



FOSFORITES DA MARGEM CONTINENTAL PORTUGUESA

ALGUNS ASPECTOS GEOQUÍMICOS

por

LUÍS C. GASPAR *

RESUMO

O estudo efectuado em amostras provenientes da margem continental portuguesa, a oeste do Alentejo, permitiu reconhecer a ocorrência de fosforites. Na sua composição mineralógica, verificou-se a existência de «Francolite» (uma fluorapatite carbonatada), caracterizada pelas razões $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,60$ e $\text{F/P}_2\text{O}_5 = 0,124$ e ainda pelos conteúdos de $\text{CO}_2 = 5,5\%$ e de $\text{F} = 4,3\%$. Estão ainda presentes a calcite ou dolomite, bem como quartzo e feldspatos, goethite, «ilite» e por vezes glauconite.

Foi feita uma tentativa de interpretação da sequência paragenética das fosforites da margem portuguesa, tendo em conta as suas expressões geoquímicas e petrogenéticas.

ABSTRACT

This study allowed to acknowledge the occurrence of phosphorites in the samples dredged from the Portuguese continental margin, towards the West of Alentejo. Their mineralogical content revealed the existence of «Francolite» (a carbonate-fluor-apatite) characterized by two ratios $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,60$ and $\text{F/P}_2\text{O}_5 = 0,124$, as well as by a CO_2 content of $5,5\%$ and a F content of $4,3\%$.

Calcite or dolomite, quartz and goethite, «ilite» and sometimes glauconite can be present there too.

An interpretation attempt concerning the paragenetic sequence of the phosphorites occurring off the Portuguese margin could be outlined taking into account their geochemical and petrogenetic expressions.

INTRODUÇÃO

Das campanhas realizadas na margem continental portuguesa, entre 1975 e 1978, para o estudo da cobertura sedimentar não consolidada, foram colhidas e seleccionadas algumas amostras consolidadas de forma irregular, o que indicava tratar-se de nódulos fosfatados. Com o estudo destas amostras, pretende-se caracterizar, sob o ponto de vista mineralógico-geoquímico, as rochas fosfatadas descobertas na margem portuguesa, de modo a conduzir a uma possível interpretação da sua sequência paragenética.

Estes nódulos fosfatados, normalmente designados por «fosforites», quando o seu valor em P_2O_5 é de certo modo elevado, têm, contudo, uma definição bem mais restrita para Bushinsky, que, em 1966, se referia a depósitos marinhos sedimentares contendo valores de P_2O_5 superiores a 18% (ROGERS, 1977).

As primeiras rochas fosfatadas, recolhidas em fundos submarinos, foram dragadas pelo navio H. H. S. CHALLENGER, em 1873, no Banco das Agulhas, África do Sul (MURRAY & RENARD, 1891).

A deposição de rochas fosfatadas ocorre, quer sob a forma de leitos, massas irregulares ou nódulos,

quer sob a forma de areias, «pellets» ou oolitos (BURNETT, 1977).

A formação, em larga escala, de depósitos fosfatados é episódica e não contínua; as fosforites seriam os testemunhos de condições oceano-climáticas ligadas a processos globais como a tectónica de placas e as variações da radiação solar (COOK & McELHINNY, 1979; ARTHUR & JENKINS, 1979). De uma maneira geral, as fosforites estão associadas a climas quentes e ciclos transgressivos-regressivos, à circulação oceânica e ao afloramento de águas subsuperficiais (upwelling), às variações do nível do mar e expansão das camadas de oxigénio mínimo e a regiões de baixas a médias latitudes, com elevada produtividade orgânica e baixa deposição detrítica (BURNETT & VEEH, 1977; BURNETT, 1980; BATURIN & POKRYSHKIN, 1980; BATURIN, 1982).

Para além da deposição e concentração do fósforo, a sua ocorrência e repartição são aspectos fundamentais característicos do ciclo do fósforo, sendo, no contexto geral do seu ciclo, o percurso marinho o mais importante (LERMAN &

* Serviços Geológicos de Portugal, R. Academia das Ciências 19-2.º, 1200 Lisboa.

MACKENZIE, 1975; BATURIN, 1982; COOK, 1982; FROELICH & *al.*, 1982).

O principal mineral fosfatado é, em geral, uma fluorapatite carbonatada, a francolite, que contém entre 5-6 % de CO₂ e valores de F superiores a 1 % (NOTHOLT, 1980). Minerais como calcite, dolomite, goethite, glauconite e ainda quartzo e feldspatos estão-lhe, normalmente, associados.

Na formação dos fosfatos sedimentares, mais concretamente a francolite, três processos fundamentais são vulgarmente aceites: *acumulação* de material de origem biogénica em áreas de alta produtividade orgânica; *diagenético*, isto é a substituição epigénica do material carbonatado, pré-existente, por francolite; *autigénico* que compreende a precipitação directa da francolite na sedimentação anóxica (McARTHUR & *al.*, 1980; SLANSKY, 1980).

Investigações recentes, quer por ensaios laboratoriais da síntese da apatite (LUCAS & PREVÔT, 1981) e ainda observações por microscópio electrónico (O'BRIEN & *al.*, 1981), levam a admitir o papel preponderante das bactérias na formação das fosforites, quer associadas a processos autigénicos, quer a processos diagenéticos. Este modelo «biogeoquímico» pode representar, na formação dos grandes jazigos sedimentares, uma parte do mecanismo da génese, senão mesmo a maior, assumindo-se assim, como fenómeno geral.

Na Fig. 1, apresenta-se uma distribuição das principais ocorrências de fosforites, em sedimentos marinhos, a nível mundial, segundo W. BURNETT (1979) e G. BATURIN & P. BEZRUKOV (1979).

A amostragem estudada é proveniente dos cruzeiros nacionais «LIVRA-75», «SINFAR-76» e,

ainda, dos cruzeiros franceses «HESPERIDES-76» e «HESPERIDES-78» realizados na margem continental portuguesa. Algumas amostras foram colhidas com um «colhedor de percursão», modelo «Cnexoville», que permite obter uma localização pontual. Outras foram colhidas com dragas rectangulares. A utilização de dragas permite, normalmente, a recolha de maior quantidade de amostra, mas atendendo ao tipo de colheita, arraste no fundo durante algum tempo, a sua localização bem como a profundidade não são tão correctas como no tipo de equipamento atrás referido. Em qualquer dos casos os nódulos encontravam-se na camada superior dos sedimentos da cobertura do fundo marinho.

Este trabalho inclui-se no Projecto I.1.5. — Reconhecimento Geológico e Inventariação dos Recursos Minerais da Margem Continental Portuguesa, actualmente em execução nos Serviços Geológicos de Portugal (S. G. P.), no âmbito da Divisão de Geologia Marinha.

Na Fig. 2, apresenta-se o mapa de localização das colheitas, bem como a lista dos exemplares seleccionados em cada uma delas. Contribuíram para esta selecção a referência de fosfatização em rochas desta área, por J. MAROS (1979), o seu reconhecimento macroscópico e recomendações de colegas franceses.

TÉCNICAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Para o estudo destas fosforites, foram, na generalidade, usadas as técnicas e os métodos analíticos mais frequentemente utilizados na análise deste tipo de amostragem. Em alguns casos, por



Fig. 1 — Distribuição das principais ocorrências de fosforite, em sedimentos marinhos, actualmente conhecidas. 1 — Fosforites em margens continentais; 2 — Fosforites em montanhas submarinas; 3 — Ocorrência de «upwelling»; 4 — Localização da área estudada.

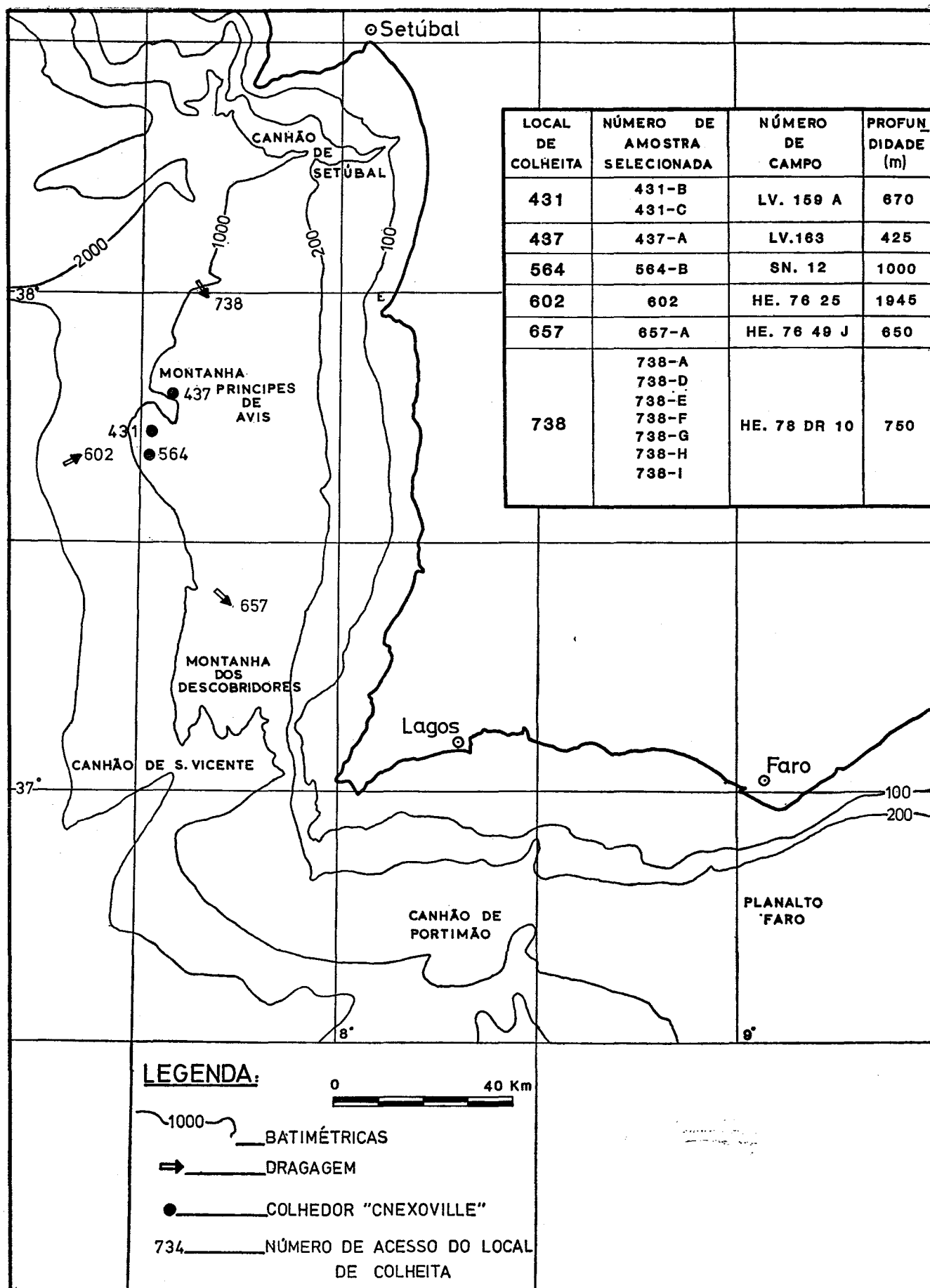


Fig. 2 — Mapa de localização das colheitas e lista das amostras

falta de condições técnicas e equipamento, foram adoptados outros métodos.

Nas análises por difracção de RX, foi utilizado um aparelho Philips, PW 1130/90, no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. A difracção de RX permitiu a identificação mineralógica no total da amostra, no resíduo insolúvel (RI) (após o ataque com HCl) e a determinação do conteúdo em CO₂ na estrutura do mineral fosfatado. Este conteúdo foi determinado segundo um método descrito por R. GULBRANDSEN (1970). Consiste este método na medição da diferença angular entre dois picos de difracção por RX, e que são (410) e (004), os quais ocorrem por volta dos 51.6° e 53.1° 2 θ respectivamente, utilizando a radiação K α do Cu. A sua diferença angular ($\Delta 2\theta$) está relacionada com o teor de CO₂ na estrutura do mineral fosfatado, pela equação $Y = 23,6341 - 14,7361X$, em que $Y = \text{CO}_2$, percentagem em peso, e $X = \Delta 2\theta (004) - (410)$.

A determinação do P₂O₅ e MnO foi realizada por colorimetria, nos laboratórios dos S. G. P., tendo sido aplicada a técnica recomendada por L. SHAPIRO (1975), para rochas deste tipo e utilizado um colorímetro Coleman-Júnior.

A determinação do CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e Na₂O foi feita por espectrometria de fluorescência de RX, nos laboratórios da Cimpor, em Alhandra, com um equipamento Philips, PW1270/30 (13 canais), tendo em linha de conta a interferência de alguns elementos, pelo que se utilizou um cálculo automático normalmente aplicado naquele laboratório. Por impossibilidade técnica na compensação de interferências detectadas na utilização deste método para o MgO e K₂O, estes foram determinados por absorção atómica, nos laboratórios dos S. G. P., num equipamento Perkin-Elmer 5000.

O flúor foi determinado nos laboratórios dos S. G. P., pelo método de eléctrodo selectivo, aproveitando a técnica ensaiada por M. TAVARES e J. BARROS (1976, 1978), tendo sido utilizado um eléctrodo específico para o ião fluoreto, da «Metrohn».

Para uma melhor identificação da calcite e sua distribuição espacial em lâmina delgada, procedeu-se à coloração daquele mineral, com «Alizarina Red S» (ARS), método descrito por G. FRIEDMAN (1971).

GEOMORFOLOGIA E AMBIENTE MARINHO

A amostragem foi recolhida na vertente continental do Alentejo ao redor das «Montanhas dos Príncipes de Avis e dos Descobridores», a profundidades que vão dos 425 aos 1945 metros (Fig. 2). Esta área da margem continental, situada entre o canhão submarino de Setúbal e o da São Vicente, compreende fundos submarinos de superfície com fraca inclinação, atingindo os 2000 metros, a 60 km da costa. Corresponde esta zona a uma forma de acumulação neogénica e recente, interrompida apenas pelas montanhas atrás citadas, de idade mais antiga (MOUGENOT & *al.*, 1979).

Das zonas onde foram colhidas as amostras fosfatadas aqui estudadas, não há praticamente estudos sistemáticos sobre a cobertura sedimentar recente. Apenas A. NUTTER (1969), no estudo que abrangeu parte da cobertura sedimentar, a

oeste do Baixo Alentejo, referiu a existência de sedimentos com teores em P₂O₅, que vão de 0,03 % a 0,7 %. Notou, ainda, uma certa relação do material fosfatado com o carbonatado, bem como a associação, por vezes, de glauconite. Também no recente trabalho sobre a cobertura dos sedimentos recentes, na margem continental portuguesa e nos trabalhos para elaboração da carta geológica da plataforma (1978), colheram-se algumas amostras de sedimentos, na área das Montanhas dos Príncipes de Avis. O estudo desses sedimentos revelou uma componente terrígena, que não ultrapassa valores de 2 %. Tratam-se já de sedimentos hemipelágicos, com predominância de fracção biogénica calcária (60-70 %), fundamentalmente constituída por foraminíferos. Para essas amostras foram determinados teores em P₂O₅ na ordem dos 0,10 %.

O oceano costeiro de Portugal constitui a sede de um bem definido regime de «upwelling» estival, com máximos em Julho, Agosto e Setembro, causado localmente por ventos favoráveis e relativamente regulares soprando do quadrante Norte, ocorrendo primeiramente a Sul dos cabos, onde se mantém, geralmente, mais intenso. Esta dinâmica faz transportar para a superfície, sobre a plataforma continental, águas subsuperficiais do largo, frias e ricas em nutrientes. O controlo topográfico do «upwelling» verifica-se pelo paralelismo (em média) das isotérmicas relativamente às batimétricas (FIUZA, 1980). Também as associações de foraminíferos encontradas nesta área por M. UBALDO & M. OTERO (1978) foram consideradas características da existência de «upwelling». O reconhecimento do «upwelling» costeiro foi também recentemente apresentado quer por J. MONTEIRO & *al.* (1983), quer ainda por A. FIUZA & *al.* (1982) e A. FIUZA (1983).

A movimentação das águas, na costa sul e oeste portuguesa, é influenciada também por águas provenientes do Mediterrâneo, com temperaturas e salinidade elevadas e que, sob a forma de veias, percorrem a costa portuguesa ao longo da vertente, a profundidades da ordem dos 600-900 metros (veia mais quente) e a cerca de 1100-1200 metros (veia mais salina). O campo de correntes calculado apresenta uma forte componente para Norte, atingindo valores de 29,6 cm/s na veia superior a 17,9 cm/s na inferior (AMBAR, 1982). O mesmo autor refere, ainda, a hipótese de que essa água mediterrânica, caracterizada por alto valor de S e T e baixo conteúdo em nutrientes, seja um factor importante da química e biologia das águas costeiras portuguesas. Em relação à química, é de salientar o baixo conteúdo em oxigénio, das mesmas águas, o que poderá ter importância, especialmente se houver efeito aditivo com o mínimo de oxigénio, associado à decomposição da matéria orgânica proveniente do «upwelling» costeiro.

RESULTADOS

No Quadro I, apresentam-se os resultados obtidos para a mineralogia do total da amostra e do RI. De acordo com a sua composição mineralógica salienta-se a existência de três conjuntos de amostras. Um, representado apenas pela amostra 738-I, é dominado pela presença de fluorapatite

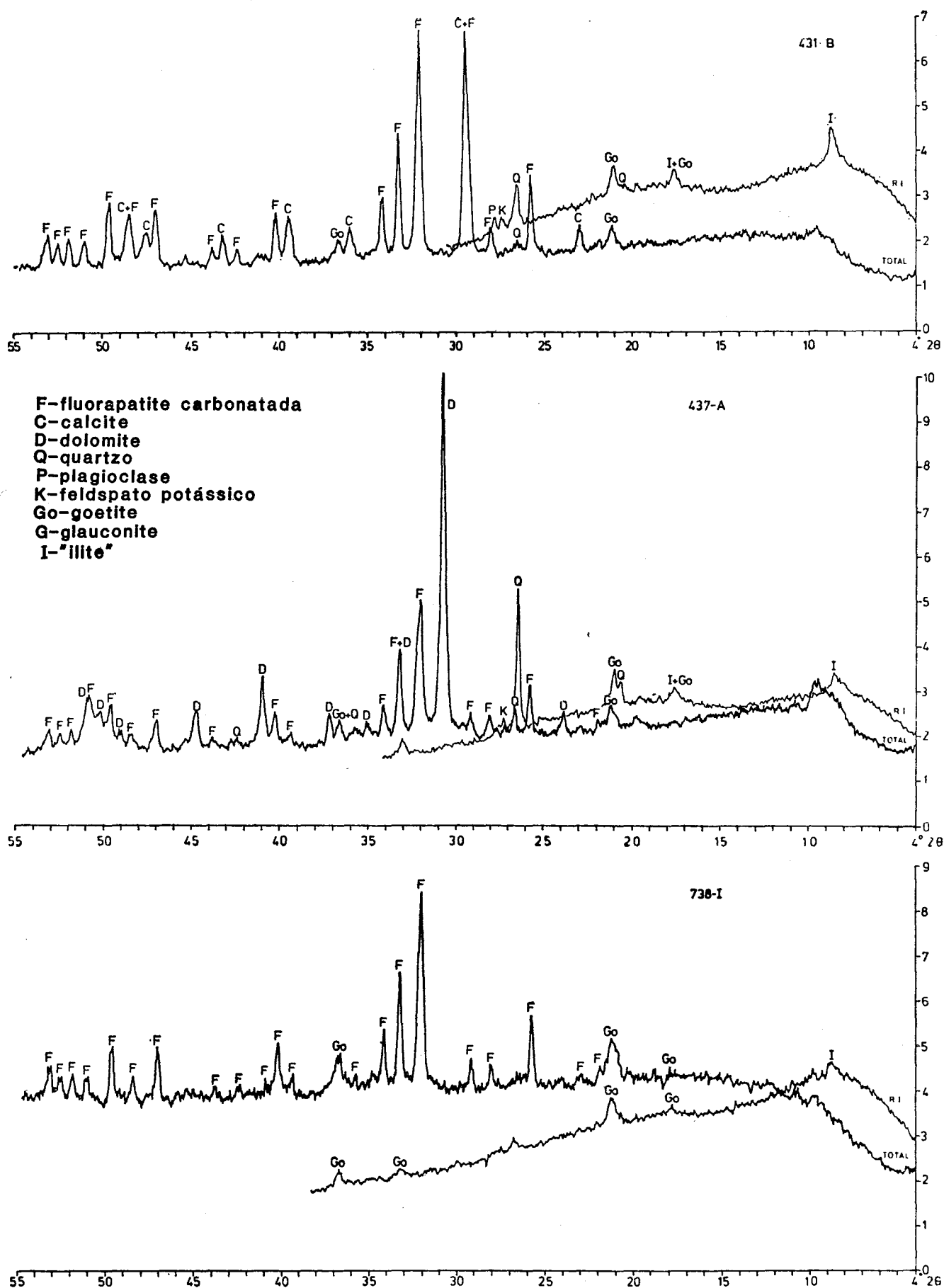


Fig. 3 — Difractogramas (total e RI) de amostras representativas dos três conjuntos (431-B, com calcite; 437-A, com dolomite; 738-I, sem qualquer deles).

QUADRO I

Resultados da mineralogia por análise de D. R. X.

Número de amostra	Mineralogia do total	Mineralogia do R. I.
431-B	F, C, Go, Q	Q, I, Go
431-C	C, F, Go, Q, D	Q, P, K, I, Go
437-A	D, F, Q, Go	Q, K, Go, I
564-B	C, F, Go, Q, G	Q, P, K, Go, I
602	C, F, Q	Q, P, K, Go, I
657-A	D, F, Q, Go, G	Q, P, K, Go, I
738-A	C, F, Q, Go	Q, P, K, Go, I
738-D	F, C, Q, Go, G	Q, P, K, Go, I
738-E	C, F, Go, Q, G	Q, Go, I
738-F	C, F, Go, D, G	Q, P, K, Go, I
738-G	F, C, Q	Q, P, K, I
738-H	F, C, Go, Q	Q, P, K, Go, I
738-I	F, Go	Go, I

(R. I.) — Resíduo insolúvel após ataque com HCl

F — Fluorapatite carbonatada
K — Feldspato potássico
D — Dolomite
Q — Quartz
P — Plagioclase
C — Calcite
Go — Goethite
G — Glauconite
I — «Ilite»

carbonatada e goethite. Um segundo conjunto, formado pelas amostras 437-A e 657-A, trata-se de dolomites contendo o mesmo mineral fosfatado, para além de outros acessórios. O terceiro conjunto, formado pelas restantes amostras, é dominado pela presença de calcite e fluorapatite carbonatada, em que as suas proporções se alternam. No respectivo quadro, apenas a posição do carbonato e do fosfato pretende representar o grau de importância no total de cada amostra. Para os outros minerais, não tem qualquer significado a sua ordenação. Na Figura 3, representam-se alguns difractogramas compostos pela análise do total da amostra e pela análise da fracção do resíduo insolúvel, representativos dos três conjuntos atrás referidos.

No Quadro II apresenta-se uma descrição petrográfica sumária das amostras estudadas em lâminas delgadas. Este estudo foi baseado numa classificação de Folk, adaptada pela Elf-Aquitaine (1975). Foi utilizada a informação colhida na DRX, em conjugação com a coloração das lâminas com A. R. S., o que permite identificar e localizar de imediato a fracção calcítica, pela cor vermelha que apresenta. No mesmo quadro consta, ainda, a idade atribuída a algumas amostras, por comunicação pessoal do Dr. Esteves Matos. O conjunto de amostras estudadas aparece, assim, como indicativo de duas épocas, Eocénico/Miocénico, em que a fosfatização ocorreu na margem continental portuguesa.

No Quadro III apresentam-se os valores das componentes químicas das fosforites, tendo sido utilizadas as técnicas para a determinação dos vários óxidos e elementos, atrás descritas. Em relação aos valores de P_2O_5 , eles ficam compreendidos entre 6,43 % e 21,50 %, valores que podem ser referidos como baixos e médios. É de salientar ainda o teor elevado, de algumas amostras, em ferro (total), que chega a atingir os 23,42 % (amostra 738-I).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em todas as amostras estudadas, está quase sempre presente ou a calcite, ou a dolomite, para além de um conjunto típico constituído por goethite, quartz e fedspatos, um mineral do tipo da «ilite» e por vezes glauconite em maior ou menor abundância. São estes os minerais que, em conjunto com outras formas de hidróxidos de ferro (amorfo), fazem, por assim dizer, a diluição do mineral fosfatado nas amostras.

O mineral fosfatado, em menor ou maior dominância, apresenta-se, nos difractogramas realizados para as várias amostras, francamente constante. A partir de alguns registos escolhidos, estabeleceu-se um diafragma médio, para comparação com outros anteriormente determinados (Quadro IV). Verifica-se a sua identidade com as amostras do norte de Espanha (LUCAS & *al.*, 1978), o que nos leva a admitir tratar-se de uma fluorapatite carbonatada. Mas para mais correcta caracterização do mineral, é necessário determinar os seus valores em CO_2 , F e CaO.

O modo como é determinado o CO_2 , isto é, no mineral e não na amostra total, dá-nos, assim, uma caracterização imediata da sua inclusão na própria estrutura do mineral. É, no fundo, este facto que permite classificar este mineral fosfatado em «carbonatado». Nas amostras estudadas, o valor médio do conteúdo em CO_2 no mineral é de 5,5 %, sendo a distribuição dos valores entre 5,1 % e 5,9 %. Não se afasta grandemente o valor médio das nossas amostras do valor encontrado por J. LUCAS & *al.* (1978), cerca de 6 %, em amostras da margem continental a norte da Península Ibérica.

Os valores de CO_2 , no mineral, poderiam estar relacionados com a presença de rochas carbonatadas e, também, com as temperaturas e profundidade das águas (GULBRANDSEN, 1970). Por outro lado, talvez a introdução de CO_2 na estrutura das fluorapatites carbonatadas não esteja unicamente ligada ao conteúdo da fracção carbonatada, mas também ao desenvolvimento do CO_2 pela decomposição da matéria orgânica e subsequente absorção deste na estrutura mineral, tal como concluíram Y. ROMANKEVICH & G. BATURIN (1972), o que estaria também, de certa forma, ligado aos vários estados de evolução dos nódulos fosfatados. Contudo, é ainda controversa a relação entre o ambiente sedimentar e o conteúdo de CO_2 no mineral (BIRCH, 1979).

D. McCONNELL (1952) tinha sugerido que $4CO_2$ substituíam $3PO_4^{3-}$, preservando, assim, o equilíbrio do oxigénio na estrutura. Posteriormente, através de investigações mineralógicas (GULBRANDSEN, 1970; SMITH & LEHR, 1966) e químicas (GULBRANDSEN, 1966; McCLELLAN & LEHR, 1969), aceita-se que a substituição do carbonato pelo fosfato seja de um para um, sendo a falta de oxigénio suprida estruturalmente pela introdução do fluor.

Os valores em F, nas amostras estudadas, foram calculados no total da amostra. Dos resultados obtidos, e fundamentalmente da relação F/ P_2O_5 (Fig. 4), pode considerar-se que o fluor está inteiramente contido no mineral fosfatado. A relação F/ P_2O_5 , obtida da média das amostras

QUADRO II

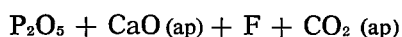
Petrografia das rochas fosfatadas da vertente continental portuguesa

Número de amostra	Descrição microscópica	Idade	Número de amostra	Descrição microscópica	Idade
431-B	Biointramicrite, com quartzo, feldspato e alguma glauconite, ferruginosa e fosfatizada, principalmente na parte exterior, onde não só a matriz é fosfatada, mas também os bioclastos.	Eocénico (sup.)	738-A	Biointramicrite com quartzo, e feldspato; aspecto conglomerático. Alguma glauconite.	Miocénico (méd.) a Recente
431-C	Biointramicrite com quartzo e feldspato, rara glauconite. Zonas exteriores mais ferruginosas e fosfatizadas do que a matriz	Oocénico (méd.-sup.) Oligocénico (?)	738-D	Intrabiomicrite com bastante glauconite. Matriz fosfatizada, bem como alguns foraminíferos. Algumas zonas francamente ferruginosas.	Recente
437-A	Intradolospárite, com quartzo e feldspato mal calibrados e angulosos, ferruginosa e fosfatizada.	—	738-E	Intrabiomicrite com algumas zonas mais fosfatizadas e ferruginosas, com quartzo e feldspatos francamente glauconíticos, que lhes dão um aspecto conglomerático.	Eocénico (méd.) (??)
564-B	Biointramicrite com cavidades e zonas de material de diferente génese e fosfatização, sendo algumas com grande quantidade de glauconite. Aspecto conglomerático.	Eocénico (Sup.) (Olig.?Mioc.)	738-F	Intrabiomicrite, muito rico de glauconite, com quartzo e feldspatos. Apresenta cavidades preenchidas por material mais recente.	Miocénico a Recente
602	Micrite com algum quartzo, fosfatizada.	—	738-G	Biointramicrite com quartzo, feldspatos e rara glauconite, fosfatizada.	Miocénico
657-A	Dolomícrite, com quartzo muito fino, veios de calcite, ferruginosa e fosfatizada.	—	738-H	Biointramicrite com quartzo e feldspatos angulares e bem calibrados; matriz e bioclastos bem fosfatizados.	Miocénico (?)
			738-I	«Intramicrite», com aspecto conglomerático bastante ferruginoso e fosfatizado; rara glauconite e quartzo muito fino.	—

estudadas, é de 0,12, valor idêntico das amostras do Norte de Espanha (LUCAS & *al.*, 1978).

Dado que na amostra 738-I não foi detectada qualquer quantidade de calcite ou dolomite, admitiu-se que o seu valor em CaO ou dolomite, contido no mineral fosfatado. Daqui resulta que a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ é de 1,60, o que não se afasta do valor «teórico», 1,621, de G. McCLELLAN (1980), ou mesmo do valor 1,54 para as amostras da margem continental do Norte de Espanha.

Assim, o conteúdo em mineral foi calculado a partir de:



sendo $\text{CaO (ap)} = 1,60 \text{ P}_2\text{O}_5$

$$\text{e } \text{CO}_2 \text{ (ap)} = 0,055 (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{CaO (ap)} + \text{F})$$

Uma vez obtido o valor do mineral, no total da amostra, foi possível calcular, por média, os valores de P_2O_5 e F, o que permite apresentar um valor médio para a composição do mineral destas amostras da margem continental portuguesa e

compará-lo (Quadro V) com as composições essenciais atribuídas por G. McCLELLAN (1980) à série isomorfa entre a fluorapatite e a francolite, cujas fórmulas seriam respectivamente:



A presença dos óxidos relativos aos elementos maiores, são um reflexo do conteúdo mineralógico das próprias amostras. Contudo, a sua correlação nem sempre é fácil de estabelecer, até porque alguns estão presentes tanto na fracção fosfatada como no material que faz a diluição das fosforites. Estão neste caso o CaO e mesmo o Na_2O e o MgO. Para maior facilidade de análise da repartição desses óxidos, foram utilizados gráficos de relações entre pares. Assim, da relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, verifica-se que a distribuição das

QUADRO III

Resumo dos valores das componentes químicas

Númeo de acesso da amostra	P ₂ O ₅ 1)	F 2)	CaO 3)	SiO ₂ 3)	Fe ₂ O ₃ total 3)	Al ₂ O ₃ 3)	MgO 4)	MnO 1)	Na ₂ O 3)	K ₂ O 4)	P. R. 5)	Total	% CO ₂ no Mineral 6)
431-B	19.04	2.27	47.63	3.55	7.50	1.06	0.53	0.028	0.215	0.30	19.30	101.42	5.4
431-C	10.44	1.27	50.33	3.38	6.57	0.87	2.30	0.075	0.161	0.33	26.20	101.93	5.7
437-A	11.83	1.43	36.01	8.25	6.78	2.15	9.15	0.076	0.156	0.36	24.44	100.63	5.4
564-B	10.44	1.35	46.19	4.67	9.14	1.42	0.87	0.093	0.140	0.34	25.28	99.93	5.7
602	9.70	1.28	51.68	3.73	4.25	1.46	1.61	0.054	0.198	0.15	28.36	102.47	5.9
657-A	6.43	0.79	33.13	7.92	6.72	3.27	13.20	0.038	0.009	0.61	29.02	101.14	5.4
738-A	18.25	2.13	46.97	5.46	7.07	1.02	0.49	0.026	0.179	0.51	18.18	100.29	5.9
738-D	17.87	1.95	34.71	11.80	14.65	3.19	0.81	0.021	0.030	1.27	12.74	99.04	5.1
738-E	13.81	1.72	49.77	3.46	7.36	0.82	0.98	0.034	0.190	0.36	23.20	101.70	5.4
738-F	13.46	1.66	43.14	6.46	9.83	1.40	1.38	0.033	0.102	0.92	22.18	100.57	5.4
738-G	19.04	2.37	49.25	5.50	1.74	1.01	0.91	0.026	0.287	0.20	19.24	99.57	5.7
738-H	20.25	2.53	45.79	4.70	7.27	0.97	0.99	0.028	0.235	0.40	18.00	101.16	5.4
738-I	21.50	2.65	34.49	3.81	23.42	2.03	0.83	0.028	0.060	0.31	10.74	99.87	5.7

1) Colorimetria — P₂O₅ e MnO

2) Electrodo selectivo — F

3) FRX — CaO, SiO₂, Fe₂O₃ (total), Al₂O₃ e Na₂O

4) Absorção atômica — MgO e K₂O

5) Perda ao rubro (P. R.) 1000°C

6) DRX, Δ (410)-(004) (GULBRANSEN, 1970)

QUADRO IV

Lista de (hkl), d(A) e I, para comparação do valor «médio» do mineral da margem portuguesa com outros anteriormente estabelecidos

(h k l)	Francolite LUCAS & al. (1978)		Francolite McCONNELL (1938)		Francolite ASTM (21-141)		Fluorapatite ASTM (15-876)		Fluorapatite Carbonatada Margem Portuguesa	
	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
(1 0 0)	8,05	4	—	—	8,04	18	8,12	8	8,12	8
(1 0 1)	5,26	3	—	—	—	—	5,29	4	5,29	7
(2 0 0)	4,02	6	—	—	4,04	16	4,055	8	4,06	11
(1 1 1)	3,84	4	—	—	3,86	2	3,872	8	3,87	7
(0 0 2)	3,43	32	3,431	20	3,43	20	3,442	40	3,46	37
(1 0 2)	3,17	13	3,157	5	3,16	6	3,167	14	3,18	15
(2 1 0)	3,03	19	3,042	20	3,05	35	3,067	18	3,07	18
(2 1 1)	2,775	100	—	—	2,79	55	2,800	100	2,80	100
(1 1 2)	2,765	ind	2,765	100	2,769	16	2,772	55	2,76	ind
(3 0 0)	2,68	48	2,68	70	2,692	100	2,702	60	2,70	55
(2 0 2)	2,615	24	2,618	40	2,619	8	2,624	30	2,63	28
(3 0 1)	2,51	5	2,508	5	2,506	6	2,517	6	2,51	9
(0 0 3)	2,285	8	2,277	10	2,284	2	2,289	8	2,29	10
(3 1 0)	2,235	21	2,238	30	2,240	45	2,250	20	2,24	26
(3 1 1)	2,13	7	2,127	20	2,134	4	2,140	6	2,13	8
(1 1 3)	2,05	4	2,06	10	—	—	2,061	6	2,07	9
(4 0 0)	1,995	3	—	—	2,021	4	2,028	2	—	—
(2 2 2)	1,925	25	1,928	30	1,931	12	1,937	25	1,93	28
(1 3 2)	1,875	14	1,876	10	1,887	8	1,84	14	1,88	16
(2 1 3)	1,835	30	1,835	30	1,834	10	1,837	30	1,84	30
(2 3 1)	1,79	13	1,788	20	1,79	12	1,797	16	1,78	16
(4 1 0)	1,76	11	1,762	20	1,783	25	1,771	14	1,76	14
(3 0 3)	1,74	9	1,753	20	—	—	1,748	134	1,74	13
(0 0 4)	1,722	12	1,720	20	1,72	6	1,722	16	1,73	18

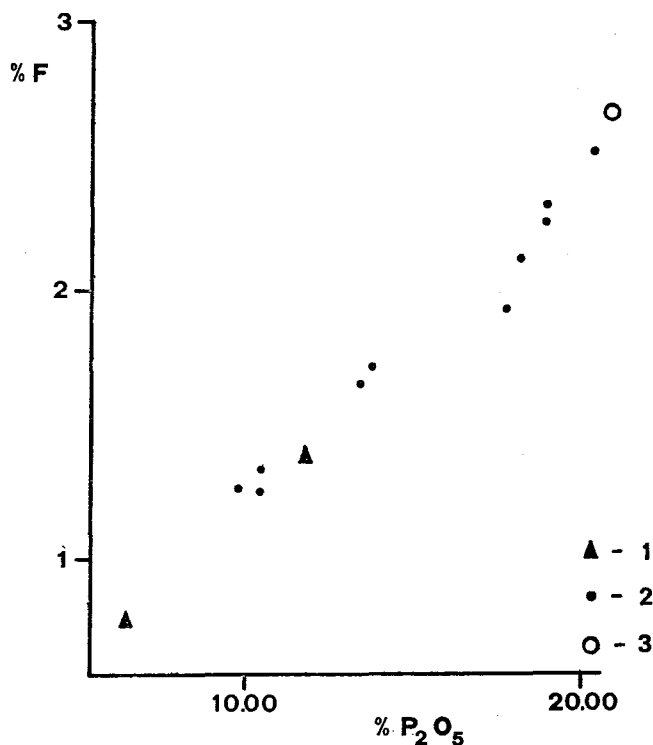


Fig. 4 — Gráfico da relação F/P_2O_5 . 1 — Dolomite; 2 — Calcite; 3 — 738 I.

QUADRO V

Composições essenciais da série isomorfa e da francolite da margem continental

Constituintes	Fluorapatite	Francolite	Francolite (Margem portuguesa)
CaO	55,6	55,1	55,7
P_2O_5	42,2	34,0	34,8
CO_2	0	6,3	5,5
F	3,77	5,04	4,3
Na_2O	0	1,4	—
MgO	0	0,7	—
CaO/P_2O_5	1,318	1,621	1,60
F/P_2O_5	0,089	0,148	0,124

amostras se situa apenas na parte superior dessa relação ($= 1,60$) correspondendo o excesso de CaO à presença de calcite ou dolomite (Fig. 5).

Os valores de SiO_2 não estão unicamente distribuídos pelas amostras em função da presença, mais ou menos elevada, de quartzo e feldspato, mas também relacionados com o conteúdo em glauconite. Esta é a dedução mais significativa da análise do gráfico da relação SiO_2/K_2O , (Fig. 6). É de referir ainda a posição elevada das dolomites, o que corresponde à presença de quartzo e feldspatos terrígenos. No caso das amostras francamente glauconíticas (738-D e 738-F), elas revelam-se, também, quer no gráfico da relação Al_2O_3/K_2O (Fig. 7), quer ainda no caso do Fe_2O_3/K_2O (Fig. 8). Neste último verifica-se mesmo uma separação das amostras glauconíticas da amostra com

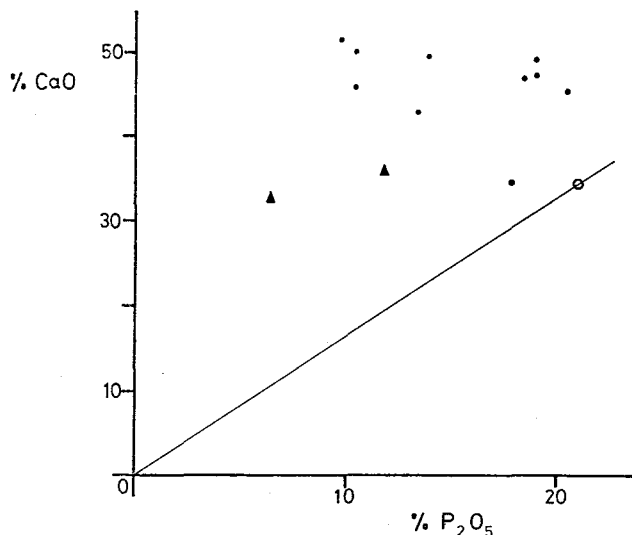


Fig. 5 — Gráfico da relação $CaO/2OP_5$. A recta corresponde ao valor 1,60, encontrado para a amostra 738-I.

presença acentuada de goethite e outras formas de hidróxidos de ferro, de tal modo que permite levar a pensar em posições diagenéticas distintas, ou mesmo sob condições de oxi-redução opostas.

Comparando as nossas amostras com amostras de outras áreas de ocorrência de fosforites, verifica-se uma certa identidade com algumas delas.

Assim, é de realçar a franca semelhança com algumas amostras do N de Espanha, estudadas por J. LUCAS & *al.* (1978), bem como algumas ocorrências no Banco das Agulhas (PARKER & SIESSER, 1972), datadas por W. SIESSER (1978) como miocénicas a recentes. Algumas mais fosfatadas, com glauconite e goethite assemelham-se ainda às da margem leste da Austrália estudadas por J. MARSHALL & P. COOK (1980), A. KRESS & H. VEEN (1980) e G. O'BRIEN & H. VEEH (1980). Há também uma certa identidade entre os nossos nódulos mais fosfatizados e outros da margem do Perú e

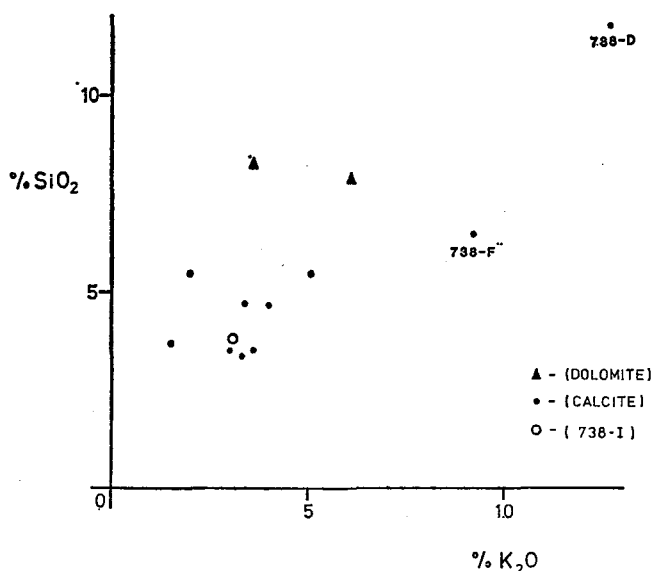


Fig. 6 — Gráfico da relação SiO_2/K_2O . De salientar a demarcação das duas amostras glauconíticas (738-D e 738-F) e das dolomíticas.

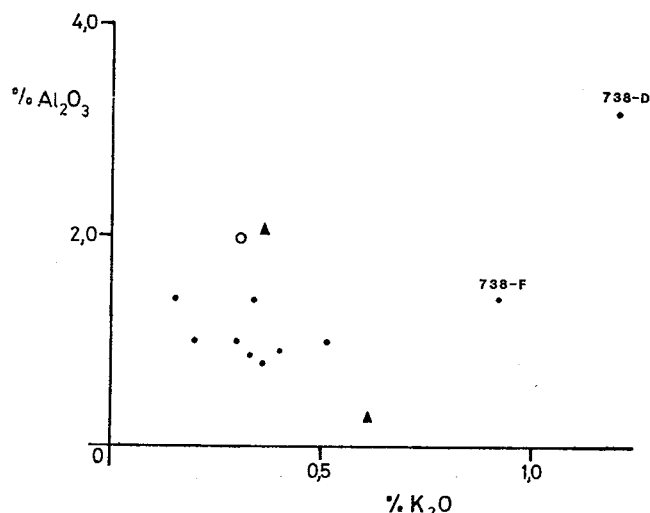


Fig. 7 — Gráfico da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$. De salientar a demarcação das duas amostras glauconíticas.

do Chile, estudados por W. BURNETT (1977), ou mesmo com alguns da margem a oeste da Namíbia (PRICE & CALVERT, 1978), considerados, no entanto, como recentes. Semelhança há, também, com certas amostras da plataforma de Marrocos, fundamentalmente as mais ricas em ferro (McARTHUR, 1978).

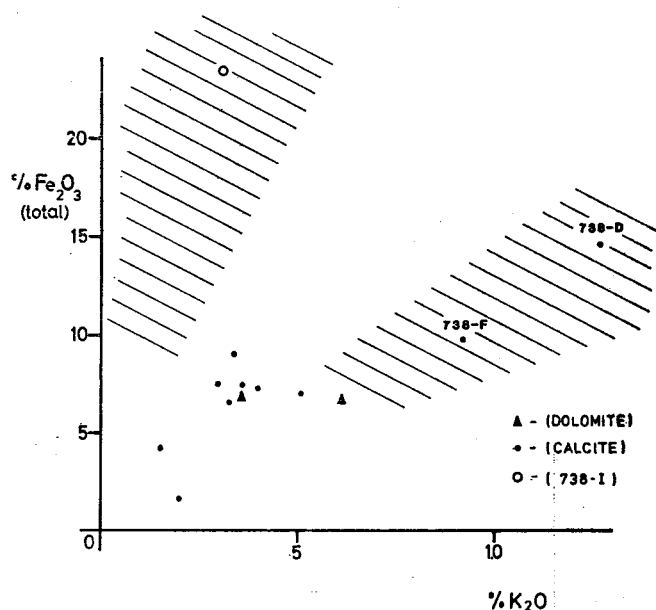


Fig. 8 — Gráfico da relação de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$. Poderá evidenciar duas zonas diagenéticas distintas (?).

Atendendo à heterogeneidade verificada nas amostras estudadas, bem como à complexidade dos processos diagenéticos, a que muito possivelmente estiveram sujeitas, torna-se difícil equacionar uma sequência, petrogenética-geoquímica para a formação destas rochas fosfatadas. Contudo, apresenta-se seguidamente uma tentativa de sequência paragenética, baseada na hipótese de J. MARSHALL & P. COOK (1980), que poderia enquadrar grande parte das amostras da margem continental portuguesa:

I. — Deposição de restos de bioclastos (foraminíferos) conjuntamente com glauconite, em sedimentos com matéria orgânica. Formação de algum fosfato nesta fase ($\text{Eh} < 0$).

II. — Concentração de glauconite por triagem do sedimento com eliminação do material mais fino. Possivelmente nesta fase, alguma glauconite é oxidada ou «ferritizada», produzindo goethite ($\text{Eh} > 0$).

III. — Precipitação de fosfato e goethite abaixo da interface sedimento-água, provavelmente devido a variações de pH. Daqui resultariam leitos endurecidos, com alguns centímetros de espessura.

IV. — A camada superior de sedimentos continua a sofrer efeito de triagem, de tal forma que pode ficar exposto o leito endurecido. Este vai ser atacado conjuntamente por organismos e transformado em fragmentos. Possivelmente mais ferro pode ser introduzido, transformando bioclastos e glauconite em goethite ($\text{Eh} > 0$).

V. — Resedimentação dos fragmentos originando material conglomerático. Algum cimento será calcítico, enquanto outro fosfato-goethítico.

VI. — Por destruição do material da fase IV ou V, pode dar-se a formação de nódulos, que serão rolados e a sua face exterior «ferritizada».

Há, contudo, algumas amostras estudadas com gênese possivelmente diferente. É o caso das dolomites (437-A e 657-A), para as quais a origem, ainda incerta, seria provavelmente a pequenas profundidades, em águas de salinidade muito elevada (SIESSER, 1972). Outro caso, as amostras 738-A e 738-G ao apresentarem vacuolos poderiam corresponder a uma fosfatização de elementos calcários, compactos, sendo os vacuolos resultantes da redução de volume do material calcítico, com densidade igual a 2,7, pelo aparecimento do mineral fosfatado, com densidade cerca de 3-3,2 (LUCAS & *al.*, 1978).

A dificuldade de estabelecer uma sequência petrogenética-geoquímica enquadrada apenas em relações de Eh-pH, faz pensar numa possível interferência, senão mesmo a maior, do modelo «biogeoquímico», em que as bactérias teriam papel preponderante.

CONCLUSÕES

Do estudo por nós efectuado em 13 amostras da margem continental portuguesa podem referir-se como mais significativas, as seguintes conclusões.

1. O estudo de rochas fosfatadas implica a necessidade de utilização de uma grande diversificação de métodos e técnicas analíticas.

2. As amostras estudadas têm um conteúdo em mineral fosfatado baixo a médio, sendo o valor mais elevado em P_2O_5 de 21,5 %.

3. O mineral fosfatado é uma fluorapatite carbonatada, a francolite, com valores das razões $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,60$, $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,124$ e conteúdos de 5,5 % em CO_2 e 4,3 % de F.

4. A maior parte das amostras têm uma matriz calcítica, enquanto que noutras ela é dolomítica. Apenas a amostra 738-I não apresenta qualquer delas.

5. Em quase todas as amostras fosfatadas foi detectada goethite, bem como a presença de quartzo, feldspatos e «ilite», sendo a glauconite abundante em algumas delas.

6. O conjunto de amostras estudadas revela duas épocas, Eocénico/Miocénico, em que a fosfatização ocorreu na margem continental portuguesa.

7. As amostras estudadas foram colhidas em áreas onde foi detectada a existência de «upwelling», principalmente na margem a oeste do Baixo Alentejo.

8. As fosforites da margem continental portuguesa parecem ter uma certa identidade com algumas amostras de outras margens, como as do Norte de Espanha, Banco das Agulhas, Perú-Chile, Namíbia, Marrocos e Austrália.

9. A fim de esclarecer alguns aspectos das condições paleoceanoclimáticas da margem continental portuguesa, seria recomendável proceder-se à recolha de nova amostragem, quer no mar quer em terra, e complementar os seus estudos com datações radiométricas.

AGRADECIMENTOS

Uma palavra de agradecimento é devida a colegas e amigos que, com o seu apoio, ensinamento e colaboração, contribuíram para a possível realização deste trabalho.

Assim, ao Dr. Hipólito Monteiro, Dr. Giuseppe Manuppella e Eng.^a Teresa Miranda, dos S.G.P.; ao Prof. Celso Gomes e Eng. Téc. Adelina Alves, da U. de Aveiro; à Eng. Maria Ondina Figueiredo, do L.N.I.C.T.; ao Eng.^o Téc. Gil Mota, da Cimpor e ao Dr. Esteves de Matos, a todos eles um obrigado.

Resta agradecer o diverso e indispensável apoio técnico da M. Leonor, Margarida Sousa, António Jorge, Samuel Marques e José Almeida dos S.G.P.

BIBLIOGRAFIA

- AMBAR, I. A. (1982) — Mediterranean influence of Portugal. *Actual Problems of Oceanography in Portugal*, JNICT, Lisboa, pp. 73-87.
- ARTHUR, M. A. & JENKINS, H. C. (1981) — Phosphorites and paleoceanography. *Oceanol. Acta*, Montreuil, n.º SP, pp. 83-96.
- BATURIN, G. N. (1982) — Phosphorites on the sea floor, origin, composition and distribution. *Develop. Sedim.*, New York, n.º 33, 343 pp.
- BATURIN, G. N. & BEZRUKOV, P. L. (1979) — Phosphorites on the sea floor and their origin. *Mar. Geol.*, Amsterdam, vol. 31, pp. 317-332.
- BATURIN, G. N. & POKRYSHKIN, V. I. (1980) — Upwelling and the formation of phosphorites. *Oceanology*, vol. 20, n.º 1, pp. 51-61.
- BIRCH, G. F. (1979) — Phosphorite pellets and rock from the western continental margin and adjacent coastal terrace of South Africa. *Mar. Geol.*, Amsterdam, vol. 33, pp. 91-116.
- BURNETT, W. C. (1977) — Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. *Geol. Soc. Am. Bull.*, Boulder, vol. 88, pp. 813-823.
- (1979) — Oceanic phosphate deposits. «Fertilizer Raw Material Resources Workshop», Honolulu.
- (1980) — Apatite-glauconite associations off Peru and Chile: paleo-oceanographic implications. *J. Geol. Soc.*, London, vol. 137, pp. 757-764.
- BURNETT, W. C. & VEEH, H. H. (1977) — Uranium-series disequilibrium studies in phosphorite nodules from the west coast of South America. *Geoch. Cosm. Acta*, Oxford, vol. 41, pp. 755-764.
- COOK, P. J. (1982) — World availability of phosphorus—an Australian perspective. *Proceed. Workshop phosphorus Australia*, Canberra.
- COOK, P. J. & MCELHINNY, M. W. (1979) — A reevaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Econ. Geol.*, Duluth, vol. 74, pp. 315-329.

- ELF-AQUITAINE (1975) — Essai de caractérisation sédimentologique des dépôts carbonatés. 1. Éléments d'analyse. *Elf-Aquitaine, Centres de Recherches de Boussens et de Pau*.
- FIUZA, A. F. G. (1980) — A oceanografia física e as pescas. *II Encontro Regional de Física, Sociedade Portuguesa de Física*, Lisboa.
- (1983) — Upwelling patterns off Portugal. *Coastal Upwelling*, Part A. Ed. E. Suess & J. Thiede, Plenum Pub., pp. 85-98 (em impressão).
- FIUZA, A. F. G., MACEDO, M. E. & GUERREIRO, M. R. (1982) — Climatological space and time variation of the Portuguese coastal «upwelling». *Oceanol. Acta*, Montreuil, vol. 5, n.º 1, pp. 31-40.
- FRIEDMAN, G. M. (1971) — Staining. In *Procedures in sedimentary petrology*. Edit. Carver, R. E., J. Wiley & Son.
- FROELICH, P. N., BENDER, M. L. & LUEDTKE, N. A. (1982) — The marine phosphorus cycle. *Am. Journ. Sci.*, New Haven, vol. 282, pp. 474-511.
- GULBRANDSEN, R. A. (1966) — Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geoch. Cosm. Acta*, Oxford, vol. 30, pp. 769-778.
- (1970) — Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies. *U. S. Geol. Survey*, Washington, Prof. Pap. 700 B, pp. 9-13.
- KRESS, A. G. & VEEH, H. H. (1980) — Geochemistry and radiometric ages of phosphatic nodules from the continental margin of Northern New South Wales, Australia. *Mar. Geol.*, Amsterdam, vol. 36, pp. 143-157.
- LERMAN, A. & MACKENZIE, F. T. (1975) — Modeling of geochemical cycles: phosphorus as an example. *Geol. Soc. Am. Mem.*, Boulder, vol. 142, pp. 205-217.
- LUCAS, J. & PRÉVÔT, L. (1981) — Synthèse d'apatite à partir de matière organique phosphorée (ARN) et de calcite par voie bactérienne. *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 292, sér. II, pp. 1203-1208.
- LUCAS, J., PRÉVÔT, L. & LAMBOY, M. (1978) — Les phosphorites de la marge nord de l'Espagne. *Chimie, mineralogie, gèneses*. *Oceanol. Acta*, Montreuil, vol. 1, n.º 1, pp. 55-72.
- MARSHALL, J. F. & COOK, P. J. (1980) — Petrology of iron and phosphorous-rich nodules from the E Australian continental shelf. *J. Geol. Soc.*, London, vol. 137, pp. 765-771.
- MATOS, J. E. (1979) — Estudo de microfácies de rochas da vertente continental portuguesa. *Relatório da Divisão de Geologia Marinha*, Lisboa, n.º 4/79 S.G.P.
- MC ARTHUR, J. M. (1978) — Element partitioning in ferruginous and pyritic phosphorite from the continental margin off Morocco. *Miner. Mag.*, London, vol. 42, pp. 221-228.
- MC ARTHUR, J. M., COLEMAN, M. Z. & BREMER, J. M. (1980) — Carbon and oxygen isotopic composition of structural carbonate in sedimentary francolite. *J. Geol. Soc.*, London, Vol. 137, pp. 669-673.
- MC CLELLAN, G. H. (1980) — Mineralogy of carbonate fluorapatites. *J. Geol. Soc.*, London, vol. 137, pp. 675-681.
- MC CLELLAN, G. H. & LEHR, J. R. (1969) — Crystal chemical investigation of natural apatites. *Amer. Miner.*, Washington, vol. 54, pp. 1374-1391.
- MC CONNELL, D. (1938) — Structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *Amer. Miner.*, Washington, vol. 23, pp. 1-19.
- (1952) — The problem of the carbonates apatites. IV Structural substitutions involving CO₃ and OH. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, Paris, vol. 75, pp. 428-445.
- MONTEIRO, J. H., ABRANTES, F. F., DIAS, J. A. & GASPAR, L. C. (1983) — Upwelling records in recent sediments from Southern Portugal. *Coastal Upwelling*, Part B. Ed. E. Suess & J. Thiede, Plenum Pub., pp. 145-162 (em impressão).
- MOUGENOT, D., MONTEIRO, J. H., DUPEUBLE, P. A. & MALOD, J. A. (1979) — La marge continentale sud-portugaise: évolution structurale et sédimentaire. *Ciências da Terra* (U. N. L.), Lisboa, n.º 5, pp. 223-246.
- MURRAY, J. & RENARD, A. F. (1981) — Scientific Results, H.M.S. Challenger. *Deep-Sea Deposits*, pp. 391-400.
- NOTHOLT, A. J. G. (1980) — Phosphatic and glauconitic sediments. *J. Geol. Soc.*, London, vol. 137, pp. 657-659.
- NUTTER, A. H. (1969) — The origin and distribution of phosphate in marine sediments from the Moroccan and Portuguese continental margin. *Dic. thesis, Imperial College*, London.
- O'BRIEN, G. W., HARRIS, J. R., MILNES, A. R. & VEEH, H. H. (1981) — Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. *Nature*, London, vol. 294, pp. 442-444.
- O'BRIEN, G. W. & VEEH, H. H. (1980) — Holocene phosphorite on the East Australian continental margin. *Nature*, London, vol. 288, pp. 690-692.
- PARKER, R. J. & SIESSER, W. G. (1972) — Petrology and origin of some phosphorites from the South African continental margin. *Journ. Sedim. Petrol.*, Tulsa, vol. 42, n.º 2, pp. 434-440.

- PRICE, N. B. & CALVERT, S. E. (1978) — The geochemistry of phosphorites from Namibian shelf. *Chem. Geol.*, Amsterdam, vol. 23, pp. 151-170.
- ROGERS, J. (1977) — Sedimentation on the continental margin off the Orange river and the Namib desert. *Bull. Marine Geoscience Group, Depart. Geol. Univ. Cape Town*, n.º 7.
- ROMANKEVICH, YE. A. & BATURIN, G. N. (1972) — Composition of the organic matter in phosphorites from the continental shelf of Southwest Africa. *Geoch. Inter.*, Washington, vol. 9, n.º 3, pp. 464-470.
- SHAPIRO, L. (1975) — Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks. Revised Edition. *Geol. Surv. Bull.*, Washington, n.º 1401.
- SIESSER, W. G. (1972) — Dolostone from the South African continental slope. *Journ. Sedim. Petrol.*, Tulsa, vol. 42, pp. 644-699.
- (1978) — Age of phosphorites on the South African continental margin. *Mar. Geol.*, Amsterdam, vol. 26, pp. M17-M28.
- SLANSKY, M. (1980) — Géologie des phosphates sédimentaires. *Mem. BRGM*, Paris, n.º 114.
- SMITH, J. P. & LEHR, J. R. (1966) — An X-ray investigation of carbonate apatites. *J. Agr. Food Chem.*, vol. 14 (4), pp. 342-349.
- TAVARES, M. J. & BARROS, J. S. (1976) — O eléctrodo selectivo para o ião fluoreto. I — Introdução ao uso do eléctrodo. *Laboratório de Física e Engenharia Nucleares*, Lisboa, LFEN-B-N.º 13.
- (1978) — Determinação de elementos em materiais geológicos com eléctrodos selectivos a iões. *II Semana Geoquímica*, Braga 1978. *Com. Serv. Geol. Port.*, Lisboa, t. LXIV, pp. 177-191, 2 figs.
- UBALDO, M. L. & OTERO, M. R. (1978) — Foraminíferos da costa Sudoeste de Portugal. *Garcia de Orta, Ser. Geol.*, Lisboa, vol. 2 (2), pp. 77-130.