre Lapa Coelhos | Ocre escavação | Castanho | Hematite | Ocre natural |
| Lapedo_1 | Pigmento | Vermelho | Hematite | Hematite |
| Et-1 | Pigmento | Vermelho | Hematite + Magnetite + Carvão | Ocre aquecido |
| Et -2 | Pigmento | Branco | Cera de Abelha | Cera de abelha encaustica |
| Et -3 | Pigmento | Preto | Carvão | Carvão |

O único elemento mais relacionado com as especificidades geológicas do Maciço Antigo é representado pelo Cinábrio, o qual se apresenta com colorações avermelhadas e relacionado sobretudo com enterramentos em sepulcros de épocas mais recentes – Calcolítico e Idade do Bronze em Portugal e Espanha (Hunt-Ortiz *et al.* 2011). Este mineral continuou a ser utilizado na época Romana (Cotte *et al.* 2006) e recente.

Embora as substâncias acima mencionadas apresentem colorações distintas quando encontradas isoladamente em estado puro, tornam-se dificilmente distinguíveis a olho nu, seja na forma de pigmento seja nos ocre naturais (Figura 8). Os resultados das análises de pigmentos vermelhos reconhecidos nos vários abrigos demonstraram que foram produzidos com diferentes substâncias (essencialmente hematite ou goethite) ou submetidos a tratamentos de preparação diferentes (p. ex. tratamento térmico, esmagamento, etc). A presença de outros óxidos de ferro pode ser diagnóstica na definição das técnicas de produção (como no caso da magnetite) e da proveniência do material ou da sua alteração (lepidocrocite).

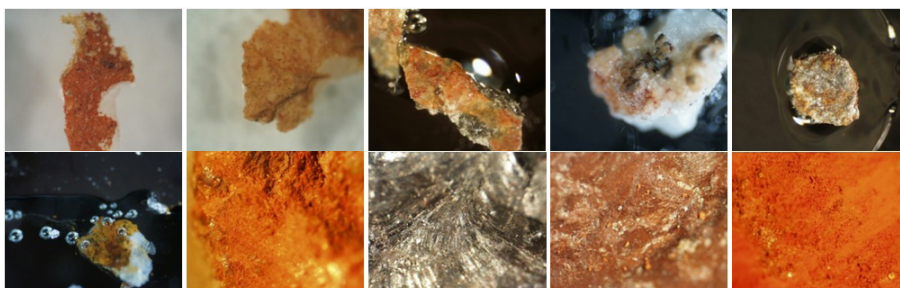


Figura 8. Amostras de pigmentos e ocre observadas ao microscópio óptico.

Figure 8. Samples of schematic art pigments and ochre observed with the optical microscope.

Somente num caso, nas nossas análises, foi possível distinguir os produtos de alteração (Glushinskite e Hannayte) que recobrem as pinturas, e que são quase seguramente derivados de processos de natureza orgânica (líquenes e guano). Pelo contrário, não foram identificadas substâncias orgânicas nos pigmentos. Esta ausência de matéria-orgânica pode ser explicada por um lado pelas limitações dos aparelhos de análise utilizados, por outro, pelas já referidas dificuldades de conservação destas substâncias. Efetivamente, embora nos registos etnográficos seja referido a utilização de pigmentos de origem vegetal, estes são muito raramente identificados analiticamente nos pigmentos de arte rupestre e só são reconhecidos nos pigmentos utilizados na indústria têxtil de períodos mais recentes (Egipto e romano) (Szostek *et al.* 2003).

Em síntese, comparando os resultados das análises de pigmentos vermelhos na Península Ibérica com outros contextos, as matérias-primas mais utilizadas continuam a ser a hematite e secundariamente a goethite. As variações mais significativas estão relacionadas com os pigmentos pretos e brancos, cuja origem, mineral ou orgânica, está sempre relacionada com a disponibilidade da matéria-prima (para os minerais) ou do conhecimento técnico (especialmente no caso dos orgânicos).

Referências

- Ana J.D. 1978. Manual de Mineralogia. Editora LTC, Rio de Janeiro.
- Angelini L.G., Bertolaci M. 2006. Response of Woad (*Isatis Tinctoria* L.) to different irrigation levels to optimize leaf and indigo production. In: Santini, A., Lamaddalena, N., Severino, G., Palladino, M. (Eds.), *Options Méditerranéennes, Irrigation in Mediterranean Agriculture: challenges and innovation for the next decades*. CIHEAM, Bari: 185-192.
- Angelina L.G., Pistelli L., Belloni P., Bertoli A., Panconesi S. 1997. *Rubia tinctorum* a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays. *Industrial Crops and Products* 6: 303-311.
- Aubert M. 2012. A review of rock art dating in the Kimberley, Western Australia. *Journal of Archaeological Science* 39: 573-577.
- Ballet O., Bocquet A., Bouchez R., Coey J.M.D., Cornu A. 1979. Étude technique des poudres colorées de Lascaux. In: Leroi-Gourhan, A., Allain, J. (Eds.), *Lascaux inconnu. XII supplément à Gallia Préhistoire. Éditions du CNRS, Paris: 171-174*.
- Barkeshli M. 1999. The presence of saffron in Persian miniature paintings and its use as inhibitor for the destructive effects of verdigris. *ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting, Lyon, II: 489-495*.
- Barnett J.R., Miller S., Pearce E. 2006. *Colour and Art: a Brief History of Pigments*. *Optics & Laser Technology* 38: 445-453.
- Bikiaris D., Sister Daniilia S., Sotiropoulou O., Katsimbiti E., Pavlidou A.P., Moutsatsou C., Chrysoulakis Y. 1999. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Acta Spectrochimica, Part A*, 56: 3-18.
- Boulch F., Hornebecq V. 2009. Les ocres de Provence: de l'extraction à la toile. *L'Actualité chimique* 335: 30-35.
- Brunet J., Calède B., Oriol G., 1982. Tarascon-sur-Ariège, grotte de Niaux : mise en évidence de charbons de bois dans les tracés Préhistoriques du Salon Noir. *Studies in Conservation* 27: 173-179.
- Burgio L., Clark R.J.H., 2001. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Acta Spectrochimica, Part A*, 57: 1491-1521.
- Buzgar N., Buzatu A., Sanislav I.V. 2009. The Raman study on certain sulfates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" 55: 5-23*.
- Cabrera J.M. 1979. Les matériaux de peinture de la caverne d'Altamira. Actes de la cinquième réunion triennale du comité de conservation de l'ICOM. Zagreb: 1-9.
- Casqueira R.G., Santos S. F. 2008. *Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações*. Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM/MCT, 12, Rio de Janeiro.
- Chalmin E., Vignaud C., Salomon H., Farges F., Susini J., Menu M. 2006. Minerals discovered in Paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Applied Physics A* 83: 213-18.
- Clark R.J.H., Curri M.L. 1998. The identification by Raman Microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments. *Journal of Molecular Structure* 440: 105-111.
- Clementi C., Laurenzi Ciocan M., Tabasso M., Conti C., Brunetti B.G., Miliani C. 2011. Non-invasive and micro-destructive investigation of the domus aurea wall painting decorations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401:1815-1826.
- Collado H. 2006. *Arte rupestre del valle del Guadiana. El conjunto de grabados del Molino Manzánec (Alconchel - Cheles, Badajoz)*. *Memorias de Odiana* 4: 1-559.
- Collado H. 2009. Propuesta para la clasificación funcional y cronológica del arte rupestre esquemático a partir del modelo extremeño. In: *Estudios de Prehistoria y Arqueología en homenaje a Pilar Acosta*. Universidad de Sevilla, Sevilla: 89-108.

- Cotte M., Susini J., Metrich N., Moscato A., Gratzu C., Bertagnini A., Pagano M. 2006. Blackening of Pompeian Cinnabar Paintings: X-ray microspectroscopy analysis. *Anal. Chem.* 78: 7484-7492.
- Couraud C., Laming-Empeaire A. 1979. Les colorants. In: Leroi-Gourhan, A., Allain, J. (Eds.), *Lascaux inconnu. XII supplément à Gallia Préhistoire*. Éditions du CNRS, Paris: 152–169.
- Derksen G.C.H., Harm A.G. Niederländer, Teris A. Van Beeka. 2002, Analysis of anthraquinones in Rubia tinctorum L. by liquid chromatography coupled with diode-array UV and mass spectrometric detection. *Journal of chromatography A* 978: 119–127.
- Doxiadis E. 1995. *The Mysterious Fayum Portraits: faces from Ancient Egypt*. Thames and Hudson, London.
- Edwards H.G.M., Newton E.M., Russ J. 2000. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *Journal of Molecular Structure* 550: 245–256.
- Elias M., Chartier C., Prévot G., Garay H., Vignaud C. 2006. The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering B* 127: 70–80.
- Faria D.L.A., Lopes F.N. 2007. Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy* 45: 117–21.
- Faria M. 1991. As plantas tintureiras. *Oceanos* 6: 66-78.
- Feller R.L. 1986. *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics*. National Gallery of Art, Cambridge University Press, Cambridge.
- Fortea J., Hoyos M. 1999. La Table Ronde de Colombres et les études de protection et conservation en Asturies réalisées de 1992 à 1996. *Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées* 54: 235–242
- Frost R. L. 2004. Raman spectroscopy of natural oxalates. *Analytica Chimica Acta* 517: 207-214.
- Frost R.L., Ding Z., Ruan H.D. 2003. Thermal analysis of goethite. Relevance to Australian indigenous art. *Journal Thermal Anal Calorimetry* 71:783–97.
- Furukawa S., Masui T., Imanaka N. 2006. Synthesis of New Environment-Friendly Yellow Pigments, *Journal of Alloys and Compounds* 418: 255-258.
- Gallagher K. 2011. Discoveries in Encaustic: A Look through History. *Explorations - Humanities and Fine Arts*.
- Garcia Arranz J.J., Collado Giraldo H., Nash G.H. 2012. El problema “Levantino”: Arte rupestre postpaleolítico en la Península Ibérica. *Archaeolingua*, Bucharest.
- Godfrey-Smith D.I., Ilani S. 2004. Past Thermal history of Hematite fragments from Qafzeh Cave deduced from thermal activation characteristics of the 110°C TL peak of enclosed quartz grains. *Revue d'Archaeometrie* 28: 185-190.
- Gomes H., Rosina P., Oosterbeek L. 2013b. Pigmentos pré-históricos na Península Ibérica: caracterização e técnicas de produção. In *Arqueologia em Portugal – 150 anos*. Associação dos arqueólogos portugueses – Lisboa. 523-526. (CD-Artigo61)
- Gomes H., Rosina P., Santos L. 2011. Analysis and Characterization of the Micro-Biological colonization of Rock Shelters with Prehistoric Paintings in Portugal. *Revista Iniciação Científica* 9: 1678-7706.
- Gomes H., Rosina P., Parviz H., Salomon T., Vaccaro C. 2013a. Identification of pigments used in rock art paintings in Gode Roriso-Ethiopia using Micro-Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science* 40: 4073-4082.
- Grygar T.J., Dedecek P.P., Kruiver M.J., Dekkers P., Bezdzicka O., Hameau P., Cruz V., Laval E., Menu M., Vignaud C. 2001. Analyse de la peinture de quelques sites postglaciaires du Sud-Est de la France. *L'Anthropologie* 105: 611–26.
- Guineau B., Lorblanchet M., Gratuze B., Dulin L., Roger P., Akrich R., Muller F. 2001. Manganese black pigments in prehistoric paintings: the case of the black frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry* 43: 211-225.
- Hanesch M. 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International* 177: 941–948.
- Hodgkiss W., Liston J., Goodwin T.W., Jamikorn M. 2010. The Isolation and Description of 2 Marine Micro-

- Organisms with Special Reference to Their Pigment Production. *Journal Gen. Microbiology* 11: 438-450.
- Hradil D., Grygar T., Hradilova J., Bezdic P. 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Clay Science* 22: 223– 236
- Hunt-Ortiz M.A., Consuegra-Rodriguez S., Rio-Espanol .P.D., Hurtado-Perez V.M., Montero-Ruiz I. 2011. Neolithic and Chalcolithic –VI to III millennia BC– use of cinnabar (HgS) in the Iberian Peninsula: analytical identification and lead isotope data for an early mineral exploitation of the Almadén (Ciudad Real, Spain) mining district. In: Ortiz, J.E., Pucho, O., Rábano, I., Mazadiego, L.F. (Eds.) *History of Research in Mineral Resources. Cuadernos del Museo Geominero*, 13, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid: 3-13.
- Iriarte E., Foyo A., Sánchez M.A.Y Setien J. 2009. The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (Northern Spain). *Archaeometry* 51: 231-251.
- Larocca F. 2008. Grotta della Monaca. Una Miniera pre-protostorica di rame e ferro in Calabria. *Actas del XX Congresso Nazionale di speleologia, Iglesias 27-30 Aprile 2007 - Memoria dell' istituto italiano di speleologia*, sII, XXI, Bologna: 273-280.
- Lewis-Williams J., Dowson T., Bahn P., Bandi H., Bednarik R., Clegg J., Consens M., Davis W., Delluc B., Delluc G., Faulstich P., Halverson J., Layton R., Martindale C., Mirimanov V., Turner C., Vastokas J., Winkelmann M., Wylie A. 1988. The Signs of All Times: Entoptic Phenomena in Upper Palaeolithic Art. *Current Anthropology* 29: 201-245.
- Lofrumento C., Ricci M., Bachechi L., Feo D., Castellucci E.M. 2011. The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. *Journal of Raman Spectroscopy* 43: 809–816.
- Lorblanchet M., Labeau M., Vernet J.L. 1988. Première étude des pigments des grottes ornées quercinoises. *Préhistoire quercinoise* 3: 79–94.
- Luz A.B. 2002. Tratamento de Minérios. CETEM/MCT, Rio de Janeiro.
- Marshall L.J.R., Williams J.R., Almond M.J., Atkinson S.D.M., Cook S.R., Matthews W., Mortimore J.L. 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Acta Spectrochimica, Part A*, 61: 233–41.
- Martins A. 2007. Arte Rupestre no concelho de Torres Novas: a Lapa dos Coelhos, Nova Augusta. *Revista de Cultura* 19: 377-388.
- Martins A., Rodrigues A., Garcia Díez M., 2004. Arte esquemática do Maciço Calcário Estremenho: Abrigo do Lapedo I e Lapa dos Coelhos. In: A. Rosa Cruz, L. Oosterbeek (Coord.), *Arkeos 15 – Perspectivas em diálogo: Arte Rupestre, Pré-história e Património*. CEIPHAR, Tomar: 15 – 27.
- Martins C.P., Rosina P., Gomes H., Holakooei P., Valongo P., Benjamim M.H., Domingos Z., Oosterbeek L. 2014. Análise de pigmentos das pinturas rupestres do abrigo de Dalambiri (Ebo), um novo passo na investigação arqueológica em Angola. *Actas das IX Jornadas de Arqueologia Ibero-americanas e I Jornadas de Arqueologia Transatlântica*, Criciúma: 129-145.
- Mas M., Jorge A., Gavillán B., Solís M., Parra E., Pérez P.P. 2013. Mineda rock shelters (Albacete) and post-palaeolithic art of the Mediterranean Basin in Spain: pigments, surfaces and patinas. *Journal of Archaeological Science* 40: 4635-4767.
- Mazzocchin G.A., Agnoli F., Mazzocchin S., Colpo I. 2003. Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. *Talanta* 61: 565-572.
- Menu M., Walter P. 1996. *Matières picturales et techniques de peinture*. In: Brunet, J., Vouvé, J. (Eds.), *La Conservation des Grottes Ornées*. CNRS, Paris: 31-41.
- Mithen S. 1988. Looking and learning: Upper Paleolithic art and information gathering. *World Archaeology* 19: 297-327.
- Mooney S.D., Geiss C., Smith M.A. 2003. The use of mineral magnetic parameters to characterize archaeological ochres. *Journal of Archaeological Science* 30: 511-523.
- Nina K. 1999. *Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders*. Industrial Minerals Information Limited, Londres.

- Nuevo M.J., Martín-Sánchez A., Oliveira C., Oliveira J. 2012. In situ Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments from the 'Abrigo dos Gaivões' and 'Igreja dos Mouros' caves (Portugal). *X-Ray Spectrometry* 41: 1-5.
- Ospitali F., Smith D., Lorblanchet M. 2006. Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, Franc. *Journal of Raman Spectroscopy* 37: 1063–71.
- Pike A.W.G., Hoffmann D.L., Garcia-Diez M., Pettitt P.B., Alcolea J., Balbin R., Gonzalez-Sainz C., de las Heras C., Lasheras J.A., Montes R., Zilhão J. 2012. U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science* 336 (6087): 1409–1413.
- Pomiès M.P., Barbaza M., Menu M., Vignaud C. 1999. Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage. *l'Anthropologie* 103: 503–518.
- Riederer J. 1997. Egyptian blue. In: Fitzhugh, E.W. (Ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics*. National Gallery of Art, Washington: 23-45.
- Rosi F., Paolantoni M., Clementi C., Doherty B., Miliani C., Brunetti B.G., Sgamellotti A. 2010. Subtracted shifted raman spectroscopy of organic dyes and lakes. *Journal of Raman Spectroscopy* 41: 452-458.
- Rosina P., Gomes H., Nash G.H., Salomon T. 2014. Dating beeswax pictograms from Gode Roriso in Ethiopia. *Journal of Archaeological Science* 49: 206- 212.
- Rosina P., Gomes H., Martins A., Oosterbeek L. 2013. Caracterização de Pigmentos em Arte Rupestre. *ARKEOS* 34: 255- 262.
- Salomon H. 2009. *Les Matières Colorantes Au Début Du Paléolithique Supérieur Sources, Transformations et Fonctions*. Université de Bordeaux, Bordeaux.
- Salomon H., D'Errico F., van Niekerk K.L., Coquinot Y., Jacobs Z., Lauritzen S.E., Menu M., García-Moreno R.A. 2011. A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa. *Science* 334 (6053): 219-222.
- Salomon H., Vignaud C., Coquinot Y., Beck L., Stringer C., Strivay D., D'Errico F. 2012. Selection and Heating of Colouring Materials in the Mousterian Level of Es-Skhul (c. 100 000 Years Bp, Mount Carmel, Israel). *Archaeometry* 54: 698–722.
- Sato K., Yamazaki T., Okuyama E., Yoshihira T.K., Shimomura K. 1991. Anthraquinone production by transformed root cultures of *Rubia Tinctorum*: Influence of Phytohormones and Sucrose Concentration. *Phytochemistry* 30: 1507-1509.
- Serrano M.C, Lopes A.C., Seruya A.I. 2007. Plantas Tintureiras. *Revista de Ciências Agrárias* 31: 3-21.
- Szostek B., Orska-Gawrys J., Surowiec I., Trojanowicz M. 2003. Investigation of natural dyes occurring in historical coptic textiles by high-performance liquid chromatography with Uv-Vis and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 1012: 179-192.
- Thomas S. 2000. *Aspects of Technology and trade in Egypt and Mediterranean during the late Bronze Age*. Unpublished PhD thesis, University of Liverpool.
- Trujillo J., Falgueres C., Rosina P., Oosterbeek L. 2010. Tecnologia de la produccion de los pigmentos en el arte rupestre colombiano: materiales y alteraciones. *Fundamentos IX - Global Rock Art - IFRAO, Fundação Museu do Homem Americano III*: 563-588.
- Valladas H., Tisnerat N., Cachier H., Arnold M. 1999. Datation directe des peintures préhistoriques par la méthode du carbone 14 en spectrometrie de masse par accélérateur. *Mémoires de la Société Préhistorique Française* 26: 39-44.
- van der Weerd J., Smith G.D., Firth S., Clark R.J.H. 2004. Identification of black pigments on prehistoric South-west American potsherds by infrared and Raman microscopy. *Journal of Archaeological Science* 31: 1429-1437
- Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., Reu M., de van Hooydonk G. 2000. Analysis with Micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. *Analytica Chimica Acta* 407: 261–274.

- Vanhaeren M., D'Errico F. 2002. The Body Ornaments Associated with the Burial. In: Zilhão, J. Trinkaus, J.E. (Eds.), *Portrait of the artist as a child: The Gravettian Human Skeleton from the Abrigo do Lagar Velho and its Archaeological Context*. Instituto Português de Arqueologia, *Trabalhos de Arqueologia*, 22, Lisboa: 154-186.
- White R.H. 2003. *Prehistoric Art: the Symbolic Journey of Humankind*. Harry N. Abrams, New York.
- Yamanaka H.T., Barbosa F.S., Bettol N.L.A., Tamdjian R.M.M., Fazenda J., Bonfim G., Furlameti F., Silva L.E.O., Martins J., Sicolin C., Beger R. 2006. *Tintas e Vernizes*. Governo do Estado de São Paulo, São Paulo.
- Zilhão J., Angelucci D., Badal-García E., D'errico F., Daniel F., Daynet L., Douka K., Highman T., Martínez-Sánchez M.J., Montes-Bernández R., Murcia-Mascarós S., Pérez-Sirvent C., Roldán-García C., Vanhaeren M., Villaverde V., Wood R., Zapata J. 2010. Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neanderthals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 17: 1023-1028.

Reflexões sobre a pedra dos monumentos tumulares góticos de Santa Clara-a-Nova

Pedro M. Callapez^{1,2}, Luís V. Duarte^{2,3}, José M. Pedroso da Silva⁴, Pedro Dinis^{2,5}, Júlio F. Marques² e Renato S. Cruz⁶

Resumo: O Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, em Coimbra, encerra um importante conjunto tumular gótico ligado à oficina de Mestre Pero, consistindo em jacentes ricamente trabalhados da Rainha Santa Isabel, com as armas de Aragão, de sua neta, a jovem infanta D. Isabel, e de D. Isabel de Urgel, I^a Duquesa de Coimbra. A análise das rochas esculpidas utilizou macroscopia, microscópio petrográfico e difratometria de Raios-X e confirmou a presença de "Pedra de Ançã". Este termo designa um tipo de calcário muito puro e macio, de tom esbranquiçado, explorado na região de Ançã-Portunhos, em unidades jurássicas do anticlinal de Cantanhede. As dimensões e peso das arcas terão circunscrito a exploração da pedreira original a afloramentos do vale da ribeira de Ançã, situados entre esta vila e Portunhos. Depois de uma primeira escavação em tosco no local, para se reduzir o seu peso, os blocos terão sido transportadas para Coimbra por via fluvial.

Palavras-chave: "Pedra de Ançã", Arcas tumulares góticas, Escultor Mestre Pero, Rainha Santa Isabel, Mosteiro de Santa Clara-a-Nova, Coimbra

Abstract: The Santa Clara-a-Nova Monastery (Coimbra, Portugal) contains an important set of gothic tombs, with richly worked chests sculpted on the workshop of Mestre Pero, for Saint Isabel Queen, with the Aragon arms, for her granddaughter, the young Infanta D. Isabel, and for D. Isabel of Urgel, 1st Duchess of Coimbra. The macroscopic, petrographic microscope and X-Ray diffraction analysis of the sculpted rocks confirmed the presence of "Pedra de Ançã" stone. This name refers to a kind of white limestone, very pure and soft, explored in the region of Ançã-Portunhos from units of Jurassic limestone of the Cantanhede anticline. The dimensions and weight of the chests have limited the original quarry exploitation to outcrops of the of the Ançã river valley, located between this village and Portunhos. After a first crude sculpting on site to reduce their weight, the blocks have been transported by river to Coimbra.

Keywords: "Pedra de Ançã" stone, Mestre Pero sculptor, Gothic tomb chests, Saint Isabel Queen, Santa Clara-a-Nova Monastery, Coimbra (Portugal)

¹ CGUC – Centro de Geofísica da Universidade de Coimbra; E-Mail: callapez@dct.uc.pt

² Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, Largo Marquês de Pombal, Coimbra.

³ IMAR – Centro do Mar e Ambiente, Coimbra. E-mail: lvduarte@sapo.pt

⁴ Gabinete de Heráldica do Exército; E-mail: zedaota@gmail.com

⁵ IMAR – Centro do Mar e Ambiente, Coimbra. E-mail: pdinis@dct.uc.pt

⁶ Azurite – Renato Emanuel da Silva Cruz; E-mail: renacruz@gmail.com

1. Pedras, canteiros e vivências seculares

Coimbra é uma cidade de múltiplos contrastes e saberes, repositório histórico e cultural de uma das grandes universidades europeias com raízes medievais, embutida no espírito de uma nação difundida pelo mundo. Por entre os casarios da velha Alta e os edificadros monolíticos do Estado Novo, nela coabitam repositórios culturais de diferentes estilos e épocas, constituindo um importante património que importa estudar e conservar (Figura 1).



Figura 1. Vista panorâmica de Coimbra (Portugal) segundo gravura do atlas de Georg Braun e Frans Hogenberg (*Illustris Civitatis Conimbriae In Lusitania ad flumen Illundam effigies*; ca. 1596).

Figure 1. Panoramic view of Coimbra (Portugal) from the atlas of Georg Braun and Frans Hogenberg (*Illustris Civitatis Conimbriae In Lusitania ad flumen Illundam effigies*; ca. 1596).

Neste espaço singular e multifacetado o elemento histórico-decorativo está omnipresente através de registos de notável perfeição artística, repartidos por museus e monumentos, dos quais o Museu Nacional Machado de Castro, a Sé Velha e a Sé Nova, os mosteiros de Santa Cruz, de Santa Clara-a-Velha e de Santa Clara-a-Nova, e a própria Universidade são os principais detentores. Nestes locais conservam-se alguns dos principais legados escultóricos de Portugal, testemunhos marcantes de mestres canteiros e de oficinas artísticas que escolheram Coimbra, em determinados momentos da sua atividade, para difundirem a sua obra e o seu estilo, com grande qualidade estética e de execução.

Num contínuo processo criativo, estes centros de ofícios valeram-se de muitos dos recursos locais de que a região de Coimbra é profícua, utilizando-os como matéria-prima para a execução de trabalhos em madeira ou pedra macia, bem como para a preparação de pigmentos de diversa ordem, utilizados em decorações de grande riqueza policrómica que, originalmente, ornamentariam muitas das obras do seu tempo.

Cientes desta envolvência histórica, os autores responderam positivamente, em finais de 2007, à sugestão de uma abordagem sobre a origem e composição da pedra calcária utilizada nalguns dos riquíssimos ornamentos escultóricos concebidos pela mão de Mestre Pero, escultor aragonês estabelecido em Coimbra, ou de produção na sua oficina, em meados do segundo quartel do século XIV (Pato de Macedo 1999, Pato de Macedo e Gil 2010), numa região onde o calcário abunda como matéria-prima e em que as melhores tradições clássicas e medievais ditaram a sua utilização exaustiva ao longo dos últimos séculos. Parte desta memória e da relação milenar entre o Homem e a paisagem calcária, está hoje exposta no "Museu da Pedra", em Cantanhede.

Neste sentido, o presente estudo incidiu sobre as soberbas arca tumulares góticas do século XIV contendo figuras jacentes de D. Isabel de Aragão, a Rainha Santa (Figura 2), de sua neta, a jovem infanta D. Isabel e de D. Isabel de Urgel, esposa de D. Pedro, Duque de Coimbra, figuras de culto evocadas no mosteiro de Santa Clara-a-Nova.

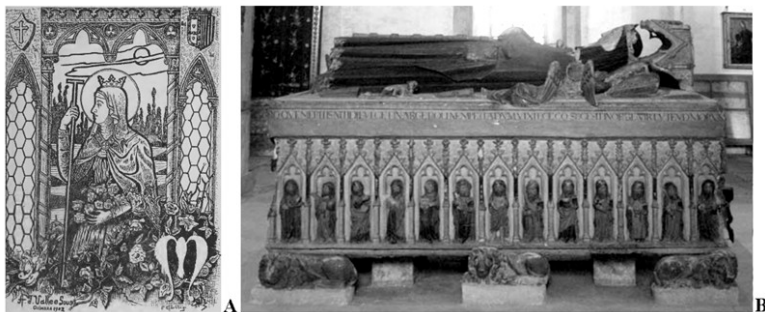


Figura 2. (A) Alegoria à Rainha Santa Isabel de Portugal (gravura de Vale e Sousa, 1902 in Silva e Cordeiro 1903); (B) Arca tumular gótica de D. Isabel de Aragão, exposta no coro baixo do mosteiro de Santa Clara a Nova.

Figure 2. (A) Allegory of Saint Isabel Queen of Portugal (engraving of Valle e Sousa, 1902 in Sousa e Cordeiro 1903); (B) Gothic tomb of D. Isabel of Aragon, lying in the lower choir of Santa Clara a Nova monastery.

A pedra utilizada nestes túmulos foi objeto de observações macroscópicas *in-loco*, complementadas pela análise de difratogramas de Raios X e por observações efetuadas ao microscópio ótico de luz polarizada, com vista à determinação da composição química e à caracterização de microfácies, tendo por finalidade evidenciar qual o tipo de rocha ornamental utilizado e o seu possível local de proveniência. Numa fase posterior, procedeu-se também a um reconhecimento metódico de campo, no sentido de precisar quais os locais com condições geológicas mais favoráveis e acessíveis aos meios logísticos da época.

Expostas, respetivamente, no centro do coro baixo e ladeando as grades do coro do mosteiro, as obras deste conjunto tumular simbolizam em si, para além do cunho artístico em estilo gótico que encerram, um auge de práticas seculares da arte de extrair e talhar a pedra em bruto, transmitidas de geração em geração, por famílias de mestres artífices especializa-

dos. Membros da plebe ou de uma burguesia ao tempo emergente, estes homens do povo ligaram a sua memória perdida aos numerosos conjuntos tumulares que enriquecem o interior de templos portugueses, aprovisionando os mestres escultores e suas escolas de uma matéria-prima, ainda em rocha tosca, mas de excelente qualidade para talhar.

Neste contexto, a história antiga e a modernidade de Coimbra ficarão para sempre ligadas à da “Pedra de Ançã”, variedade de calcário macio, de tom esbranquiçado, que tanto deleitou arquitectos e escultores pela facilidade em se moldar ao sabor do cinzel, permitindo a feitura quase miraculosa de obras com grande esmero e detalhe, das quais avultam, entre outras, as de Mestre Pero. Com efeito, do exame macroscópico da pedra calcária que serviu de base às três arcas tumulares estudadas, tesouros artísticos de Santa Clara-a-Nova e objectos de culto secular, transparece a ineludível facies da “Pedra de Ançã”, da mais pura e alabastrina de entre todos os calcários portugueses (Figura 3). Constata-se, assim, à semelhança de muitas outras peças escultóricas e arquitectónicas da escola de Coimbra, que esta rocha sedimentar carbonatada de idade jurássica terá sido a escolhida para o engenho criador, muito em virtude da sua afabilidade ao talhe e à proximidade geográfica e fácil acessibilidade das suas quase inesgotáveis jazidas.



Figura 3. Aspeto de campo da fácies carbonatada esbranquiçada da “Pedra de Ançã”, num afloramento situado junto ao vale da ribeira de Ançã. Nesta área existem estratos calcários com uma espessura e espaçamento entre diaclases que possibilitam a extração de grandes blocos, com tamanhos comparáveis às dimensões da arca tumular gótica da Rainha Santa Isabel (foto dos autores).

Figure 3. Field detail of the “Pedra de Ançã” whitish carbonated facies, from an outcrop located near the Ançã river valley. In this area exist limestone beds with a thickness and spaced diaclases that allow the extraction of large blocks, with sizes that match the dimensions of the Saint Isabel Queen gothic tomb (author’s photo).

Embora a natureza deste trabalho pretenda dar mais ênfase à matéria-prima das arcas tumulares do que à sua ornamentação, há pormenores de natureza simbólica dignos de registo:

No reverso do baldaquino, a flanquear a imagem do anjo que transporta a alma da Rainha Santa para o céu, encontram-se dois escudos de armas. Neles podemos observar nove tiras verticais alternadas de ouro e vermelho (a descrição heráldica correta é “de ouro, quatro palas de vermelho”). São as armas de Aragão (Figura 4), aliás, também representadas noutros pontos do túmulo.



Figura 4. Página 62r do Armorial de Gelre [Wapenboek Guelders], um manuscrito dos finais do século XIV, actualmente na Real Biblioteca da Bélgica.

Figure 4. Page 62r from the Gelge Armorial [Wapenboek Guelders], a late XIV century manuscript, presently on the Belgium Royal Library.

Diz-nos a lenda que as armas de Barcelona, inicialmente foram de ouro pleno. Quando Godofredo, conde de Barcelona, lutou contra os normandos, ao lado de Carlos II, o Calvo, e foi ferido mortalmente, este, num gesto de reconhecimento, passou a mão pela cabeça ensanguentada de Godofredo e percorreu a superfície dourada do escudo com os quatro dedos, registrando assim, para todo o sempre, a bravura e abnegação do conde.

2. Origem, natureza lítica e repartição geográfica

As regiões do Baixo Mondego e da Bairrada compreendem um extenso domínio de natureza sedimentar, no seio do qual se dispõe o planalto calcário do Jurássico Inferior e Médio de Cantanhede-Ançã (Almeida *et al.* 1990, Barbosa *et al.* 1988). Toda esta área é parte integrante do Subdomínio Setentrional da Orla Meso-Cenozóica Ocidental (Soares e Rocha 1985) e a sua evolução tectonosedimentar está ligada, sobretudo, a antigos episódios mesozóicos de abertura e extensão do proto-Atlântico Norte, no quadro da Bacia Lusitânica (Soares *et al.* 1993, 2012, Azerêdo *et al.* 2003).

É neste contexto evolutivo que deve ser entendida a génese das unidades carbonatadas de onde hoje se continua a extrair a “Pedra de Ançã”. Com efeito, estas unidades estratigráficas integram uma extensa mancha de calcários e margas, ligada à estrutura anticlinal de Cantanhede e ilustrada na cartografia de Choffat (1927), Soares (1966) e Barbosa *et al.* (1988), aí registando episódios paleogeográficos e bióticos ocorridos durante o Jurássico Médio (ca. 174-164 M.a., *in* Gradstein *et al.* 2012), quando os atuais domínios da Beira Litoral e da Estremadura integravam setores medianos de uma rampa carbonatada instalada no *offshore* da margem continental oeste da Ibéria (Figura 5).

A geologia da região de Ançã é hoje conhecida com grande detalhe, para isso contribuindo a sua proximidade a Coimbra, enquanto centro de saberes, a importância económica da sua indústria extrativa para o desenvolvimento regional (Velho e Carapito 1981), e o interesse estratigráfico das unidades sedimentares de idade jurássica e cretácica que nela afloram extensamente (Ruget-Perrot 1961, Soares 1966, 1980, Barbosa *et al.* 1988, Henriques 1992, Duarte 1995, Duarte e Soares 2002). Os registos estratigráficos representados compreendem, sobretudo, unidades carbonatadas representativas dos andares Toarciano, Aaleniano, Bajociano e possível Batoniano (Formação de São Gião, Calcários de Póvoa da Lomba, “Calcários de Ançã” e Calcários de Andorinha, *sensu* Soares *et al.* 1993, Azerêdo *et al.* 2003), sobre as quais assentam em discordância, associada ao desenvolvimento de um paleocarso regional e respetivo preenchimento, séries detríticas grosseiras representativas do Aptiano a Cenomaniano médio (Formação de Figueira da Foz, Dinis 2002).

Quanto aos “Calcários de Ançã”, o seu estudo estratigráfico foi detalhado por Henriques *et al.* (1985) e Henriques (1986) e a sua importância patrimonial divulgada por Henriques (1990, 2005). Para além de uma clara relevância histórica e económica (Silva 1990), a “Pedra de Ançã” avulta pela sua interessante paleofauna de cefalópodes representativa da zona de Sauzei do Andar Bajociano. Extraídas das pedreiras de Portunhos, estas “roscas” são petrificados decorativos que despertam a curiosidade dos canteiros e deleitam muitos alunos em saídas de campo.

No terreno, a unidade dos “Calcários de Ançã” ocorre sob a forma de uma mancha aflorante com estratos moderadamente espessos e diaclasados, com pendores fracos, que se estende entre esta vila e Portunhos, Pena, Outil e as proximidades do vértice geodésico de Andorinha (Figura 5). Os seus estratos esbranquiçados e cresosos observam-se, sobretudo, ao longo das vertentes sobranceiras ao vale da ribeira de Ançã, graças aos alcantilados e às numerosas pedreiras que aí se encontram rasgadas, muitas delas dispostas ao longo da atual rede viária (Figura 6).

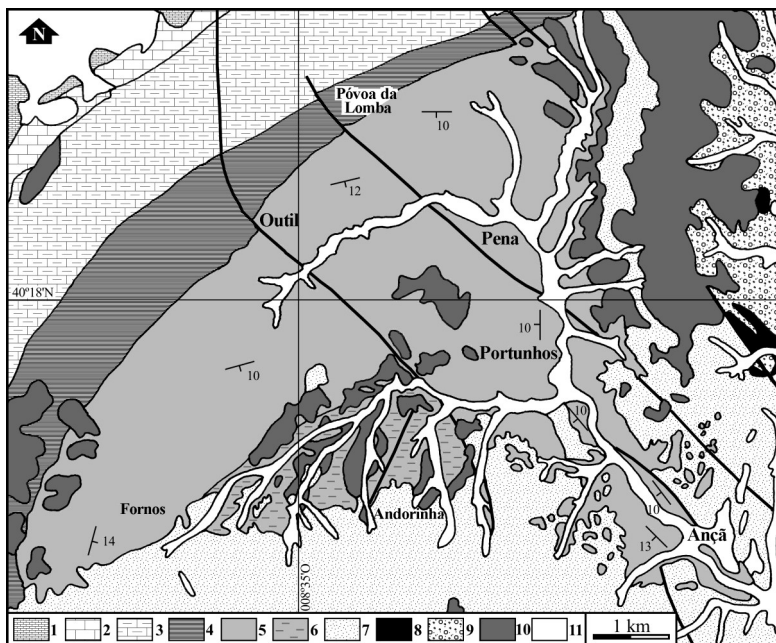


Figura 5. Mapa geológico simplificado da região de Ançã (adaptado da Carta Geológica de Portugal, escala 1:50.000, 19-A, Cantanhede, Barbosa et al., 1988). Unidades estratigráficas e principais litologias: 1 - Carixiano e Domeriano inferior (Fm. de Vale das Fontes: margas e calcários margosos); 2 - Domeriano (Fm. de Lemedo: calcários, calcários margosos e margas); 3 - Toarciano (Fm. de São Gião: margas e calcários margosos); 4 - Toarciano superior a Aaleniano ("Calcários de Póvoa da Lomba": calcários, calcários margosos e margas); 5 - Bajociano inferior a Batoniano ("Calcários de Ançã": calcários de grão fino, esbranquiçados, com pelóides e bioclastos); 6 - Bajociano a Batoniano ("Calcários de Andorinha": calcários oolíticos e bioclásticos); 7 - Aptiano a Cenomaniano médio (Fm. de Figueira da Foz: conglomerados, arenitos grosseiros e lutitos avermelhados) 8 - Cenomaniano médio e superior ("Calcários de Tentúgal": calcários margosos, calcários gresosos e margas); 9 - Turoniano a Santoniano (Fm. de Furadouro e Fm. de Oiã: arenitos finos micáceos, conglomerados e arenitos grosseiros); 10 - Plistocénico (cascalheiras, areias e argilas de depósitos de terraço fluvial); 11 - Holocénico (depósitos de aluvião e areias eólicas) (1 a 4 segundo Duarte e Soares 2002).

Figure 5. Simplified geological map of the region around Ançã (adapted from the Geological Map of Portugal, scale 1:50.000, 19-A, Cantanhede, Barbosa et al., 1988). Stratigraphic units and main lithologies: 1 - Carixian and lower Domerian (Vale das Fontes Fm.: marls and marly limestones); 2 - Domerian (Lemedo Fm.: limestones, marly limestones and marls); 3 - Toarcian (São Gião Fm.: marls and marly limestones); 4 - Upper Toarcian to Aalenian ("Calcários de Póvoa da Lomba": limestones, marly limestones and marls); 5 - Lower Bajocian to Bathonian ("Calcários de Ançã": fine-grained whitish limestones with peloids and bioclasts); 6 - Bajocian to Bathonian ("Calcários de Andorinha": oolitic and bioclastic limestones); 7 - Aptian to middle Cenomanian (Figueira da Foz Fm.: conglomerates, coarse-grained sandstones and reddish lutites) e argillites vermelhos) 8 - Middle to upper Cenomanian ("Calcários de Tentúgal": marly limestones, sandy limestones and marls); 9 - Turonian to Santonian (Furadouro Fm. and Oiã Fm.: micaceous fine-grained sandstones, conglomerates and coarse-grained sandstones); 10 - Pleistocene (conglomerates, sands and clays of fluvial terrace deposits); 11 - Holocene (alluvial deposits and aeolian sands) (1-4 after Duarte e Soares 2002).



Figura 6. Uma das muitas pequenas pedreiras abertas junto à estrada nacional de Ançã - Cantanhede. Os estratos carbonatados da unidade dos "Calcários de Ançã" são aqui explorados para cantaria e pedra de calçada (altura máxima da frente é de 8 m) (foto dos autores).

Figure 6. One of the many small quarries opened near the national road of Ançã - Cantanhede. The carbonated beds of the "Calcários de Ançã" unit are here explored mainly for stone masonry and pavements (maximal slope height of 8 m) (author's photo).

3. Análise da textura e composição

As características petrográficas e físico-químicas da "Pedra de Ançã" explorada nas pedreiras da região de Ançã-Portunhos, para além de determinantes para tipificar a qualidade desta rocha enquanto matéria-prima para diferentes tipos de utilização como recurso não-metálico, foram detalhadas por Velho e Carapito (1981), Manuppella e Moreira (1975, 1982) e Cunha (1985). As análises químicas efectuadas por estes autores confirmaram a presença de calcários com elevado grau de pureza, em que a percentagem de CaCO_3 é, em média, superior a 97%, podendo ultrapassar os 98%. Esta composição coincide com os resultados das análises de difração de Raios X realizadas a partir de amostras recolhidas nas arcas tumulares, cujos difratogramas mostram grande semelhança entre si e uma prevalência quase absoluta da calcite (Figura 7).

Do ponto de vista petrográfico o tipo de calcário designado como "Pedra de Ançã" engloba micritos, micritos fossilíferos, biopelmicritos e pelmicritos (calcário *mudstone* a *wackstone*), com frequentes bioclastos (fragmentos de conchas de moluscos), pelóides, recristalizações venulares pouco frequentes, opacos e grãos de quartzo vestigiais. Este tipo de microfácies coincide, também, com o observado em lâminas delgadas preparadas a partir de três pequenas amostras retiradas da base das pedras tumulares, nas quais se identificaram pelmicritos e pelbiomicritos compatíveis com microfácies deste material (Figura 8 a, b).

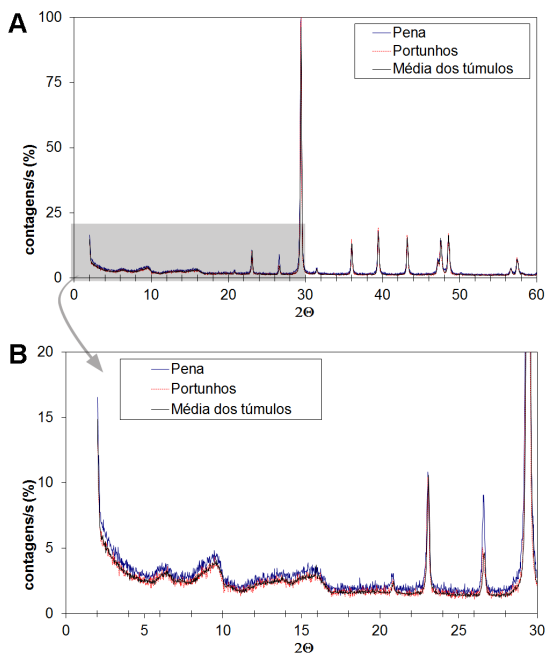


Figura 7. Difractogramas de RX para calcários de pedreiras selecionadas da região de Ançã (Pena e Portunhos) e obtidos para as amostras do túmulo de Isabel de Aragão, Rainha de Portugal. (A) Difractograma na gama 2-60°; (B) Detalhe para a gama 2-30°.

Figure 7. RX diffraction patterns for limestones from selected quarries in the region of Ançã (Pena and Portunhos) and obtained for samples from the tomb of Isabella of Aragon, Queen of Portugal. (A) Pattern in the range 2-60°; (B) Detail for range 2-30°.

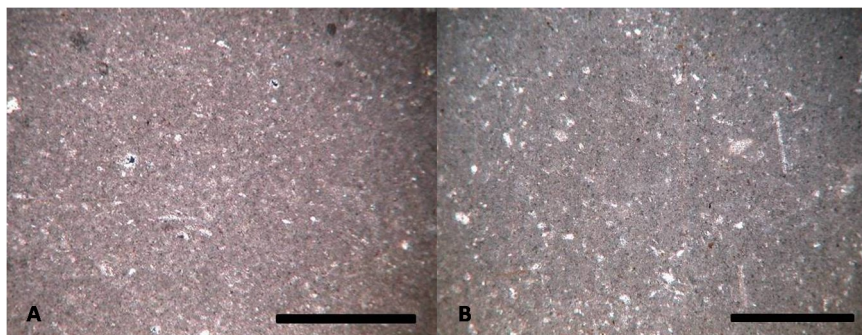


Figura 8. Microfotografias obtidas a partir de microscópio ótico de luz polarizada, mostrando detalhes de lâminas delgadas preparadas a partir de pequenas amostras retiradas da base das arcas tumulares góticas (escala da barra: 1 mm). (A) Infanta D. Isabel. Calcário de grão bastante fino e uniforme, classificado como pelmicrito. (B) D. Isabel de Urgel, 1ª Duquesa de Coimbra. Calcário como o anterior, mas mais rico em pequenos bioclastos, classificado como biopelmicrito.

Figure 8. Microphotographs taken from a polarized light optical microscope, showing details of thin sections prepared from samples collected below the gothic tombs (scale bar: 1mm). (A) Infant D. Isabel. Limestone with a relatively fine and uniform grain size, classified as a pelmicrite. (B) D. Isabel of Urgel, 1st Duchess of Coimbra. Limestone of the same kind, but with a higher bioclast content, and classified as a biopelmicrite.

4. Proveniência, preparação e transporte

A envolvente geográfica da “Pedra de Ançã” compreende uma mancha cartografada de rochas calcárias superior a 20 km², no seio da qual as concessões da indústria extrativa se concentram, sobretudo, ao longo do percurso da EN234-1 (Ançã-Cantanhede), no troço compreendido entre as localidades de Pena, Portunhos e Ançã (lado norte). Embora hoje substituída, em parte do seu traçado original, por uma variante moderna, esta estrada acompanha para montante o vale da ribeira do mesmo nome, via de comunicação natural e milenária com ligações à região de Cantanhede. Mais para oeste, encontram-se outros locais de extração entre Portunhos, Andorinha e Fornos, salpicando manchas densas de pinhal e de eucalipto, e antevedo, pela sua extensão e face à espessura significativa da unidade geológica envolvida (250±30 m, *in* Barbosa *et al.* 1988), a existência de reservas consideráveis.

Apesar da relativa extensão geográfica desta área, a maior parte das primitivas pedreiras estariam localizadas em torno do vale da ribeira de Ançã e seus tributários, efetuando-se a sua lavra artesanal através de pequenas frentes de exploração, com carácter temporário, que aproveitavam socalcos das e cornijas das vertentes com afloramentos de calcários dispostos em estratos fracamente inclinados para poente.

Dentro desse espaço circunscrito, os fatores determinantes para a seleção dos blocos originais, destinados ao fabrico artesanal das arcas tumulares, teriam sido os seguintes:

- (1) A pureza, homogeneidade e alvura do calcário;
- (2) A maleabilidade e adequabilidade da pedra ao trabalho escultórico;
- (3) As dimensões do paralelepípedo possível de extrair em função da fraturação local do maciço rochoso;
- (4) A localização e a operacionalidade da pedreira, face à tecnologia extrativa e à capacidade dos meios de transporte da época.

Se quanto à alvura e macieza da pedra pretendida, aliadas à fraca permeabilidade e a alguma resistência a tensões e ao choque, não seriam escassos os locais disponíveis na época, o mesmo não poderemos afirmar quanto aos factores seguintes. Como em qualquer maciço rochoso estratificado, a dimensão dos blocos a extrair em bruto é limitada, invariavelmente, pela espessura das camadas e pela orientação relativa e espaçamento das suas diaclases. Atendendo às dimensões das arcas tumulares, com destaque para a de D. Isabel de Aragão (1,00 m x 1,30 m x 2,92 m; Ramôa 2010), o número de locais com estratos relativamente homogêneos e espessos de mais de um metro, em que o adensamento da rede de diaclases permita a individualização de blocos com mais de três de comprimento e um metro e meio de largura deverá ser, necessariamente, algo limitado. Com efeito, para além da maioria dos estratos da sucessão local apresentar espessuras inferiores a um metro, a região da “Pedra de Ançã” é atravessada por diversas falhas geológicas, formando uma rede de fraturação cuja proximidade acentuou a densidade de diaclases do substrato rochoso jurássico. De igual modo, os fenómenos de carsificação têm vindo a afectar profundamente o maciço calcário, através da abertura de dolinas e de buracas que impossibilitam a utilização, em muitos locais, dos seus estratos mais superficiais, para fins que não a brita ou a pedra de calçada.

Um outro fator fortemente limitante para o local de implantação da pedreira ou pedreiras artesanais de onde os blocos destinados aos túmulos terão sido extraídos, prende-se com a sua localização face à proximidade da rede viária primitiva e com as fortes condicio-

nantes dos transportes por via terrestre existentes à época. Com efeito, se pensarmos num paralelepípedo de “Pedra de Ançã” com 1,0 x 1,5 x 3,0 m e densidade de 2,6 gr/cm³, valor aproximado para este tipo de rocha calcária, a sua massa será de 11,7 toneladas. Este valor significativo permite pressupor que os blocos possam ter sido afeiçoados e escavados internamente no próprio local de origem e, só depois, ainda em tosco, transportados para a oficina escultórica de Coimbra.

A rede viária secundária, em tempos medievais, estava bastante limitada pelas circunstâncias da orografia e o seu traçado deveria reproduzir, em traços gerais, a já existente durante o final do Período Romano. Segundo Cruz (2005), ela deveria acompanhar o actual traçado da EN 234-1, no troço sobranceiro ao vale da ribeira de Ançã que medeia entre Pena, Portunhos, Ançã e a Fonte da Areia – Quinta do Rol e, por conseguinte, bem próximo das frentes de calcários exploráveis. Assim o sugerem os numerosos vestígios arqueológicos encontrados, a antiguidade histórica dos aglomerados populacionais e a própria topografia da área.

Segundo a tradição local, aliás, seria a partir destes últimos sítios e, em particular, a jusante da nascente de Ançã - exsurgência perene e de grande caudal do sistema aquífero de Ançã-Cantanhede (Almeida *et al.* 2000) - que a ribeira se tornava navegável para barcaças, comunicando com o Rio Mondego e possibilitando o intercâmbio de bens e de mercadorias com Coimbra e outras povoações subsidiárias do grande vale fluvial. Pinho Leal (1873-90) menciona que o curso de água permanecia navegável até próximo de Fonte da Areia, aí sendo utilizado para o transporte de sal e para o escoamento da produção de vinho. Deste modo e considerando, também, que o assoreamento da rede de drenagem se encontrava num estado bastante mais incipiente no final da Idade Média, é provável que a ribeira de Ançã ainda fosse navegável alguns quilómetros para montante, desde que através de embarcações de pequeno calado e com recurso, se necessário, à tração animal.

5. Considerações finais

Os factos expostos e o reconhecimento de campo efetuado no presente estudo, sugerem uma localização provável da primitiva pedreira (ou pedreiras) nas imediações de Portunhos, ou entre este lugar e Ançã, em frentes de afloramento da unidade “Calcários de Ançã” marginais ao campo aluvionar, possivelmente hoje destruídas pelo traçado da EN234-1, ou em consequência da laboração de explorações mais modernas e extensas, implantadas na mesma área.

Numa fase imediata à sua extração por através de processos manuais, os blocos em bruto teriam sido escavados e afeiçoados toscamente, de forma a diminuir substancialmente o seu peso. O transporte que se seguiu terá sido efetuado com recurso a tração animal, até um local de transbordo próximo. Seguiu-se um longo percurso por via fluvial, através de canais ainda fracamente assoreados, passando a jusante de Ançã (Quinta do Rol), franqueando a confluência da Ribeira de Ançã com o Rio Mondego e atravessando o Campo do Bolão para montante, até Coimbra.

Trabalho moroso e não isento de perigosidades, a extração artesanal da “Pedra de Ançã” e o seu transporte por via terrestre e fluvial, não só para Coimbra como também para abastecer outros pontos do país, aproveitando a excelente via que o Rio Mondego e seus

tributários proporcionavam, contribuiu para uma difusão expressiva desta excelente rocha ornamental e de cantaria, presente em muitos monumentos e objectos escultóricos portugueses, desde tempos medievos. O exemplo ora descrito, para além de evidenciar a importância da "Pedra de Ançã" na economia e na arte portuguesas nos primeiros séculos da nacionalidade, contribui para destrinçar o enredo destas interessantes páginas da história regional, bem como de vivências em torno da personagem, vultuosa e transcendental, que foi D. Isabel de Aragão, a Rainha Santa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Doutor Francisco Gil, à Confraria da Rainha Santa Isabel e ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, as facilidades obtidas na preparação do presente estudo. Este trabalho foi suportado pelo Centro de Geofísica da Universidade de Coimbra (CGUC - FCT) e pelo IMAR-CMA. Ao Doutor José Brandão agradece-se a leitura crítica do manuscrito.

Referências

- Almeida A.C., Soares A.F., Cunha L., Marques J.F. 1990. Proémio ao estudo do Baixo Mondego. *Biblos* 66: 17-47.
- Almeida C., Mendonça J.J.L., Jesus M.R., Gomes A.J. 2000. *Sistemas aquíferos de Portugal Continental*. Instituto da Água, Lisboa.
- Azerêdo A.C., Duarte L.V., Henriques M.H., Manuppella G. 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal*, Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa.
- Barbosa B.P., Soares A.F., Rocha R.B., Manuppella G., Henriques M. 1988. Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000. Notícia explicativa da folha nº19A – Cantanhede. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.
- Choffat P.L. 1927. Cartas e cortes geológicos feitos debaixo da direcção de Paul Choffat – Distritos de Leiria e Coimbra. *Serviços Geológicos de Portugal*. Lisboa.
- Cunha P.P. 1985. Estudo petrofísico de rochas calcárias da Beira Litoral. *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Miner. Geol. Univ. Coimbra*, 62: 189-214.
- Cruz C.M.S. 2005. Carta arqueológica do Concelho de Cantanhede. Ed. Município de Cantanhede, Cantanhede.
- Dinis J.L. 2001. Definição da Formação da Figueira da Foz – Aptiano a Cenomaniano do sector central da margem oeste ibérica. *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, Lisboa, 88: 127-160.
- Duarte L.V. 1995. O Toarciano da Bacia Lusitaniana, estratigrafia e evolução sedimentogénica. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Duarte L.V., Soares A.F. 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 89: 135-154.
- Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.D., Ogg G.M. 2012. *The geologic time scale 2012*. Elsevier Publ., Oxford.
- Henriques M.H. 1986. Estudo estratigráfico e paleontológico do Bajociano inferior de Ançã. Tese de provas de APCC (MSc), Universidade de Coimbra.
- Henriques M.H. 1992. Biostratigrafia e Paleontologia (*Ammonoidea*) do Aaleniano em Portugal (Sector Setentrional da Bacia Lusitaniana). Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Henriques M.H. 1990. A Pedra de Ançã. Seu enquadramento geológico. *Pedra de Ançã. O meio – o homem – a arte*. Actas das primeiras jornadas da Pedra de Ançã (Cantanhede, 14 e 15 de Outubro de 1989). Ed. GAAC – Grupo de Arqueologia e Arte do Centro.
- Henriques M.H. 2005. *The Museu da Pedra (Cantanhede, Central Portugal): where Jurassic meets the public*. Henriques M.H. (Gen. Coordinator), Azeredo A.C., Duarte L.V., Ramalho M.M. (Eds.) – *Jurassic Heritage*

Reflexões sobre a pedra dos monumentos tumulares góticos de Santa-Clara-a-Nova

- and Geoconservation in Portugal: Selected Sites. IV International Symposium ProGEO on the Conservation of the Geological Heritage, field trip guide book, Geosc. Centre, University of Coimbra.
- Henriques M.H., Mouterde R., Rocha R.B. 1985. Ammonites du Bajocien inférieur d'Ançã (note préliminaire). *Memórias e Notícias*, 100: 99-120.
- Manuppella G., Moreira J.C.B. 1975. Panorama dos calcários jurássicos portugueses. *Boletim de Minas* 12 (4): 245-256.
- Manuppella G., Moreira J.C.B. 1982. Calcários e dolomitos da área da Figueira da Foz, Cantanhede, Coimbra, Montemor-o-Velho e Soure. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro* 25 (1-2): 65-104.
- Neiva J.M.C. 1990. Geologia da região de entre Cordinhã, Ançã e Zambujeiro (Cantanhede) e os calcários de Ançã. *Actas das primeiras jornadas da Pedra de Ançã (Cantanhede, 14 e 15 de Outubro de 1989)*. Ed. GAAC – Grupo de Arqueologia e Arte do Centro, Coimbra.
- Pato de Macedo F. 1999. O túmulo gótico de Santa Isabel. In: *Imagen de la Reina Santa Isabel, Infanta de Aragón y Reina de Portugal*, vol. I: catálogo de la exposición Diputación Provincial de Zaragoza, Saragoça.
- Pato de Macedo F., Gil F.P.S.C. 2010. A oficina escultórica de Mestre Pero: uma abordagem interdisciplinar. *Rua Larga* 29: 33-37.
- Pinho Leal A.S.A.B. 1873-90. Portugal antigo e moderno: dicionário geográfico, estatístico, chorográfico, heráldico, archeológico, histórico, biográfico & etymológico de todas as cidades, villas e freguesias de portugal e grande número de aldeias. 12 Vols., Livraria editora de Mattos Moreira, Lisboa.
- Ramôa J. 2010. Isabel de Aragão, rainha e santa de Portugal: o seu jacente medieval como imagem excelsa de santidade. *Cultura* 27: 63-81.
- Ruget-Perrot C. 1961. Études stratigraphiques sur le Dogger et le Malm inférieur au Nord du Tage. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal, n.s., 7: 1-197*.
- Silva A., Cordeiro C. 1903. A Rainha Santa (D. Isabel de Aragão). Livraria Editora, Lisboa.
- Silva J.V.P. 1990. O concelho de Cantanhede nos seus múltiplos aspectos. Pedra de Ançã. O meio – o homem – a arte. *Actas das primeiras jornadas da Pedra de Ançã (Cantanhede, 14 e 15 de Outubro de 1989)*. Ed. GAAC – Grupo de Arqueologia e Arte do Centro, Coimbra.
- Soares A.F. 1966. Estudo das formações pós-jurássicas das regiões de entre Sargento-Mor e Montemor-o-Velho (margem direita do Rio Mondego). *Memórias e Notícias* 62: 1-343.
- Soares A.F. 1980. A «Formação Carbonatada» na região do Baixo-Mondego. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal* 66: 99-109.
- Soares A.F., Kullberg J.C., Marques J.F., Rocha R.B., Callapez P.M. 2012. "Tectono-sedimentary model for the evolution of the Silves Group (Triassic, Lusitanian Basin, Portugal)". *Bulletin de la Société Géologique de France* 183 (3): 203-216.
- Soares A.F., Rocha R.B. 1985. Profil d'un géologue. Motif pour une réflexion sur la sédimentation jurassique dans la bordure occidentale du Portugal. *Cahiers de l'Institut Catholique de Lyon* 14: 225-263.
- Soares A.F., Rocha R.B., Elmi S., Henriques M., Mouterde R., Almeras Y., Ruget C., Marques J.F., Duarte L.V., Carapito M., Kullberg J. 1993. Le sous-bassin nord-lusitanien (Portugal) du Trias au Jurassique moyen: histoire d'un «rift avorté». *C. R. Acad. Sci. Paris, série 2*, 317: 1659-1666.
- Velho J.L., Carapito M.C.S. 1981. Contribuição para o estudo dos calcários de Ançã (Coimbra) e sua utilização. *Memórias e Notícias* 91-92: 59-72.

Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra

Lídia Catarino ¹ e Francisco P.S.C. Gil ²

Resumo: Desde a Antiguidade, o Homem tem usado várias fontes animais, vegetais e minerais para obter as substâncias necessárias para colorir diversos objectos.

Do vasto conjunto de pigmentos usados, muitos dizem respeito a matérias-primas minerais, em que o único processamento tecnológico envolvido é a moagem; outros resultam de processamentos mais elaborados, a partir de compostos existentes na natureza.

Neste trabalho apresentam-se diversos materiais usados ao longo dos tempos como constituintes dos suportes e de pigmentos, nomeadamente as argilas, as terras, os ocres, os pigmentos à base de metais pesados e alguns pigmentos sintéticos.

Este estudo é feito a partir do caso concreto dos revestimentos de edifícios de habitação do Centro Histórico de Coimbra, com o intuito de caracterizar os materiais usados ao longo do seu tempo de vida, de modo a proceder-se a uma reabilitação adequada. A análise dos materiais foi executada através das técnicas de Difracção de raios-X e de Fluorescência de raios-X. Os materiais encontrados nos edifícios antigos seguem uma lógica bem identificada, com revestimentos à base de argamassas e pinturas de cal, brancas ou coloridas. As cores encontradas são predominantemente o branco e o amarelo, havendo muitos casos de vermelho ou rosa e alguns casos de azul. Os materiais encontrados nos revestimentos responsáveis pela cor são a hematite, para os vermelhos ou rosas, o ocre amarelo (argila com goethite) para os amarelos, e a lazurite (azul ultramarino) para os azuis.

Palavras-chave: Cor, Pigmentos, Revestimentos, Pinturas de cal

Abstract: Since ancient times, man has used various animal, vegetable and mineral sources to obtain the necessary substances for colouring different objects.

Many of the pigments used are related to mineral raw materials for which the single technological process involved is grinding. Some other pigments can result of more elaborate processes from nature compounds.

This paper presents different materials used throughout the ages as constituents of pigments and supporting materials, including clays, earths, ochre, pigments based on heavy metals and synthetic pigments.

This study is based on the coatings of buildings of the Historic Centre of Coimbra, in order to characterize the materials used throughout their lifetime, and make a building rehabilitation. The analysis of the materials was made with the techniques of X-ray Diffraction and X-ray Fluorescence. The materials found in the older coatings follow a well-identified logic, based on lime stucco and lime paints. The predominant colours were white and yellow, with many cases of red or pink and some cases of blue. The materials responsible for the colour are hematite for red or rose, yellow ochre (clay with goethite) for yellow and lazurite (ultramarine blue) for blue.

Keywords: Colour, Pigment, Coatings, Lime wash

¹CGEO, Departamento de Ciências da Terra FCTUC, Largo Marquês de Pombal, Universidade de Coimbra, 3000-272 Coimbra, Portugal. E-mail: lidiagil@dct.uc.pt

²CEMDRX, Departamento de Física FCTUC, Rua Larga, Universidade de Coimbra, 3004-516 Coimbra, Portugal. E-mail: fgil@fis.uc.pt

1. Introdução

Desde a Antiguidade, o Homem tem usado várias fontes animais, vegetais e minerais para obter as substâncias necessárias para colorir diversos objectos. A cor pode ser considerada como uma percepção sensorial ou como um fenómeno físico, mas está sempre relacionada com a composição química e estrutural do material em causa (Hradila *et al.* 2003).

Do vasto conjunto de pigmentos usados, muitos dizem respeito a matérias-primas mineiras em que o único processamento tecnológico envolvido é um pré-tratamento mecânico e separação, que não afecta a composição fásica, como por exemplo a moagem; outros são manufacturados (sintéticos) por reacções químicas, a partir de compostos existentes na natureza, sendo o produto final substancialmente diferente da matéria-prima (Hradila *et al.* 2003).

No presente trabalho iremos usar como referências base “Painting Materials – A short encyclopedia” (Gettens e Stout 1966), “Artists’ Pigments – c. 1600-1835” (Harley 2001), “Artists’ Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics” (volumes 1 a 4; Feller e Roy 1986, Fitzhugh 1997, Roy e Feller 1997, Feller 2007), “Pigments through the Ages” (Douma 2008), salvo diferente indicação.

2. Caso de estudo do Centro Histórico de Coimbra

Como aplicação de um caso de estudo de pigmentos, apresentam-se os revestimentos exteriores dos panos de edifícios de habitação do Centro Histórico da cidade de Coimbra (CHC), em Portugal.

Os edifícios habitacionais estudados do CHC foram construídos após o século XVI, sendo na sua maioria dos séculos XVIII e XIX, com intervenções de melhoramento até ao presente.

Uma marca importante da cidade é reflectida na sua imagem através dos seus sucessivos planos de cor e nos materiais usados nos revestimentos exteriores. É, assim, importante caracterizar materiais e pigmentos que foram sendo aplicados, por vezes em sucessivas camadas, até aos dias de hoje.

No que diz respeito às camadas coloridas (barramentos e pinturas de cal) foi possível identificar as cores mais representativas do grupo de amostras estudadas.

A análise efectuada às argamassas de revestimento coloridas, também designadas por barramentos, revelou a existência de cal com areia fina a média, consistindo essencialmente em partículas de quartzo, feldspato, mica e algumas de rocha. Estes constituintes minerais modificam a textura superficial do acabamento de cal, introduzindo também heterogeneidades na cor global.

A cal constitui o elemento principal, de cor branca, à qual é adicionado um pigmento para lhe atribuir uma outra tonalidade, variando as quantidades em função da intensidade de cor pretendida. Dado que os pigmentos não são solúveis em água, soluto da cal, é vulgar encontrar acumulações de pigmento que não sofreu uma boa dispersão, quer nas pinturas de cal, quer nos barramentos.

Embora algumas camadas de argamassa tenham pouca consistência, a maioria dos barramentos de cal coloridos desagregam-se dificilmente. São camadas de alguns milímetros de espessura (Figura 1), que apresentam a grande vantagem de manter as suas características visuais ao longo do tempo, devido a terem uma espessura muito superior a uma camada superficial de pintura. Actualmente este tipo de revestimento não é muito vulgar, pelo que deve ter correspondido a um período de tempo definido, pois aparecem invariavelmente cobertos por várias camadas de pintura, seja cal, sejam outros materiais modernos.

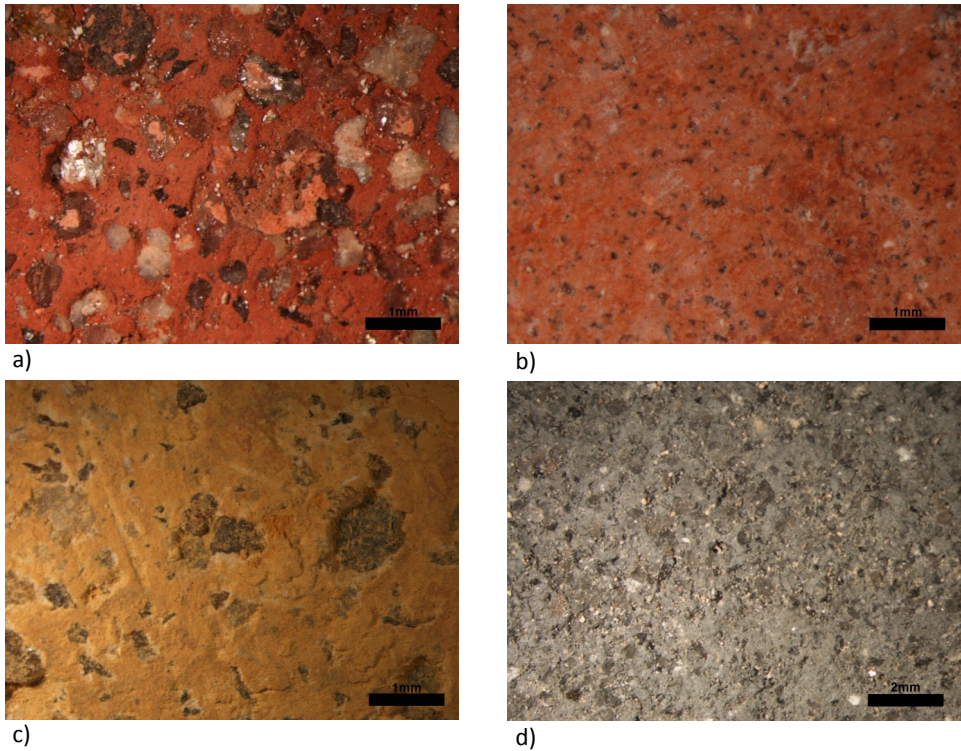


Figura 1. Barramentos: a) vermelho com areia de granulometria média, b) rosa com areia de granulometria fina, c) amarelo, d) cinzento.

Figure 1. Lime renders: a) red with medium sand, b) pink with fine sand, c) yellow, d) grey.

Os barramentos encontrados apresentam cores variadas como branco, amarelo, vermelho ou rosa, azul e cinzento (Figura 1). As pinturas de cal apresentam as mesmas cores (Figura 2), às quais é acrescentado muito raramente o verde. Geralmente, o branco é apenas uma camada de cal aplicada sem adição de pigmentos, aditivos ou areia, sobre o reboco fino ou directamente sobre a camada de pintura anterior. As pinturas de cal coloridas, podem estar imediatamente a seguir à argamassa interior ou sobrepostas a outros acabamentos anteriores (Figura 2), e apresentam-se finas, permitindo frequentemente identificar o sentido em que a pintura foi executada.

Do conjunto de amostras analisado do CHC, embora o branco corresponda a um maior número de revestimentos superficiais, o amarelo e o rosa são as cores que se lhe seguem. É de referir que na cidade de Coimbra a cor amarela e rosa nas fachadas dos edifícios de século XX podem ser entendidas como um indicador social, correspondendo geralmente o amarelo a elementos da sociedade de classe média e os tons rosa e avermelhados a pessoas com um estatuto social mais elevado (depoimento oral, Alexandre Tavares, Janeiro 2014).

As cores superficiais dos edifícios foram evoluindo ao longo dos tempos, com a predominância de branco, existindo frequentemente sobreposições que variam geralmente entre 3

e 4 camadas coloridas, mas que podem atingir o valor de 8 camadas.

Os revestimentos recentes, a partir da segunda metade do século XX, mostram a presença de materiais modernos como cimento e uma maior variedade de cores, incluindo alguns vermelhos e amarelos em tinta plástica, materiais incompatíveis com paredes antigas.

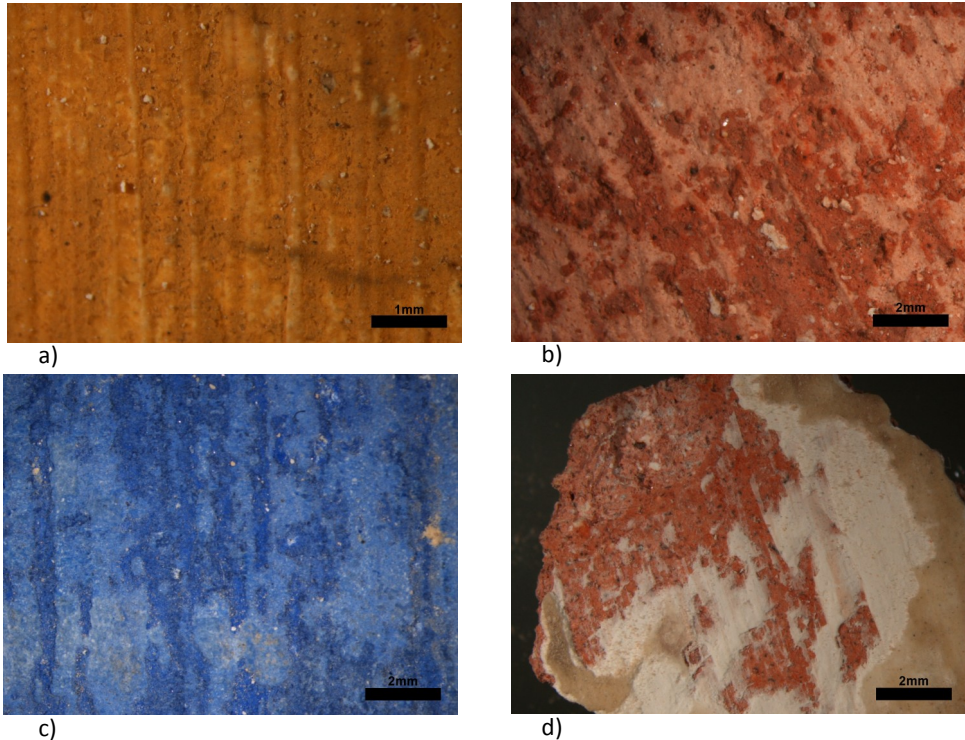


Figura 2. Pinturas de cal encontradas no CHC: a) amarelo ocre, b) vermelho e rosa, c) azul e d) branco (neste caso aplicada sobre um barramento fino rosa).

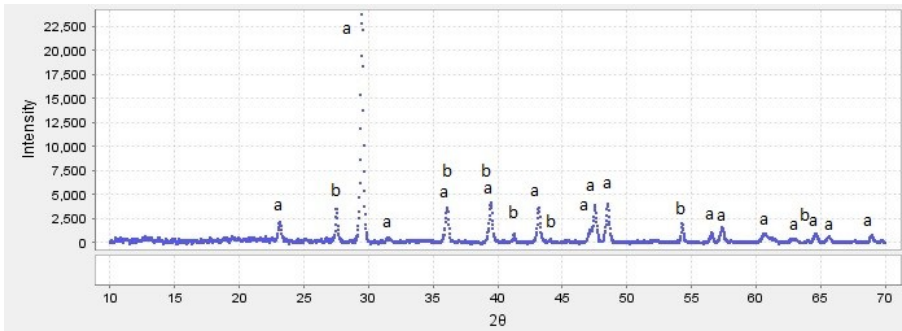
Figure 2. Lime paint from CHC: a) yellow ochre, b) red and pink, c) blue, d) white (upon a pink lime render).

3. Métodos experimentais de análise

O estudo da caracterização dos materiais usados na coloração dos edifícios escolhidos teve como base a avaliação da composição mineralógica e química dos pigmentos. A composição mineralógica foi efectuada por Difracção de raios-X (XRD) com o equipamento Enraf-Norius com um detector INEL120, utilizando radiação de cobre, e a composição elementar foi determinada por Fluorescência de raios-X (XRF), com o equipamento HSfinder Hitachi SEA6000VX, com ampola de raios-X com alvo de W e detector de silício de cátodo múltiplo.

4. Revestimentos antigos

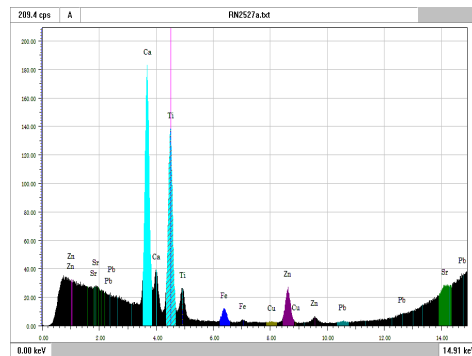
Tomando como ponto de partida o pigmento branco utilizado quer em barramento quer em pintura, observamos que este apresenta na sua composição essencialmente calcite (XRD), proveniente da carbonatação da cal. A camada apresentada na Figura 3, por ser uma das mais superficiais, também contém dióxido de titânio (rutilo), revelando pelo menos uma intervenção de melhoria no século XX. O elemento químico preponderante é o cálcio (XRF), corroborando a constituição mineralógica. Os restantes elementos presentes são atribuídos a contaminantes residuais existentes na tinta.



a)



b)



c)

Figura 3. Pintura branca da amostra RN2527: a) difractograma da amostra: a – calcite, b – rutilo; b) imagem da superfície analisada; c) espectro de XRF evidenciando Ca, Ti, Zn, Fe, Sr, Cu e Pb (não se apresentam os elementos de baixa massa atômica).

Figure 3. White lime paint from sample RN2527: a) powder diffractogram: a – calcite, b – rutile; b) sample surface; c) XRF spectrum with Ca, Ti, Zn, Fe, Sr, Cu and Pb (without low mass elements).

No caso dos barramentos vermelhos (Figura 4) e rosa, bem como nas pinturas de cal das mesmas tonalidades, continua a ser evidente a presença da calcite (XRD) e do elemento cálcio (XRF) devido ao substrato a que foi adicionado o pigmento (cal), mas são de destacar a

presença de hematite (Fe_2O_3) (XRD) e do elemento Fe em elevada quantidade (XRF). A presença de quartzo neste barramento vermelho é facilmente explicada pelas areias que fazem parte do barramento. No espectro de XRF estão ainda presentes outros elementos em quantidades minoritárias, possivelmente devido a componentes residuais.

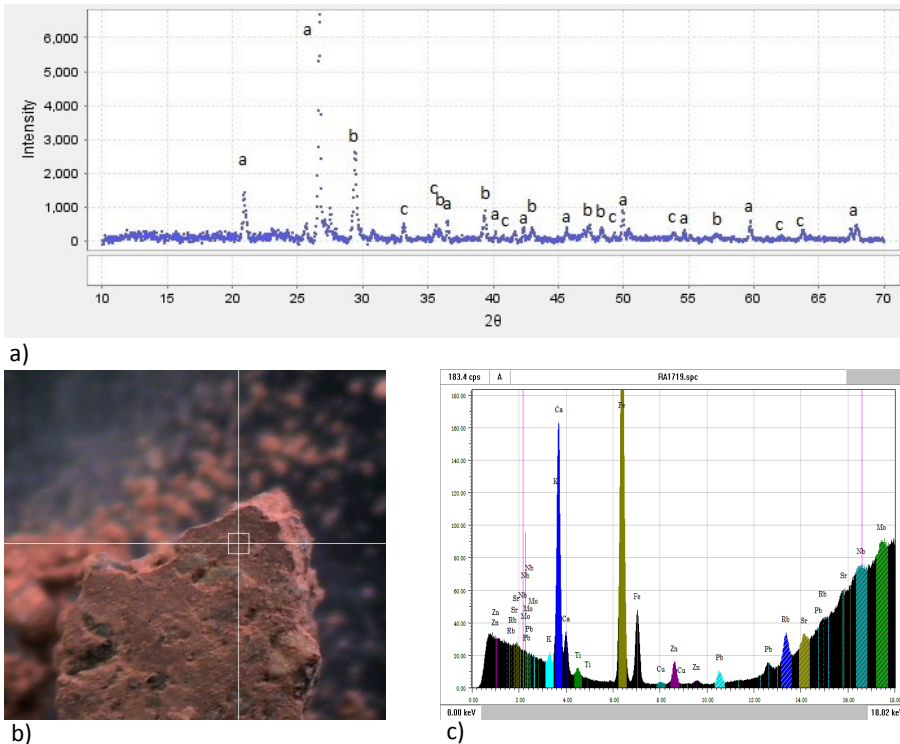


Figura 4. Barramento vermelho da amostra RA1719: a) difractograma da amostra: a – quartzo, b – calcite, c – hematite; b) imagem da amostra analisada; c) espectro de XRF contendo Fe, Ca, Zn, Rb, K, Ti, Pb, Sr e Cu (não se apresentam os elementos de baixa massa atômica).

Figure 4. Red lime render from sample RA1719: a) powder diffractogram: a – quartz, b – calcite, c – hematite; b) sample surface; c) XRF spectrum with Fe, Ca, Zn, Rb, K, Ti, Pb, Sr and Cu (without low mass elements).

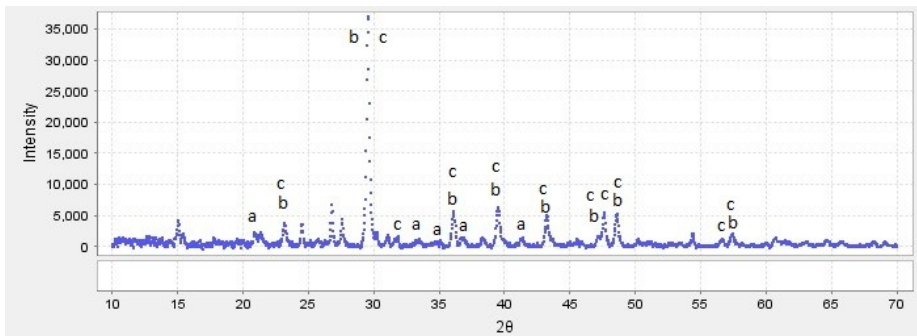
A hematite (Fe_2O_3) é um óxido de ferro natural que pode ocorrer nos três principais tipos de rochas (ígneas, sedimentares e metamórficas), sendo frequente em sedimentos que tomam a cor avermelhada. Este mineral de ferro pode ter cores diversas, desde preta, cinzenta de aço a vermelha acastanhada; quando reduzido a pó apresenta cor vermelha ferruginosa. Em contraste com a goethite, a hematite foi produzida artificialmente pelo menos desde a Idade Média, a partir da calcinação de sulfato ferroso.

Durante o século XIX, com o grande desenvolvimento da indústria química, foram introduzidos na pintura os óxidos de ferro sintéticos, não tendo o natural sido completamente

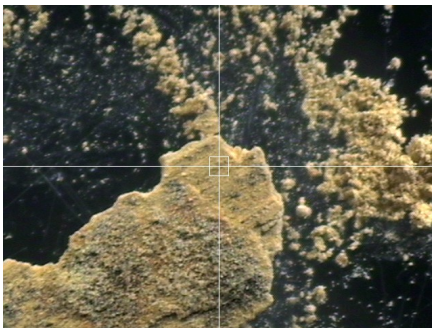
substituído por estes. A distinção da origem dos dois pigmentos é difícil de concretizar, mas a indicação da proveniência pode relacionar-se com a sua composição mineralógica, dimensão das partículas e cristalinidade (Hradila *et al.* 2003). Estudos experimentais realizados com Particle-induced X-ray Emission (PIXE) e difração de raios-X (XRD) em pinturas murais de um palácio Egípcio revelaram que é possível a distinção de ambos os pigmentos (Uda *et al.* 2000).

Não foi até ao momento possível identificar se a hematite utilizada nos pigmentos do CHC correspondia a um mineral que sofreu moagem ou a uma produção artificial a partir de ocre amarelo, ou ainda calcinação de sulfato ferroso. No entanto, o facto de não terem sido identificados minerais de argila por XRD indicia que deve corresponder ao mineral hematite e não a um ocre vermelho.

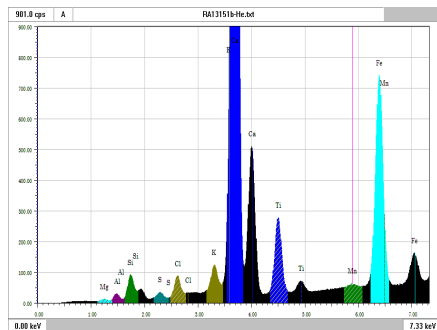
As pinturas amarelas (Figura 5), assim como os barramentos da mesma cor, apresentam na sua constituição goethite, calcite e dolomite (XRD). Enquanto a goethite (FeO(OH)) é um dos constituintes principais do ocre amarelo, a calcite e a dolomite (CaMg(CO₃)₂) surgem devido à cal utilizada como suporte do pigmento, que neste caso seria uma cal magnesiânica, vulgar-



a)



b)



c)

Figura 5. Pintura de cal amarela da amostra RA1315: a) difractograma: a – goethite, b – calcite, c – dolomite; b) imagem da amostra analisada; c) espectro de XRF contendo Ca, Fe, Ti, Si, K, Cl, Al, S, Mg e Mn.
Figure 5. Yellow lime paint from sample RA1315: a) powder diffractogram: a – goethite, b – calcite, c – dolomite; b) sample surface; c) XRF spectrum with Ca, Fe, Ti, Si, K, Cl, Al, S, Mg and Mn.

mente aplicada na região de Coimbra (Veiga *et al.* 2008). A presença de vários elementos nesta pintura para além do Fe e do Ca, como o Si e o Al (XRF), podem induzir que este ocre era um ocre natural, proveniente de terras amarelas, e não o resultado de uma sintetização artificial.

Os ocres podem ser considerados misturas de óxidos e hidróxidos de ferro (goethite, FeO(OH) ; limonite $\text{FeO(OH).nH}_2\text{O}$; por vezes com hematite, Fe_2O_3) associados a minerais de argila (Ralph e Chau 2014). Em função da maior ou menor presença de goethite e limonite, a cor pode variar de tons amarelos até acastanhados, existindo muitos cambiantes na natureza. São minerais presentes em zonas de oxidação de depósitos de ferro, produzidos pela decomposição destes geralmente na presença de água.

Nas pinturas azuis, apesar de não serem abundantes, está presente a calcite mas também o gesso (desde a aplicação do pigmento ou como resultado de uma reacção de sulfatação posterior) e a lazurite ($\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$). Este último composto corresponde ao pigmento azul ultramarino artificial, idêntico na sua composição química à componente azul do mineral lápis-lazúli, e sintetizado a partir do século XIX. Está ainda presente uma quantidade residual de quartzo, possivelmente por contaminação da camada de reboco branco inferior. Relativamente à análise por XRF é possível verificar que os elementos químicos presentes condizem com a composição mineralógica determinada. No caso do K, este elemento substitui vulgarmente o Na na lazurite, sendo por isso justificada a sua presença (Figura 6).

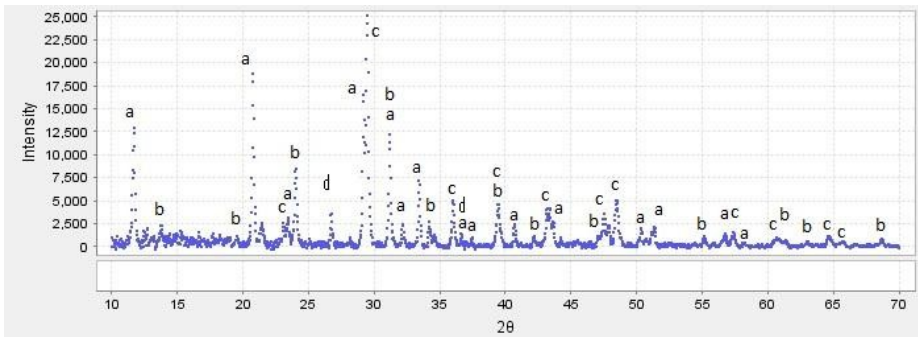
A lazurite (alumino-silicato de sódio e cálcio) é o constituinte azul da pedra semi-preciosa lápis-lazúli (composta também por calcite, hauinite, pirite, sodalite e outros minerais residuais), tem cor azul, e foi utilizada principalmente na Idade Média, sendo transportada nas rotas comerciais que chegavam a Veneza vindas do Oriente. A sua presença no mundo é rara, sendo conhecida como pedra decorativa de elevado valor comercial. A sua exploração foi realizada no Afeganistão, na Rússia e Myanmar, além do Chile, Canadá e Estados Unidos da América (Ralph e Chau 2014). Os europeus chamavam a este mineral, quando usado como pigmento, Ultramarino. Depois de descoberta a síntese deste composto (azul ultramarino artificial), passou a ser largamente usado como pigmento.

No caso da amostra de pintura verde, esta revelou a existência de viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$), pigmento sintetizado a partir do século XIX; no caso da pintura cinzenta a cor é atribuída à grafite (C), possivelmente sob a forma de carvão.

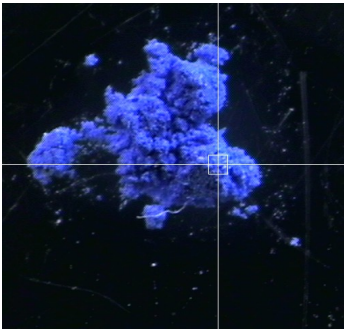
Dos materiais responsáveis pela cor dos revestimentos exteriores dos edifícios do CHC, os que dão a cor vermelha, amarelo, verde e cinzento (hematite, ocre amarelo, viridian e carvão) indiciam base mineral. No caso da lazurite é mais provável que seja sintetizada (azul ultramarino artificial), pois o valor comercial deste mineral é demasiado elevado para ser usado na pintura de grandes superfícies.

5. Outros pigmentos

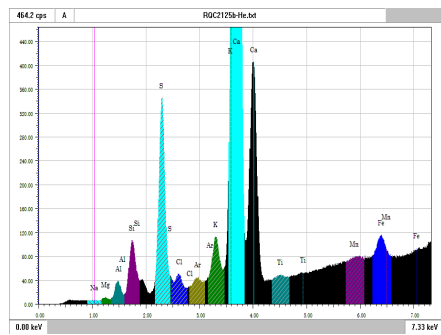
É de referir que os pigmentos minerais utilizados nos revestimentos (citados também por Aguiar 2003 e Gil 2010) eram utilizados em outras aplicações, como pinturas de estuque (frescos), pedra, madeira, tela e couros, embora o inverso nem sempre fosse viável devido ao custo dos materiais. A partir do caso de estudo apresentado, interessa alargar a lista de pigmentos a outros, directa ou indirectamente obtidos a partir de minerais.



a)



b)



c)

Figura 6. Pintura de cal azul da amostra RQC2125: a) difractograma a – gesso, b – lazurite, c – calcite, d – quartzo; b) imagem da amostra analisada; c) espectro de XRF contendo Ca, S, Si, K, Fe, Al, Cl, Mg, Ti, Na e Mn (Ar provém da atmosfera junto da amostra).

Figure 6. Blue lime paint from sample RQC2125: a) powder diffractogram: a – gypsum, b – lazurite, c – calcite, d – quartz; b) sample surface; c) XRF spectrum with Ca, S, Si, K, Fe, Al, Cl, Mg, Ti, Na e Mn.

5.1. Pigmentos brancos

Camadas de preparação utilizadas como brancos

Alguns materiais foram sendo utilizados como camadas de preparação sobre diversos suportes, ou ainda em mistura com outros pigmentos. É o caso do branco de bário (sulfato de bário, BaSO_4), calcite (carbonato de cálcio, CaCO_3) e gesso (sulfato de cálcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Uma das formas de calcite utilizada nesta aplicação é o cré, forma de carbonato de cálcio muito macio, resultante da acumulação de restos fósseis. A calcite foi também identificada em pinturas de cor branca e encontra-se frequentemente distribuída em pinturas com outras cores, onde é utilizada em percentagens variadas como extensor (Piovesan *et al.* 2011).

O gesso é um sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aplicado não tanto como pigmento mas para preparar a base da pintura. A sua cor, geralmente branca quando reduzido a pó, pode ser alterada devido a impurezas. Pode ocorrer associado a outros minerais de cor branca, ou

quase branca, também utilizados como pigmentos, dos quais se destacam a calcite (CaCO_3) e a anidrite (CaSO_4). A presença próxima destes minerais tem geralmente a ver com a sua origem sedimentar por precipitação química. São minerais bastante frequentes na crosta terrestre.

Outros pigmentos brancos

O branco de chumbo (carbonato de chumbo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), foi usado como pigmento até ao século XIX e era preparado por mistura de chumbo com vinagre e deposto em estrume animal para aquecer e reagir lentamente. O mineral natural de composição idêntica é a hidrocerussite. O branco de chumbo é precioso para os pintores porque seca rapidamente.

O branco de zinco (óxido de zinco, ZnO) foi aceite como pigmento no século XIX, depois de ultrapassadas algumas dificuldades de dissolução.

O branco de titânio (minerais naturais, rutilo e anatase, TiO_2), usado como substituto do branco de chumbo, é sintetizado a partir do século XX, sendo muito popular pela sua opacidade e brilho, e por não ser tóxico. Para que seque rapidamente é usualmente misturado com outros pigmentos brancos, nomeadamente com branco de zinco ou outros pigmentos inertes, como a barite (sulfato de bário, BaSO_4).

5.2. Pigmentos em terras: argilas e ocres

Na natureza são abundantes as terras coloridas (amarelas, vermelhas e castanhas), essencialmente constituídas por argilas e ocres, em cuja composição química predominam os alumino-silicatos, óxidos e hidróxidos de ferro.

As argilas, muitas vezes também designadas por “terras”, são partículas minerais de granulometria muito fina (da ordem dos micrómetros), que incluem minerais como a caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e a montmorilonite ($(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), entre outros. Sendo rochas sedimentares comuns na natureza, com cor geralmente branca, sempre foram utilizadas por si só ou como base de inclusão de outros pigmentos. A sua granulometria naturalmente fina permite uma boa dispersão na superfície e tem como vantagem o facto de ser praticamente inerte a nível químico. O caulino (maioritariamente constituído por caulinite) foi pouco utilizado na arte pictórica da Europa como pigmento, mas aplicado preferencialmente como extensor devido à sua clareza, sendo utilizado até à actualidade. A partir do século XVI, e sobretudo na época do Barroco, as preparações passam a ser predominantemente de terras coloridas contendo caulinite, começando a substituir o cré e o gesso nas preparações das pinturas por toda a Europa (Hradila *et al.* 2003).

A variabilidade mineralógica encontrada em terras naturais de diversas origens é grande. Ocres franceses apresentam-se essencialmente constituídos por goethite, misturada com caulinite e alguma ilite. Por outro lado, os ocres italianos são ricos em gesso, por vezes com argilas expansivas; outros, provenientes de zonas vulcânicas ricas em enxofre, apresentam sulfatos de ferro (Hradila *et al.* 2003).

O ocre vermelho (óxido de ferro anidro com hematite) pode ser produzido por aquecimento do ocre amarelo, embora ocorra naturalmente em regiões vulcânicas, onde a actividade térmica causou a sua desidratação.

As terras acastanhadas de Úmbria são essencialmente constituídos por óxidos de ferro (hematite) e manganésio hidratados. Uma das principais proveniências, ainda actual, das ter-

ras de Úmbria é Chipre, estando este material relacionado com a alteração do complexo ofiolítico de Troodos (Hradila *et al.* 2003). Os castanhos de Sienna contêm óxidos de manganésio e hidróxidos de ferro. Ambos os materiais podem ser processados por aquecimento até 800°C para originar o vermelho. Esta técnica é conhecida desde o Paleolítico (Hradila *et al.* 2003).

As chamadas "terras verdes" são também argilas das quais se destacam a celadonite ($(K,Mg,Fe)(Fe,Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$) e a glauconite ($((K,Na)(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$), que apresentam tonalidades de verde ligeiramente diferentes. Apesar de ambos os minerais pertencerem ao grupo das micas, as suas origens são bastante distintas, pelo que a sua presença numa mesma obra requer quase sempre a utilização intencional dos dois minerais (Piovesan *et al.* 2011). A celadonite está presente em vacuolos resultantes da alteração de rochas vulcânicas de composição intermédia a básica quando sujeitas a baixo grau de metamorfismo (Barthelmy 2009). A principal proveniência da celadonite utilizada no Barroco era um depósito de Monte Baldo, próximo de Verona, no norte de Itália, referida desde 1574 (Hradila *et al.* 2003). A glauconite resulta essencialmente da alteração de biotite detrítica por diagénese marinha em águas rasas, em condições redutoras, principalmente em arenitos (Barthelmy 2009).

A utilização das "terras verdes" era comum e está devidamente documentada em Itália e em Chipre. Apesar da proximidade geográfica, em Creta a sua utilização era rara em pinturas a fresco, onde o tom verde era obtido por mistura do azul egípcio (silicato de cobre, cuprorivaite, $CaCuSi_4O_{10}$) com ocres amarelos (Hradila *et al.* 2003).

5.3. Pigmentos Negros

Os negros de carvão, desde a grafite ao negro de fumo, também começaram a ser usados há muito tempo. Ambos são constituídos essencialmente por carbono, dependendo as suas características do grau de cristalinidade presente. A grafite ocorre geralmente por metamorfismo de rochas ricas em carvão, mas pode ser encontrada em veios e pegmatitos (Ralph e Chau 2014). Apresenta um brilho mais resplandecente quando comparada com outras formas de carvão, existindo ambos em muitos locais dispersos pelo mundo.

Além dos negros mais vulgares, é também apresentado por Piovesan *et al.* (2011) a existência de um pigmento negro resultado do aquecimento de ocre vermelho natural a baixas temperaturas, facto confirmado através de observações ao microscópio óptico e por XRD.

5.4. Pigmentos vermelhos e amarelos

Pigmentos vermelhos mais usados

Apesar de menos disponíveis na natureza, têm sido usados desde a Antiguidade alguns minerais coloridos em que um ou mais elementos metálicos são fundamentais para a coloração do pigmento.

De entre os minerais de cor vermelha destaca-se o cinábrio (HgS), principal fonte do metal mercúrio, sendo Almadena (Espanha) a localização das minas mais antigas da Europa, exploradas desde o tempo dos romanos. Foi por eles muito utilizado em pinturas murais em Pompeia e Roma. Na China é conhecido desde tempos pré-históricos, e a sua distribuição na natureza é bastante diversificada. Desde a época clássica o pigmento era obtido depois de esmagar, lavar e aquecer o cinábrio, sendo também produzido artificialmente (vermelhão),

misturando e aquecendo mercúrio e enxofre (Ralph e Chau 2014).

Sendo o cinábrio e a hematite de cor vermelha, embora com brilhos e tonalidades muito distintos, já foram encontrados em conjunto, presumivelmente para aumentar o rendimento do pigmento de maior valor ou para conferir brilho por adição de uma pequena quantidade de cinábrio à pintura com hematite (Piovesan *et al.* 2011).

Os óxidos de chumbo artificiais podem apresentar a cor amarela (massicot, PbO, litharge, PbO) e vermelha (vermelho de chumbo, Pb₃O₄ ou PbO₂.2PbO). O vermelho de chumbo servia para fazer a preparação para aplicação de metais. É uma forma de óxido de chumbo e encontra-se como mineral (minium), em Espanha. Também pode ser fabricado por aquecimento de litharge ao ar. É um dos pigmentos preparados artificialmente mais antigos, conhecido desde os períodos Bizantino e Persa.

O realgar (sulfureto de arsénio, As₄S₄) foi usado como pigmento mineral na Ásia Menor, desde o século XVI a.C., e na península dos Balcãs, desde o século XIII, tendo sido explorado na República da Macedónia. O realgar foi o único pigmento puro laranja até ao moderno Laranja de Crómio. O mineral apresenta uma cor entre o vermelho escuro e o laranja avermelhado e, quando exposto à luz, altera-se para pararealgar, mineral de cor amarelo alaranjado, com idêntica composição química e estrutura cristalográfica, mas com diferentes dimensões da célula unitária (Ralph e Chau 2014).

Pigmentos amarelos mais usados

O ouro-pigmento (As₂S₃) apresenta este nome em alusão à sua cor amarela. Embora ocorra naturalmente em muitas regiões vulcânicas e geotérmicas, a sua presença ocorre quase sempre em pequenas quantidades. Tem sido explorado essencialmente no Curdistão iraquiano. Ocorre como alteração de minerais de arsénio, principalmente o realgar, que é igualmente um sulfureto de arsénio. Em tempos modernos, a versão artificial pode ser produzida através de um processo de sublimação e precipitação, por fusão de óxido de arsénio ou arsénio com enxofre.

O amarelo de chumbo e estanho foi descoberto no século XIII e foi usado até ao século XVIII, embora tenha sido mais comum entre os séculos XV e XVII. Existem dois tipos de amarelo de chumbo e estanho, o tipo I (Pb₂SnO₄) e o tipo II (Pb(Sn,Si)O₃). O tipo I é mais frequente em obras mais antigas. Ambos são produzidos por fusão de óxidos de chumbo e de estanho, obtendo-se cores mais alaranjadas a menores temperaturas.

Embora haja referências à sua aplicação na Babilónia Antiga, o antimonato de chumbo (amarelo de Nápoles, Pb₃(SbO₄)₂) foi desenvolvido durante a Renascença. A forma natural é o mineral bindheimite e a forma manufacturada era obtida por aquecimento de óxido ou nitrato de chumbo com óxido ou sulfureto de antimónio ou com antimonato de potássio. Era usado, na Antiguidade, para colorir de amarelo esmaltes cerâmicos.

O amarelo de crómio (PbCrO₄) é um pigmento relativamente barato e era usado numa base limitada no século XIX. Por tender facilmente a oxidar e escurecer, e por ser tóxico, foi substituído, em grande parte, por amarelo de cádmio.

Desde o século XIX que é usado o amarelo de cádmio (sulfureto de cádmio, CdS, amarelo e sulfureto de cádmio com seleneto de cádmio, CdS+CdSe, laranja/vermelho). Este é preparado a partir de sulfureto de cádmio misturado com uma solução ácida de cloreto ou sulfato de cádmio e aquecido em atmosfera ácida. O mineral natural, a greenochite, é conhecido,

mas não é usado como pigmento.

O amarelo de cobalto (cobaltinitrito de potássio, $K_3[Co(NO_2)_6].H_2O$) esteve muito pouco tempo em uso, no século XIX, devido ao seu elevado custo, sendo substituído essencialmente por amarelo de cádmio.

5.5. Pigmentos azuis e verdes

O primeiro pigmento azul usado foi a azurite, um mineral natural. Cedro, os egípcios produziram o azul egípcio, que se espalhou rapidamente pelo Mundo Antigo. Durante a Idade Média perdeu-se a receita do azul egípcio, de modo que a azurite e o azul ultramarino natural, vindo do Afeganistão, eram as únicas fontes de azul disponíveis. No século XV entrou em uso o esmalte. Mais tarde, com o avanço da química moderna, apareceu o azul da Prússia, seguido do azul de cobalto.

A azurite (carbonato básico de cobre, $2CuCO_3.Cu(OH)_2$) é um mineral de cor azul que permite variações de tonalidade em função da granulometria em que se encontra. Sendo um mineral de alteração de cobre, pode, por sua vez, ser alterado por hidratação para malaquite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), que apresenta a cor verde. Encontra-se normalmente em porções oxidadas de depósitos de cobre. Era o pigmento azul mais importante na Europa em toda a Idade Média e na Renascença. Produzido artificialmente a partir do século XVII, foi substituído pelo azul da Prússia no século XVIII.

A malaquite é o pigmento verde conhecido há mais tempo. Este mineral está geralmente associado a zonas de oxidação de depósitos de cobre, como o de Chessy-les-Mines, Rhône-Alpes, em França, onde foi explorado cobre desde a Idade Média até 1875 numa zona de mineralização oxidada em areias e arenitos. Estes pigmentos já eram usados pelos egípcios (Ralph e Chau 2014). O cobre é um elemento metálico presente em vários locais do mundo, embora nem sempre em concentrações que permitam a sua exploração mineira; a azurite e a malaquite também podem ser encontradas nos vários continentes, ainda que em quantidades reduzidas.

Também foram usados desde há muito alguns pigmentos artificiais, isto é, manufacturados mas quimicamente idênticos a minerais naturais, como o azul egípcio. Este pigmento foi primeiramente produzido durante a civilização egípcia, cerca de 3000 anos a.C., e é um pigmento muito estável. É um silicato de cálcio e cobre ($CaCuSi_4O_{10}$) obtido por mistura aquecida e reduzida a pó de um sal de cálcio (carbonato, sulfato ou hidróxido), um composto de cobre (óxido ou malaquite) e areia (sílica), sendo semelhante ao mineral cuprorivaite. São por vezes também encontradas pequenas inclusões de estanho (Sn), assemelhando-se então ao mineral malayaite ($CaSnSiO_5$), o que sugere que o cobre utilizado para a produção do pigmento poderia não ser puro mas proveniente de bronze. Numa mesma obra já foram encontradas amostras de azul egípcio com as duas composições possíveis, mais ou menos ricas em estanho, indicando diferentes técnicas de manufactura para a produção deste pigmento (Piovesan *et al.* 2011).

Na Idade Média, foram também usados alguns pigmentos de cobre ou chumbo adicionais, como o verdigris ($Cu(CH_3COO)_2$), com cor verde azulada. Há conhecimento de que terá sido usado desde a Antiguidade até à Renascença e Barroco. Esteve disponível no mercado até ao século XIX. Na sua produção, placas de cobre são expostas aos vapores de ácido acético, tradicionalmente em zonas de preparação de vinho.

Antes do século XVI foi sintetizado o esmalte, vidro azul de potássio contendo cobalto

($\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$), que era preparado por aquecimento de quartzo, carbonato de potássio e cloreto de cobalto, e usado entre os séculos XV e XVIII, essencialmente como um bom secante.

A partir do século XVIII foi possível produzir outro pigmento azul sintético, o azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}[\text{CN}]_6]_3$). É chamado o primeiro dos pigmentos modernos e foi muito popular durante cerca de 3 séculos.

O verde de cobalto (óxido de cobalto - óxido de zinco, $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$), desenvolvido desde o século XVIII, era preparado por aquecimento da combinação de óxidos de cobalto e zinco com um carbonato alcalino.

O azul de cobalto (óxido de cobalto – óxido de alumínio, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) foi sintetizado no século XIX, a partir do isolamento da cor azul do esmalte, conseguida no século XVIII e da descoberta do aluminato de cobalto.

O azul cerúleo, constituído por óxido de cobalto e óxido de estanho (estannato de cobalto, $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$), foi introduzido na segunda metade do século XIX, usando o método de mistura de cloreto de cobalto com estannato de potássio sendo, depois de lavado, misturado com sílica e sulfato de cálcio e aquecido.

Do exposto, é fácil constatar a grande diversidade de cores possíveis de obter a partir de matérias minerais. Os métodos de fabrico de outras cores e tonalidades envolvem geralmente um ou mais pigmentos, por vezes ainda com adição de componentes menores. De modo a tornar as cores mais claras ou mais escuras podem ser adicionados pigmentos de cor amarela, vermelha, negra e branca (Piovesan *et al.* 2011).

6. Conclusões

Do conhecimento dos pigmentos usados pela Humanidade ao longo dos tempos verifica-se uma constância na utilização de argilas, terras, ocre e pigmentos de origem mineral de metais pesados, alguns dos quais permaneceram até à actualidade. Outros foram sendo substituídos por pigmentos sintéticos por apresentarem menor toxicidade (em particular os que continham chumbo, mercúrio e arsénio) e por serem mais acessíveis economicamente (caso do azul ultramarino artificial, por exemplo).

No caso concreto estudado, os revestimentos encontrados no Centro Histórico de Coimbra são constituídos por rebocos e/ou pinturas de cal, alguns de cor branca devido à cal e outros coloridos, essencialmente de amarelo, vermelho ou rosa e azul. Os pigmentos usados eram de origem mineral, sendo usada a hematite para os revestimentos vermelhos e rosas, ocre amarelo (com goethite) para os revestimentos amarelos, e o azul ultramarino artificial para os azuis.

Agradecimentos

O estudo prático apresentado foi realizado no âmbito do projecto PTDC/AUR-URB/113635/2009 - FCOMP-01-0124-FEDER-014163.

Referências

- Aguiar J. 2003. Cor e cidade histórica. Estudos cromáticos e conservação do Património. Edições FAUP, Porto.
- Barthelmy D. 2009. Disponível em <http://webmineral.com/data/>. Consultado em Dezembro 2013
- Douma M. 2008. Pigments through the Ages. Disponível em <http://www.webexhibits.org/pigments>. Consultado em Maio de 2014.

Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra

- Feller R.F., 2007. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics (Vol 4). National Gallery of Art, Washington.
- Feller R.L., Roy A. 1986. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics (Vol 1). National Gallery of Art, Washington.
- Fitzhugh E. (Editor), 1997. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics (Vol 3). National Gallery of Art, Washington.
- Gettens R., Stout G. 1966. Painting Materials – A short encyclopedia. D. Van Nostrand Company, Dover.
- Gil M. 2010. A conservação da pintura mural nas fachadas alentejanas – estudo científico dos materiais e tecnologias antigas da cor. Tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa.
- Harley R.D. 2001. Artists' Pigments - c. 1600-1835. Archetype Publications.
- Hradila D., Grygara T., Hradilova J., Bezdička P. 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. Applied Clay Science 22: 223– 236.
- Piovesan R., Siddall R., Mazzoli C., Nodari L. 2011. The Temple of Venus (Pompeii): a study of pigments and painting techniques. Journal of Archaeological Science 38: 2633-2643.
- Ralph J., Chau I. 2014. Disponível em <http://www.mindat.org/>. Consultado em Dezembro 2013.
- Roy A., Feller R.L., 1997. Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics (Vol 2). National Gallery of Art, Washington.
- Uda M., Sassa S., Yoshimura S., Kondo J., Nakamura M., Ban Y., Adachi H. 2000. Yellow, red and blue pigments from ancient Egyptian palace painted wall. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163: 758-761.
- Veiga M.R., Velosa A.L., Tavares M. 2008. A cor das argamassas. Revista Construção Magazine 25: 13-17.

O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros

Teresa Medici^{1,3}, Augusta Lima^{1,2}, António Pires de Matos^{1,2} e Márcia Vilarigues^{1,2}

Resumo: O vidro é utilizado para fabricar objectos diversos desde há mais de quatro milhares de anos. Durante a extensa e complexa história da produção do vidro ocorreram importantes alterações, quer na tecnologia empregue para o seu fabrico, quer na escolha das matérias-primas. A caracterização de vidros antigos, com base na determinação da composição química, constitui um meio particularmente eficaz para a compreensão das técnicas de fabrico e dos locais de produção. Este capítulo está dividido em cinco secções. Na primeira, faz-se uma pequena introdução ao vidro como material e às matérias-primas utilizadas para a sua produção ao longo dos séculos. Faz-se também uma descrição do papel dos óxidos que compõem o vidro, como vitrificantes, fundentes, estabilizantes, colorantes, descolorantes ou opacificantes, que foram obtidos de fontes diversificadas. A segunda secção contém a informação básica sobre a produção de vidro como matéria-prima (produção primária) e a sua posterior laboração para obter os produtos finais (produção secundária), ilustrando a evolução do modelo produtor desde a época romana até à Idade Moderna. Na terceira secção são discutidos os casos nos quais o estudo da composição dos vidros, associado à identificação das matérias-primas utilizadas no fabrico, contribui para a compreensão da sua origem. Refere-se ainda que a investigação da proveniência de vidros requer a sua caracterização química, relativamente a elementos maioritários, minoritários e traço; em alguns casos, a análise isotópica de determinados elementos revela-se também essencial. É abordada a análise dos fundentes, do cálcio, das fontes de sílica e dos colorantes. Na quarta secção, são descritas as técnicas analíticas mais utilizadas para a caracterização de vidros, nomeadamente para a determinação dos elementos maioritários e minoritários, e, ainda, para o estudo dos elementos traço e razões isotópicas. A última secção descreve o estado da arte sobre produção de vidro em Portugal e sobre as matérias-primas utilizadas.

Palavras-chave: Vidro, Produção, Tecnologia, Arqueometria, Matérias-primas, Proveniência

Abstract: Glass has been used for thousands of years to produce a wide variety of objects. During the long and complex history of glass making, both raw materials and technologies have been subjected to a significant evolution. The characterization of ancient glass objects based on their chemical composition is an approach especially helpful for understanding the production techniques employed in manufacturing glass heritage and for throwing light on their origins.

This chapter has been divided in five sections. The 1st Section focuses, after a brief description of

¹Unidade de Investigação VICARTE - Vidro e Cerâmica para as Artes, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal.

²Dep. de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal.

³Dep. de História, Arqueologia e Artes - Secção de Arqueologia, "Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra, Palácio de Sub-Ripas, 3000-395, Coimbra, Portugal.

glass as a material, on the raw materials used through the ages for glass making: a number of alternative sources have been used in different periods, mainly with respect to silica and to the fluxes. The oxides employed for obtaining colourless glass, for giving glass a particular colour, and for making opaque glass are also referred. The 2nd Section describes some basic information about how glass making and glass manufacturing were organized in ancient times, underlining the main steps leading from Roman Age to Modern Age. The 3rd Section discusses the cases in which analytical methods could be employed to characterize glass objects, in order to obtain information on their provenance. In the 4rd Section, the most commonly used methods for determining the composition of archaeological and historical glass are described. Finally in the 5th Section the state-of-art about historical glass production in Portugal is provided.

Keywords: Glass, Production, Technology, Archaeometry, Raw material, Provenance

1. Definição, natureza e composição do vidro

O vidro é um sólido amorfo que não tem uma estrutura atômica periódica repetida a longa distância e que exhibe uma zona de transformação vítrea com a temperatura (definição adaptada de Shelby 1997).

A maior parte dos vidros são obtidos quando uma mistura de vários compostos é aquecida até à sua fusão, permanecendo o tempo suficiente para se obter um material homogéneo. É posteriormente arrefecida rapidamente para evitar a formação de cristais. A temperatura de fusão e a duração do aquecimento, bem como a duração e a curva térmica do arrefecimento, constituem a chamada história térmica, e influenciam decisivamente as propriedades físicas e químicas do vidro resultante. Dependendo da composição e da história térmica, o vidro será transparente, translúcido ou opaco, incolor ou colorido.

Quanto à composição, o vidro é homogéneo, com proporções variáveis de óxidos, o principal dos quais é a sílica (SiO_2) (Navarro 2003, Vaz Fernandes 1999). Segundo um critério empírico, os óxidos que compõem o vidro costumam ser classificados nos quatro grupos seguintes, consoante a função desempenhada:

- a) Vitrificantes, ou formadores da rede;
- b) Fundentes, ou modificadores da rede;
- c) Estabilizantes;
- d) Componentes secundários.

1.1. Vitrificantes

O principal óxido formador, ou vitrificante, é a sílica, ou, mais especificadamente, o dióxido de silício (SiO_2). As fontes principais de sílica, utilizadas na produção de vidro e disponíveis naturalmente, são a areia e o quartzo.

Muita atenção é dedicada à escolha desta matéria-prima, com o objectivo de reduzir, logo à partida, tanto quanto possível, a quantidade das impurezas que poderão vir a prejudicar a cor e a transparência do vidro, em particular a presença de ferro.

Areias maduras, ricas em quartzo, constituem, de forma geral, um material facilmente disponível. Contudo, é menos frequente encontrar areias providas de um baixo teor de impurezas, pois todas contêm quantidades mais ou menos significativas de feldspatos, caulino e outro tipo de argilas. Estas contêm na maioria dos casos quantidades apreciáveis de óxido de ferro, cuja presença, na composição, é particularmente funesta, porque confere ao vidro uma tonalidade esverdeada.

Os vidreiros eram, desde a Antiguidade, cônscios da relevância da escolha de uma areia de boa qualidade. Fontes escritas, datadas do séc. I d.C., têm indicado, como sendo as mais adequadas, certas areias recolhidas em algumas áreas específicas do Mediterrâneo, nomeadamente no litoral siro-palestiniano, perto da foz do Rio Belus (identificado com o moderno rio Na'aman, no actual Israel setentrional); numa praia perto do Rio Volturno, perto de Nápoles, na Itália meridional; noutras praias dos litorais franceses e espanhóis (Brems *et al.* 2012).

O quartzo, pelo contrário, é uma fonte de sílica bastante pura, e a vantagem do seu uso era tão grande, que em Veneza, um dos centros vidreiros mais importantes da Europa desde a Idade Média, este era o mineral preferido, embora fosse necessário importá-lo de outras regiões italianas, nomeadamente do vale do Rio Ticino (Verità e Zecchin 2009).

1.2. Fundentes

A sílica funde a cerca de 1700°C e é necessário adicionar-lhe fundentes para obtenção de um vidro com um ponto de fusão mais baixo. O vidro silicatado produzido actualmente é obtido por fusão das matérias-primas a cerca de 1450°C e posteriormente arrefecido a 1000-1100°C, temperatura à qual já pode ser trabalhado. Os vidros na antiguidade eram preparados a temperaturas mais baixas. Numa primeira fase formava-se uma frita a cerca de 750°C e posteriormente esta era aquecida a cerca de 1000 – 1200°C (Moretti 2001).

Os fundentes mais comuns são os óxidos de metais alcalinos, nomeadamente o óxido de sódio (Na₂O) e o óxido de potássio (K₂O), os quais, ao longo da história da produção vidreira, eram introduzidos no vidro através de fontes diversas. Outro óxido que pode ter função de fundente é o chumbo.

No mundo mediterrânico e levantino, durante muitos séculos, foi usado o natrão, um carbonato de sódio hidratado natural, extraído de depósitos lacustres de águas salgadas. O mais conhecido, o chamado *Wadi Natrum*, está localizado no Egipto, na região do delta do Nilo. Este mineral foi o fundente de eleição a partir do primeiro milénio a.C. até, pelo menos, ao século IX d.C., sendo o responsável pela composição sódica dos vidros da época romana (Freestone 2005, Shortland *et al.* 2006).

A partir do séc. IX d.C., devido, provavelmente, à instabilidade política na principal área geográfica de extracção de natrão, este mineral deixou, progressivamente, de ser usado e foi sendo substituído, como fonte de óxidos alcalinos, por cinzas de origem vegetal, já utilizadas, esporadicamente, no alvorecer da história do vidro, designadamente no Egipto, durante a primeira metade do segundo milénio a.C., e, na Europa ocidental, na Idade do Bronze final (Shortland *et al.* 2006). A passagem foi gradual. Existem provas arqueométricas de que, em Veneza e no Norte de Itália, a transição da utilização do natrão para cinzas de origem vegetal ocorreu entre os séculos VIII e XIII d.C. (Verità e Zecchin 2009, Silvestri e Marcante 2011). O uso de cinzas nas composições tornar-se-ia predominante a partir dos séculos XIII-XIV até à Idade Moderna e à produção da soda por um processo industrial (Verità *et al.* 2002, Tite *et al.* 2006).

No que diz respeito às cinzas de origem vegetal, o que as torna adequadas à produção de vidro é, antes de tudo, o seu conteúdo em compostos alcalinos, principalmente carbonatos de sódio e potássio (Moretti 2001, Tite *et al.* 2006). Para o efeito, eram utilizadas quer plantas continentais, quer plantas costeiras. Entre as plantas continentais, recorria-se ao carvalho, à faia e ao feto, cujas cinzas contêm um elevado teor em potássio. Por sua vez, alguns tipos de plantas halófitas, que fazem parte da flora das regiões litorais, dos perímetros de lagoas salgadas ou dos ambientes desérticos, permitiam a obtenção de cinzas sódicas. As mais adequadas eram as espécies dos géneros *Salicornia* e *Salsola*, da família das *Chenopodiaceae*.

A escolha do tipo de fundente era condicionada, em primeiro lugar, pela localização geográfica das oficinas vidreiras. Assim, nas áreas setentrional e central da Europa, bem como em Inglaterra e no noroeste europeu, utilizavam-se sobretudo cinzas obtidas das plantas continentais, e o vidro resultante possuía um elevado conteúdo de potássio (cf. por ex. Willmott 2002, Cilová e Woitsch 2012, Barrera e Velde 1989). Era potássico também o vidro usualmente denominado, no seio da comunidade científica, por “vidro de floresta” (Ingl. *forest glass*, Alemão *Waldglas*, Francês *verre de feugère*), fabricado em oficinas rurais, estabelecidas, durante a Idade Média e o começo da Idade Moderna, nas mesmas áreas da Europa (cf. por ex. Liefkes 1997)

(Figura 1A). Nas regiões mediterrânicas, preferiam-se as plantas halófitas, cujas cinzas conferiam ao vidro um elevado teor de sódio (Ashtor e Cevidalli 1983, Verità e Zecchin 2009).



Figura 1. A - Vidro de floresta, soprado livremente e em molde. Alemanha, séc. XV (4741, British Museum © The Trustees of the British Museum); B - Copo de pé em vidro soprado em molde, esmaltado e dourado. Veneza. Ca. 1500 (79.3.185, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York, bequest of Jerome Strauss); C - Duas garrafas e um boião em vidro naturalmente colorido. Época romana, séc. I d.C. Encontrados em Pombalinho, Santarém (MNA, n.º inv. 16152, 16153 e 16155, foto José Pessoa © IMC / MC); D - Vidros descolorados e colorados intencionalmente. Época romana (83-1895, V&A © Victoria and Albert Museum); E - Fragmento de um jarro em vidro azul, colorado intencionalmente mediante o óxido de cobalto. Lugar de produção desconhecido. Séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V128, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Frasquinho em vidro opaco, fabricado sobre núcleo de areia. Egípto, séc. XIV a. C.

Figure 1. A - Forest glass, blown, mould-blown. Germany, 15th c. (4741, British Museum © The Trustees of the British Museum); B - Goblet, mould-blown, enameled and gilt. Venice. 1500 ca (79.3.185, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York, bequest of Jerome Strauss); C - Naturally coloured glass bottles and jar, blown. Roman, 1st c. A.D. From Pombalinho, Santarém, Portugal. (MNA, n.º inv. 16152, 16153 e 16155, photo José Pessoa © IMC / MC); D - Colourless and deliberately coloured glass containers. Roman Empire (83-1895, V&A © Victoria and Albert Museum); E - Fragment of a blue cobalt jug deliberately coloured. Production place unknown, 17th c. From Coimbra Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V128, photo Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Cosmetic-jar, opaque glass, core-formed. Egypt, 14th c. BC (4741, British Museum © The Trustees of the British Museum).

Para as produções onde se pretendiam vidros mais transparentes e incolores, era comum a importação de cinzas, tidas como de melhor qualidade e com menos impurezas do que as produzidas localmente. Em Murano, Veneza, por exemplo, o uso de cinzas de feto foi expressamente proibido em 1271, tendo-se privilegiado a “cinza do Levante” (It.: *cenere del*

Levante; allume catina), à qual se faz menção, em documentos e tratados, já a partir do séc. XI. De natureza sódica, provindo de plantas costeiras dos países do Mediterrâneo oriental, a dita “cinza do Levante” chegava a Veneza a partir do Egipto, de Israel, da Síria e do Líbano, destacando-se a de Alepo (Moretti 2001, Barkoudah e Henderson 2006). Igualmente sódica era a *barrilha*, ou “cinza de Poente” (It. *cenere di Ponente, cenere di Spagna*) que os Venezianos importavam de Alicante, Espanha. Outras regiões mediterrânicas onde está documentada a produção de cinzas sódicas para vidraria são o litoral na zona de Veneza (Comacchio) e a Sicília (Catânia, Gela) em Itália, a Provença em França, e a ilha de Malta (Moretti 2001).

No que respeita a Portugal, há notícias do uso de plantas costeiras para produção de barrilha num documento datado de 1459, no qual o vidreiro lisboeta Vasco Martins solicita ao rei D. Afonso V que proíba a apanha, por estrangeiros, da *herva maçacote*¹ (Sousa Viterbo 1903, Custódio 2002).

Para a obtenção do vidro especialmente transparente e incolor que os Venezianos começaram a produzir no séc. XV, e ao qual chamavam “*crystallo*”, em alusão ao cristal de rocha (ou quartzo hialino, uma variedade de quartzo perfeitamente transparente e incolor), era imprescindível o tratamento das cinzas mediante lixiviação: as cinzas eram dissolvidas em água quente, e o resíduo insolúvel era filtrado para extrair o carbonato de sódio, reduzindo desta forma as impurezas (Moretti 2001) (Figura 1B).

Foi só no início do séc. XIX que foi disponibilizada no mercado a soda sintética, produzida industrialmente a partir de cloreto de sódio, e cujo método, designado por “processo Leblanc”, já tinha sido desenvolvido nos finais do século anterior em França, por Nicolas Leblanc. Este processo foi substituído pelo “processo Solvay”, na segunda metade do século XIX (Kurkjian e Prindle 1998).

1.3. Estabilizantes

O uso dos óxidos de metais alcalinos acima referidos para baixar a temperatura a que funde o vidro reduz também a sua viscosidade e aumenta o coeficiente de expansão térmica. Esta variação nas propriedades é devida à formação de oxigénios não ligantes provocada pela difusão dos iões de sódio ou de potássio, quebrando assim algumas das ligações Si-O-Si. Logo, a estabilidade química do vidro diminui. A substituição destes iões alcalinos, de grande mobilidade na rede, por iões bivalentes alcalino terrosos, de menor mobilidade, diminui a mobilidade resultante dos iões modificadores através da rede melhorando assim a durabilidade do vidro (Shelby 1997).

Os óxidos estabilizantes mais comuns são os carbonatos de cálcio, de magnésio e de bário (CaO, MgO, BaO), mas também os óxidos de alumínio (Al₂O₃) e de chumbo (PbO). Estes elementos actuam como “ponte” entre dois ou mais iões oxigénio, restabelecendo, assim, a rede vítrea. Conferem, pois, maior resistência térmica, química e mecânica ao vidro (Vaz Fernandes 1999, Moretti 2001).

É debatida a questão se, na Antiguidade, e também no começo da Idade Moderna, a

¹“*Maçacote*, s. m. Herva, por outro nome *Barrilha*”; “*Barrilha* s.f. : Outros escrevem *Barilha*. He a cinza de muitas plantas, as quaes contém sal marinho. Herva, que contém maior quantidade de sal marinho. Por outro nome, *Kali*, ou *Gramata*”: *Novo dicionario da lingua portugueza: composto sobre os que até o presente ...* 1806. Typografia Rollandiana, Lisboa.

função do carbonato de cálcio, como estabilizante, já seria reconhecida pelos vidreiros. De facto, hoje, não é ainda claro se o cálcio presente nos vidros era adicionado intencionalmente, ou se os compostos estabilizantes eram introduzidos através das matérias-primas principais, fossem estas areias ou cinzas de plantas. Plínio o Velho (*Naturalis História*, XXXVI, 66) refere o uso de conchas como matéria-prima para vidro. Desta breve menção tem-se concluído que conchas marinhas deviam ser introduzidas na composição involuntariamente, quando era usada areia procedente de praias costeiras.

O processo de lixiviação, mediante o qual os Venezianos depuravam as cinzas para obter o requintado vidro *crystallo*, devia ter tornado a adição de estabilizantes uma praxis ainda mais necessária, pois a depuração tinha como consequência a eliminação, não só das impurezas indesejadas, como o óxido de ferro, mas, também, dos carbonatos de cálcio e de magnésio. De facto, embora nunca seja feita menção nos tratados datados da Renascença até ao século XIX da necessidade de introduzir estes compostos, além do que encontramos em Plínio e de uma alusão feita por Antonio Neri, o autor do tratado italiano *L'arte vetraria distinta in libri sette...*, publicado pela primeira vez em 1612 e um dos mais famosos livros sobre o fabrico do vidro, os vidreiros deviam compreender que a introdução de cálcio na composição incrementava a durabilidade do vidro.

Esta prática tornou-se, pois, indispensável a partir do início do séc. XIX, aquando da generalização do uso de soda sintética, cuja composição é carbonato de sódio puro (Na_2CO_3), portanto sem carbonato de cálcio (Kurkjian e Prindle 1998). Em Veneza, será só nas receitas do século XX que se fará, então frequentemente, referência à adição de pó de mármore, ou carbonato de cálcio, à composição (Moretti 2001).

1.4. Componentes secundários: colorantes, descolorantes e opacificantes

Além dos já abordados, outros elementos entram na composição do vidro, com funções específicas e em quantidades reduzidas, como os colorantes, os descolorantes e os opacificantes. O poder de algumas substâncias, que, acrescentadas à composição, eram susceptíveis de alterar o seu aspecto e de criar efeitos estéticos particulares, foi patente desde os primórdios da produção de objectos em vidro.

Os colorantes são óxidos metálicos, que, dependendo da temperatura e das condições redutoras ou oxidantes no forno, determinam a cor final do vidro. Como foi anteriormente realçado, alguns óxidos estavam presentes nas matérias-primas, e podiam conferir uma cor indesejada ao vidro. É o caso do óxido de ferro, presente naturalmente nas areias. Este confere ao vidro tonalidades variáveis, entre o verde azulado e o verde amarelado, consoante a atmosfera do ambiente de fusão fosse redutora ou oxidante (Figura 1C). Outros óxidos eram introduzidos propositadamente, com vista à obtenção de cores determinadas. Destacam-se o óxido de cobre para obter o azul-turquesa, o verde ou o vermelho (opaco ou transparente), o óxido de cobalto para obter o azul e o dióxido de manganês que permitia obter a cor púrpura (Figura 1D - 1E).

Alguns óxidos eram acrescentados à composição também com a função de descolorantes, para anular o efeito indesejado dos óxidos de ferro e eliminar a natural coloração esverdeada (Figura 1D). Ao longo da história da produção vidreira foram usados óxidos diferentes, nomeadamente o óxido de antimónio, preferido na época romana, e o dióxido de manganês, este sob

a forma de mineral (pirolusite, MnO_2). Este foi mais frequentemente adoptado pelos vidreiros venezianos, que lhe chamavam “*il sapone dei vetrai*”, isto é, o sabão dos vidreiros (Moretti 2001).

Os compostos usados como opacificantes não são muitos, e permanecem praticamente imutáveis ao longo da história. Muitos dos mais antigos objectos em vidro que chegaram até aos nossos dias, particularmente os unguentários egípcios da XVIII dinastia (XIV século a.C.), foram fabricados com vidro opaco (Figura 1F).

A opacidade no vidro é o resultado da precipitação, na fase do arrefecimento, de compostos cristalinos, ou coloidais, os quais impedem a transmissão da luz (Moretti e Hreglich 2007). Desde épocas mais recuadas, nas quais eram utilizados opacificantes à base de antimónio, assistiu-se à transição para o uso preferencial de compostos à base de estanho (Tite *et al.* 2008).

A maioria dos vidros opacos conhecidos, datados das épocas abrangidas no presente texto, são brancos, amarelos, vermelhos ou azuis.

O branco opaco é o resultado da precipitação do antimoniato de cálcio, usado desde o séc. XV a.C. e durante toda a época romana, e que foi reintroduzido em Veneza na segunda metade do séc. XVI (Henderson 2000, Verità e Zecchin 2008, Lima *et al.* 2012), e do dióxido de estanho (SnO_2 , cassiterite), preferido em Veneza a partir da Renascença. O vidro branco opaco era apelidado, em Veneza, de *lattimo*, e servia quer para realizar elementos decorativos, como as varetas do vidro filigranado, quer para soprar vasos propriamente ditos (Moretti e Hreglich 2007) (Figura 2A).

A precipitação do antimoniato de chumbo, outro composto detectado em vidros muito antigos, datados do séc. XV a.C., dá origem a um vidro amarelo opaco (Henderson 2000). Em Veneza, a partir do séc. XVI, usavam-se, seja o antimoniato de chumbo, seja o estanato de chumbo (Moretti e Hreglich 2007).

Como vimos anteriormente, o óxido de cobre poderá conferir ao vidro a cor vermelha, desde que o ambiente no qual se dá a fusão seja redutor (Moretti e Gratuze 2000).

2. A produção do vidro

Os primórdios do fabrico do vidro não são conhecidos. É, geralmente, aceite, pela comunidade científica, que o processo tenha sido descoberto na Mesopotâmia, durante o terceiro milénio a.C. (ou até anteriormente), talvez como consequência da observação de uma formação casual de material vítreo durante a laboração de outros materiais que requeriam temperaturas elevadas, nomeadamente a manufactura dos metais.

Embora tenha sido utilizado, já nesta época, para fabricar pequenos objectos, sobretudo contas de colar, é a partir do segundo milénio a.C. que temos provas arqueológicas da produção de recipientes, no Médio Oriente e no Egipto (Henderson 2000, Rasmussen 2012). Durante os primeiros dois milénios, os vidreiros foram experimentando várias técnicas para obter os objectos, como a fusão ou o fabrico sobre núcleo de areia. Nenhuma delas, contudo, foi tão eficaz como a técnica de vidro soprado, que apareceu pela primeira vez na área siro-palestiniiana na primeira metade do séc. I a.C.

Foi, pois, desde a época romana que o vidro deixou de ser um material reservado exclusivamente a bens sumptuários, para se tornar no material de uso universal que todos conhecemos.

No que respeita à produção, é importante salientar que o fabrico de objectos em vidro pressupunha duas fases distintas: a produção de vidro como matéria-prima (produção primária)

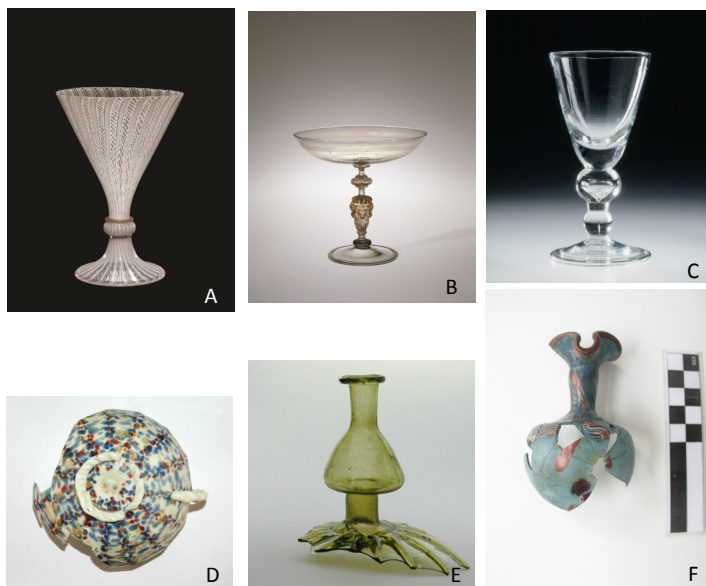


Figura 2. A - Copo de pé com decoração de filigrana. Veneza, finais do séc. XVI (70.3.3, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); B - Copo de pé com o pé em forma de cabeça de leão. Vidro soprado livremente e em molde, dourado. Veneza ou Países Baixos, segunda metade do séc. XVI (58.3.180, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); C - Copo de pé soprado em cristal de chumbo. Londres. 1700-1710 (C.233-1912, V&A © Victoria and Albert Museum); D - Taça em vidro branco opaco (*lattimo*) com decoração sarapintada. Veneza, séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V005, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); E - Fragmento de uma garrafa em forma de cabaça. Lugar de produção desconhecido (Portugal?), séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V030, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Frasco com decoração de *millefiori*, soprado em vidro com elevado teor de alumina. Lugar de produção desconhecido, séc. XVII. Encontrado em Coimbra (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V068, foto Teresa Medici).

Figure 2. A - Goblet, blown, filigrana. Venice, late 16th c. (70.3.3, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); B - Drinking tazza, free- and mould-blown, gilded. Venice or Low Countries, second half of the 16th c. (58.3.180, Collection of The Corning Museum of Glass, Corning, New York); C - Goblet, lead crystal, blown. London. 1700-1710 (C.233-1912, V&A © Victoria and Albert Museum); D - Opaque white cup, splashed decoration. Venice, 17th c. From Coimbra, Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V005, foto Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); E - Fragment of a gourd-shaped bottle. Production place unknown (Portugal?), 17th c. From Coimbra, Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V030, photo Miguel Munhóz © DRCC / Mosteiro de Santa Clara-a-Velha); F - Small jar, millefiori decoration. Blown in high alumina glass. Production place unknown, 17th c. From Coimbra, Portugal (Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, n.º inv. V068, photo Teresa Medici).

e a sua posterior laboração para obter os produtos finais (produção secundária). Nos períodos mais antigos da história do vidro, desde as origens até à época romana, estes dois processos eram levados a cabo em locais diferenciados.

O primeiro estágio da produção de vidro consistia em preparar uma mistura das várias

matérias-primas, areia ou quartzo (fonte de sílica) e natrão ou cinzas de plantas (fonte de carbonatos de sódio e/ou potássio) em quantidades pré-determinadas. Esta mistura era aquecida até atingir o ponto de fusão e as reacções dos vários compostos ocorrerem completamente. À mistura podia ainda ser acrescentado casco, isto é, o vidro destinado à reciclagem, porque este tornava mais célere o processo de fusão. A reciclagem de vidro era, pois, prática comum já no mundo romano. Este processo era levado a cabo num número reduzido de centros especializados, capazes de trabalhar com altas temperaturas e localizados em locais onde o abastecimento das matérias-primas era mais fácil. O vidro assim produzido, era, posteriormente, enviado, em forma de lingotes ou de fragmentos informes de massa vítrea, às oficinas secundárias, onde era possível o fabrico dos objectos mediante uma tecnologia simplificada, dado que para refundir o vidro primário eram utilizadas temperaturas mais baixas. Assim, objectos produzidos em fornos diferentes, às vezes localizados em regiões muito distantes, podiam ter uma composição muito semelhante entre eles (Freestone *et al.* 2000, Nenna *et al.* 2000).

A partir da Idade Média, este modelo mudou e as oficinas começaram a produzir objectos a partir de vidro fabricado localmente. Cada forno possuía a sua própria receita para a mistura, cuja composição dependia fortemente quer das matérias-primas imediatamente disponíveis quer das correntes comerciais dominantes na região onde o centro vidreiro estava localizado. É este o modelo produtor que se tem mantido até à época moderna. Durante as centúrias cuja produção visamos, vários centros de manufactura de vidro estavam activos no continente europeu. A produção de alguns destes centros, nomeadamente os estabelecidos em Veneza, distinguiu-se pela elevada qualidade das peças neles produzidas, as quais foram objecto de difusão e de comércio alargados.

O grande valor alcançado pelos vidros venezianos conduziu cedo à multiplicação de fornos, localizados em outros países europeus, onde se fabricavam vidros *façon de Venise*, quer dizer, “à maneira de Veneza”. A produção italiana foi imitada não só do ponto de vista formal, mas também através da selecção das matérias-primas utilizadas, e os objectos resultantes são muitas vezes dificilmente distinguíveis dos originais (Figura 2B).

3. A composição dos vidros como meio para a determinação da sua proveniência

Do que acabámos de expor, torna-se evidente que, em qualquer época, o vidro foi abrangido por fenómenos de trânsito, envolvendo quer as matérias-primas usadas para fabricar o vidro primário, quer o próprio vidro primário, quer, finalmente, os objectos produzidos. O estudo das composições, associado à identificação das matérias-primas utilizadas no fabrico, contribui para a compreensão da sua origem.

Os vidros de uso mais comum, no âmbito histórico considerado, são os vidros silicatados sodo-cálcicos e potasso-cálcicos. Em ambos os casos, a composição é, de forma muito geral, de 60-75% de sílica, 10-20% de óxidos de metais alcalinos e 5-12% de óxido de cálcio. Outros óxidos aparecem em quantidades menores, quer adicionados como colorantes ou opacificantes, quer introduzidos involuntariamente através das matérias-primas.

Constitui um tipo especial o vidro de chumbo, ou plúmbico, com um teor de óxido de chumbo (PbO) a variar entre os 25-70%. Este tipo de vidro, usado na época medieval sobretudo

do para o fabrico de jóias e contas de colar, ganha uma nova vida a partir da segunda metade do séc. XVII, na forma do requintado cristal (Figura 2C).

As diferentes proporções entre os óxidos constituintes são o principal indicador do tipo de matérias-primas utilizadas no seu fabrico. Por sua vez, para algumas destas matérias-primas é possível identificar o seu local de procedência, proporcionando desta forma informação sobre a origem dos vidros nos quais foram usadas.

Tabela 1. Composições típicas de vidros Romano, Medieval Forest Glass, Cristallo Veneziano e Cristal Inglês (% mássica)

Table 1. Average composition of roman glass, medieval forest glass, Venetian cristallo and English lead crystal (% wt)

| | Romano , séculos I – IV d. C. ^(a) | Medieval , do tipo <i>Forest Glass</i> , séc. XV, Moldávia. ^(b) | Cristallo Veneziano , do início do séc. XVI até ao séc. XVIII, Veneza. ^(c) | Cristal Inglês , finais do século XVII, Inglaterra. ^(d) |
|------------------------------------|---|--|--|---|
| | Tipo de vidro: Silicatado sodo-cálcico (fundente natrão). | Tipo de vidro: Silicatado potasso-cálcico (fundente cinzas de plantas continentais). | Tipo de vidro: Silicatado sodo-cálcico (fundente cinzas de plantas costeiras). | Tipo de vidro: Plúmbico ou de chumbo. |
| | n=227 | n=1 | n=16 | n=5 |
| SiO₂ | 69,54 ± 2,53 | 58,1 | 70,49 ± 1,34 | 55,4 |
| Al₂O₃ | 2,59 ± 0,38 | 0,9 | 0,68 ± 0,14 | 0,40 |
| Na₂O | 16,63 ± 1,50 | 0,1 | 17,17 ± 1,49 | |
| K₂O | 0,75 ± 0,24 | 20,5 | 2,93 ± 0,41 | 9,3 |
| CaO | 7,48 ± 1,18 | 14,5 | 4,88 ± 0,69 | <0,1 |
| MgO | 0,59 ± 0,29 | 2,9 | 1,81 ± 0,38 | |
| SO₃ | | 0,4 | 0,30 ± 0,07 | |
| P₂O₅ | 0,12 ± 0,05 | 0,9 | 0,15 ± 0,04 | |
| Cl | | 0,1 | 1,00 ± 0,11 | |
| TiO₂ | 0,13 ± 0,14 | 0,1 | 0,03 ± <0,03 | |
| MnO | 0,73 ± 0,74 | 0,8 | 0,32 ± 0,14 | |
| Fe₂O₃ | 0,62 ± 0,48 | 0,2 | 0,24 ± 0,05 | 0,07 |
| PbO | | | | 34,5 |
| ZrO₂ | | | | 0,009 |

(a) Foster e Jackson 2009; (b) Cílová e Woitsch 2012; (c) Verità e Zecchin 2009; (d) Dungworth e Brain 2009.

Um notável auxílio nos estudos de proveniência de vidros é a possibilidade de comparar a composição de objectos com a composição de restos de produção encontrados em fornos da mesma cronologia. À falta desta informação, a comparação tem que ser realizada com as matérias-primas que foram, ou poderão ter sido utilizadas na produção de vidro. Neste caso, deve proceder-se à análise dos elementos maioritários, minoritários e traço.

3.1. Caracterização dos fundentes: sódicos vs potássicos, origem mineral vs origem vegetal

Como vimos acima, uma primeira grande distinção entre os diversos vidros baseia-se nos tipos de metais alcalinos utilizados como fundentes, nomeadamente, o sódio e o potássio. Os fundentes podem ser considerados marcadores, a ter em linha de conta quando se trate de atribuir o fabrico de artefactos a áreas geográficas e/ou períodos cronológicos diversos, pois o seu uso mudou ao longo dos séculos. Foi referido anteriormente que o sódio de origem mineral foi o fundente prevalente na época romana e durante todo o primeiro milénio d.C., enquanto que, a partir da Idade Média, foram as cinzas vegetais a principal fonte de sódio ou potássio. Podia constituir uma fonte alternativa de potássio o tártaro, o depósito que se forma nos barris onde é conservado o vinho, cujo uso é documentado, em Veneza, a partir do séc. XVI (Moretti 2001).

Constituiu um dos primeiros resultados das investigações, nos anos sessenta do séc. XX, a demonstração de que os vidros antigos silicatados-sodo-cálcicos podiam ser divididos em duas grandes famílias, com base nos teores de potássio e de magnésio. Assim, concluiu-se que, nos vidros sódicos nos quais o teor de potássio e magnésio é superior a 2% foi utilizada soda de origem vegetal, enquanto que nos vidros com teores inferiores destes elementos a fonte da soda foi o natrão (Freestone 2005). Este mineral foi o fundente de eleição até, pelo menos, ao século IX d.C..

Nos vidros produzidos em terras islâmicas e, a partir do séc. XII, em Veneza, recorreu-se mormente, como fonte de soda, a plantas halófitas, características dos ambientes costeiros ou salgados, ou dos ambientes desérticos.

Os vidros potasso-cálcicos, fabricados a partir de plantas de florestas, foram típicos da Europa central, nomeadamente da Alemanha, desde o séc. IX d.C. (Wedepohl e Simon 2010, Cílová e Woitsch 2012). O estudo pormenorizado de elementos como fósforo, manganês, bário, estrôncio e boro, encontrados nestes vidros e relacionados com a especificidade dos solos onde as plantas tinham crescido, permitiu avançar a hipótese de alguns terem sido fabricados em oficinas determinadas (Wedepohl *et al.* 2011).

Além destas principais categorias composicionais, outros tipos de vidro foram, posteriormente, identificados com base no teor de fundentes. Os vidros com mistura de alcalis são disso um exemplo, com a razão sódio:potássio próxima de 1. Este tipo de composição foi identificada em vidros modernos, datados dos séc. XVI e XVII, e pode dever-se a vários factores, tais como a mistura de cinzas de origens diferentes, a reciclagem de casco de vidro sódico na produção de vidro potássico ou os eventuais tratamentos das cinzas antes da incorporação na mistura (Van der Linden *et al.* 2005, Dungworth e Cromwell 2006).

O estudo pormenorizado dos óxidos alcalinos em vidros datados da Idade do Bronze final permitiu melhorar notavelmente os conhecimentos sobre a produção e o comércio dos

vidros na Europa. De facto, os objectos mais antigos, em material vítreo, encontrados a oeste do Mar Egeu, datados do II milénio a.C., eram geralmente considerados uma consequência de contactos com o Mediterrâneo Oriental, com o Egipto, ou com o Oriente. A caracterização da composição destes materiais tem permitido ultrapassar esta interpretação. Foi possível, desta forma, discriminar entre os vidros de tradição oriental, com fundente sódico de origem vegetal (os chamados HMG ou *High Magnesium Glass*), e um novo tipo de vidro, típico da Idade do Bronze Final europeia, com mistura de alcalis, também fabricado com fundente sódico de origem vegetal, mas no qual o teor de magnésio era mais baixo (chamado LMHK ou *Low Magnesium High Potassium*). Este tipo de vidro – usado em contas de colar – foi identificado pela primeira vez em Frattesina, uma importante estação arqueológica do norte de Itália, datada entre o Bronze Final e o começo da Idade do Ferro, mas também foi detectado em muitos outros sítios europeus, datados entre os séculos XII e VIII a.C., desde as Ilhas Britânicas até à Suíça (Brill 1992, Henderson 2000).

Mencionemos, ainda, mais um tipo de vidro, geralmente identificado pelas iniciais, em inglês, das características reconhecidas, a saber, o HLLA (*High Lime Low Alkali*), cuja soma dos óxidos alcalinos é inferior a 10% e o teor de CaO varia entre 15-25%. Foi encontrado, quer em vidro de vidraça, utilizado na Bélgica entre os séculos XII e XVII, quer em vidros seiscentistas exumados na Inglaterra (Mortimer 1995, Schalm *et al.* 2007).

3.2. Caracterização do cálcio

Uma ajuda na análise das composições, com vista a identificar a proveniência dos vidros, vem da caracterização da fonte de cálcio, através da análise isotópica do estrôncio, elemento traço presente no carbonato de cálcio.

O estudo da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tem permitido discriminar grupos de vidros antigos, produzidos no Mediterrâneo oriental. Em alguns vidros, o cálcio terá entrado na composição por meio do calcário presente em conchas marinhas naturalmente assentes nas areias, enquanto que noutros, terá sido introduzido através de areias ricas em carbonato de cálcio de outra origem (*lime-bearing sands*: Freestone 2005). Por outro lado, estudos recentes, conduzidos em várias amostras de areias recolhidas em litorais italianos, espanhóis e franceses, susceptíveis de terem sido usadas para actividades vidreiras durante a época romana, concluíram que, nesta área do Mediterrâneo ocidental, a variação na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constitui a assinatura isotópica do estrôncio naturalmente presente na areia, e não da fonte de carbonato de cálcio (Brems *et al.* 2013). O teor de estrôncio no vidro vai depender também da presença, ou não, de feldspatos ou de minerais pesados (indicados, pela literatura anglófona, como *heavy minerals*) na fonte de sílica (Degryse *et al.* 2010).

Nos vidros produzidos a partir de cinzas de origem vegetal, a análise isotópica do estrôncio tem-se revelado profícua na identificação da proveniência das plantas utilizadas. Nestes vidros, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode reflectir o das cinzas, o qual, por sua vez, procede do Sr disponível nos solos onde as plantas cresceram. A comparação entre a assinatura isotópica do Sr presente nos vidros e a do Sr presente nas plantas pode constituir um meio para ligar a origem geológica do cálcio, encontrado nas plantas, à origem dos vidros (Henderson *et al.* 2009, Degryse *et al.* 2010).

3.3. Caracterização das fontes de sílica

O teor de muitos outros elementos que encontramos na composição dos vidros, dos elementos maioritários aos elementos traço, pode variar de acordo com a fonte de sílica usada na sua produção, possibilitando assim a distinção de proveniências.

A fonte de sílica mais pura era, como vimos, o mineral de quartzo. É conhecido o uso de seixos de quartzo como matéria-prima, quer no vidro islâmico quer, sobretudo, no vidro veneziano. Em Veneza, o hábito, instaurado na primeira metade do séc. XIV, de importar quartzo de outras regiões italianas, nomeadamente do vale do Rio Ticino, constituía, a par da purificação das cinzas, uma das causas da elevada qualidade dos vidros aí produzidos. Só quantidades vestigiais de outros elementos, como o alumínio, o titânio ou o ferro, podem encontrar-se incorporadas na estrutura cristalina do quartzo (Brems e Degryse 2013). De facto, os vidros venezianos produzidos entre os séculos XI e XVIII apresentam teores tipicamente baixos destes elementos, indicadores da pureza da matéria-prima usada (Verità e Zecchin 2009).

Na maioria dos casos, contudo, a fonte de sílica utilizada na produção de vidros era a areia, sendo utilizadas, quase sempre, areias locais. Os depósitos de areia podem conter uma variedade de minerais cujos tipos e quantidade dependem da natureza da rocha-mãe que lhe deu origem e da situação geológica local. Entre os elementos mais comuns e facilmente detectáveis podemos mencionar o ferro, o alumínio e o titânio. As diferentes composições mineralógicas das areias podem traduzir-se, nos vidros, em diferentes assinaturas em elementos traço, as quais podem constituir indicadores da sua proveniência (De Raedt *et al.* 2001, Šmit *et al.* 2005, Henderson *et al.* 2009, Mirti *et al.* 2009, Brems e Degryse 2013). Foram promissores os estudos sobre o zircónio, o titânio, o crómio, o lantânio, o estrôncio, o bário, o escândio, o vanádio e o rubídio, tal como o demonstram os numerosos artigos publicados nos últimos dez anos, uma resenha dos quais é listada por Brems e Degryse (2013). Outros estudos têm evidenciado que a caracterização de alguns minerais pesados que acompanham o quartzo em areias quartzosas pode ser útil para identificar a origem destas areias (Aerts *et al.* 2003, Wedepohl *et al.* 2011).

Particularmente auspiciosa tem-se revelado a análise isotópica. Além do estrôncio, já referido, tem dado bons resultados a investigação em torno do neodímio, presente em minerais como os feldspatos, típicos componentes das areias. A razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reflecte a idade da formação da sílica. Num dado contexto geográfico, o seu estudo pode permitir a discriminação entre o uso de areias fluviais, originárias de depósitos evaporíticos, e o de areias litorais. Por exemplo, foi demonstrado que o neodímio das areias litorais do Mediterrâneo oriental tem uma assinatura isotópica específica, relacionada com a origem destas areias no rio Nilo (Henderson *et al.* 2009, Degryse *et al.* 2010).

3.4. Caracterização dos colorantes

Entre os elementos introduzidos propositadamente na composição com função de cromóforos, as investigações sobre o cobalto, usado para obter a cor azul, têm proporcionado resultados interessantes, do ponto de vista dos estudos de proveniências das matérias-primas. A evidente associação entre o cobalto e outros elementos, nomeadamente o cobre, o zinco, o chumbo, o arsénio, o níquel, o bismuto e o ferro, patentes nas composições dos vidros azuis, tem permitido identificar as regiões geológicas de onde o mineral à base de

cobalto era extraído. Nos vidros europeus tardo-medievais, até ao séc. XVIII, o cobalto vinha das minas localizadas nos Montes *Erzgebirge*, a cordilheira localizada entre a Alemanha e a República Checa (Gratuze *et al.* 1996). É desta região que provém o mineral de cobalto utilizado em vidros azuis seiscentistas, provenientes de escavações em Coimbra, no Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha (Medici *et al.* 2009, Lima *et al.* 2012).

4. Métodos de análise

Como vimos acima, investigar a proveniência de vidros requer a sua caracterização química, relativamente a elementos maioritários, minoritários e traço e, em alguns casos, a análise isotópica de determinados elementos revela-se também essencial. Várias são as técnicas analíticas de que dispomos para este fim. Iremos examinar, neste trabalho, as mais utilizadas, nomeadamente, para a determinação dos elementos maioritários e minoritários, a microscopia electrónica de varrimento com fluorescência de raios X dispersiva de energias (SEM-EDS), a fluorescência de raios X (XRF), a microsonda electrónica (EPMA), a emissão de raios X induzida por partículas (PIXE/PIGE), e, ainda, para o estudo dos elementos traço e razões isotópicas, a fluorescência de raios X induzida por radiação sincrotrónica (SR-XRF), a espectroscopia de massa atómica e a análise por activação com neutrões (INAA).

4.1. Microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias (SEM-EDS)

Actualmente existem dois tipos de equipamento de microscopia electrónica de varrimento, o SEM convencional, em que a análise é geralmente realizada sobre uma amostra de poucos mm², embebida em resina, polida e revestida com um material condutor, geralmente ouro ou carbono, e o SEM ambiental (*Environmental SEM*), mais recente, que possibilita a análise de uma amostra, ou fragmento de pequenas dimensões, sem que sejam necessárias a preparação em resina e a aplicação do revestimento condutor, pois a análise é efectuada em atmosfera de baixo vácuo. Dadas as suas características não-invasivas este equipamento tem sido cada vez mais utilizado no estudo do património cultural. Em ambos os equipamentos, as imagens obtidas podem atingir ampliações na ordem das 100 000x (Stuart 2007).

A análise por microscopia electrónica de varrimento acoplada à espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias permite a análise semi-quantitativa dos elementos maioritários e minoritários de vidros bem como a aquisição de mapas da concentração relativa dos elementos presentes numa dada região da amostra. O SEM-EDS tem sido usado mais frequentemente para investigar as camadas de alteração em artefactos vítreos (Melcher e Schreiner 2005, Domenech-Carbo *et al.* 2006, Stuart 2007, Genga *et al.* 2008), estudar as técnicas de fabrico (Silvestri *et al.* 2012, Conventi *et al.* 2012) ou caracterizar a morfologia de vidros opacos, dado que estes possuem elementos cristalinos dispersos na matriz vítrea (Mirti *et al.* 2002, Artioli *et al.* 2008).

4.2. Fluorescência de raios X

Abordaremos nesta categoria as técnicas analíticas que se baseiam na análise dos raios X emitidos pela amostra quando irradiada com raios X, iões ou partículas. As técnicas mais

utilizadas no estudo de vidros são a espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias (EDXRF), a análise com microsonda electrónica (EPMA) e a fluorescência de raios X induzida por radiação síncrotrónica (SR-XRF).

Os equipamentos de EDXRF fornecem informação relativa à composição da amostra, em elementos maioritários e minoritários, e a gama de elementos analisada, bem como os limites de detecção, variam de acordo com o tipo de equipamento e condições experimentais utilizadas. No estudo de vidros arqueológicos e históricos recorre-se geralmente a equipamentos de microanálise (μ -EDXRF), com uma câmara de vídeo acoplada. O diâmetro do feixe primário neste tipo de espectrómetro não ultrapassa os 0,1 mm e é, assim, possível seleccionar e caracterizar pontos distintos de uma mesma amostra, como, por exemplo, o vidro base e a decoração. A análise pode ser levada a cabo directamente sobre o fragmento ou objecto. É ainda possível obter mapas, ou a variação ao longo de uma linha, da concentração relativa dos elementos detectados. Os espectrómetros de microanálise permitem a análise em atmosfera de He, a fim de facilitar a detecção dos elementos leves, tais como o silício e o alumínio. Para a detecção do sódio e do magnésio a análise tem que ser realizada em vácuo.

4.3. Microsonda electrónica (EPMA)

Esta técnica analítica combina as capacidades de captação de imagem de um microscópio electrónico de varrimento com as capacidades analíticas de um espectrómetro de fluorescência de raios X dispersivo de comprimento de onda. A análise é efectuada sobre uma amostra preparada de forma idêntica à requerida para a análise por SEM. A principal diferença entre as técnicas EPMA e SEM-EDS reside na maior sensibilidade do EPMA, capaz de detectar elementos em concentrações na ordem dos 0,02%. No estudo de vidros é talvez a técnica analítica mais utilizada para determinar a composição química em elementos maioritários e minoritários.

4.4. PIXE e PIGE

Nesta técnica analítica, a amostra é irradiada com protões, ou outros iões leves. Comparativamente à técnica EPMA, o PIXE apresenta maior sensibilidade para os elementos com número atómico médio e elevado (Calligaro 2008, Šmit 2013). Os elementos leves Na, Mg e Al são determinados através dos raios gama característicos emitidos quando a amostra é irradiada com protões de energia mais elevada, técnica designada PIGE.

A análise com recurso a feixe externo, realizada, portanto, em atmosfera de ar ou hélio e não em câmara de vácuo, como nos equipamentos convencionais, tem sido muito usada na análise de vidros arqueológicos e históricos (Biron e Verità 2012), pois possibilita a análise de fragmentos ou objectos sem necessidade de remoção de amostra.

4.5. Fluorescência de raios X induzida por radiação síncrotrónica (SR-XRF)

Na técnica SR-XRF a amostra é irradiada com radiação síncrotrónica, isto é, radiação que é gerada quando electrões são acelerados a velocidades próximas da da luz num acelerador de partículas. Esta radiação abrange desde radiação infravermelha até raios X duros e, consequentemente, pode ser aplicada em diversas técnicas analíticas, entre elas a fluorescência de

raios X. Nos anos recentes, o SR-XRF tem sido uma das técnicas de eleição nos estudos arqueométricos de vidros dada a sua elevada resolução espacial, a excelente sensibilidade para uma extensa gama de elementos e a possibilidade de a análise ser realizada em atmosfera de ar, directamente sobre o objecto ou sobre uma amostra (Janssens 2013, De Raedt *et al.* 2001).

4.6. Espectroscopia de massa atómica

Na caracterização química de vidros, bem como das matérias-primas supra mencionadas, as técnicas analíticas de espectroscopia de massa atómica *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* (ICP-AES) e *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy* (LA-ICP-MS) são as mais frequentemente utilizadas, quer para determinar a composição em elementos traço, quer na análise das razões isotópicas de certos elementos. Estas duas técnicas são multi-elementares e altamente sensíveis, pois são capazes de quantificar uma gama extensa de elementos na ordem de concentrações 0.5-100 ppb num tempo de análise muito curto por amostra (Stuart 2007, Cairns 2008).

A técnica ICP-AES requer uma amostra de poucos miligramas, a qual é previamente submetida a um processo de dissolução numa mistura de ácidos. A análise por LA-ICP-MS apresenta, comparativamente à técnica ICP-AES, a grande vantagem de poder ser realizada directamente no vidro em estudo, sem que seja, assim, necessário remover amostra, ou realizar previamente qualquer preparação complexa (Gratuzze 2013).

4.7. Análise por activação com neutrões

Mediante a análise por activação neutrónica é possível determinar a composição em elementos traço de um vidro. A amostra é irradiada com neutrões, os quais irão induzir reacções nucleares seguidas da emissão de outros neutrões, partículas carregadas ou fotões, com energias características. É uma técnica com extraordinária sensibilidade e exactidão, capaz de medir a concentração de muitos elementos na ordem dos ppm, ppb ou inferior. Esta técnica é utilizada para determinar a “impressão digital” de materiais arqueológicos, e, comparativamente à técnica de ICP-AES, apresenta a vantagem de não exigir a dissolução da amostra. Usualmente, 100 a 200 mg de material são suficientes para a obtenção de resultados fidedignos (Glascock 2013).

5. O vidro em Portugal: informações sobre as matérias-primas

O estudo das matérias-primas utilizadas nos vidros arqueológicos em Portugal encontra-se nos seus primórdios.

5.1. Vidro romano

Como vimos anteriormente, o modelo da organização da produção, reconhecido como corrente na época romana, pressupõe que a produção primária fosse levada a cabo em poucos centros especializados, os quais abasteciam de vidro as inúmeras oficinas espalhadas no vasto território do Império, onde eram depois fabricados os objectos. Os dados arqueológicos

e arqueométricos têm, até hoje, reconhecido os fornos primários, inequivocamente, sobretudo no Egito e na área siro-palestiniana (Freestone 2005). Investigações recentes levam contudo a não excluir a possibilidade de uma futura identificação de produção primária também em outras regiões, a saber, em França e em Espanha (mencionadas pelas fontes antigas), na Alemanha ou em Inglaterra, e o debate é, hoje, aceso (cf. por ex. Foster e Jackson 2009, Brems e Degryse 2013, Brems *et al.* 2012 e 2013).

No que respeita a Portugal, foram individualizados fornos onde era levada a cabo a produção secundária (Cruz 2009) e não há, até hoje, qualquer informação sobre eventuais produções primárias que se tenham desenvolvido em terras lusas durante a época romana. Embora M. da Cruz, na sua tese de doutoramento sobre vidros romanos no nordeste peninsular, tenha referido que os dados arqueológicos e arqueométricos recolhidos apontam “de forma inequívoca, para uma origem extra peninsular de todo o vidro primário”, não excluiu, através de uma leitura atenta do texto original de Plínio o Velho, no qual se faz menção a Espanha (*iam vero et per Gallias Hispaniasque simili modo harena temperatur*: Plínio o Velho, *Naturalis Historia*, XXXVI, 66, 194), que, nas *Hispanias*, pudessem ser vários os lugares de produção primária (Cruz 2009, vol. I). Neste sentido, poderiam suscitar algum interesse os resultados de análises sobre vidros romanos escavados no Alentejo, os quais permitiram identificar uma composição que, de forma não conclusiva, não seria incompatível com uma origem local das areias (Schiavon *et al.* 2012). Contudo, estas ilações, e as suas implicações, não foram desenvolvidas pelos autores do trabalho.

5.2. Vidro pós-romano e moderno

Sobre a produção de vidro em Portugal em épocas posteriores à romana, sabemos, pelas fontes escritas, que houve vidreiros a trabalhar no país desde, pelo menos, o séc. XV, embora não haja registo arqueológico disponível até ao começo do séc. XVIII, período ao qual remontam as instalações da Real Fábrica de Vidros de Coina, cujos restos foram escavados por J. Custódio (Custódio 2002).

Além de Coina, as informações que temos ao nosso dispor são concernentes sobretudo às actividades vidreiras levadas a cabo, a partir do séc. XVIII, na Marinha Grande e no Côvo, dois dos centros vidreiros nacionais mais conhecidos e estudados.

Na manufatura de Coina, no começo do séc. XVIII, as fontes da sílica derivavam quer das areias locais, altamente quartzosas, quer de calhaus de quartzo. Igualmente, faz-se menção do uso de quartzo em outros fornos, como o de Vila Viçosa, no séc. XVII (Custódio 2002). No Côvo, onde se estabeleceu um dos fornos vidreiros mais antigos referenciados em Portugal, a trabalhar pelo menos desde os anos vinte do século XVI, há notícias de que, na segunda metade do séc. XIX, a matéria-prima siliciosa chegasse das pedreiras de granito de Vermoim (Costa 1955).

Quanto aos fundentes, parece evidente, no séc. XVIII, o uso alargado de cinzas sódicas. A importação de barrilha era a regra. Na manufatura da Marinha Grande era usada principalmente a de Alicante, à qual se associavam outras, chegadas da América (Custódio 2002). M. Arruda, no tomo IV das *Memórias Económicas da Academia das Ciências de Lisboa*, publicado em 1812, menciona também cinzas da Normandia e da Sicília, ambas de baixa qualidade, e da França mediterrânica, estas “de huma bondade medíocre” (Arruda 1812).

Em Portugal, plantas consideradas do mesmo tipo das alicantinas (quenopódios) cresciam espontaneamente em várias localidades, como Alverca, Póvoa, Sacavém e Alcochete, embora em pequenas quantidades; em Setúbal e Alcácer do Sal eram mais abundantes, mas não suficientes para produzir barrilha em condições; no Algarve só havia em Faro (Lobo 1812). Outra erva considerada rentável para vidro (e sabão) era a salicórnia, julgada de qualidade inferior ao quenopódio, mas, ao contrário daquele, presente espontaneamente em grandes quantidades “nas Marinhas, que bordão os Rios Tejo, e Sado, e em muito maior quantidade em toda a Costa d’Algarve”, as quais chegavam a ser apanhadas também por Espanhóis (Arruda 1812, Lobo 1812).

No que respeita ao uso de cinzas nacionais, na Marinha Grande chegou a ser usada, em quantidade reduzida, a barrilha de Setúbal, considerada de qualidade não elevada, por conter, misturados, pedaços de carvão (Custódio 2002). Foi, de facto, demonstrado que uma elevada percentagem de carvões nas cinzas torna as mesmas menos fusíveis, quando comparadas com outras, que sejam mais puras e porosas (Tite *et al.* 2006).

Análises efectuadas aos vidros arqueológicos provenientes da Real Fábrica de Vidros de Coima revelaram a existência de distintas composições de vidro, geralmente associadas a determinadas tipologias de peças. Os vidros sódicos foram utilizados na vidraria comum, os vidros potássicos e plúmbicos estão presentes na cristalaria e nos serviços de mesa, os vidros sódicos com elevados teores de óxido de cálcio foram utilizados para a garrafaria (na generalidade de cor verde), e, por último, uma composição de vidro rica em óxido de cálcio e pobre em alcalis foi associada a vidros de janela e peças de tipologia variada (Lopes *et al.* 2009).

5.3. Matérias-primas para produção de vidro em Portugal no séc. XVII: a contri-buição da arqueometria

As investigações arqueométricas constituem, até hoje, a única fonte de informação sobre as matérias-primas usadas no fabrico de vidros datados do séc. XVII escavados em Portugal. Vários espécimes, procedentes do Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, em Coimbra, foram submetidos a análise química, com vista à caracterização das composições e subsequente identificação de proveniências (Medici *et al.* 2009, Lima *et al.* 2012).

O estudo morfológico e estilístico do vidro em uso em Sta. Clara-a-Velha tem permitido evidenciar a presença de peças que tiveram origem, presumivelmente, em centros vidreiros diversificados (Ferreira 2004). Foi, assim, possível identificar, com base nas características formais, algumas peças presumivelmente importadas de reconhecidos centros vidreiros seis-centistas, a saber, Veneza, ou ainda objectos ditos *façon de Venise*, provenientes de manufacturas estabelecidas em França, Inglaterra, Países Baixos, Espanha ou Eslovénia, onde vidreiros, expatriados ilegalmente da *Serenissima*, produziam à maneira veneziana. Os objectos que saíam destes fornos eram fabricados a partir de matérias-primas relativamente homogéneas e com base em tecnologias muito semelhantes, pelo que a discriminação da sua origem baseada em critérios exclusivamente estilísticos é insuficiente. Um número notável de trabalhos científicos tem-se dedicado a estabelecer diferenças e afinidades entre as “receitas” utilizadas nos vários centros vidreiros; houve casos em que diferenças significativas foram detetadas somente mediante a análise dos elementos traço (Cagno *et al.* 2008 e 2010, De Raedt *et al.* 2001, Mortimer 1995, Šmit *et al.* 2005, Ulitzka 1994, Verità 1985, Verità e Zecchin 2009).

A par das peças mencionadas acima, foram igualmente encontradas no Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha algumas peças peculiares, devido às características morfológicas e ao tipo de vidro utilizado, e sem paralelos entre os produtos das manufacturas europeias conhecidas. Assim, foram escolhidos para análise espécimes que pertenciam aos vários grupos de objectos, com vista à identificação dos possíveis locais de produção através da caracterização das matérias-primas utilizadas. As composições obtidas foram depois comparadas com as de vidros produzidos em Veneza e em centros vidreiros *façon de Venise* bem caracterizados.

Todos os vidros analisados são silicatados sodo-cálcicos, fabricados com cinzas derivadas de plantas costeiras (o fundente habitualmente em uso nas produções venezianas e *façon de Venise*), como sugerido quer pelo teor relativamente elevado de MgO, K₂O e P₂O₅, quer pela presença de cloro.

Com base nos teores de óxido de alumínio e de sílica, foram identificados vários grupos composicionais, resultantes do uso de fontes de sílica diversificadas. A comparação com as composições de vidros venezianos e *façon de Venise* revelou que dois vidros tinham uma composição compatível com a dos vidros venezianos. Do ponto de vista formal, trata-se de fragmentos de taças em vidro opaco, branco ou ligeiramente azulado, com decoração sarapintada, pertencentes, efectivamente, a um tipo de produção seiscentista considerada tipicamente veneziana (Lima *et al.* 2012) (Figura 2D).

Nos restantes vidros, o elevado teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) identificado, superior ao detectado nos vidros venezianos e *façon de Venise* estudados até à data, tornou impossível a identificação do centro de produção. Entre eles, destaca-se um grupo de garrafas em forma de cabaça, sem paralelos exactos fora de Portugal (Medici *et al.* 2009) (Figura 2E).

O estudo de um grupo de vidros do mesmo acervo, ao qual alude a denominação italiana de *millefiori* (mil flores), cujas superfícies costumavam ser decoradas mediante secções de varetas multicolores, aplicadas a quente, que conferem um efeito sarapintado policromo, veio trazer novos indícios sobre o trânsito e a produção de vidro em Portugal no séc. XVII. Constituindo talvez uma das variedades menos comuns entre os vidros venezianos e *façon de Venise*, os *millefiori* são, porém, um tipo notório, sobretudo à vista das muitas peças íntegras conservadas nos museus de todo o mundo. A maioria é considerada de origem veneziana e a sua datação é, geralmente, balizada entre os finais do séc. XV e o começo do séc. XVII. Além de Veneza, o uso de decorar os vidros com secções de canas multicolores encontra-se em peças atribuídas a outros centros vidreiros, pois há espécimes que são considerados de produção catalã e castelhana (Medici 2012).

Dos fragmentos de *millefiori* analisados foram caracterizados quer o vidro base quer os vidros usados na decoração. A maioria dos vidros analisados apresenta uma composição distinta da dos vidros venezianos e *façon de Venise*. A diferença reside sobretudo no teor de alumina, que na maioria dos vidros é elevado (3-6%) ou muito elevado (> 6%). Entre os vidros usados na decoração, foram detectadas, em dois casos, composições compatíveis quer com vidros venezianos quer com vidros *façon de Venise* de origem espanhola. Assim, ao que tudo indica, dois dos objectos analisados foram fabricados num centro vidreiro, de localização indeterminada, onde, para soprar as peças, foi usado um vidro com elevado teor de alumina; porém, na decoração, foram empregues vidros fabricados possivelmente em Veneza ou em Espanha (Figura 2F). Dois fragmentos do conjunto foram identificados como sendo de produção veneziana (Lima *et al.* 2012).

É óbvio que os dados até agora recolhidos não permitem avançar hipóteses sobre a origem destas peças. O que parece manifesto é que deviam existir fornos, muito provavelmente não situados em Veneza, nem nos centros vidreiros cuja produção tem sido até agora identificada, nos quais, para a decoração de peças, criadas localmente com um vidro com um elevado teor de óxido de alumínio, eram aproveitadas canas e varetas, de vidros opacos e multicolores, produzidas em oficinas diferentes, tecnicamente mais avançadas. Admite-se, assim, a hipótese de estes vidros terem sido produzidos localmente, em Coimbra, ou em outros centros vidreiros portugueses a laborar na época. O teor de alumina presente nos vidros permitiu discriminar diferentes matérias-primas siliciosas, possivelmente areias graníticas ricas em feldspatos. Encontra-se, actualmente, a decorrer um estudo que compreende a selecção e análise de matérias-primas siliciosas portuguesas, ricas em alumina, e de vidros do Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha, em elementos maioritários, minoritários e traço. Espera-se com esta investigação, sobretudo através da comparação das assinaturas em elementos traço e das razões isotópicas de alguns elementos, conseguir determinar a proveniência de alguns dos vidros do acervo do Mosteiro de Sta. Clara-a-Velha.

Referências

- Aerts A., Velde B., Janssens K., Dijkman W. 2003. Change in silica sources in Roman and post-Roman glass. *Spectrochimica Acta Part B* 58: 659-667.
- Arruda M. 1812. Sobre as plantas de que se póde fazer a Barrilha entre nós. In: *Memórias Económicas da Academia das Sciencias de Lisboa*. Typografia da Academia, Lisboa: 83-93.
- Artioli G., Angelini I., Polla A. 2008. Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials. *Phase Transitions* 81 (2-3): 233-252.
- Ashtor E., Ceviddalli G. 1983. Levantine alkali ashes and European industries. *Journal of European History* 12: 475-522.
- Barkoudah Y., Henderson J. 2006. Plant Ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects. *Journal of Glass Studies* 48: 297-321.
- Barrera J., Velde B. 1989. A study of French medieval glass composition. *Archéologie Médiévale* XIX: 81-127.
- Biron I., Verità M. 2012. Analytical investigation on Renaissance Venetian enamelled glasses from the Louvre collections. *Journal of Archaeological Science* 39 (8): 2706-2713.
- Brems D., Degryse P. 2013. Trace element analysis in provenancing roman glass-making. *Archaeometry* doi:10.1111/arc.12063.
- Brems D., Degryse P., Hasendoncks F., Gimeno D., Silvestri A., Vassilieva E., Luypaers S., Honings J. 2012. Western Mediterranean sand deposits as a raw material for Roman glass production. *Journal of Archaeological Science*: doi: 10.1016/j.jas.2012.03.009.
- Brems D., Ganio M., Latruwe L., Balcaen L., Carremans M., Gimeno D., Silvestri A., Vanhaecke F., Muechez P., Degryse P. 2013. Isotopes on the beach, part 1: strontium isotope ratios as a provenance indicator for lime raw materials used in roman glass-making. *Archaeometry* 55 (2): 214-234.
- Brill R.H. 1992. Chemical Analyses of Some Glasses from Frattesina. *Journal of Glass Studies* 34: 11-22.
- Cairns W. 2008. The use ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) in the field of chemistry and cultural heritage. In: *Proceedings of Chemistry and Conservation Science, 2nd Residential Summer School, Palermo (Italy), 20th-27th July 2008*. Università di Palermo, Italia, 61-76.
- Cagno S., Janssens K., Mendera M. 2008. Compositional analysis of Tuscan glass samples: in search of raw material fingerprints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391: 1389-1395.
- Cagno S., Mendera M., Jeffries T. E., Janssens K. 2010. Raw material for medieval to post-medieval Tuscanglass-making: new insight from LA-ICP-MS analyses. *Journal of Archaeological Science* 37: 3030-3036.

- Calligaro T. 2008. PIXE in the study of archaeological and historical glass. *X-Ray Spectrometry* 37 (2): 169-177.
- Čilová Z., Woitsch J. 2012. Potash - a key raw material of glass batch for Bohemian glasses from 14 -17th centuries? *Journal of Archaeological Science* 39: 371-380.
- Conventi A., Neri E., Verità M. 2012. SEM-EDS analysis of ancient gold leaf glass mosaic tesserae. A contribution to the dating of the materials. *Emas 2011: 12th European Workshop on Modern Developments in Microbeam Analysis* 32.
- Costa M. Pereira da, 1955. Subsídios para a História da Indústria Vidreira no Conselho da Oliveira de Azeméis (Casa e Fábrica do Côvo, e continuadores desta no Concelho de Oliveira de Azeméis). *Arquivo do Distrito de Aveiro* 20-21
- Cruz M. 2009. O Vidro Romano no Noroeste Peninsular. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.
- Custódio J. 2002. A Real Fábrica de Vidros de Coima [1719-1747] e o vidro em Portugal nos séculos XVII e XVIII. Instituto Português do Património Arquitectónico, Lisboa.
- De Raedt I., Janssens K., Veeckman J., Vincze L., Vekemans B., Jeffries T.E. 2001. Trace analysis for distinguishing between Venetian and *façon-de-Venise* glass vessels of the 16th and 17th century. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (9): 1012-1017.
- Degryse P., Shortland A., Muynck D.D., Heghe L.V., Scott R., Neyt B., Vanhaecke F. 2010. Considerations on the provenance determination of plant ash glasses using strontium isotopes. *Journal of Archaeological Science* 37: 3129-3125.
- Domenech-Carbo M.T., Domenech-Carbo A., Osete-Cortina L., Sauri-Peris M.C. 2006. A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment. *Microchimica Acta* 154 (1-2): 123-142.
- Dungworth D., Cromwell T. 2006. Glass and pottery manufacture at Silkstone, Yorkshire. *Post-Medieval Archaeology* 40 (1): 160-190.
- Dungworth D., Brain C. 2009. Late 17th century crystal glass: an analytical investigation. *Journal of Glass Studies* 51: 111-137.
- Ferreira M. A. 2004. Espólio vítreo proveniente da estação arqueológica do Mosteiro de Sta. Clara - a - Velha de Coimbra: resultados preliminares. *Revista Portuguesa de Arqueologia*: 541 - 583.
- Foster H.E., Jackson C.M. 2009. The composition of 'naturally coloured' late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply. *Journal of Archaeological Science* 36: 189-204.
- Freestone I.C. 2005. The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis. In: Vandiver P.B., Mass J.L., Murray A. (Eds.), *Materials issues in art and archaeology VII, Symposium Proceedings 852* Materials Research Society, Warrendale, PA.: 008.1.1-13
- Freestone I.C., Gorin-Rosen Y., Hughes M.J. 2000. Primary glass from Israel and the production of glass in Late Antiquity and the Early Islamic period. In: Nenna M.-D. (Ed.), *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Maison de l'Orient, Lyon: 65-83.
- Genga A., Siciliano M., Fama L., Filippo E., Siciliano T., Mangone A., Traini A., Laganara C. 2008. Characterization of surface layers formed under natural environmental conditions on medieval glass from Siponto (Southern Italy). *Materials Chemistry and Physics* 111 (2-3): 480-485.
- Glascok M. 2013. Application of Neutron Activation Analysis to Archaeological Studies of Natural and Man-Made Glasses. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 185-199.
- Gratze B., Soulier I., Blet M., Vallauri L. 1996. De l'origine du cobalt: du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie* 20: 77-94.
- Gratze B. 2013. Glass Characterization Using laser Ablation Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry Methods. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 201-234.

- Henderson J. 2000. The science and the archaeology of materials. An investigation on inorganic materials. Routledge, London and New York.
- Henderson J., Evans J., Barkoudah Y. 2009. The roots of provenance: glass, plants and isotopes in the Islamic Middle East. *Antiquity* 83: 414-429.
- Janssens K. 2013. X-ray Based Methods of Analysis. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 80-128.
- Kurkjian C.R., Prindle W.R. 1998. Perspectives on the History of Glass Composition. *Journal of American Ceramic Society* 81 (4): 795-813.
- Liefkes R. (Ed.) 1997. *Glass*. The Board of the Trustees of the Victoria and Albert Museum, London.
- Lima A., Medici T., Pires de Matos A., Verità M. 2012. Chemical analysis of 17th century Millefiori glasses excavated in the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: comparison with Venetian and façon-de-Venise production. *Journal of Archaeological Science* 2012 (5): 1238-1248.
- Lobo C.B.D.L. 1812. Sobre o estabelecimento da cultura do *Chenopodio maritimo*, donde se tira a Barilha ou Soda. In: *Memórias Económicas da Academia das Sciencias de Lisboa*. Typografia da Academia, Lisboa: 94-110.
- Lopes F., Lima A., Vilarigues M., Andrade A., Coroado J., Carvalho C., Pires de Matos A. 2009. Real Fábrica de Vidros de Coia – Chemical Analysis of Archaeological Glass Fragments. *Annales du XVII Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp 2006)*. Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp: 590-593.
- Medici T. 2012. Revisiting the 'Moura glass treasure': new data about 17th century glass in Portugal. In: Ignatiadou D., Antonaras A. (Eds.), *Annales du 18e congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Thessaloniki 2009)*. AIHV Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Thessaloniki: 442- 447.
- Medici T., Lopes F.M., Lima A., Larsson M.A., Pires de Matos A. 2009. Glass bottles and jugs from the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Coimbra, Portugal. *Annales du XVII Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp 2006)*. Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp: 391-400.
- Melcher M., Schreiner M. 2005. Evaluation procedure for leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses with medieval composition by scanning electron microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (14-15): 1210-1225.
- Mirti P., Davit P., Gulmini M. 2002. Colourants and opacifiers in seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372 (1): 221-229.
- Mirti P., Pace M., Malandrino M., Negro Ponzi M. 2009. Sasanian glass from Veh Ardasir: new evidences by ICP-MS analysis. *Journal of Archaeological Science* 36: 1061-1069.
- Moretti C. 2001. *Glossario del vetro veneziano. Dal Trecento al Novecento*. Marsilio, Venezia.
- Moretti C., Gratze B. 2000. I vetri rossi al rame. Confronto di analisi e ricette. In: *Annales de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre 14 (Venice e Milan 1998)*, Lochem: 227-232.
- Moretti C., Hreglich S. 2007. I vetri opachi. Sintesi delle tecniche usate dall'antichità all'Ottocento. In: Ferrari D., Visser Travagli A.M. (Eds.), *Il Vetro nell'Altro Adriatico, Atti delle IX Giornate Nazionali di Studio (Ferrara 2003)*. Comitato Nazionale Italiano AIHV, Università degli Studi di Ferrara, Soprintendenza per i Beni Archeologici dell'Emilia Romagna, Imola: 167-176.
- Mortimer C. 1995. Analysis of Post-Medieval Glass from Old Broad Street, London, with Reference to Other Contemporary Glasses from London and Italy. In: Hook D.R., Gaimster D.R.M. (Eds.), *Trade and Discovery: The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond*. British Museum Press, Dept. of Scientific Research, London: 135-144.
- Navarro J.M.F. 2003. *El Vidrio, Colección Textos Universitarios*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.
- Nenna M.D., Picon M., Vichy M.I. 2000. Ateliers primaires et secondaires en Egypte à l'époque gréco-romaine. In: Nenna M.D. (Ed.), *La Route du Verre. Maison de l'Orient Méditerranéen*, Lyon: 97-112

- Rasmussen S.C. 2012. How Glass changed the World. The history and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century. Springer Briefs in Molecular Science. History of Chemistry. Springer, Heidelberg New York Dordrecht London.
- Schalm O., Janssens K., Wouters H., Caluwé D. 2007. Composition of 12–18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochimica Acta Part B* 62: 663-668.
- Schiavon N., Candeias A., Ferreira T., Lopes M.d.C., Carneiro A., Calligaro T., Mirão J. 2012. A combined multi-analytical approach for the study of roman glass from south-west Iberia: synchrotron μ -XRF, external-PIXE/PIGE and BSEM-EDS. *Archaeometry* 54 (6): 974-996.
- Shelby J.E. 1997. Introduction to glass science and technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- Shortland A., Schachner L., Freestone I. C., Tite M. 2006. Natron as a flux in the early vitreous materials industry: sources, beginnings and reasons for decline. *Journal of Archaeological Science* 33: 521-530.
- Silvestri A., Marcante A. 2011. The glass of Nogara (Verona): a "window" on production technology of mid-Medieval times in Northern Italy. *Journal of Archaeological Science* 38: 2509-2522.
- Silvestri A., Tonietto S., Molin G., Guerriero P. 2012. The palaeo-Christian glass mosaic of St. Prodocimus (Padova, Italy): archaeometric characterisation of tesserae with antimony- or phosphorus-based opacifiers. *Journal of Archaeological Science* 39 (7): 2177-2190.
- Šmit Ž. 2013. Ion-Beam Analysis Methods. In: Janssens K. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Vol. 1, Wiley, West Sussex: 155-183.
- Šmit Ž., Janssens K., Bulskad E., Wagnard B., Kose M., Lazar I. 2005. Trace element fingerprinting of façon-de-Venise glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 239 (1-2, September 2005): 94-99.
- Sousa Viterbo 1902-1903. *Artes Industriais e Indústrias Portuguesas. O Vidro e o Papel. O Instituto: Revista Científica e Literaria: 747-753.*
- Stuart B. 2007. *Analytical techniques in materials conservation*. Wiley, West Sussex.
- Tite M., Pradell T., Shortland A. 2008. Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: a reassessment. *Archaeometry* 50 (1): 67-84.
- Tite M.S., Shortland A., Maniatis Y., Kavoussanaki D., Harris S.A. 2006. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. *Journal of Archaeological Science* 33: 1284-1292.
- Ulitzka S. 1994. Analysen von historischen Gläsern - Licht im Dunkel der Geschichte? In: Theuerkauff-Liederwald A.-E. (Ed.), *Venezianisches Glas der Kunstsammlungen der Veste Coburg. Die Sammlung Herzog Alfreds von Sachsen - Coburg und Gotha (1844 - 1900)*. Venedig, à la façon de Venise, Spanien, Mitteleuropa. Luca Verlag, Lingen: 40-53.
- Van der Linden V., Bultinck E., De Ruytter J., Schalm O., Janssens K., Devos W., Tiri W. 2005. Compositional analysis of 17–18th century archaeological glass fragments, excavated in Mechelen, Belgium: Comparison with data from neighboring cities in the Low Countries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 239: 100 -106.
- Vaz Fernandes M.H.F. 1999. *Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro*. Universidade Aberta, Lisboa.
- Verità M. 1985. L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* 1: 17-29.
- Verità M., Renier A., Zecchin S. 2002. Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon. *Journal of Cultural Heritage* 3: 261-271.
- Verità M., Zecchin S. 2008. Scientific investigation of a Venetian polychrome goblet of the 16th century. *Journal of Glass Studies* 50: 105-115.

O papel dos materiais geológicos no estudo de proveniência de vidros

- Verità M., Zecchin S. 2009. Thousand years of Venetian glass: the evolution of chemical composition from the origins to the 18th century. In: Annales du XVII Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp 2006). Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp: 602-613.
- Wedepohl K.H., Simon K. 2010. The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde* 70: 89-97.
- Wedepohl K.H., Simon K., Kronz A. 2011. Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the Middle Ages. *Antiquity* 53: 81-102.
- Willmott H. 2002. Early post-medieval vessel glass in England c. 1500-1700, CBA Research Report. Council for British Archaeology, London.

Dados geológicos em ciências forenses

Alexandra Guedes¹ e Bruno Valentim²

Resumo: A Geologia Forense está relacionada com a aplicação directa dos princípios, práticas e procedimentos geológicos na resolução de problemas e questões de tribunal. A aplicação mais reconhecida da geologia forense é a utilização de materiais geológicos como provas, com importante valor na associação de um suspeito a uma cena de um crime.

Assim, rochas, minerais, solos e materiais relacionados são muito utilizados na investigação forense uma vez que possuem elevado valor probatório. Este valor está associado à existência de um número quase ilimitado destes materiais e como eles se encontram distribuídos na Terra. E, é esta diversidade de materiais geológicos que, quando combinada com a capacidade de observar e caracterizar os diferentes tipos, fornece o poder legal da sua discriminação. Adicionalmente, o valor probatório aumenta quando nele são encontrados partículas, minerais, rochas, ou fósseis raros ou pouco comuns. Por estes motivos, a probabilidade de uma determinada amostra ter propriedades semelhantes a outras provenientes de outros locais é muito pequena.

Deste modo, vários métodos geológicos têm vindo a ser utilizados fornecendo dados úteis na discriminação entre geomateriais. Contudo, esses métodos devem ser cuidadosamente seleccionados, devendo ser utilizados métodos normalizadas de análise, de elevada reprodutibilidade, de preferência não destrutivos e sempre que possível independentes. Finalmente, devem ser válidos (i.e. aceites em tribunal) e realizados por especialistas.

Palavras-chave: Materiais geológicos, Valor probatório, Métodos analíticos.

Abstract: Forensic Geology is related to the application of the principles, practices and geological procedures in solving problems and issues of court of law. The use of geological materials as evidence is well-recognized amongst police forces and forensic scientists, with significant evidential value in linking a suspect to a crime scene.

Therefore, rocks, minerals, soils and related materials are widely used in forensics since they are of highly evidential value. This value is associated with the existence of an almost unlimited number of these materials and how they are distributed on Earth. It is this diversity of geological materials, when combined with the ability to observe and characterize the different types that provides the legal power of their discrimination. Additionally, the evidential value increases when rare or unusual minerals, rocks, fossils, or particles, are found. For these reasons, the probability that a given sample will have properties similar to any other samples from other locations is very small.

Thus, various geological methods have been used providing useful data to the discrimination of geological materials. However, the methods must be carefully selected, and standardised analytical methods, of high reproducibility, preferably non-destructive and independent, should be used. Finally, they must be valid and carried out by an expert.

Keywords: Geological materials, Evidential value, Analytical methods.

¹Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Centro de Geologia da Universidade do Porto.

²Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Centro de Geologia da Universidade do Porto.

1. Introdução

A Geologia Forense está relacionada com a aplicação dos princípios, práticas e procedimentos geológicos na resolução de problemas e questões de Tribunal. Este ramo da Geologia baseia-se no “Princípio da transferência”, estabelecido pelo criminalista Francês Edmond Locard (1877-1966), “sempre que dois objetos se tocam, existe uma transferência de materiais entre eles”.

O que quer que as pessoas toquem e tudo o que as toca deixa um “rastros”. Se identificarmos esse rastro, podemos concluir onde uma pessoa foi e, até mesmo, colocar essa pessoa num determinado local. Assim, os geólogos forenses não se interessam apenas por rochas, minerais, fósseis e sedimentos mas também por solos, vidro, escórias e outros materiais sintéticos ou objetos que se foram incorporando no solo. Estes recolhem amostras dos materiais geológicos (ou outros) que foram transferidos entre os objetos e analisam-nas para os identificarem.

Para além da identificação de materiais, o geólogo forense interessa-se, em particular, pela determinação da origem dos materiais, uma tarefa que exige um amplo conhecimento da geologia e excelente conhecimento de mapas de solos e mapas geológicos, assim como de processos de transformação e conversão de materiais. Por exemplo:

(i) se o solo retirado de um corpo não coincide com o solo do local onde o corpo for encontrado, o geólogo sugere locais que possam corresponder ao solo encontrado no corpo; ou,

(ii) o geólogo também pode comparar amostras, amostras associadas ao suspeito e as outras recolhidas no local do crime, para ver se têm uma origem comum, i.e. “*O solo no sapato do suspeito tem características semelhantes ao tipo de solo colhido no local do crime?*”

Finalmente, apresentam os resultados como prova em qualquer processo legal civil ou penal.

Um novo desenvolvimento da Geologia Forense consiste na sua utilização em trabalhos de busca. Uma pessoa, por exemplo, pode afirmar que nunca foi a um dado local, mas se depois for encontrada com material geológico desse local fica associada a uma localização geográfica específica.

Com algumas exceções, onde as provas geológicas são especialmente fortes, estas, como todos os tipos de provas, raramente fornecem uma solução verdadeiramente única para que a mente do geólogo não possa imaginar outra possibilidade, sobretudo quando pode comparar amostras.

Mas o que significa a palavra “*comparar*” para o geólogo forense? Esta palavra é muito frequente no âmbito das ciências forenses: “*amostras de solo do sapato do suspeito são comparáveis com amostras de solos do local do crime*”, “*a rocha encontrada no local do crime é comparável com as rochas de uma pedreira*”. Se examinarmos o significado desta palavra, desde logo devemos-nos lembrar que não há dois objetos que, teoricamente, possam ser iguais. Também é verdade que, em sentido absoluto, não pode ser dito que uma amostra de solo ou qualquer outro material geológico tenha origem num único lugar, pois mesmo quando duas amostras são idênticas há sempre a possibilidade de material semelhante existir noutra local.

Porém, a maioria dos exames do solo para fins forenses envolve comparação para estabelecer a probabilidade de uma amostra ser proveniente de um único lugar. Na prática, para determinar se as amostras de solo são comparáveis, o geólogo forense procura as partículas

raras ou pouco comuns nas amostras, de modo que o valor da prova depende de quantos tipos diferentes desse material existem. Aumenta, assim, o poder discriminatório desse material e, conseqüentemente, o valor probatório.

2. Breve história da Geologia Forense

A História da Geologia Forense contém registros do uso da observação de rochas e minerais na resolução de problemas forenses. No entanto, a aplicação formal da geologia e ciência dos solos na investigação criminal teve de esperar por desenvolvimentos tecnológicos nos laboratórios de investigação criminal, bem como pela aceitação e formação dos investigadores sobre a utilidade desses materiais. Desde o final do século XIX, a geologia forense tem sido amplamente aplicada e evoluiu para um nível elevado de sofisticação e qualidade, tornando-a uma ferramenta aceita e frequentemente utilizada no atual sistema de justiça. E, hoje em dia, o uso dos materiais geológicos, tanto em matérias penais como civis, auxilia nas investigações servindo como prova em processos judiciais.

Como já se referiu, a aplicação mais reconhecida na geologia forense é a utilização de materiais geológicos como provas, com importante valor na associação/eliminação de um suspeito a um local de um crime, sendo considerados como os materiais mais importantes, na generalidade da literatura forense, fragmentos de rocha, minerais, poeiras, sedimentos e solos.

Porém, apesar do contributo, nas investigações criminais, do estudo destes materiais ser já reconhecido há muito como provas forenses, o seu verdadeiro potencial só agora começa a ser, efetivamente, reconhecido. De facto, só em 1975 é que foi publicado por Murray e Tedrow o primeiro livro sobre Geologia Forense, posteriormente reeditado em 1992. Neste livro, debatia-se, para além da documentação e os princípios, o sucesso da investigação geoforense nos diferentes casos estudados.

No seguimento deste livro foram estabelecidos alguns princípios para a amostragem, estudo, avaliação das provas e do modo de apresentação das conclusões em tribunal e, a partir dos anos 90, o verdadeiro potencial das provas geológicas começou a ser reconhecido pelas forças policiais e cientistas forenses a nível mundial.

Entretanto, mais recentemente têm sido editados vários livros nas principais editoras científicas internacionais: Murray (2004, 2011) fornece um resumo histórico bem como uma visão geral do tema; Croft e Pye (2004) e Pye (2007) ilustram alguns dos princípios, técnicas e aplicações correntes na investigação em Geologia Forense; a evolução histórica no contexto moderno acerca do modo como os métodos geológicos e técnicas têm sido utilizadas como ferramentas para auxílio à investigação forense estão compilados em Ruffell e Mckinley (2008), Ritz *et al.* (2009) e Bergslien (2012).

3. Exemplos de algumas propriedades relevantes nos materiais geoforenses

O geólogo forense utiliza vários métodos e procedimentos analíticos para estudar rochas, minerais, solos e materiais relacionados. Esses métodos devem ser cuidadosamente selecionados, devendo ser utilizados métodos normalizados de análise, de elevada reprodutibilidade, de preferência não destrutivos e sempre que possível independentes e válidos (aceites em tribunal). De entre as diversas propriedades dos materiais as mais

comumente estudadas são aquelas cuja análise obedece aos critérios atrás mencionados e que incluem, entre outras, a cor, a distribuição granulométrica, e a mineralogia. A partir da utilização destes métodos analíticos são obtidos dados que por sua vez permitem avaliar se as amostras são comparáveis. Porém, os dados obtidos devem ser analisados em detalhe para se poder concluir sobre o grau de confiança da análise.

3.1. A Cor

De entre os vários métodos analíticos disponíveis, a análise da cor é um dos principais métodos utilizados na investigação forense de materiais geológicos. Na maioria destes materiais, nomeadamente nos solos, são os minerais nativos os que contribuem diretamente para a cor. Isto é particularmente verdadeiro nos depósitos de corrente, partículas de silte transportadas pelo vento, e outras situações sedimentares que se formam por um período relativamente curto de tempo.

Todavia, após um longo de um período de erosão, que resulta na lixiviação, ou após a circulação e acumulação de substâncias no solo, as partículas de solo ficam revestidas e impregnadas com substâncias minerais e orgânicas, dando ao solo uma aparência diferente da que tinha anteriormente. Por exemplo, os grãos minerais de maior dimensão ficam revestidos com ferro, alumínio, matéria orgânica e argilas; podendo a cor destes revestimentos fornecer as pistas sobre a história de uma amostra (Murray 2011).

No caso dos solos, contudo, a cor resulta da mistura dos seus constituintes e do teor de humidade. Assim, a partir apenas da observação direta da cor de um solo podem-se obter indicadores ou mesmo evidências conclusivas, sem que sejam necessários estudos mais complexos, por exemplo:

- (i) a cor vermelha num solo (avermelhado) é um indicador da presença de óxidos de ferro e depende da quantidade de ferro presente e do estado de oxidação deste;
- (ii) a cor negra num solo (preto) pode resultar da presença de manganês ou de combinações de ferro e manganês, mas também pode indicar a presença de matéria orgânica;
- (iii) a cor verde num solo (esverdeado) pode resultar da presença de minerais de cobre, clorite, e glauconite;
- (iv) a cor azul num solo (azulado) pode resultar da presença de vivianite;
- (v) um solo mais escuro pode estar relacionado com a existência de humidade (Sugita e Marumo 1996, Croft e Pye 2004, Murray 2011).

No quotidiano, a cor é descrita de modo simples e usam-se adjetivos para a caracterizar como brilhante, esbatida, pálida, escura, clara, entre outras. Porém, para a determinação da cor como característica que define o material que se está a analisar, é necessário considerar uma variedade de fatores que podem afetar a sua perceção. Estes incluem as fontes de luz, a direção do ângulo de visão, efeitos de fundo e de contraste, tamanho do grão, compactação e a natureza cristalina do material considerado, assim como o teor de humidade e a temperatura (Johnston 1967, Thornton 1997).

A determinação da cor nos solos para fins tecnológicos ou científicos (engenharia eléctrica, agronomia, pedologia) pode ser feita com recurso à Tabela de Cores de Munsell (uma tabela que ilustra o sistema de cores criado pelo professor Albert H. Munsell na primeira década do século XX) ou a métodos instrumentais.

Porém, o método da utilização da Tabela de Cores de Munsell é um método qualitativo que

depende da percepção visual (i.e. da capacidade de diferenciar as cores) e da experiência do observador, sendo por isso um método subjectivo. Enquanto a determinação instrumental da cor fornece informações quantitativas que podem ser efectuadas com uma precisão que excede o olho humano.

Atualmente, a determinação instrumental da cor é efectuada com recurso à utilização de um espectrofotómetro, o que permite uma medição mais precisa e objectiva da cor. Este é também o equipamento mais indicado para a análise de cores complexas uma vez que permite determinar a refletância espectral em cada comprimento de onda. No que respeita à medição da cor nos solos para fins forenses, este equipamento tem inúmeras vantagens pois necessita apenas de uma pequena quantidade de amostra, é uma técnica não destrutiva, possui grande rapidez analítica, portabilidade, precisão e reprodutibilidade de análise (Croft e Pye 2004, Guedes *et al.* 2009), o que faz com que a cor medida seja um dado potencialmente poderoso para a discriminação de materiais geológicos para aplicação forense.

Por exemplo, na análise quantitativa da cor de amostras de sedimentos da costa portuguesa para aplicação forense, a utilização de um espectrofotómetro permitiu a obtenção de uma análise precisa da cor das amostras estudadas e também avaliar estatisticamente a capacidade de discriminação dos diferentes métodos de pré-tratamento das amostras analisadas. Adicionalmente, nas amostras de sedimentos, colhidas na costa norte (Entre Douro e Minho) e na costa sul de Portugal (Algarve), foram observadas variações de cor entre os diferentes tratamentos da amostra tendo os valores de $L^*a^*b^*$ [parâmetros do sistema de cores CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) color space (ou CIELAB)] medidos nas amostras tal e qual permitido uma maior discriminação dos locais amostrados do que nas medidas executadas nas diferentes fracções granulométricas testadas e nas amostras queimadas (Guedes *et al.* 2009) (Figura 1).

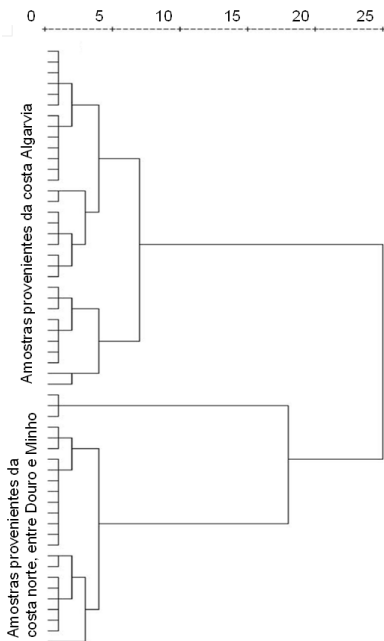


Figura 1. Análise de “clusters” com os valores $L^*a^*b^*$ medidos em amostras de sedimentos tal e qual (adaptado de Guedes *et al.* 2009).

Figure 1. Cluster analysis with $L^*a^*b^*$ values obtained on dried, unsieved bulk samples (adapted from Guedes *et al.* 2009).

3.2. A Distribuição granulométrica

Numa investigação forense, a determinação da distribuição granulométrica numa amostra pode aumentar o valor probatório da mesma, uma vez que muitas vezes as amostras que estão a ser comparadas são semelhantes. As amostras de controlo (amostras colhidas em localizações geográficas conhecidas num determinado tempo e data e que podem estar relacionadas com localizações de crimes ou álibis sugeridos pelo advogado de defesa) podem conter partículas de dimensão superior ou inferior que não se encontram presentes na amostra alvo (amostra obtida no suspeito ao tempo e na cena de um crime) e em que as mesmas partículas são removidas.

Para efectuar estudos mineralógicos e de cor, o geólogo forense divide frequentemente a amostra em diferentes fracções granulométricas (Murray 2011). Por último a distribuição granulométrica de uma amostra pode ser utilizada na comparação das amostras de um solo e fornecer pistas sobre a natureza e proveniência das amostras de solo (Chazottes *et al.* 2004, Saye e Pye 2004), nomeadamente na discriminação entre sedimentos provenientes de dunas e de praias (Figura 2). No entanto, há questões importantes a ter em mente, tais como os fatores que podem influenciar a distribuição granulométrica e que incluem: a possibilidade de mistura (pré e pós-evento), diferente capacidade de transferência e a persistência e degradação dos vários grãos (Morgan e Bull 2007, Dawson e Hillier 2010).

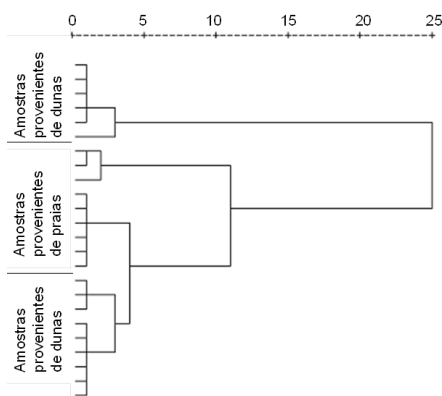


Figura 2. Análise de “clusters” com os parâmetros de distribuição granulométrica obtidos em amostras de sedimentos de duna e de praia (adaptado de Guedes *et al.* 2013).

Figure 2. Cluster analysis with particle size distribution indices obtained on dune and beach samples (adapted from Guedes *et al.* 2013).

Em estudos de agronomia, pedologia ou geologia sedimentar a quantidade de amostra não constitui, em regra, um problema, de modo que é vulgar e prático o recurso a peneiros para determinar a distribuição granulométrica de uma amostra. Porém, na generalidade das investigações forenses a quantidade de amostra disponível é geralmente muito pequena, pelo que é conveniente a utilização de um método não-destrutivo, de alta resolução na determinação da distribuição granulométrica, vulgarmente conhecido como a granulometria laser.

A granulometria laser permite analisar uma variedade de tipos de amostras, incluindo os solos, sedimentos não consolidados, poeiras, pós e outras partículas geológicas. Para além disto, esta técnica determina dimensões de grãos numa gama que vai desde 0,02 μm até 2000 μm , em

amostras de apenas 50 mg (Pye e Blott 2004). No entanto, na utilização deste método, uma vez que é necessário um meio de dispersão, todas as amostras devem ser previamente tratadas de igual modo (Murray 2011).

3.3. A Mineralogia

Grande parte do valor probatório dos materiais geológicos baseia-se na diversidade e nas diferenças entre os minerais e as partículas, sendo o exame microscópico dos minerais, a todos os níveis de instrumentação, a ferramenta mais poderosa na geologia forense. Entre outras vantagens, o exame mineralógico fornece uma oportunidade para observar as denominadas partículas raras/pouco comuns (“exotic”, “unusual”, dos autores de língua inglesa) que aumentam consideravelmente o valor probatório e fornecem um elevado poder discriminatório ao material alvo de investigação (Sugita e Marumo 2004).

3.4. Preparação das amostras

Para o estudo de minerais e rochas a amostra deve ser limpa e por vezes peneirada para remover as partículas de maiores dimensões e os fragmentos orgânicos. Se a amostra for lavada em água, as partículas orgânicas menos densas flutuam, podendo ser removidas e guardadas para estudos posteriores, já o tratamento com peróxido de hidrogénio elimina o material orgânico fino. Quanto à utilização de ultra-sons, como técnica de limpeza das amostras, esta não é aconselhada na limpeza da amostra uma vez que a pode modificar ou mesmo danificar.

Se o objectivo da análise é a identificação de minerais pesados, então, é importante a separação da amostra em diferentes fracções granulométricas para depois se proceder à sua concentração, assim é habitual fazer-se a separação densimétrica da fracção entre 0,5 e 0,1 mm tal como definido em Murray (2011), no entanto outras fracções também têm vindo a ser utilizadas (Isphording 2007, Palenik 2007).

Uma vez que a quantidade de amostra disponível numa investigação forense é, em regra, extremamente pequena, o material e os protocolos utilizados na separação granulométrica e densimétrica são distintos dos tradicionalmente utilizados na separação de amostras para estudos geológicos. Exemplo de protocolos desenvolvidos para a caracterização de amostras forenses encontram-se descritos em Palenik (2007). O mesmo autor refere o seguinte: “se o objectivo do exame forense é a determinação de uma possível origem geográfica para a amostra, é quase sempre necessário a identificação de todos os minerais pesados presentes”; e, aconselha a para a sua identificação os livros e atlas, nomeadamente os de Krumbein e Pettijohn (1938), Hutton (1950), Mange e Maurer (1992) e Milner (1962).

3.5. Técnicas analíticas

Para além das técnicas já mencionadas, são várias as técnicas analíticas utilizadas em Geologia forense. Contudo, as técnicas de “visualização” e caracterização através de métodos óticos e electrónicos são commumente utilizadas e técnicas avançadas como a microssonda e a espectroscopia Raman também já são utilizadas.

Um método de exame mineralógico ótico consiste na utilização da lupa binocular. Esta é uma técnica pouco dispendiosa e prática (mas que ainda assim requer elevado nível de perí-

cia) que permite identificar a textura e as incrustações na superfície das partículas e ainda propriedades como a forma, arredondamento, alteração, inclusões, cor e polimento dos grãos. O resultado pode ser, então, expresso de forma qualitativa por identificação das partículas presentes ou quantitativa, i.e. através do número de um determinado conjunto de partículas ou da percentagem dos diferentes tipos de partículas encontrados.

Todavia, na contagem dos diferentes tipos de grãos identificados é muito importante que a amostra seja representativa e que a identificação seja precisa e consistente, mas também que o método de contagem utilizado só permita que uma partícula só seja contada uma vez durante a análise. Por exemplo, isso poderá ser evitado alinhando as partículas e colando-as com fita-cola de dupla face para que não se movam ou, então, removendo-as à medida que são contadas.

Apesar da técnica da lupa binocular apresentar muitas vantagens é uma técnica limitada e difícil no que respeita à identificação dos minerais, pelo que o estudo ao microscópio das amostras montadas em lâmina delgada pode ser necessário para permitir a identificação da mineralogia das partículas. Porém, o exame preliminar ao microscópio pode revelar-se também ele muito difícil uma vez que se encontra frequentemente uma mistura de partículas de diferentes dimensões e propriedades ópticas, incluindo materiais opacos. Assim, a escolha da técnica microscópica a utilizar é muito importante.

Tradicionalmente a composição mineralógica de rochas e amostras “tal e qual” ou de fracções de sedimentos e solos é determinada utilizando a lupa binocular, o microscópio petrográfico de luz transmitida polarizada e/ou o microscópio de luz reflectida no caso do estudo mais detalhado de materiais opacos.

No entanto, para estudos mais detalhados deve recorrer-se à microscopia electrónica de varrimento (SEM). Neste caso, o modo de detecção de electrões secundários fornece imagens tridimensionais que permitem uma caracterização da topografia do objecto. A importância do SEM tem sido sobretudo descrita na análise forense de texturas de superfície de grãos dos grãos de quartzo na comparação de locais (Bull e Morgan 2006); o modo de detecção de electrões retrodifundidos permite fazer uma distinção dos materiais com base na sua composição química, nomeadamente na densidade atómica dos elementos que constituem o objeto de análise.

Dependendo, ainda, do tamanho do objeto alvo de investigação forense, também pode ser possível analisar por SEM partículas, minerais, pigmentos, solos sem que seja necessário removê-los do objeto em questão. Muitas das partículas minerais mais comuns nos solos podem exibir uma variedade de atributos distintos, por exemplo, tamanho, forma, textura de superfície e composição química, que permitem a sua comparação de uma amostra para outra. Adicionalmente, as partículas individuais de um solo encontram-se frequentemente associadas em agregados, e essas associações e outros dados texturais podem ser observadas.

Por sua vez, o SEM associado à micro-análise por raios-X (energy dispersive spectrometry, EDS) é frequentemente utilizado para determinar a composição química semiquantitativa das partículas, podendo, ainda, obter-se imagens de raios-X e assim localizar partículas pouco comuns e fazer um mapeamento da sua distribuição, a qual pode ser de diagnóstico ou importância discriminatória.

Desde o desenvolvimento dos sistemas de microscopia electrónica controlados por computador e de análise por microsonda, no início dos anos 70, tem sido possível efetuar análises de rochas e sedimentos envolvendo entre milhares e milhões de pontos analisados.

Um exemplo de um sistema automatizado moderno foi descrito por Pirrie (2009). O sistema – QemSCAN, consiste num sistema SEM contendo até quatro espectrómetros de dispersão de energias. Este sistema é capaz de caracterizar cerca de mil partículas por hora e adicionalmente obter dados de tamanho e forma das partículas que podem ser armazenados como imagens de electrões retrodifundidos e mapas de cor mostrando variações na composição interna de agregados de solos e sedimentos.

A limitação desta técnica reside na impossibilidade de diferenciação de diferentes espécies que tenham essencialmente a mesma composição elementar e.g. calcite e aragonite, hematite e magnetite, mas também no grau de especialização, custo e disponibilidade.

A identificação mineralógica com recurso à Espectroscopia Raman é atualmente uma técnica muito utilizada na investigação geoforense, como pode ser constatado em Chalmers *et al.* (2012). Esta análise fornece a identificação imediata do mineral/material analisado, uma vez que os dados obtidos, sob a forma de espectros, são únicos, ou seja são como uma impressão digital do material (Figura 3). O seu carácter não destrutivo e elevada resolução espacial, conjuntamente com a possibilidade de efectuar análises *in situ*, à temperatura e pressão ambiente, em amostras de tamanho e forma variáveis, sem ter de recorrer à sua preparação prévia, tornam esta técnica particularmente atraente na investigação forense. Não sendo de estranhar que esta análise também se tenha revelado muito útil na identificação de gemas em peças de joalharia bem como na identificação de pigmentos minerais em obras de interesse arqueológico e histórico.

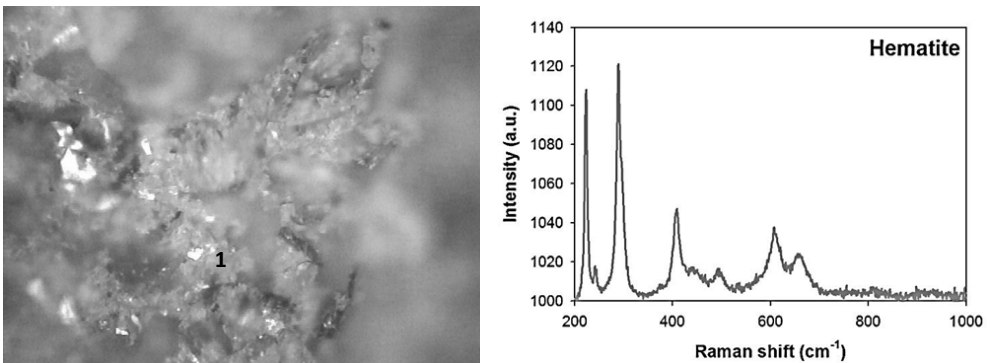


Figura 3. Espectro Raman de hematite (1) obtido numa amostra de solo (à esquerda encontra-se a imagem de microscopia ótica).

Figure 3. Raman spectra of (1) hematite obtained from a soil sample (optical microscopy image on the left).

Outras técnicas e métodos analíticos têm também vindo a ser utilizados e desenvolvidos fornecendo dados úteis na discriminação inerente aos geomateriais, quer sejam materiais geológicos naturais quer materiais antropogénicos formados a partir de materiais naturais. Compilações sobre os métodos analíticos utilizados na investigação forense podem ser encontradas em Pye (2007), Morgan e Bull (2007) ou Dawson e Hillier (2010).

4. Considerações finais

Apesar de muitos materiais geológicos serem frequentemente utilizados como provas pelas polícias científicas, está ainda por realizar muita investigação acerca da relevância das suas propriedades numa investigação forense, o desenvolvimento e a implementação de técnicas e métodos analíticos avançados no estudo de situações criminais e a existência de protocolos analíticos e bases de dados de geomateriais. Estas etapas da Geologia Forense revestem-se de importância fundamental para a clarificação e a tomada de decisões cientificamente fundamentadas destinadas a utilização judicial e constam das prioridades futuras da comunidade geoforense.

Referências

- Bergslien E.T. 2012. *An Introduction to Forensic Geoscience*. Wiley-Blackwell.
- Bull P.A., Morgan R.M. 2006. Sediment Fingerprints: A forensic technique using quartz sand grains. *Science and Justice* 46 (2): 107-124.
- Chalmers J.M., Edwards H.G.M., Hargreaves M.D. 2012. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Chazottes V., Brocard C., Peyrot B. 2004. Particle size analysis of soils under simulated scene of crime conditions: the interest of multivariate analyses. *Forensic Science International* 140 (2-3): 159-166.
- Croft D.J., Pye K. 2004. Colour theory and evaluation of an instrumental method of measurement using geological samples for forensic applications. In: Pye, K., Croft, D.J. (Eds.), *Forensic Geoscience: Principles, Techniques and Applications*. Geological Society Special Publications 232: 49-62.
- Dawson L.A., Hillier S. 2010. Measurement of soil characteristics for forensic applications. *Surface and Interface Analysis* 42 (5): 363-77.
- Guedes A., Ribeiro H., Valentim B., Noronha F. 2009. Quantitative colour analysis of beach and dune sediments for forensic applications: a Portuguese example. *Forensic Science International* 190: 42–51.
- Guedes A., Murray R., Ribeiro H., Rodrigues A., Valentim B., Sant’Ovaia H., Noronha F. 2013. Integration of different sediment characteristics to discriminate between sources of coastal sediments. In: Pirrie, D., Ruffell, A., Dawson, L.A. (Eds.), *Environmental and Criminal Forensics*. Geological Society, Special Publications, Londres: 384: 97-108.
- Hutton C.O. 1950. Studies of heavy detrital minerals. *Bulletin of the Geological society of America* 81: 635-716.
- Isphording W.C. 2007. Forensic use of heavy minerals in civil and criminal investigations. In: Mange, M.A., Wright, D.T. (Eds.), *Heavy minerals in use. Developments in sedimentology* 58: 963-982.
- Johnston R.M. 1967. Spectrophotometry for the analysis and description of color. *Journal of Paint Technology* 39: 346-354.
- Krumbein W.C., Pettijohn F.J. 1938. *Manual of Sedimentary Petrography*. D. Appleto-Century-Croft Company Inc., New York.
- Mange M.A., Maurer H.F.W. 1992. *Heavy Minerals in Colour*. Chapman & Hall, London.
- Milner H.B. 1962. *Sedimentary Petrography*. George Allen & Unwin Ltd., London.
- Morgan R.M., Bull P.A. 2007. The philosophy, nature and practice of forensic sediment analysis. *Progress in Physical Geography* 31 (1): 43-58.
- Murray R.C. 2004. *Evidence from the Earth*. Mountain Press, Missoula.
- Murray R.C. 2011. *Evidence from the Earth: Forensic Geology and Criminal Investigation, Second Edition*. Mountain Press, Missoula.

- Murray R., Tedrow J.C.F. 1992. *Forensic Geology: Earth Sciences and Criminal Investigation*. Rutgers University Press, New York.
- Palenik S. 2007. Heavy minerals in forensic science. In: Mange, M.A. e Wright, D.T. (Eds.), *Heavy minerals in use. Developments in sedimentology* 58: 937-961.
- Pirrie D. Power M.R., Rollinson G.K., Wiltshire P.E.J., Newberry J., Campbell H.E. 2009. Automated SEM-EDS (QEMSCAN) Mineral Analysis in Forensic Soil Investigations: testing instrumental reproducibility. In: Ritz, K., Dawson, L., Miller, D. (Eds.), *Criminal and Environmental Soil Forensics*. Springer, Londres: 411-431.
- Pye K. 2007. *Geological and soil evidence: forensic applications*. CRC, Boca Raton, London.
- Pye K., Blott S.J. 2004. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Science International* 144 (1): 19-27.
- Ritz K., Dawson L., Miller D. 2009. *Criminal and Environmental Soil Forensics*. Springer.
- Ruffell A., Mckinley J. 2008. *Geoforensics*. John Wiley & Sons, Ltd, Belfast.
- Saye S.E., Pye K. 2004. Development of a coastal dune sediment database for England and Wales: Forensic applications. In: Pye, K., Croft, D.J. (Eds.), *Forensic Geoscience: Principles, Techniques and Applications*, Geological Society Special Publications 232: 75-96.
- Sugita R., Marumo Y. 1996. Validity of color examination for forensic soil identification. *Forensic Science International* 83: 201-210.
- Sugita R, Marumo Y. 2004. "Unique" particles in soil evidence. In: Pye, K., Croft, D.J. (Eds.), *Forensic Geoscience: Principles, Techniques and Applications*. Geological Society Special Publications 232: 97-102.
- Thornton J.I. 1997. Visual colour comparisons in forensic science. *Forensic Science Review* 9: 37-57.

