

ASSINATURA GEOQUÍMICA DAS METANTRACITES DA BACIA CARBONÍFERA DO DOURO

Efeitos Geológicos e Influências Ambientais

Mariana Isabel Macedo da Costa

Mestrado em Geologia

Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

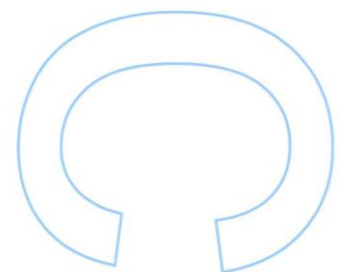
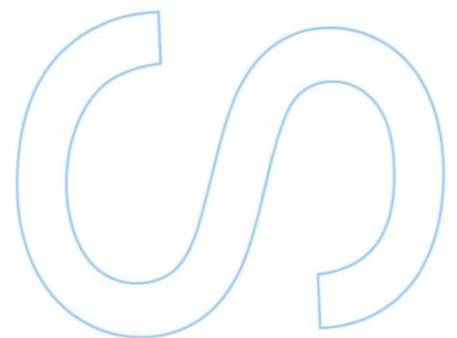
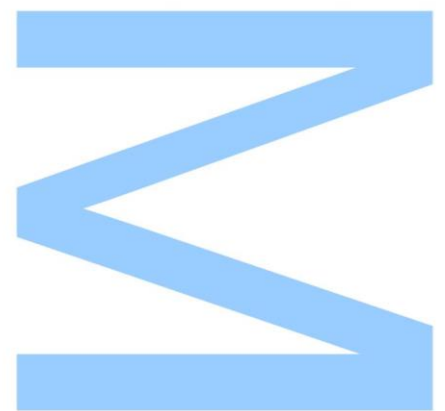
2021

Orientador

Doutora Deolinda Maria dos Santos Flores Marcelo da Fonseca, Professora Catedrática, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Doutor Ary Delmar Pinto de Jesus, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

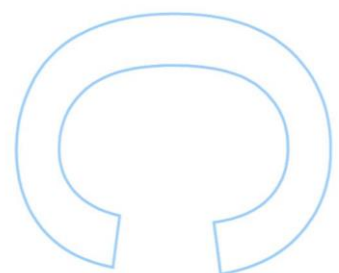
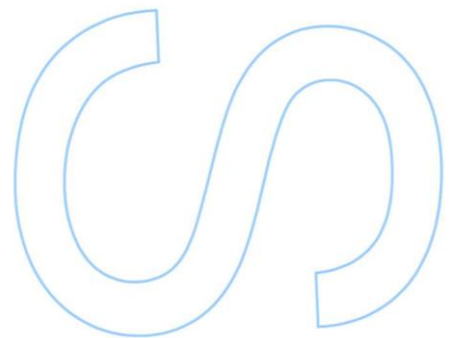
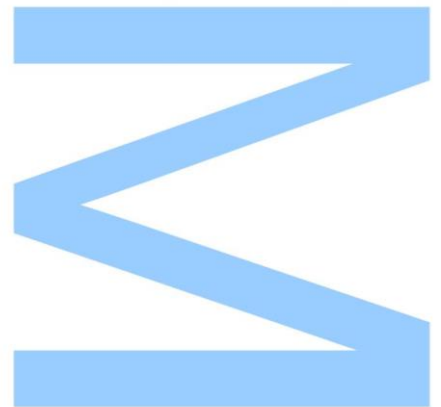




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____ / ____ / ____



Agradecimentos

Quero agradecer primeiramente aos meus orientadores, Doutora Deolinda Flores e Doutor Ary Pinto de Jesus, por me terem confiado este projeto, pela disponibilidade, pela paciência, pela partilha de ensinamentos. Não podia estar mais orgulhosa deste percurso e do resultado final obtido.

Ao LNEG, na pessoa da Doutora Zélia Pereira e ao senhor Rui Teixeira, pela colaboração prestada na consulta documental e na colheita de amostras na litoteca de S. Mamede Infesta.

Ao CEMUP, mais concretamente ao LMEV, nas pessoas do Doutor Rui Rocha e Daniela Silva, pelo apoio concedido nas sessões de SEM e pela paciência e curiosidade demonstradas nas mesmas.

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projectos Ref^{as} UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020.

À Doutora Paula Gonçalves pela ajuda na interpretação dos dados estatísticos e pela paciência e disponibilidade com o microscópio.

Um agradecimento também à Doutora Cândida e à D. Irene pela ajuda na preparação das amostras e lâminas.

Um agradecimento muito especial à Filipa Alves, por ser a amiga que é, por estar sempre presente, e sobretudo por me ter dado a honra de amadrinhar a sua pipoca, que é uma estrelinha brilhante para me guiar nos dias mais escuros sofridos nesta fase.

Agradecer também à Ana Carolina, à Catarina Ferraz, à Inês Fonseca, à Joana Basto e à Paula Amorim, por me terem proporcionado uma jornada encantadora durante estes anos, o caminho que trilhamos juntas vai estar sempre presente na base dos nossos sucessos pessoais.

À Ana Carvalho e ao Vítor Martins. Um obrigado gigante pelos momentos de partilha, pelos momentos sérios e pelos (muito) menos sérios. Dificilmente teria chegado tão longe e muito menos com tanto sucesso se não fosse o vosso apoio, a vossa companhia e a vossa amizade, estar-vos-ei eternamente agradecida.

Aos meus pais e irmã, pela compreensão e pela tolerância que têm às minhas constantes ausências devido ao trabalho, mesmo estando em casa.

Por fim um agradecimento especial ao Gustavo Oliveira. Não há palavras que possam expressar o quanto te devo. Tudo o que me deste e ensinaste ao longo de todos estes anos fizeram de mim o que sou hoje, obrigada por seres quem és e por estares sempre do meu lado.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar a geoquímica inorgânica dos carvões da Bacia Carbonífera do Douro (BCD), como contributo para o conhecimento da génese e história geológica desta bacia. Para tal foram estudadas 24 amostras de carvão do Setor de São Pedro da Cova e, do Setor do Pejão, 18 amostras de carvão e 9 de brecha de base. Estas amostras foram sujeitas a estudos petrográficos, geoquímicos, tanto orgânicos como inorgânicos, e mineralógicos.

Os resultados demonstraram que estes carvões são classificados como antracite A, à exceção de 6 amostras do Setor do Pejão, que são identificadas como rochas carbonosas (rendimentos em cinzas superiores a 50%), segundo a norma ISO 11760, 2005, e o componente orgânico mais abundante é a vitrinite, mais concretamente a telovitrinite, em ambos os setores.

A maioria dos elementos tem afinidade inorgânica com associação aos aluminossilicatos e aos sulfuretos. O sulfureto mais comum é a pirite, tendo-se identificado também galena, blenda e calcopirite. Quanto ao cinábrio, com enorme presença em todas as amostras do Setor de São Pedro da Cova, foi apenas identificado numa amostra no Setor do Pejão. O filossilicato mais comum é a moscovite em ambos os setores, sendo que no Setor de São Pedro da Cova também foi identificada a ilite, e no Setor do Pejão a vermiculite, caulinite e também a biotite. Nestas amostras foram identificados fosfatos, nomeadamente a fluorapatite, o mais comum, o xenótimo e também a monazite, sendo que no Setor do Pejão foi identificada a cheralite, uma monazite de Th. A gorceixite (fosfato com alumínio) foi apenas identificada no Setor de São Pedro da Cova, um importante indicador da ocorrência de circulação de fluidos magmáticos entre a UTS B1 e a UTS D1.

A distribuição das concentrações dos elementos de terras raras (ETR) apresentam-se heterogéneas nas quatro camadas de carvão do Setor de São Pedro da Cova, mais um indicador de circulação de fluidos magmáticos nestas camadas. O mesmo não acontece quando comparados os padrões de distribuição da Bacia Oriental, uma escama tectónica do Setor de São Pedro da Cova, bem como com as camadas de carvão pertencentes ao Setor do Pejão, estes apresentam-se muito menos enriquecidos e mais homogéneos.

Palavras-Chave

Bacia Carbonífera do Douro, São Pedro da Cova, Pejão, Carvões, Geoquímica, Elementos de Terras Raras.

Abstract

This work aimed to study the inorganic geochemistry of coals from the Douro Carboniferous Basin (DCB), to understand the genesis and geological history of this basin. For this purpose, 24 coal samples were studied from the São Pedro da Cova Coalfield and, from the Pejão Coalfield, 18 coal samples and 9 from breccia. These samples were studied using petrographic, geochemical, both organic and inorganic, and mineralogical methodologies.

The results showed that these coals were classified as anthracite A, except for 6 samples from the Pejão Coalfield, which are identified as carbonaceous rocks (ash yield superior to 50%), according to ISO 11760, 2005, and the most abundant organic component is vitrinite, more specifically, telovitrinite, in both sectors.

Most elements have an inorganic affinity associated with aluminosilicates and sulphides. The most common sulphide is pyrite, and galena, blend and chalcopyrite have also been identified. As for cinnabar, with a huge presence in all samples from the São Pedro da Cova sector, it was only identified in one sample from the Pejão Coalfield. The most common phyllosilicate is muscovite in both sectors, and in the São Pedro da Cova sector illite was also identified, and, in the Pejão Coalfield, vermiculite, kaolinite and biotite. Phosphates were identified in these samples, namely fluorapatite, the most common, xenothym, monazite, and cheralite, a Th monazite, was identified in the Pejão Coalfield. Gorceixite (alumino-phosphate) was only identified in the São Pedro da Cova Coalfield, an important indicator of the occurrence of magmatic fluid circulation between TSU B1 and TSU D1.

The distribution of concentrations of rare earth elements (REE) is heterogeneous in the four coal layers of the São Pedro da Cova Coalfield, another indicator of the circulation of magmatic fluids in these seams. The same does not happen when comparing the distribution patterns of the Eastern Basin, a tectonic slice of the São Pedro da Cova Coalfield, as well as the layers of coal belonging to the Pejão Coalfield, which are much less enriched and more homogeneous.

Key Words

Douro Carboniferous Basin, São Pedro da Cova Coalfield, Pejão Coalfield, Coals, Geochemistry, Rare Earth Elements.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Palavras-Chave	IV
Abstract	V
Key Words	V
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XV
1 - Introdução.....	1
1.1. Introdução	3
1.2. Enquadramento Histórico	3
1.2.1 Couto Mineiro de São Pedro da Cova	5
1.2.2. Couto Mineiro do Pejão.....	8
1.3. Trabalhos anteriores.....	13
1.4. Objetivos	15
1.5. Apresentação de alguns resultados.....	15
2 - Caracterização da área de estudo	17
2.1. Enquadramento Geológico	19
2.2. Bacia Carbonífera do Douro	24
2.2.1. Evolução Estratigráfica	26
2.2.2. Evolução Estrutural e Tectónica.....	29
2.2.3. Incarbonização dos carvões da BCD	32
3 – Amostragem e Metodologias Analíticas	35
3.1. Couto Mineiro de São Pedro da Cova	37
3.1.1. Enquadramento local	37
3.1.2. Recolha de amostras	37
3.2. Couto Mineiro do Pejão	38
3.2.1. Enquadramento local	38
3.2.2. Recolha de amostras	39
3.2.3. Colunas estratigráficas das sondagens.....	41
3.3. Preparação das amostras.....	49

3.3.1. Preparação das superfícies polidas	49
3.3.2. Preparação das amostras para análise geoquímica.....	50
3.4. Metodologias analíticas	50
3.4.1. Análise Petrográfica	50
3.4.2. Análise Geoquímica	50
4 - Resultados e Discussão	53
4.1. Couto Mineiro de São Pedro da Cova	55
4.1.1. Composição petrográfica	55
4.1.2. Análise imediata e elementar	61
4.1.3. Elementos maiores e mineralogia	63
4.1.4. Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais.....	70
4.1.5. Afinidades geoquímicas dos elementos vestigiais.....	76
4.1.6. Os ETR como indicadores de processos geoquímicos	83
4.2. Couto Mineiro do Pejão	85
4.2.1. Caracterização dos carvões.....	85
4.2.1.1. Composição petrográfica.....	85
4.2.1.2. Análise imediata e elementar	89
4.2.1.3. Elementos maiores e mineralogia.....	91
4.2.1.4. Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais	101
4.2.1.5. Afinidades geoquímicas dos elementos vestigiais	105
4.2.1.6. Os ETR como indicadores de processos geoquímicos	108
4.2.2. Brechas de base	109
4.2.2.1. Elementos maiores e mineralogia.....	110
4.2.2.2. Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais	116
5 - Conclusões Finais	119
Referências	123
Anexos.....	135
Anexo A	137
Anexo B	139

Lista de Figuras

Figura 1 - Carta da Região Mineira do Douro. As minas de carvão estão representadas pelos polígonos mais escuros, evidenciando com os círculos a vermelho, o Couto Mineiro de São Pedro da Cova em cima, e do Pejão, em baixo (Morando e Rosado, J. P. da Silva, Lithographia da Imprensa Nacional. Retirado da Biblioteca Nacional Digital de Portugal; (Carta da região mineira do Douro (purl.pt/3883/3)).....	4
Figura 2 - Coutos mineiros da Bacia Carbonífera do Douro. Evidenciando São Pedro da Cova (acima) e Pejão (abaixo) (Ribeiro, 2017).	4
Figura 3 – Cavalete do poço de S. Vicente.	8
Figura 4 – Primeira Interpretação do Anticlinal de Valongo como sendo uma dobra tombada (Ribeiro, C., 1861).....	9
Figura 5 - Planta e perfil do plano de lavra de Leuschner. Escala 1:400 (IGM, 1866 <i>in</i> Custódio, 2004).	10
Figura 6 - Projeto de lavra da Companhia Carbonífera e Industrial do Pejão (IGM, 1884 <i>in</i> Custódio, 2004).....	11
Figura 7 – Poço de Germunde II.	13
Figura 8 – Afloramento da Bacia Carbonífera do Douro em relação com o Anticlinal de Valongo (Pinto de Jesus, 2019).	19
Figura 9 – A – Reconstituição geológica da colisão dos megacontinentes; B – Esquema do zonamento geotectónico varisco da Ibéria (Ribeiro, A., 2006).....	20
Figura 10 - Variação das estruturas formadas pela D ₁ abrangendo o SCDB (Dias <i>et al.</i> , 2013).	21
Figura 11 – Evolução tectónica do Anticlinal de Valongo (adaptado de Couto, 1993). ..	22
Figura 12 – Perfil geral do Anticlinal de Valongo retirado da Folha 1 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:200000, 1989.....	23
Figura 13 – Enquadramento do Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão (Dias <i>et al.</i> , 2013). ..	25
Figura 14 - Enquadramento da BCD. A - Ocorrências de Carbonífero continental em Portugal. 1 – Criad-Serra de Rates (Vestefaliano); 2 - Casais-Alvarelhos (Vestefaliano C); 3 – Ervedosa (Vestefaliano D superior); 4 – Bacia Carbonífera do Douro (Estefaliano C inferior); 5 – Arco e S. Miguel (Vestefaliano?) 6 – Bacia do Buçaco (Estefaliano C superior); 7 – Bacia de Santa Susana (Vestefaliano D superior) (Oliveira <i>et. al.</i> , 2019); B – Enquadramento da BCD no anticlinal de Valongo (Pinto de Jesus, 2001).	26
Figura 15 – Coluna estratigráfica da Bacia Carbonífera do Douro (Pinto de Jesus, 2001).	27
Figura 16 - Esquema da formação e enchimento sedimentar da Bacia Carbonífera do Douro bem como a sua evolução estrutural (adaptado de Pinto de Jesus, 2001).	30

Figura 17 – Esquema estrutural da Bacia Carbonífera do Douro (segundo Pinto de Jesus, 2019)	31
Figura 18 - Esquema interpretativo das várias etapas tectónicas e de incarbonização dos carvões da BCD. A – Enquadramento estratigráfico e tectónico; B – perfil transversal segundo XY marcado em A; C – início da incarbonização dos carvões da BCD, bem como a formação da escama de Ervedosa (a cinza); D – continuação da incarbonização dos carvões, com a formação da Bacia Oriental; E – etapa final da incarbonização, evidenciando a duplicação das camadas de carvão (Pinto de Jesus, 2001).	33
Figura 19 - Enquadramento das amostras na Folha 9-D (Penafiel) de acordo com Lemos de Sousa (1978) (BO – Bacia Oriental).....	37
Figura 20 - Enquadramento das amostras e das sondagens na Folha 13-B (Castelo de Paiva).	39
Figura 21 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 654 (FJ6)..	41
Figura 22 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 649 (FJ1)..	42
Figura 23 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 647 (FC15).	43
Figura 24 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 638 (FC6).	44
Figura 25 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 701 (FP5).	45
Figura 26 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 682 (F88).	46
Figura 27 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 700 (F57).	47
Figura 28 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 680 (F86).	48
Figura 29 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Colotelinite (Ct) e pirite framboidal (Pi); B – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); C – Colotelinite (Ct) e semifusinite (Sf); D – Colotelinite (Ct), Fusinite (F) e pirite epigenética a preencher fratura na colotelinite; E – Colotelinite (Ct) e semifusinite (Sf); F – Colotelinite (Ct) e gelovitrinite (Gv); G – Óxidos de ferro (Ox, Fe); H – Colodetrinite (Cd) e minerais de argila (Arg); I – Colotelinite (Ct) e pirite epigenética (Pi); J – Carbonatos na colotelinite (Ct). Imagens A a G pertencem à amostra 95, H a J à amostra 15, ambas da 1ª camada.....	58
Figura 30 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Colodetrinite (Cd) e pirite framboidal (Pi); B – Colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); C – Colotelinite (Ct), fusinite (F) e carbonatos na colodetrinite (Cd); D – Colotelinite (Ct) e pirite epigenética a preencher uma fratura (Pi); E – Cataclase da colotelinite (Ct). Imagens A a D pertencem à amostra 83/84 e a imagem E à amostra 51, ambas da 2ª camada.....	59
Figura 31 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Colotelinite (Ct) e fusinite (F); B –	

Carbonatos na colotelinite (Ct); C – Semifusinite (Sf); D – Minerais de argila na colodetrinite (Cd); E – Pirite framboidal (Pi). Imagens A e B pertencem à amostra 108/116 e C a E amostra 215/218, ambas da 4ª camada.	60
Figura 32 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Milonitização da colotelinite (Ct); B – Colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); C – Carbonatos na colotelinite (Ct) milonitizada; D – Óxidos de ferro (Ox Fe). Todas as imagens pertencem à amostra 77 da BO.	61
Figura 33 – Projeção das amostras estudadas no diagrama de van Krevelen.	63
Figura 34 – Imagem de SEM e o espectro EDS da ilite e do xenótimo (fosfato de ítrio) (amostra 215/218).....	66
Figura 35 - Imagem de SEM e o espectro EDS da ilite e monazite (fosfato de Ce com La e Nd) (amostra 42/48).....	66
Figura 36 - Imagem de SEM e o espectro EDS da ilite e da gorceixite (fosfato de Ba). Foi, ainda, identificada a fluorapatite (fosfato de Ca com flúor) (amostra 42/48).....	67
Figura 37 - Imagem de SEM e o espectro EDS da fluorapatite (fosfato de Ca com flúor), tendo sido identificado também o quartzo e a barite (sulfato de cálcio) (amostra 204/211).	67
Figura 38 - Imagem de SEM e o espectro EDS de sulfuretos de chumbo (galena), zinco (blenda) e cobre e ferro (calcopirite) (amostra 204/211).....	68
Figura 39 - Imagem de SEM e o espectro EDS da anquerite e da fluorapatite (amostra 95).	68
Figura 40 - Imagem de SEM e o espectro EDS da moscovite e da fluorapatite, ambos os minerais epigenéticos (amostra 215/218).....	69
Figura 41 - Imagem de SEM e o espectro EDS do rútilo (amostra 15).	69
Figura 42 - Imagem de SEM e o espectro EDS do zircão (amostra 15).	70
Figura 43 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 1ª camada (UTS B1) e 2º camada (UTS D1), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich, 2009.....	72
Figura 44 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 3ª camada (UTS B2) e 4º camada (UTS D2), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich, 2009.....	73
Figura 45 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da Bacia Oriental, normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich, 2009.	74
Figura 46 - Imagem de SEM e o espectro EDS do cinábrio e respetivo espectro (amostra 15).	78

Figura 47 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 1ª camada (UTS B1).	79
Figura 48 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 2ª camada (UTS D1).	79
Figura 49 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 3ª camada (UTS B2).	81
Figura 50 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 4ª camada (UTS D2).	82
Figura 51 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da Bacia Oriental (BO).	83
Figura 52 - Padrões de distribuição dos ETR das UTS e da Bacia Oriental.	84
Figura 53 - Microfotografias dos carvões do setor do Pejão (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Pirites framboidais (Pi) na colotelinite (Ct) e na colodetrinite (Cd) e argilas (Arg); B – Pirite epigenética (Pi) na colodetrinite (Cd) e argilas (Arg); C – Carbonatos (Carb) na colodetrinite (Cd); D – Pirites (Pi) framboidais (à esquerda), na sua maioria já com um aspecto oxidado, em colotelinite (Ct) e pirite (Pi) epigenética (à direita) em colodetrinite (Cd); E – Óxidos de ferro (Ox Fe) a preencher fraturas na colodetrinite (Cd); F – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf). As imagens pertencem às amostras FP5-D1-1A, FC15-1A, FC6-1A, F57-D2-1A, 719 e 721 respectivamente de A a F, pertencentes à 1ª camada.	87
Figura 54 - Microfotografias dos carvões do setor do Pejão (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Pirites (Pi) framboidais na colotelinite (Ct) e argilas (Arg); B – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); C – Pirites (Pi) com sinais de oxidação, colodetrinite (Cd) e partícula de argila (Arg) dobrada; D – Colodetrinite (Cd), semifusinite (Sf) e argilas (Arg). A imagem à pertence à amostra D1-Ger, B e C a FP5-D1-2A e D a FC15-2A, pertencentes à 2ª camada.	87
Figura 55 - Microfotografias dos carvões do setor do Pejão (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Carbonatos (Carb) e óxidos de ferro (Ox Fe) em colodetrinite (Cd); B – Partícula piritizada (pirites (Pi) framboidais) e colotelinite (Ct); C – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); D – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); E – Colotelinite (Ct) e colodetrinite (Cd) dobradas; F – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e partícula de argila (Arg) dobrada. Imagens da amostra 819 pertencente à 4ª camada.	88
Figura 56 - Projeção das amostras estudadas no diagrama de van Krevelen.	90
Figura 57 - Imagem de SEM e o espectro EDS de sulfuretos de mercúrio (cinábrio) e cobre e ferro (calcopirite) (amostra 721).	91

Figura 58 - Imagem de SEM e o espectro EDS da monazite (fosfato de Ce com La, Nd e Pr) (amostra 721).....	91
Figura 59 - Imagem de SEM e o espectro EDS do rútilo (amostra 721).....	92
Figura 60 – Imagem de SEM e o espectro EDS da monazite (fosfato de Ce, com La, Nd, Dy e Sm) e moscovite (amostra F88-1A).....	92
Figura 61 - Imagem de SEM e espectro EDS de óxidos de ferro a envolver partículas de quartzo (amostra F88-1A).....	93
Figura 62 - Imagem de SEM e o espectro EDS do xenótimo (fosfato de ítrio) em meio moscovítico (amostra F88-1A). Picos de Al, Si e K elevados, por possível contaminação dos minerais de argila onde se encontra esta partícula.	93
Figura 63 - Imagem SEM e espectro EDS do zircão em partículas de biotite (amostra F88-1A).....	94
Figura 64 - Imagem de SEM e o espectro EDS da vermiculite (amostra F88-1B).....	94
Figura 65 - Imagem de SEM e espectro EDS da pirite e a blenda (Amostra F88-1B).....	95
Figura 66 – Imagem SEM e espectro EDS da fluorapatite em quartzo (amostra F88-1B).....	95
Figura 67 – Imagem SEM e espectro EDS da anquerite e da arsenopirite (com Co e Ni na estrutura) juntamente com uma partícula de pirite (amostra FP5-D1-1A).....	97
Figura 68 – Imagens SEM e espectros EDS da arsenopirite (com Co e Ni na estrutura) e da caulinite num meio de ferropiriclasa, uma solução sólida entre periclasa (MgO) e wüstite (FeO) (amostra FP5-D1-1A).....	98
Figura 69 – Imagem SEM de uma partícula de pirite framboidal com espectros EDS de misturas de sulfuretos e sulfossais tais como a bournonite e a tetraedrite (amostra FP5-D1-1A).....	99
Figura 70 – Imagem SEM e espectro EDS do xenótimo (fosfato de ítrio com Gd e Dy) (amostra FC15-2A).....	99
Figura 71 – Imagem SEM e espectro EDS da cheralite, uma monazite de Th (amostra FC15-2A).....	100
Figura 72 – Imagem SEM e espectro EDS da galena e da vermiculite numa partícula de pirite (amostra 819). O espectro da vermiculite tem um pico de S devido à partícula de pirite.....	100
Figura 73 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 1ª camada (UTS B1), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich (2009).....	103
Figura 74 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 2ª camada (UTS D1) e da 4ª camada (UTS D2), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich (2009).....	104

Figura 75 – Dendrograma mostrando a análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 1ª camada sem a amostra F88-1B (UTS B1).	107
Figura 76 - Dendrograma mostrando a análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 2ª camada (UTS D1).	108
Figura 77 – Padrões de distribuição dos ETR das três camadas estudadas.	109
Figura 78 – Imagem SEM e espectro EDS da fluorencite (um fosfato de Al com ETR) epigenética e óxidos de Fe e Mg também epigenéticos. Está presente também uma partícula de rútilo (óxido de Ti) num meio moscovítico (amostra F57-D2-Brecha).....	112
Figura 79 – Imagem SEM e espectro EDS da vermiculite. Crescimento em pente num filão (amostra F57-D2-Brecha).....	112
Figura 80 – Imagem SEM e espectros EDS (amostra F57-D2-Brecha)	113
Figura 81 – Imagem SEM e espectro EDS do rútilo e da vermiculite (amostra FC6-A-Brecha).	113
Figura 82 – Imagem SEM e espectro EDS da vermiculite e do zircão. Presença de óxidos de ferro com possível mistura de fluorapatite (amostra FC6-B-Brecha).	114
Figura 83 – Imagem SEM de um filão de vermiculite com umas estruturas esféricas (amostra F57-D2-Brecha).	115
Figura 84 – Imagem SEM de algumas estruturas esféricas presentes na amostra FC6-A-Brecha.....	116
Figura 85 - Coeficientes de concentração dos elementos das brechas, normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Rudnick <i>et al.</i> (2003).....	117

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Amostras do Couto Mineiro de São Pedro da Cova.	38
Tabela 2 - Sondagens e profundidade da amostragem realizada.	40
Tabela 3 - Amostras do setor de Germunde.	40
Tabela 4 - Composição petrográfica (análise maceral, vol.%, smm; minerais, vol, %) e refletância da vitrinite (Rr, %).	56
Tabela 5 - Dados da análise imediata e elementar dos carvões estudados.	62
Tabela 6 – Dados estatísticos da composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas.	64
Tabela 7 - Elementos vestigiais distribuídos de acordo com os coeficientes de concentração média.	71
Tabela 8 - Afinidades dos elementos maiores e vestigiais, calculados pelo coeficiente de correlação de Pearson.	77
Tabela 9 - Composição petrográfica (análise maceral, vol.%, smm; minerais, vol, %) e refletância da vitrinite (Rr, %).	85
Tabela 10 - Dados da análise imediata e elementar dos carvões do Couto Mineiro do Pejão.	89
Tabela 11 - Dados estatísticos da composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas.	96
Tabela 12 – Elementos vestigiais distribuídos de acordo com os coeficientes de concentração média.	102
Tabela 13 - Afinidades dos elementos maiores e vestigiais, calculados pelo coeficiente de correlação de Pearson.	106
Tabela 14 – Composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas. A negrito encontram-se os valores superiores aos números de Clarke estabelecidos por Rudnick <i>et al.</i> , (2003).	110
Tabela 15 - Composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas. A negrito encontram-se os valores superiores aos números de Clarke estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009) para carvões de grau médio e superior.	137
Tabela 16 - Composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas. A negrito encontram-se os valores superiores aos números de Clarke estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009) para carvões de grau médio e superior.	139

Lista de Abreviaturas

BCD – Bacia Carbonífera do Douro

BO – Bacia Oriental

CCIP – Companhia Carbonífera e Industrial do Pejão

CPC – Companhia Portuguesa de Carvão

CXG – Complexo Xisto-Grauváquico

ECD – Empresa Carbonífera do Douro

EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro

ICCP – International Committee for Coal and Organic Petrology

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente)

ICP-OES – Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente)

IPE – Instituto de Participações do Estado

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MV – Matérias Voláteis

SCDB – Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão

SEM/EDS - Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy

UTS – Unidades Tectonosedimentares

ZCDB – Zona de Cisalhamento Dúrico-Beirão

ZCI – Zona Centro-Ibérica

ZCST – Zona de Cisalhamento de Santa Justa

1 - Introdução

1.1. Introdução

A Bacia Carbonífera do Douro (BCD) inclui diversas minas de carvão, dos quais, os Coutos Mineiros de São Pedro da Cova e do Pejão se destacam pela importância histórica e económica que tiveram no país. Como tal, são áreas com vasto estudo a nível sedimentar, paleontológico, petrográfico, hidrogeológico, e também com preocupações ambientais devido às escombrelas resultantes da exploração das referidas minas. Contudo o estudo geoquímico, principalmente inorgânico destes carvões, é muito escasso. Assim, este trabalho, tem como objetivo principal estudar a composição geoquímica inorgânica dos carvões desta bacia, de modo a compreender a sua composição em elementos maiores e vestigiais e os efeitos geológicos associados, eventualmente compreender também a influência de fluidos magmáticos nestes sedimentos, bem como alargar o conhecimento acerca da sequência que constitui a BCD.

Este estudo envolveu análises petrográficas, geoquímicas, orgânicas e inorgânicas, e mineralógicas a um total de 51 amostras, 24 amostras de carvão do Setor de São Pedro da Cova, e 27 do Setor do Pejão, das quais 18 de carvão e 9 de brecha de base. As 24 amostras do Setor de São Pedro da Cova e 3 do Setor do Pejão foram colhidas e estudadas por Lemos de Sousa (1971, 1973), e selecionadas no âmbito de trabalhos de tese de mestrado e doutoramento anteriores. As restantes amostras do Setor do Pejão, os carvões e as brechas de base, foram colhidas em carotes de sondagens elaboradas à data em que este setor era explorado, com exceção de uma amostra que foi colhida em campo.

1.2. Enquadramento Histórico

A procura intensiva do carvão iniciou-se em Portugal no século XVIII com a Revolução Industrial, e posteriormente com a Primeira Grande Guerra, pois toda a maquinaria o usava como combustível .

São conhecidas várias minas de carvão ao longo da Bacia Carbonífera do Douro (BCD) (Figura 1 e Figura 2), sendo que os coutos mineiros mais relevantes são os de São Pedro da Cova e do Pejão (Lemos de Sousa, 1973; Caetano, 1998; Pinto de Jesus, 2001).

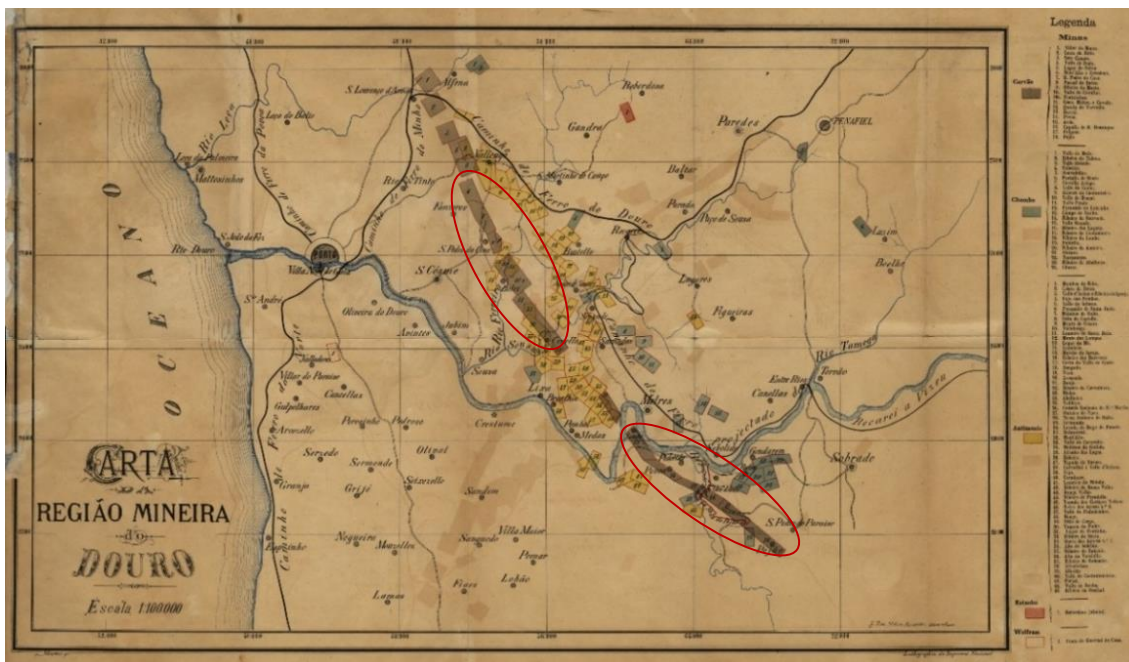


Figura 1 - Carta da Região Mineira do Douro. As minas de carvão estão representadas pelos polígonos mais escuros, evidenciando com os círculos a vermelho, o Couto Mineiro de São Pedro da Cova em cima, e do Pejão, em baixo (Morando e Rosado, J. P. da Silva, Lithographia da Imprensa Nacional. Retirado da Biblioteca Nacional Digital de Portugal; (Carta da região mineira do Douro (purl.pt/3883/3)).

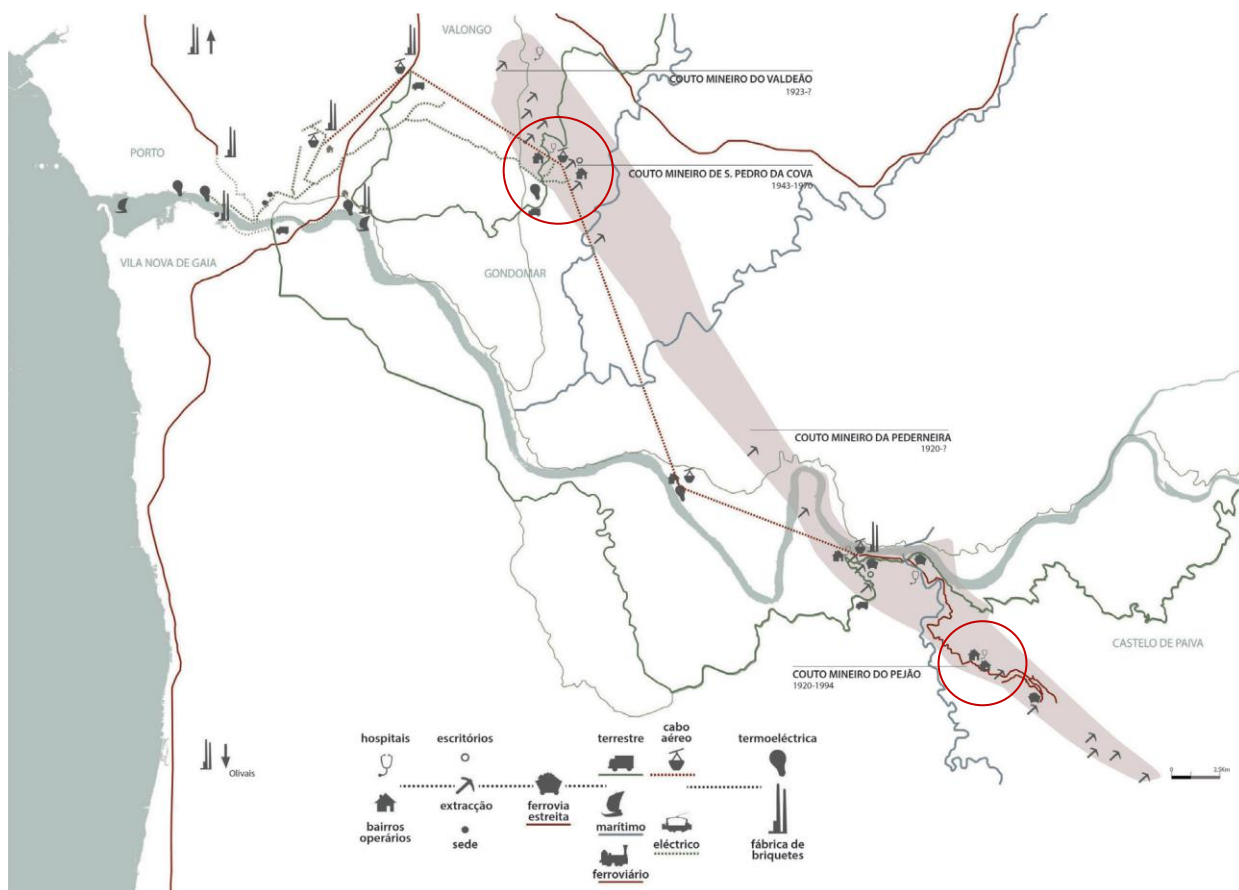


Figura 2 - Coutos mineiros da Bacia Carbonífera do Douro. Evidenciando São Pedro da Cova (acima) e Pejão (abaixo) (Ribeiro, 2017).

1.2.1 Couto Mineiro de São Pedro da Cova

O Couto Mineiro de São Pedro da Cova engloba as freguesias de Covelo, Fânzeres e São Pedro da Cova, que pertencem ao concelho de Gondomar, no distrito do Porto e tem uma área de cerca de 1324 hectares (Lopes, 2010).

Acerca de São Pedro da Cova, poucas menções há anteriores ao século XVIII, encontrando-se uma doação do Couto de D. Teresa aos ermitães de São Pedro da Cova em 1134. Em 1138 foi doado novamente a D. Pedro Rebaldis por D. Afonso Henriques, tendo sido posteriormente concedido ao Bispo do Porto por D. Afonso III em 1379. Há ainda menções em 1460, quando o Bispo tem a intenção de excomungar *“todos aqueles os que cortassem madeira ou fizessem carvão (...) no Couto de S. Pedro da Cova”*, tendo sido desaprovado pela Câmara do Porto (Vieira, 2007; Lopes, 2010).

A descoberta do carvão em São Pedro da Cova data do ano de 1795, por Manuel Alves de Brito, que reconheceu e explorou este carvão por conta própria, com recurso a licenças do governo para tal (Ribeiro, 1858; Vieira, 2007; Lopes, 2010; Rocha, 2016), havendo relatos de mineiros dizendo que: *“... andavam uns agricultores a trabalhar no campo, quando foram aquecer o comer. E, redor à lenha, puseram umas pedras para pousar os tachos. Quando deram por ela já a pedra ardia também. Desde aí várias experiências foram feitas e abriram as minas.”* (Pacheco, 1986 in Vieira, 2007; Lopes, 2010).

Posteriormente, depois de reconhecido o potencial e a qualidade do carvão, o Governo findou as licenças cedidas até então e apostou na exploração direta, colocando um representante do Estado a administrar as minas e a sua exploração (Ribeiro, C., 1858; Lopes, 2010; Rocha, 2016). Em 1801 é criada a Intendência Geral das Minas e Metais do Reino, que concede ao governo poder total em tudo que diga respeito às minas, e José Bonifácio de Andrade e Silva é nomeado Intendente Geral (Lopes, 2010). Entre 1804 e 1805 este reconhece a bacia de São Pedro da Cova e define duas camadas de carvão, a Devesa, no muro da bacia, cujo poço foi aberto entre 1812 e 1820, e a do Poço Alto, junto ao teto, aberto em 1805, bacia esta com a extensão de um quilómetro (Ribeiro, C., 1858).

Foi com base neste reconhecimento que se daria início a novos trabalhos de expansão do Couto Mineiro. Desenvolve-se mais dois campos de lavra, um entre Vila Verde e Ervedosa, que fica a cargo de Reese, e outro entre a Devesa e o Passal, que fica a cargo de Feldner, ambos mestres mineiros alemães. Reese abre também o poço Valinhas no topo da camada da Devesa. Já Feldner abre o poço de Lameira e, posteriormente intenta abrir uma galeria de escoamento que foi mal planeada, pois

acaba por inundar a mina, tendo sido obrigado a interromper os trabalhos, que nunca foram terminados (Lopes, 2010).

Nos finais de 1807, com a fuga da Família Real para o Brasil devido às invasões francesas, a indústria mineira entra numa crise, ainda assim a mina de São Pedro da Cova não cessa trabalhos. Em 1809 Feldner é levado a trabalhar para o Brasil e deixa a Reese os dois campos de lavra. Entre 1812 e 1820, este último abre o poço Devesa e expande duas galerias entre o Poço Alto e o poço de Lameira (Lopes, 2010).

Dada a crise que se vivia, José Bonifácio de Andrade e Silva vê-se obrigado também a regressar ao Brasil em 1819, e Alexandre António Vandelli e Vicente Pinto de Miranda ficam encarregados da Intendência Geral, mas estes não dispõem de conhecimentos necessários e levam a indústria mineira a uma crise ainda mais profunda. Na tentativa de reverter esse estado de crise, o alemão Barão d' Eschwege é nomeado Intendente Geral, mas entre 1822 e 1824 todos os trabalhos mineiros foram encerrados excetuando a mina de São Pedro da Cova por ainda garantir lucros. Apesar dos esforços, infrutíferos, do novo Intendente de reabrir as minas, este foi demitido em 1828 (Lopes, 2010).

Em 1825, o Governo arrenda as minas por 20 anos, a uma Companhia Privada Lisboaeta formada por Silvério Tabner e o Conde de Farrobo (Ribeiro, C., 1858; Rocha, 1997; Lopes, 2010).

Cátia Rocha (2016) divide a história da exploração das minas de São Pedro da Cova em três períodos distintos: um primeiro, já descrito, desde a sua abertura até 1825; o segundo, de 1825 a 1909; e um terceiro de 1909 até 1972, quando a lavra da mina encerra definitivamente.

Sob alçada da Companhia Privada são abertos diversos poços, tais como o poço Rebelo em 1830, o poço Silva em 1835 e o poço Lodi em 1837. Posteriormente é também aberto o poço Bimbarra sobre a camada do Poço Alto que comunica com os poços Lodi e Lameira. Entre 1840 e 1845 é aberto o poço Farrobo. Encontram-se referências da exploração do Passal, local onde se viram obrigados a abandonar bastante minério, por falta de um sistema de escoamento eficiente. É referido também a abertura de outros poços, sem lhes darem grande relevância (Lopes, 2010).

A Companhia Privada, por decreto, em 1841, passou a denominar-se Companhia das Minas de Carvão de pedra do Reino de São Pedro da Cova (Ribeiro, C., 1858; Rocha, 2016). Até esta data, a intendência das minas de São Pedro da Cova esteve sob alçada de vários nomes, mas nenhum deles se preocupava com os trabalhos feitos pelos

antecessores, o que levava a um trabalho descuidado e a um grande desperdício de material (Ribeiro, C.,1858).

Na tentativa de reverter estes problemas Casimir Pierre foi contratado em 1847, este consegue melhorar os planos de lavra das minas e abre também o poço Esperança. Ainda assim, em 1848 é posta uma ação contra a Companhia das Minas de Carvão de pedra do Reino de São Pedro da Cova, pois o contrato de arrendamento de 20 anos já havia caducado, ficando então os trabalhos impedidos. Em 1849 é criada a concessão das Minas de Carvão de São Pedro da Cova que é requerida pelo Conde de Farrobo, tendo-lhe sido atribuída a concessão temporária, de modo que o governo não perdesse a renda destas minas (Rocha, 1997; Lopes, 2010). A Companhia, ao ver todos os seus trabalhos embargados, compra um terreno em Ervedosa, onde descobre carvão e abre, então, dois poços, dando origem à mina de Providência. Em 1852 os embargos são levantados e nesse mesmo ano a Companhia contrata o engenheiro de minas Mr. Schmitz. Este reinicia os trabalhos do poço Esperança, abrindo galerias até ao Passal, e desenvolve melhorias de lavra nas outras minas. Em 1854 a concessão passa definitivamente para o Conde de Farrobo (Lopes, 2010).

Em 1909 a Empresa das Minas de Carvão de São Pedro da Cova torna-se concessionária do couto mineiro até à altura que encerra. Sob alçada desta empresa, as minas têm um aumento significativo de produção, devido à implantação de novos métodos de tratamento e exploração do carvão, mais rápidos e eficientes. A pressão da Primeira Guerra Mundial também é uma das causas. Mas o principal motivo deste crescimento súbito prende-se com a abertura da Central Termoelétrica de Massarelos em 1915, consumindo grandes quantidades deste carvão para queima e produção de energia elétrica (Lopes, 2010; Rocha, 2016).

Em 1921 a concessionária muda de nome, para Companhia das Minas de São Pedro da Cova e no mesmo ano constrói o poço de S. Vicente, que facilita a extração, preparação e expedição do carvão. Neste poço é construído um cavalete, para auxílio da remoção do material do interior da mina, inicialmente feito de madeira, mas após um uso intensivo foi reconstruído em betão em 1935 (Figura 3) (Lopes, 2010; Rocha, 2016).



Figura 3 – Caveleite do poço de S. Vicente.

Após a Segunda Grande Guerra, em 1945, a exploração do carvão em São Pedro da Cova entrou em declínio. As tentativas de inverter esta situação e as ajudas governamentais, nomeadamente a construção da Central Termoelétrica da Tapada do Outeiro, em 1959, não foram suficientes tendo-se suspenso a lavra em 1970, dando-se aí início ao encerramento da mina. Contudo, em 1973, acendem-se esperanças de reabrir dada a crise do petróleo, e posteriormente, em 1974, com o 25 de Abril, esperanças estas que se revelaram infrutíferas (Lopes, 2010; Rocha 2016).

Em 1984 o Couto Mineiro foi adjudicado à exploração à empresa Terriminas, Sociedade Industrial de Carvões, Lda, e esta procedeu à lavra a céu aberto, mas a produção foi muito escassa e em 1992 esta exploração cessou definitivamente (Lopes, 2010).

1.2.2. Couto Mineiro do Pejão

O Couto Mineiro do Pejão pertence ao concelho de Castelo de Paiva, no distrito de Aveiro, e ocupa uma faixa que se estende pelas freguesias de Germunde, Pedorido, Raiva, Paraíso e Paraduça (Machado, 1970).

Iniciada a exploração de carvão na BCD em meados do século XIX, surge o interesse de investigar mais para sul do rio Douro e, no que viria a ser designado por Couto Mineiro do Pejão, descobre-se, em 1859, a mina da Póvoa, na freguesia de Pedorido, e simultaneamente, a mina do Monte das Cavadinhas, na freguesia de São Pedro do

Paraíso, junto à localidade de Pejão Velho, sendo a primeira mina do Couto Mineiro do Pejão (Custódio, 2004; Santos, 2008 ; Ribeiro, D., 2014).

Em 1854 Carlos Ribeiro, ao estudar e cartografar a BCD refere a presença de carvão no Pejão, mas é só em 1959 que Francisco Saraiva Couraça e Augusto Soares d’Azevedo Barboza de Pinho Leal são reconhecidos como descobridores e proprietários desta mina. É neste mesmo ano que é elaborado o primeiro relatório oficial pelo engenheiro João Baptista Schiappa de Azevedo. A delimitação de exploração inicial da zona do Pejão foi circunscrita pois Schiappa de Azevedo baseou o seu parecer nos estudos de um geólogo inglês, Daniel Sharpe (*vide* Ribeiro, C., 1858), que definiam a zona como sendo do Silúrico, quando na verdade se tratava de um depósito do Carbonífero¹ (Ribeiro, C., 1858) coberto pelo flanco inverso do anticlinal. Esta conclusão deve-se a Carlos Ribeiro, que efetuou vários cortes interpretativos da geologia nas imediações do Porto, interpretando pela primeira vez o Anticlinal de Valongo como sendo uma dobra tombada (Ribeiro, C., 1858) (Figura 4). Uns anos mais tarde, comprova-se que estes terrenos seriam bem mais valiosos do que os de São Pedro da Cova (Custódio, 2004).



Figura 4 – Primeira interpretação do Anticlinal de Valongo como sendo uma dobra tombada (Ribeiro, C., 1861).

Em 1860, os dois descobridores, juntamente com mais oito acionistas formam a Companhia Arouquense para a exploração das antracites do Pejão, aprovada em 1863. Já em 1865 a empresa contrata um dos engenheiros mais conceituados da segunda metade do século XIX para diretor técnico, João Alberto Adolpho Leuschner, que faz planos de exploração na zona das Cavadinhas (Figura 5). O alvará de concessão definitivo é aprovado no final desse mesmo ano (Rocha, 1997; Custódio, 2004).

¹ À época, o Carbonífero era designado por *Coal Measures*.

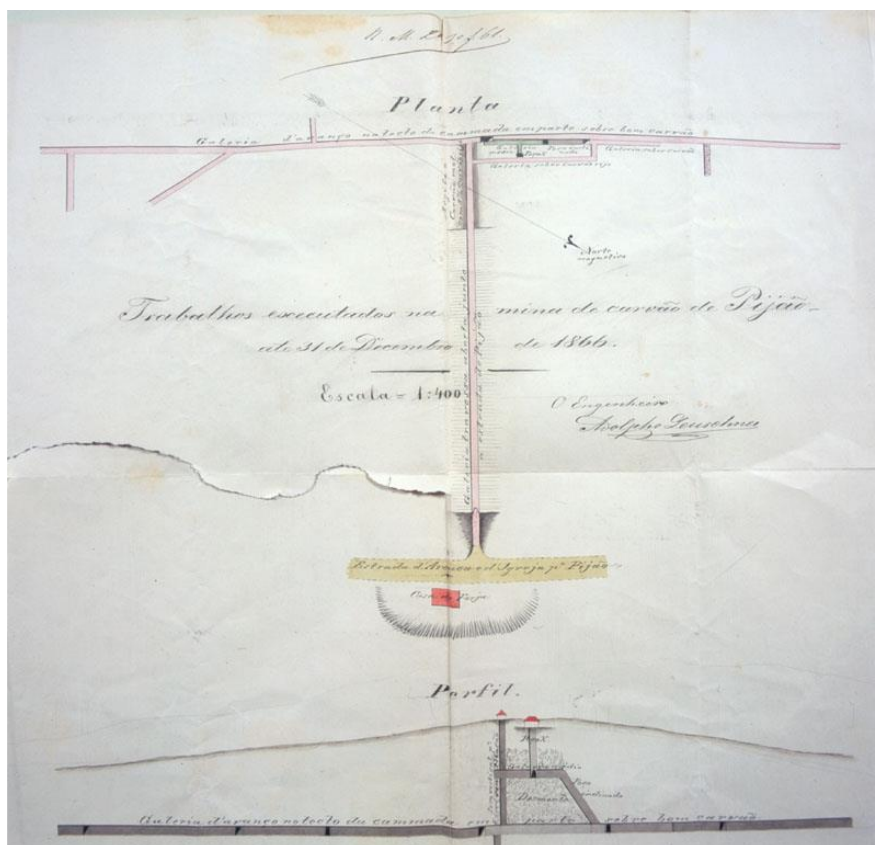


Figura 5 - Planta e perfil do plano de lavra de Leuschner. Escala 1:400 (IGM, 1866 in Custódio, 2004).

Em 1869 Frederico Augusto Vasconcellos Pereira Cabral compra a mina à Companhia Arouquense com o objetivo de dar continuidade ao projeto elaborado por Leuschner. Durante este período, Frederico Cabral opta por uma exploração a céu aberto em Cavadinhas, Pejão, Fojo e uma outra no Ervedal, que posteriormente é abandonada. Em 1872 é registada a mina do Arda, mas a exploração é só autorizada em 1882. Em 1875, Frederico Cabral abre uma fábrica de briquetes na rua da Boavista (Custódio, 2004).

Em 1884 a concessão passa para a Companhia Carbonífera e Industrial do Pejão (CCIP). Durante o seu período a CCIP consegue a concessão da mina do Fojo e da mina de S. Domingos, ambas na freguesia de Raiva e também a concessão da mina do Arda, na freguesia de Pedorido. Neste mesmo ano encerra a fábrica de briquetes na Boavista e reabre-a em Pedorido. Posteriormente, em 1889, esta última é encerrada e aberta uma outra na Afurada, no mesmo ano (Rocha, 1997; Custódio, 2004).

O período de concessão desta companhia foi marcado por um desenvolvimento e modernização das técnicas de exploração industrial de carvão, tendo-se elaborado um novo plano de lavra mais eficaz e económico (Figura 6). Este novo plano garantia mais facilidade na extração, na ventilação e no escoamento de águas, principalmente a grandes profundidades. Era utilizado o método de desmonte interno das camadas, e,

terminada a exploração, abandonadas e entulhadas (desmonte com enchimento), evitando-se os custos de conservação (Custódio, 2004).

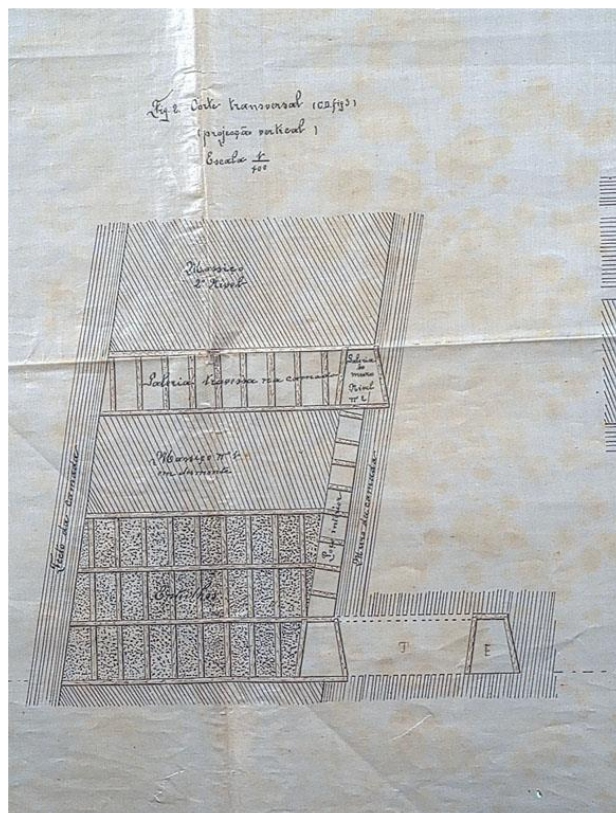


Figura 6 - Projeto de lavra da Companhia Carbonífera e Industrial do Pejão (IGM, 1884 in Custódio, 2004).

A 1897 a CCIP entra em falência e o engenheiro Adolpho Nery de Vasconcellos e a sua irmã, D. Margarida de Vasconcellos Pereira de Almeida, filhos de Frederico Augusto Vasconcellos Pereira Cabral, adjudicam a mina ao tribunal de Castelo de Paiva, por terem saldado a hipoteca do proprietário anterior, a CCIP. Quando Adolpho Nery de Vasconcellos falece, a 1905, a sua irmã vende a propriedade à Companhia Portuguesa de Carvão (CPC). Este é um período repleto de burocracias, tentando entender toda a propriedade pertencente à CCIP e aos seus novos proprietários, pois Frederico Cabral teria cedido pequenas partes da mina como promessas ou para venda, resultando num período “*envolto num espesso nevoeiro*” (Custódio, 2004).

A posse definitiva da CPC foi curta, de apenas dois anos (1906-1908), mas declara-se descobridora oficial das minas da Serrinha e de Germunde, com concessão definitiva para exploração no ano de 1906 (Rocha, 1997; Custódio, 2004).

Em 1908 a propriedade passa a pertencer à Anglo-Portuguese Collieries, Limited, cujos sócios, juntamente com acionistas, constituíram uma Sociedade Exploradora de Minas de Carvão, de onde proveio a Empresa Carbonífera do Douro, Lda (ECD), concessionária da mina a 1917. A ECD inicia a sua atividade oficial a 1918, e neste

mesmo ano a Empresa inicia a extração na mina do Fojo, tendo sido a sua maior mina durante, pelo menos, 30 anos (Machado, 1970; Custódio, 2004).

Em 1919 é elaborada pelo engenheiro Chefe da Circunscrição Mineira do Norte, a primeira planta do Couto Mineiro do Pejão, oficializando-se a definição do Couto Mineiro a 1920. Apesar de viver um período áureo entre 1918 e 1925, a ECD entra em processo de falência em 1929 devido à crise financeira de Nova Iorque (Rocha, 1997; Custódio, 2004).

A 1936 o belga Jean Tyssen toma posse da ECD, e vem revolucionar e modernizar a exploração do carvão, tanto em tecnologia de extração e de transportes, em técnicas de exploração, bem como o bem-estar habitacional e social dos mineiros (Custódio, 2004).

Em 1940 é elaborada uma memória descritiva onde todo o plano de lavra é bem definido: os aspetos da descoberta, as condições em que se encontra o jazigo, o método ideal de exploração e as diligências a optar no rejeitado e respetivo transporte (Custódio, 2004).

Na continuidade da década de 40 do século XX a ECD concebe uma estratégia de expansão com três objetivos principais:

- Potencializar outras minas de carvão da região, obtendo uma cartografia pormenorizada para melhor entendimento da continuidade das camadas, bem como a obtenção de outras minas que confrontassem os resultados da empresa, como foi o caso da mina da Paraduça em 1942;
- Alargar o mercado de consumo do carvão. Para tal foi necessário renovar e ampliar a linha férrea e obter locomotivas, vagões e rabões (pequenos barcos) para transportar o carvão;
- Construir uma nova fábrica de briquetes, desta feita no Freixo, próximo à Estação de Campanhã, no Porto.

Entre 1952 e 1966 o Couto Mineiro do Pejão assiste a uma rápida mudança tecnológica com diversas experiências nos métodos de desmonte², devido principalmente ao abastecimento da Central Termoelétrica da Tapada do Outeiro (Custódio, 2004). Em 1978, com o estatuto de Sociedade Anónima, a Empresa Pública (Consórcio entre o Instituto de Participações do Estado (IPE) e a SOFIMINES, a principal acionista da ECD) passa a ser concessionária do Couto Mineiro. Durante este período vê o seu capital

² O desmonte passa a ser feito em forma de espinha, sem enchimento, e os suportes (quadros) são a base de sustentação das galerias. Este tipo de desmonte é muito mais produtivo do que o que anteriormente se usava.

umentar e decide construir o poço mineiro mais caro de Portugal, o poço de Germunde II, inaugurado em 1985 (Figura 7). Um ano depois, cerca de 90% do carvão extraído até então era destinado à Central Termoelétrica da Tapada do Outeiro (Custódio, 2004).



Figura 7 – Poço de Germunde II.

Nos anos 80 assiste-se a uma mudança de consumo energético obtido por queima do carvão, dando início à decadência das minas de carvão pela Europa, o que leva a Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM, E.P.) a adquirir 99% do capital da ECD até ao seu encerramento definitivo em 1994. Ainda assim a ECD, na tentativa de encontrar soluções para esta crise, desenvolve um projeto com o Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro entre 1990 e 1991, cujo objetivo seria estudar a aplicabilidade dos xistos carbonosos na indústria da cerâmica de construção, estudo este que não foi bem-sucedido devido ao teor de cinzas ser à volta de 45%, tornando-se um carvão de má qualidade para este fim (Caetano, 1998; Custódio, 2004).

1.3. Trabalhos anteriores

Os estudos acerca das temáticas que serão elaboradas neste trabalho remontam ao século XIX e por isso, a bibliografia referente é bastante extensa. Contudo é possível referir-se a Pinto de Jesus (2001) que demonstra, cataloga e sintetiza grande parte das referências até à altura. São de nota também as notícias bibliográficas de Teixeira (1944 e 1945) e de Lemos de Sousa (1973). Posteriormente Lemos de Sousa & Oliveira (1983)

elaboram uma memória que sintetiza e atualiza os conhecimentos até à altura, acerca da paleontologia, estratigrafia, tectónica e afins do Carbonífero continental português e que é atualizado novamente em Lemos de Sousa (1983) e em Lemos de Sousa & Wagner (1985).

Ainda assim é importante dar relevância a certos trabalhos que podem complementar a informação, de modo que se facilite a compreensão e a evolução dos estudos acerca da BCD e respetivo enquadramento geológico, tal como a primeira referência geológica da periferia do Porto, bem como o primeiro esboço geológico que engloba a zona de São Pedro da Cova, elaborados por Daniel Sharpe (1834 e 1849, respetivamente). É a partir destes trabalhos que se elaboram outros tantos de relevância tais como Teixeira (1944, 1945), Carrington da Costa (1938, 1946) e Ribeiro (1858) já referido no capítulo anterior.

Para além destas referências e de outras tantas já referidas por Pinto de Jesus (2001) podemos acrescentar outras mais recentes tais como:

- **Cartografia geológica, tectónica e geomorfológica:** Pinto de Jesus (2003), Pinto de Jesus & Lemos de Sousa (2003), Chaminé *et al.* (2004), Dias & Ribeiro (2013), Dias *et al.* (2014), Amaral *et al.* (2014), Silva (2016) e Oliveira *et al.* (2019);
- **Estratigrafia e paleontologia:** Pinto de Jesus (2003); Correia (2016), Correia *et al.* (2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2013a, 2013b, 2014, 2016, 2018, 2019), Loureiro *et al.* (2010a, 2010b); Oliveira *et al.* (2014), Calafate *et al.* (2014), Oliveira *et al.* (2019);
- **Petrologia e mineralogia dos carvões e a influência das escombrelas no ambiente:** Lemos de Sousa *et al.* (2010b, 2010c), Sant'Ovaia *et al.* (2010), Vila *et al.* (2010), Ribeiro, J. (2020), Ribeiro & Flores (2019), Ribeiro *et al.* (2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2010e, 2011, 2013a, 2013b, 2014a, 2014b, 2015, 2016, 2019), Marques *et al.* (2013), Teixeira *et al.* (2014), Moura *et al.* (2016, 2018a, 2018b, 2018c), Santos *et al.* (2019), Rocha, J. *et al.* (2019), Mansilha *et al.* (2019, 2021), Espinha Marques *et al.* (2021);
- **História mineira:** Custódio (2004), Vieira (2007), Ribeiro (2014, 2017a, 2017b, 2019), Lopes (2010), Rocha (2016).

Estes trabalhos são uma importante atualização dos conhecimentos acerca do Carbonífero continental em Portugal. Pedro Correia tem publicado uma grande variedade paleontológica presente, a qual tem vindo a ser descoberta e atualizada na

última década. Atualmente, têm vindo a ser efetuados estudos envolvendo o carvão e as respetivas escombreyras, bem como o seu impacte ambiental. Dado que as minas fecharam no século passado, não era dada a importância dos dias de hoje à reconstrução local e à preservação, preocupação esta, cada vez mais impactante devido à autocombustão da escombreyra de São Pedro da Cova.

Já a história das minas, cuja informação é escassa e dispersa, encontra-se bem organizada em projetos museológicos como é o caso da obra não publicada de Jorge Custódio (2004) ou em estudos arquivísticos como é o caso da dissertação de Cátia Rocha (2016).

1.4. Objetivos

No sentido de avaliar a assinatura geoquímica dos carvões da BCD e compreender os fatores geológicos responsáveis, foram definidos os seguintes objetivos:

- Avaliar a composição petrográfica das amostras estudadas;
- Identificar as afinidades e o modo de ocorrência dos elementos vestigiais e processos geológicos que possam ter controlado a sua origem e enriquecimento/empobrecimento;
- Avaliar a concentração e distribuição, e documentar a variação de elementos ambientalmente sensíveis (por exemplo Hg) nestes carvões;
- Identificar a influência dos processos geológicos, nomeadamente, dos fluidos magmáticos sobre as frações orgânicas e inorgânicas dos carvões estudados.

Uma abordagem integrada utilizando a petrografia, geoquímica, orgânica e inorgânica, e os dados mineralógicos foram utilizados para alcançar os objetivos previamente anunciados.

1.5. Apresentação de alguns resultados

Na sequência do desenvolvimento dos estudos realizados no âmbito desta tese foram apresentados dois trabalhos em reuniões científicas assim como a apresentação de um manuscrito já submetido à revista *Minerals* no volume especial intitulado *Organic Matter in Sedimentary Systems: Insights from Organic Petrology and Organic Geochemistry*.

Os trabalhos apresentados e o manuscrito submetidos são os seguintes:

- Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A., Flores, D., 2021. Assinatura geoquímica de fluidos ígneos nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: sector de São Pedro

da Cova. Jornadas do ICT 2021, Universidade do Porto, Porto, Livro de resumos, 43-44. (Apresentação oral);

- Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., 2021. Assinatura Geoquímica dos Carvões de São Pedro da Cova, Bacia Carbonífera do Douro, Portugal. Anais XV Congresso de Geoquímica dos Países da Língua Portuguesa/XVIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Recife Brasil, 1pp. (Apresentação em painel);
- Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A., Suárez-Ruiz, I., Flores, D. (submitted). Effects of magmatic fluids in coals of São Pedro da Cova Coalfield, Douro Carboniferous Basin, Portugal: insights from in-organic geochemistry. Minerals, 23pp. (Manuscrito submetido).

A cópia destes trabalhos faz parte integrante desta tese e são apresentados em anexo.

2 - Caracterização da área de estudo

2.1. Enquadramento Geológico

A área em estudo está inserida na Zona Centro-Ibérica (ZCI), uma das unidades geológicas do Terreno Autóctone Ibérico. Encontra-se associado à megaestrutura denominada Anticlinal de Valongo (Figura 8) e é abrangida pelas folhas 9-D (Penafiel), 13-B (Castelo de Paiva) e 13-D (Oliveira de Azeméis) da Carta Geológica de Portugal dos Serviços Geológicos de Portugal na escala 1/50000 (Couto, 1993; Pinto de Jesus, 2001).

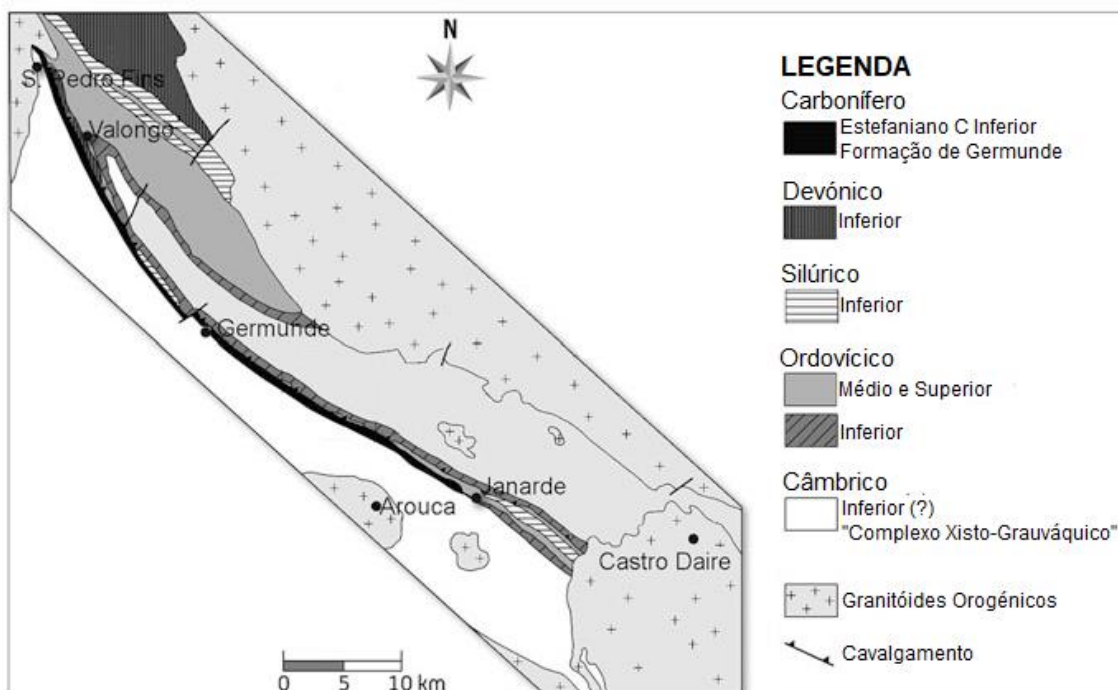


Figura 8 – Afloramento da Bacia Carbonífera do Douro em relação com o Anticlinal de Valongo (Pinto de Jesus, 2019).

No Terreno Autóctone Ibérico, e mais detalhadamente no anticlinal supracitado, há evidências de atuação da Fase Sarda, e da Orogenia Varisca, mais concretamente a primeira e terceira fase desta última.

A Fase Sarda, compressiva, terá sido a responsável pela discordância que se apresenta entre o Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) e o Ordovícico, e gerou dobramentos sem formação de clivagem nas camadas do CXG (Couto, 1993; Dias *et al.*, 2013).

Já a orogenia Varisca, bem mais intensa que a anterior, *“é definida como um conjunto de processos de natureza dinâmica mediante os quais se produziu a amalgamação dos diversos terrenos (...), como resultado de um processo longo e complexo de convergência, que incluiu etapas iniciais de subducção de crosta oceânica (e*

eventualmente obdução), e culminou na colisão dos diferentes blocos continentais” (Figura 9) (Ribeiro, A., 2006).

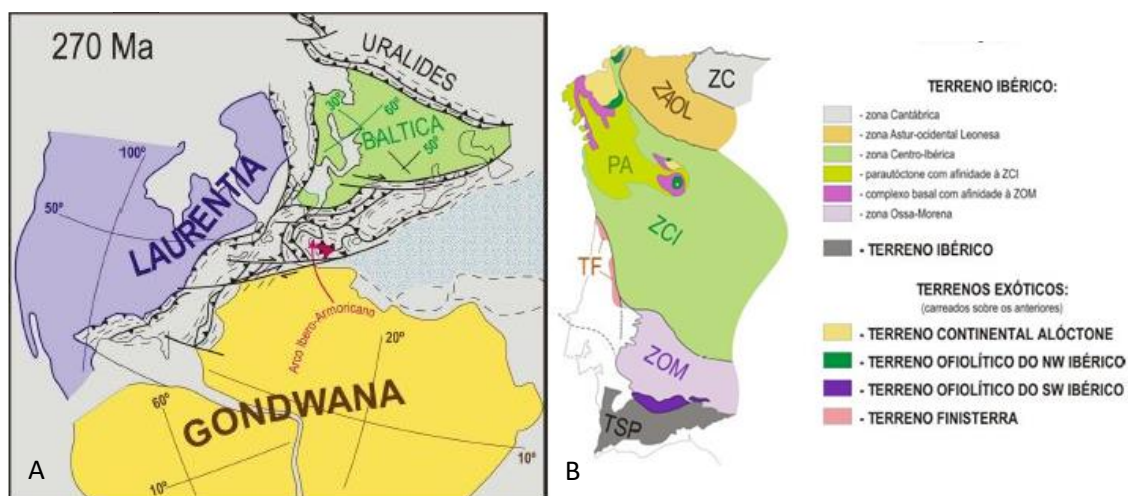


Figura 9 – A – Reconstituição geológica da colisão dos megacontinentes; B – Esquema do zonamento geotectónico varisco da Ibéria (Ribeiro, A., 2006).

Esta orogenia formou as estruturas ibéricas mais evidentes. Estas mesmas estruturas, localmente, resultaram de quatro episódios de deformação, a saber:

- **1º Episódio de Deformação (D₁ local, F₁ regional)** – teve início no Devónico inferior a médio. Esta deformação foi responsável pelo dobramento principal do Anticlinal de Valongo, cujas orientações são geralmente NW-SE e os eixos pouco inclinados. No anticlinal de Valongo a lineação de interseção mergulha 30° para NNW quando os flancos inclinam para NE, e 55° para NNW quando o flanco inverso apresenta alguma inclinação para SW, indicando uma associação a um cisalhamento esquerdo, subparalelo ao dobramento, designado Zona de Cisalhamento do Dúrico-Beirão (ZCDB) por António Ribeiro (1974). Nesta zona é notável também uma progressão gradual dos estiramentos, sendo que estes passam de subhorizontais no fecho da dobra a NW, para mergulhos superiores a 50° à medida que nos dirigimos para SE, desta feita evidenciando uma diminuição da componente de cisalhamento esquerdo e um aumento da componente cavalgante em direção a SE (Figura 10). Posteriormente ao dobramento, ocorre um cisalhamento na zona de charneira, designado por Zona de Cisalhamento de Santa Justa (ZCSJ), provocando a subida e consequente erosão do flanco SW, dando origem a parte dos sedimentos do Carbonífero (Couto, 1993; Dias *et al.*, 2013).

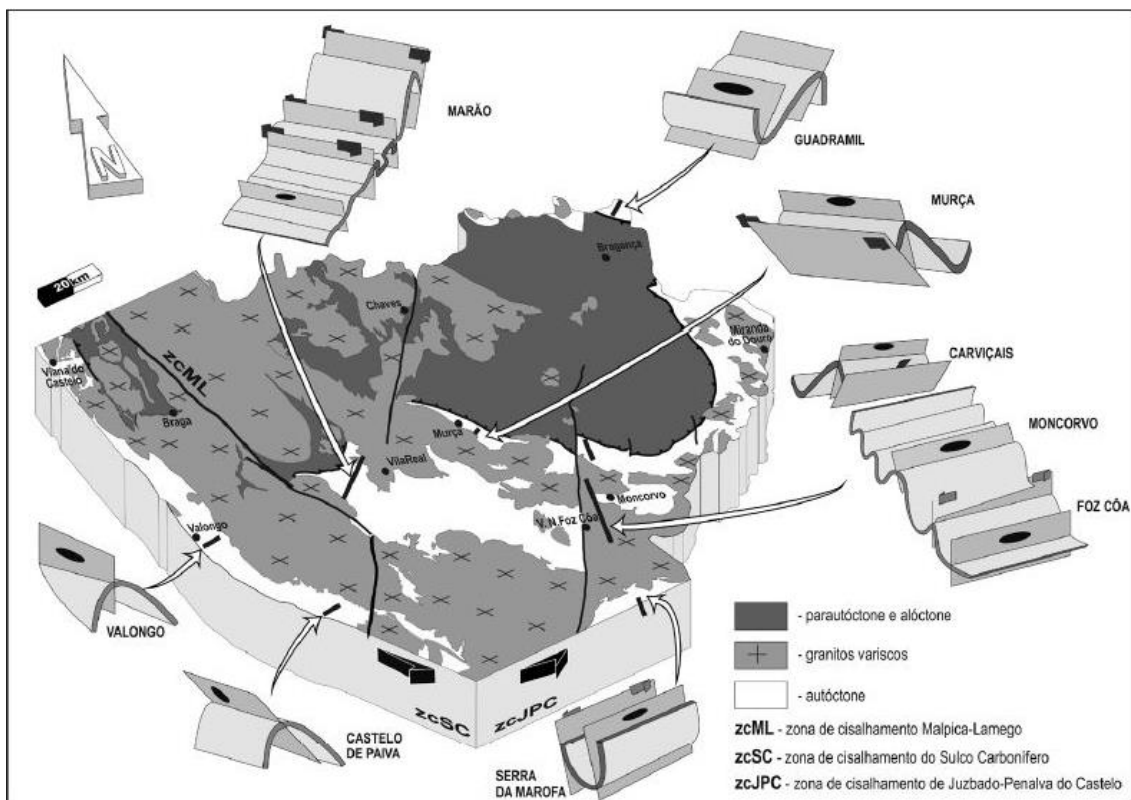
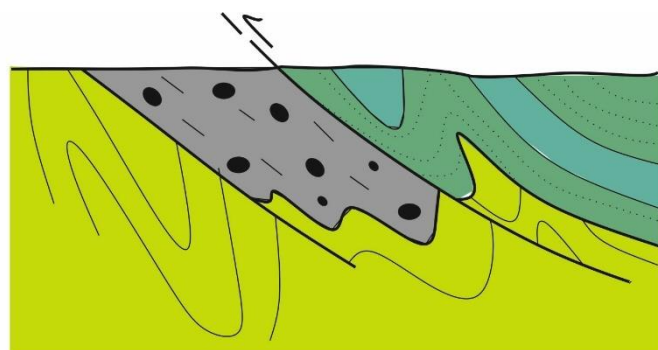


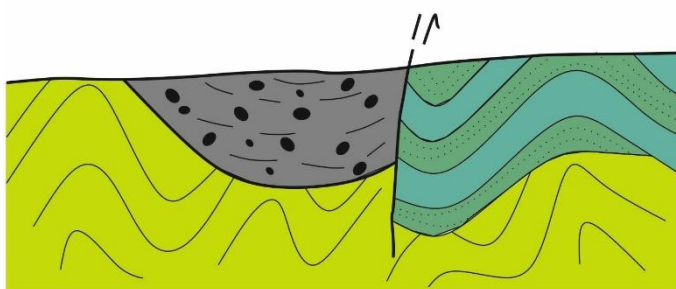
Figura 10 - Variação das estruturas formadas pela D_1 abrangendo o SCDB (Dias *et al.*, 2013).

- 2º Episódio de Deformação (D_2 local)** – Inicia-se então uma fase distensiva. As estruturas formadas por esta deformação são influenciadas pelas zonas de cisalhamento, já ativas durante a deformação anterior. São estruturas que apresentam uma direção geral NNE-SSW (subperpendicular aos dobramentos formados por D_1), com uma inclinação de 40° para WNW. D_2 é marcada pelo dobramento e falhamento longitudinal, individualizando-se uma nova bacia na qual se irão depositar os sedimentos do Carbonífero (Couto, 1993; Dias *et al.*, 2013).
- 3º Episódio de Deformação (D_3 local, F_3 regional)** – Esta fase de deformação, novamente compressiva, é responsável pelo dobramento dos sedimentos do Paleozóico inferior e pelo tombamento do anticlinal de Valongo. É também nesta fase que se inicia a instalação de granitos variscos tardios, responsáveis pela posterior incarbonização dos carvões da BCD (Lemos de Sousa, 1978; Couto, 1993).
- 4º Episódio de Deformação (D_4 local, Fases tardias regionais)** – Nesta fase mais tardia, em regime frágil, a compressão associada ao movimento do flanco inverso do anticlinal origina cavalgamentos e escamas tectónicas na BCD (Pinto de Jesus, 1986 *in*: Couto, 1993; Fernandes, 2007).

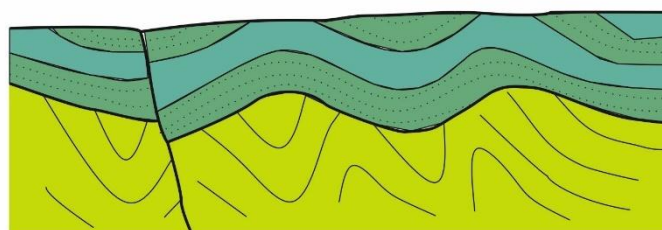
A título de resumo segue a Figura 11, que esquematiza as estruturas relacionadas com a deformação estrutural do Anticlinal de Valongo.



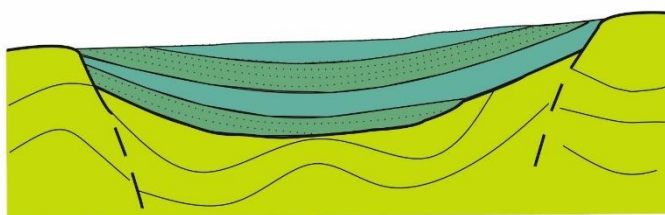
Compressão pós-Estefaniana
 $\sigma_1 = N40^\circ$



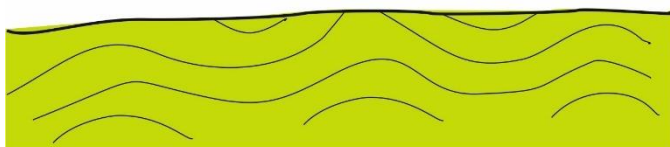
Fase de distensão
Formação da bacia Carbonífera e
sedimentação do Carbonífero



Compressão ante-Estefaniana
 $\sigma_1 = N70^\circ$



Fase de distensão
Formação da bacia Ordovícica
e sedimentação do Ordovícico
ao Devónico



Compressão Fase Sarda
 $\sigma_1 = N85^\circ$

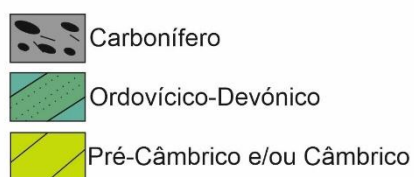


Figura 11 – Evolução tectónica do Anticlinal de Valongo (adaptado de Couto, 1993).

O Anticlinal de Valongo, formado então durante a D_1 , é uma antifoma anticlinal assimétrica, com direção NW-SE, um eixo mergulhante de 5° a 15° para NW e um plano axial de 60° para NE. O flanco normal, que inclina cerca de 35° para NE, tem cerca de 20 km, passando por Valongo até Castelo de Paiva, enquanto o flanco inverso é sub-vertical e delimitado pelo cisalhamento esquerdo (ZCDB), e prolonga-se por 80 km até Mioma, sendo interrompido pelo maciço granítico de Castro Daire (Figura 12) (Couto, 1993; Pinto de Jesus, 2003; Gomes & Chaminé, 2005; Fernandes, 2007; Lemos de Sousa *et al.*, 2010a).

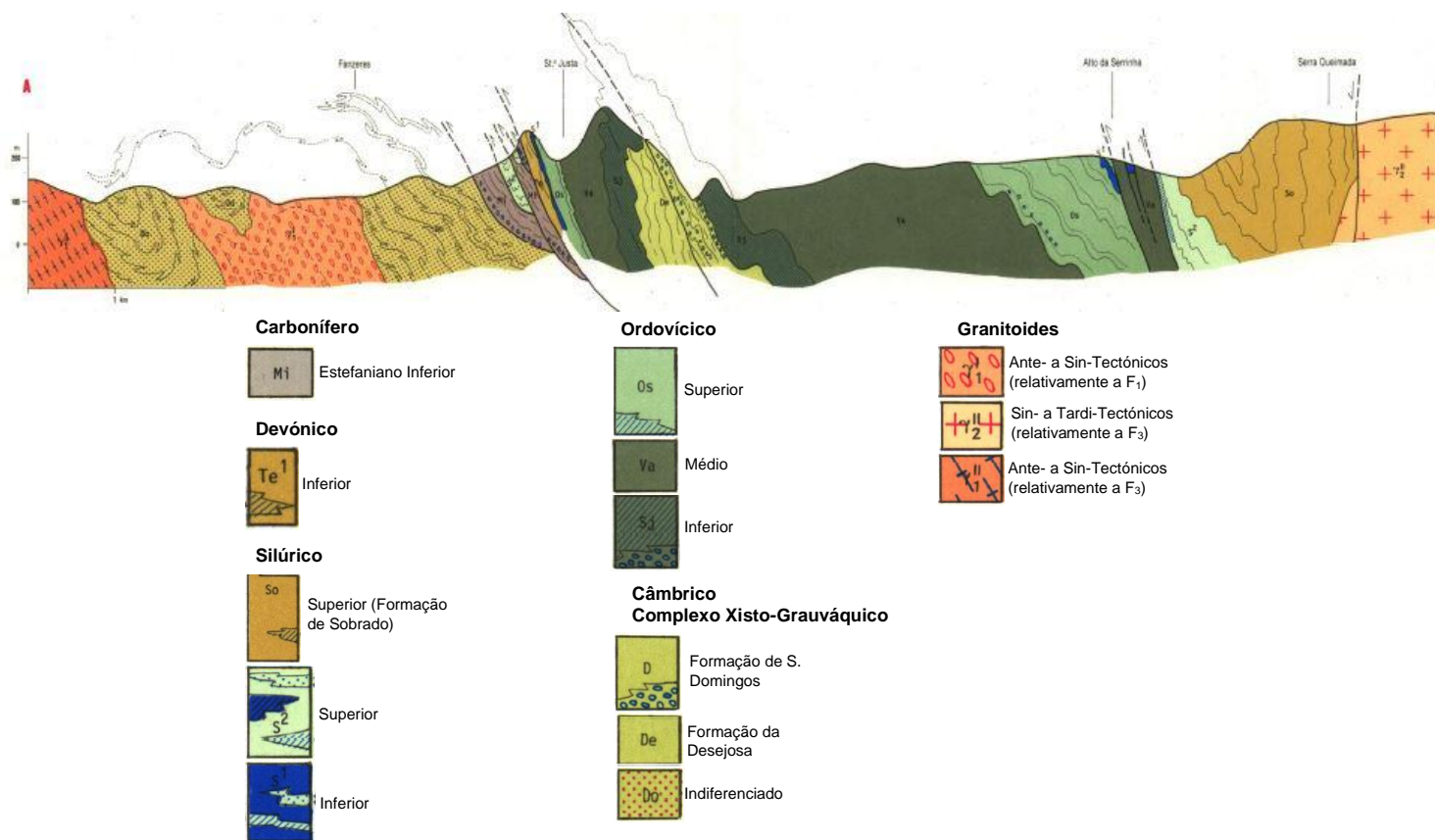


Figura 12 – Perfil geral do Anticlinal de Valongo retirado da Folha 1 da Carta Geológica de Portugal à escala 1:200000, 1989.

As litologias desta megaestrutura englobam idades que vão desde o Precâmbrico e/ou Câmbrico até ao Devónico inferior descritas em pormenor por Couto (1993) e Couto *et al.* (1997), a saber:

- **Precâmbrico e/ou Câmbrico** – Também denominado de Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), é a formação que se encontra no núcleo do Anticlinal. Esta formação é dividida em três setores, sendo a Unidade de Terramonte a associação litológica mais inferior. Esta unidade é constituída por sedimentos de origem turbidítica, do tipo “flysch”, onde é observável uma grande quantidade de estruturas sedimentares. As Unidades de Montalto e Alto Sobrido (unidade

intermédia e superior, respetivamente) são constituídas por xistos, grauvaques, arenitos, quartzitos e conglomerados.

- **Ordovícico** – Com atualizações recorrentes descritas por Couto & Borges (2006), Couto & Möelo (2011), Couto (2013) e Couto *et al.* (2013). As formações desta idade assentam em discordância angular sobre a formação anterior, discordância esta devida à fase de deformação Sarda. O Ordovícico aflora em duas faixas, que correspondem aos flancos do Anticlinal de Valongo e é dividido em três formações distintas, sendo da inferior à superior, a Formação de Santa Justa, a Formação de Valongo e a Formação de Sobrido.
- **Silúrico** – O limite desta formação com a anterior, correspondendo uma descontinuidade, é bastante discreto no campo, sendo por vezes apenas identificável pela presença de níveis ferruginosos. O Silúrico também aflora em duas faixas correspondentes aos flancos, sendo que o flanco normal se apresenta mais espesso.
- **Devónico** – Contrariamente às formações anteriores, o Devónico sobrepõe-se ao Silúrico de forma gradual e corresponde aos últimos sedimentos de fácies marinha. Desta feita, o Devónico ocorre apenas no flanco inverso numa faixa muito estreita.

Bordejando o Anticlinal de Valongo a SW, encontra-se o Carbonífero, cujas bacias sedimentares abriram em regime *pull-apart* associado a transpressão esquerda, com componente compressiva fraca ENE-WSW (comunicação oral, 2021; Pinto de Jesus, 2003), e que se encontra em contacto tectónico, sendo cavalgado por formações do Paleozóico inferior do flanco inverso do anticlinal. Tema incidente deste trabalho, será descrito pormenorizadamente mais adiante. Corresponde aos primeiros sedimentos de fácies continental e encontram-se depositados em bacias limnáticas intramontanhasas, preenchidas por sedimentos do Vestefaliano D e do Estefaliano C inferior (Ghzeliano superior) (Oliveira *et al.*, 2019).

2.2. Bacia Carbonífera do Douro

A Bacia Carbonífera do Douro (BCD), juntamente com os afloramentos de Criad-Serra de Rates, Casais-Alvarelhos, Ervedosa e Sete Casais encontram-se inseridas no Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão (SCDB) (Figura 13 e Figura 14). O SCDB estende-se por uma faixa de aproximadamente 80 km, desde a Apúlia, em Esposende, até Mioma, no concelho de Sátão, cujos afloramentos indicam uma idade desde o Vestefaliano ao Estefaliano. (Pinto de Jesus, 2001, 2003; Fernandes, 2007, Lemos de Sousa *et al.*, 2010a, Oliveira *et al.*, 2019).

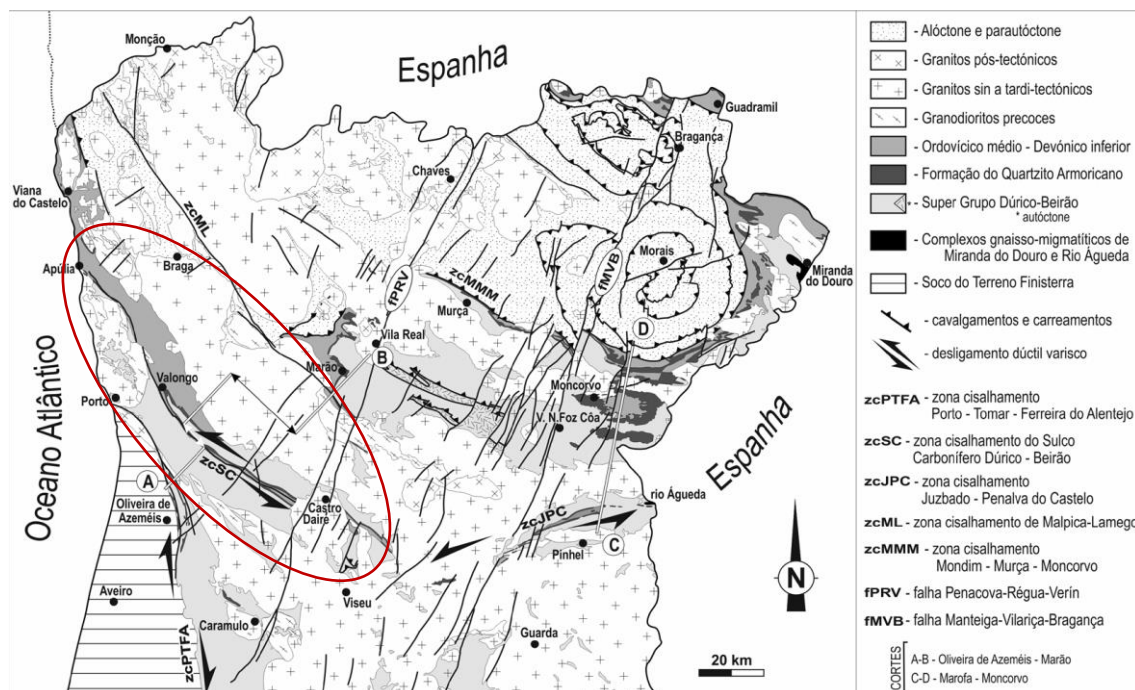


Figura 13 – Enquadramento do Sulco Carbonífero Dúrcio-Beirão (Dias *et al.*, 2013).

A BCD constitui o afloramento de Carbonífero continental mais vasto de Portugal, que se estende desde São Pedro de Fins, na Maia, até Arouca, em Janarde, numa faixa com dimensões de aproximadamente 50 km de comprimento e um máximo de cerca de 500 m de largura (Lemos de Sousa & Wagner, 1983; Pinto de Jesus 2001, 2003; Pinto de Jesus & Lemos de Sousa, 2003; Fernandes, 2007; Oliveira *et al.*, 2019).

O bordo SW da bacia contacta com o CXG por uma inconformidade com discordância angular, enquanto o bordo NE contacta com o Paleozoico inferior por um contacto de falha cavalgante (Figura 14) (Lemos de Sousa & Wagner, 1983; Couto, 1993; Pinto de Jesus, 2001).

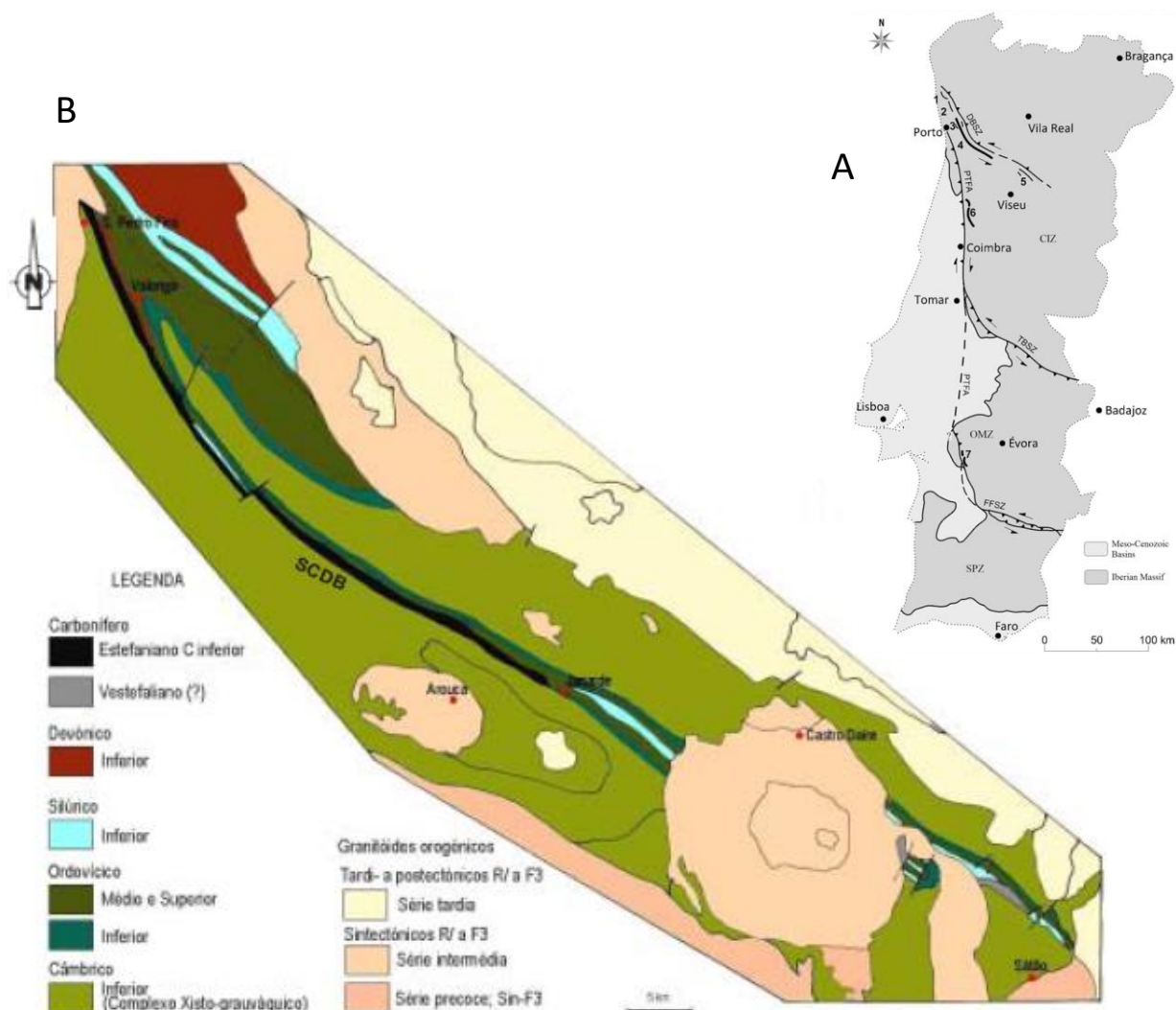


Figura 14 - Enquadramento da BCD. A - Ocorrências de Carbonífero continental em Portugal. 1 – Criaz-Serra de Rates (Vestefaliano); 2 - Casais-Alvarelos (Vestefaliano C); 3 – Ervedosa (Vestefaliano D superior); 4 – Bacia Carbonífera do Douro (Estefaliano C inferior); 5 – Arco e S. Miguel (Vestefaliano?) 6 – Bacia do Buçaco (Estefaliano C superior); 7 – Bacia de Santa Susana (Vestefaliano D superior) (Oliveira *et. al.*, 2019); B – Enquadramento da BCD no anticlinal de Valongo (Pinto de Jesus, 2001).

2.2.1. Evolução Estratigráfica

Pelo descrito anteriormente, é perceptível que a sedimentação da BCD se mostra intimamente controlada pela atividade tectónica, pelo que se interpreta como sendo uma sedimentação sintectónica.

Na Figura 15, Pinto de Jesus (2001, 2003) apresenta o registo estratigráfico e sedimentológico padrão para a Bacia Carbonífera do Douro.

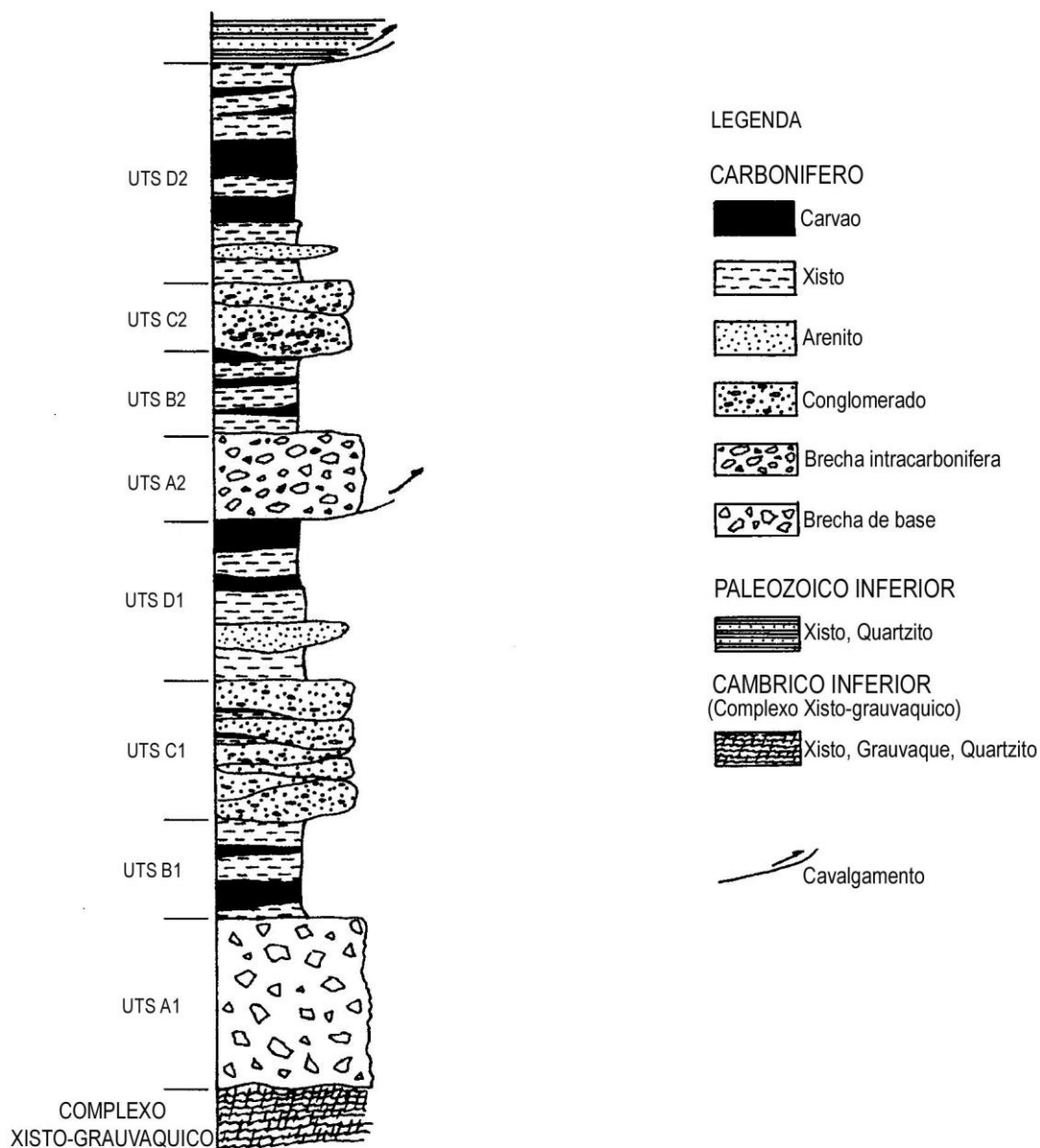


Figura 15 – Coluna estratigráfica da Bacia Carbonífera do Douro (Pinto de Jesus, 2001).

O autor acima referido agrega as associações de litofácies em quatro Unidades Tectonosedimentares (UTS) que se encontram duplicadas, a saber:

- **UTS A (Complexa; UTS A1 e UTS A2)** – esta camada complexa é constituída pelas UTS A1 e UTS A2 e correspondem a brechas de base da BCD. É formada por processos sedimentares causados por instabilidade gravítica. Estes sedimentos provêm, principalmente, do transporte marginal originário de ambas as margens da bacia, razão pela qual as litologias que formam estas camadas são tão variadas (Pinto de Jesus, 2001, 2003). A UTS A1, de cor vermelha-acastanhada ou cinza-escuro no topo da camada, tem, na sua generalidade, uma textura matriz-suportada sem estrutura interna bem definida. Os clastos são angulosos, podendo ter dimensões que variam da fração siltítica ao bloco.

Quanto às litologias pode variar de xisto, grauvaque, granito, gnaisse, conglomerado, quartzito, entre outros, sendo sedimentos provenientes dos terrenos mais proximais. Esta camada pode ter possanças métricas a decamétricas. A UTS A2 é por vezes designada por brecha intracarbonífera. Tem uma textura essencialmente clasto-suportada, com clastos também de dimensões várias, mas revelam-se subangulosos a arredondados. Litologicamente pode conter quartzito, lidito, xisto, quartzo ou arenito. Ao contrário da UTS A1, e embora não seja muito evidente, esta camada apresenta um alinhamento interno. Em suma, na UTS A observam-se fácies proximais à superfície, a médias em profundidade, dos leques aluviais depositados na margem SW, pondo em evidência a área de alimentação e o tipo e sentido do transporte sedimentar.

- **UTS B (Simples; UTS B1 e UTS B2)** – Contactando de forma brusca com a UTS anterior, esta unidade corresponde às fácies mais distais do leque aluvial, já em ambiente palustre a lacustre, com evidências de transição a lacustre. Estas unidades são compostas por depósitos pelíticos e fitogénicos, constituídas por camadas alternantes de xisto e carvão, sendo que as de xisto apresentam laminação paralela, na qual se encontram fósseis vegetais. Ambas as fácies se depositaram por acreção vertical, pelo que não foram causadas pelas correntes. Na UTS B1 é possível conjecturar uma diminuição energética na base, seguindo do seu aumento para teto. Já as litofácies descritas permitem supor uma deposição lacustre de lâmina de água pouco profunda, com eventual exposição ao ar, dada a presença de oxidação nessas mesmas litofácies. A UTS B2 é em tudo semelhante à UTS B1, podendo apenas demarcar-se por ser um meio ambiente de menor profundidade.
- **UTS C (Simples; UTS C1 e UTS C2)** – Correspondem a depósitos fluviais do tipo entrançado (tipo *braided*). No contacto erosivo com a unidade anterior são observáveis estruturas de canal, imbricação de clastos e estratificação oblíqua, indicativas de paleocorrentes advindas de SW. Estes depósitos são constituídos por camadas de conglomerados, arenitos e siltitos, sendo que estas, dentro da UTS, manifestam uma granosseleção positiva, com as litofácies mais grosseiras na base, e as mais pelíticas no topo. De modo geral, ambas as UTS são similares, podendo ser diferenciadas pela espessura e número das camadas, sendo que a UTS C2 apresenta uma possança inferior e menor número relativamente à UTS C1.
- **UTS D (Simples; UTS D1 e UTS D2)** – Figurando o topo da série, estes depósitos são pelíticos e fitogénicos, sendo que este último marca o topo desta

UTS. São visíveis corpos sedimentares lenticulares, constituídos por clastos arredondados de material silicioso, nomeadamente liditos. Esta constituição, juntamente com a observação de estratificação cruzada mergulhante para SW, leva a crer que estes sedimentos são provenientes da margem NE. Esta UTS demarca uma sedimentação deltaica, com um aumento da lâmina de água, visto ser perceptível que a sedimentação inicialmente é dada em ambiente palustre, e no topo, em ambiente lacustre, este fenómeno estará relacionado com o afundimento final da BCD.

A UTS A é definida como complexa pois o seu processo sedimentar, bem como a proveniência desses mesmos sedimentos diferem de A1 para A2, já nas restantes UTS não se verificam diferenças significativas, para além da sedimentação gradual, e como tal, são definidas como UTS simples (Pinto de Jesus, 2001).

Assim, justifica-se a duplicação da série carbonífera nesta bacia (desta feita, as UTS A2, B2, C2 e D2 sendo a duplicação lateral de A1, B1, C1 e D1, respetivamente). É de importante referência que não se observam inversões de polaridade estratigráfica, sendo que esta é sempre normal, denotando-se que a sua estrutura atual é resultante de um processo tectónico de escamização, e não por dobramento (Pinto de Jesus, 2003).

2.2.2. Evolução Estrutural e Tectónica

Como dito anteriormente, a BCD é, então, controlada por estruturas tectónicas formadas ou reativadas antes do Estefaniano C inferior, como tal, na cuveta sinclinal contígua ao flanco inverso do Anticlinal de Valongo (Figura 12) espelham-se diversos episódios tectónicos, sendo que as camadas sedimentares que formam a BCD se encontram escamizadas pelas fases tardias (D_4). Já durante o Estefaniano C, o levantamento da Serra da Freita e a falha inversa (ω_1) são responsáveis pela abertura de uma bacia estruturalmente semelhante às do “tipo *foreland*”. Sendo que na margem NE se dá uma maior atividade tectónica comparativamente à margem SW, esta última sofre um *uplift* provocando assim a subsidência da BCD (Figura 16) (Pinto de Jesus, 2001, 2003; Pinto de Jesus & Lemos de Sousa, 2003; Oliveira *et al.*, 2019).

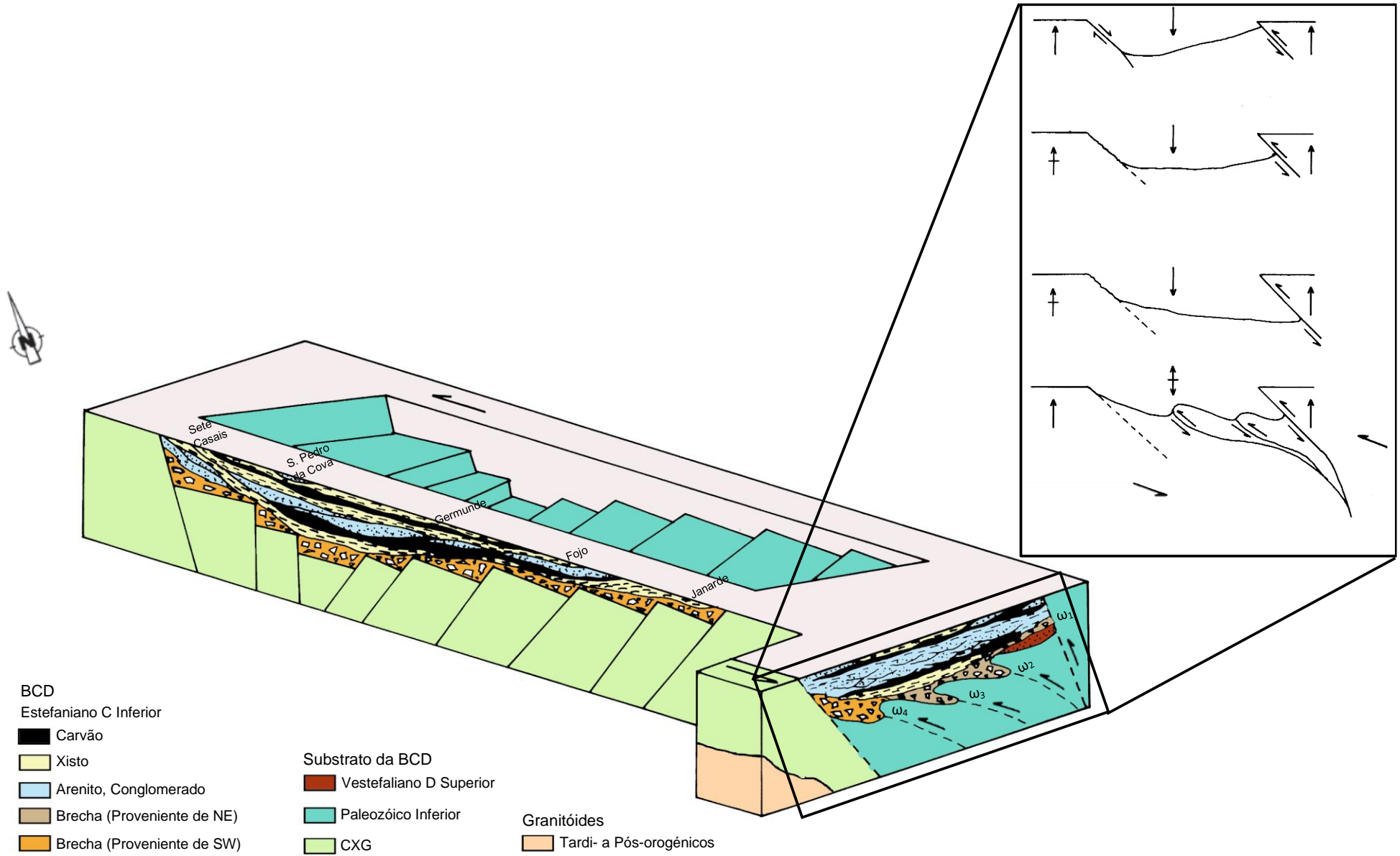


Figura 16 - Esquema da formação e enchimento sedimentar da Bacia Carbonífera do Douro bem como a sua evolução estrutural (adaptado de Pinto de Jesus, 2001).

Visto que a sedimentação se encontra relacionada com a atividade tectónica, é justificável que os clastos da brecha mais próxima da margem SW tenham origem essencialmente do CXG, enquanto a brecha mais próxima da margem NE é, naturalmente, alimentada na sua maioria por clastos do Paleozoico inferior (Pinto de Jesus, 2003).

Em suma, o registo sedimentar permite constatar uma evolução do ambiente deposicional, sendo que na base existem evidências de ambientes mais energéticos, enquanto para o topo se verifica uma acalmia. Este registo denota o decréscimo da atividade tectónica na região (Pinto de Jesus, 2003).

As estruturas geológicas que apresentam maior relevância são os cavalgamentos ω_1 , que representa o limite da BCD a NE, e ω_4 , um subordinado do anterior, estas duas estruturas delimitam a escama tectónica que se terá duplicado. A componente de desligamento esquerdo associada a ω_1 manifesta-se pela laminação existente no flanco inverso do Anticlinal de Valongo bem como no topo da BCD. A conjugação destas componentes desligantes e cavalgantes associadas às falhas limite, contribuem para a sigmoidização das camadas de carvão, que adquirem uma estrutura em rosário característica (Figura 17). É também nestas camadas de carvão que se observa o único registo de microdobramentos (Pinto de Jesus, 2001, 2003; Fernandes, 2007).

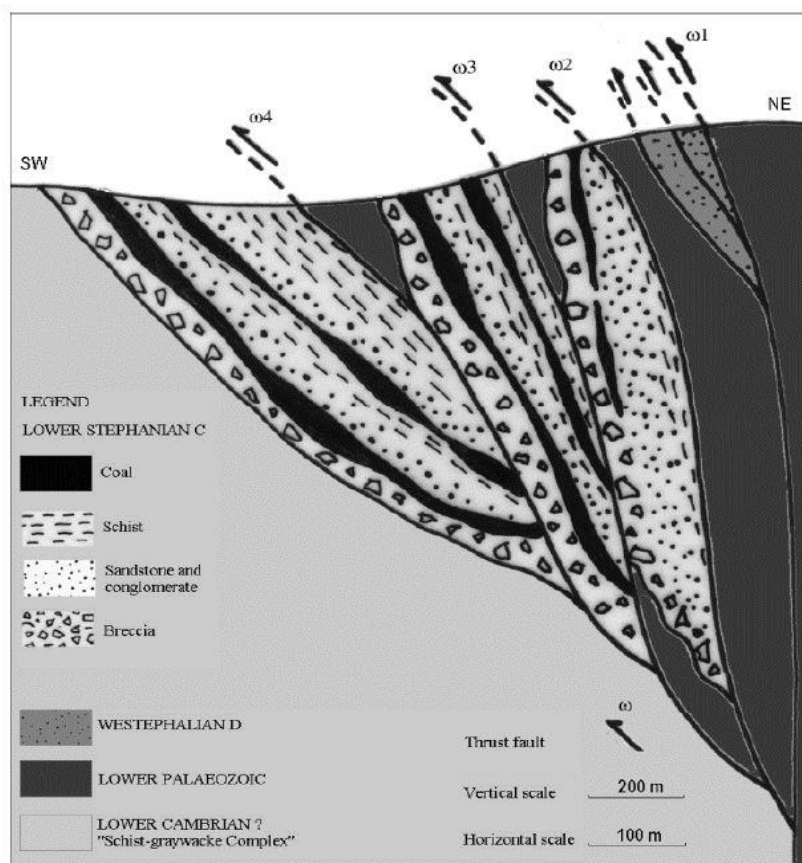


Figura 17 – Esquema estrutural da Bacia Carbonífera do Douro (segundo Pinto de Jesus, 2019)

2.2.3. Incarbonização dos carvões da BCD

O estudo da incarbonização dos carvões da BCD ter-se-á iniciado com Lemos de Sousa (1973, 1978), mas é em Pinto de Jesus (2001) que se desenvolvem conclusões mais concretas acerca deste assunto, bem como a sequência de formação das camadas de carvão.

Pinto de Jesus (2001) assume então, a existência de três episódios principais na estrutura tectónica final da BCD após a sua sedimentação, a saber:

- A atuação de ω_1 terá provocado o cavalgamento dos sedimentos do Paleozoico inferior sobre a BCD. É nesta altura que se terá iniciado o processo de incarbonização das camadas existentes de carvão (que chamamos atualmente a 1ª e 2ª camadas), bem como a formação da escama que constitui o afloramento da Bacia de Ervedosa;
- A continuação da atuação do binário compressivo (NE-SW) associado ao desligamento esquerdo, formaria falhas inversas bem como a imbricação de escamas tectónicas com progradação de E para W. Terá sido neste episódio que se terá formado a designada Bacia Oriental (no setor de São Pedro da Cova);
- Numa última etapa de atuação, pressupõe-se um movimento conjugado, em regime transpressivo, entre a componente de desligamento e o cavalgamento, sendo este último mais intenso, resultando numa duplicação das camadas de carvão devido à formação do cavalgamento ω_4 . Nesta fase, supõe-se que a incarbonização terá sido mais intensa que a anterior, dado que as camadas apresentam um decréscimo de incarbonização de muro para teto.

É com base nestas interpretações que o autor elabora o esquema interpretativo representado na Figura 18.

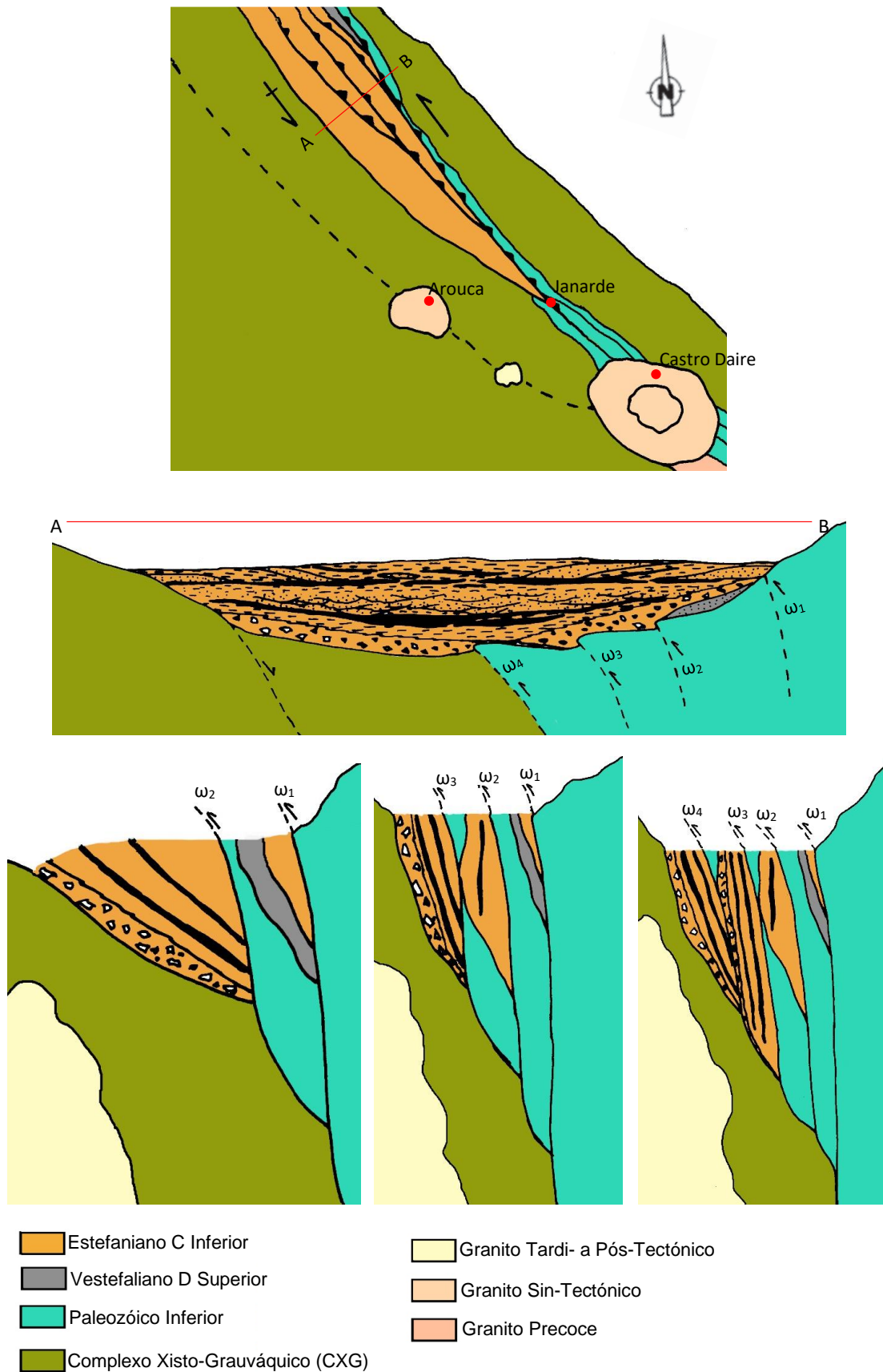


Figura 18 - Esquema interpretativo das várias etapas tectónicas e de incarbonização dos carvões da BCD. A – Enquadramento estratigráfico e tectónico; B – perfil transversal segundo XY marcado em A; C – início da incarbonização dos carvões da BCD, bem como a formação da escama de Ervedosa (a cinza); D – continuação da incarbonização dos carvões, com a formação da Bacia Oriental; E – etapa final da incarbonização, evidenciando a duplicação das camadas de carvão (Pinto de Jesus, 2001).

3 – Amostragem e Metodologias Analíticas

3.1. Couto Mineiro de São Pedro da Cova

3.1.1. Enquadramento local

O Couto Mineiro de São Pedro da Cova pertence ao concelho de Gondomar e as amostras colhidas encontram-se inseridas na Folha 9-D (Penafiel) da Carta Geológica de Portugal dos Serviços Geológicos de Portugal na escala 1/50000 (Figura 19).

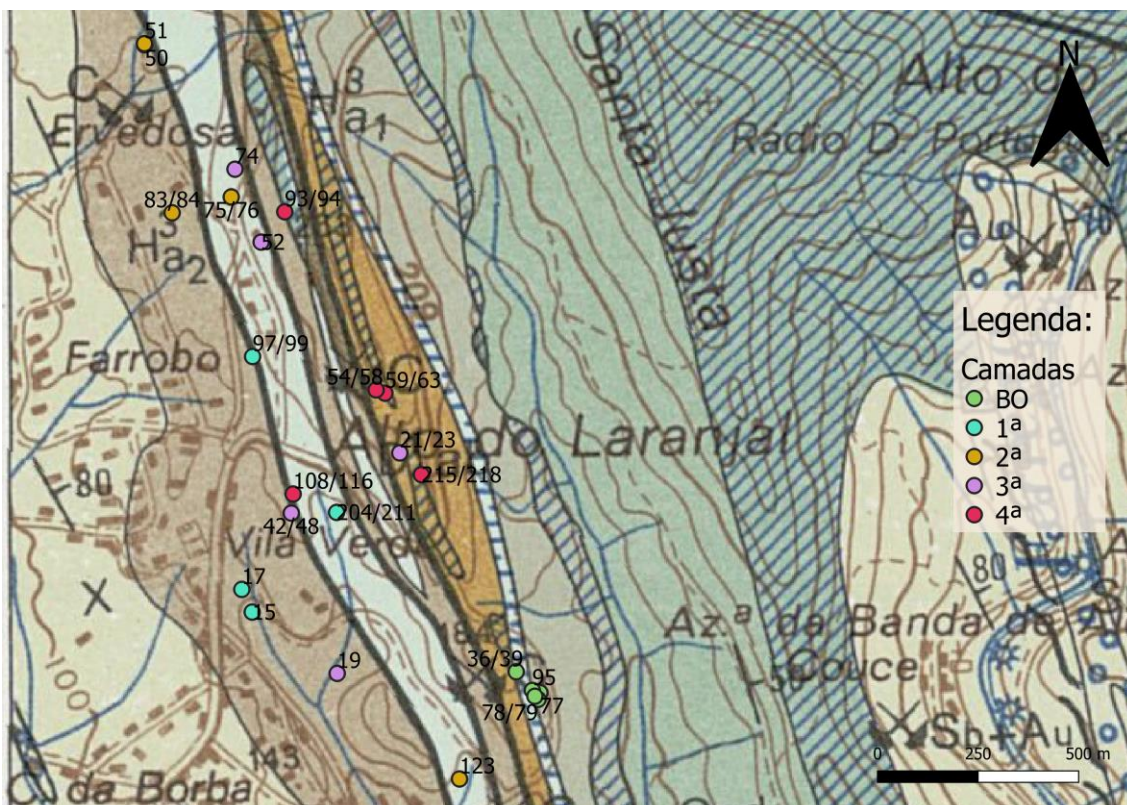


Figura 19 - Enquadramento das amostras na Folha 9-D (Penafiel) de acordo com Lemos de Sousa (1978) (BO – Bacia Oriental).

3.1.2. Recolha de amostras

As amostras usadas neste estudo foram colhidas e estudadas por Lemos de Sousa (1971, 1973). Estas 24 amostras foram seleccionadas no âmbito de trabalhos de tese de mestrado e doutoramento anteriores (Tabela 1).

Tabela 1 - Amostras do Couto Mineiro de São Pedro da Cova.

Nº da amostra	Secção	Camada	Cota Hidrográfica (m)	Distância à Meridiana (m)	Distância à Perpendicular (m)
15	Rampa/ Telheira	1ª	114,00	-31395,60	165802,00
17	Rampa/ Telheira	1ª	111,1	-31421,40	165858,30
97/99	Lâmpada/Conservações	1ª	3,60	-31394,60	166437,00
204/211	55	1ª	-111,20	-31185,80	166049,70
50	Mimosas	2ª	106,71	-31663,00	167211,50
83/84	2º Norte	2ª	133,10	-31594,60	166794,20
51	Mimosas	2ª	106,71	-31663,50	167214,50
123	Bimbarra	2ª	3,30	-30880,10	165387,30
75/76	49 e 57	2ª	14,90	-31447,70	166833,60
19	Rampa/ Telheira	3ª	96,50	-31184,20	165649,60
21/23	55	3ª	-156,70	-31028,70	166197,50
52	49 e 57	3ª	9,70	-31373,40	166721,30
74	49 e 57	3ª	27,40	-31438,40	166902,50
42/48	Lâmpada/Conservações	3ª	25,10	-31298,40	166047,90
108/116	Lâmpada/Conservações	4ª	24,80	-31293,80	166095,40
59/63	55	4ª	-133,10	-31065,60	166345,90
54/58	55	4ª	-125,10	-31087,50	166354,10
215/218	55	4ª	-150,00	-30974,80	166143,40
93/94	49 e 57	4ª	-1,80	-31314,60	166796,70
77	Poço25	BO	50,10	-30680,20	165601,60
95	Poço 25	BO	72,00	-30699,20	165607,30
78/79	Poço 25	BO	68,20	-30684,90	165585,10
80	Poço 25	BO	70,00	-30692,80	165592,70
36/39	Poço 25	BO	101,90	-30739,20	165653,70

3.2. Couto Mineiro do Pejão

3.2.1. Enquadramento local

O Couto Mineiro do Pejão encontra-se inserido no concelho de Castelo de Paiva, no distrito de Aveiro, e a localização das amostras está enquadrada na Folha 13-B (Castelo de Paiva) da Carta Geológica de Portugal dos Serviços Geológicos de Portugal na escala 1/50000 (Figura 20). A amostragem foi feita em testemunhos de sondagens, tal como se refere na Tabela 2.

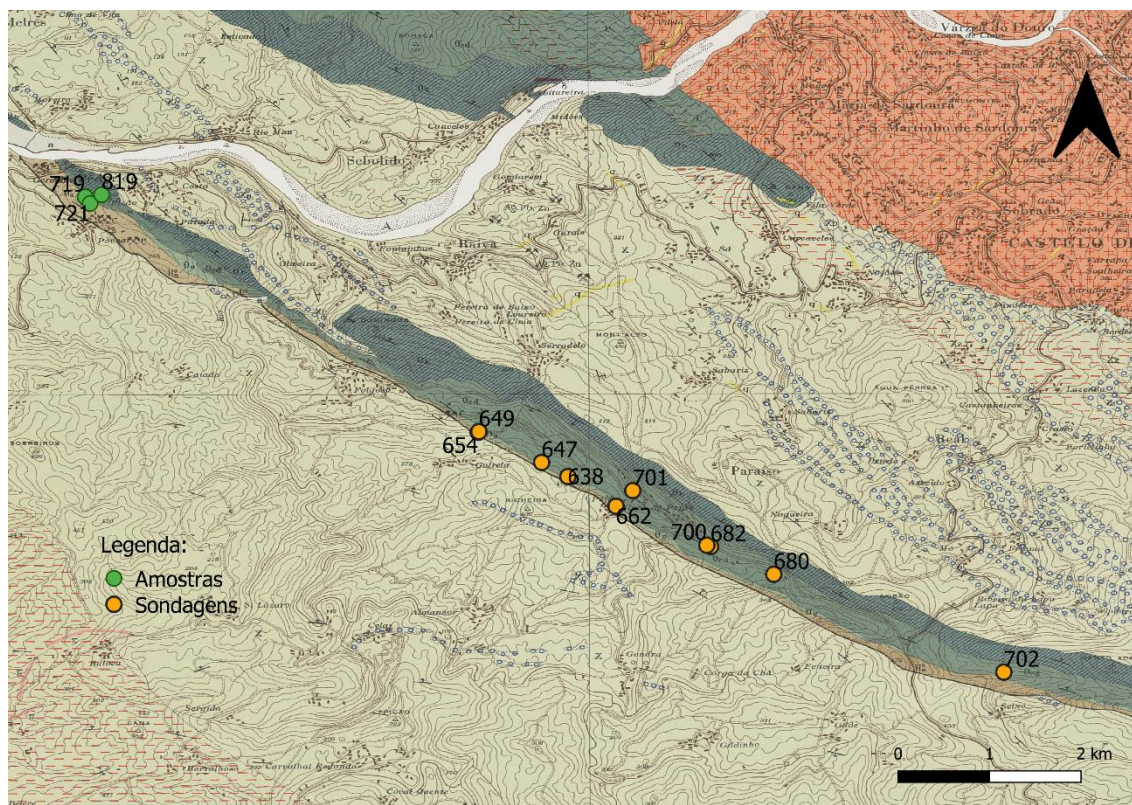


Figura 20 - Enquadramento das amostras e das sondagens na Folha 13-B (Castelo de Paiva).

3.2.2. Recolha de amostras

As amostras foram colhidas de sondagens ao abrigo do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), na litoteca de São Mamede Infesta. Na Tabela 2 encontra-se a referência das sondagens amostradas, bem como o local de onde foi retirada a amostra.

Tabela 2 - Sondagens e profundidade da amostragem realizada.

Sondagem	Denominação	Comprimento da sondagem (m)	Amostra na sondagem (m)	Camada	Cota (m)	Longitude	Latitude
654	Pejão-Fojo-FJ6	29,2	12,50	1ª	155	41,014187	-8,337891
649	Pejão-Fojo-FJ1	40,5	22,30	2ª	155,8	41,014263	-8,337795
647	Pejão-Corguinha-FC15	65	33,00 - 40,70	1ª (a)	282,6	41,010265	-8,329645
			45,55	1ª (b)			
			31,00	2ª			
			49,10	brecha			
638	Pejão-Corguinha-FC6	42,6	28,90 - 29,50	1ª(a)	278,6	41,008439	-8,326236
			31,58	1ª(b)			
			40,00	brecha (a)			
			39,00	Brecha (b)			
662	Pejão-Figueirinha-FF11	55,1	48,30	1ª	331,3	41,004582	-8,319985
701	Pejão-Paraduça/Sardoura- FP.5-D1	927,1	879 - 880	1ª	297,2	41,006609	-8,317802
			863 - 864	2ª			
			897 - 898	brecha			
682	Pejão-Paraduça/Sardoura- F88	347,2	301 - 302	1ª(a)	358,9	40,999347	-8,307696
			325	1ª(b)			
			328 - 329	brecha			
700	Pejão-Paraduça/Sardoura- F57.D2	397,65	362 - 364	1ª	357,6	40,999523	-8,308191
			371 - 372	brecha			
680	Pejão-Paraduça/Sardoura- F86	330	258 - 258,15	1ª	341	40,995745	-8,299491
			318 - 319	brecha			
702	Pejão-Sardoura/Cerro do Cão-F75	302,85	296	brecha	356,4	40,983044	-8,269611
			297	Substrato			

No âmbito de trabalhos anteriormente mencionados, foram também seleccionadas quatro amostras deste Couto Mineiro, pertencentes ao setor de Germunde, georreferenciadas na Figura 20 a verde (Tabela 3).

Tabela 3 - Amostras do setor de Germunde.

Amostra	Camada	Cota hidrostática (m)	Longitude	Latitude
719	1ª	-320	41,024100	-8,232020
721	1ª	-320	41,023808	-8,231786
819	4ª	-380	41,024213	-8,231246

Foi ainda colhida uma amostra em campo, designada Superfície-D1-Germunde (Sup-D1-Ger), na Nacional 222, no talude esquerdo no sentido Almendra-Gaia, cujas coordenadas são 41°27,778'N; 8°23,5581'W

3.2.3. Colunas estratigráficas das sondagens

Com recurso aos logs das sondagens mencionadas na Tabela 2, excetuando as sondagens 662 e 702, das quais não obtivemos acesso ao log, efetuaram-se as respetivas colunas estratigráficas e os seus registos sedimentológicos indicadas na Figura 21 à Figura 28, assinalando com uma seta o local de amostragem.

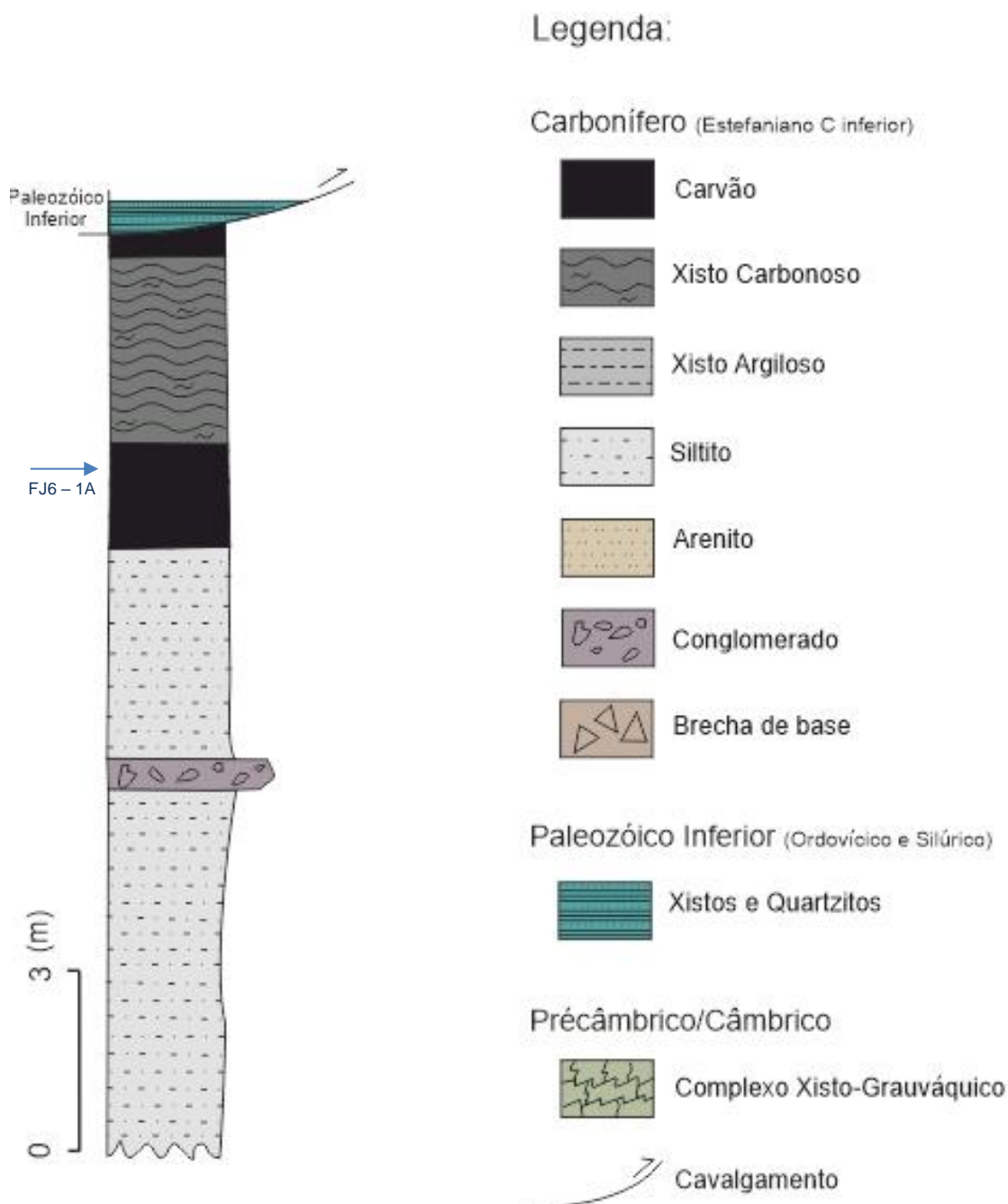


Figura 21 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 654 (FJ6).

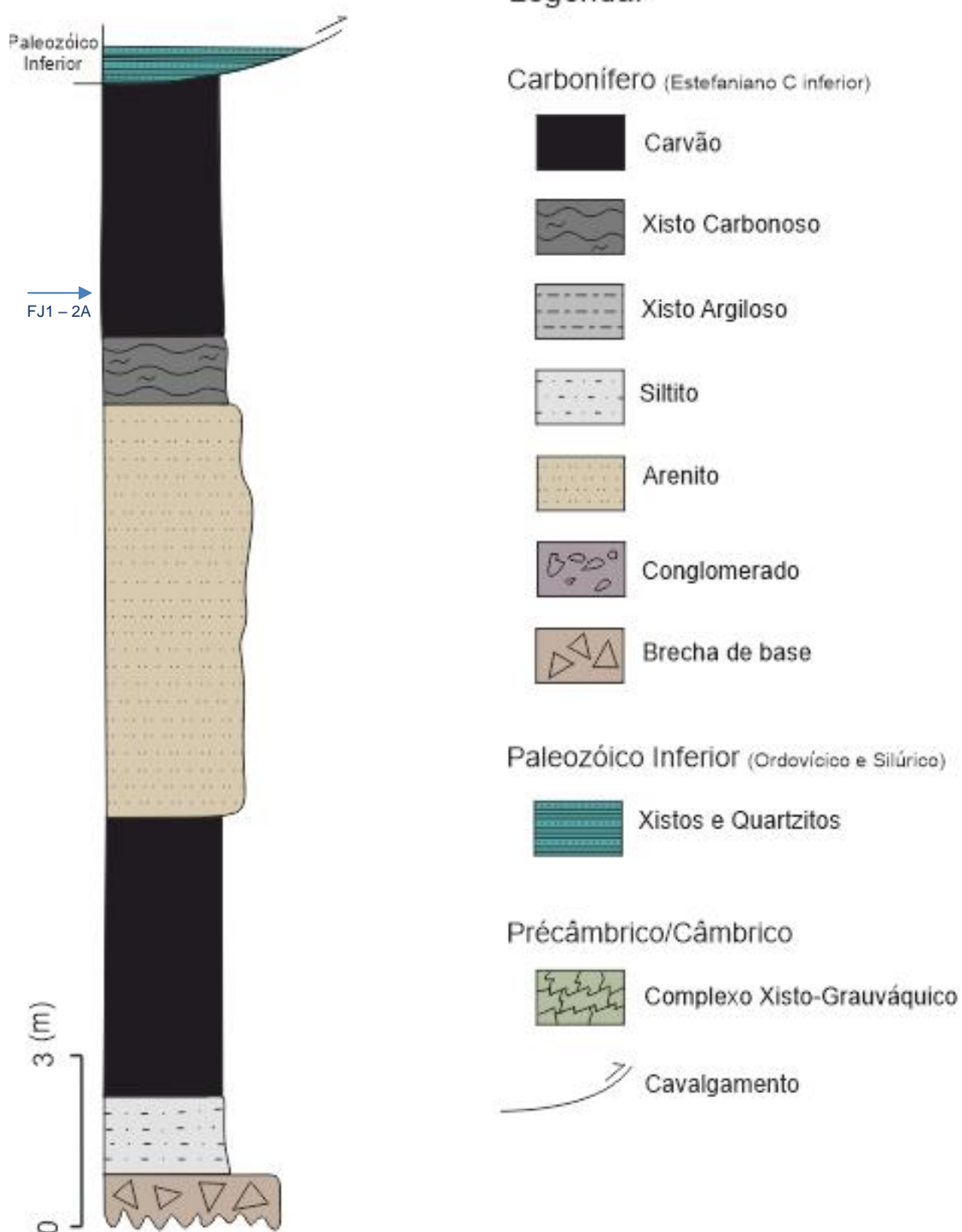
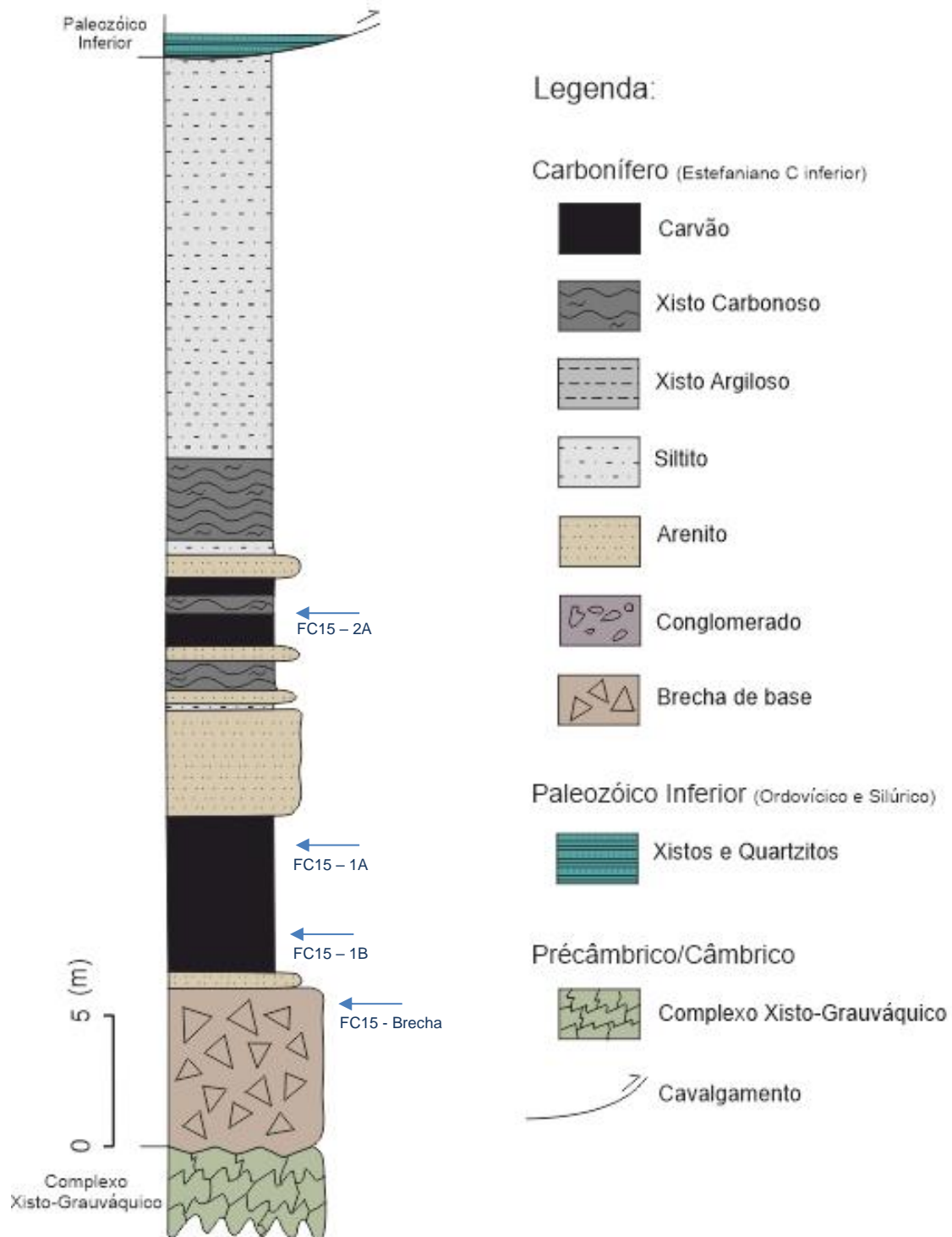


Figura 22 - Coluna estratigráfica e registro sedimentológico da sondagem 649 (FJ1).



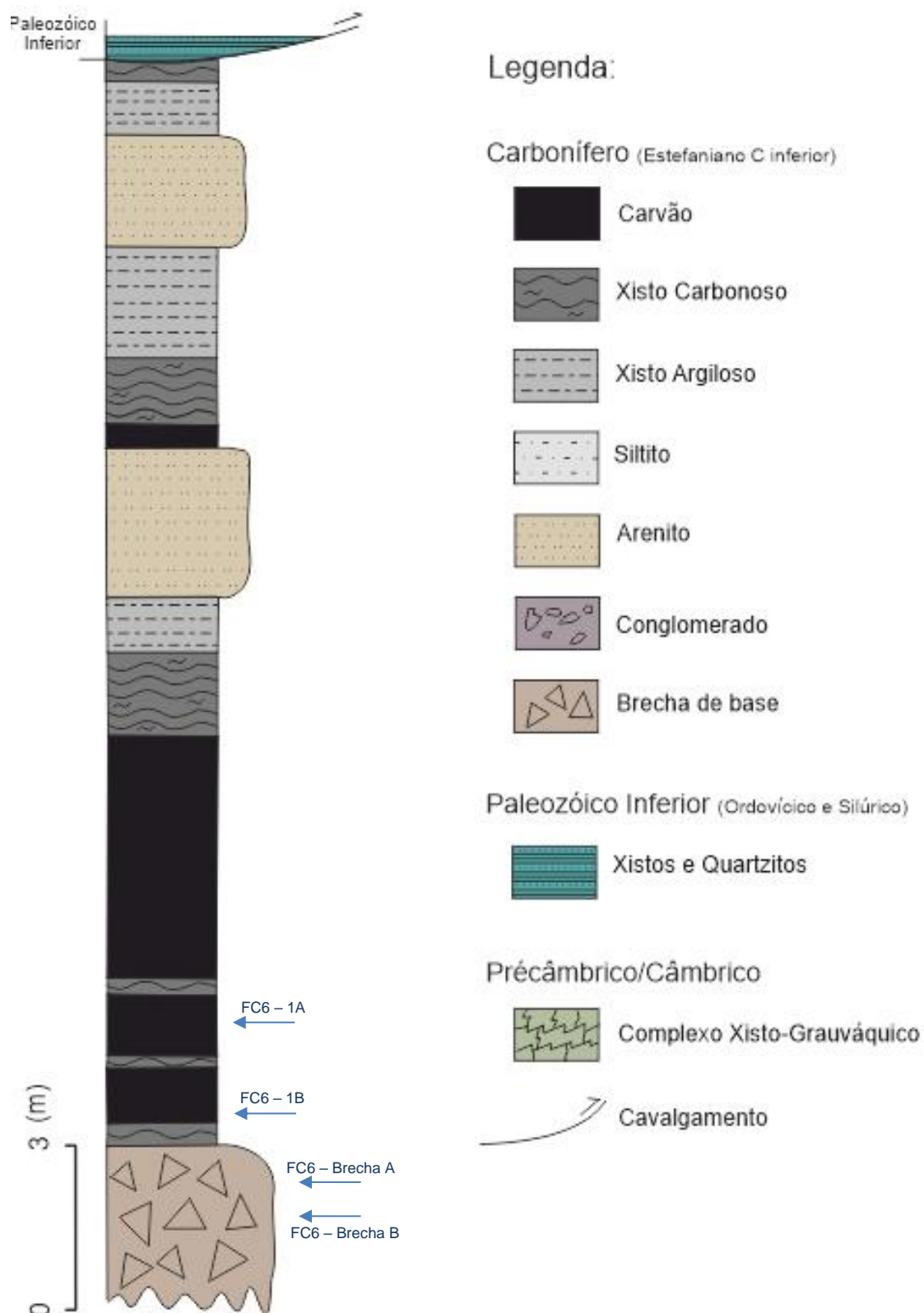


Figura 24 - Coluna estratigráfica e registro sedimentológico da sondagem 638 (FC6).

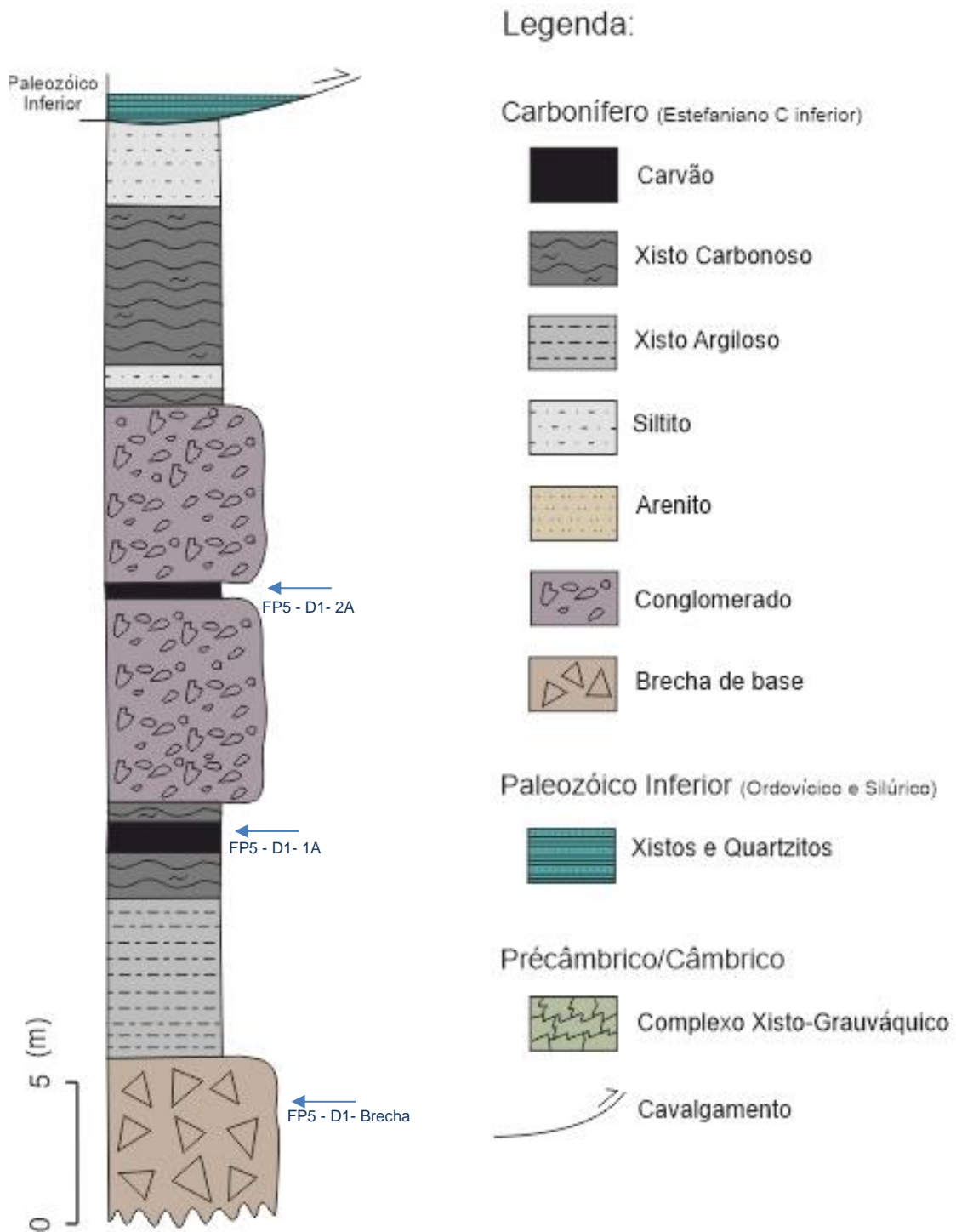


Figura 25 - Coluna estratigráfica e registo sedimentológico da sondagem 701 (FP5).

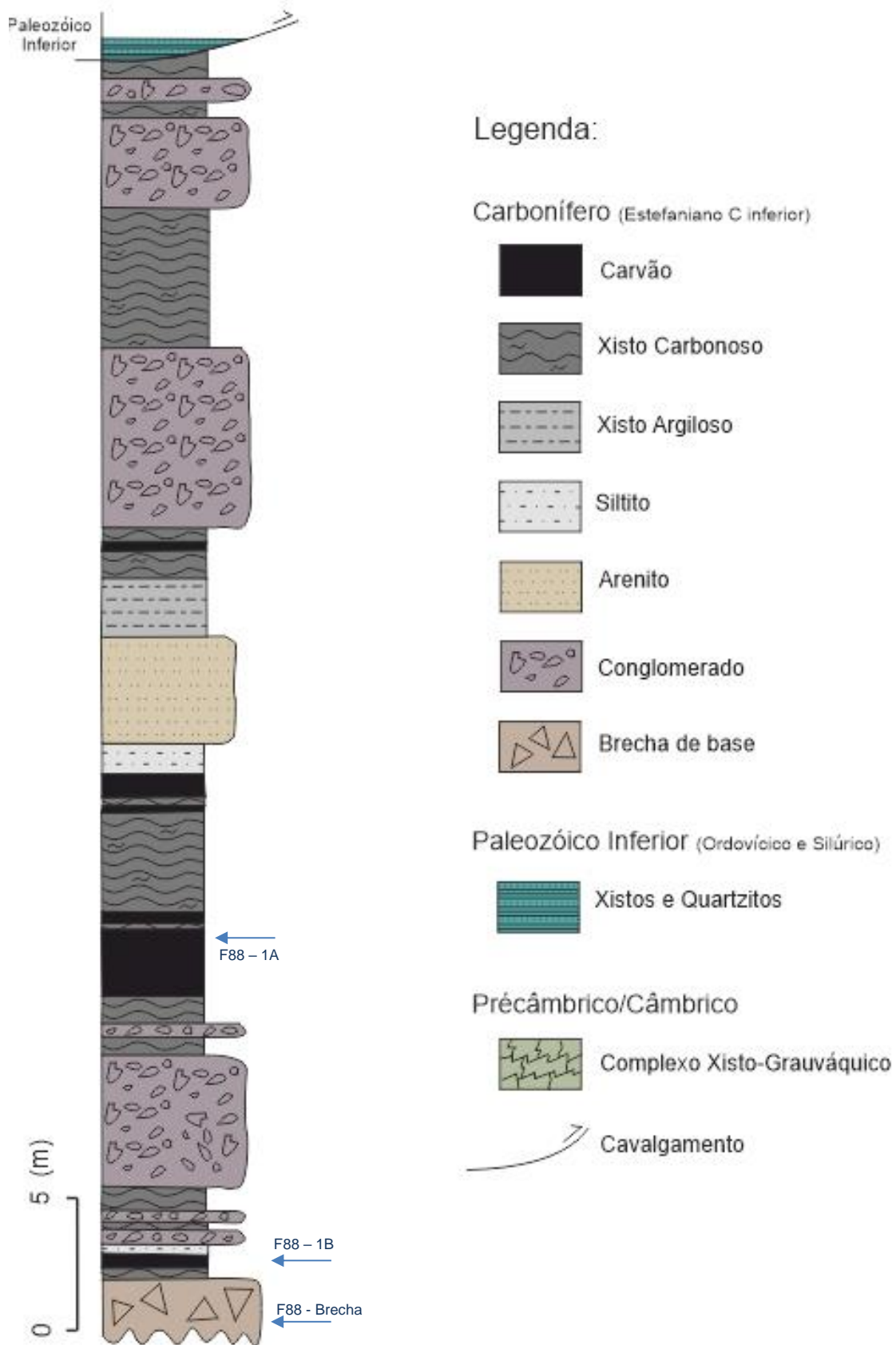
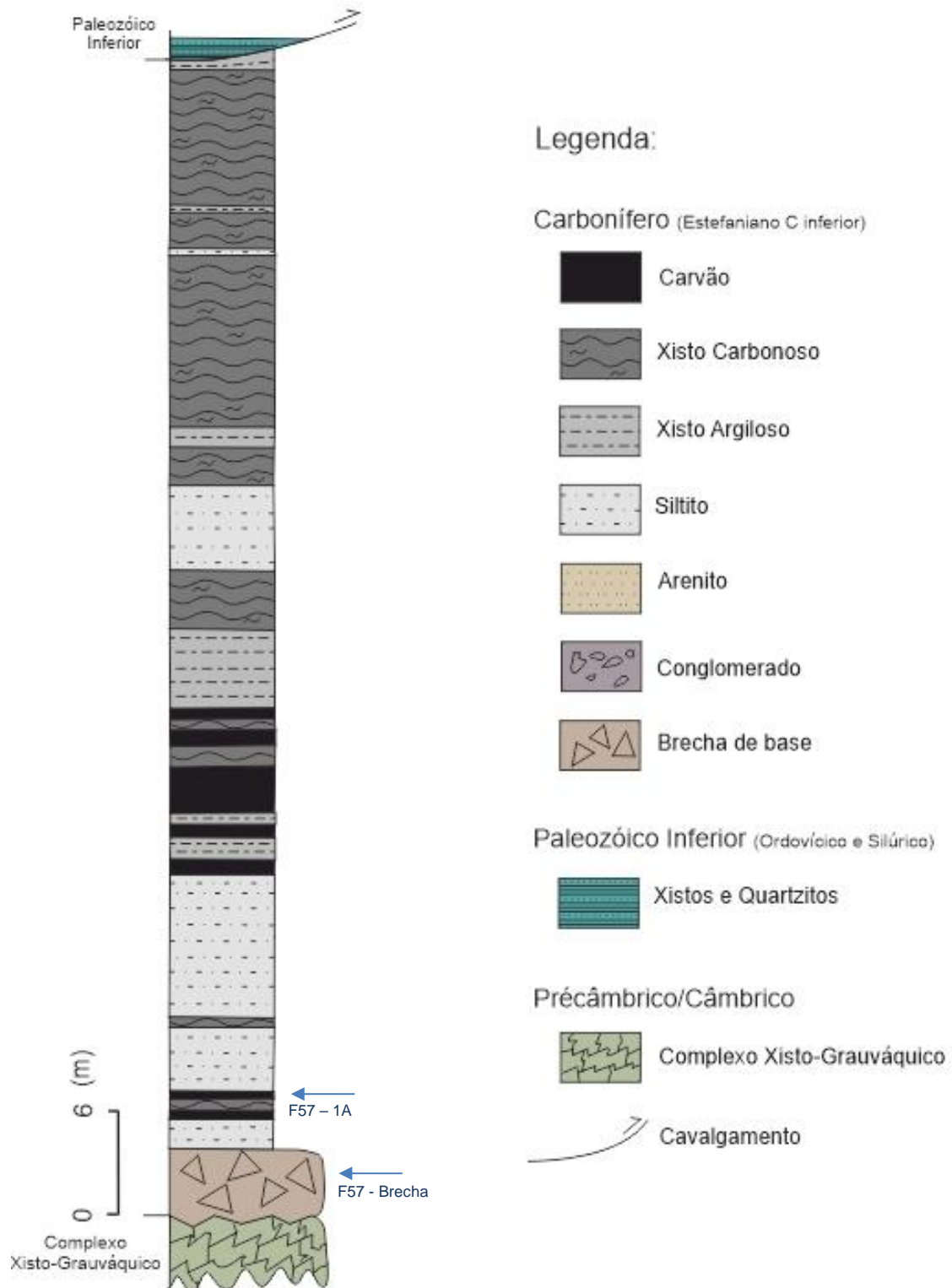
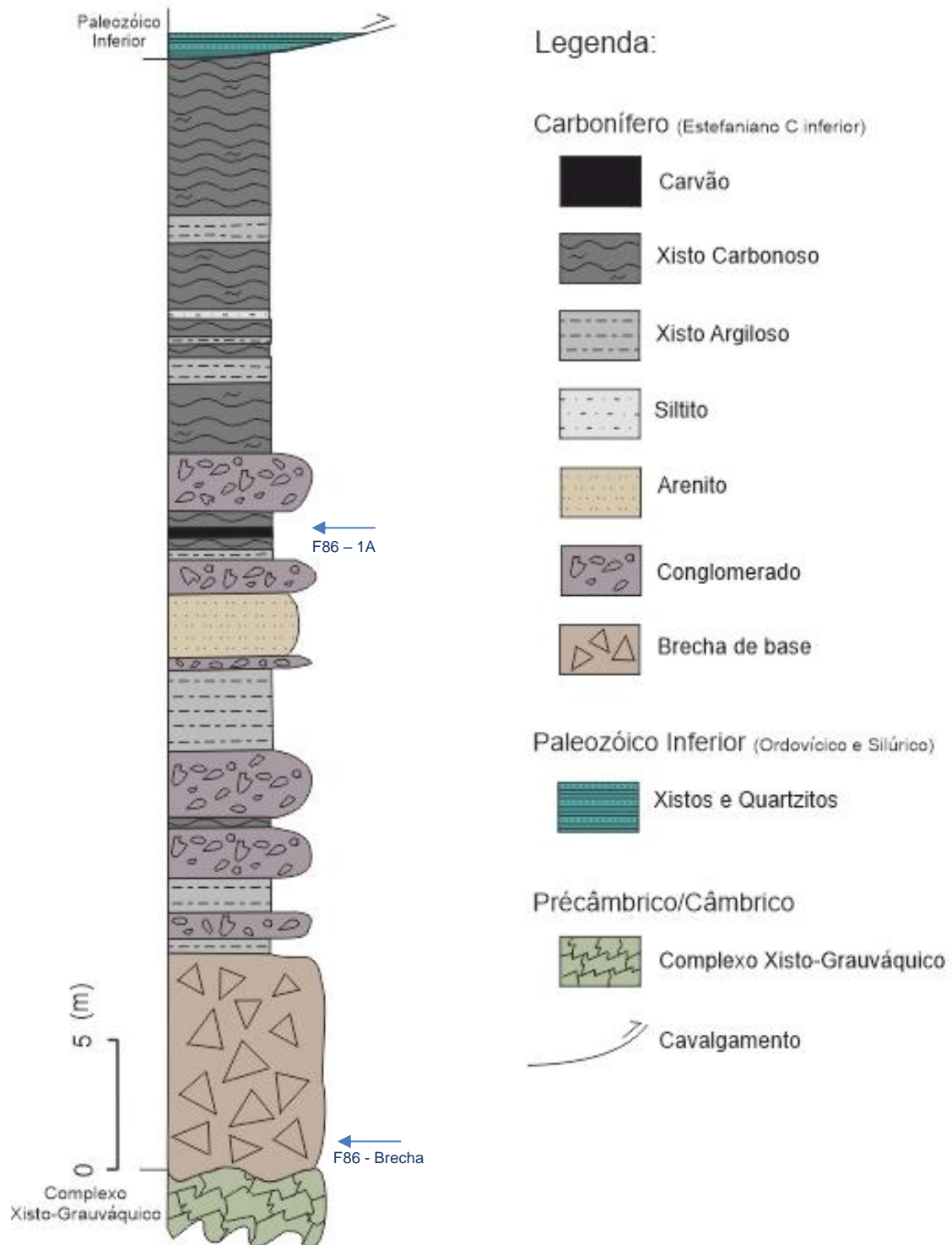


Figura 26 - Coluna estratigráfica e registro sedimentológico da sondagem 682 (F88).





3.3. Preparação das amostras

3.3.1. Preparação das superfícies polidas

As superfícies polidas foram realizadas seguindo as normas ISO 7404-2:2009, cujo procedimento é o que se passa a descrever.

A amostra seca é moída até à fração de 1mm.

Para a preparação do bloco de amostra são necessários moldes de plástico com tampa, onde se deve colocar primeiramente um agente desmoldante, para facilitar a remoção do bloco quando seco, devendo ter-se o cuidado de identificar o molde com a referência da amostra. De seguida coloca-se uma parte da amostra já seca (aproximadamente 25g) juntamente com um pouco da mistura de resina com o endurecedor, que deve ser preparada conforme as recomendações do fabricante (neste caso, para 25g de resina devem ser colocadas 3g de endurecedor). A amostra deve ser bem mexida até que se forme uma pasta. O restante do molde deve ser preenchido com mais resina.

Depois de a resina estar bem seca, retira-se o bloco do molde, tendo, mais uma vez, o cuidado de identificar a amostra com um gravador.

Segue-se o procedimento para a obtenção de uma superfície polida, recorrendo a um conjunto de lixas usadas pela seguinte ordem:

- Lixa de 240 *grit*, que neste caso foi apenas utilizada para desgastar os bordos da base;
- Lixa de 500 *grit* durante mais ou menos 3 minutos;
- Lixa de 1200 *grit* durante mais ou menos 5 minutos;
- Lixa de 2500 *grit* durante mais ou menos 5 minutos;
- Lixa de 4000 *grit* durante 5 a 10 minutos.

Neste procedimento é usada água corrente como lubrificante.

De seguida a superfície é polida recorrendo a panos e abrasivos específicos. Na primeira fase, a superfície do bloco deve ser polida durante 2 minutos com água corrente como lubrificante, 5 minutos com um abrasivo, uma mistura de óxido de alumínio com grão de 0,3 μm e água (à qual chamamos alumina de 0,3 μm) sem água corrente e por fim mais 5 minutos em água corrente. Na segunda fase o processo é semelhante, 2 minutos em água corrente, 2 minutos em alumina, desta vez de 0,05 μm , terminando com 5 minutos em água corrente.

Por fim, a superfície dos blocos deve ser lavada com água, ou se necessário com ar à pressão, para que sejam removidos todos os abrasivos.

3.3.2. Preparação das amostras para análise geoquímica

Para a preparação destas foi necessário selecionar uma amostra representativa e moer, num moinho mecânico, até uma fração de 212 μm . Posteriormente foram colocadas num saco e devidamente identificadas, para serem enviadas para o Acme Analytical Laboratories no Canadá.

3.4. Metodologias analíticas

3.4.1. Análise Petrográfica

A análise petrográfica baseia-se no estudo da composição maceral, que pretende identificar os três grupos de macerais descritos pelo Sistema 1994 do International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP 1998, 2001) e matéria mineral, bem como a análise da refletância da vitrinite.

Para a determinação da composição petrográfica recorre-se a um microscópio petrográfico Leica DM4000, com iluminação LED azul e branca, câmaras de cor branco e preto, bem como possibilidade de observação em luz branca e fluorescência. Este microscópio tem incorporado um software de aquisição e análise de imagem "Discus-Fossil" da Technisches Büro Hilgers.

A composição maceral, realiza-se seguindo a norma ISO 7404-3:2009, e a refletância da vitrinite determinada de acordo com a norma ISO 7404-5:2009.

A classificação destes carvões é feita segundo a norma ISO 11760:2005.

Os estudos petrográficos incluem, ainda, a análise de amostras selecionadas com SEM/EDS para identificar os modos de ocorrência dos elementos vestigiais. Esses dados foram realizados no CEMUP utilizando o Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retrodifundidos: Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M. As amostras são revestidas com filme fino de C, por vaporização, utilizando o equipamento JEOL JEE-4X VAcuum Evaaporator.

3.4.2. Análise Geoquímica

A análise imediata, o rendimento em cinzas (Cz) e os teores em humidade e matéria volátil (MV) foram obtidos recorrendo a procedimentos standardizados (ISO 589, 2008; ISO 562, 2010; ISO 1171, 2010). Por sua vez, a análise elementar é efetuada recorrendo a um equipamento LECO CHN-2000 para determinação de C, H e N, e o equipamento LECO S-144DR para determinação do S total (St), obtendo-se o O por diferença. Os

cálculos dos dados das análises químicas nas diferentes bases foram obtidos de acordo com a norma ISO 1170 (2013).

A análise geoquímica foi efetuada nos laboratórios canadianos Acme Analytical Laboratories.

As concentrações em elementos maiores, Ba e Sc foram obtidas usando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Spectro Ciros/Arcos, após a fusão do metaborato/tetraborato de lítio dissolvido em ácido nítrico (grau ACS). O mesmo procedimento de fusão é utilizado para os seguintes elementos Be, V, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Hf, Ta, W, Th, U e ETR, mas a sua concentração foi obtida utilizando ICP-MS (ELAN 9000). Os restantes elementos (Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Au, Hg, Tl, Pb e Bi) foram analisados por ICP-OES/MS, após uma digestão de Aqua Regia (1:1:1 HNO₃:HCl:H₂O). O padrão interno do Acme Analytical Laboratories, SO-19, foi utilizado para a verificação dos dados usando o procedimento da fusão de lítio, e DS11 e OREAS262 (Certified Reference Material) para as análises de digestão com Aqua Regia. Além disso, os resultados analíticos foram calibrados através da realização de duplicados e ensaios em branco com erro analítico < 1%.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado recorrendo às funcionalidades do Excel assim como do Statistica. Por sua vez, as interpretações do estudo estatístico foram apoiadas com dados geológicos e na bibliografia.

4 - Resultados e Discussão

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os dados petrográficos e o estudo geoquímico dos carvões da Bacia Carbonífera do Douro, nos setores do Couto Mineiro de São Pedro da Cova e do Couto Mineiro do Pejão. O estudo petrográfico consiste na caracterização das frações orgânicas e inorgânicas, incluindo a reflectância da vitrinite e a composição maceral. O estudo mineralógico foi complementado com o SEM/EDS para a identificação de minerais acessórios de tamanho micrométrico dispersos na matriz orgânica e argilosa.

Por sua vez, o estudo geoquímico inclui os dados da análise imediata e elementar, nomeadamente o rendimento em cinzas (cinzas%), teor em matérias voláteis (MV%), teores de carbono (C%), hidrogénio (H%), azoto (N%) e conteúdo de enxofre total (St%). O carbono fixo e o teor em oxigénio foram calculados tendo em conta os dados das análises imediata e elementar, respetivamente. O estudo geoquímico também teve como objetivo determinar a composição em elementos maiores e vestigiais, que foram comparados com os valores de referência estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009), para carvões de grau médio e superior (*hard coals*) a fim de avaliar o enriquecimento/empobrecimento dos elementos.

Os dados obtidos nas amostras estudadas neste trabalho serão apresentados separadamente nos dois setores estudados, nomeadamente nos setores do Couto Mineiro de São Pedro da Cova, também referido como setor de São Pedro da Cova, e do Couto Mineiro do Pejão, designado por setor do Pejão.

4.1. Couto Mineiro de São Pedro da Cova

Como mencionado anteriormente no estudo do setor de São Pedro da Cova foram selecionadas 19 amostras correspondendo às quatro camadas de carvão e 5 amostras da Bacia Oriental (BO).

4.1.1. Composição petrográfica

Os resultados da análise petrográfica estão apresentados na Tabela 4.

Nestas amostras podemos observar que a reflectância da vitrinite varia entre 4,51% e 5,76% classificando estes carvões como antracite A (carvões de grau superior), segundo a norma ISO 11760, 2005. Estes resultados estão de acordo como dados publicados anteriormente (Lemos de Sousa, 1978; Marques *et al.*, 2009).

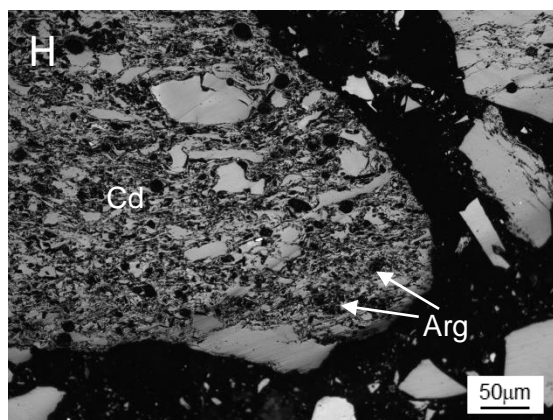
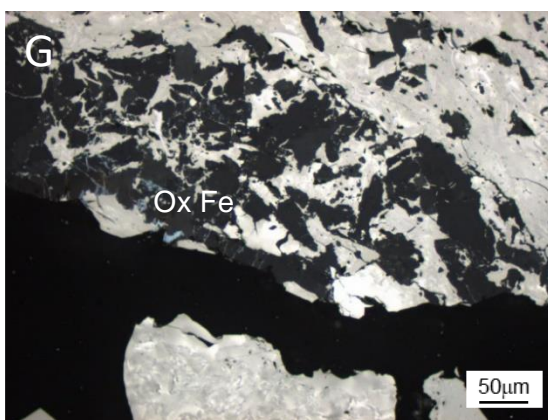
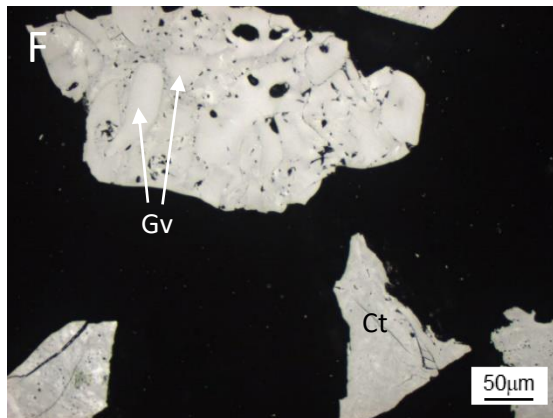
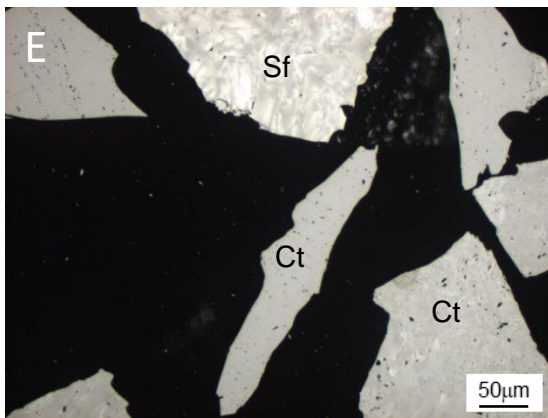
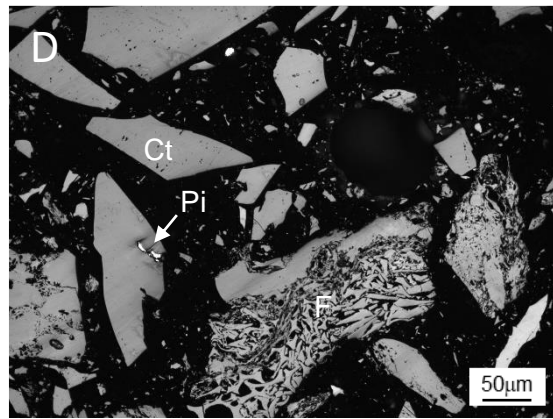
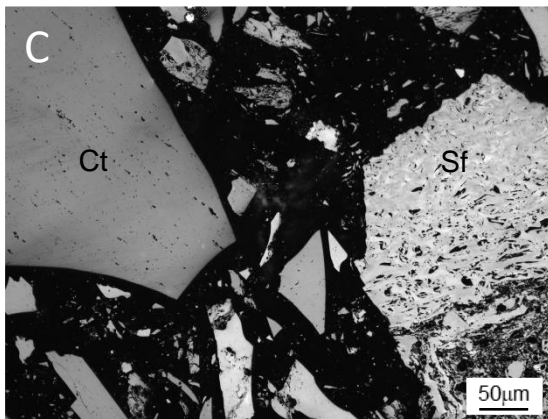
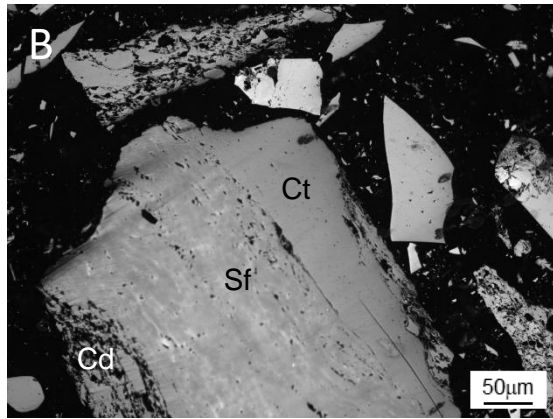
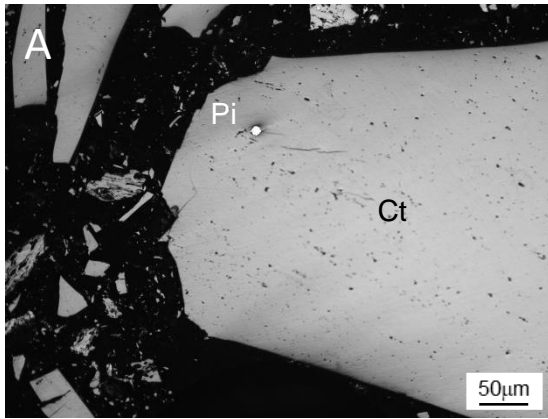
Nas Figura 29 a Figura 32 mostram-se alguns aspetos petrográficos destes carvões. A composição maceral, que se encontra expressa em percentagem em volume, calculada

na base sem-minerais, mostra que a vitrinite é o componente orgânico predominante correspondendo a mais de 90%. O subgrupo com maior expressão é o da telovitrinite (38% a 95%, Figura 29 – A, B, C, D, E, F, I, J, Figura 30 – C, D, E, Figura 31 – A, B, e Figura 32 – A, C), seguido da detrovitrinite (2% a 51%, Figura 29 – B, H, Figura 30 – A, B, C, Figura 31 – D e Figura 32 – B). O subgrupo da gelovitrinite é raro (<1%, Figura 29 – F e Figura 30 – B). O grupo da inertinite corresponde entre 1% a 11% da amostra, sendo que o maceral mais frequente é a semifusinite (1% a 10%, Figura 29 – B, C e Figura 31 – C), seguido da fusinite (<1% a 2%, Figura 29 – D, Figura 30 – C e Figura 31 – A) e esporadicamente observa-se inertodetrinite (1%) e macrinite (<1%).

Tabela 4 - Composição petrográfica (análise maceral, vol.%, smm; minerais, vol, %) e refletância da vitrinite (Rr, %).

Camada	Amostra	Rr (%)	MM (vol, %)	TV	DV	GV	V Total	F	Sf	Ma	Id	I Total
UTS B1	15	4,89	0,2	76	22	<1	98	0	2	0	0	2
	17	4,51	0,0	79	16	0	95	0	5	0	0	5
	97/99	5,29	6,6	66	25	0	91	<1	9	0	0	9
	204/211	4,91	9,8	84	13	0	98	1	1	<1	0	2
UTS D1	50	5,16	0,4	72	25	0	97	<1	3	0	0	3
	83/84	5,02	0,0	57	41	0	98	<1	2	0	0	2
	51	5,00	0,0	79	17	0	96	2	2	0	0	4
	123	5,02	0,0	79	20	0	98	0	2	0	0	2
	75/76	4,93	1,8	52	47	0	99	<1	1	0	0	1
UTS B2	19	4,83	0,6	94	5	0	98	<1	1	0	0	2
	21/23	5,50	1,4	85	11	0	95	<1	4	0	0	5
	52	5,76	0,4	60	35	0	96	1	3	0	0	4
	74	4,75	0,4	89	9	0	98	<1	3	0	0	3
	42/48	4,82	0,4	87	9	0	97	<1	3	0	0	3
UTS D2	108/116	4,80	0,4	72	21	0	94	1	5	0	0	6
	59/63	4,75	0,4	78	20	0	98	<1	2	0	0	2
	54/58	5,06	3,8	86	13	0	99	0	1	0	0	1
	215/218	4,98	2,2	73	25	0	98	0	2	0	0	2
	93/94	4,90	2,4	83	12	0	95	1	4	0	0	5
BO	77	4,96	0,0	38	51	0	89	1	10	0	1	11
	95	5,15	1,0	88	3	0	91	1	8	0	0	9
	78/79	5,01	0,2	81	16	0	97	<1	3	0	0	3
	80	4,93	1,0	95	2	0	96	0	3	0	0	4
	36/39	4,86	3,2	71	23	0	94	1	5	0	0	6

smm – base sem minerais; Rr – Refletância da vitrinite; MM – minerais; TV – telovitrinite; DV – detrovitrinite; GV – gelovitrinite; V – vitrinite; F – fusinite; Sf – semifusinite; Ma – macrinite; Id – inertodetrinite; I – inertinite



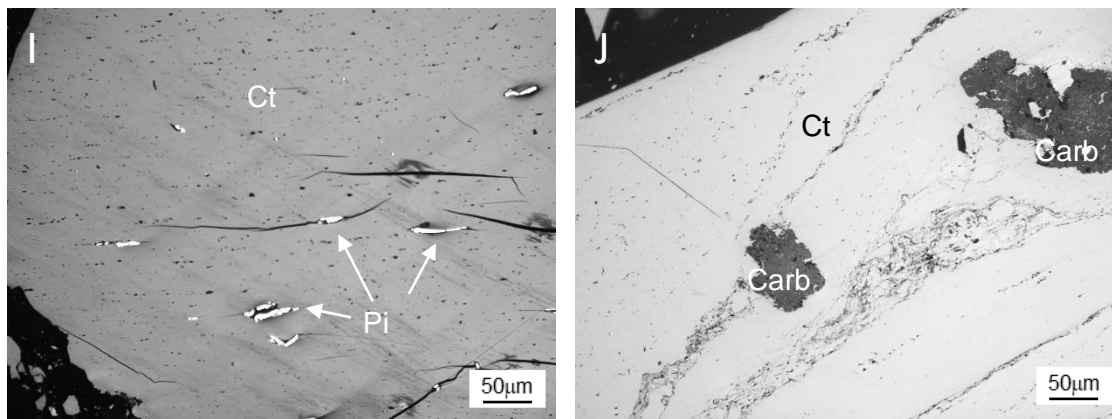


Figura 29 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Colotelinite (Ct) e pirite framboidal (Pi); B – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); C – Colotelinite (Ct) e semifusinite (Sf); D – Colotelinite (Ct), Fusinite (F) e pirite epigenética a preencher fratura na colotelinite; E – Colotelinite (Ct) e semifusinite (Sf); F – Colotelinite (Ct) e gelovitrinite (Gv); G – Óxidos de ferro (Ox, Fe); H – Colodetrinite (Cd) e minerais de argila (Arg); I – Colotelinite (Ct) e pirite epigenética (Pi); J – Carbonatos na colotelinite (Ct). Imagens A a G pertencem à amostra 95, H a J à amostra 15, ambas da 1ª camada.

O conteúdo em minerais varia entre 0% e 9,8%, que na sua maioria incluem quartzo, pirite (Figura 29 – A, D, I, Figura 30 – A, D e Figura 31 – E), carbonatos, óxidos de ferro (Figura 29 – G, e Figura 31 – D) e argilas (Figura 29 – H e Figura 31 – D). A pirite framboidal (Figura 29 – A, Figura 30 – A e Figura 31 – E) é singenética enquanto a pirite que está a preencher fraturas na colotelinite é epigenética (Figura 29 – D, I e Figura 30 – D). Procedeu-se, ainda, a uma análise no SEM-EDS para uma identificação mais completa da mineralogia das amostras estudadas, assim como o modo de ocorrência dos elementos químicos presentes. Estes dados, serão posteriormente apresentados. Relativamente aos carbonatos (Figura 29 – J, Figura 30 – C, Figura 31 – B e Figura 32 – C), o crescimento dentro da matéria orgânica sob a forma de concreções indica que são singenéticos (Taylor *et al.*, 1998).

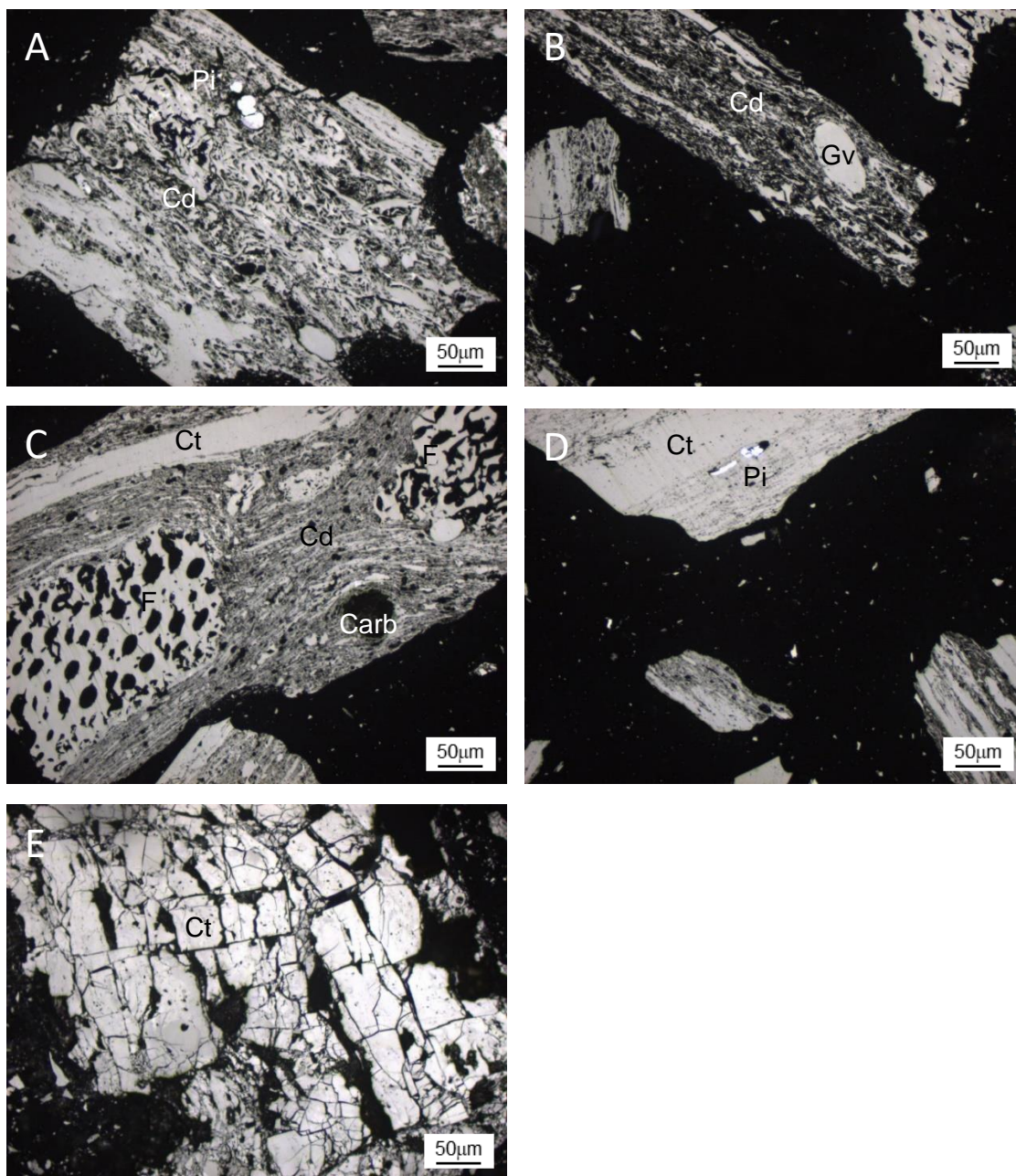


Figura 30 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Colodetrinite (Cd) e pirite framboidal (Pi); B – Colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); C – Colotelinite (Ct), fusinite (F) e carbonatos na colodetrinite (Cd); D – Colotelinite (Ct) e pirite epigenética a preencher uma fratura (Pi); E – Cataclase da colotelinite (Ct). Imagens A a D pertencem à amostra 83/84 e a imagem E à amostra 51, ambas da 2ª camada.

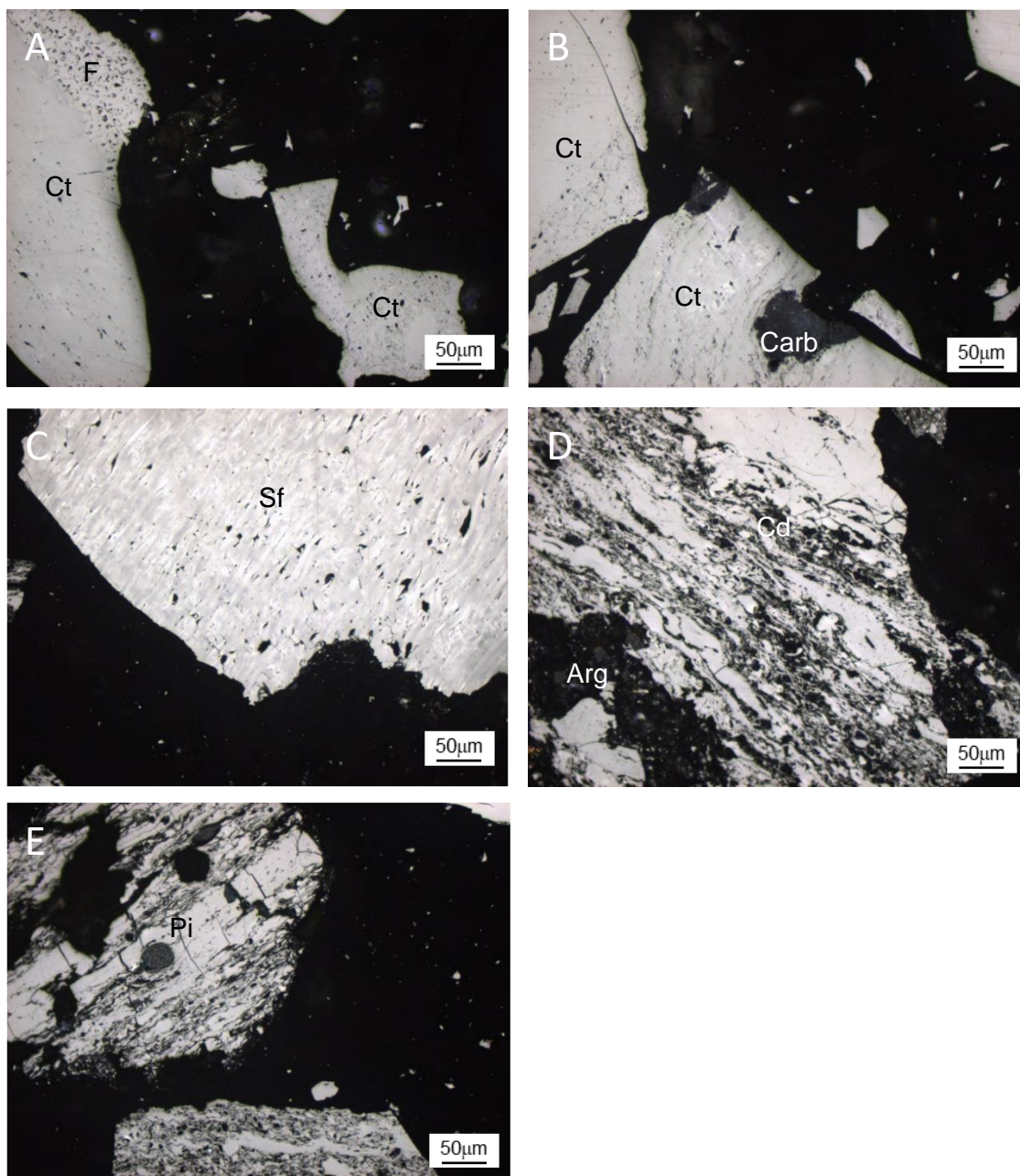


Figura 31 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Colotelinite (Ct) e fusinite (F); B – Carbonatos na colotelinite (Ct); C – Semifusinite (Sf); D – Minerais de argila na colodetrinite (Cd); E – Pirite framboidal (Pi). Imagens A e B pertencem à amostra 108/116 e C a E amostra 215/218, ambas da 4ª camada.

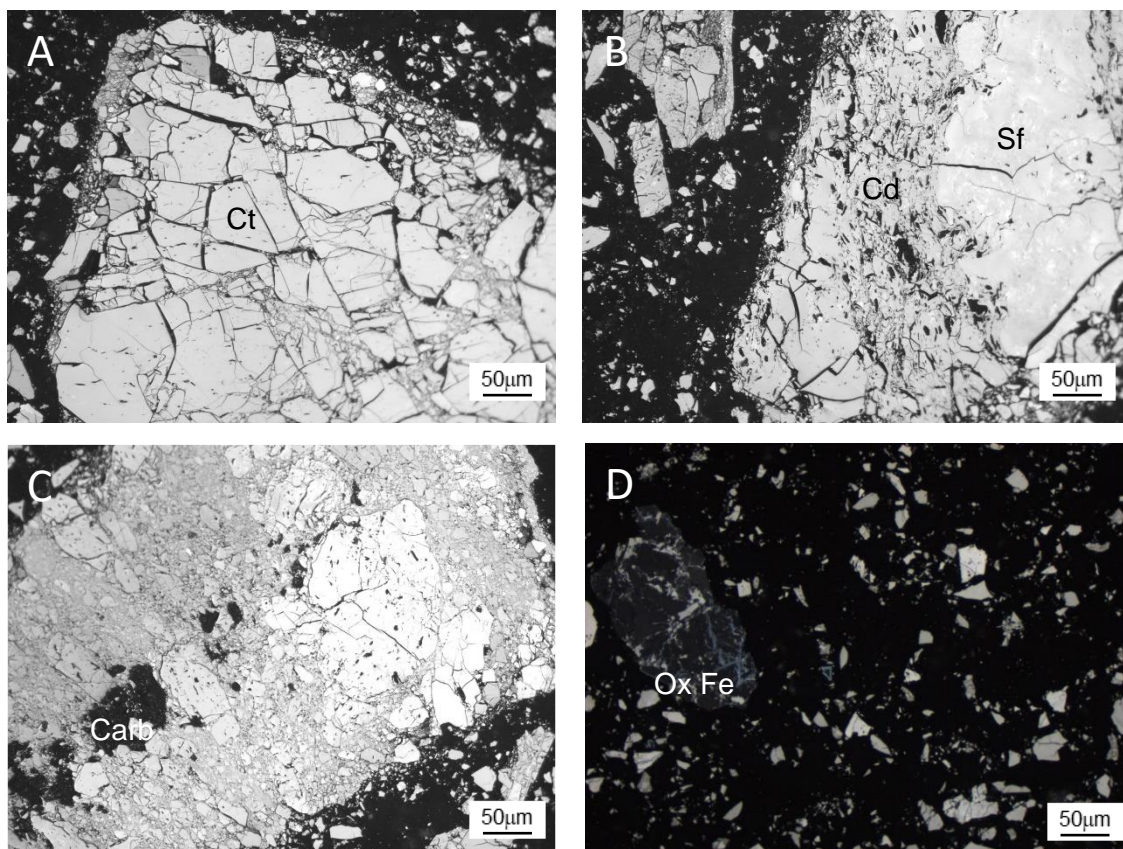


Figura 32 - Microfotografias dos carvões do setor de São Pedro da Cova (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Milonitização da colotelinite (Ct); B – Colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); C – Carbonatos na colotelinite (Ct) milonitizada; D – Óxidos de ferro (Ox Fe). Todas as imagens pertencem à amostra 77 da BO.

4.1.2. Análise imediata e elementar

Os dados da análise imediata e elementar são apresentados na Tabela 5. O teor em humidade, apresentado na base seca ao ar (sa), varia entre 2,92% e 5,97%. O rendimento em cinzas, expresso na base seca (s), apresenta uma gama de valores elevada correspondendo a um rendimento em cinzas baixo a alto (4,86% a 39,72%). Por sua vez, o teor em matérias voláteis (MV), na base seca sem cinzas (ssc), é baixo, variando entre 3,99% a 14,90%. Estes valores então de acordo com o grau de evolução destes carvões.

Os dados da análise elementar, apresentados na base seca sem cinzas (ssc), indicam um elevado teor em C (83,62% a 95,61%) e valores baixos em H (1% a 2,24%), N (0,92% a 1,53%) e O (0,44% a 9,35%). Estes dados estão de acordo com o *rang* destes carvões. Os teores de St, na base seco (s), são baixos e não variam muito nas amostras estudadas (0,44% a 1,83%), sendo que a amostra 15 é aquela que se destaca de todas as outras com 3,36%.

Tabela 5 - Dados da análise imediata e elemental dos carvões estudados.

Camada	Amostra	Hu % sa	Cz %, s	MV %, ssc	CF %, ssc	C %, ssc	H %, ssc	N %, ssc	St %, s	O %, ssc
UTS B1	15	5,97	17,58	14,90	85,10	83,62	1,99	0,96	3,36	9,35
	17	4,24	16,96	9,15	90,85	93,39	1,95	1,11	1,22	2,08
	97/99	3,6	36,73	13,66	86,34	88,35	2,09	1,30	1,35	6,13
	204/211	2,92	39,72	10,85	89,15	89,02	2,24	1,53	0,44	6,49
UTS D1	50	4,22	18,74	8,12	91,88	94,59	1,76	0,92	1,09	1,39
	83/84	3,67	34,11	8,61	91,39	93,08	2,22	1,29	0,49	2,67
	51	4,32	16,96	8,83	91,17	92,86	1,70	0,92	1,38	2,87
	123	3,81	14,29	6,17	93,83	95,61	2,03	1,02	0,56	0,69
	75/76	3,86	33,99	11,65	88,35	90,70	1,95	1,00	1,04	4,77
UTS B2	19	4,43	11,54	7,74	92,26	93,77	1,98	1,12	1,12	1,87
	21/23	4,35	14,14	7,56	92,44	94,16	1,74	1,07	0,58	2,35
	52	4,54	18,16	7,49	92,51	94,65	1,75	1,10	0,58	1,80
	74	4,45	14,97	6,16	93,84	95,52	1,69	1,02	0,62	1,03
	42/48	4,2	18,04	7,20	92,80	94,24	1,00	1,17	0,67	2,77
UTS D2	108/116	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	59/63	4,01	36,19	11,86	88,14	89,05	2,12	1,25	1,09	5,88
	54/58	4,09	32,39	10,49	89,51	91,64	2,04	1,21	0,86	3,83
	215/218	3,85	33,16	13,06	86,94	89,77	2,08	1,14	1,15	5,30
	93/94	5,00	17,06	11,98	88,02	90,72	1,75	0,94	1,83	4,39
BO	77	3,88	9,88	3,99	96,01	93,60	1,91	1,01	0,76	2,64
	95	3,77	4,96	6,85	93,15	94,97	1,74	1,02	1,74	0,44
	78/79	3,78	6,57	6,31	93,69	94,97	1,87	1,05	0,77	1,28
	80	3,68	6,21	6,37	93,63	95,59	1,83	1,08	0,73	0,73
	36/39	3,1	13,76	6,10	93,90	95,23	1,88	0,95	0,61	1,23

Hu – humidade; Cz – cinzas; MV – matéria volátil; CF – carbono fixo; sa – seco ao ar; s – seco; ssc – seco sem cinzas.

As razões atómicas de H/C e O/C foram calculadas para todas as amostras e projetadas no diagrama de van Krevelen, como mostra a Figura 33. O gráfico mostra que estes carvões se encontram no grupo das antracites e metantracites, tal como seria de esperar.

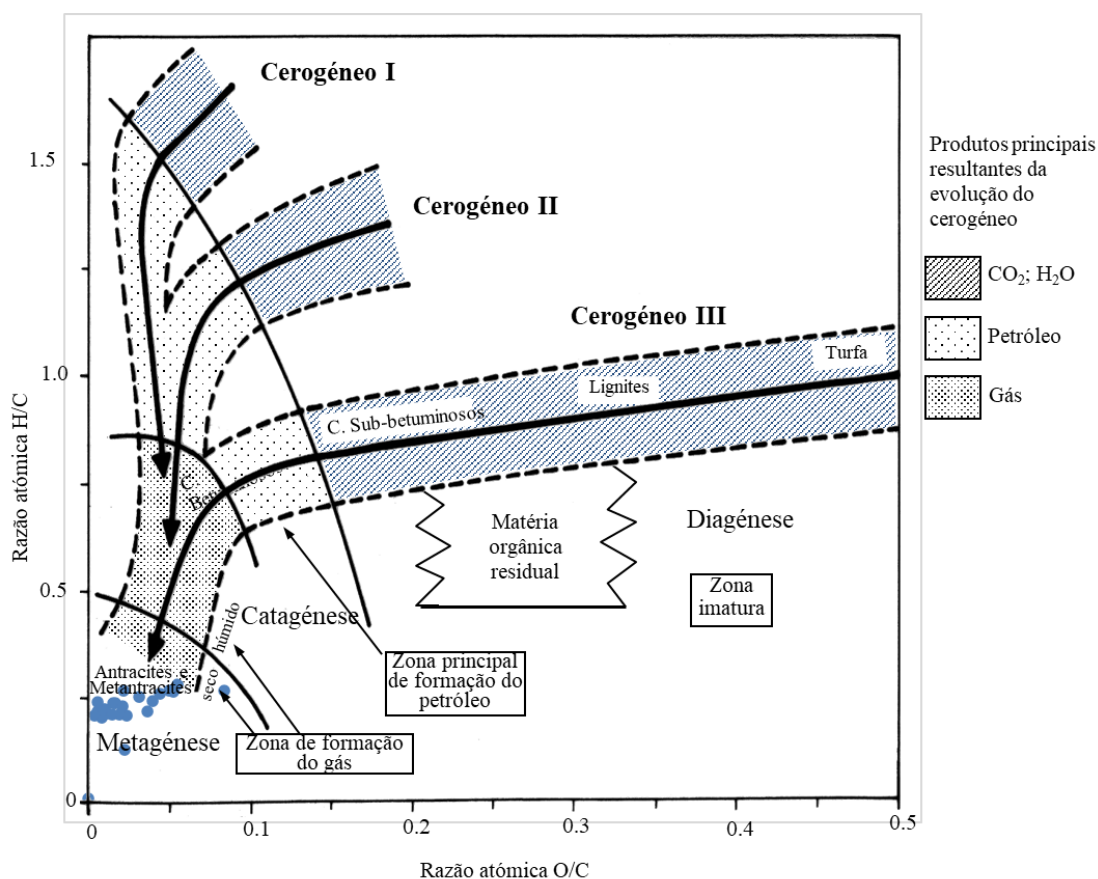


Figura 33 – Projeção das amostras estudadas no diagrama de van Krevelen.

4.1.3. Elementos maiores e mineralogia

A composição em elementos maiores e vestigiais das amostras estudadas é a indicada no Anexo A, estando em resumo na Tabela 6 os dados de estatística univariada de medidas de tendência central (mínimo, máximo e média) e medidas de dispersão (desvio padrão). Nas Figura 34 a Figura 42 estão representadas imagens de SEM e os respectivos espectros dos minerais identificados através desta técnica para identificação do modo de ocorrência dos elementos. Os teores dos elementos maiores estão de acordo com a mineralogia identificada nestas amostras. Assim, os teores em Al são superiores aos do Si, evidenciando a presença minerais de argila, mas também de quartzo. Os minerais de argila presentes nestas amostras são detríticos (Figura 34 e Figura 36), mas em alguns casos autigênicos (Figura 35).

Tabela 6 – Dados estatísticos da composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas.

Camada	UTS B1			UTS D1			UTS B2			UTS D2			BO			
	Máximo Mínimo	Média	σ	Máximo Mínimo	Média	σ	Máximo Mínimo	Média	σ	Máximo Mínimo	Média	σ	Máximo Mínimo	Média	σ	
Elementos ppm	Cinza	39,720 16,960	27,748	10,533	34,110 14,290	23,618	8,635	18,160 11,540	15,370	2,500	36,190 3,900	24,540	12,277	13,760 4,960	8,276	3,188
		6,092 2,218	4,161	1,777	5,388 1,212	2,911	1,736	2,514 1,080	1,686	0,510	5,017 0,778	2,993	1,621	1,582 0,143	0,776	0,469
		0,215 0,051	0,126	0,066	0,117 0,023	0,070	0,038	0,051 0,023	0,038	0,009	0,159 0,019	0,087	0,058	0,028 0,000	0,015	0,011
		0,043 0,014	0,023	0,012	0,050 0,014	0,024	0,014	0,086 0,029	0,061	0,019	0,472 0,029	0,249	0,147	0,100 0,036	0,067	0,025
		0,410 0,066	0,172	0,141	0,121 0,042	0,076	0,030	0,103 0,036	0,071	0,023	0,259 0,024	0,125	0,085	0,223 0,066	0,154	0,057
		2,350 0,678	1,596	0,683	1,259 0,280	0,670	0,369	1,672 0,399	0,870	0,438	2,238 0,511	1,512	0,606	1,574 0,972	1,246	0,245
		1,079 0,307	0,681	0,320	0,847 0,100	0,453	0,286	0,523 0,183	0,327	0,113	1,237 0,141	0,603	0,418	0,149 0,008	0,055	0,049
		0,015 0,000	0,005	0,006	0,000 0,000	0,000	0,000	0,015 0,000	0,006	0,006	0,015 0,000	0,007	0,005	0,015 0,000	0,006	0,006
		0,230 0,141	0,171	0,036	0,267 0,037	0,114	0,093	0,082 0,037	0,067	0,016	0,156 0,022	0,105	0,046	0,004 0,000	0,001	0,001
		0,013 0,000	0,008	0,006	0,022 0,000	0,005	0,008	0,017 0,009	0,012	0,003	0,183 0,009	0,093	0,059	0,035 0,004	0,017	0,010
		3,360 0,440	1,593	1,078	1,380 0,490	0,912	0,337	1,120 0,580	0,714	0,206	1,830 0,860	1,233	0,362	1,740 0,610	0,922	0,413
		0,276 0,066	0,162	0,085	0,150 0,030	0,090	0,048	0,066 0,030	0,049	0,012	0,204 0,024	0,111	0,074	0,036 0,000	0,019	0,014
61,579 20,526	44,473	15,677	41,052 6,842	26,000	13,267	27,368 6,842	17,789	8,210	47,895 6,842	26,000	16,982	27,368 6,842	13,684	8,655		
0,250 0,250	0,250	0,000	0,600 0,250	0,320	0,140	0,250 0,250	0,250	0,000	1,800 0,250	0,560	0,620	0,600 0,250	0,320	0,140		
0,400 0,050	0,188	0,134	0,200 0,050	0,080	0,060	0,200 0,050	0,080	0,060	0,200 0,050	0,080	0,060	0,050 0,050	0,050	0,000		
71,600 28,400	50,950	18,036	191,800 11,900	61,600	66,365	16,100 4,000	11,480	4,729	52,500 8,100	33,160	14,286	78,900 4,300	23,860	27,731		
280,000 94,000	180,000	76,013	232,000 31,000	130,600	79,821	158,000 52,000	97,000	35,805	503,000 64,000	228,800	165,763	45,000 14,000	27,400	13,632		
3,000 0,050	1,013	1,162	7,000 0,500	2,800	2,379	7,000 0,500	2,900	2,956	10,000 0,050	4,310	4,009	6,000 0,050	2,210	2,370		
0,600 0,200	0,400	0,141	0,300 0,050	0,100	0,100	0,100 0,050	0,060	0,020	1,000 0,200	0,480	0,279	0,500 0,050	0,140	0,180		
0,600 0,200	0,425	0,148	0,300 0,050	0,100	0,100	0,100 0,050	0,060	0,020	1,000 0,050	0,390	0,326	0,050 0,050	0,050	0,000		
26,000 6,500	16,650	6,906	11,300 4,100	7,120	2,603	12,500 1,500	6,100	3,584	30,200 7,800	17,580	7,272	6,100 2,400	4,320	1,382		
33,500 14,100	24,575	8,947	58,200 3,700	19,400	19,910	27,800 8,900	17,160	6,654	73,800 8,500	34,960	24,223	2,000 0,400	0,860	0,585		
42,900 27,800	37,875	5,966	28,500 15,900	21,660	4,844	17,100 3,600	11,920	4,529	42,800 9,800	28,020	11,287	15,300 6,300	10,880	3,172		
12,300 3,900	8,050	3,386	10,400 1,500	5,340	3,765	3,700 0,900	2,220	0,977	10,300 1,500	5,840	3,657	3,300 0,250	1,230	1,259		
2,400 0,700	1,475	0,740	1,600 0,400	0,960	0,441	1,000 0,300	0,680	0,256	2,000 0,300	1,060	0,671	0,600 0,100	0,320	0,194		
44,020 0,940	22,423	16,720	1,030 0,170	0,444	0,311	8,480 0,080	2,632	3,237	2,080 0,530	1,188	0,549	0,780 0,070	0,250	0,270		
4,100 2,500	3,150	0,684	8,400 0,500	3,720	2,582	3,000 0,400	1,580	0,857	2,800 1,200	1,780	0,627	0,500 0,100	0,320	0,133		
7,800 2,300	4,725	2,003	8,900 0,700	3,960	3,260	2,400 1,000	1,540	0,488	6,200 0,900	3,900	1,987	22,600 0,050	9,150	10,624		
61,800 26,300	38,125	14,194	16,700 7,000	12,740	3,200	11,300 4,100	7,840	2,739	43,600 4,900	29,140	13,495	10,400 1,900	6,480	3,368		
29,500 10,100	17,975	8,145	23,100 11,400	15,840	3,925	32,500 5,900	14,420	10,578	52,700 2,200	26,820	19,377	5,400 1,100	2,740	1,741		
94,200 29,200	60,200	25,444	81,500 8,100	40,700	26,742	45,000 15,100	28,940	9,520	106,800 13,700	53,120	36,083	10,700 1,400	4,040	3,413		
0,600 0,100	0,250	0,206	0,400 0,050	0,270	0,133	0,600 0,050	0,220	0,201	2,700 0,200	1,360	1,037	0,700 0,050	0,210	0,246		
12,000 5,000	7,750	2,947	9,000 1,000	4,600	3,262	3,000 2,000	2,800	0,400	8,000 1,000	4,800	2,926	2,000 0,500	0,900	0,583		
1,400 0,250	0,788	0,422	1,000 0,250	0,530	0,344	0,800 0,250	0,430	0,229	1,100 0,250	0,530	0,356	1,900 0,250	0,580	0,660		

Sn	5,000 0,500	1,750	1,887	1,000 0,500	0,600	0,200	3,000 0,500	1,000	1,000	9,000 0,500	2,300	3,356	3,000 0,500	1,100	0,970
Sr	64,400 41,800	52,425	8,694	64,600 9,000	33,500	23,673	34,900 20,100	29,460	5,735	114,600 24,800	64,360	30,728	14,400 4,700	10,260	4,029
Ta	0,600 0,100	0,350	0,180	0,500 0,100	0,240	0,150	0,300 0,050	0,120	0,093	0,500 0,050	0,270	0,147	1,400 0,050	0,320	0,540
Th	8,900 4,100	6,525	1,914	8,800 1,400	4,580	2,972	3,100 1,000	2,160	0,766	6,400 1,100	3,980	2,140	1,500 0,100	0,840	0,546
Tl	0,100 0,050	0,063	0,022	0,100 0,050	0,060	0,020	0,200 0,050	0,080	0,060	0,050 0,050	0,050	0,000	0,200 0,050	0,080	0,060
U	2,400 0,800	1,725	0,606	8,400 0,600	3,480	3,002	2,500 0,600	1,420	0,662	1,700 0,700	1,180	0,387	1,300 0,050	0,400	0,481
V	92,000 47,000	69,000	21,059	112,000 27,000	71,200	33,030	53,000 21,000	32,600	10,965	61,000 20,000	42,600	16,681	82,000 4,000	26,400	28,401
W	27,900 1,100	8,275	11,346	6,300 0,600	2,820	1,941	0,900 0,250	0,690	0,237	5,200 0,250	1,350	1,937	3,400 0,500	1,700	0,961
Y	22,100 10,300	14,775	4,737	20,200 3,700	10,280	6,261	10,600 3,200	5,680	2,607	15,900 2,800	9,680	4,669	4,800 1,900	3,460	1,056
Zn	108,000 27,000	66,000	35,461	36,000 5,000	16,600	11,200	32,000 4,000	17,200	9,988	234,000 14,000	96,400	75,886	17,000 2,000	8,800	5,192
Zr	91,700 22,300	53,200	28,858	71,000 14,500	39,100	20,839	31,600 12,500	23,040	6,739	62,000 9,700	36,600	21,654	22,600 5,200	11,600	6,975
La	34,900 17,300	25,775	7,112	42,200 5,400	19,060	13,673	21,900 6,700	11,700	5,377	22,900 4,500	14,220	6,896	5,300 1,500	3,520	1,563
Ce	73,700 37,500	53,800	14,108	89,400 11,000	39,780	28,795	45,700 15,300	24,860	11,103	44,100 10,500	28,260	12,571	12,500 2,500	8,100	3,822
Pr	7,940 4,000	5,855	1,437	9,940 1,090	4,372	3,217	4,970 1,670	2,704	1,210	4,860 1,310	3,128	1,412	1,430 0,190	0,836	0,456
Nd	30,700 17,500	23,400	4,926	41,400 4,500	18,000	13,455	21,200 6,800	11,440	5,155	19,400 5,300	12,560	5,056	5,900 1,700	3,840	1,589
Sm	6,470 3,640	4,875	1,035	7,700 0,820	3,332	2,566	3,540 1,360	2,072	0,775	4,010 0,970	2,548	1,020	1,180 0,180	0,788	0,341
Eu	1,490 0,780	1,015	0,288	2,020 0,140	0,760	0,692	0,870 0,290	0,504	0,197	0,820 0,210	0,588	0,207	0,280 0,080	0,172	0,073
Gd	5,910 2,700	3,995	1,177	6,750 0,720	2,890	2,227	2,830 1,070	1,736	0,596	3,740 0,830	2,712	1,026	1,260 0,210	0,828	0,348
Tb	0,870 0,380	0,560	0,185	0,810 0,100	0,372	0,276	0,430 0,120	0,208	0,115	0,560 0,110	0,376	0,150	0,160 0,040	0,108	0,043
Dy	4,970 1,790	3,035	1,198	3,720 0,640	1,908	1,225	2,010 0,690	1,062	0,492	2,910 0,570	1,906	0,829	0,990 0,180	0,584	0,282
Ho	0,850 0,410	0,568	0,174	0,720 0,110	0,364	0,230	0,380 0,120	0,198	0,095	0,550 0,110	0,338	0,152	0,150 0,050	0,116	0,037
Er	2,450 1,080	1,610	0,570	2,060 0,350	1,086	0,676	1,100 0,350	0,588	0,265	1,530 0,320	0,984	0,467	0,470 0,180	0,376	0,102
Tm	0,300 0,140	0,210	0,061	0,270 0,030	0,136	0,093	0,130 0,050	0,076	0,029	0,190 0,040	0,124	0,057	0,060 0,020	0,040	0,017
Yb	2,270 1,020	1,508	0,506	1,860 0,290	0,958	0,591	0,750 0,260	0,424	0,179	1,560 0,260	0,918	0,494	0,430 0,100	0,278	0,111
Lu	0,290 0,150	0,215	0,061	0,260 0,050	0,130	0,083	0,130 0,030	0,064	0,036	0,230 0,040	0,126	0,073	0,070 0,005	0,033	0,024

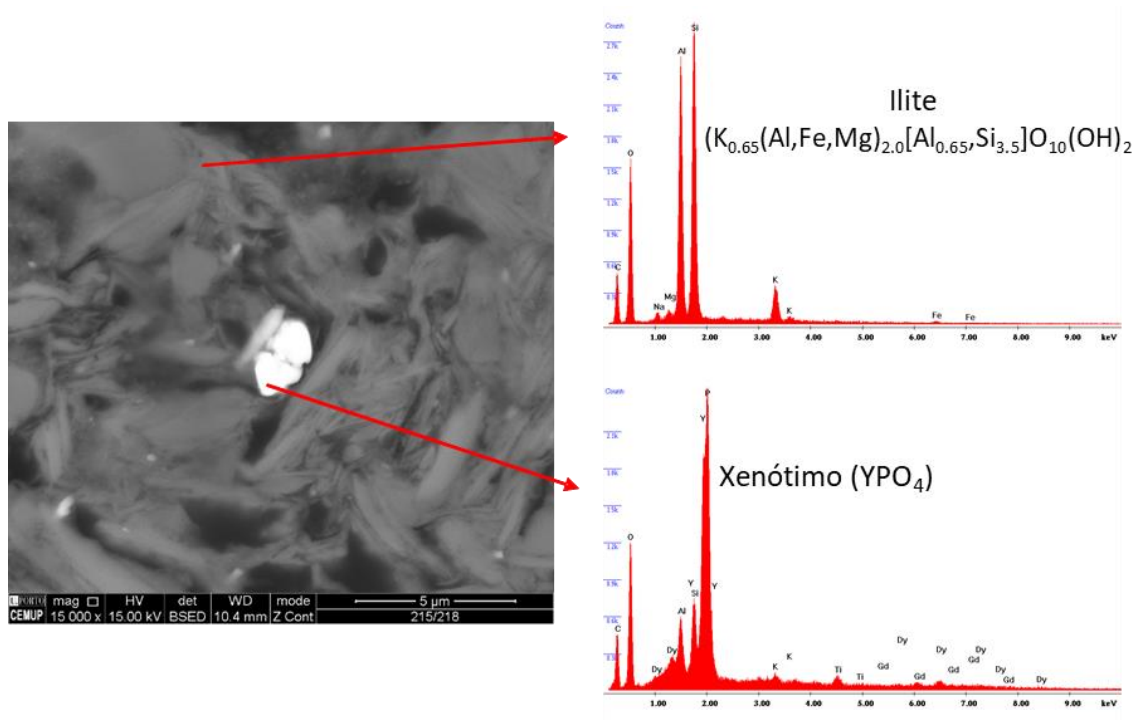


Figura 34 – Imagem de SEM e o espectro EDS da ilite e do xenótimo (fosfato de ítrio) (amostra 215/218).

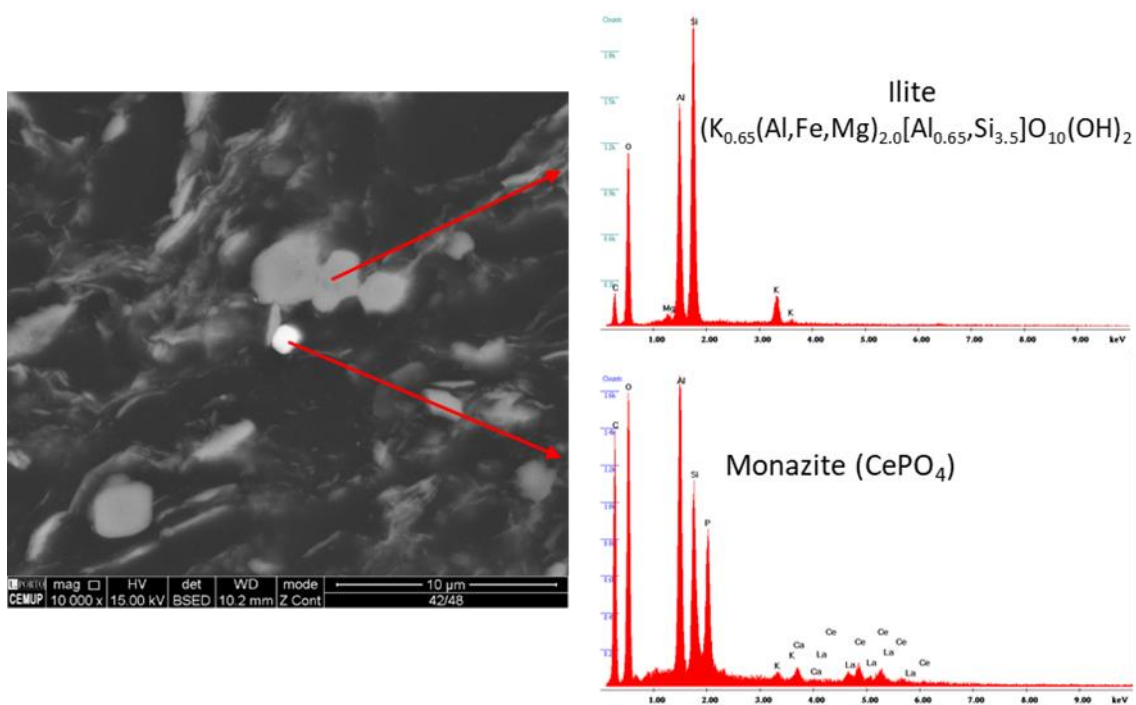


Figura 35 - Imagem de SEM e o espectro EDS da ilite e monazite (fosfato de Ce com La e Nd) (amostra 42/48).

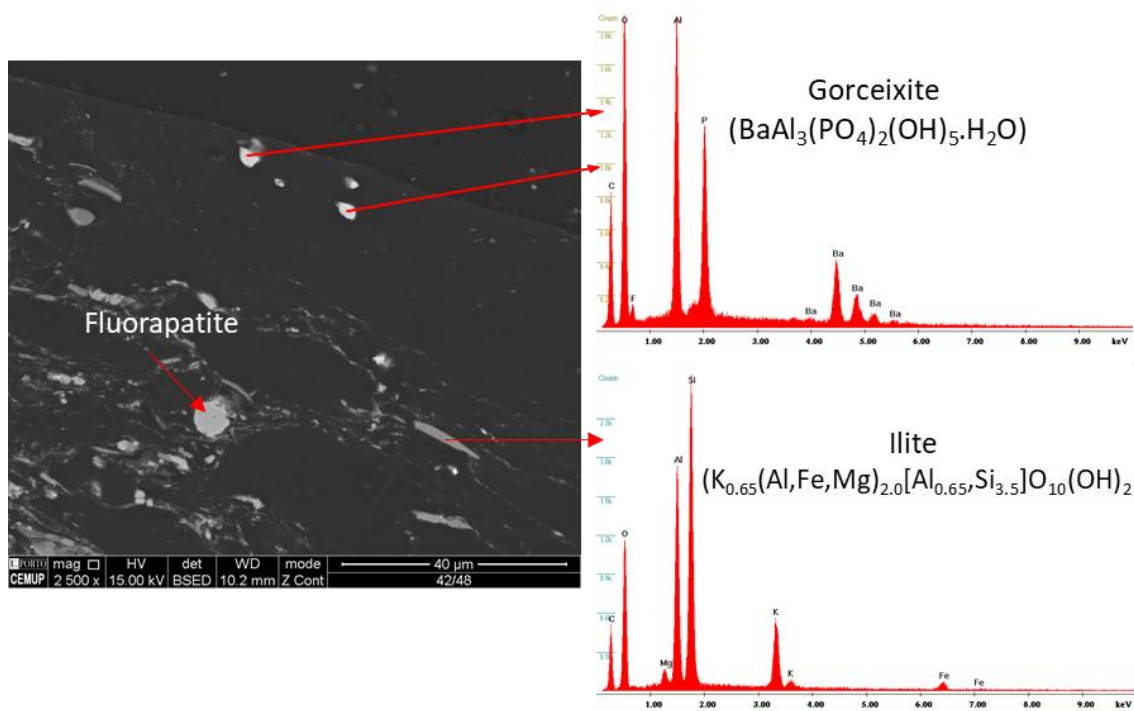


Figura 36 - Imagem de SEM e o espectro EDS da ilite e da gorceixite (fosfato de Ba). Foi, ainda, identificada a fluorapatite (fosfato de Ca com flúor) (amostra 42/48).

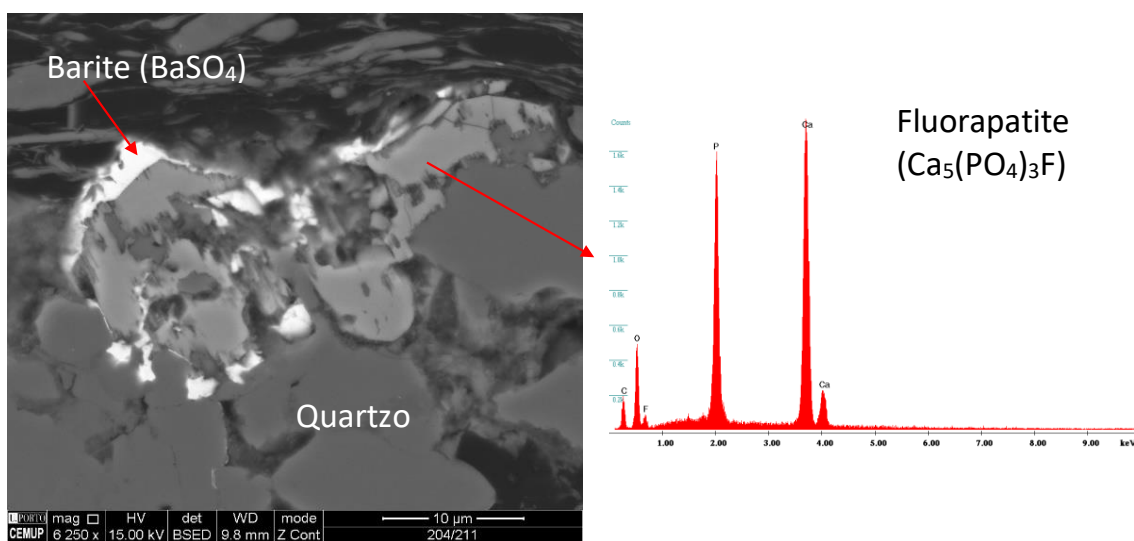


Figura 37 - Imagem de SEM e o espectro EDS da fluorapatite (fosfato de Ca com flúor), tendo sido identificado também o quartzo e a barite (sulfato de cálcio) (amostra 204/211).

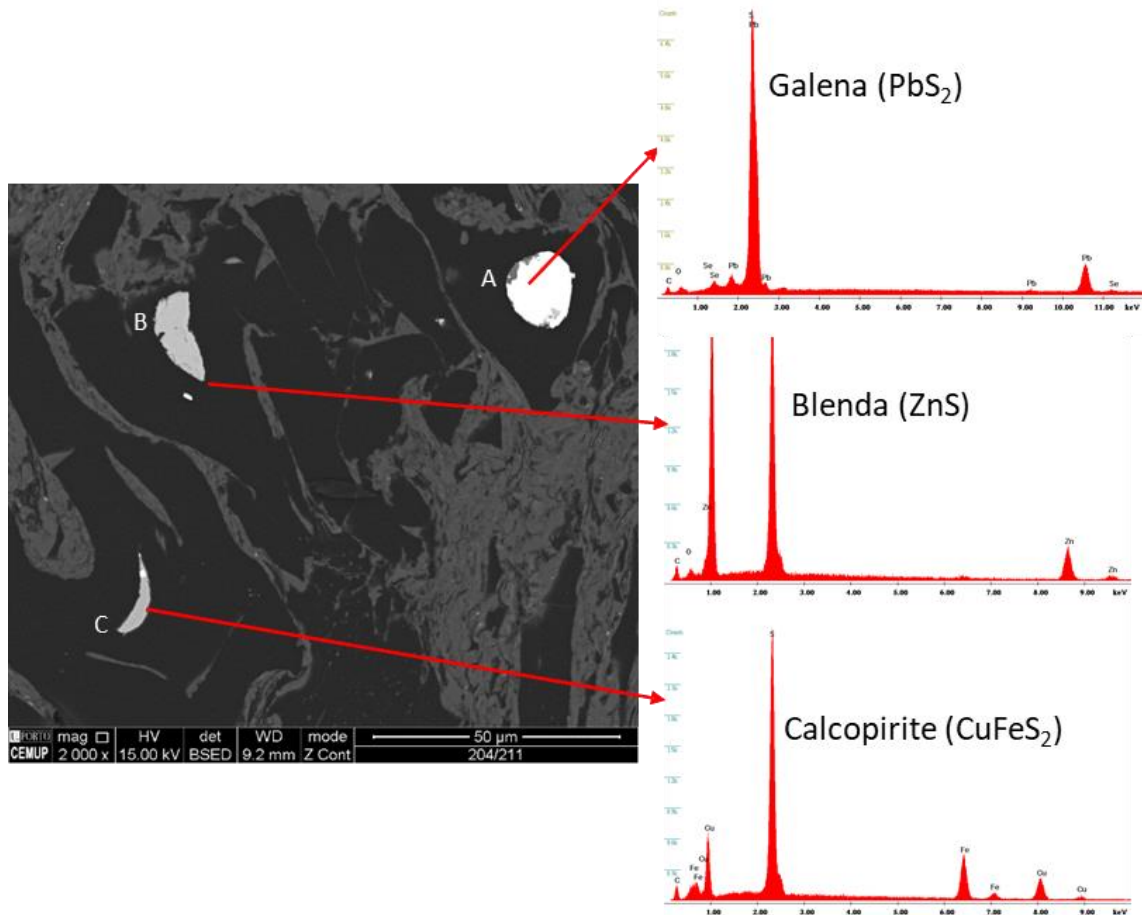


Figura 38 - Imagem de SEM e o espectro EDS de sulfuretos de chumbo (galena), zinco (blenda) e cobre e ferro (calcopirite) (amostra 204/211).

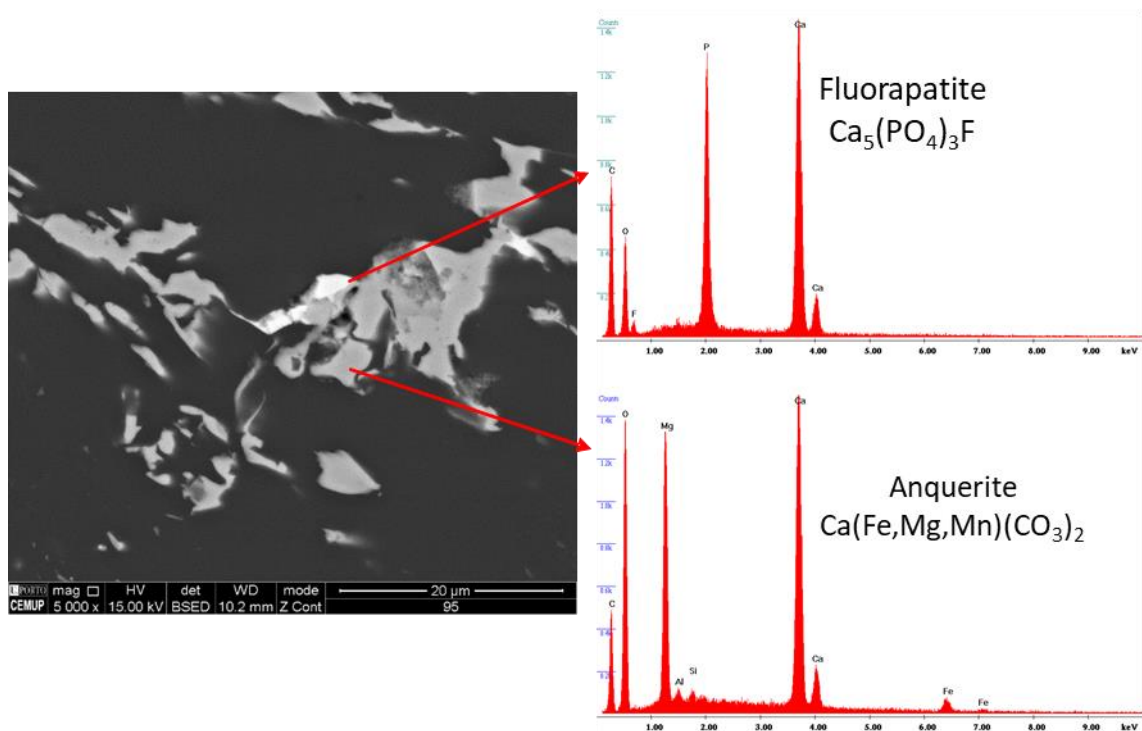


Figura 39 - Imagem de SEM e o espectro EDS da anquerite e da fluorapatite (amostra 95).

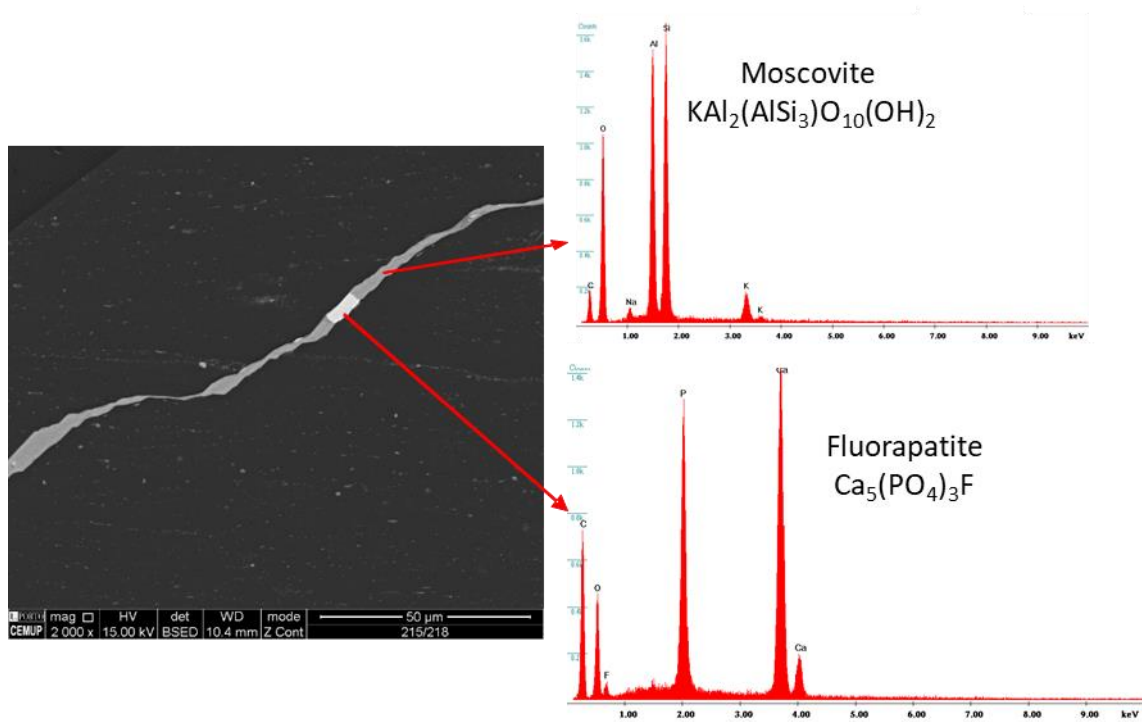


Figura 40 - Imagem de SEM e o espectro EDS da moscovite e da fluorapatite, ambos os minerais epigenéticos (amostra 215/218).

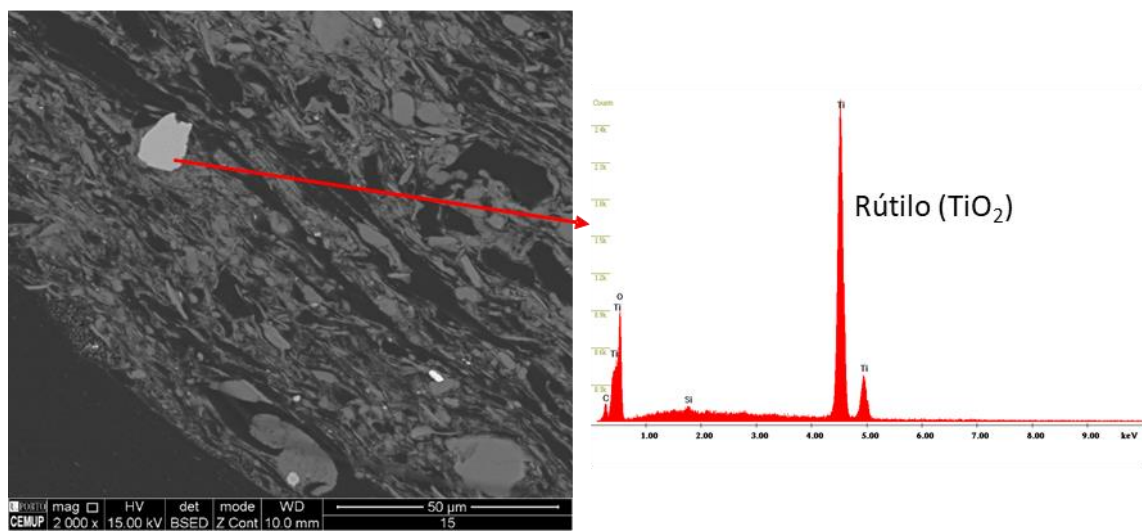


Figura 41 - Imagem de SEM e o espectro EDS do rútilo (amostra 15).

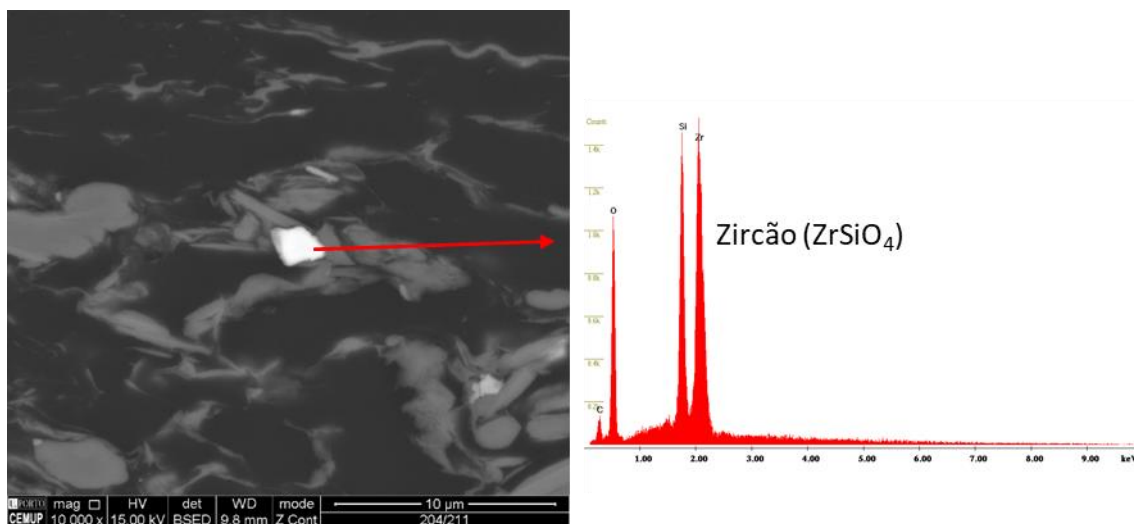


Figura 42 - Imagem de SEM e o espectro EDS do zircão (amostra 15).

O K está associado a filossilicatos, nomeadamente à ilite, mas também à moscovite (Figura 40), neste caso epigenética, pois está a preencher uma fratura na matéria orgânica. O teor em Fe é devido à presença de pirite que, como referido anteriormente, ocorre quer framboidal (Figura 29 – A, Figura 30 – A e Figura 31 – E), singenética, quer a preencher fraturas na matéria orgânica (Figura 29 – D, I e Figura 30 – D) e, por isso, de natureza epigenética. Nas amostras estudadas foram identificados outros sulfuretos (Figura 38): galena (Pb), a blenda (Zn) e a calcopirite (Cu e Fe). O Ca está associado a carbonatos, tendo sido identificada a anquerite (Figura 39) em algumas amostras. O P ocorre associado fosfatos que nas amostras deste setor são minerais acessórios de composição muito diversificada e, nalguns casos com a presença de terras raras. Assim, o mais comum é a fluorapatite (Figura 36, Figura 37, Figura 39 e Figura 40) que nalguns casos é epigenética (Figura 40), mas foram também identificados o xenótimo (fosfato de Y, que por vezes contém Dy e Gd, Figura 34), monazite (fosfato de Ce com La e Nd, Figura 35) e a gorceixite (fosfato de Ba com alumínio, Figura 36). Os óxidos de Ti (Figura 41), como o rútilo ou anatase, e o zircão (Figura 42) estão presentes tanto no quartzo como nas argilas. Foi, ainda, observado sulfatos de bário, a barite (Figura 37).

4.1.4. Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais

As concentrações dos elementos vestigiais apresentam-se no Anexo A. Considerando os valores de Clarke estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009) para os carvões de grau médio e superior, é perceptível a existência de enriquecimentos em alguns elementos (identificados a negrito). Foram, ainda, calculados os coeficientes de concentração através da razão entre a concentração do elemento em cada uma das amostras estudadas e os respetivos valores de referência propostos por Ketris & Yudovich (2009) e posteriormente classificados por categoria de acordo com Dai *et al.*, 2015b; Dai *et al.*, 2016a, sendo estas categorias correspondentes a: empobrecido (CC

< 0,5), normal ($0,5 < CC < 2$), ligeiramente enriquecido ($2 < CC < 5$), enriquecido ($5 < CC < 10$), significativamente enriquecido ($10 < CC < 100$) e extremamente enriquecido ($CC > 100$). Para facilitar a interpretação, procedeu-se ao cálculo da média da totalidade das amostras e por camada. O resultado desta categorização apresenta-se na Tabela 7. Os coeficientes de concentração de todas as amostras estudadas estão projetados nas Figura 43 a Figura 45.

Tabela 7 - Elementos vestigiais distribuídos de acordo com os coeficientes de concentração média.

	Total	UTS B1	UTS D1	UTS B2	UTS D2	BO
Empobrecido ($CC < 0,5$)	P, Ti, Bi, Sb, Se, Sr, Tl, Tm	P, Ti, Bi, Sb, Se, Tl	P, Ti, Bi, Cd, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, Tm	P, Ti, Bi, Cd, Ga, Nb, Ni, Sb, Se, Sr, Ta, Tl, Ho, Tm, Yb, Lu	P, Ti, Bi, Se, Tl, Tm	P, Ti, Ag, Ba, Bi, Cd, Ga, Hf, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Th, Tl, U, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Normal ($0,5 < CC < 2$)	Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu	Ag, Ba, Be, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Sn, Sr, Ta, U, Y, Zr, Pr, Nd, Gd, Td, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Ag, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ta, Th, U, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu	Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Hf, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er	Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu	Be, Co, Cr, Cs, Cu, Sn, Ta, V, W
Ligeiramente enriquecido ($2 < CC < 5$)	As, Rb, W	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Rb, Sc, Th, V, Zn, La, Ce, Sm, Eu	Hg, Rb, V, W		As, Be, Co, Pb, Rb, Zn	As, Hg, Nb
Enriquecido ($5 < CC < 10$)		As, W	As			
Significativamente enriquecido ($10 < CC < 100$)	Cs, Hg	Cs	Cs	Cs, Hg	Cs, Hg	
Extremamente enriquecido ($CC > 100$)		Hg				

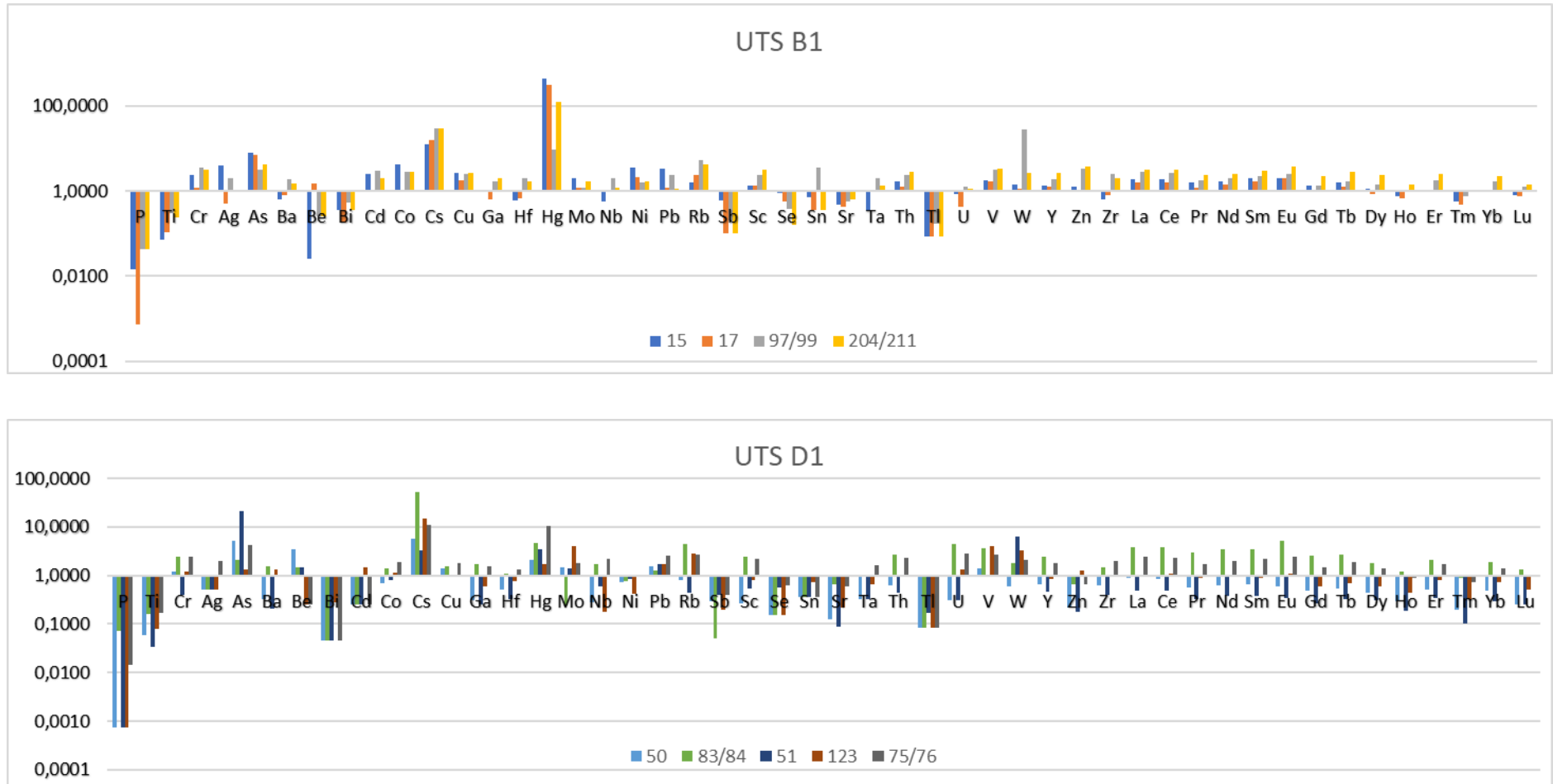


Figura 43 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 1ª camada (UTS B1) e 2ª camada (UTS D1), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich, 2009.

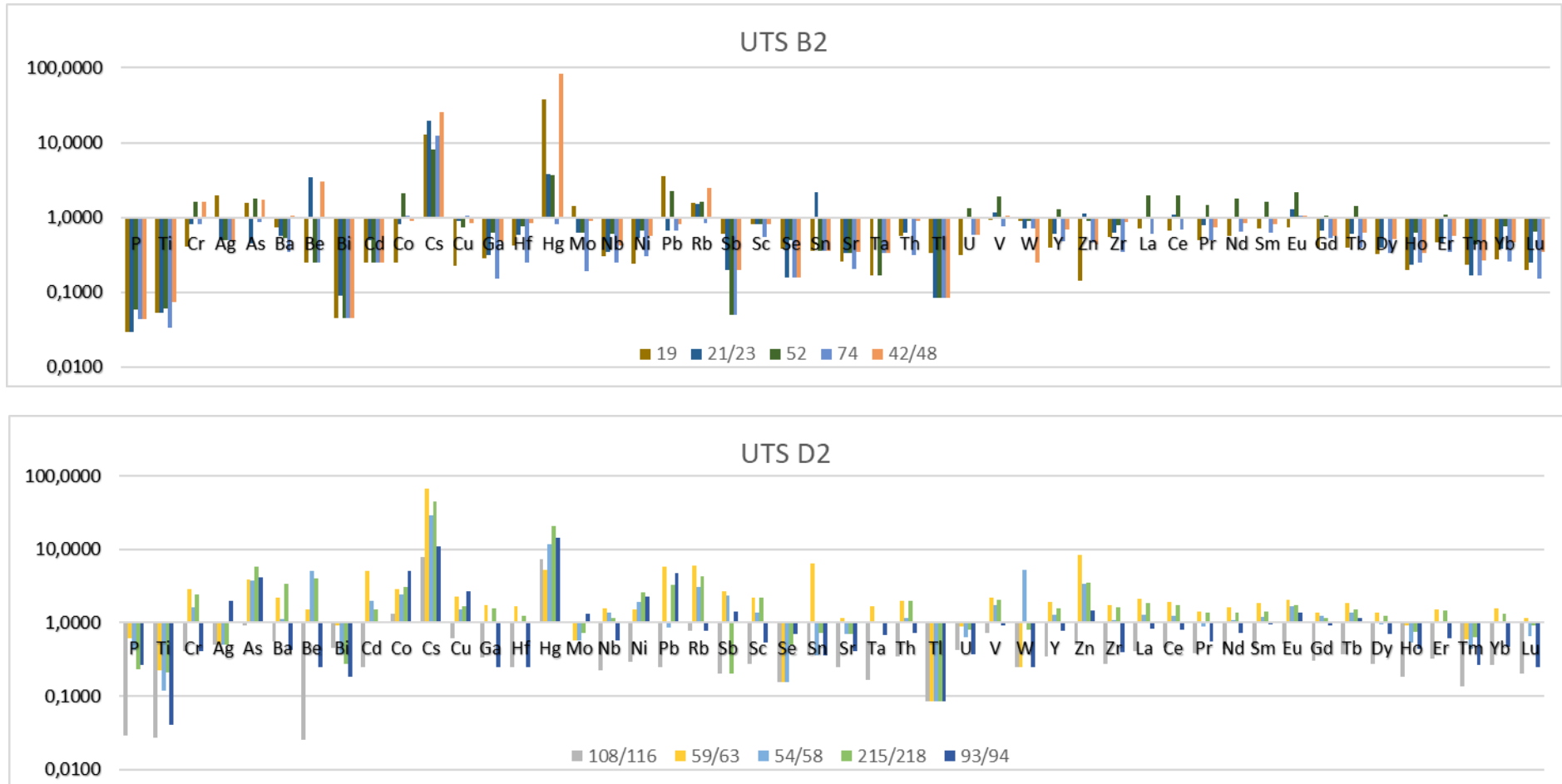


Figura 44 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 3ª camada (UTS B2) e 4ª camada (UTS D2), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich, 2009.

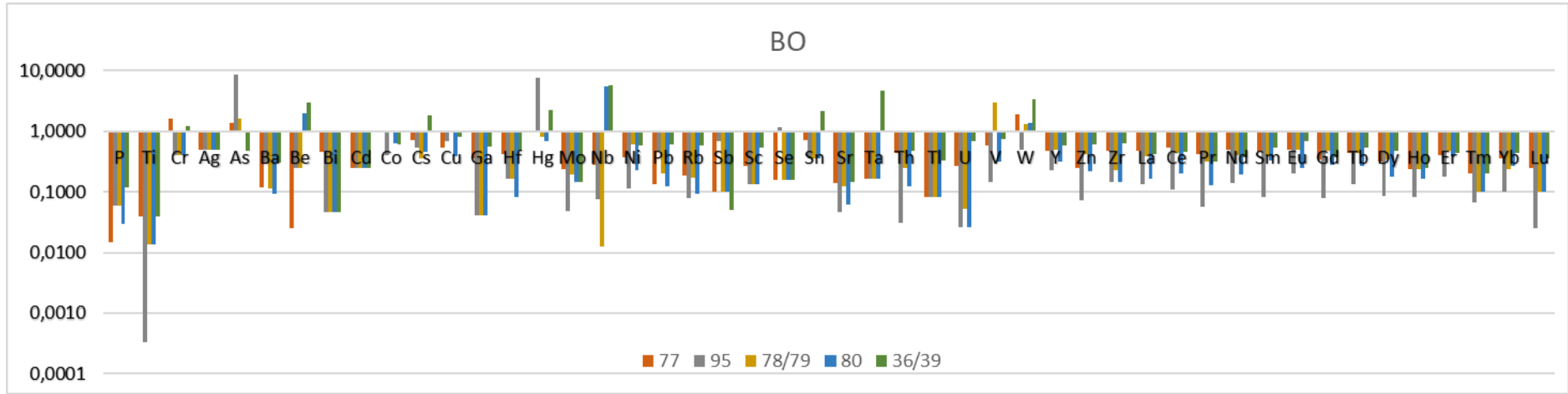


Figura 45 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da Bacia Oriental, normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich, 2009.

Por questões comparativas, a análise dos resultados das amostras irá ser apresentada por camada, tendo-se procedido também a uma análise global, de todas as amostras.

Observando os coeficientes de concentração correspondentes às amostras da 1ª camada projetados na Figura 43 (ver também Tabela 7), é bastante evidente um enriquecimento em todas as amostras de Hg, Cs e As. De um modo geral, o W também apresenta um enriquecimento significativo, contudo, observa-se na mesma figura que a amostra 97/99 é que apresenta um enriquecimento bastante elevado neste elemento, aumentando a sua concentração média. Elementos como Cd, Co, Cr e o Zn apresentam um ligeiro enriquecimento à exceção da amostra 17. Já os elementos Cu, Ni, Rb, Sc, Th, V e os ETR leves apresentam um pequeno enriquecimento em todas as amostras. Os elementos com coeficientes de concentração normal são Ag, Ba, Be, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Sn, Sr, Ta, U, Y, Zr e os ETR pesadas. Contudo o Be destaca-se deste grupo por apresentar um empobrecimento geral em todas as amostras, especialmente na amostra 15, excetuando a amostra 17 que apresenta um pequeno enriquecimento deste elemento aumentando assim o seu coeficiente médio. Os elementos P, Ti, Bi, Sb, Se e Tl apresentam um claro empobrecimento em todas as amostras desta camada.

Na 2ª camada (Figura 43 e Tabela 7) são evidentes os enriquecimentos em As, Cs e Hg em todas as amostras, apesar de apenas ligeiros. Elementos como o Rb, V e W também são classificados como ligeiramente enriquecidos, contudo a amostra 50 é ligeiramente empobrecida em Rb e W, e a amostra 51 em Rb e V. Os elementos com um coeficiente de concentração média normal são Ag, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ta, Th, U, Y, Zn, Zr e todos os ETR. De referir que as amostras 83/84 e 75/76 apresentam um enriquecimento em todos os ETR à exceção do Tm, enquanto todas as outras amostras se mostram empobrecidas nestes elementos. O P, Ti, Bi, Sb, Se e Tl são elementos bastante empobrecidos em todas as amostras.

Os coeficientes de concentração relativos à 3ª camada (Figura 44 e Tabela 7) mostram um elevado enriquecimento em Cs e em Hg em todas as amostras, exceção da amostra 74, que apresenta um ligeiro empobrecimento em Hg. Os elementos Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Hf, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr e os ETR leves apresentam um coeficiente de concentração normal, mas com aparente tendência para o empobrecimento, existindo apenas ligeiros enriquecimentos para contrariar esta tendência. Já o P, Ti, Bi, Cd, Ga, Nb, Ni, Sb, Se, Sr, Ta, Tl e os ETR pesadas apresentam um claro empobrecimento em todas as amostras.

Na 4ª camada (Figura 44 e Tabela 7), tal como na 3ª camada, os enriquecimentos mais significativos são em Cs e em Hg, em todas as amostras. O Co apresenta ligeiro

enriquecimento em todas as amostras, bem como o As e o Zn à exceção da amostra 108/116. O Be, Pb e Rb também apresentam ligeiros enriquecimentos. Os elementos Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zr e todos os ETR excetuando o Tm apresentam concentrações médias normais, ao passo que o P, Ti, Bi, Se, Tl, Tm são elementos com claro empobrecimento em todas as amostras.

Os coeficientes de concentração da Bacia Oriental (Figura 45 e Tabela 7) mostram-se bastante empobrecidos em todos os elementos, à exceção de elementos como As, Hg, Nb, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Sn, Ta, V, W que apresentam ligeiros enriquecimentos em algumas amostras.

4.1.5. Afinidades geoquímicas dos elementos vestigiais

Os coeficientes de correlação de Pearson foram calculados e utilizados para determinar as afinidades geoquímicas dos elementos. As correlações entre os elementos e o rendimento em cinzas permitem identificar as afinidades orgânica e/ou inorgânica dos elementos, em: afinidades orgânicas ($r_{\text{cinzas}} < -0,5$), afinidades intermédias ($-0,5 < r_{\text{cinzas}} < +0,5$) e afinidades inorgânicas ($r_{\text{cinzas}} > +0,5$). Também foram identificadas as afinidades com os aluminossilicatos, com os carbonatos e com o enxofre (Tabela 8).

Por motivos comparativos, estes coeficientes foram calculados com a totalidade das amostras, e também separados por camada.

Para complementar esta análise estatística, foi, também, elaborada uma análise de classificação hierárquica de clusters para todas as camadas bem como para a Bacia Oriental.

Tabela 8 - Afinidades dos elementos maiores e vestigiais, calculados pelo coeficiente de correlação de Pearson.

		Total	UTS B1	UTS D1	UTS B2	UTS D2	BO
Correlação com cinzas	Afinidade Orgânica (-1 a -0,5)		S, As, Hg, Ni, Se	Bi, Cd, Mo, Sn	S, Ag, Sb, Tl	S, Mo	Mn, S, As, Sb, Se
	Afinidade Intermédia (-0,5 a 0,5)	Ca, Mg, Fe, Mn, P, S, Ag, As, Au, Be, Bi, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, Tl, W	Fe, Ag, Be, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn, Tl	Fe, S, As, Au, Ba, Be, Pb, Sb, Se, Tl, V, W, Zn	Si, Mg, Fe, Mn, Ti, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Hg, Mo, Pb, Rb, Sc, Se, Sn, Ta, W, Zn	Mg, Ag, Au, Bi, Co, Cu, Hg, Pb, Se, W	Ca, Fe, Na, Au, Ba, Bi, Co, Cu, Hg, Mo, Nb, Pb, V, Gd
	Afinidade Inorgânica (0,5 a 1)	Al, Si, K, Na, Ti, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Si, Ca, Mg, K, Mn, Na, P, Ti, Ba, Bi, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Si, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ag, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Ca, K, Na, P, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Sr, Th, U, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Si, Ca, Mg, Fe, K, Na, P, Ti, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Si, Mg, K, P, Ti, Be, Cr, Cs, Ga, Hf, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
$r_{Al-Si} > 0,5$	Mg, K, Na, Ti, Ba, Cd, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ba, Bi, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	K, Ti, Cr, Ga, Hf, Nb, Ni, Sc, Sr, Th, Zr, Tm, Yb, Lu	Ca, Mg, K, Na, P, Ti, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Mg, K, Ti, Cs, Ga, Hf, Ni, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
$r_{Ca-Mg} > 0,5$		Al, Si, K, Mn, P, Ti, Ba, Cr, Cs, Ga, Hf, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Si, Na, Ti, Ag, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Hg, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al, Mn, Na, Co, Cu, Nb, Ni, U, V, Y, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb	Al, Si, K, Na, S, Ti, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Ta, Tl	
$r_s > 0,7$	Ag, Se	Ag, Hg, Ni, Pb, Sb, Se	Fe, As, Sb	Ag, Mo, Pb, Sb, Tl	Ag, Co, Cu, Mo, Se	As, Hg, Sb, Se	

Na 1ª camada os elementos S, As, Hg, Ni, Se apresentam uma afinidade orgânica (Tabela 8). Já os elementos Fe, Ag, Be, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn, Tl têm afinidades intermédias. Os restantes elementos, Al, Si, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ag, Co, Cr, Cs, Cu,

Ga, Hf, Hg, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, apresentam afinidades inorgânicas. Os elementos com afinidade aos aluminossilicatos também têm afinidades inorgânicas, à exceção do Tl, que tem uma afinidade intermédia. Os elementos com afinidades ao enxofre são Ag, Hg, Ni, Pb, Sb, Se. Como mencionado anteriormente, o Hg apresenta uma elevada concentração (Tabela 7 e Figura 43), e foi identificado, através de análise do SEM, o cinábrio (HgS, Figura 46). A ocorrência do cinábrio foi anteriormente reportada nestas amostras por Moura *et al.* (2018a, b, c), sendo considerado de natureza epigenética uma vez que está a preencher vacúolos de desvolatilização resultantes da ação de fluidos hidrotermais enriquecidos em Hg que atuavam em profundidade (Moura *et al.*, 2018b). A afinidade de Pb pode estar ligada à presença de galena, e do Se à presença de claustalite, já mencionadas anteriormente. As concentrações de Ag e de Sb não são elevadas, pelo que podem estar relacionadas com a presença destes elementos na estrutura mineral da pirite, ou então com pré-concentrações na brecha de base do Carbonífero, mencionadas por Couto (1993).

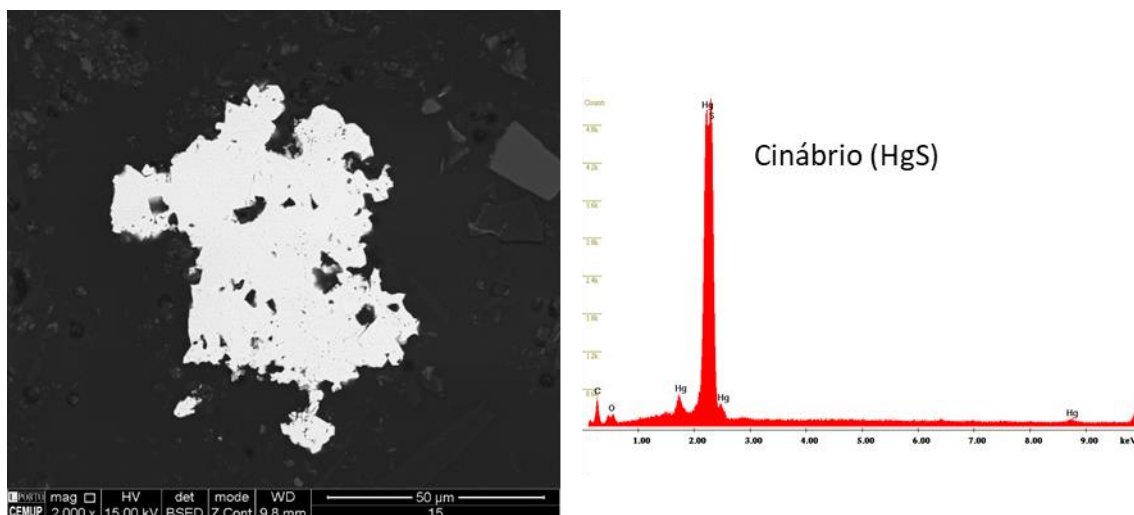


Figura 46 - Imagem de SEM e o espectro EDS do cinábrio e respetivo espectro (amostra 15).

Observando-se o dendrograma desta camada (Figura 47) distinguem-se dois grupos principais, um associado aos aluminossilicatos, onde estão incluídas as terras raras. O outro agrupamento inclui o enxofre e os elementos associados aos sulfuretos identificados nestas amostras, nomeadamente o Fe, Hg, Cu, Zn, Pb. O P está também neste agrupamento associado ao Ca o que coincide com a presença de fluorapatite. A presença de fosfatos identificados com terras raras (Figura 34 e Figura 35) deve-se ao facto destes se encontrarem dispersos na matriz argilosa (Figura 34 e Figura 35). De notar, ainda, que a associação Cs, Rb e K é clara no agrupamento dos aluminossilicatos (Figura 47, Tabela 8) pode ser responsável pelo enriquecimento do Cs (Figura 43, Tabela 7), e também Rb, quer na ilite (Figura 34 a Figura 36) quer na moscovite (Figura

40) identificadas nestas amostras. A associação geoquímica do Cs com o K e o Rb é sugerida por Finkelman *et al.*, (2018).

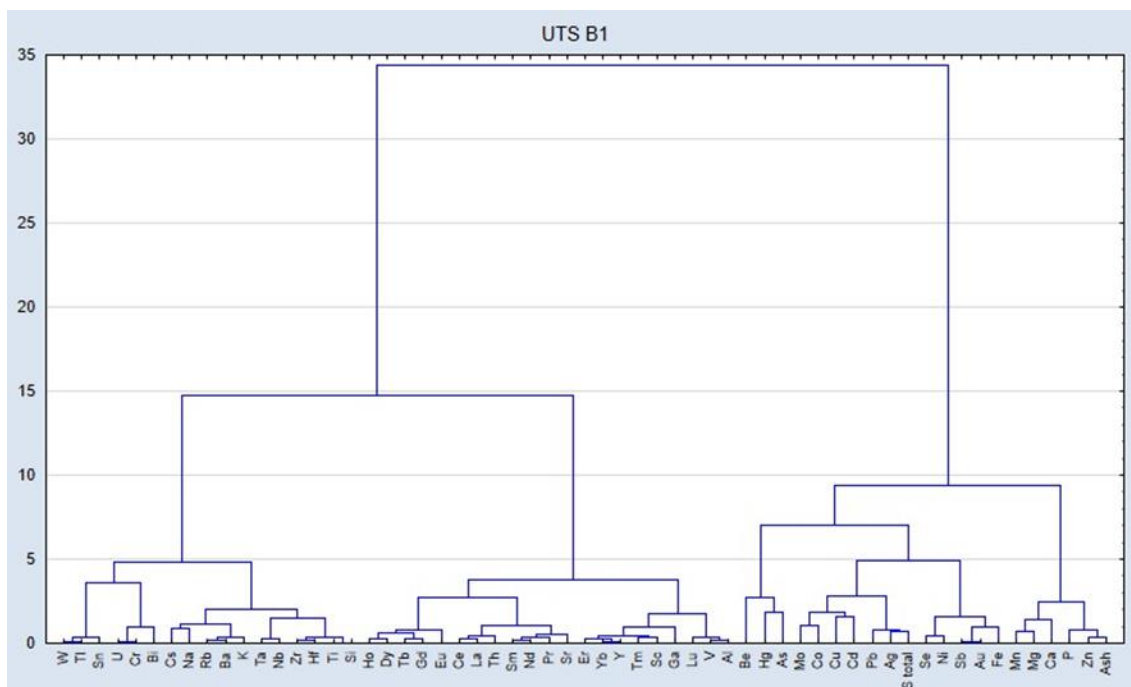


Figura 47 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 1ª camada (UTS B1).

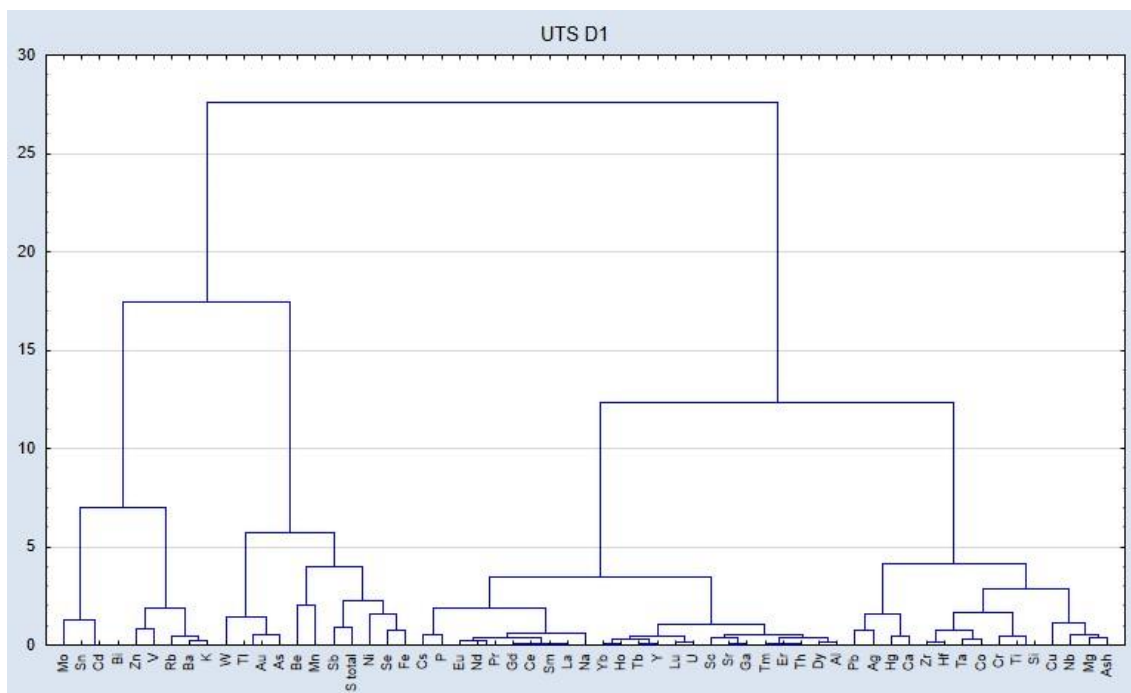


Figura 48 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 2ª camada (UTS D1).

Na 2ª camada os elementos Bi, Cd, Mo, Sn, são elementos com afinidades orgânicas enquanto os elementos Fe, S, As, Au, Ba, Be, Pb, Sb, Se, Ti, V, W, Zn já apresentam uma afinidade intermédia. Os elementos Al, Si, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ag, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,

Er, Tm, Yb, Lu, têm afinidades inorgânicas, que à semelhança da 1ª camada contêm todos os elementos com afinidades com os aluminossilicatos, à exceção do Ba, que consta nos elementos com afinidade intermédia. Alguns destes elementos apresentam, ainda, afinidades aos carbonatos.

Os elementos com afinidades ao enxofre são Fe, As, Sb, que podem ser resultantes da presença de pirite e calcopirite, ao passo que Sb pode ser devido à presença de mineralizações de antimónio desta zona, descrito como pré-concentrado na brecha de base do Carbonífero referido por Couto (1993). Assim sendo, e observando o dendrograma correspondente a esta camada (Figura 48), é mais uma vez distinguível dois grupos principais, um correspondendo às afinidades orgânicas, que coincidem também com as afinidades ao S, enquanto o outro corresponde aos elementos de afinidades inorgânicas, coincidindo com as afinidades dos aluminossilicatos, onde estão incluídas os ETR, desta vez com o P no mesmo grupo, presentes em forma de fosfatos nas argilas.

Na 3ª camada, os elementos com afinidades orgânicas são Fe, As, Sb, ao passo que os elementos Si, Mg, Fe, Mn, Ti, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Hg, Mo, Pb, Rb, Sc, Se, Sn, Ta, W, Zn se encontram com afinidades intermédias. Os elementos com afinidades inorgânicas são Al, Ca, K, Na, P, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Sr, Th, U, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Os elementos com afinidades aos aluminossilicatos correspondem apenas ao K, Ti, Cr, Ga, Hf, Nb, Ni, Sc, Sr, Th, Zr, Tm, Yb, Lu, que correspondem na sua maioria a elementos com afinidades inorgânicas, sendo o Ti e o Sc as exceções com afinidades intermédias. Também nas afinidades com os carbonatos, cujos elementos são Al, Mn, Na, Co, Cu, Nb, Ni, U, V, Y, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Yb, e com o enxofre (Ag, Mo, Pb, Sb, Tl) se denotam ligeiras diferenças comparativamente às camadas anteriores.

No dendrograma desta camada (Figura 49) voltam-se a distinguir dois grandes grupos, desta feita, um que corresponde ao grupo essencialmente dos ETR, que inclui o P, coincidente com a presença de fosfatos com ETR, sendo o grupo de afinidades inorgânicas, e um outro que corresponde às afinidades orgânicas e intermédias, onde se inclui também as afinidades ao enxofre.

A 4ª camada, e a que se encontra no topo da sequência, apenas tem S e Mo como elementos com afinidade orgânica, e os elementos Mg, Ag, Au, Bi, Co, Cu, Hg, Pb, Se, W com afinidades intermédias. Os restantes elementos (Ca, Mg, K, Na, P, Ti, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) apresentam afinidade inorgânica, sendo

semelhante às primeiras duas camadas. Também à semelhança das 1ª e 2ª camadas, os elementos com afinidades aos aluminossilicatos têm afinidades inorgânicas, com exceção do Pb que tem afinidade intermédia. Os mesmos elementos têm também afinidades aos carbonatos. Os elementos com afinidade ao enxofre são Ag, Co, Cu, Mo, Se.

Mais uma vez o dendrograma obtido para a 4ª camada (Figura 50) se divide em dois grupos principais, o primeiro que corresponde aos elementos com afinidades orgânicas e intermédias, e um segundo que corresponde aos aluminossilicatos onde estão incluídos os ETR presentes nos fosfatos dispersos nas argilas.

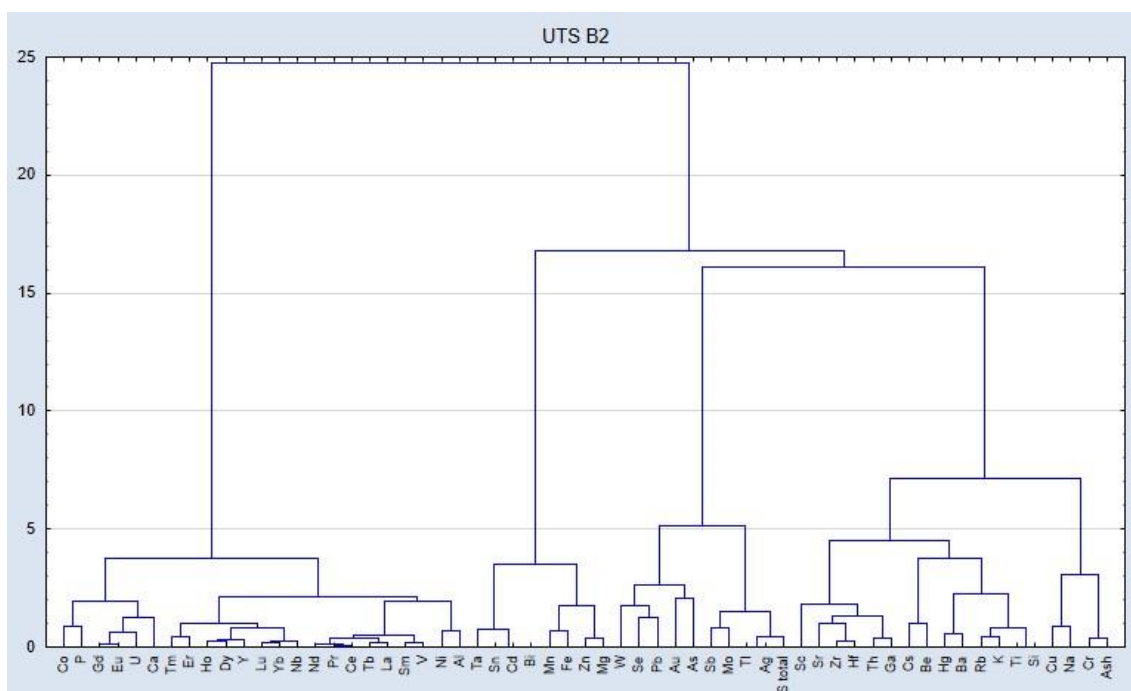


Figura 49 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 3ª camada (UTS B2).

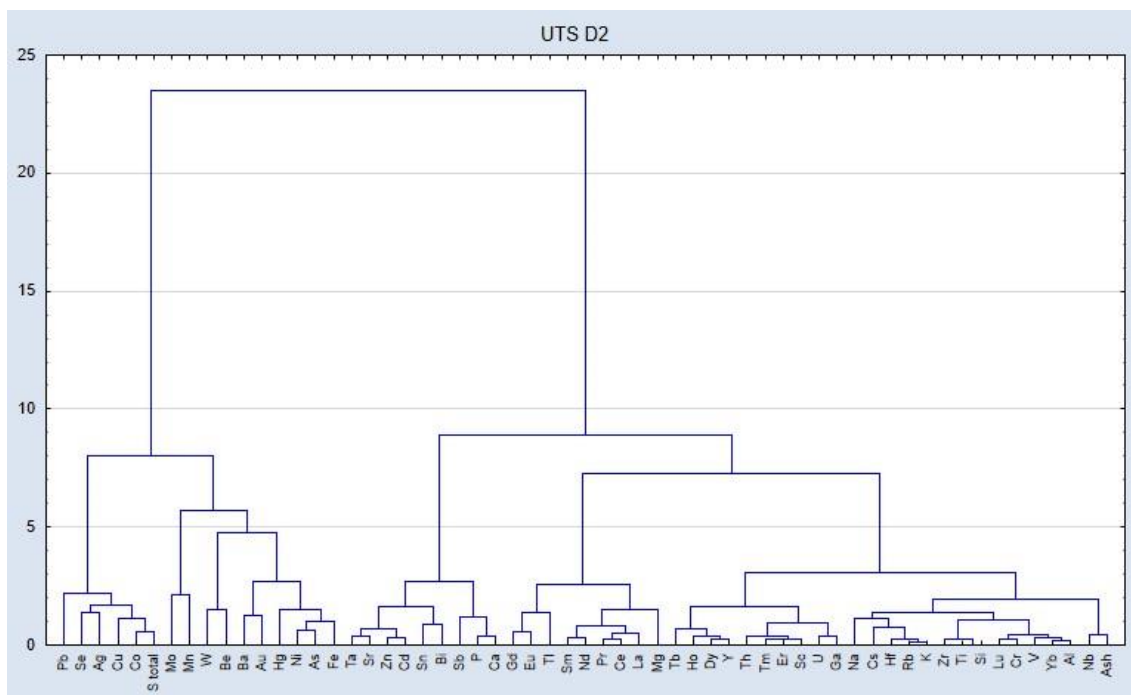


Figura 50 - Dendrograma mostrando análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 4ª camada (UTS D2).

A Bacia Oriental, destacando-se das restantes camadas de carvão tem os elementos Mn, S, As, Sb, Se com afinidades orgânicas e os elementos Ca, Fe, Na, Au, Ba, Bi, Co, Cu, Hg, Mo, Nb, Pb, V, Gd com afinidades intermédias. Já os elementos com afinidades inorgânicas são Al, Si, K, P, Be, Cr, Cs, Ga, Hf, Ni, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Os elementos com afinidades aluminossilicatadas têm afinidades inorgânicas, ao passo que os únicos elementos com afinidades com carbonatos são o Ta e o Tl e os elementos com afinidades ao enxofre são As, Hg, Sb, Se.

O dendrograma obtido para a BO (Figura 51) divide-se claramente entre os elementos com afinidades orgânicas e intermédias de um lado, que engloba os elementos com afinidade ao enxofre, e as afinidades inorgânicas do outro, englobando os aluminossilicatos e todos os ETR.

No setor de São Pedro da Cova, Teixeira & Fonseca (1945) fazem referência à presença de um filão de rocha eruptiva entre a primeira e a segunda camadas. Nesse mesmo ano, Pereira (1945), com o intuito de aprofundar o conhecimento citado pelos primeiros, realiza um estudo petrográfico destas rochas, concordando com a natureza do material filoniano e designando-o por pórfiro granodiorítico, fazendo a distinção de duas formações diferentes, um pórfiro granodiorítico leucocrata, de tonalidade esverdeada, e um pórfiro granodiorítico escuro, posterior ao primeiro.

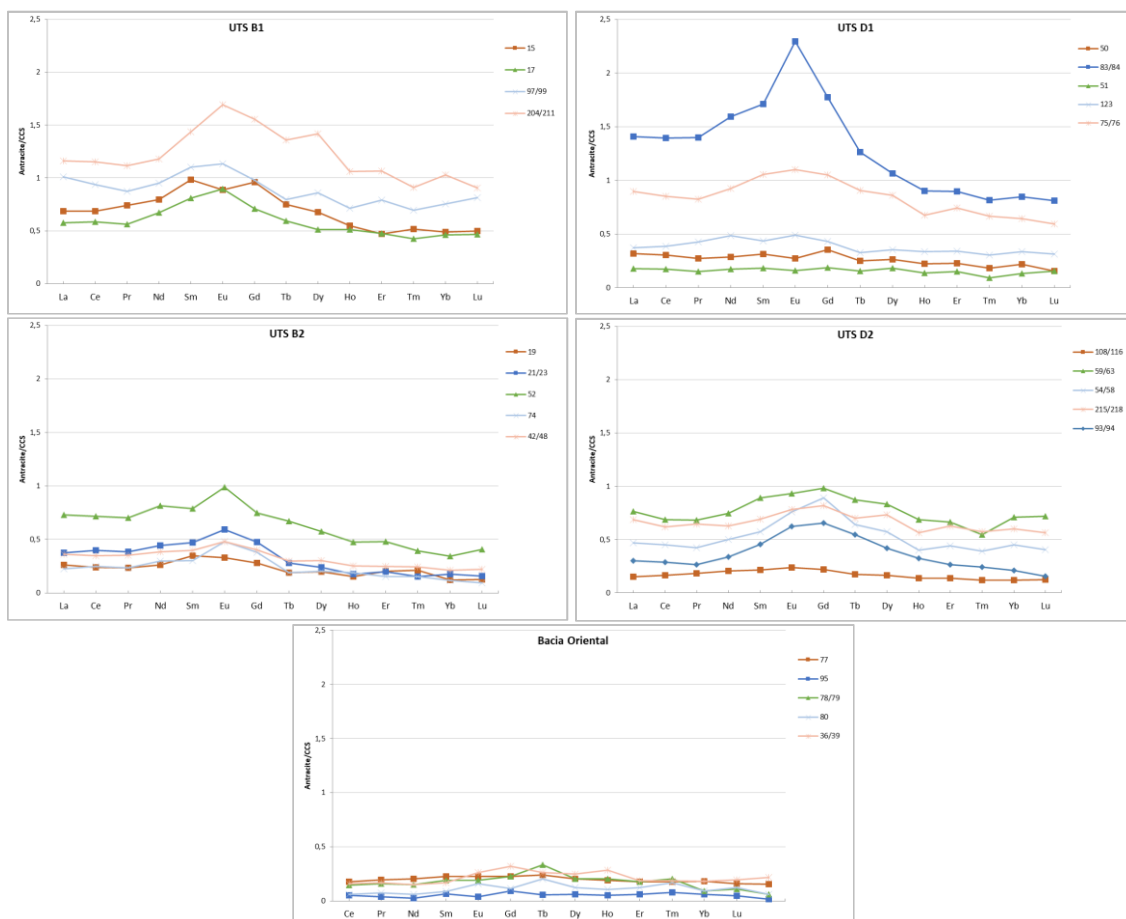


Figura 52 - Padrões de distribuição dos ETR das UTS e da Bacia Oriental.

Assim, considera-se que o registo observado na bacia oriental estará relacionado com a contribuição sedimentar, sendo os padrões mais heterogêneos das UTS B1 e UTS D1 associados à contribuição de fluídos magmáticos (Costa *et al.*, 2021). Verifica-se, ainda, que estas amostras se situam geograficamente próximas (Figura 19) evidenciando a influência local dos pórfiros granodioríticos identificados e descritos neste setor da BCD por Teixeira & Fonseca (1945).

4.2. Couto Mineiro do Pejão

Para o estudo do setor do Pejão foram selecionadas 18 amostras, essencialmente da 1ª e 2ª camadas, à exceção da amostra 819, que pertence à 4ª camada. Isto deve-se ao facto das sondagens onde foram colhidas estas amostras terem cortado apenas estas camadas.

Foram também colhidas 8 amostras de brecha de base e uma de substrato pertencente ao CXG.

4.2.1. Caracterização dos carvões

4.2.1.1. Composição petrográfica

Os dados da análise petrográfica estão apresentados na Tabela 9. Nestas amostras observa-se que a refletância da vitrinite varia entre 3,54% e 5,30%, o que classifica estes carvões, tal como em São Pedro da Cova, como antracite A segundo a norma ISO 11760, 2005.

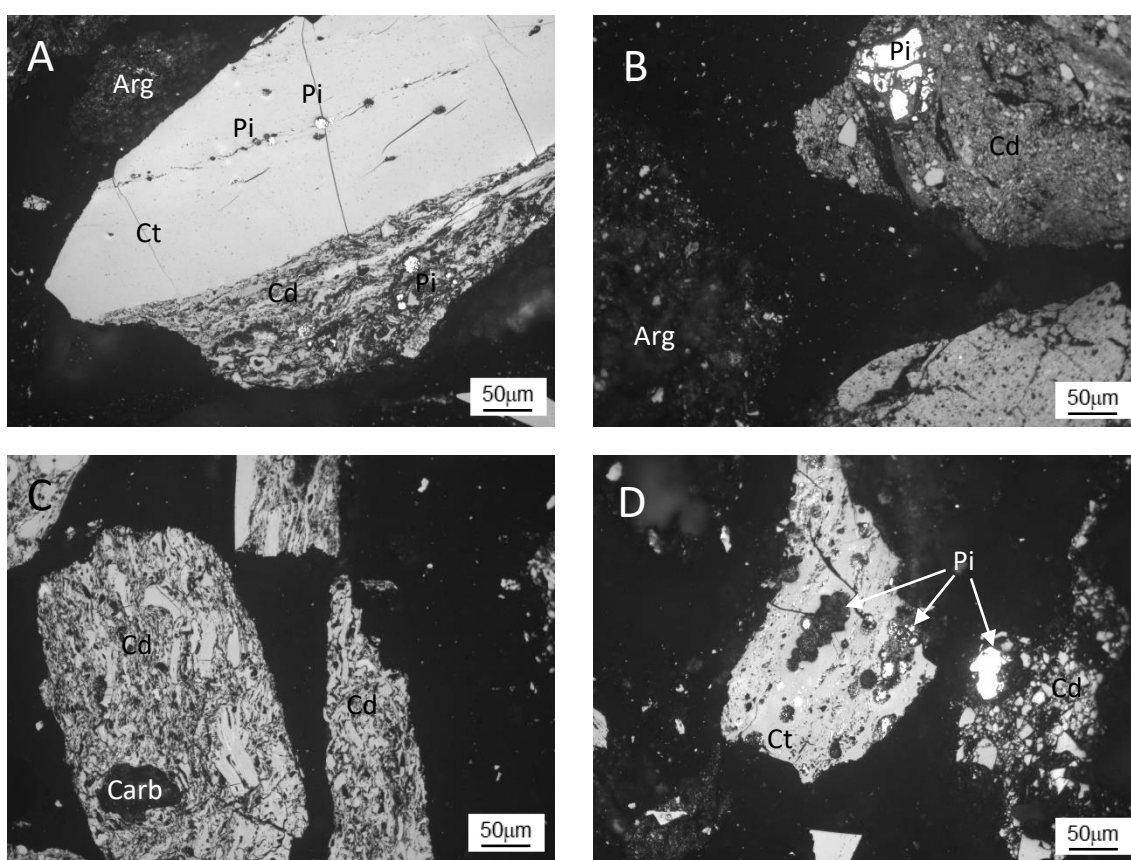
Tabela 9 - Composição petrográfica (análise maceral, vol.%, smm; minerais, vol, %) e refletância da vitrinite (Rr, %).

Camada	Amostra	Rr (%)	MM (vol, %)	TV	DV	GV	V Total	F	Sf	I Total
UTS B1	F86-1A	6,52	56	57	43	0	100	0	0	0
	FC6-1A	5,11	8	30	70	0	100	0	0	0
	FC6-1B	3,60	29	39	61	0	100	0	0	0
	FC15-1A	4,86	69	45	55	0	100	0	0	0
	FC15-1B	4,88	56	89	9	2	100	0	0	0
	FP5-D1-1A	4,64	71	79	21	0	100	0	0	0
	FF11-1A	4,98	10	54	46	0	100	0	0	0
	F88-1A	5,05	19	40	60	0	100	0	0	0
	F88-1B	5,01	61	51	49	0	100	0	0	0
	F57-D2-1A	4,99	51	65	33	0	98	0	2	2
	FJ6-1A	4,98	15	86	12	1	99	0	1	1
	719	5,30	5	76	18	0	94	0	6	6
721	4,97	9	76	19	0	95	1	4	5	
UTS D1	FP5-D1-2A	5,03	45	47	45	0	93	0	7	7
	FC15-2A	4,82	85	53	47	0	100	0	0	0
	Sup D1 Ger	4,67	19	75	20	0	95	0	5	5
	FJ1-2A	5,08	36	92	8	0	100	0	0	0
UTS D2	819	3,54	10	71	28	0	99	0	1	1

smm – base sem minerais; Rr – Refletância da vitrinite; MM – minerais; TV – telovitrinite; DV – detrovitrinite; GV – gelovitrinite; V – vitrinite; F – fusinite; Sf – semifusinite; I – inertinite

Nas Figura 53 a Figura 55 estão representados alguns aspetos petrográficos destes carvões. A composição maceral, que se encontra expressa em percentagem em volume, calculada na base sem minerais, mostra que a vitrinite é o componente orgânico

mais abundante, correspondendo entre 94% a 100% do total da amostra, sendo que o restante é, de um modo geral, a componente mineral. Os subgrupos com maior predominância são o da telovitrinite (40% a 92%, Figura 53 – A, D, F, Figura 54 – A, B e Figura 55 – B, C, D, E, F) e o da detrovitrinite (8% a 70%, Figura 53 – A, B, C, D, E, F, Figura 54 – B, C, D e Figura 55 – A, C, D, E, F), sendo que, se um modo geral, a telovitrinite ocorre em maior percentagem do que a detrovitrinite. Já o subgrupo da gelovitrinite é raro, sendo próximo do 1% (Figura 54 – B e Figura 55 – C). O grupo da inertinite corresponde entre 1% a 7% da amostra, estando representado, na sua maioria, pela semifusinite (1% a 7%, Figura 53 – F, Figura 54 – D e Figura 55 - D) e esporadicamente pela fusinite (aproximadamente 1%).



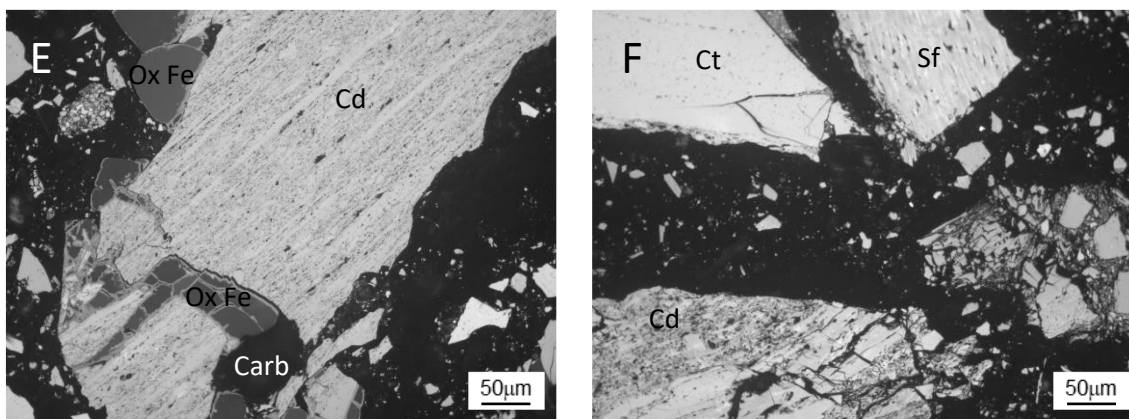


Figura 53 - Microfotografias dos carvões do setor do Pejão (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Pirites framboidais (Pi) na colotelinite (Ct) e na colodetrinite (Cd) e argilas (Arg); B – Pirite epigenética (Pi) na colodetrinite (Cd) e argilas (Arg); C – Carbonatos (Carb) na colodetrinite (Cd); D – Pirites (Pi) framboidais (à esquerda), na sua maioria já com um aspeto oxidado, em colotelinite (Ct) e pirite (Pi) epigenética (à direita) em colodetrinite (Cd); E – Óxidos de ferro (Ox Fe) a preencher fraturas na colodetrinite (Cd); F – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf). As imagens pertencem às amostras FP5-D1-1A, FC15-1A, FC6-1A, F57-D2-1A, 719 e 721 respetivamente de A a F, pertencentes à 1ª camada.

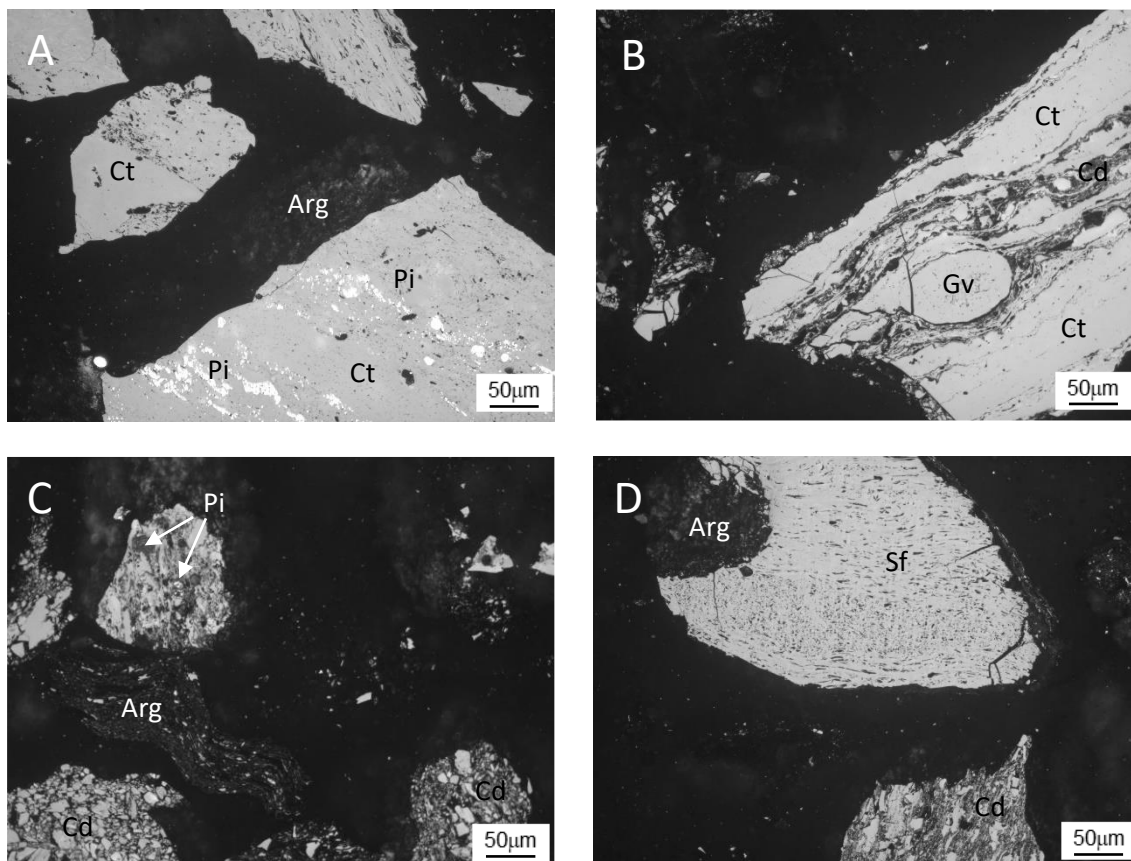


Figura 54 - Microfotografias dos carvões do setor do Pejão (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Pirites (Pi) framboidais na colotelinite (Ct) e argilas (Arg); B – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); C – Pirites (Pi) com sinais de oxidação, colodetrinite (Cd) e partícula de argila (Arg) dobrada; D – Colodetrinite (Cd), semifusinite (Sf) e argilas (Arg). A imagem à pertence à amostra D1-Ger, B e C a FP5-D1-2A e D a FC15-2A, pertencentes à 2ª camada.

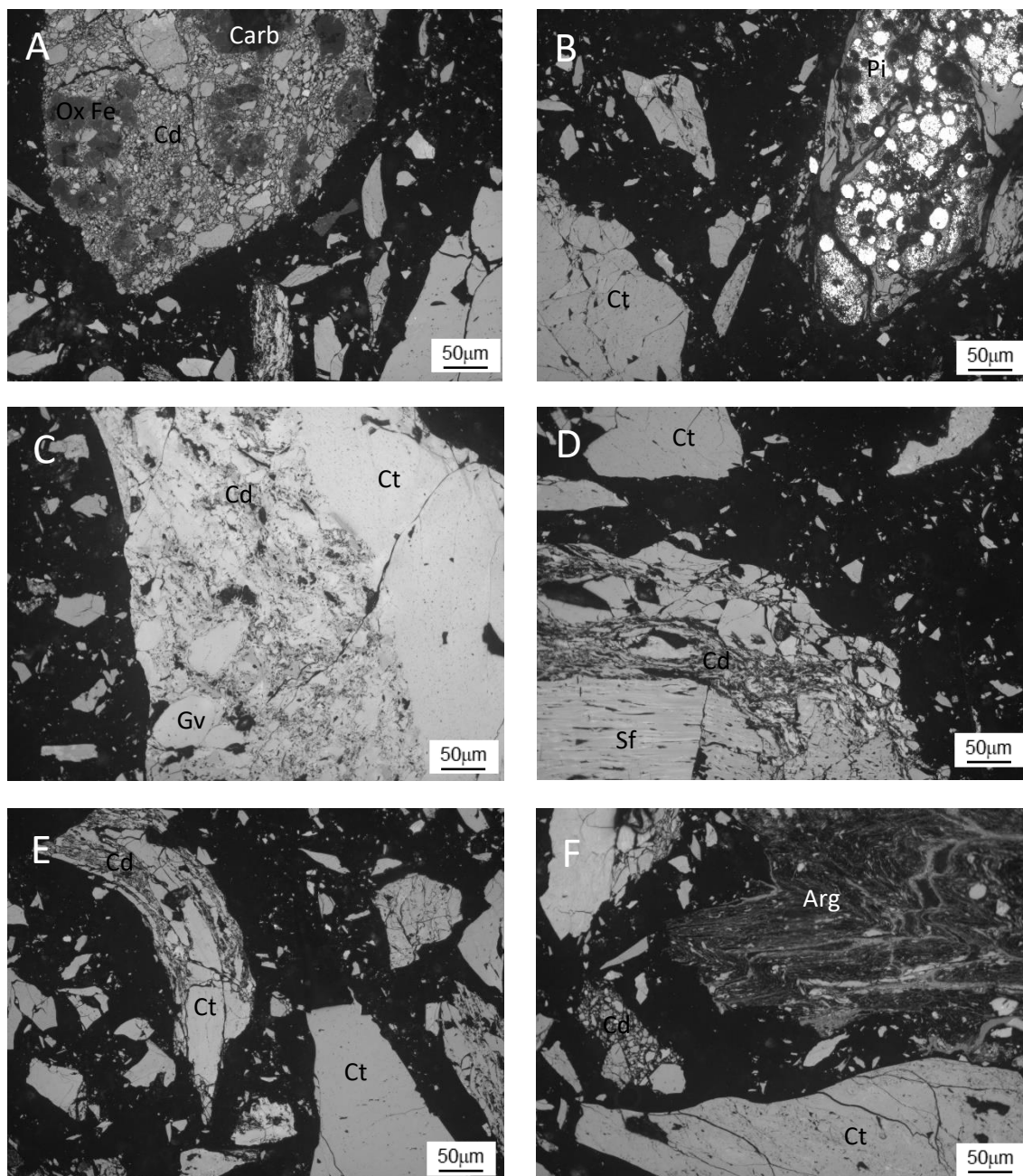


Figura 55 - Microfotografias dos carvões do setor do Pejão (todas as imagens obtidas em luz branca refletida). A – Carbonatos (Carb) e óxidos de ferro (Ox Fe) em colodetrinite (Cd); B – Partícula piritizada (pirites (Pi) framboidais) e colotelinite (Ct); C – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); D – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); E – Colotelinite (Ct) e colodetrinite (Cd) dobradas; F – Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e partícula de argila (Arg) dobrada. Imagens da amostra 819 pertencente à 4ª camada.

O conteúdo em minerais é variado e bastante elevado na maioria dos casos, correspondendo entre 5% e 85% da amostra, e inclui minerais como o quartzo, a pirite framboidal (Figura 53 – A, B, Figura 54 – A, C e Figura 55 - B) e epigenética (Figura 53 – B e D), óxidos de ferro (Figura 53 – E e Figura 55 – A), carbonatos (Figura 53 – C e Figura 55 – A), que ocorre com a mesma forma que as anteriores, em concreções no interior da matéria orgânica, indicando serem singenéticos e argilas (Figura 53 – A, B, Figura 54 – A, C, D e Figura 55 – F).

4.2.1.2. Análise imediata e elementar

Os dados da análise imediata e elementar das amostras do setor do Pejão estão apresentados na Tabela 10. O teor em humidade, apresentado na base seca ao ar (sa), varia entre 1,72% e 8,21%. O rendimento em cinzas, na base seca (s), apresenta uma gama de valores elevada, estando entre os 21,84% e os 80,17%, correspondendo a um rendimento em cinzas alto.

O teor em matérias voláteis (MV), na base seca sem cinzas (ssc), varia entre os 5,84% e os 15,51%. O teor em carbono, apresentado também na base seca sem cinzas, é, como seria de esperar nestes carvões, bastante elevado, correspondendo entre 85,30% e 94,13%. As amostras FC15-1B, FC15-1A, FP5-D1-1A, F88-1B, F57-D2-1A, FP5-D1-2A e FC15-2A apresentam um rendimento em cinzas muito elevado sendo, segundo a norma ISO 11760, 2005, classificadas como rochas carbonosas. Deste modo, quer o teor em matérias voláteis, quer o teor em carbono mais destas amostras não podem ser considerados como parâmetros de grau, uma vez que saem fora dos valores previstos para os carvões.

Tabela 10 - Dados da análise imediata e elementar dos carvões do Couto Mineiro do Pejão.

Camada	Amostra	Hu %, sa	Cz %, s	MV %, ssc	CF %, ssc	C %, ssc	H %, ssc	N %, ssc	St %, s	O %, ssc
UTS B1	F86-1A	3,46	52,87	15,51	84,49	87,01	1,87	1,02	0,62	8,78
	FC6-1A	4,42	39,78	15,08	84,92	86,00	1,68	1,08	1,54	8,68
	FC6-1B	3,53	38,39	10,78	89,22	91,41	1,61	0,97	0,52	5,16
	FC15-1B	3,11	62,78	21,76	78,24	80,79	2,47	1,48	0,90	12,84
	FC15-1A	3,22	57,95	19,69	80,31	81,90	2,31	1,31	0,89	12,37
	FP5-D1-1A	2,77	65,55	23,83	76,17	77,97	2,29	1,51	0,38	17,13
	FF11-1A	4,75	30,95	15,22	84,78	85,30	1,52	1,17	2,06	9,02
	F88-1A	3,93	34,49	9,16	90,84	91,27	1,30	0,75	1,47	4,44
	F88-1B	4,72	55,40	31,03	68,97	64,75	1,86	0,76	12,78	3,97
	F57-D2-1A	8,21	56,90	35,82	64,18	64,48	2,20	1,09	4,77	21,16
	FJ6-1A	2,11	26,23	5,84	94,16	93,86	1,36	1,00	0,30	3,38
719	3,07	38,78	9,92	90,08	90,89	1,63	1,31	0,90	4,70	
721	3,79	21,84	6,00	94,00	94,13	1,33	0,95	0,60	2,83	
UTS D1	FP5-D1-2A	4,07	54,27	17,91	82,09	82,22	1,84	1,14	0,59	13,51
	FC15-2A	1,72	80,17	34,19	65,81	68,33	4,19	2,17	0,39	23,35
	Sup D1 Ger	4,15	31,84	8,66	91,34	91,89	1,70	0,88	0,94	4,15
	FJ1-2A	4,07	27,65	9,36	90,64	91,46	1,38	0,91	0,76	5,20
UTS D2	819	3,76	26,84	8,21	91,79	92,07	1,35	0,98	0,92	4,33

Hu – humidade; Cz – cinzas; MV – matéria volátil; CF – carbono fixo; sa – seco ao ar; s – seco; ssc – seco sem cinzas.

Quanto aos teores de H e de N, são relativamente baixos, estando entre 1,30% e 1,87%, 0,75% e 1,31%, respetivamente. Os teores em S total são baixos (0,30% a 2,06%), à exceção das amostras F88-1B e F57-D2-1A, que apresentam valores anormalmente altos, 12,78% e 4,77%, respetivamente. Os teores em O também se mostram altos, estando entre os 2,83% e os 9,02%. De referir que estes intervalos não incluem as amostras classificadas como rochas carbonosas e, como tal, são valores esperados para este tipo de carvões.

As razões atômicas de H/C e O/C foram calculadas para todas as amostras e projetadas no diagrama de van Krevelen, apresentado na Figura 56. Este gráfico mostra que estes carvões se encontram no grupo das antracites e metantracites, tal como seria de esperar, à exceção das amostras, da esquerda para a direita, FC15-1A, FC15-1B, FP5-D1-2A, FP5-D2-1A, F57-D2-1A e FC15-2A, que devido à elevada percentagem de minerais, se projetam fora desta categoria, comprovando mais uma vez serem rochas carbonosas e não carvões.

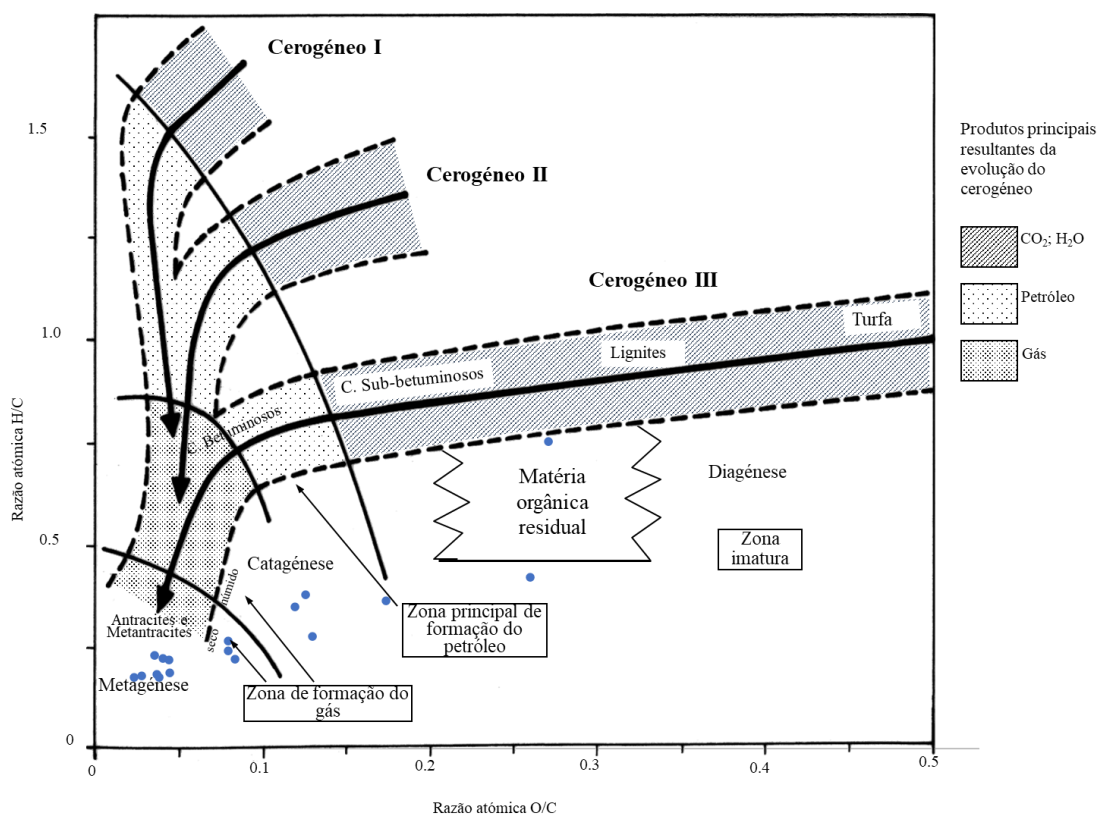


Figura 56 - Projeção das amostras estudadas no diagrama de van Krevelen.

4.2.1.3. Elementos maiores e mineralogia

A composição em elementos maiores e vestigiais destas amostras é indicada no Anexo B estando em resumo na Tabela 11 os dados de estatística univariada de medidas de tendência central (mínimo, máximo e média) e medidas de dispersão (desvio padrão). Nas Figura 57 a Figura 72 estão representadas imagens de SEM e os respectivos espectros dos minerais identificados através desta técnica.

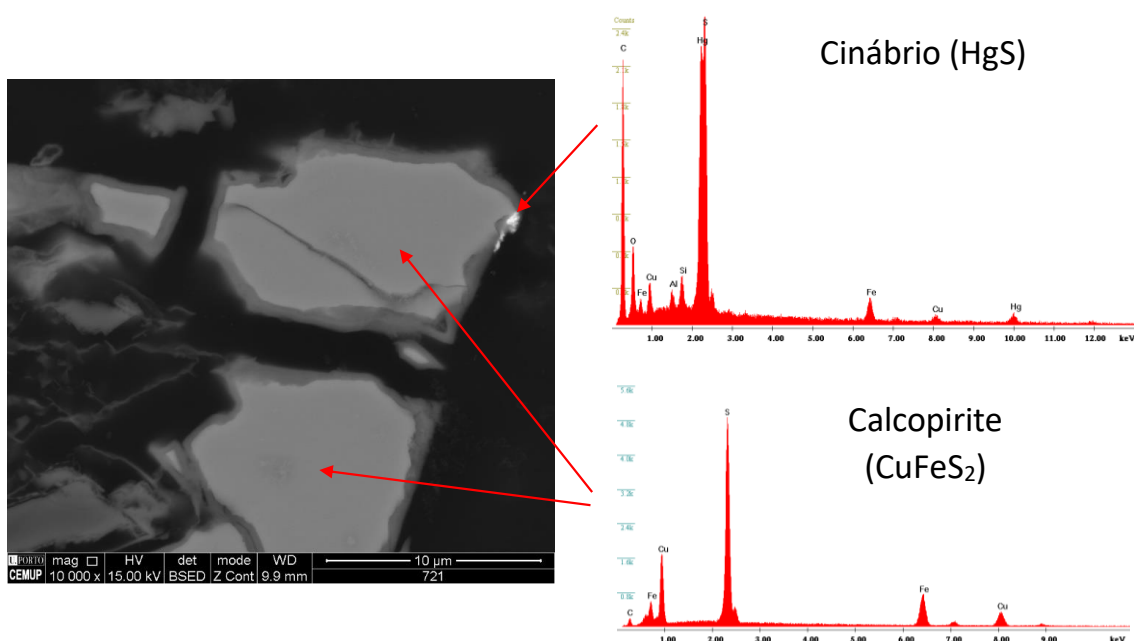


Figura 57 - Imagem de SEM e o espectro EDS de sulfuretos de mercúrio (cinábrio) e cobre e ferro (calcopirite) (amostra 721).

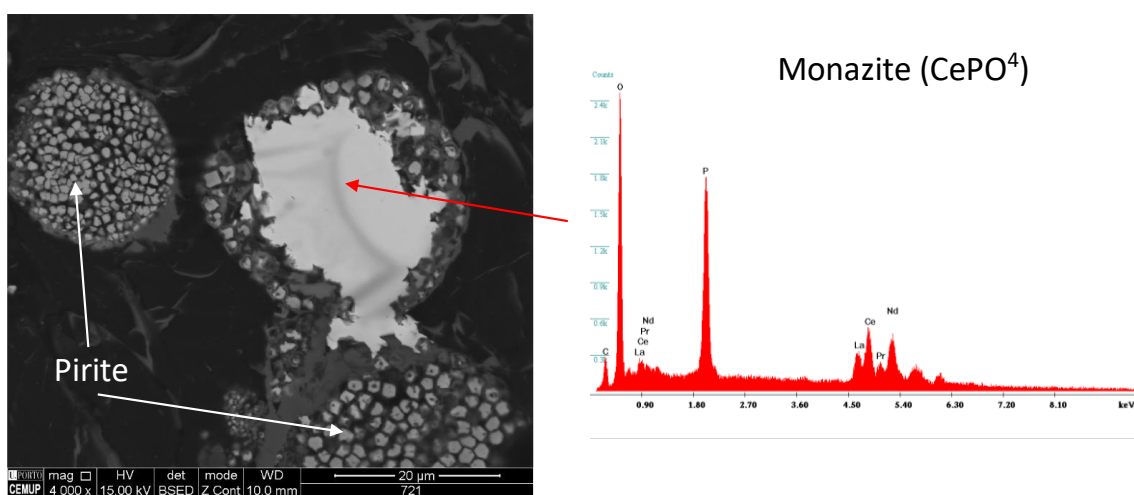


Figura 58 - Imagem de SEM e o espectro EDS da monazite (fosfato de Ce com La, Nd e Pr) (amostra 721).

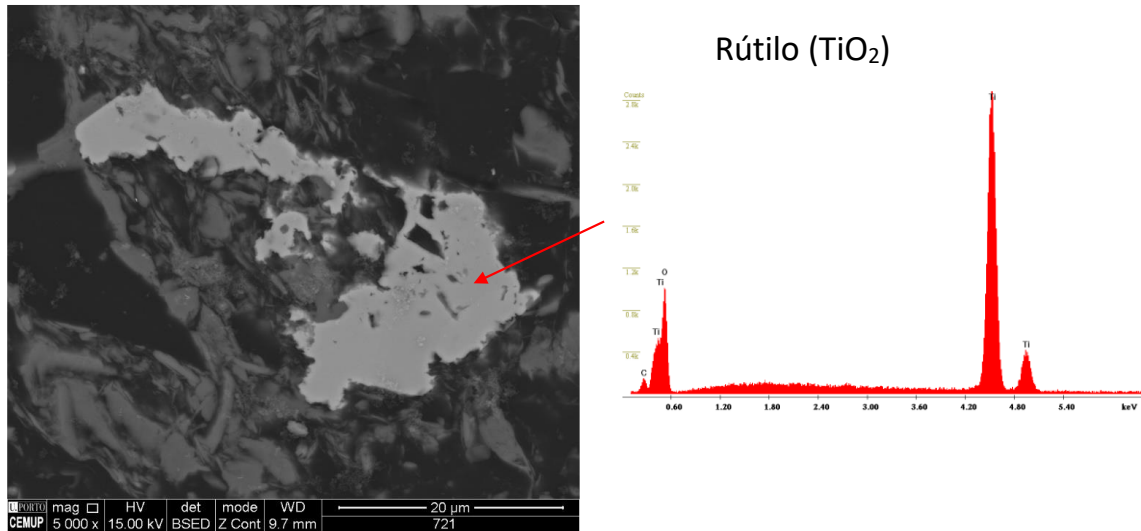


Figura 59 - Imagem de SEM e o espectro EDS do rútilo (amostra 721).

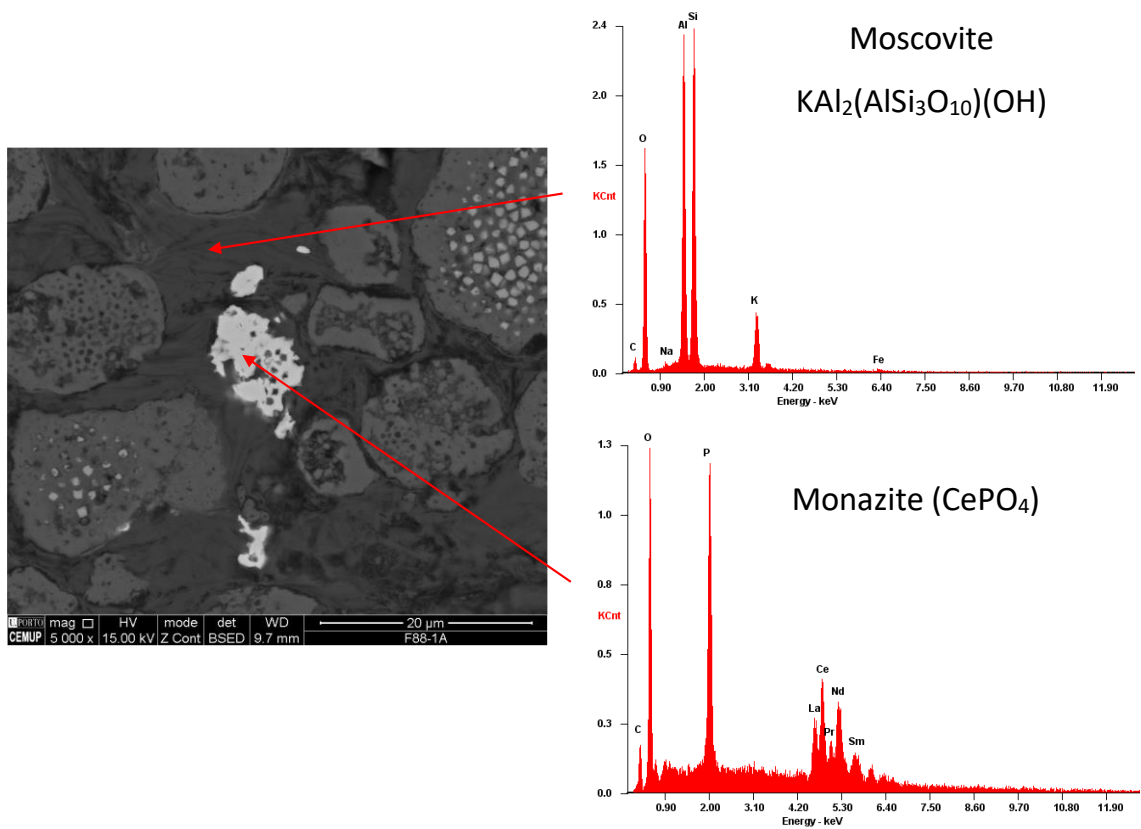


Figura 60 – Imagem de SEM e o espectro EDS da monazite (fosfato de Ce, com La, Nd, Dy e Sm) e moscovite (amostra F88-1A).

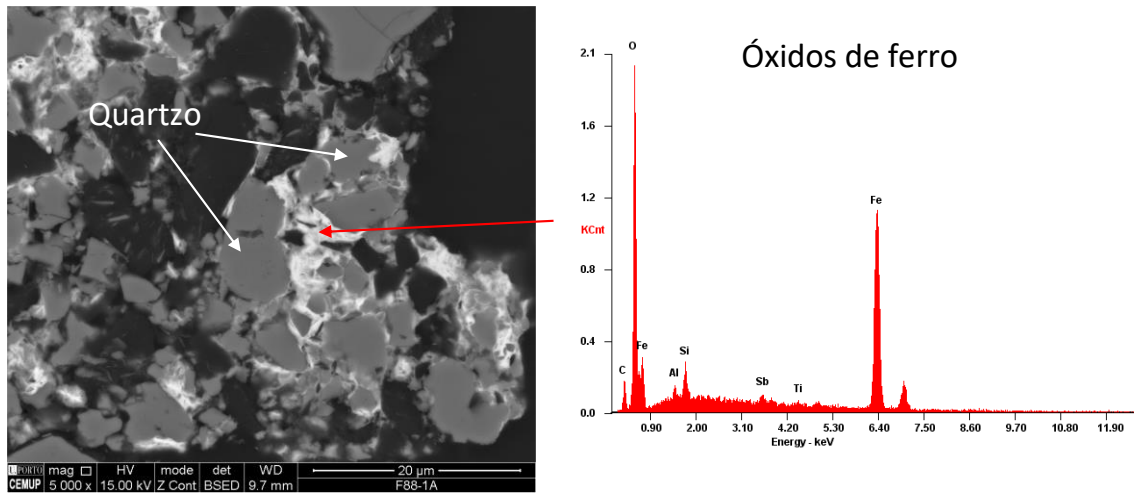


Figura 61 - Imagem de SEM e espectro EDS de óxidos de ferro a envolver partículas de quartzo (amostra F88-1A).

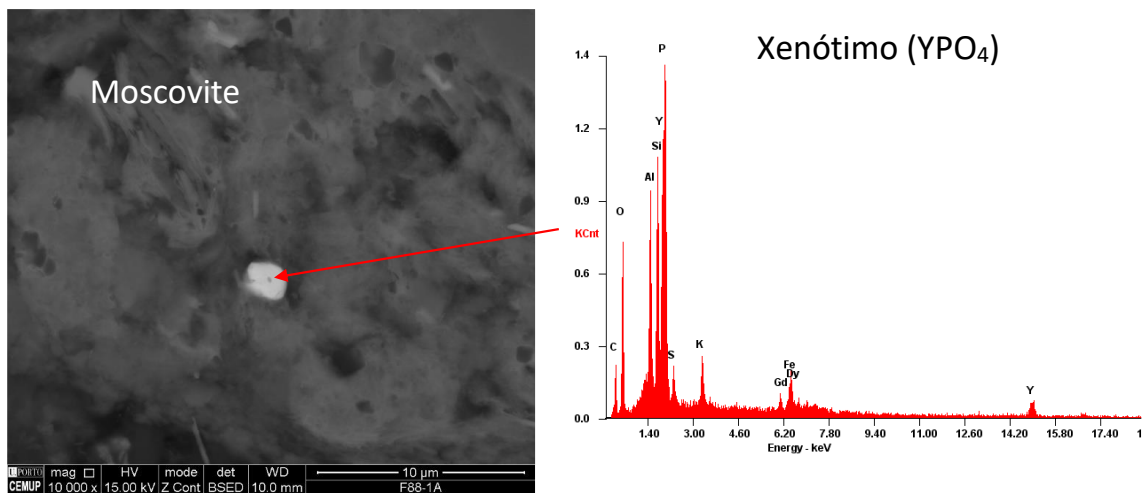


Figura 62 - Imagem de SEM e o espectro EDS do xenótimo (fosfato de ítrio) em meio moscovítico (amostra F88-1A). Picos de Al, Si e K elevados, por possível contaminação dos minerais de argila onde se encontra esta partícula.

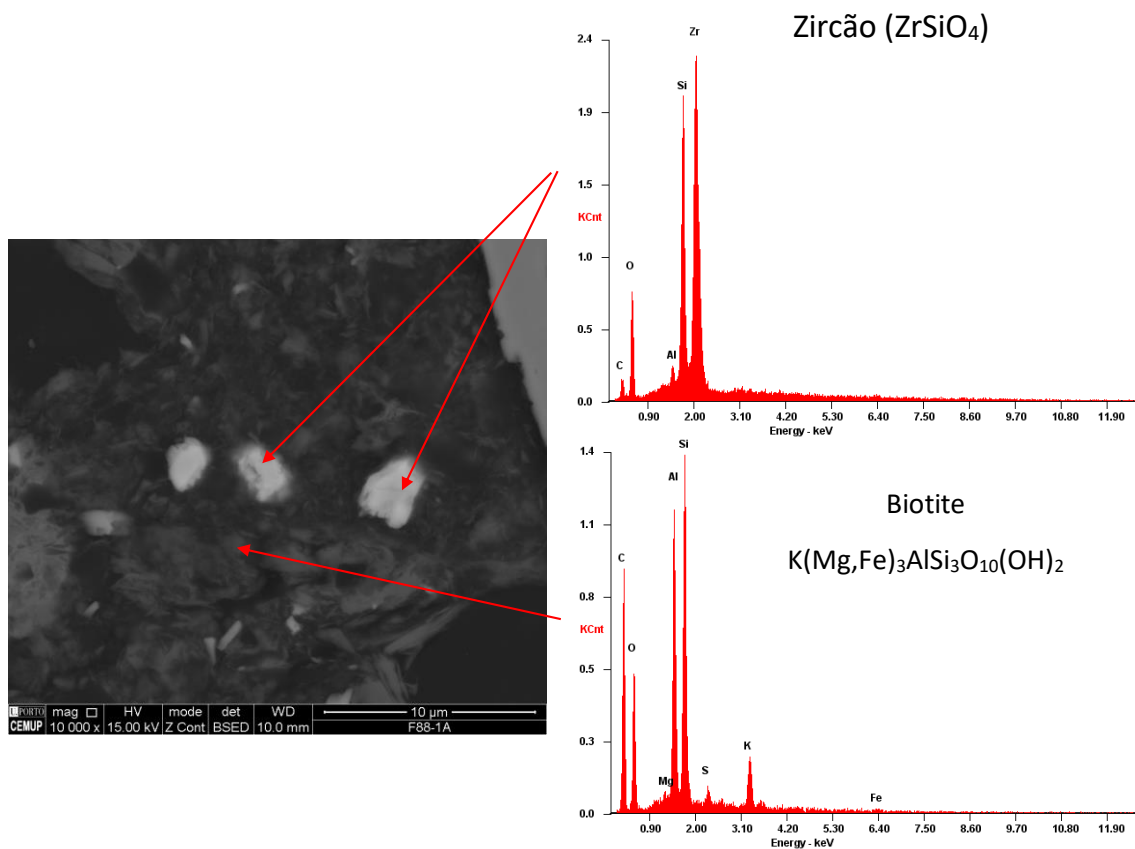


Figura 63 - Imagem SEM e espectro EDS do zircão em partículas de biotite (amostra F88-1A).

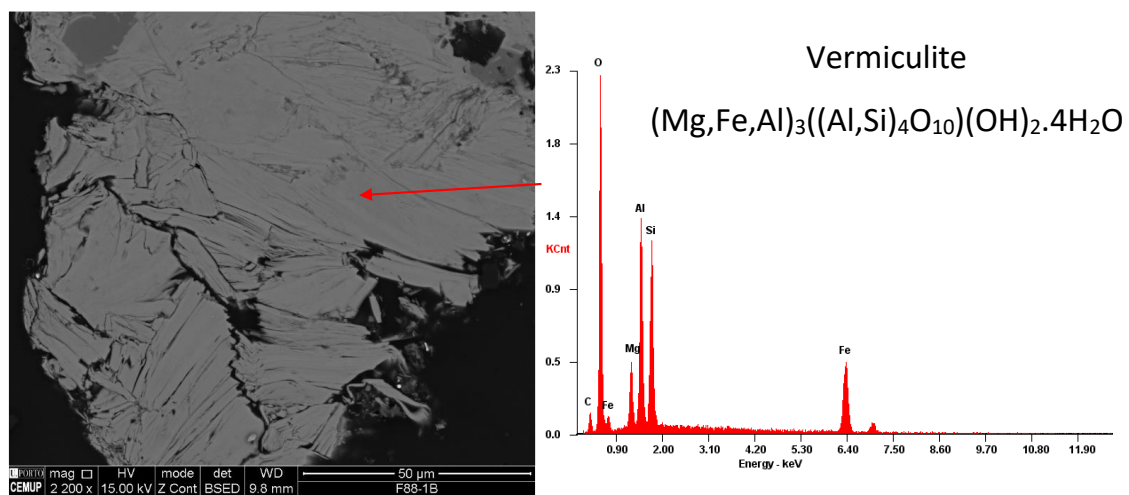


Figura 64 - Imagem de SEM e o espectro EDS da vermiculite (amostra F88-1B).

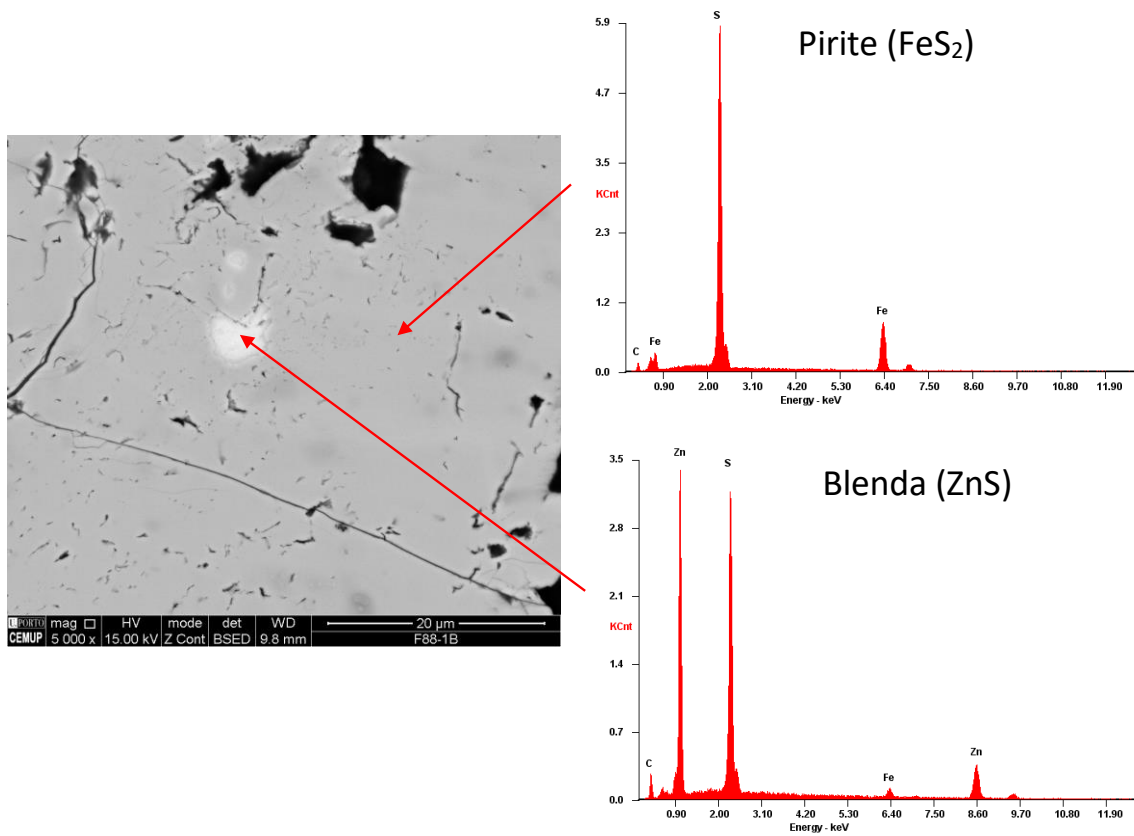


Figura 65 - Imagem de SEM e espectro EDS da pirite e a blenda (Amostra F88-1B).

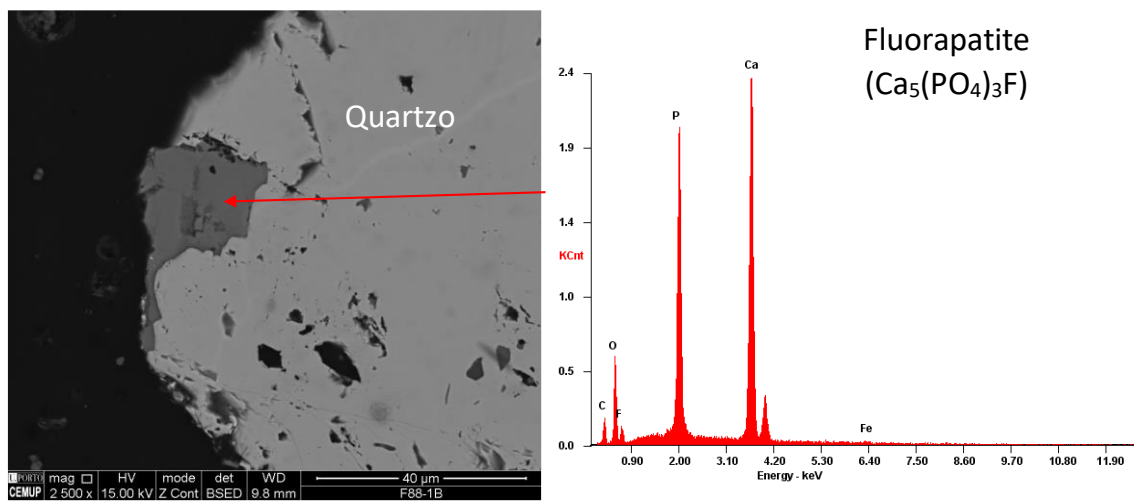


Figura 66 – Imagem SEM e espectro EDS da fluorapatite em quartzo (amostra F88-1B).

Tabela 11 - Dados estatísticos da composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas.

Camada		UTS B1			UTS D1			UTS D2	
		Máx - Mín	Média	σ	Máx - Mín	Média	σ	819	
Elementos	%	Cinza	65,550 - 21,840	44,762	13,932	80,170 - 27,650	48,483	20,908	26,840
		Al	7,070 - 0,557	2,720	1,933	9,097 - 0,594	4,112	3,345	0,862
		Si	10,746 - 1,319	5,530	3,037	17,729 - 2,523	8,453	5,636	1,907
		Ca	0,492 - 0,017	0,206	0,161	0,233 - 0,018	0,130	0,101	0,090
		Mg	0,067 - 0,005	0,032	0,023	0,268 - 0,004	0,114	0,103	0,016
		Fe	8,040 - 0,064	1,829	1,985	1,385 - 0,350	0,886	0,457	0,466
		K	1,592 - 0,091	0,649	0,521	2,269 - 0,053	1,013	0,871	0,158
		Mn	0,017 - 0,001	0,008	0,006	0,013 - 0,001	0,008	0,005	0,004
		Na	0,214 - 0,004	0,062	0,064	0,303 - 0,004	0,122	0,111	0,008
		P	0,070 - 0,003	0,023	0,018	0,150 - 0,003	0,065	0,059	0,006
		S tot	12,220 - 0,280	1,990	3,119	0,880 - 0,310	0,548	0,211	0,840
		Ti	0,283 - 0,017	0,108	0,080	0,461 - 0,033	0,196	0,169	0,034
		Cr	0,007 - 0,001	0,004	0,002	0,009 - 0,002	0,006	0,003	0,001
	ppb	Au	0,800 - 0,050	0,142	0,224	0,700 - 0,050	0,213	0,281	0,050
		Ag	2,900 - 0,010	0,373	0,750	0,300 - 0,010	0,203	0,118	0,010
		As	124,000 - 7,600	36,338	33,275	82,700 - 14,300	49,700	31,010	29,700
		Ba	458,000 - 74,000	249,462	127,341	514,000 - 86,000	356,750	164,008	177,000
		Be	7,000 - 0,100	3,015	2,091	8,000 - 0,100	3,525	2,929	2,000
		Bi	0,600 - 0,010	0,294	0,170	0,900 - 0,300	0,600	0,224	0,300
		Cd	0,900 - 0,010	0,085	0,236	0,010 - 0,010	0,010	0,000	0,010
		Co	25,700 - 2,500	12,015	7,503	26,500 - 1,600	12,675	9,248	8,800
		Cs	20,900 - 3,500	10,785	5,501	16,900 - 2,000	11,925	5,904	8,000
		Cu	369,300 - 2,700	43,900	94,556	64,000 - 2,500	26,600	22,884	14,600
		Ga	26,100 - 3,800	12,692	6,687	29,100 - 3,200	16,475	10,188	7,000
		Hf	3,800 - 0,700	2,115	0,951	7,600 - 1,500	3,625	2,373	1,100
		Hg	1,380 - 0,010	0,261	0,445	0,640 - 0,030	0,195	0,257	0,840
		Mo	7,100 - 0,700	2,938	1,705	9,400 - 4,100	5,475	2,266	3,200
		Nb	15,800 - 2,400	7,108	3,792	17,500 - 3,200	9,800	5,671	4,000
		Ni	108,600 - 5,700	39,308	28,407	62,000 - 4,600	36,600	22,324	29,400
		Pb	47,100 - 3,700	13,500	12,144	44,000 - 7,900	19,200	14,475	15,500
		Rb	176,900 - 24,000	85,354	50,661	182,100 - 13,100	110,500	63,976	50,800
		Sb	127,200 - 0,800	19,346	32,792	8,700 - 2,000	5,750	2,735	1,000
		Sc	17,000 - 3,000	9,615	3,793	18,000 - 5,000	11,750	5,403	7,000
		Se	17,400 - 0,050	1,635	4,579	3,000 - 0,050	0,788	1,277	0,050
		Sn	4,000 - 0,100	1,931	1,257	17,000 - 2,000	7,750	5,629	1,000
		Sr	106,000 - 12,300	57,069	33,645	305,000 - 78,800	139,325	95,713	15,900
Ta		1,000 - 0,200	0,492	0,267	1,500 - 0,300	0,800	0,458	0,300	
Th		14,800 - 2,300	7,931	4,016	19,600 - 3,600	11,475	6,440	4,200	
Tl		0,200 - 0,010	0,060	0,070	0,010 - 0,010	0,010	0,000	0,010	
U		6,100 - 1,100	2,938	1,496	6,900 - 1,900	4,450	2,138	2,000	
V		210,000 - 24,000	83,692	46,274	173,000 - 33,000	106,750	54,701	53,000	
W		6,700 - 0,050	2,781	1,615	7,300 - 1,400	4,175	2,123	0,700	

Y	27,400 - 6,300	17,538	6,357	38,200 - 13,500	25,100	9,519	7,600
Zn	166,000 - 10,000	38,385	38,326	107,000 - 9,000	36,250	40,947	22,000
Zr	127,000 - 22,700	76,308	33,148	291,100 - 52,400	137,925	91,856	40,700
La	46,000 - 11,900	25,800	10,863	57,200 - 13,300	37,175	19,098	10,600
Ce	92,900 - 23,000	51,631	21,330	114,900 - 27,800	74,850	37,982	21,300
Pr	10,770 - 2,620	6,022	2,481	13,620 - 3,630	9,013	4,476	2,500
Nd	39,600 - 10,000	22,908	9,241	51,900 - 15,300	35,200	16,763	9,700
Sm	7,780 - 1,680	4,485	1,780	10,250 - 4,010	7,110	3,017	1,810
Eu	1,490 - 0,340	0,918	0,334	1,880 - 0,760	1,453	0,449	0,390
Gd	6,280 - 1,420	3,940	1,436	8,580 - 3,260	6,150	2,203	1,650
Tb	0,910 - 0,190	0,565	0,207	1,260 - 0,440	0,870	0,317	0,230
Dy	5,170 - 1,190	3,218	1,130	6,850 - 2,460	4,758	1,733	1,360
Ho	1,010 - 0,220	0,620	0,229	1,350 - 0,490	0,900	0,328	0,240
Er	2,790 - 0,650	1,763	0,648	3,740 - 1,400	2,495	0,933	0,710
Tm	0,390 - 0,090	0,245	0,089	0,530 - 0,180	0,340	0,142	0,110
Yb	2,440 - 0,590	1,584	0,580	3,370 - 1,200	2,193	0,888	0,720
Lu	0,360 - 0,090	0,237	0,088	0,510 - 0,170	0,320	0,145	0,110

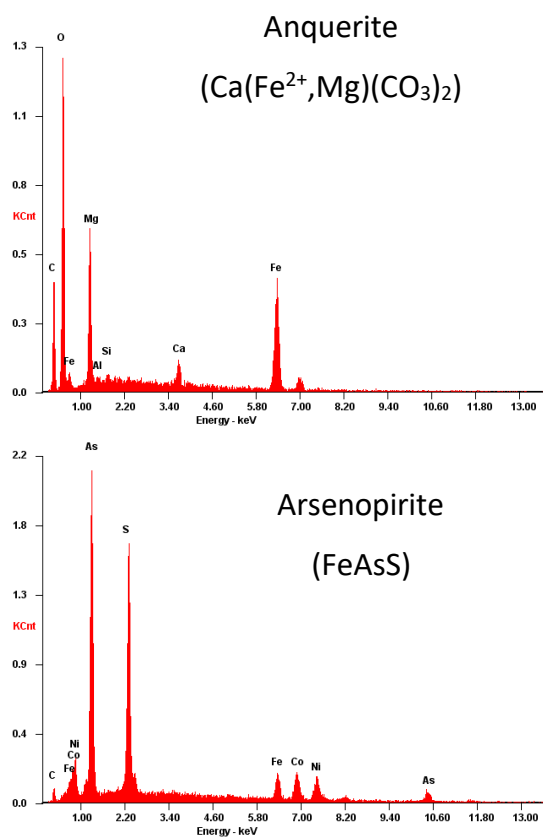
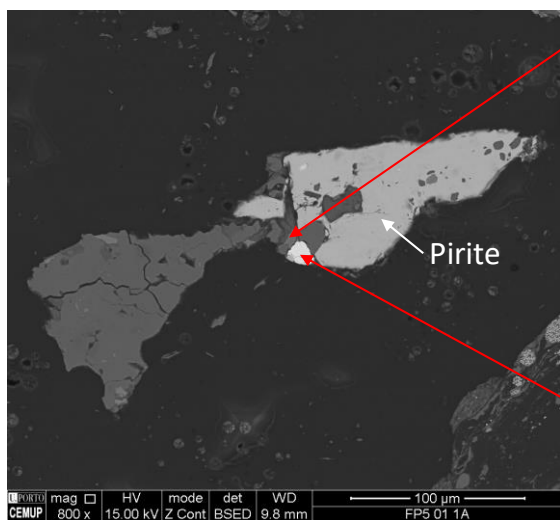


Figura 67 – Imagem SEM e espectro EDS da anquerite e da arsenopirite (com Co e Ni na estrutura) juntamente com uma partícula de pirite (amostra FP5-D1-1A).

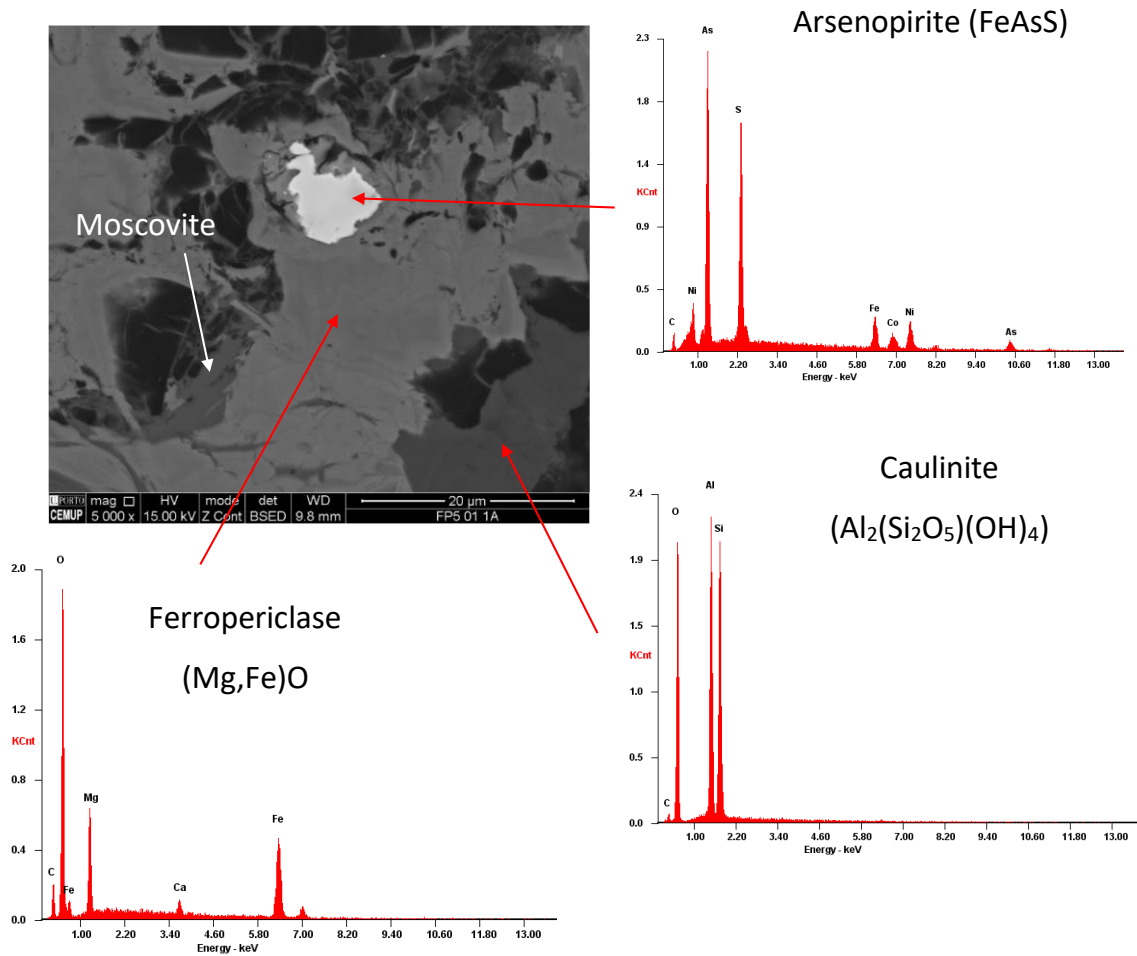


Figura 68 – Imagens SEM e espetros EDS da arsenopirite (com Co e Ni na estrutura) e da caulinite num meio de ferropiriclasa, uma solução sólida entre periclasa (MgO) e wüstite (FeO) (amostra FP5-D1-1A).

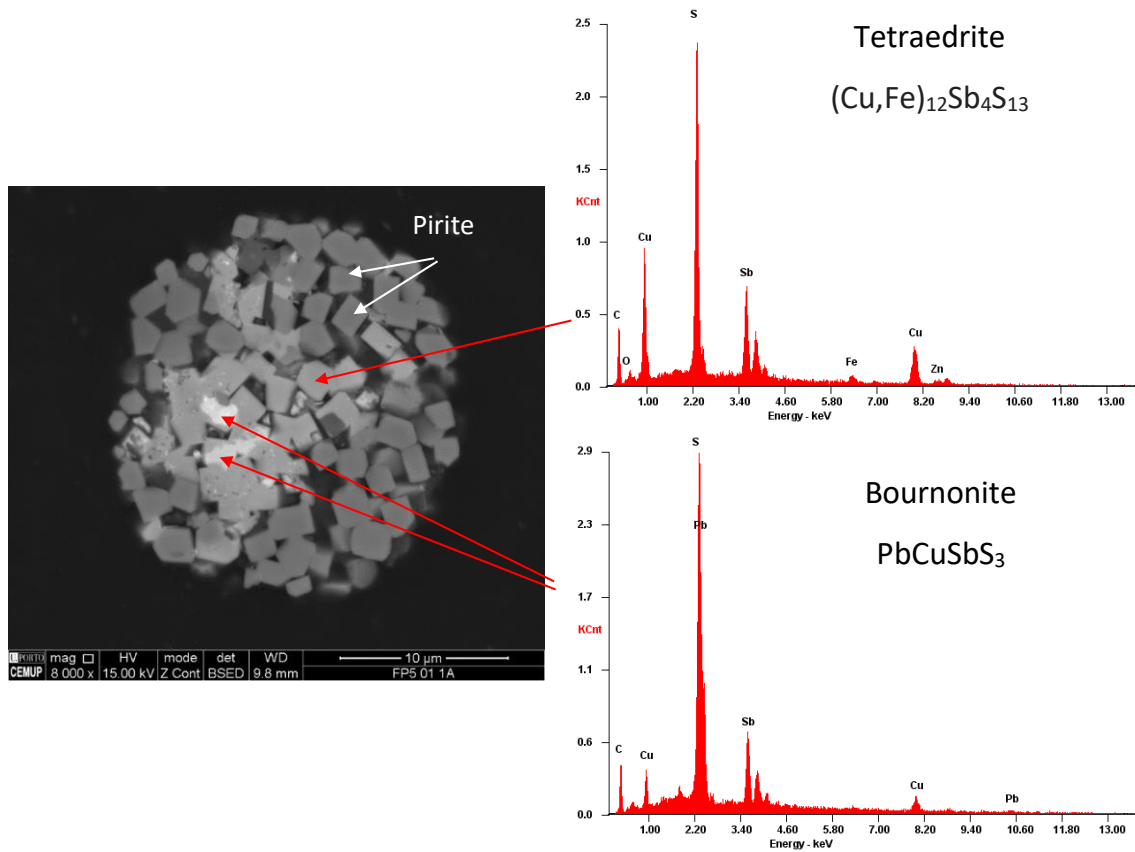


Figura 69 – Imagem SEM de uma partícula de pirite framboidal com espectros EDS de misturas de sulfuretos e sulfossais tais como a bournonite e a tetraedrite (amostra FP5-D1-1A).

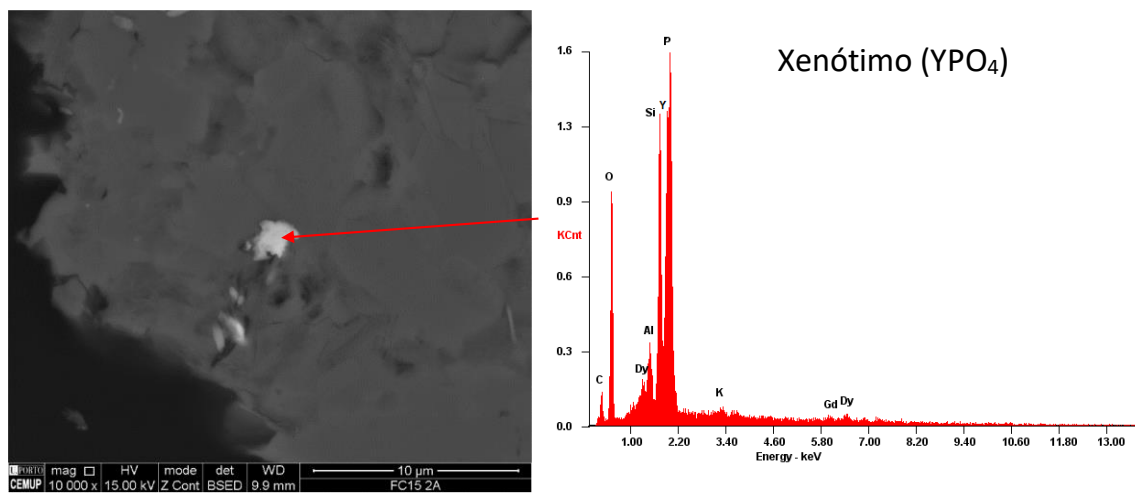


Figura 70 – Imagem SEM e espectro EDS do xenótimo (fosfato de ítrio com Gd e Dy) (amostra FC15-2A).

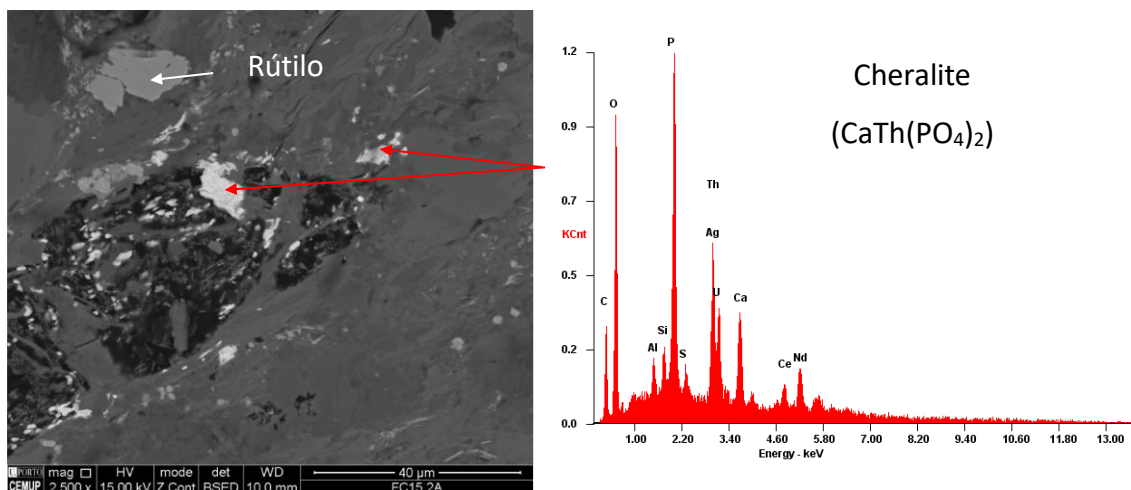


Figura 71 – Imagem SEM e espectro EDS da cheralite, uma monazite de Th (amostra FC15-2A).

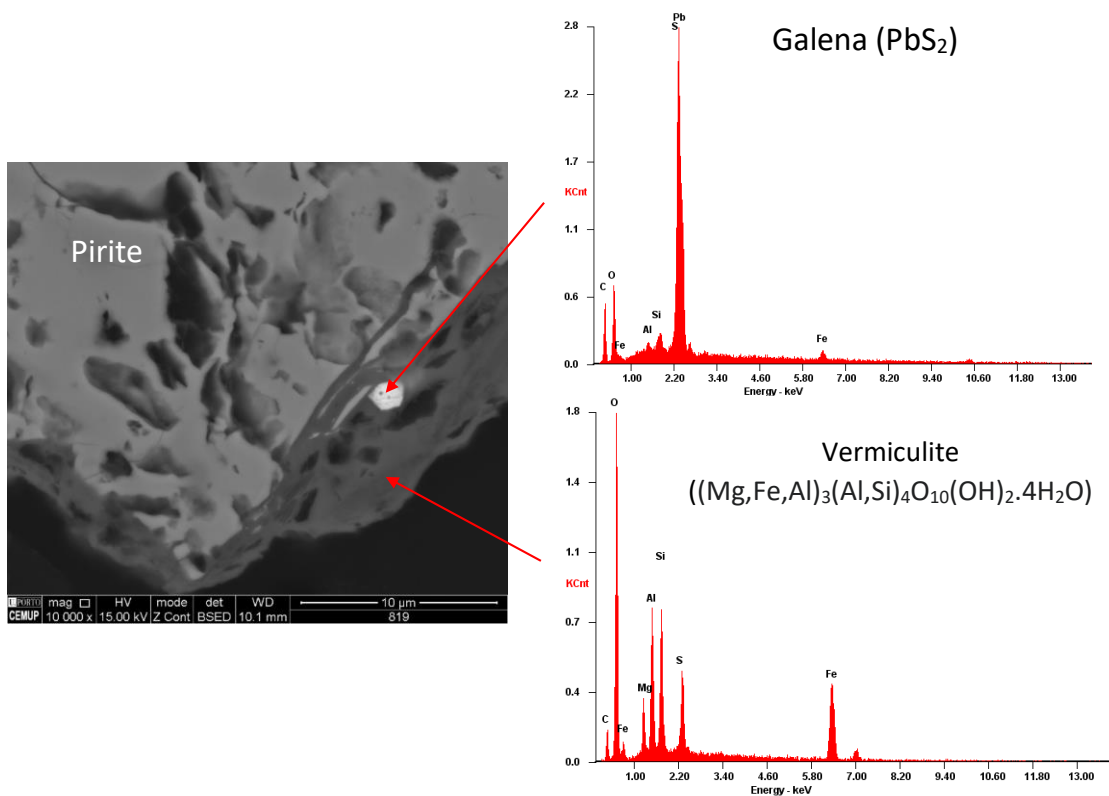


Figura 72 – Imagem SEM e espectro EDS da galena e da vermiculite numa partícula de pirite (amostra 819). O espectro da vermiculite tem um pico de S devido à partícula de pirite.

As concentrações obtidas estão de acordo com a mineralogia encontrada, assim sendo, a maior concentração de Si em relação a Al sugere uma maior presença de quartzo (Figura 61 e Figura 66) e de filossilicatos. A gorceixite, um fosfato de Ba com Al, não está presente em nenhuma das amostras neste setor, mais uma vez justificando a diferença destas concentrações. Os restantes fosfatos encontrados no setor de São Pedro da Cova foram também identificados neste setor do Pejão, a saber, a fluorapatite

(Figura 66), o xenótimo (Figura 62 e Figura 70) e a monazite de Ce e La (Figura 58 e Figura 60) bem como de Th, denominada cheralite, (Figura 71). Na Figura 60 esta monazite é claramente epigenética. O teor em Fe é justificado pela abundante presença de pirite (Figura 58, Figura 65, Figura 67, Figura 69 e Figura 72), na sua maioria framboidal, mas também pela presença de óxidos de ferro (Figura 61), como é o exemplo da ferropéricalse, na Figura 68, e anquerite (Figura 67). A ferropéricalse, ou magnésio-wüstite está associada a metamorfismo de altas temperaturas e pensa-se ser uma das espécies de minerais mais abundantes do manto inferior (Kruszewski *et al.*, 2006; Otsuka *et al.*, 2008, 2010; Ciesielczuk *et al.*, 2015).

Os restantes sulfuretos identificados foram, tal como no setor de São Pedro da Cova, a calcopirite (Figura 57), a blenda (Figura 65), a arsenopirite (Figura 67 e Figura 68) e a galena (Figura 72). Numa partícula de pirite framboidal foi possível identificar-se misturas de diversos sulfuretos e sulfossais, tais como a bournonite e a tetraedrite (Figura 69). Ao contrário de que acontece no setor de São Pedro da Cova, as concentrações de Hg são substancialmente mais baixas, ainda assim foi identificada uma partícula de cinábrio (Figura 57) apenas na amostra 721. Os filossilicatos identificados são a moscovite (Figura 60, Figura 62 e Figura 68), a vermiculite (Figura 64 e Figura 72), a caulinite (Figura 68) e possivelmente a biotite (Figura 63). Minerais como o rútilo (Figura 59 e Figura 71) e o zircão (Figura 63) foram também identificados em todas as amostras.

4.2.1.4. Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais

As concentrações dos elementos vestigiais apresentam-se no Anexo B. Tal como para o setor de São Pedro da Cova, foram avaliados os enriquecimentos destas amostras de acordo com os valores de Clarke estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009) para os carvões de grau médio a superior, indicados a negrito na Tabela 11. Da mesma forma, foram calculados os coeficientes de concentração e posteriormente categorizados de acordo com Dai *et al.* (2015b, 2016a), sendo estas categorias correspondentes a: empobrecido ($CC < 0,5$), normal ($0,5 < CC < 2$), ligeiramente enriquecido ($2 < CC < 5$), enriquecido ($5 < CC < 10$), significativamente enriquecido ($10 < CC < 100$) e extremamente enriquecido ($CC > 100$). O resultado desta categorização encontra-se na Tabela 12 e os coeficientes de concentração de todas as amostras deste setor estão projetados na Figura 73 e Figura 74.

Tabela 12 – Elementos vestigiais distribuídos de acordo com os coeficientes de concentração média.

	Total	UTS B1	UTS D1	UTS D2
Empobrecido (CC < 0,5)	P, Ti, Cr, Cd, Bi, Tl	P, Ti, Cr, Cd, Bi, Tl	P, Ti, Cr, Cd, Tl, Se	P, Ti, Cr, Cd, Bi, Ag, Tl, Se, Sr, Ho, Tm
Normal (0,5 < CC < 2)	Mo, Pb, Zn, Se, Ba, Be Co, Hf, Nb, Sr, Ta, U, Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Mo, Pb, Zn, Se, Ba, Be, Hf, Nb, Sn, Sr, Ta, U, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Cu, Zn, Bi, Hg, Be, Sr, Ho, Tm, Lu	Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Sb, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Sn, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu
Ligeiramente enriquecido (2 < CC < 5)	Cu, Ni, As, Ag, Hg, Sc, Ga, Rb, Sn, Th, V, W, Zr, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb	Cu, Ni, As, Ag, Hg, Sc, Co, Ga, Rb, Th, V, W, Zr, Y, La, Ce, Sm, Eu	Mo, Pb, Ni, Ag, Ba, Sc, Co, Ga, Hf, Nb, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb	As, Rb
Enriquecido (5 < CC < 10)	Cs	Cs	As, Sb, Rb, Sn	Hg, Cs
Significativamente enriquecido (10 < CC < 100)	Sb	Sb	Cs	-
Extremamente enriquecido (CC > 100)	-	-	-	-

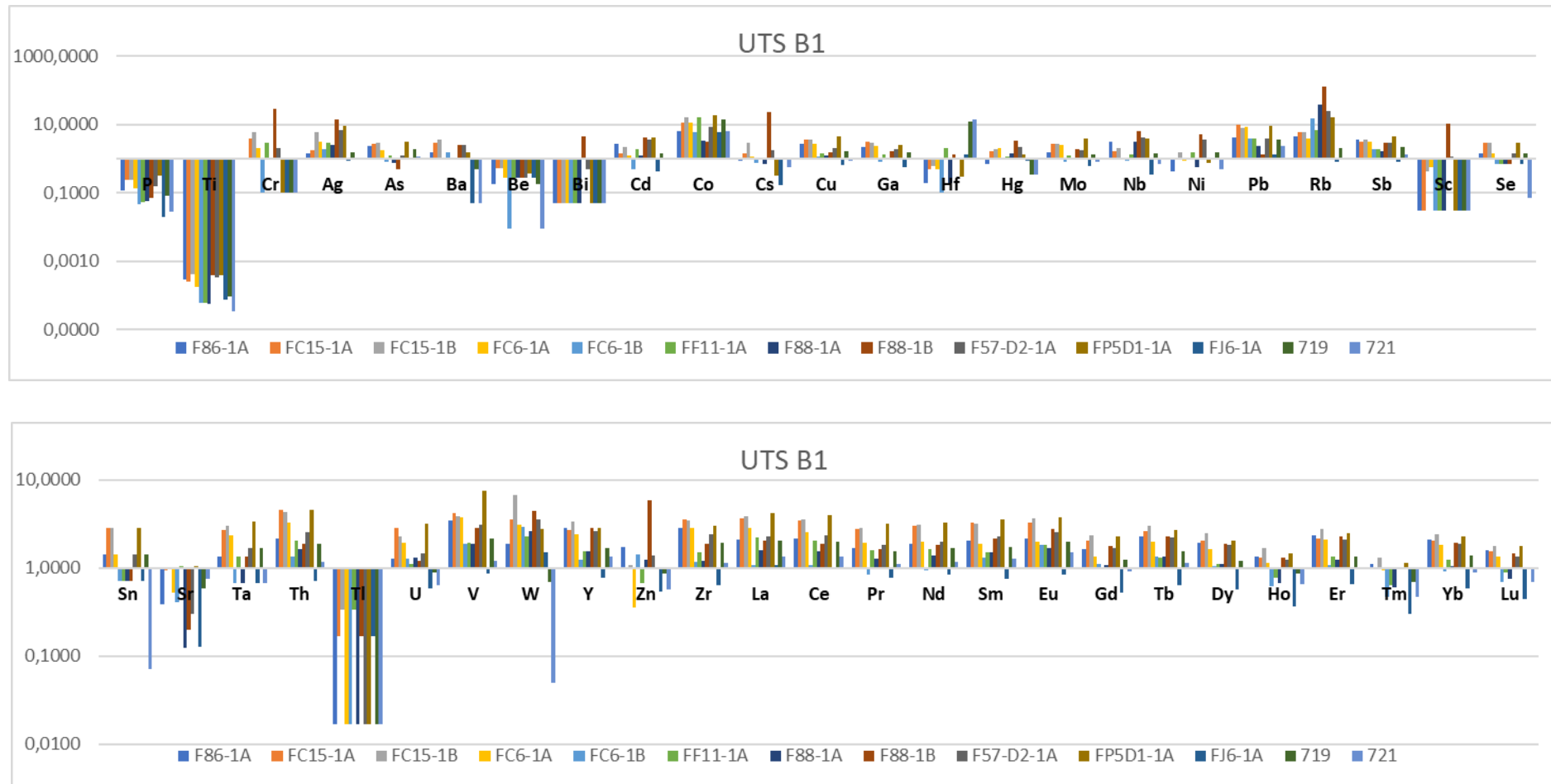


Figura 73 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 1ª camada (UTS B1), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich (2009).

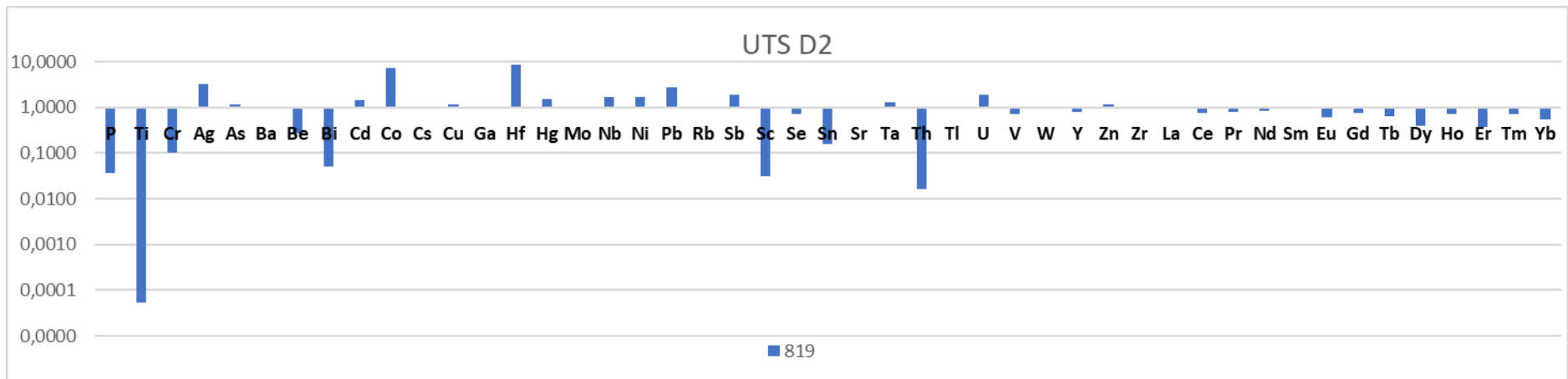
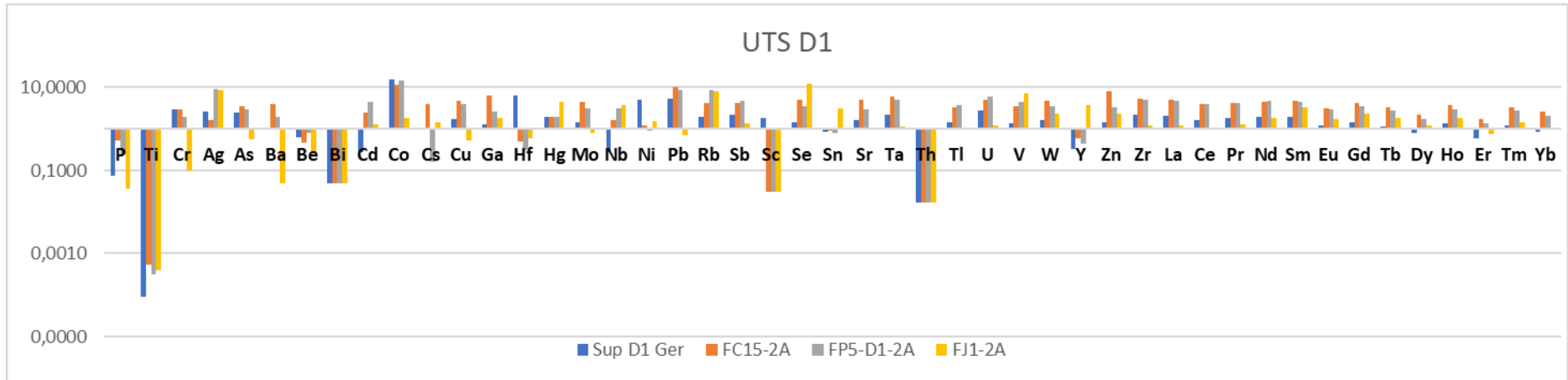


Figura 74 - Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais da 2ª camada (UTS D1) e da 4ª camada (UTS D2), normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Ketris & Yudovich (2009).

A análise dos resultados será, novamente, apresentada por camada bem como uma análise global de todas as amostras.

Os coeficientes de concentração pertencentes à 1ª camada, projetados na Figura 73 e na Tabela 12, apresentam um enriquecimento em todas as amostras de Sb, com exceção da amostra 719, bem como de Cs. Os elementos Cu, Ni, As, Ag, Hg, Sc, Co, Ga, Rb, Th, V, W, Zr, Y, La, Ce, Sm e Eu apresentam um ligeiro enriquecimento. No caso do Cu, este enriquecimento é causado pela amostra F88-1B, que apresenta um enriquecimento anormal comparativamente com as restantes amostras. Este mesmo desvio da média é visível no Hg, cujo enriquecimento é dado pelas amostras 719 e 721, este facto é suportado pela presença de cinábrio identificada apenas na amostra 721, e não nas outras amostras analisadas em SEM. O caso inverso mostra-se no W, que apresenta um elevado enriquecimento em todas as amostras, mostrando-se extremamente empobrecido na amostra 721, tornando o enriquecimento médio apenas ligeiro. Os restantes elementos desta categoria mostram-se ligeiramente enriquecidos. Os elementos Mo, Pb, Zn, Se, Ba, Be, Hf, Nb, Sn, Sr, Ta, U, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu apresentam um enriquecimento normal, de nota que o Se, aparentemente bastante empobrecido, contém um enriquecimento anormal na amostra F88-1B, que mais uma vez eleva a média global de todas as amostras. Os elementos P, Ti, Cr, Cd, Bi, Tl são claramente empobrecidos em todas as amostras.

Os resultados da 2ª camada, projetados na Figura 74 bem como na Tabela 12, apresenta um enriquecimento significativo em Cs, As, Sb, Rb e Sn em todas as amostras. Os elementos Mo, Pb, Ni, Ag, Ba, Sc, Co, Ga, Hf, Nb, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er e Yb têm ligeiros enriquecimentos. Os elementos Cu, Zn, Bi, Hg, Be, Sr, Ho, Tm, Lu contêm enriquecimentos normais, ao passo que os elementos P, Ti, Cr, Cd, Tl e Se se encontram empobrecidos em todas as amostras.

A 4ª camada (Figura 74), que estatisticamente não terá um resultado representativo por apenas ter sido amostrada uma amostra, mostra-nos um enriquecimento em Hg e Cs e um ligeiro enriquecimento em As e Rb. Os elementos Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, Sb, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Sn, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb e Lu são elementos com enriquecimentos normais, e os elementos P, Ti, Cr, Cd, Bi, Ag, Tl, Se, Sr, Ho e Tm são claramente empobrecidos.

4.2.1.5. Afinidades geoquímicas dos elementos vestigiais

Foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson e, com estes, determinadas as afinidades geoquímicas dos elementos. Como tal, foram calculadas as afinidades entre os elementos e o rendimento em cinzas (subdividindo em afinidades orgânicas

($r_{\text{cinzas}} < -0,5$), afinidades intermédias ($-0,5 < r_{\text{cinzas}} < +0,5$) e afinidades inorgânicas ($r_{\text{cinzas}} > +0,5$), afinidades com os aluminossilicatos, os carbonatos e o enxofre (Tabela 13).

Por motivos comparativos, estes coeficientes foram calculados com a totalidade das amostras, e também separados por camada. A 4ª camada não se encontra aqui representada devido ao facto de ter apenas uma amostra, não sendo possível obter-se variância e, como tal, não permite fazer este estudo estatístico.

Para complemento deste estudo foram, da mesma forma, elaborados os dendrogramas respetivos a cada camada (Figura 75 e Figura 76).

Tabela 13 - Afinidades dos elementos maiores e vestigiais, calculados pelo coeficiente de correlação de Pearson.

		Total	UTS B1	UTS D1
Correlação com cinzas	Afinidade Orgânica (-1 a -0,5)	Hg		Mo, Pb, Zn, Sr
	Afinidade Intermédia (-0,5 a 0,5)	Fe, Mg, S, P, Au, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Tl, Se, Cs, Sn, Sr, W	Fe, S, P, Au, Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, Ag, Hg, Tl, Se, Cs, Sr	Mg, S, P, Ni, As, Sb, Bi, Hg, Se, Cs, Sn, W
	Afinidade Inorgânica (0,5 a 1)	Si, Al, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, V, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Mo, Ni, As, Bi, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Au, Cu, Ag, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, V, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
$r_{\text{Al-Si}} > 0,5$	Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Ba, Sc, Be, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, V, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Bi, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Fe, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Au, Cu, Be, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
$r_{\text{Fe-Ca}} > 0,5$	Mn, Ni, As, Co	Mn, Cr, Zn, Ni, As, Be, Co	Si, Al, Na, K, Ti, Mn, Cr, Au, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, V, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
$r_{\text{Ca-Mg}} > 0,5$	Cr	Si, Al, Na, Ti, Mn, Cr, As, Sc, Co, Ga, Nb, Sn, Ta, Th, V, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Cr	
$r_s > 0,7$	Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, Ag, Se	Fe, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Ag, Se	Pb, Hg, Se, Cs	

A 1ª camada (Tabela 13) não apresenta qualquer elemento com afinidade orgânica. Os elementos Fe, S, P, Au, Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, Ag, Hg, Tl, Se, Cs e Sr têm afinidades intermédias, enquanto que os restantes, Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Mo, Ni, As, Bi, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu têm afinidades inorgânicas. Os elementos que apresentam afinidades com os aluminossilicatos são também elementos com afinidades inorgânicas. Os elementos com afinidades aos carbonatos são Si, Al, Na, Ti, Mn, Cr, As, Sc, Co, Ga, Nb, Sn, Ta, Th, V, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Neste setor, ao contrário de São Pedro da Cova, temos elementos com afinidades ao Fe-Ca, sendo nesta camada os elementos Mn, Cr, Zn, Ni, As, Be e Co. Os elementos com afinidades com o enxofre são Fe, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Ag e Se, sendo que o Fe estará relacionado com a presença abundante da pirite, e os restantes elementos com outros sulfuretos tais como a calcopirite (Fe e Cu), a blenda (Zn), a arsenopirite (As e Fe) e a galena (Sb) identificados por SEM (figuras 57, 65, 67/68 e 72, respetivamente).

Na Figura 75 observa-se o dendrograma correspondente à 1ª camada. Neste dendrograma foi retirada a amostra F88-1B porque, como se observa na Tabela 10, o conteúdo em S total é de 12,78%, um valor que deve ser desconsiderado e que se acredita dever-se a uma grande percentagem de pirite detrítica. Assim sendo, denota-se uma divisão em dois grupos principais, sendo o primeiro os elementos com afinidade ao enxofre, já descritos acima, excetuando o Ni e o As, e o segundo com todos os restantes elementos, que incluem os aluminossilicatos e os ETR.

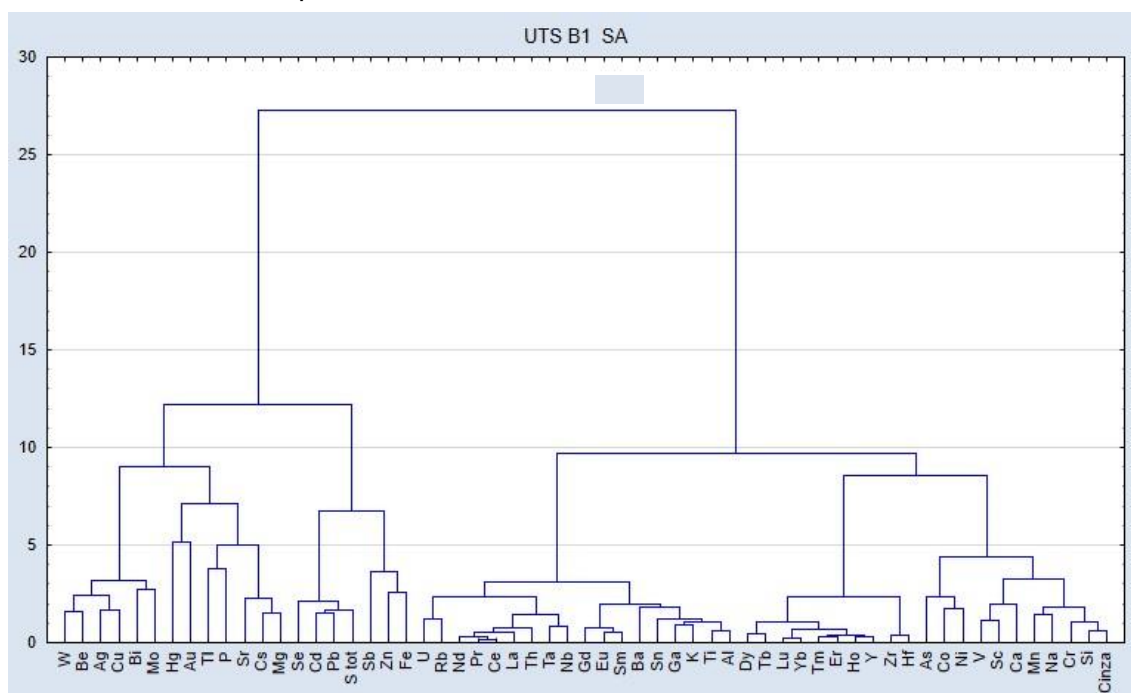


Figura 75 – Dendrograma mostrando a análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 1ª camada sem a amostra F88-1B (UTS B1).

Para a 2ª camada (Tabela 13), os elementos com afinidades orgânicas são Mo, Pb, Zn e Sr, enquanto os elementos Mg, S, P, Ni, As, Sb, Bi, Hg, Se, Cs, Sn e W têm afinidade intermédia. A grande maioria dos elementos, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Au, Cu, Ag, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, V, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, têm afinidades inorgânicas. Uma vez mais, os elementos com afinidade aos aluminossilicatos têm também afinidades inorgânicas. O Cr é o único elemento que apresenta afinidade com os carbonatos. Nesta camada, contrariamente ao que temos visto até agora, existem bastantes elementos com afinidades ao Fe-Ca, sendo eles Si, Al, Na, K, Ti, Mn, Cr, Au, Ba, Sc, Be, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, Th, U, V, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Os elementos com afinidade ao enxofre são Pb, Hg, Se e Cs.

Tendo em conta o dendrograma obtido para a 2ª camada (Figura 76), identificam-se dois grupos, um com elementos com afinidades com o enxofre e com afinidades orgânicas e os aluminossilicatos e afinidades com Fe-Ca de outro.

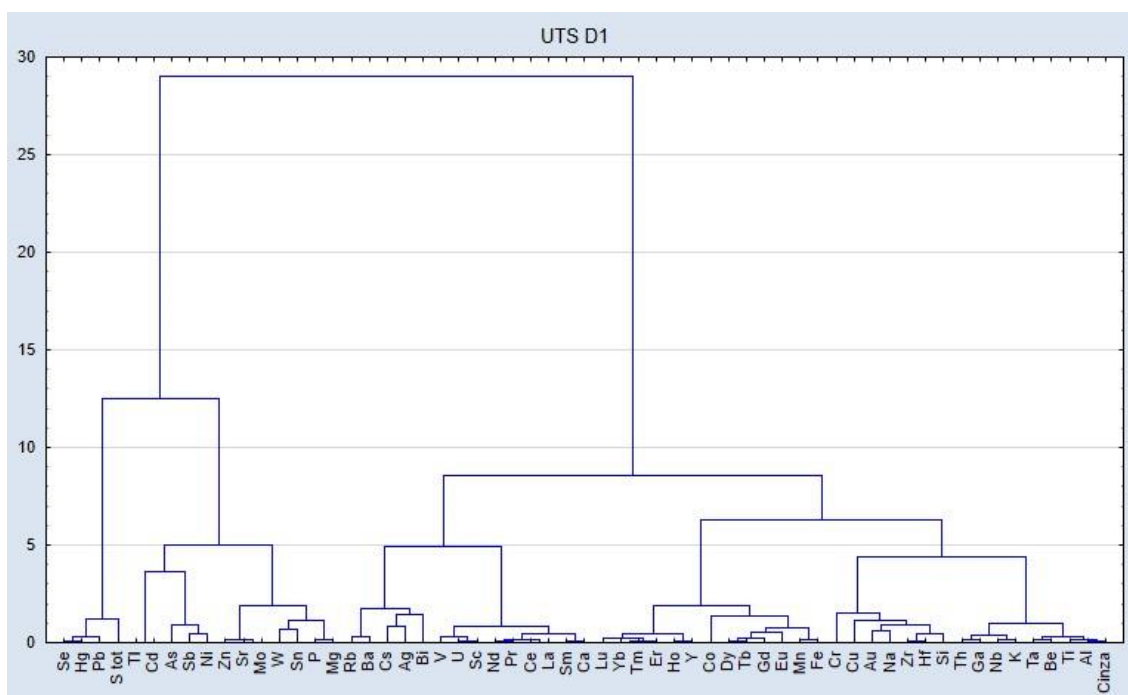


Figura 76 - Dendrograma mostrando a análise hierárquica de cluster dos elementos maiores e vestigiais da 2ª camada (UTS D1).

4.2.1.6. Os ETR como indicadores de processos geoquímicos

As concentrações em ETR das amostras deste setor foram normalizadas à composição geoquímica da crosta continental superior, de acordo com Taylor & McLennan (1985). Estes dados foram projetados em gráficos, apresentados na Figura 77.

Como é possível observar, estes padrões de distribuição são diferentes dos padrões obtidos para as mesmas camadas no setor de São Pedro da Cova, mas um pouco

semelhantes ao obtido para a Bacia Oriental. Estes padrões são lineares e, apresentando em algumas amostras um ligeiro enriquecimento, mas ainda assim mantendo uma tendência subparalela. De nota apenas as amostras FP5-D1-2A e a FC15-2A, ambas da segunda camada (UTS D1) por apresentarem teores mais elevados em ETR, e a amostra FJ1-2A, também da 2ª camada, por ser a única que apresenta uma tendência semelhante à encontrada em São Pedro da Cova, nomeadamente a anomalia positiva no Eu. Esta tendência pode ser subjetiva e deve ser cuidadosamente avaliada, já que a sondagem de onde foi retirada esta amostra foi obtida em local de desmante com enchimento, como vimos anteriormente, um local onde era feito o desmante interno das camadas e, terminada a exploração, era entulhada, o que pode ser indicativo de resultados erróneos.

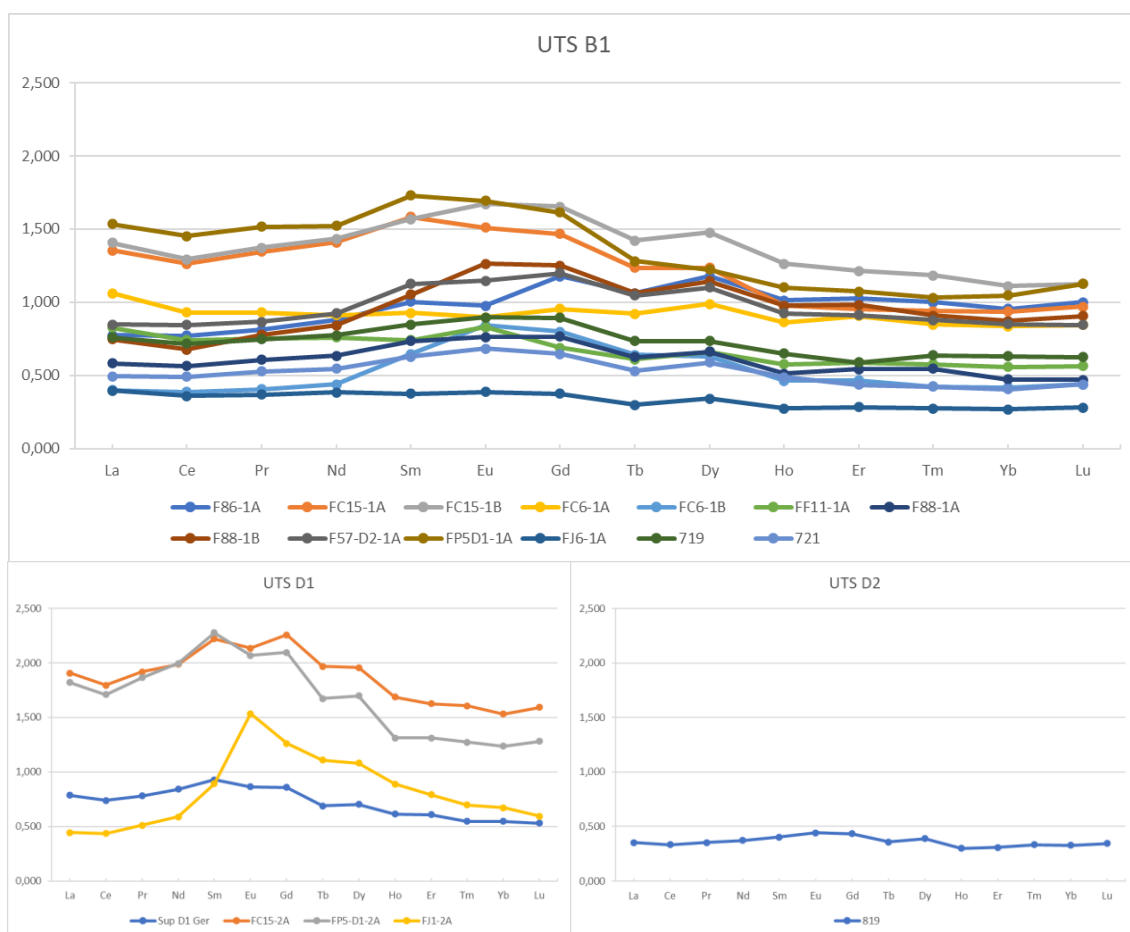


Figura 77 – Padrões de distribuição dos ETR das três camadas estudadas.

4.2.2. Brechas de base

Para melhor entendimento da influência dos possíveis fluídos circulantes, foram colhidas 8 amostras de brecha de base, pertencentes à base da coluna estratigráfica da BCD, bem como uma amostra de substrato, possivelmente do CXG.

4.2.2.1. Elementos maiores e mineralogia

Na Tabela 14 mostra-se a composição e concentração em elementos maiores e vestigiais das amostras estudadas. A negrito estão as concentrações enriquecidas segundo os valores de Clarke estabelecidos por Rudnick *et al.* (2003) para a crosta continental superior. O ferro não foi calculado porque o valor estabelecido por Rudnick *et al.* (2003) diz respeito à molécula FeO, e os dados obtidos correspondem à molécula Fe₂O₃.

Na Figura 78 à Figura 84 encontram-se algumas imagens de SEM e espectros EDS dos respectivos minerais.

Tabela 14 – Composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas. A negrito encontram-se os valores superiores aos números de Clarke estabelecidos por Rudnick *et al.*, (2003).

Amostras		F75 Brecha	FC6-Brecha A	FC6-Brecha B	F57-D2- Brecha	F88-Brecha	F86-Brecha	FC15- Brecha	FP5-D1- Brecha	F75-Sub	Clarke	
Elementos	%	Al ₂ O ₃	15,200	8,330	13,880	16,900	15,480	24,840	17,790	19,390	21,460	15,40
		SiO ₂	68,410	81,910	61,950	67,390	61,680	52,500	70,530	61,690	56,400	66,62
		CaO	0,110	0,020	0,020	0,080	0,220	0,050	0,020	0,260	0,070	3,59
		MgO	1,900	0,830	1,910	1,250	1,810	1,460	0,700	1,330	1,730	2,48
		Fe ₂ O ₃	6,210	4,390	14,100	5,030	13,030	5,920	1,710	7,740	7,270	5,04
		K ₂ O	2,700	1,450	1,930	2,870	1,630	4,980	3,570	3,090	4,010	2,80
		MnO	0,050	0,020	0,040	0,030	0,070	0,030	0,005	0,050	0,030	0,10
		Na ₂ O	0,180	0,120	0,140	0,330	0,130	0,380	0,470	0,320	0,260	3,27
		P ₂ O ₅	0,100	0,050	0,350	0,070	0,190	0,050	0,040	0,190	0,080	0,15
		S total	0,040	0,020	0,040	0,001	0,001	0,020	0,170	0,030	1,440	0,0621
		TiO ₂	0,800	0,360	0,730	0,720	1,100	0,920	0,790	0,650	1,040	0,64
	Cr	0,006	0,016	0,008	0,017	0,014	0,011	0,012	0,009	0,008	0,0092	
	ppb	Au	3,600	0,025	1,000	0,025	0,025	0,025	1,600	0,025	20,100	1,5
		Ag	0,050	0,050	0,300	0,050	0,050	0,050	0,050	0,300	0,200	0,053
		As	1,000	2,100	29,300	0,025	8,300	1,300	22,700	10,200	13,100	4,80
		Ba	483,000	260,000	366,000	495,000	325,000	867,000	695,000	605,000	653,000	624,00
		Be	2,000	0,500	7,000	6,000	1,000	2,000	3,000	2,000	3,000	2,10
		Bi	0,100	0,100	0,600	0,050	0,200	0,050	0,300	0,600	0,600	0,16
		Cd	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,09
		Co	11,900	7,500	16,800	8,800	24,800	8,900	5,500	17,500	25,800	17,30
		Cs	7,400	3,500	4,400	8,000	4,400	10,400	11,000	11,000	14,200	4,90
		Cu	20,000	24,300	98,700	5,500	47,500	8,900	19,000	78,900	6,400	28,00
		Ga	17,400	10,600	16,100	19,600	17,900	29,600	21,700	22,300	24,500	17,50
		Hf	5,500	4,400	4,600	4,900	6,300	6,900	5,900	6,000	7,900	5,30
		Hg	0,020	0,005	0,010	0,010	0,005	0,005	0,020	0,005	0,005	0,05
		Mo	2,000	9,200	6,600	8,700	8,600	2,500	3,800	2,100	1,300	1,10
Nb		9,900	4,900	9,000	10,700	13,000	12,400	10,400	8,600	14,300	12,00	
Ni	38,000	56,600	75,700	68,000	96,200	36,900	40,400	58,800	56,500	47,00		
Pb	1,400	3,700	8,900	0,400	2,400	4,200	8,400	135,000	6,300	17,00		

Rb	102,500	59,900	75,900	120,400	66,700	181,500	140,500	131,000	161,200	84,00
Sb	3,300	1,300	19,600	1,700	5,200	1,500	2,500	62,900	31,800	0,40
Sc	16,000	9,000	15,000	17,000	20,000	25,000	18,000	21,000	24,000	14,00
Se	0,025	0,025	1,700	0,025	0,025	0,025	1,100	0,800	0,900	0,09
Sn	2,000	1,000	2,000	3,000	4,000	4,000	3,000	3,000	4,000	2,10
Sr	57,000	25,900	38,600	42,000	34,300	77,100	87,800	101,400	171,100	320,00
Ta	0,700	0,500	0,700	0,700	0,900	1,000	0,800	0,600	1,100	0,90
Th	9,400	5,100	9,000	10,700	9,500	13,000	10,000	11,400	13,900	10,50
Tl	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,90
U	2,800	1,600	4,700	5,800	3,700	3,600	4,300	7,100	7,600	2,70
V	120,000	85,000	145,000	125,000	154,000	185,000	210,000	180,000	189,000	97,00
W	4,700	9,200	5,300	12,100	6,600	5,700	5,200	4,500	6,700	1,90
Y	27,700	9,700	15,600	20,400	27,500	43,500	15,100	45,100	40,700	21,00
Zn	42,000	52,000	133,000	80,000	100,000	73,000	16,000	90,000	5,000	67,00
Zr	202,900	165,600	168,500	172,900	236,300	249,300	213,200	220,900	290,700	193,00
La	33,300	13,800	30,400	38,800	24,000	43,400	26,000	47,300	43,000	31,00
Ce	60,200	27,000	61,200	81,500	50,800	89,900	49,300	82,500	88,900	63,00
Pr	7,800	3,140	7,090	9,210	5,910	10,810	5,640	11,540	10,740	7,10
Nd	30,600	11,900	27,400	34,800	22,600	41,900	20,600	43,700	41,600	27,00
Sm	5,830	2,270	5,000	6,020	4,810	8,230	3,950	9,080	8,790	4,70
Eu	1,260	0,490	1,030	1,230	1,550	1,690	0,720	2,020	2,320	1,00
Gd	5,230	1,910	3,680	4,980	4,700	7,550	2,890	8,620	7,920	4,00
Tb	0,780	0,280	0,520	0,680	0,750	1,230	0,430	1,300	1,190	0,70
Dy	4,670	1,680	2,980	3,800	4,580	7,720	2,690	7,520	6,860	3,90
Ho	0,940	0,360	0,570	0,730	0,980	1,540	0,510	1,480	1,470	0,83
Er	2,870	1,160	1,890	2,150	2,920	4,650	1,840	4,230	4,300	2,30
Tm	0,410	0,160	0,300	0,300	0,450	0,670	0,280	0,590	0,610	0,30
Yb	2,610	1,210	2,160	2,120	3,020	4,270	2,120	3,670	4,110	2,00
Lu	0,420	0,190	0,360	0,350	0,490	0,680	0,350	0,580	0,670	0,31

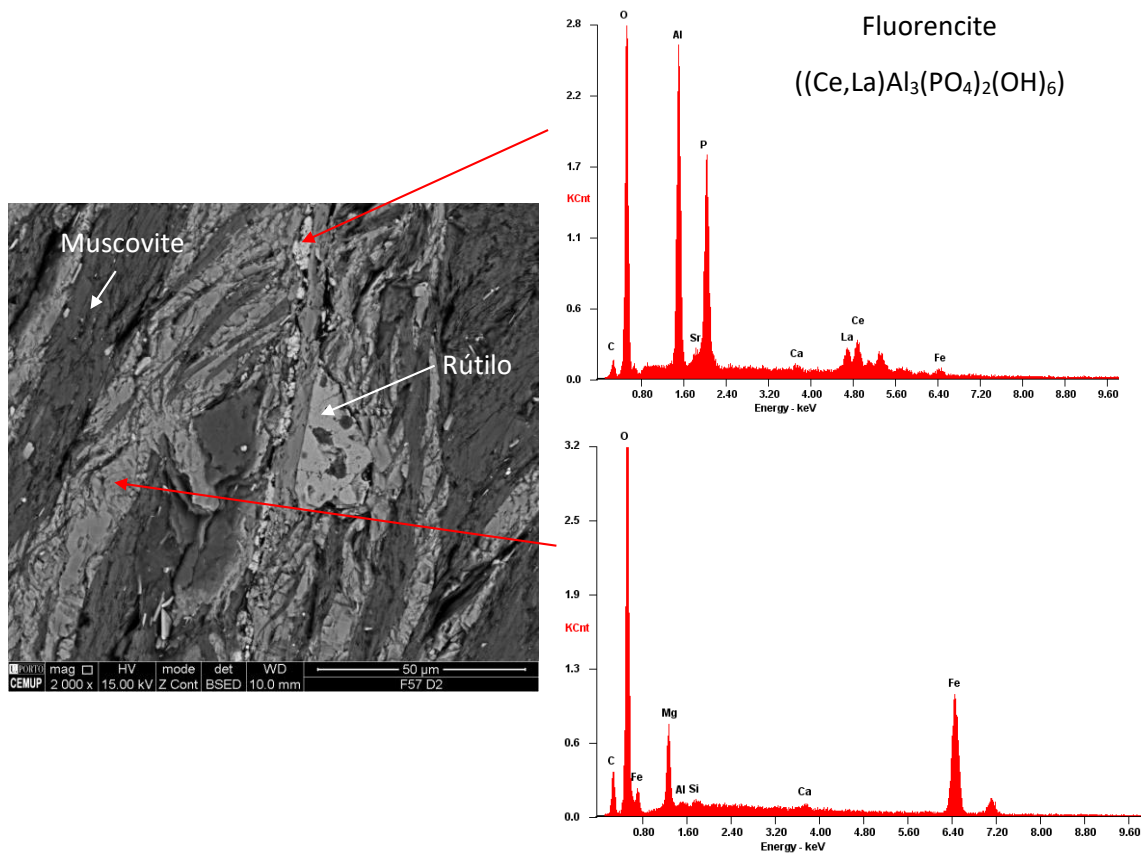


Figura 78 – Imagem SEM e espectro EDS da fluorencite (um fosfato de Al com ETR) epigenética e óxidos de Fe e Mg também epigenéticos. Está presente também uma partícula de rútilo (óxido de Ti) num meio muscovítico (amostra F57-D2-Brecha).

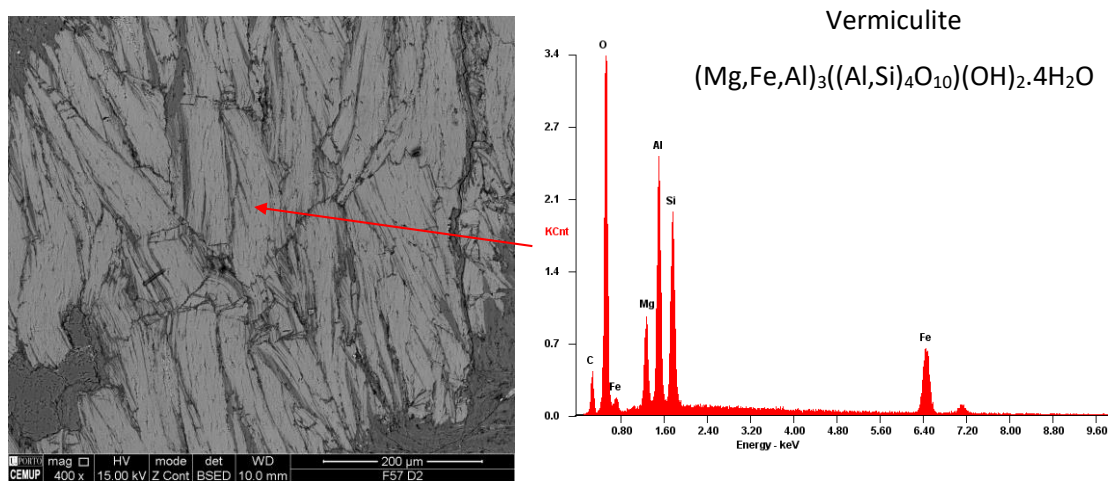


Figura 79 – Imagem SEM e espectro EDS da vermiculite. Crescimento em pente num filão (amostra F57-D2-Brecha).

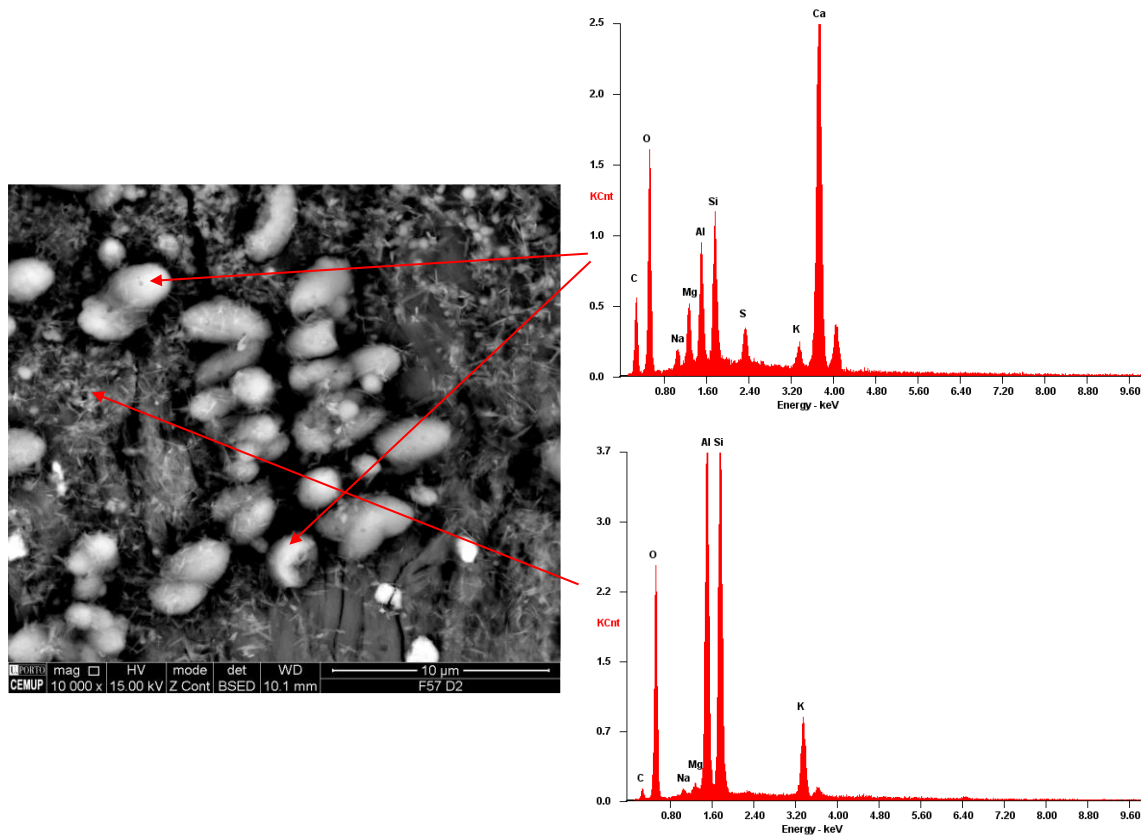


Figura 80 – Imagem SEM e espectros EDS (amostra F57-D2-Brecha)

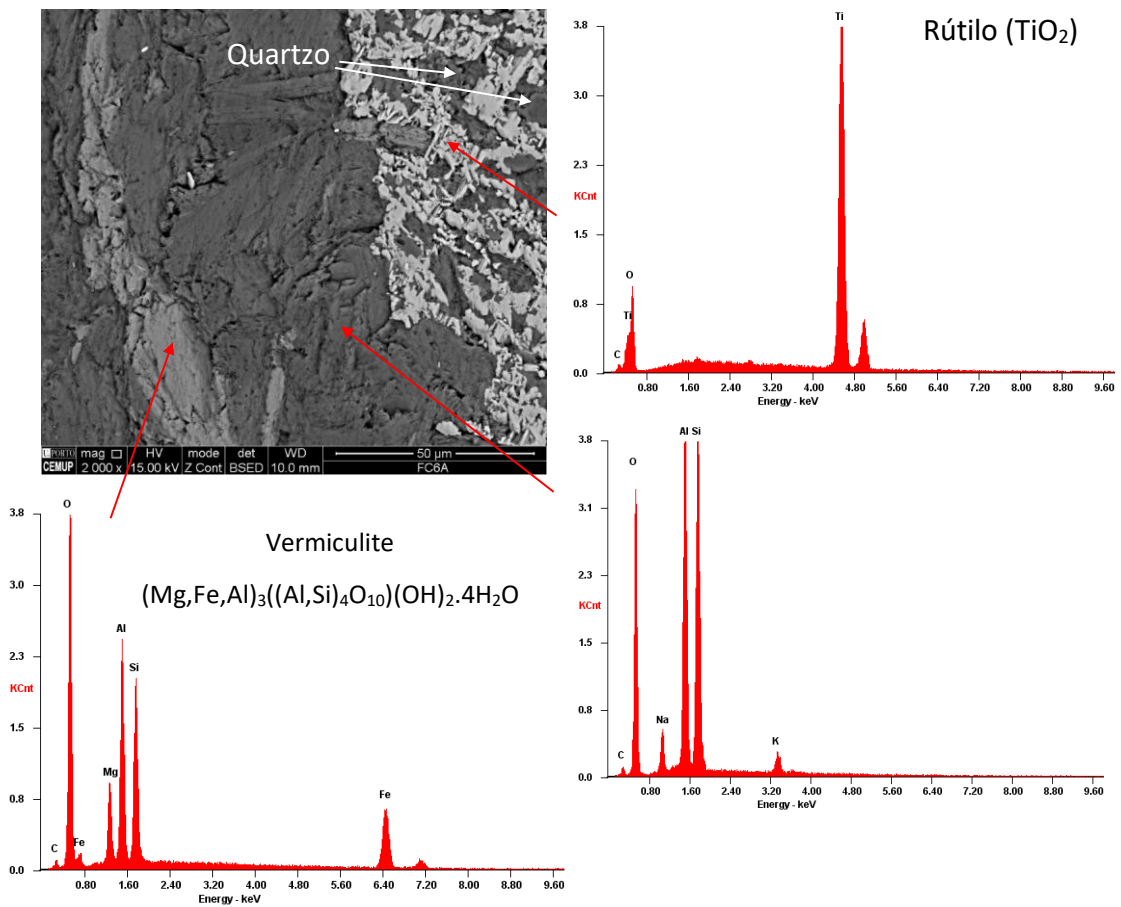


Figura 81 – Imagem SEM e espectro EDS do rútilo e da vermiculite (amostra FC6-A-Brecha).

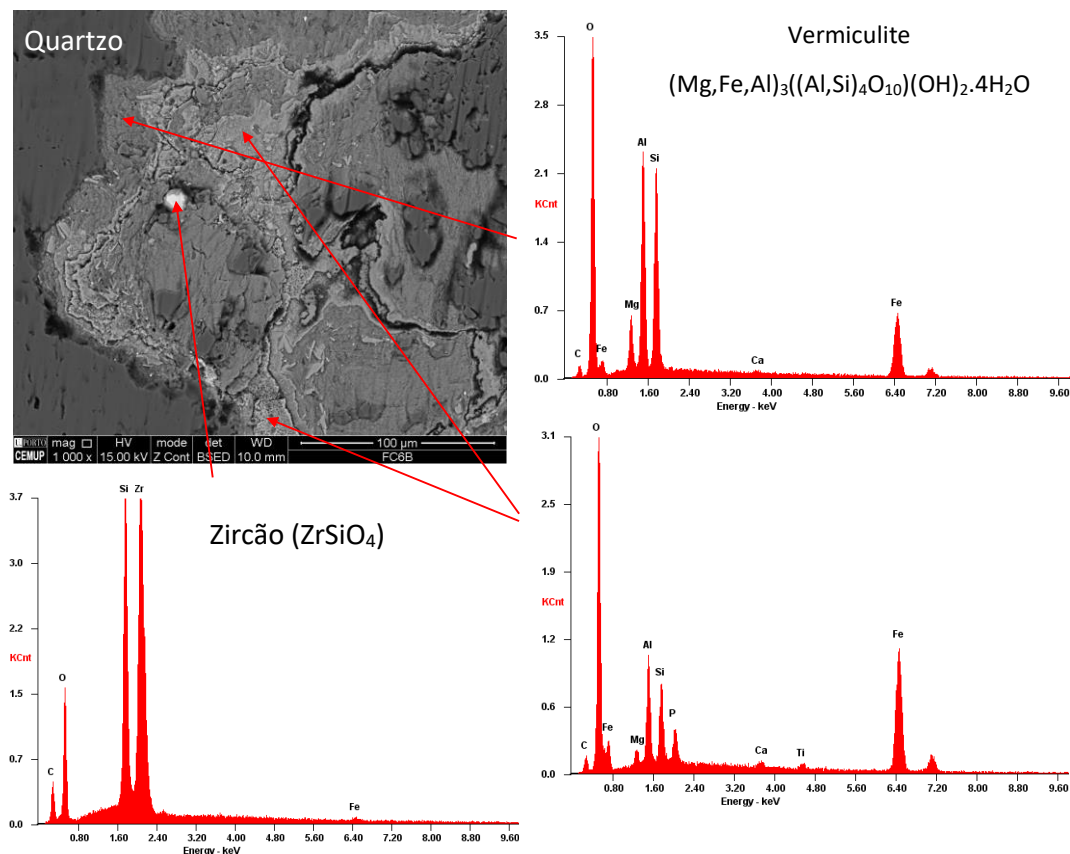


Figura 82 – Imagem SEM e espectro EDS da vermiculite e do zircão. Presença de óxidos de ferro com possível mistura de fluorapatite (amostra FC6-B-Brecha).

O objetivo essencial do estudo destas lâminas polidas no SEM foi identificar a mineralogia das estruturas epigenéticas. Como tal, na amostra F57-D2-Brecha, é evidente um pequeno filonete do que indica ser fluorencite (um fosfato de Al), mais recente do que os filões de óxidos de ferro e magnésio. Estes últimos são também sobrepostos por uma partícula de rútilo, e todo o meio envolvente é moscovítico (Figura 78). Na mesma amostra é evidente um filão de vermiculite, com crescimento em pente, perpendicular ao sentido do filão (Figura 79). Nas bordas do filão são visíveis umas estruturas esféricas (Figura 83), mais ampliadas na Figura 80.

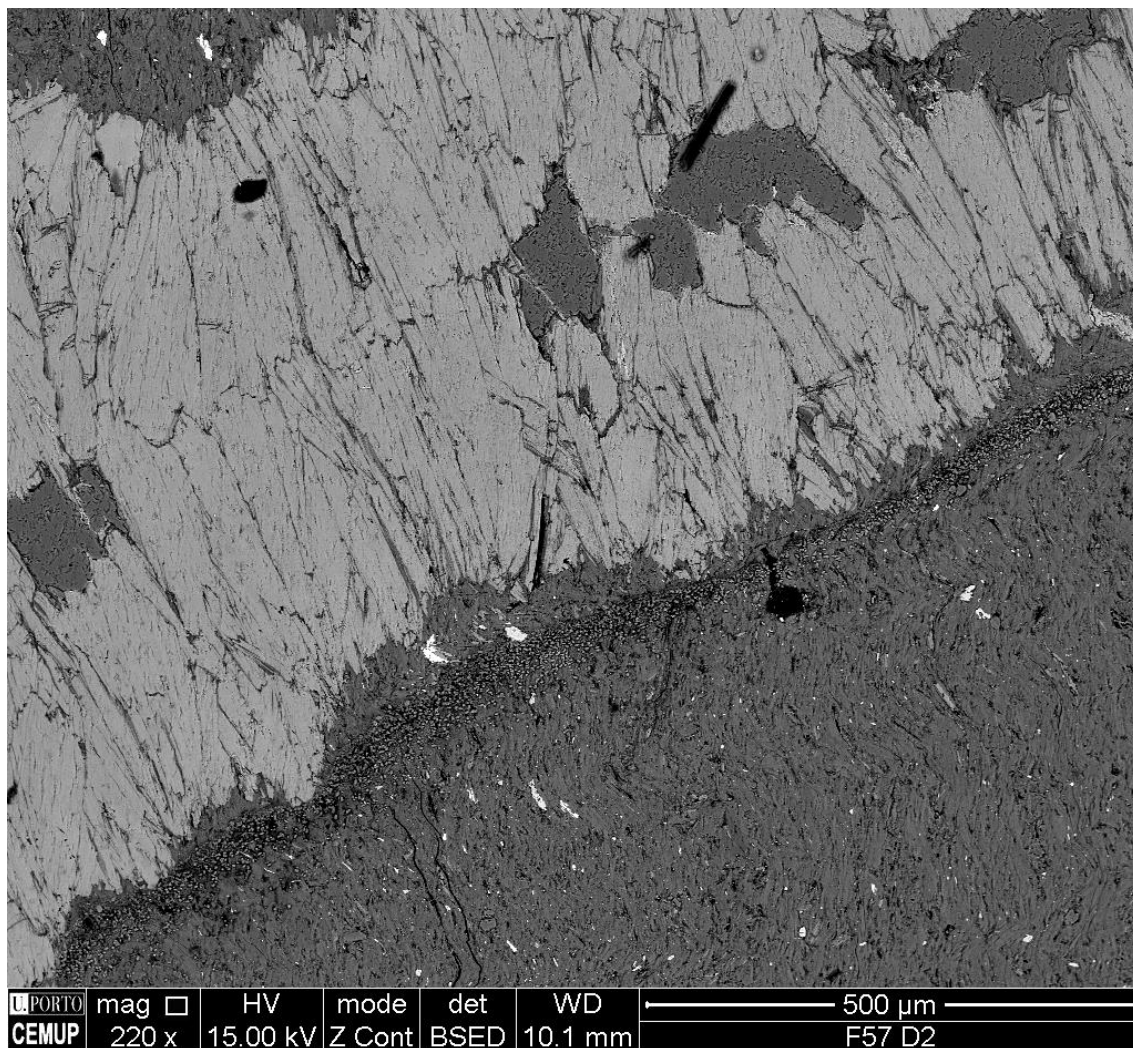


Figura 83 – Imagem SEM de um filão de vermiculite com umas estruturas esféricas (amostra F57-D2-Brecha).

A amostra FC6-A-Brecha apresenta algumas estruturas esféricas com núcleo como mostra a Figura 84. O núcleo destas estruturas é constituído por óxido de Ti (rútilo) e quartzo, em proporções diversas. O meio intermédio é constituído por moscovite (com ou sem Na), enquanto a camada mais exterior é constituída por vermiculite (Figura 81).

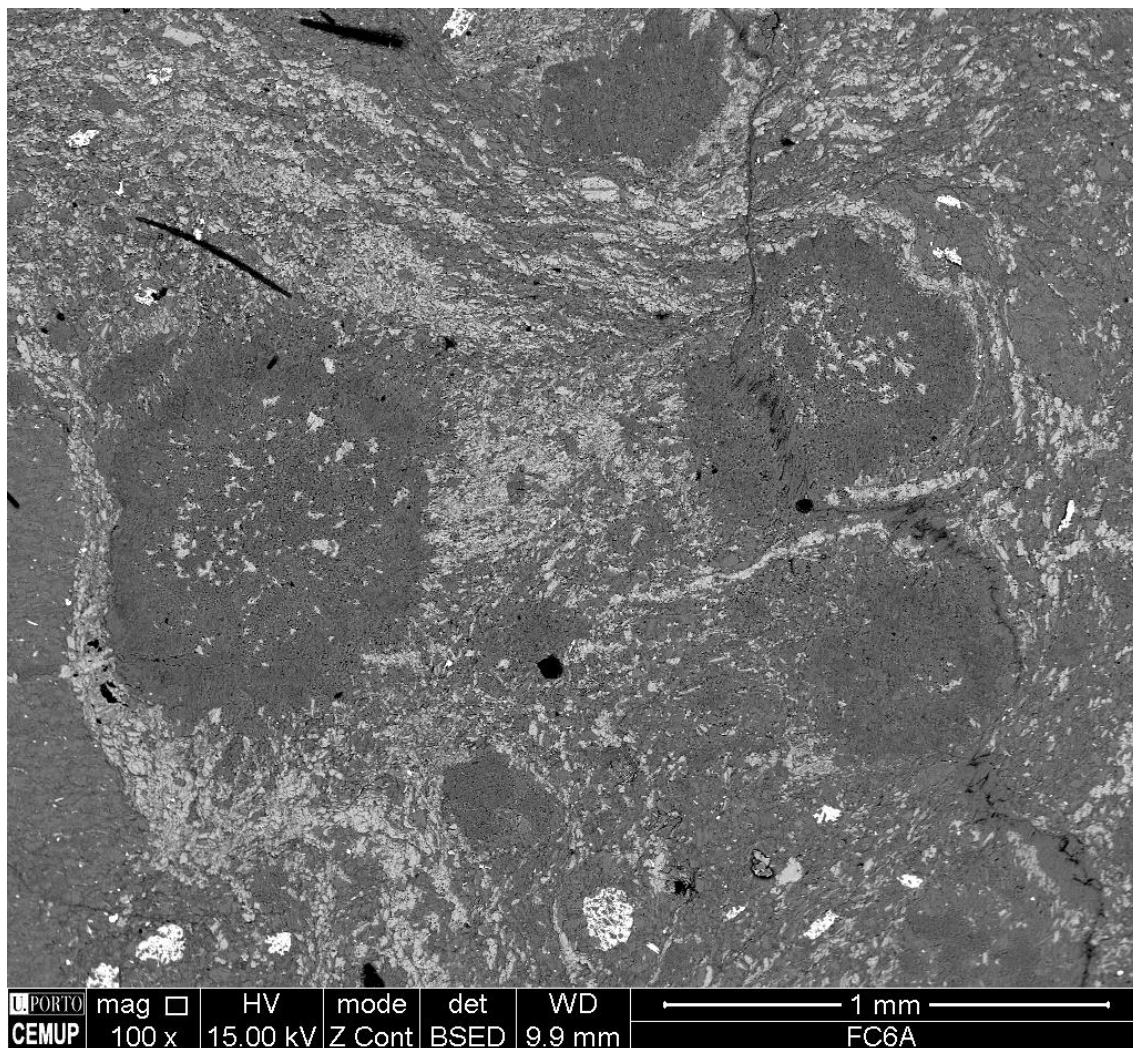


Figura 84 – Imagem SEM de algumas estruturas esféricas presentes na amostra FC6-A-Brecha.

Já a amostra FC6-B-Brecha contém vermiculite e óxidos de ferro a preencher fraturas, sendo que estes últimos, com possível mistura de fluorapatite. É evidente também a presença de zircões e quartzo.

4.2.2.2. Coeficientes de concentração dos elementos vestigiais

As concentrações dos elementos vestigiais encontram-se na Tabela 14. Com base nos valores estabelecidos por Rudnick *et al.* (2003) para a crosta continental superior, foram calculados e normalizados os coeficientes de concentração das amostras estudadas, posteriormente projetados em gráfico na Figura 85.

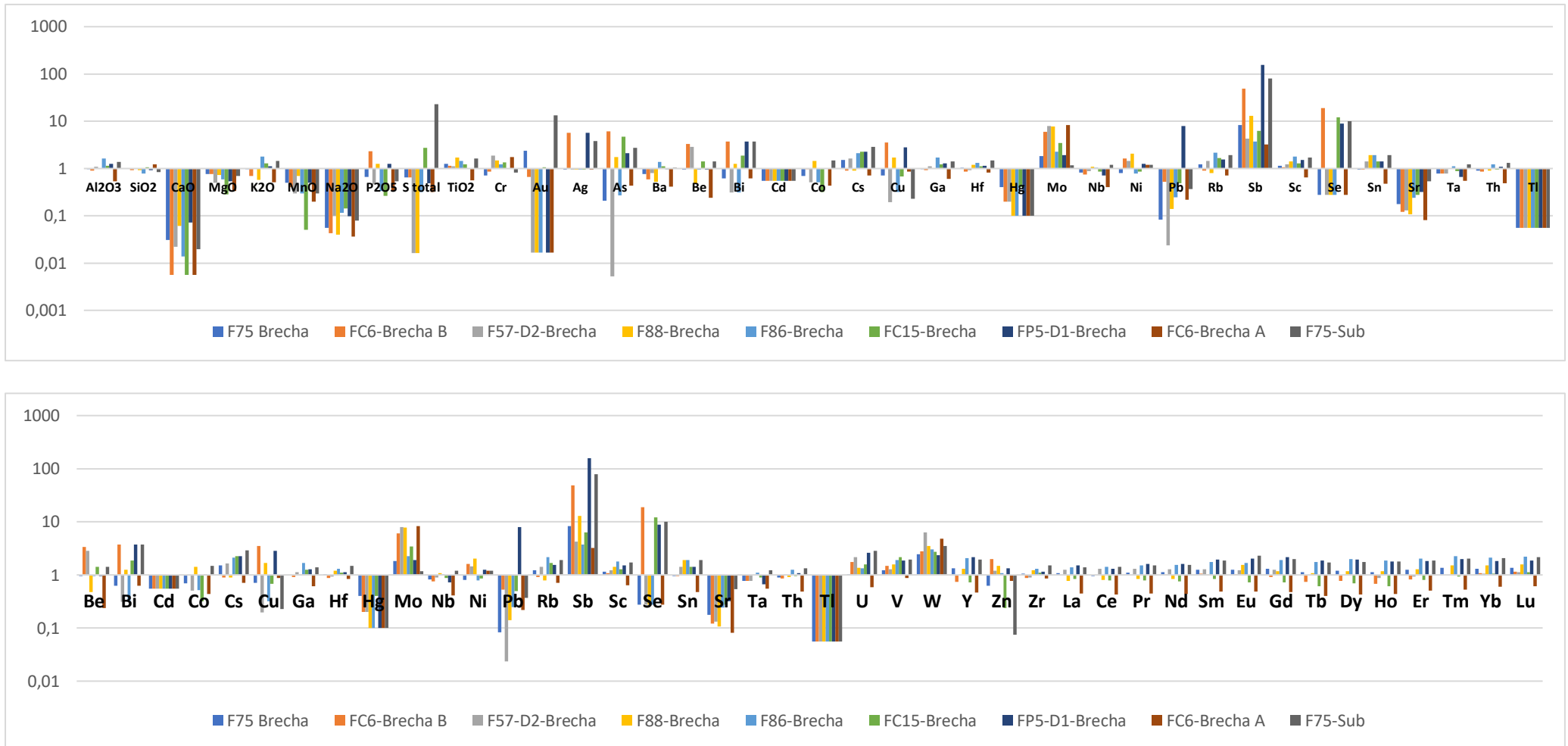


Figura 85 - Coeficientes de concentração dos elementos das brechas, normalizados de acordo com os valores de referência definidos por Rudnick *et al.* (2003).

A Figura 85 projeta claramente a concentração dos elementos destas amostras (Tabela 14), nomeadamente o enriquecimento geral de todas as amostras em Mo, Sb, U, V e W. Quanto aos elementos extremamente empobrecidos são o Ca, Na, Mn, S, Au, Cd, Hg, Tl e Sr visível também em quase todas as amostras. Os restantes elementos apresentam uma concentração normal. De nota nos ETR, onde a amostra FC6-Brecha A é claramente empobrecida em todos os ETR, ao passo que as amostras de brechas F86, FP5-D1 e a amostra de substrato da sondagem F75 são ligeiramente enriquecidas em todos os ETR.

5 - Conclusões Finais

5. Considerações Finais

Depois de todos os resultados obtidos e analisados podemos sumarizar este trabalho da seguinte forma:

- As amostras de carvão de ambos os setores são classificadas como sendo antracite A, com refletâncias da vitrinite entre os 4,51% e os 5,76% no Setor de São Pedro da Cova, e os 3,54% e os 5,30% no Setor do Pejão. Com exceção das amostras FC15-1B, FC15-1A, FP5-D1-1A, F88-1B, F57-D2-1A, FP5-D1-2A e FC15-2A, pertencentes ao Setor do Pejão, que, por possuírem um rendimento em cinzas superior a 50%, são classificadas como rochas carbonosas e não como carvões. O teor em matéria volátil, C e H estão de acordo com o rang destes carvões;
- O maceral mais abundante é a vitrinite, mais concretamente o subgrupo da telovitrinite, correspondendo a mais de 90% do conteúdo orgânico destas amostras. De nota o conteúdo em minerais, que varia no Setor de São Pedro da Cova, entre os 0% e os 9,8%, ao passo que no Setor do Pejão varia entre 5% a 85% da amostra;
- O conteúdo em minerais é diversificado nos dois setores, complementado com análises de SEM-EDS, no Setor de São Pedro da Cova identificaram-se os filossilicatos ilite e moscovite, esta última, em alguns casos epigenética. O sulfureto mais abundante é a pirite, tanto singenética como epigenética, mas a galena, blenda e calcopirite também foram identificadas, já a nível de carbonatos, neste setor foi apenas identificada a anquerite, que cresce na matéria orgânica sob a forma de concreções, indicando ser singenética. Nestas amostras foram também identificados fosfatos, sendo o mais comum a fluorapatite, que por vezes é epigenética, mas também fosfatos de terras raras, nomeadamente o xenótimo e a monazite. Neste setor é de nota a presença de cinábrio, justificando o elevadíssimo enriquecimento em Hg. A presença da gorceixite, um fosfato de Ba, nestas amostras é de extrema importância, pois é indicativa de circulação de fluidos magmáticos nesta área. O Setor do Pejão apresenta algumas semelhanças, nomeadamente na presença dos sulfuretos, tendo sido identificada também a arsenopirite neste setor, e fosfatos, mas, desta feita, a gorceixite não foi identificada, e foi identificada apenas uma partícula de cinábrio, contrariamente ao que acontecia no Setor de São Pedro da Cova. No setor do Pejão foram identificados dois sulfossais numa partícula de pirite, a bournonite e a tetraedrite. Quanto aos filossilicatos foram identificados a moscovite, a vermiculite, a caulinite e possivelmente a biotite. A ferropiriclaste,

uma solução sólida entre wüstite-periclase, também foi identificada, este mineral está associado a metamorfismo de altas temperaturas, porém a ocorrência e origem destes minerais terá de ser esclarecida.

- Os padrões de distribuição dos ETR são distintos nos dois setores, sendo que no Setor de São Pedro da Cova as camadas de carvão mostram-se bastante enriquecidas e heterogéneas, ao passo que as camadas no setor do Pejão, apesar de algumas amostras serem um pouco enriquecidas, os padrões são lineares e homogéneos, ficando mais próximos do padrão de distribuição obtido para a Bacia Oriental, com exceção da segunda camada, cujos resultados devem ser observados com cautela, pois estes enriquecimentos podem dever-se a contaminações do enchimento da mina aquando o seu fecho.

Referências

A

Amaral, F., Dias, R., Coke, C., Romão, M., & Ribeiro, A. (2014). A fase de deformação sarda na Zona Centro-Ibérica. *Comunicações Geológicas*, 101(Especial I), 239-242.

C

Caetano, L. (1998). A dinâmica da produção carbonífera em Portugal: impactes sócio-económicos e ambientais. *Cadernos de Geografia* (17), 247-257.

Calafate, L., Oliveira, A., Flores, D., & Moreira, J. (2014). Os fósseis vegetais e a génese do carvão: Uma visita de estudo à bacia carbonífera do douro. *Comunicações Geológicas*, 101(Especial III), 1329-1332.

Carrington da Costa, J. (1938). O Pôrto, *Geografia-Geologia*. Nova Monografia do Porto, 3-32.

Carrington da Costa, J. (1946). Breves considerações sobre os terrenos agnotozóicos. 1-9.

Chaminé, H., Arrais, C., Pinto de Jesus, A., Silva, P., Gomes, A., Teixeira, J., & Gama, C. (2004). Afluxos de água na antiga mina de carvão de Germunde (sector de Oliveira do Arda-Folgozo, NW de Portugal): constrangimentos geotectónicos, morfoestruturais e hidrogeomecânicos. *Tecnologia da Água*, 28-41.

Ciesielczuk, J., Kruszewski, Ł., & Majka, J. (2015). Comparative mineralogical study of thermally-altered coal-dump waste, natural rocks and the products of laboratory heating experiments. *International Journal of Coal Geology*, 139, 114-141.

Correia, P. (2016). Contribution to the knowledge of the fossil flora and fauna of the Douro Carboniferous Basin (NW of Portugal). Universidade do Porto (Tese de Doutoramento).

Correia, P., Loureiro, J., & Pinto de Jesus, A. (2010a). Ocorrência da flora *Desmopteris* na Bacia Carbonífera do Douro (Gzheliano inferior, NW de Portugal). III Congresso Ibérico de Paleontologia, 103-105.

Correia, P., Loureiro, J., & Pinto de Jesus, A. (2010b). Ocorrência de novos elementos megaflorísticos na Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior) [Gzheliano inferior], NW de Portugal. VIII Congresso Nacional de Geologia, 17(10).

Correia, P., Loureiro, J., & Pinto de Jesus, A. (2010c). Ocorrência de novos espécimens de licófitas na Bacia Carbonífera do Douro (Gzheliano inferior, NW de Portugal). III Congresso Ibérico de Paleontologia, 100-102.

Correia, P., Loureiro, J., & Pinto de Jesus, A. (2010d). Ocorrência de novos espécimens de *Taeniopteris* na Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior) [Gzheliano inferior], NW de Portugal. VIII Congresso Nacional de Geologia, 17(12).

Correia, P., Murphy, J., Sá, A., Domingos, R., & Flores, D. (2013a). First Palaeozoic arachnid from Portugal and implications for Carboniferous palaeobiogeography. *Geological Journal*, 48(1), 101-107.

Correia, P., Nel, A., Sá, A., Domingos, R., Carneiro, A., & Flores, D. (2013b). A new Palaeodictyoptera from the Late Carboniferous of Portugal. *Annales de la Société Entomologique de France*.

Correia, P., Šimůnek, Z., Cleal, C., & Sá, A. (2019). *Douropteris alvarezii* gen. nov., sp. nov., a new medullosalean pteridosperm from the Late Pennsylvanian of Portugal. *Geological Journal*, 54(3), 1567-1577.

Correia, P., Šimůnek, Z., Psenicka, J., Sá, A., Domingos, R., Carneiro, A., & Flores, D. (2014). New paleobotanical data on the portuguese pennsylvanian (Douro carboniferous basin, NW Portugal). *Comunicações Geológicas*, 101(Especial I), 409-414.

Correia, P., Šimůnek, Z., Sá, A., & Flores, D. (2018). A new Late Pennsylvanian floral assemblage from the Douro Basin, Portugal. *Geological Journal*, 53(6), 2507-2531.

Correia, P., Šimůnek, Z., Sá, A., Murphy, J., & Flores, D. (2016). *Lesleya* Lesquereux from the Pennsylvanian of the Iberian Massif: part of a dryland megaflora from the Variscan orogen, northwestern Portugal. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 53(9), 883-895.

Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A.D., Flores, D., 2021. Assinatura geoquímica de fluídos ígneos nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: sector de São Pedro da Cova. *Jornadas ICT 2021, Porto. Livro de Resumos*: 43-44.

Couto, H. (1993). As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã. Faculdade de Ciências, Universidade do Porto.

Couto, H., Piçarra, J., & Gutiérrez-Marco, J. (1997). El Paleozoico del Anticlinal de Valongo (Portugal). Libro de Resúmenes y Excursiones XII Jornadas de Paleontología “Fósiles de Galicia”/V Reunión Internacional Proyecto, 351, 270-290.

Couto, H., & Borges, F. (2006). Lower Ordovician black-shales hosted gold deposits in North Portugal. Proceedings of the 12th Quadrennial IAGOD symposium. Understanding the genesis of ore deposits. Moscow.

Couto, H., & Möelo, Y. (2011). Lower Ordovician oolitic ironstones of Valongo Anticline (Dúrico-Beirã area, Portugal) and of Châteaubriant Anticline (Armorican Massif, France): a comparative study. 11th Biennial Meeting SGA.

Couto, H., Knight, J., & Lourenço, A. (2013). Late Ordovician ice-marginal processes and sea-level change from the north Gondwana platform: Evidence from the Valongo Anticline (northern Portugal). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 375, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.02.006>

Custódio, J. (2004). Museu do Carvão & das Minas do Pejão. Programa Museológico.

D

Dai, S., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Xing, Y., Zhang, W., Song, W., Wang, P., 2015. *Mineralium Deposita* 50, 159–186.

Dai, S., Graham, I. T., & Ward, C. R. (2016). A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International journal of coal geology*, 159, 82-95.

Dias, R., & Ribeiro, A. (2013). O Varisco do sector norte de Portugal. *In* A. A. R. Dias, P. Terrinha, J.C. Kullberg (Ed.), *Geologia de Portugal* (Vol. I, pp. 59-71). Escolar Editora.

Dias, R., Ribeiro, A., Coke, C., Pereira, E., Rodrigues, J., Castro, P., Moreira, N., & Rebelo, J. (2013). II. 1.1. Evolução estrutural dos sectores setentrionais do Autóctone da Zona Centro-Ibérica. *In* . A. R. Dias, P. Terrinha, J.C. Kullberg (Ed.), *Geologia de Portugal* (Vol. 1, pp. 73-147).

Dias, R., Ribeiro, A., Coke, C., Moreira, N., & Romão, J. (2014). Arco Ibero-Armoricano: indentação versus auto-subducção. *Comunicações Geológicas*, 101(Especial I), 261-264.

E

Espinha Marques, J., Martins, V., Santos, P., Ribeiro, J., Mansilha, C., Melo, A., Rocha, F., Flores, D. (2021). Changes Induced by Self-Burning in Technosols from a Coal Mine

Waste Pile: A Hydropedological Approach. *Geosciences*, 11(5), 195.
doi:10.3390/geosciences11050195

F

Fernandes, I. (2007). *Percursos Geológicos no Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão* (1057 ed.). Porto: Edições Afrontamento.

Finkelman, R. B., Palmer, C. A., & Wang, P. (2018). Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 185, 138-160.

G

Gomes, A. A., & Chaminé, H. I. (2005). Cartografia geológica e geomorfológica para a caracterização de riscos naturais à escala do planeamento regional: aplicação ao concelho de Castelo de Paiva (NW de Portugal). *Xeográfica: revista de xeografia, territorio e medio ambiente*, n. ° 5, 2005, p. 85-105.

I

International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77 (5), 349-358.

International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459-471.

ISO 1170, 2013. *Coal and Coke -Calculation of Analyses to Different Bases*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, p. 4.

ISO 11760:2005 – Classification of Coals.

ISO 7404-2:2009 – Methods for the petrographic analysis of coals -- Part 2: Methods of preparing coal samples. International Organization for Standardization, p. 12.

ISO 7404-3:2009 – Methods for the petrographic analysis of coals -- Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization, p. 7.

ISO 7404-5:2009 – Methods for the petrographic analysis of coals -- Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization, p. 14.

K

Ketris, M. Á., & Yudovich, Y. E. (2009). Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International journal of coal geology*, 78(2), 135-148.

Kruszewski, Ł. (2006). Oldhamite–periclase–portlandite–fluorite assemblage and coexisting minerals of burnt dump in Siemianowice Śląskie–Dąbrówka Wielka area (Upper Silesia, Poland)—preliminary report. *Mineralogia Polonica*, 28, 118-120.

L

Lemos de Sousa, M.J., 1971. Sobre as primeiras medidas de poder reflector nas periantracites da Bacia Carbonífera do Douro (Mina de São Pedro da Cova-Gondomar-NW de Portugal). *Comun.Serv. geol.Portg.*, 55: 181-220.

Lemos de Sousa, M.J., 1973. Contribuição para o conhecimento da Bacia Carbonífera do Douro, 2 Vols (Texto, 427 pp.; Estampas). Porto. (Tese de doutoramento).

Lemos de Sousa, M. (1978). O grau de incarbonização (rang) dos carvões durienses e as consequências genéticas, geológicas e estruturais que resultam do seu conhecimento. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo 63, 179-365.

Lemos de Sousa, M. (1983). Contributions to the Carboniferous Geology and Palaeontology of the Iberian Peninsula. 259.

Lemos de Sousa, M., & Oliveira, J. (1983). The Carboniferous of Portugal. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, 29, 211pp.

Lemos de Sousa, M., & Wagner, R. (1983). Precisões sobre a flora fóssil do Couto Mineiro do Pejão e da mina Paraduça nº1 (Bacia Carbonífera do Douro). Contributions to the Carboniferous geology and palaeontology of the Iberian Peninsula. Edited by MJ Lemos de Sousa. Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Mineralogia e Geologia, Porto, 157-169.

Lemos de Sousa, M., & Wagner, R. (1985). Papers on the Carboniferous of the Iberian Peninsula (Sedimentology, Stratigraphy, Palaeontology, Tectonics and Geochronology). 64, 498.

Lemos de Sousa, M., Chaminé, H., Dias, R., Fonseca, P., Gomes, A., & Pinto de Jesus, A. (2010a). O Carbonífero em Portugal. In *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História* (Vol. I - Geologia Clássica, pp. 341-355).

Lemos de Sousa, M., Marques, M., Flores, D., & Rodrigues, C. (2010b). Carvões portugueses: petrologia e geoquímica. In *Ciências Geológicas—Ensino e Investigação e sua História* (Vol. I - Geologia Clássica, pp. 291-311).

Lemos de Sousa, M., Rodrigues, C., Diogo, M., Pinto de Jesus, A., Mouraz Miranda, A., Dinis, M., Oliveira, G., Chaminé, H., Gama, C., & Arrais, C. (2010c). Carvões portugueses: A revalorização moderna possível de um recurso geológico. O caso-de-estudo da Bacia Carbonífera do Douro. In J. M. C. Neiva, A. Ribeiro, L. M. Victor, F. Noronha, & M. M. Ramalho (Eds.), *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História* (Vol. II - Geologia Aplicada, pp. 157-186).

Lopes, A. M. D. (2010). *As Minas de São Pedro da Cova*. Indústria. Arquitectura. Universidade do Porto (Tese de Mestrado).

Loureiro, J., Correia, P., Nel, A., & Pinto de Jesus, A. (2010a). *Lusitaneura covensis* n. gen., n. sp., first Caloneurodea from the Carboniferous of Portugal (Insecta: Pterygota: Panorthoptera). *Annales de la Société entomologique de France*.

Loureiro, J., Correia, P., Nel, A., & Pinto de Jesus, A. (2010b). Primeira ocorrência da ordem Caloneurodea no Carbonífero de Portugal: *Lusitaneura covensis* nov. gen., nov. sp. VIII Congresso de Geologia, 17(11).

M

Machado, A. C. D. (1970). As minas de carvão do Pejão. *Boletim de Minas*, 7(4), 259-281.

Mansilha, C., Duarte, C. G., Melo, A., Ribeiro, J., Flores, D., & Marques, J. E. (2019). Impact of wildfire on water quality in Caramulo Mountain ridge (Central Portugal). *Sustainable Water Resources Management*, 5(1), 319-331.

Mansilha, C., Melo, A., Flores, D., Ribeiro, J., Rocha, J. R., Martins, V., Santos, P., Espinha Marques, J. (2021). Irrigation with Coal Mining Effluents: Sustainability and Water Quality Considerations (São Pedro da Cova, North Portugal). *Water*, 13(16), 2157. doi:10.3390/w13162157

Marques, M., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Guedes, A., Rodrigues, S. (2009). Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite. *International Journal of Coal Geology* 77, 377–382.

Marques, F., Silva, J., Ribeiro, J., Neto, C., Sant'Ovaia, H., Marques, J., & Flores, D. (2013). Potencial de lixiviação de compostos orgânicos a partir de resíduos da exploração de carvão em autocombustão (escombreira de S. Pedro da Cova).

Moura, H., Pinto de Jesus, A., Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., & Cunha, P. (2016). New data on the geochemistry of coals from the Douro Carboniferous Basin (Portugal). *Comunicações Geológicas*, 103(1), 117-120.

Moura, H., Pinto de Jesus, A., Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., & Cunha, P. (2018a). Is a magmatic intrusion the source of Hg enrichment in the Douro Carboniferous Basin, São Pedro da Cova area?

Moura, H., Pinto de Jesus, A., Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., & Cunha, P. (2018b). Occurrence of Mercury and enrichment source in coals from the Douro Carboniferous Basin, São Pedro da Cova area (NW Portugal) 70th Annual ICCP Meeting, Brisbane, Australia.

Moura, H., Pinto de Jesus, A., Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., & Cunha, P. (2018c). Ocorrência de cinábrio nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro (Portugal).

Moura, H., Suárez-Ruiz, I., Marques, M. M., Ribeiro, J., Cunha, P. P., & Flores, D. (2021). Influence of magmatic fluids on the organic and inorganic fractions of coals from the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain). *International Journal of Coal Geology*, 235, 103679.

O

Oliveira, A., Flores, D., Calafate, L., & Moreira, J. (2014). Os fósseis vegetais e a génese do carvão: Uma visita de estudo à Bacia Carbonífera do Douro. *Comunicações Geológicas*, 101(Especial III), 1329-1332.

Oliveira, J., González-Clavijo, E., Alonso, J., Armendáriz, M., Bahamonde, J., Braid, J., Colmenero, J., da Silva, Í. D., Fernandes, P., & Fernández, L. (2019). Synorogenic Basins. In *The Geology of Iberia: a geodynamic approach* (pp. 349-429). Springer.

Otsuka, K., McCammon, C., & Karato, S. (2008). Tetrahedral Occupancy of Ferric Iron in (Mg, Fe) O at High Pressures. In *AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 2008, pp. MR53A-1720).

Otsuka, K., McCammon, C. A., & Karato, S. I. (2010). Tetrahedral occupancy of ferric iron in (Mg, Fe) O: Implications for point defects in the Earth's lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 180(3-4), 179-188.

P

Pereira, J., 1945. Estudo petrográfico de rochas porfíricas de São Pedro da Cova. Anais da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. tomo XXX, 116-136.

Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B. J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P., Wagner, N., ICCP, (2017). Classification of liptinite – ICCP System 1994. International Journal of Coal Geology, 169, 40-61.

Pinto de Jesus, A. (2001). Génese e evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); um modelo. Universidade do Porto (Tese de Doutoramento).

Pinto de Jesus, A. (2003). Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal). Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, 28, 107-125.

Pinto de Jesus, A. (2019). Carboniferous Intermontane Basins of Portugal *in* Oliveira, J., González-Clavijo, E., Alonso, J., Armendáriz, M., Bahamonde, J., Braid, J., Colmenero, J., da Silva, Í. D., Fernandes, P., & Fernández, L. (2019). Synorogenic Basins. In *The Geology of Iberia: a geodynamic approach* (pp. 349-429). Springer.

Pinto de Jesus, A., & Lemos de Sousa, M. J. (2003). Sedimentary and tectonic evolution of the Douro Basin (Lower Stephanian C-NW of Portugal). In *XVth International Congress on the Carboniferous and Permian Stratigraphy*, Utrecht, Netherlands.

R

Ribeiro, A. (1974). Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental, Texte; Cartes hors texte, Mem. Serv. geol. Portg., N.S., 24, 168 pp. (Tese de doutoramento).

Ribeiro, A., (2006): A Evolução Geodinâmica de Portugal, Em: Geologia de Portugal no contexto da Ibéria (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J. Editores). Univ. Évora, Évora, 1-27.

Ribeiro, C. (1861). Terrenos Anthracíferos e Carboníferos. (Mina de carvão de Pedra de S. Pedro da Cova, no Concelho de Gondomar, Districto do Porto). Memórias da Academia Real das Ciências de Lisboa; Nova Serie -Tomo II, Parte II, p. 1-32 Typogr. Acad. Ciências.

- Ribeiro, C. (1858). Memórias sobre as minas de carvão do districtos do Porto e Coimbra: e de carvão e ferro do districto de Leiria (Vol. 1). Typogr. Acad. Sciencias.
- Ribeiro, D. P. A. (2017). Reconstruir lugares: da bacia carbonífera do Douro. *A Obra Nasce: revista de Arquitetura e Urbanismo da Universidade Fernando*, (12), 53-63.
- Ribeiro, D. (2014). Valorização do legado mineiro. As minas do Pejão. In R. Jacinto & V. C. Diéguez (Eds.), *Paisagens, patrimónios, turismos* (pp. 85-93). Âncora Editora.
- Ribeiro, D. (2017a). O Sistema Carbonífero do Douro: da paisagem ao ordenamento. *GOT, Revista de Geografia e Ordenamento do Território* (12), 295-308.
- Ribeiro, D. (2017b). Reconstruir lugares: Da Bacia Carbonífera do Douro. *A Obra Nasce: revista de Arquitetura e Urbanismo da Universidade Fernando* (12), 53-63.
- Ribeiro, D. (2019). Legado mineiro da Bacia Carbonífera do Douro. *Permanências de um Sistema em transformação. Laboratorio Internacional de Paisajes Culturales*, 8, 21.
- Ribeiro, J. (2020). Escombrelas de carvão em autocombustão. *Revista de Ciência Elementar*, 8(1).
- Ribeiro, J., Ferreira, F., & Flores, D. (2010a). Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology*, 81, 359-372.
- Ribeiro, J., Flores, D., & Pinto de Jesus, A. (2010b). Petrografia e geoquímica orgânica das escombrelas de carvão da Bacia Carbonífera do Douro-implicações ambientais [Organic petrography and geochemistry of coal waste piles from DouroCoalfield – environmental implications]. *Revista Electrónica de Ciências da Terra*, 9(12).
- Ribeiro, J., Flores, D., Ward, C. R., & Silva, L. F. (2010c). Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. *Science of the Total Environment*, 408(23), 6032-6041.
- Ribeiro, J., Li, Z., Ward, C., & Flores, D. (2010d). Organic Petrology and mineralogy of burning coal wastes from Douro Coalfield, Portugal *Proceedings of the Second International Conference on Coal Fire Research (ICCFR2)*.
- Ribeiro, J., Valentim, B., Sant'Ovaia, H., Gomes, C., Li, Z., Ward, C., & Flores, D. (2010e). A petrographic, mineralogic and magnetic comparative study of natural and industrial coal combustion products from the Douro Coalfield, Portugal. *62 Meeting of the International Committee for Coal and Organic (ICCP)*.

Ribeiro, J., Silva, E., Pinto de Jesus, A., & Flores, D. (2011). Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield (NW Portugal). *International Journal of Coal Geology*, 87(3-4), 226-236.

Ribeiro, J., Moura, R., Flores, D., Lopes, D. B., Gouveia, C., Mendonça, S., & Frazão, O. (2013a). The Douro coalfield fires of Portugal. In *Coal and Peat Fires: A Global Perspective* (Vol. 2, pp. 313-337).

Ribeiro, J., Taffarel, S., Sampaio, C., Flores, D., & Silva, L. (2013b). Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal. *International Journal of Coal Geology*, 109, 15-23.

Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Ward, C., & Flores, D. (2014a). Mineralogy of thermally altered coal mining residues in self-burning coal waste piles in Portugal and Spain. *Comunicações Geológicas*, 101, 187-190.

Ribeiro, J., Viveiros, C., Ferreira, J., Santos, J., Baptista, J., & Flores, D. (2014b). Environmental monitoring of S. Pedro da Cova waste pile: Combustion temperature. *Comunicações Geológicas*, 101, 1063-1065.

Ribeiro, J., Silva, H., Gomes, C., Ward, C., & Flores, D. (2015). Mineralogy and Magnetic Parameters of Materials Resulting from the Mining and Consumption of Coal from the Douro Coalfield, Northwest Portugal. In Glenn B. Stracher, Anupma Prakash, & E. V. Sokol (Eds.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective* (pp. 493-508). Elsevier.

Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., & Flores, D. (2016). Rare earth elements and yttrium in coal, coal waste material and fly ash from Douro Carboniferous Basin, Portugal.

Ribeiro, J., & Flores, D. (2019). Mobilidade de elementos maiores e traço em resíduos de exploração mineira de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (Portugal) XII Congresso Ibérico de Geoquímica.

Ribeiro, J., Rocha, J., Santos, P., Marques, J., Mansilha, C., & Flores, D. (2019). Coal mine drainage in an abandoned coal mine in Douro Coalfield 71st Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, The Hague, Netherlands.

Rocha, I. V. D. (1997). *O carvão numa economia nacional*.

Rocha, C. A. N. (2016). *A Companhia das Minas de Carvão de São Pedro da Cova Estudo Orgânico-funcional e descrição arquivística*. Universidade do Porto (Tese de Mestrado).

Rocha, J., Santos, P., Ribeiro, J., Marques, J., Mansilha, C., & Flores, D. (2019). Caracterização hidrogeoquímica de efluentes da mina de carvão de São Pedro da Cova (Gondomar).

Rudnick, R. L., Gao, S., Holland, H. D., & Turekian, K. K. (2003). Composition of the continental crust. *The crust*, Vol 3, 1-64.

S

Sant'Ovaia, H., Ribeiro, J., Corrêa-Ribeiro, H., Gomes, C., Li, Z., Ward, C., & Flores, D. (2010). An integrated study of mineralogy and magnetic parameters of coal waste pile materials in combustion from Douro Coalfield (Portugal): first results of a case study. *Proceedings of the Second International Conference on Coal Fire Research (ICCFR 2)*, Berlin, Germany.

Santos, R. (2008). Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica da Área Mineira de Germunde, Pejão. Instituto Superior Técnico (Tese de Doutoramento).

Santos, P., Marques, J., Ribeiro, J., Rocha, J., & Flores, D. (2019). Caracterização da Contaminação dos Solos da Envolvente da Escombreira da Antiga Mina de Carvão de São Pedro da Cova. *Extended Abstracts do Congresso Ibérico de Geoquímica*,

Sharpe, D. (1834). On the strata in the immediate neighbourhood of Lisbon and Oporto. In *Proceedings of the Geological Society* (pp. 1826-1833).

Sharpe, D. (1849). On the Geology of the neighborhood of Oporto, including the Silurian Coal and Slates of Vallongo. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 5(1-2), 142-153.

Silva, A. (2016). Enquadramento Geotectónico e a Relação Entre a Tectónica e os Traçados Fluviais da Região Centro-Nordeste de Portugal. *Boletim de Minas*, 51, 2.

T

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. United States.

Taylor, G.H., Teichmuller, M., Davis, D., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. (1998). *Organic Petrology*. Gebruder Borntraeger, Berlin, Stuttgart. 704 pp.

Teixeira, C. (1944). *O Antracólítico continental português (Estratigrafia e Tectónica)*. (Tese de Doutoramento).

Teixeira, C. (1945). O Antracólítico continental português. (Estratigrafia e Tectónica). Boletim da Sociedade Geológica de Portugal, 5, 139.

Teixeira, C. & Fonseca, N. (1945) Formações eruptivas relacionadas com o Estefaniano de São Pedro da Cova. Anais da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. tomo XXX, 100 - 109

Teixeira, S., Vieira, M., Marques, J., & Pereira, R. (2014). Bioremediation of an iron-rich mine effluent by *Lemna minor*. International journal of phytoremediation, 16(12), 1228-1240.

V

Vieira, A. (2007). Minas de carvão de S. Pedro da Cova (Gondomar, Porto): breves apontamentos. Al-Madan, 15, 143-148.

Vila, T., Ribeiro, J., Neto, C., Gonzalez, M., & Flores, D. (2010). Avaliação do potencial de contaminação por elementos tóxicos e compostos orgânicos na escombreira da Lomba (Bacia Carbonífera do Douro). X Congresso Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa / XVI Semana Geoquímica.

Z

Zhao, L., Dai, S., Nechaev, V.P., Nechaeva, E.V., Graham, I.T. French, D., Sun, J., 2019. Enrichment of critical elements (Nb-Ta-Zr-Hf-REE) within coal and host rocks from the Datanhao mine, Daqingshan Coalfield, northern China. Ore Geology Reviews 111, 102951.

Anexos

Anexo A

Tabela 15 - Composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas. A negrito encontram-se os valores superiores aos números de Clarke estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009) para carvões de grau médio e superior.

Camada		UTS B1				UTS D1					UTS B2					UTS D2					Bacia Oriental					№	
Amostras		15	17	97/99	204/211	50	83/84	51	123	75/76	19	21/23	52	74	42/48	108/116	59/63	54/58	215/218	93/94	77	95	78/79	80	36/39	Clarke	
Elementos	%	Cinzas	17,580	16,960	36,730	39,720	18,740	34,110	16,960	14,290	33,990	11,540	14,140	18,160	14,970	18,040	3,900	36,190	32,390	33,160	17,060	9,880	4,960	6,570	6,210	13,760	
		Al	2,218	2,567	5,769	6,092	1,598	5,388	1,212	1,731	4,626	1,223	1,826	2,514	1,080	1,789	0,778	5,017	3,398	4,292	1,482	0,688	0,143	0,873	0,593	1,582	
		Si	0,051	0,075	0,215	0,164	0,042	0,112	0,023	0,056	0,117	0,037	0,037	0,042	0,023	0,051	0,019	0,159	0,084	0,145	0,028	0,028	0,000	0,009	0,009	0,028	
		Ca	0,014	0,014	0,021	0,043	0,014	0,029	0,014	0,014	0,050	0,029	0,071	0,086	0,064	0,057	0,029	0,472	0,329	0,214	0,200	0,036	0,057	0,050	0,100	0,093	
		Mg	0,066	0,066	0,145	0,410	0,060	0,103	0,054	0,042	0,121	0,036	0,103	0,090	0,060	0,066	0,024	0,169	0,127	0,259	0,048	0,139	0,066	0,211	0,133	0,223	
		Fe	2,350	0,678	1,210	2,147	0,588	0,322	0,902	0,280	1,259	0,602	1,672	0,937	0,741	0,399	0,511	1,364	1,413	2,238	2,035	0,993	1,574	0,972	1,476	1,217	
		K	0,307	0,432	1,079	0,905	0,158	0,847	0,100	0,648	0,515	0,266	0,315	0,349	0,183	0,523	0,141	1,237	0,631	0,847	0,158	0,050	0,008	0,033	0,033	0,149	
		Mn	0,004	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,008	0,008	0,000	0,004	0,000	0,015	0,008	0,008	0,004	0,008	0,000	0,015	0,000	
		Na	0,141	0,141	0,230	0,171	0,045	0,267	0,045	0,037	0,178	0,037	0,074	0,067	0,074	0,082	0,096	0,156	0,119	0,134	0,022	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	
		P	0,004	0,000	0,013	0,013	0,000	0,022	0,000	0,000	0,004	0,009	0,009	0,017	0,013	0,013	0,009	0,183	0,127	0,070	0,079	0,004	0,017	0,017	0,009	0,035	0,3
		S tot	3,360	1,220	1,350	0,440	1,090	0,490	1,380	0,560	1,040	1,120	0,580	0,580	0,620	0,670	*	1,090	0,860	1,150	1,830	0,760	1,740	0,770	0,730	0,610	
		Ti	0,066	0,096	0,276	0,210	0,054	0,144	0,030	0,072	0,150	0,048	0,048	0,054	0,030	0,066	0,024	0,204	0,108	0,186	0,036	0,036	0,000	0,012	0,012	0,036	0,9
		Cr	41,052	20,526	61,579	54,737	20,526	41,052	6,842	20,526	41,052	6,842	13,684	27,368	13,684	27,368	6,842	47,895	27,368	41,052	6,842	27,368	6,842	6,842	6,842	20,526	17
		Au	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,600	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	1,800	0,250	0,600	0,250	0,250	0,250	0,250		
		Ag	0,400	0,050	0,200	0,100	0,050	0,050	0,050	0,200	0,200	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,1
		As	71,600	65,400	28,400	38,400	47,700	18,600	191,800	11,900	14,000	4,000	16,100	7,900	15,400	8,100	34,600	33,400	52,500	37,200	12,600	78,900	14,300	9,200	4,300	9	
		Ba	94,000	120,000	280,000	226,000	48,000	232,000	31,000	199,000	143,000	111,000	85,000	79,000	52,000	158,000	83,000	328,000	166,000	503,000	64,000	18,000	43,000	17,000	14,000	45,000	150
		Be	0,050	3,000	0,500	0,500	7,000	3,000	3,000	0,500	0,500	7,000	0,500	0,500	6,000	0,050	3,000	10,000	8,000	0,500	0,050	0,500	0,500	4,000	6,000	2	
		Bi	0,400	0,200	0,600	0,400	0,050	0,050	0,050	0,300	0,050	0,100	0,050	0,050	0,050	0,500	1,000	0,400	0,300	0,200	0,500	0,050	0,050	0,050	0,050	1,1	
		Cd	0,500	0,200	0,600	0,400	0,050	0,050	0,050	0,300	0,050	0,100	0,050	0,050	0,050	0,050	1,000	0,400	0,300	0,200	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,2	
		Co	26,000	6,500	17,000	17,100	4,100	8,600	4,900	6,700	11,300	1,500	4,900	12,500	6,300	5,300	7,800	17,100	14,600	18,200	30,200	6,100	2,400	5,700	3,800	3,600	6
		Cs	14,100	17,300	33,400	33,500	6,400	58,200	3,700	16,600	12,100	14,000	21,400	8,900	13,700	27,800	8,500	73,800	31,400	48,900	12,200	0,800	0,600	0,400	0,500	2,000	1,1
		Cu	42,900	27,800	39,200	41,600	22,600	24,800	16,500	15,900	28,500	3,600	14,100	11,600	17,100	13,200	9,800	36,500	24,500	26,500	42,800	8,600	11,200	15,300	6,300	13,000	16
		Ga	5,700	3,900	10,300	12,300	1,900	10,400	1,500	3,600	9,300	1,700	1,900	3,700	0,900	2,900	2,000	10,300	5,900	9,500	1,500	2,100	0,250	0,250	0,250	3,300	6
		Hf	0,700	0,800	2,400	2,000	0,600	1,300	0,400	0,900	1,600	0,500	0,700	0,900	0,300	1,000	0,300	2,000	1,200	1,500	0,300	0,500	0,200	0,200	0,100	0,600	1,2
		Hg	44,020	32,120	0,940	12,610	0,210	0,470	0,340	0,170	1,030	3,850	0,380	0,370	0,080	8,480	0,730	0,530	1,150	2,080	1,450	0,100	0,780	0,080	0,070	0,220	0,1
		Mo	4,100	2,500	2,500	3,500	3,100	0,500	2,900	8,400	3,700	3,000	1,300	1,300	0,400	1,900	2,200	1,200	1,200	1,500	2,800	0,500	0,100	0,400	0,300	0,300	2,1
		Nb	2,300	3,900	7,800	4,900	1,100	6,700	2,400	0,700	8,900	1,200	1,400	2,400	1,000	1,700	0,900	6,200	5,400	4,700	2,300	1,100	0,300	0,050	21,700	22,600	4
		Ni	61,800	36,400	26,300	28,000	12,600	13,100	14,300	7,000	16,700	4,100	8,900	11,300	5,200	9,700	4,900	26,100	32,200	43,600	38,900	6,200	1,900	10,400	3,800	10,100	17
		Pb	29,500	10,500	21,800	10,100	13,800	11,400	15,200	15,700	23,100	32,500	5,900	20,500	6,000	7,200	2,200	52,700	7,800	29,300	42,100	1,200	4,200	1,800	1,100	5,400	9
		Rb	29,200	43,400	94,200	74,000	14,600	81,500	8,100	51,500	47,800	28,000	27,300	29,300	15,100	45,000	13,700	106,800	55,600	75,800	13,700	3,300	1,400	3,100	1,700	10,700	18
		Sb	0,600	0,100	0,200	0,100	0,300	0,050	0,400	0,200	0,400	0,600	0,200	0,050	0,200	0,200	2,700	2,300	0,200	1,400	0,100	0,700	0,100	0,100	0,050	1	
		Sc	5,000	5,000	9,000	12,000	1,000	9,000	2,000	3,000	8,000	3,000	3,000	2,000	3,000	1,000	8,000	5,000	8,000	2,000	1,000	0,500	0,500	0,500	2,000	3,7	
		Se	1,400	0,900	0,600	0,250	0,250	0,250	0,900	0,250	1,000	0,600	0,250	0,800	0,250	0,250	0,250	0,250	0,800	1,100	0,250	1,900	0,250	0,250	0,250	1,6	
		Sn	1,000	0,500	5,000	0,500	0,500	0,500	0,500	1,000	0,500	0,500	3,000	0,500	0,500	0,500	0,500	9,000	0,500	1,000	0,500	1,000	0,500	0,500	3,000	1,4	
		Sr	47,000	41,800	56,500	64,400	12,600	64,600	9,000	22,000	59,300	25,500	33,900	32,900	20,100	34,900	24,800	114,600	70,800	70,700	40,900	13,900	4,700	12,100	6,200	14,400	100

	Ta	0,100	0,300	0,600	0,400	0,100	0,300	0,100	0,200	0,500	0,050	0,300	0,050	0,100	0,100	0,050	0,500	0,300	0,300	0,200	0,050	0,050	0,050	0,050	1,400	0,3
	Th	5,300	4,100	7,800	8,900	2,000	8,800	1,400	3,300	7,400	1,800	2,000	3,100	1,000	2,900	1,100	6,400	3,700	6,400	2,300	1,400	0,100	0,800	0,400	1,500	3,2
	Tl	0,050	0,050	0,100	0,050	0,050	0,050	0,100	0,050	0,050	0,200	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,200	0,6
	U	1,600	0,800	2,400	2,100	0,600	8,400	0,600	2,500	5,300	0,600	1,800	2,500	1,100	1,100	0,800	1,700	1,200	1,500	0,700	0,500	0,050	0,100	0,050	1,300	1,9
	V	49,000	47,000	88,000	92,000	40,000	100,000	27,000	112,000	77,000	26,000	33,000	53,000	21,000	30,000	20,000	61,000	48,000	58,000	26,000	16,000	4,000	82,000	9,000	21,000	28
	W	1,400	1,100	27,900	2,700	0,600	1,800	6,300	3,300	2,100	0,900	0,700	0,900	0,700	0,250	0,250	0,250	5,200	0,800	0,250	1,900	0,500	1,300	1,400	3,400	1
	Y	10,900	10,300	15,800	22,100	5,500	20,200	3,700	7,100	14,900	3,200	5,000	10,600	3,900	5,700	2,800	15,900	10,400	13,000	6,300	3,900	1,900	4,100	2,600	4,800	8,2
	Zn	35,000	27,000	94,000	108,000	6,000	18,000	5,000	36,000	18,000	4,000	32,000	25,000	13,000	12,000	14,000	234,000	96,000	97,000	41,000	7,000	2,000	12,000	6,000	17,000	28
	Zr	22,300	28,600	91,700	70,200	22,000	54,200	14,500	33,800	71,000	19,800	22,600	28,700	12,500	31,600	9,700	62,000	38,400	58,500	14,400	16,900	5,200	8,100	5,200	22,600	36
J	La	20,600	17,300	30,300	34,900	9,600	42,200	5,400	11,200	26,900	7,900	11,200	21,900	6,700	10,800	4,500	22,900	14,100	20,600	9,000	5,300	1,500	4,300	1,800	4,700	11
	Ce	44,000	37,500	60,000	73,700	19,500	89,400	11,000	24,600	54,400	15,300	25,300	45,700	15,700	22,300	10,500	44,100	28,800	39,500	18,400	12,500	2,500	10,100	4,700	10,700	23
	Pr	5,270	4,000	6,210	7,940	1,940	9,940	1,090	3,020	5,870	1,670	2,710	4,970	1,670	2,500	1,310	4,860	3,000	4,580	1,890	1,430	0,190	1,070	0,430	1,060	3,4
	Nd	20,700	17,500	24,700	30,700	7,500	41,400	4,500	12,600	24,000	6,800	11,500	21,200	7,700	10,000	5,300	19,400	13,000	16,300	8,800	5,900	1,700	4,900	2,300	4,400	12
	Sm	4,420	3,640	4,970	6,470	1,420	7,700	0,820	1,970	4,750	1,570	2,110	3,540	1,360	1,780	0,970	4,010	2,590	3,120	2,050	1,010	0,180	0,850	0,720	1,180	2,2
A	Eu	0,780	0,790	1,000	1,490	0,240	2,020	0,140	0,430	0,970	0,290	0,520	0,870	0,420	0,420	0,210	0,820	0,670	0,690	0,550	0,200	0,080	0,200	0,100	0,280	0,4
	Gd	3,650	2,700	3,720	5,910	1,340	6,750	0,720	1,640	4,000	1,070	1,810	2,830	1,440	1,530	0,830	3,740	3,380	3,120	2,490	0,910	0,210	1,260	0,770	0,990	2,7
	Tb	0,480	0,380	0,510	0,870	0,160	0,810	0,100	0,210	0,580	0,120	0,180	0,430	0,120	0,190	0,110	0,560	0,410	0,450	0,350	0,130	0,040	0,130	0,080	0,160	0,3
	Dy	2,370	1,790	3,010	4,970	0,930	3,720	0,640	1,240	3,010	0,690	0,840	2,010	0,710	1,060	0,570	2,910	2,010	2,570	1,470	0,660	0,180	0,720	0,370	0,990	2,1
	Ho	0,440	0,410	0,570	0,850	0,180	0,720	0,110	0,270	0,540	0,120	0,140	0,380	0,150	0,200	0,110	0,550	0,320	0,450	0,260	0,140	0,050	0,140	0,100	0,150	0,6
	Er	1,080	1,090	1,820	2,450	0,520	2,060	0,350	0,790	1,710	0,470	0,450	1,100	0,350	0,570	0,320	1,530	1,020	1,440	0,610	0,410	0,180	0,470	0,390	0,430	1
	Tm	0,170	0,140	0,230	0,300	0,060	0,270	0,030	0,100	0,220	0,070	0,050	0,130	0,050	0,080	0,040	0,180	0,130	0,190	0,080	0,060	0,020	0,030	0,030	0,060	0,3
	Yb	1,080	1,020	1,660	2,270	0,480	1,860	0,290	0,740	1,420	0,270	0,380	0,750	0,260	0,460	0,260	1,560	0,990	1,320	0,460	0,350	0,100	0,240	0,270	0,430	1
Lu	0,160	0,150	0,260	0,290	0,050	0,260	0,050	0,100	0,190	0,040	0,050	0,130	0,030	0,070	0,040	0,230	0,130	0,180	0,050	0,050	0,005	0,020	0,020	0,070	0,2	

Anexo B

Tabela 16 - Composição em elementos maiores e menores das amostras estudadas. A negrito encontram-se os valores superiores aos números de Clarke estabelecidos por Ketris & Yudovich (2009) para carvões de grau médio e superior.

Camada		UTS B1												UTS D1				UTS D2	Nº		
Amostra		F86-1A	FC15-1A	FC15-1B	FC6-1A	FC6-1B	FF11-1A	F88-1A	F88-1B	F57-D2-1A	FP5D1-1A	FJ6-1A	719	721	Sup D1 Ger	FC15-2A	FP5-D1-2A	FJ1-2A	819	Clarke	
Elementos	%	Cinza	52,870	57,950	62,780	39,780	38,390	30,950	34,490	55,400	56,900	65,550	26,230	38,780	21,840	31,840	80,170	54,270	27,650	26,840	
		Al	3,691	5,079	5,117	2,476	1,274	1,173	1,152	2,137	3,165	7,070	0,557	1,853	0,614	1,581	9,097	5,176	0,594	0,862	
		Si	7,659	8,354	10,746	3,715	3,528	2,202	3,415	5,674	8,163	10,277	2,647	4,191	1,319	2,523	17,729	6,446	7,114	1,907	
		Ca	0,435	0,244	0,256	0,094	0,049	0,075	0,116	0,471	0,236	0,492	0,017	0,147	0,045	0,041	0,229	0,233	0,018	0,090	
		Mg	0,016	0,042	0,061	0,005	0,005	0,058	0,010	0,050	0,031	0,067	0,006	0,056	0,013	0,004	0,145	0,039	0,268	0,016	
		Fe	1,498	1,402	1,853	0,760	2,352	0,959	0,922	8,040	3,299	1,806	0,064	0,610	0,212	0,350	1,290	1,385	0,520	0,466	
		K	0,812	1,592	1,371	0,789	0,440	0,326	0,218	0,189	0,562	1,567	0,091	0,354	0,125	0,370	2,269	1,361	0,053	0,158	
		Mn	0,008	0,009	0,015	0,002	0,001	0,005	0,005	0,017	0,013	0,015	0,001	0,006	0,006	0,001	0,012	0,013	0,004	0,004	
		Na	0,075	0,099	0,172	0,032	0,006	0,005	0,018	0,045	0,084	0,214	0,004	0,035	0,015	0,080	0,303	0,101	0,004	0,008	
		P	0,009	0,033	0,044	0,016	0,070	0,036	0,006	0,024	0,012	0,023	0,003	0,014	0,007	0,003	0,091	0,017	0,150	0,006	0,3
		S tot	0,540	0,810	0,850	1,440	0,490	1,980	1,400	12,220	4,200	0,350	0,280	0,790	0,520	0,880	0,440	0,560	0,310	0,840	
	Ti	0,105	0,212	0,214	0,122	0,041	0,050	0,052	0,066	0,136	0,283	0,017	0,077	0,025	0,067	0,461	0,221	0,033	0,034	0,9	
	Cr	0,005	0,004	0,007	0,003	0,001	0,001	0,001	0,007	0,006	0,007	0,001	0,002	0,001	0,002	0,009	0,005	0,007	0,001	17	
	ppb	Au	0,800	0,050	0,050	0,500	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,700	0,050	0,050	0,050	
		Ag	0,100	0,400	0,600	0,200	0,010	0,300	0,100	2,900	0,200	0,010	0,010	0,010	0,010	0,300	0,300	0,200	0,010	0,010	0,1
		As	12,600	15,700	53,600	28,400	16,700	26,300	22,200	124,000	61,400	80,800	7,600	14,100	9,000	23,500	14,300	82,700	78,300	29,700	9
		Ba	359,000	403,000	453,000	270,000	121,000	190,000	117,000	74,000	186,000	458,000	151,000	290,000	171,000	374,000	514,000	453,000	86,000	177,000	150
		Be	3,000	6,000	7,000	2,000	3,000	2,000	2,000	5,000	5,000	3,000	0,100	1,000	0,100	2,000	8,000	4,000	0,100	2,000	2
		Bi	0,200	0,600	0,600	0,300	0,010	0,300	0,300	0,300	0,300	0,400	0,300	0,200	0,010	0,700	0,500	0,900	0,300	0,300	1,1
		Cd	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,900	0,100	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,2
		Co	15,800	8,700	13,100	7,600	3,000	11,500	7,300	25,100	21,300	25,700	2,500	8,400	6,200	1,600	14,800	26,500	7,800	8,800	6
Cs		6,800	12,300	17,900	12,300	6,400	17,400	3,800	3,500	9,500	20,900	6,600	15,600	7,200	16,900	13,000	15,800	2,000	8,000	1,1	
Cu		13,900	22,300	46,300	18,600	11,700	16,800	11,400	369,300	29,100	5,100	2,700	14,700	8,800	16,300	64,000	2,500	23,600	14,600	16	
Ga	16,300	21,000	21,100	16,900	7,100	8,400	7,400	9,500	12,300	26,100	3,800	9,900	5,200	10,500	29,100	23,100	3,200	7,000	6		
Hf	2,700	3,800	3,400	2,900	1,000	1,600	1,200	2,000	2,300	3,000	0,700	1,800	1,100	1,500	7,600	3,200	2,200	1,100	1,2		
Hg	0,020	0,050	0,060	0,050	0,010	0,200	0,020	0,130	0,100	0,030	0,130	1,210	1,380	0,640	0,050	0,030	0,060	0,840	0,1		
Mo	1,500	3,500	4,000	4,200	1,900	2,500	2,900	7,100	4,600	2,800	1,800	0,700	0,700	4,200	4,200	4,100	9,400	3,200	2,1		

Nb	6,100	11,000	11,200	10,400	3,300	4,800	4,400	7,400	7,000	15,800	2,400	5,400	3,200	5,700	17,500	12,800	3,200	4,000	4
Ni	52,300	28,200	34,900	17,000	14,400	23,100	53,300	108,600	69,000	67,900	5,700	25,000	11,600	4,600	27,600	52,200	62,000	29,400	17
Pb	3,700	9,900	13,900	8,000	8,100	13,400	5,000	47,100	33,300	6,700	8,200	13,700	4,500	44,000	11,000	7,900	13,900	15,500	9
Rb	76,500	176,900	138,700	149,000	71,200	68,700	42,400	24,600	69,200	161,100	24,000	64,200	43,100	96,700	182,100	150,100	13,100	50,800	18
Sb	4,600	5,800	5,800	3,900	15,300	7,000	37,800	127,200	24,300	15,900	0,800	2,100	1,000	2,000	4,300	8,700	8,000	1,000	1
Sc	13,000	12,000	13,000	12,000	7,000	7,000	6,000	11,000	11,000	17,000	3,000	8,000	5,000	8,000	16,000	18,000	5,000	7,000	3,7
Se	0,050	0,050	0,700	0,900	0,050	0,050	0,050	17,400	1,800	0,050	0,050	0,050	0,050	3,000	0,050	0,050	0,050	0,050	1,6
Sn	2,000	4,000	4,000	2,000	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	4,000	1,000	2,000	0,100	2,000	7,000	5,000	17,000	1,000	1,4
Sr	39,100	94,000	98,000	52,600	40,700	106,000	12,300	19,600	29,800	104,500	12,700	58,200	74,400	85,300	88,200	78,800	305,000	15,900	100
Ta	0,400	0,800	0,900	0,700	0,200	0,400	0,200	0,400	0,500	1,000	0,200	0,500	0,200	0,500	1,500	0,900	0,300	0,300	0,3
Th	7,000	14,600	13,700	10,400	4,300	6,600	5,300	6,000	8,200	14,800	2,300	6,100	3,800	7,000	19,600	15,700	3,600	4,200	3,2
Tl	0,010	0,100	0,200	0,010	0,010	0,200	0,010	0,100	0,010	0,010	0,100	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,6
U	2,400	5,500	4,400	3,700	2,400	2,100	2,500	2,300	2,800	6,100	1,100	1,700	1,200	2,800	6,200	6,900	1,900	2,000	1,9
V	97,000	118,000	109,000	107,000	53,000	54,000	53,000	80,000	88,000	210,000	24,000	61,000	34,000	78,000	143,000	173,000	33,000	53,000	28
W	1,900	3,600	6,700	3,100	2,900	2,300	2,600	4,400	3,600	2,800	1,500	0,700	0,050	1,400	3,500	4,500	7,300	0,700	1
Y	23,200	22,300	27,400	19,700	10,300	12,700	12,600	23,300	21,500	23,700	6,300	14,000	11,000	13,500	38,200	29,600	19,100	7,600	8,2
Zn	48,000	29,000	30,000	10,000	40,000	19,000	35,000	166,000	39,000	28,000	15,000	24,000	16,000	9,000	17,000	12,000	107,000	22,000	28
Zr	102,200	127,000	123,300	101,900	42,500	54,100	43,800	67,300	86,500	109,900	22,700	70,000	40,800	52,400	291,100	122,600	85,600	40,700	36
La	23,200	40,600	42,200	31,800	12,000	24,800	17,500	22,400	25,400	46,000	11,900	22,800	14,800	23,600	57,200	54,600	13,300	10,600	11
Ce	49,300	80,800	82,800	59,500	24,800	47,400	36,000	43,400	54,100	92,900	23,000	45,900	31,300	47,300	114,900	109,400	27,800	21,300	23
Pr	5,760	9,540	9,740	6,610	2,870	5,350	4,300	5,520	6,150	10,770	2,620	5,310	3,750	5,550	13,620	13,250	3,630	2,500	3,4
Nd	22,800	36,600	37,300	23,700	11,400	19,700	16,500	21,900	24,000	39,600	10,000	20,100	14,200	21,900	51,700	51,900	15,300	9,700	12
Sm	4,510	7,130	7,050	4,170	2,910	3,340	3,300	4,730	5,060	7,780	1,680	3,810	2,830	4,180	10,000	10,250	4,010	1,810	2,2
Eu	0,860	1,330	1,470	0,790	0,740	0,730	0,670	1,110	1,010	1,490	0,340	0,790	0,600	0,760	1,880	1,820	1,350	0,390	0,4
Gd	4,470	5,570	6,280	3,630	3,040	2,620	2,910	4,750	4,550	6,130	1,420	3,400	2,450	3,260	8,580	7,970	4,790	1,650	2,7
Tb	0,680	0,790	0,910	0,590	0,410	0,390	0,400	0,680	0,670	0,820	0,190	0,470	0,340	0,440	1,260	1,070	0,710	0,230	0,3
Dy	4,120	4,320	5,170	3,460	2,200	2,310	2,310	4,000	3,850	4,280	1,190	2,570	2,060	2,460	6,850	5,940	3,780	1,360	2,1
Ho	0,810	0,780	1,010	0,690	0,370	0,460	0,410	0,780	0,740	0,880	0,220	0,520	0,390	0,490	1,350	1,050	0,710	0,240	0,6
Er	2,360	2,190	2,790	2,080	1,070	1,350	1,250	2,260	2,100	2,470	0,650	1,350	1,000	1,400	3,740	3,020	1,820	0,710	1
Tm	0,330	0,310	0,390	0,280	0,140	0,190	0,180	0,300	0,290	0,340	0,090	0,210	0,140	0,180	0,530	0,420	0,230	0,110	0,3
Yb	2,100	2,060	2,440	1,840	0,920	1,230	1,040	1,920	1,870	2,300	0,590	1,390	0,890	1,200	3,370	2,720	1,480	0,720	1
Lu	0,320	0,310	0,360	0,270	0,140	0,180	0,150	0,290	0,270	0,360	0,090	0,200	0,140	0,170	0,510	0,410	0,190	0,110	0,2



Assinatura geoquímica de fluídos ígneos nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: sector de São Pedro da Cova

Mariana Costa^{1*}, Helena Moura¹, Ary Pinto de Jesus¹, Deolinda Flores¹

¹ Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Instituto de Ciências da Terra - Polo Porto, Rua do Campo Alegre, Porto

*up201201358@fc.up.pt

Resumo

O registo sedimentar da Bacia Carbonífera do Douro (BCD) encontra-se controlada por variações na atividade tectónica, resultando assim numa sedimentação predominantemente sintectónica incluindo associações de litofácies agrupadas em quatro unidades tectonossedimentares (UTS A, B, C e D) e que se encontram duplicadas (UTS A1, B1, C1 e D1; UTS A2, B2, C2 e D2). As UTS B1 e D1 apresentam camadas de carvão sendo as UTS B2 e D2 a duplicação das primeiras (Pinto de Jesus, 2003). Estas quatro UTS correspondem às chamadas, em contexto mineiro, como 1a, 2a, 3a e 4a camadas, respetivamente. A chamada “bacia oriental” neste sector é uma escama tectónica cuja relação com as UTS definidas, ainda não se encontra estabelecida. Os carvões desta bacia são classificados como carvões de grau superior A (antracite A) de acordo com a norma ISO 11760 (2005).

Em 1945 foi publicado por Pereira (1945) e Teixeira & Fonseca (1945) a ocorrência de uma rocha ígnea, no sector de São Pedro da Cova, entre a 1a e a 2a camadas observável na mina. A descrição feita, indica a ocorrência de um “filão eruptivo, interestratificado, com cerca de 35m” (Teixeira & Fonseca, 1945). Por sua vez, Pereira (1945) considerou a presença de duas formações – um pórfiro granodiorítico esverdeado e um pórfiro granodiorítico escuro, sendo este posterior ao primeiro.

Neste trabalho apresentam-se os dados geoquímicos de vinte e quatro amostras de carvão com o objetivo de identificar a influência dos fluídos ígneos nos carvões deste sector da BCD. Para tal foi usada a concentração dos elementos de terras raras (ETR) normalizadas à crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1985) a fim de avaliar o seu padrão de distribuição e os efeitos dos processos deposicionais e/ou epigenéticos na assinatura geoquímica dos carvões deste sector da BCD.

Os coeficientes de correlação de Pearson indicaram que os ETR apresentam afinidade inorgânica ($r_{\text{Cinzas}} = 0,79$ e $0,91$) assim como com os aluminossilicatos ($r_{\text{Al-Si}} > 0,70$). Os padrões de distribuição dos ETR das UTS B1, D1, B2, D2 e da bacia oriental evidenciam padrões de distribuição diferentes. Assim, verifica-se que algumas amostras se encontram mais enriquecidas em ETR, particularmente em ETR leves. É evidente que quatro amostras das UTS B1 e UTS D1 (1a e 2a camadas) exibem um enriquecimento em ETR e uma anomalia positiva, por vezes bem evidente, do Eu. Por sua vez, as amostras da bacia oriental não apresentam enriquecimento em ETR e o seu padrão de distribuição mostra uma tendência subparalela. Assim, considera-se que o registo observado na bacia oriental estará relacionado com a contribuição sedimentar, sendo os padrões mais heterogéneos das UTS B1 e UTS D1 associados à contribuição de fluídos magmáticos. Nota-se, ainda, que estas amostras se situam geograficamente próximas evidenciando a influência local dos pórfiros granodioríticos identificados e descritos neste sector da BCD.



Palavras chave: Bacia Carbonífera do Douro, carvões, terras raras, pórfiro.

Agradecimentos: Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito do projeto Ref. UIDB/04683/2020. A autora H. Moura beneficiou de uma bolsa de doutoramento financiada pela FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Ref: SFRH/BD/134109/2017).



ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS CARVÕES DE S. PEDRO DA COVA, BACIA CARBONÍFERA DO DOURO, PORTUGAL

Autores Mariana Costa ¹, Helena Moura ¹, Ary Pinto de Jesus ¹, Isabel Suárez-Ruiz ², Deolinda Flores ^{1,3}

Instituição ¹ DGAOT - Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (https://sigarra.up.pt/fcup/pt/web_page.inicial), ² INCAR-CSIS - Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (<https://www.incar.csic.es/>), ³ ICT - Instituto de Ciências da Terra (<https://www.icterra.pt/>)

Resumo

A Bacia Carbonífera do Douro (BCD) faz parte da Zona Centro Ibérica, sendo o afloramento do Carbonífero continental mais vasto de Portugal. Caracteriza-se por ser uma bacia intramontanhosa, datada do Gzeliano (Estefaniano C inferior), com variações na atividade tectónica resultando numa sedimentação predominantemente sintectónica. As associações de litofácies são agrupadas em quatro unidades tectonossedimentares (UTS) definidas como UTS A, B, C e D, que se encontram tectonicamente duplicadas por falha inversa (UTS A1, B1, C1 e D1; UTS A2, B2, C2 e D2). As UTS B e D (correspondendo a B1 e D1 duplicadas em B2 e D2) apresentam camadas de carvão. Estas quatro UTS são designadas, em contexto mineiro, por 1^a, 2^a, 3^a e 4^a camadas, respetivamente (Pinto de Jesus, 2003). Identificou-se, ainda, no sector de S. Pedro da Cova, uma escama tectónica, designada por “bacia oriental” e cuja relação com as UTS supracitadas ainda não se encontra estabelecida. É de referir também que, de acordo com a norma ISO 11760 (2005), estes carvões são classificados como sendo de grau superior A (antracite A).

Neste trabalho apresentam-se os dados geoquímicos, e respetivo estudo estatístico, obtidos em 24 amostras de carvão colhidas no Couto Mineiro de São Pedro da Cova, a fim de se identificar a influência de fluidos ígneos nestes carvões, uma vez que foi identificada e descrita a existência de uma rocha eruptiva entre a 1^a e a 2^o camada (Teixeira & Fonseca, 1945; Pereira, 1945) descrita como pórfiro granodiorítico. Para tal foi utilizada a concentração dos elementos de terras raras (ETR) normalizadas à crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1985) com o intuito de avaliar o seu padrão de distribuição e os efeitos dos processos deposicionais e/ou epigenéticos na assinatura geoquímica dos carvões deste setor da BCD.

Os coeficientes de correlação de Pearson indicam que os ETR apresentam afinidade inorgânica (r_{cinzas} entre 0,79 e 0,91) bem como com os aluminossilicatos ($r_{\text{Al-Si}} > 0,70$). Os padrões de distribuição dos ETR das UTS B1, D1, B2 e D2 são, de um modo geral, semelhantes, verificando-se um enriquecimento em ETR, particularmente em ETR leves. Apesar de estar presente em quase todas as amostras destas camadas, é na 1^o e na 2^a, bem evidente uma anomalia positiva do Eu. A observação em SEM-EDS, permitiu identificar em todas as amostras estudadas, fosfatos de ETR e ítrio, essencialmente xenótimo (fosfato de Y, por vezes em combinação com o Dy) e monazite (fosfato de Ce, La e Nd). Por sua vez, o padrão de distribuição correspondente à bacia oriental é em tudo diferente, com uma tendência subparalela e sem apresentar qualquer enriquecimento em ETR.

Assim, considera-se que o registo observado na bacia oriental estará relacionado com a contribuição sedimentar, enquanto os padrões heterogéneos das UTS B1, D1, B2 e D2 estarão associados à contribuição de fluidos magmáticos. Nota-se, ainda, que estas amostras se encontram geograficamente próximas evidenciando a influência local do pórfiro granodioríticos identificado e descrito neste setor da BCD.

Palavras-chaves: Bacia Carbonífera do Douro, Carvões, Terras Raras

Type of the Paper (Article, Review, Communication, etc.)

Effects of magmatic fluids in coals of São Pedro da Cova Coalfield, Douro Carboniferous Basin, Portugal: insights from inorganic geochemistry

Mariana Costa¹, Helena Moura^{2,†}, Ary Delmar Pinto de Jesus², Isabel, Suárez-Ruiz³ and Deolinda Flores^{2,*}

¹ Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto, Portugal

² Instituto Ciências da Terra - Polo da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto and Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal;

³ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain;

+26.05.1991 – 16.05.2019

* Correspondence: dflores@fc.up.pt (Deolinda Flores)

Abstract: The Douro Carboniferous Basin (DCB), aged from Gzhelian, is an important coal-bearing basin occurring in Northern Portugal. While the coals and the sedimentary sequence of the DCB were deeply studied, the inorganic geochemical data is scarce. This study intends to provide major and trace elements contents and discuss their mode of occurrence and origins using a set of twenty-four coal samples from the São Pedro da Cova Coalfield taken from different sectors/outcrops. Thus, an integrated approach using petrographic, geochemical, both organic and inorganic, and mineralogical data was used to achieve these purposes. The main results demonstrated that these coals are anthracite A and vitrinite is the main organic component. Most of the elements have inorganic affinity and are associated with the aluminosilicates, having the other elements affinities with the sulfides. Illite and muscovite are the main phyllosilicates occurring in these coals and pyrite the most common sulfide. However, cinnabar together with phosphates (fluorapatite, monazite, xenotime and gorceixite) were also identified. The enrichment in most elements as well as an heterogeneous rare earth elements (REE) distribution pattern in the tectono-sedimentary unit (TSU) samples is related with magmatic fluids. On the other hand, on the Eastern Outcrop, a tectonic slice, the subparallel trend of the REE distribution patterns and a depletion on all the elements are related to the sedimentary contribution. The occurrence of cinnabar and gorceixite epigenetic mineralizations is interpreted as the action of a porphyry intrusion identified in this area of the DCB, between the TSU B1 and TSU D1.

Keywords: São Pedro da Cova Coalfield, Organic petrology, Trace elements, Geochemical affinities, Cinnabar, Phosphates

Citation: Lastname, F.; Lastname, F.; Lastname, F. Title. *Minerals* **2021**, *11*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor: Firstname Lastname

Received: date

Accepted: date

Published: date

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The São Pedro da Cova Coalfield takes part of the Douro Carboniferous Basin (DCB), the most important coal-bearing basin in Portugal, and has been, since the early 1990s, the focus of several geological studies with emphasis on tectono-stratigraphic development [e.g., 1-5]; paleobotany [e.g., 6-12], paleozoology [e.g. 6, 7, 13-16], organic petrology and physical parameters of the coals [17-25], and coal exploration and its environmental impacts ([e.g., 26-36].

The coals of the DCB are anthracite A [22, 25] and the coalification processes have been interpreted as due to the geothermal gradient increase promoted by granitic

magmatism on the area as well as the regional geotectonic context [22, 3, 4]. The first geochemical data, including only the content of some minor elements, was published by Lemos de Sousa [24] but the mode of occurrence of these elements was not identified being interpreted as corresponding to the inorganics associated with the organic matter. Furthermore, the influence of magmatic fluids in these coals was firstly reported by Moura et al. [37] and then by Costa et al. [38] based on geochemical data.

The minerals, as well as the elements occurring in the coals, are derived from the paleoenvironmental context where the organic matter was accumulated and from the modifications associated to the increasing rank as well as epigenetic processes, providing information on the depositional conditions and their post-depositional record. The occurrence of igneous intrusions into coal-bearing sedimentary sequences is described in many basins of the world [e.g. 39-44] and is one of the events that can affect the properties of the organic and inorganic fractions of the coals. Thus, these magmatic events may be responsible for the coalification of coals, producing changes to its petrography, chemical composition, mineralogy and inorganic geochemical composition.

The enrichment of elements, namely Hg [39, 45-49] and REE, can also be due to the circulation of fluids of magmatic origin [50, 51] and therefore associated to epigenetic mineralization. Although, Hg occurs in coals in low abundance, it has been the focus of many studies due to its environmental concerns. According to Yudovich and Ketris [52] the Hg in coals is associated to clays, organic matter and sulfides. Normally, the pyrite is the main carrier of Hg [53], but in coals extremely enriched in this element a Hg-sulfide, cinnabar, can occur [52].

In coals the P is mainly associated to phosphorus minerals occurring mainly as (REE)-phosphates (monazite, xenotime and crandallite group) and/or apatite [53]. Apatite and fluorapatite are the most common phosphorus-bearing minerals identified in coals, however alumino-phosphates, namely minerals of the goyazite-gorceixite-crandallite-florencite group, can also be present [54-56 and references therein]. The source of P to promote the occurrence of these minerals can be the original peat biomass [54] but other origins can be pointed out as the occurrence of the goyazite-gorceixite minerals in coal seams can be an indicator of volcanic input [56 and references therein].

In this study a multi-element geochemical study of the coal-bearing units of the DCB in the São Pedro da Cova Coalfield is presented and multi-proxy approach was taken: (i) to assess the affinities and mode of occurrence of the trace elements and the geological factors that may have controlled their origin and enrichment/depletion; and (ii) to identify the influence of the magmatic fluids on the inorganic fractions of the coal-bearing strata.

2. Geological setting

In late to post-orogenic time of the Variscan Orogeny the structured shear bands acquired a more brittle deformation generating intermountain depressions which were filled by terrestrial sedimentation during the Pennsylvanian. One of those basins, was the Douro-Beira Carboniferous Trough (DBCT) where the DCB fills part of a pull-apart basin in the Central Iberian Zone (CIZ) of the Iberian Massif, that is aligned along a major brittle shear band, the Douro Beira Shear Zone (DBSZ). The São Pedro da Cova Coalfield is part of the DCB. The main geological context is depicted in Figure 1. The Douro Carboniferous Basin was dated from the Gzhelian [lower Stephanian C] based on its flora [herein 8, 9-12] and fauna [e.g., 6, 7, 13, 14].

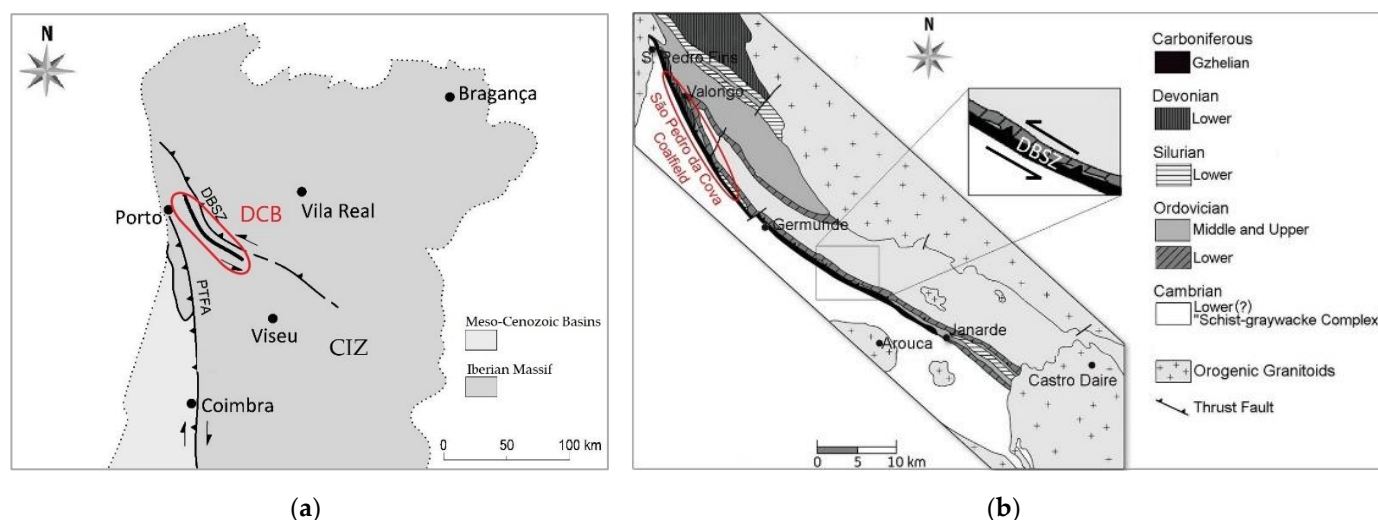


Figure 1. Simplified geological setting of DCB: (a) Location of DCB in the CIZ of the Iberian Massif; (b) Main geological setting of São Pedro da Cova Coalfield in the DCB and relation with DBSZ (modified from [5]).

The coal exploitation in the DCB is reported from the end of XVIII century, beginning at the São Pedro da Cova Coalfield. This exploitation was responsible by intense coal mining in several underground and open mines of two coalfields (São Pedro da Cova and Pejão Coalfields) especially during periods of world wars.

According to Pinto de Jesus [5], the DBCT was generated as a pull-apart basin related with left transtensional tectonics that occurred in two major and similar episodes at different times. The first one took place during the Moscovian [Westphalian] in relation with the 3rd phase (D3) of the Variscan Orogeny. The second, and stronger episode, occurred during the lower Gzhelian [lower Stephanian C] in relation to the late phases of the Variscan Orogeny. The tectonic reactivation of the sinistral transcurrent shear in the DBCT formed another pull-apart basin with a gradually migrating depocenter from NW to SE until the area south-eastwards of Germunde. In the São Pedro da Cova sector (NW part of the DCB), the opening by pull-apart promoted the crustal thinning which led to limited volcanism, as indicated by eruptive materials recognized underground interbedded with coal seams in the São Pedro da Cova Coalfield [57, 58].

The base of the DCB rests unconformably over the “Schist-graywacke Complex” (lower Cambrian?) along most of the basin except at Sete Casais outcrop (NW sector) where the basal contact is made by angular discordance over the terrestrial Moscovian from the Bougado-Ervedosa Basin [5, 59]. The strip is thrust by the reverse limb of the Valongo anticline. Despite the strong tectonic deformation, a lithological succession was erected together with the composing lithofacies, which constitute the Germunde Formation [5]. The Germunde Formation, after the sequence established by Pinto de Jesus [3, 4] (Fig. 2), is composed of four main tecto-sedimentary units (TSU, in sense of Megias [60]) with a total thickness of circa 350 m.

91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117

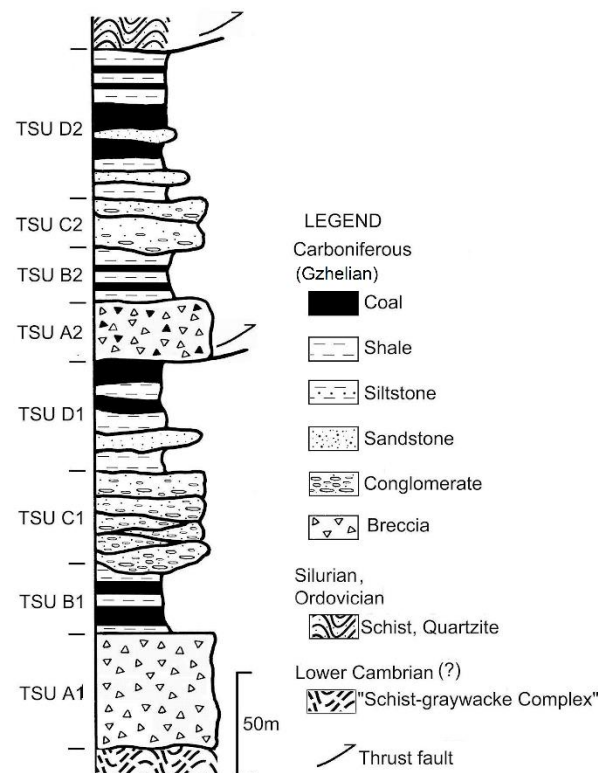


Figure 2. Synthetic lithological succession of the Germunde Formation of the DCB [5] TSU A - Debris-flow dominated alluvial fan characterized by matrix-supported breccia; TSU B - Lacustrine / palustrine system marked by fossiliferous shales and coal seams; TSU C - Braided fluvial complex developing multi-story/multichannel architecture with predominant SE to NW paleocurrent flow and minor lateral flows from tributaries; TSU D - Lacustrine or palustrine system formed by fossiliferous shale beds and coal seams with intercalations of sandy-conglomeratic beds of deltaic lobes whose main flows had its source in the NE margin, the rock clasts being mainly composed by quartzite, schist, and lydite (black chert) with provenance from Ordovician and Silurian terranes. The succession is repeated by a thrust fault, the reason by which the unit's symbols are marked by the numbers 1 and 2 [5].

The lithological succession is segmented in tectonic slices controlled by thrust faults which form a triplex in the São Pedro da Cova region (Fig. 3). The eastern tectonic slice of the Gzhelian of the DCB has come to be traditionally designated as the "eastern basin". As it is part of the DCB instead of being a different basin, this structure will now be designated as eastern outcrop (EO) and should also be designated as such in the future.

118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134

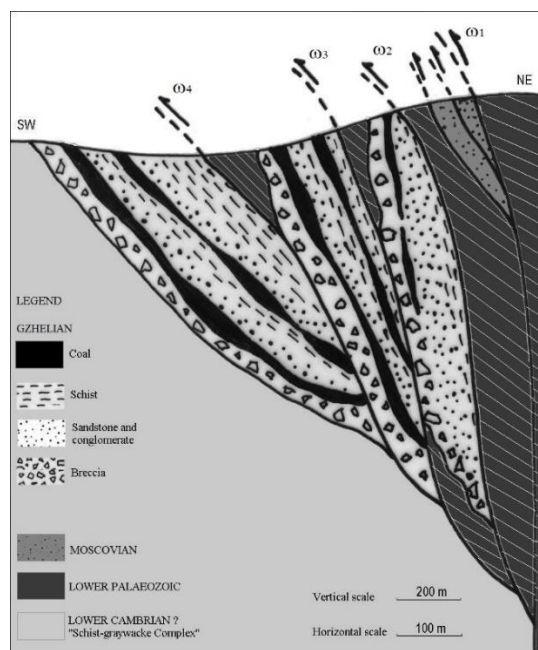


Figure 3. Synthetic tectonic structure of the DCB at São Pedro da Cova Coalfield [5].

Regarding the coalification of the coals of this coal-bearing sedimentary section, considering the sedimentological record, the structural deformation and evolution, and also the data obtained by Lemos de Sousa [22] and Pinto de Jesus [3, 4] two main episodes of coalification are suggested, both in good relationship with the later to post-orogenic granitic magmatism. The first episode was the strongest and occurred before the tilting and the tectonic slicing of the basin. The other one, weaker than the first, took place after the tilting of the basin, and was contemporaneous of the thrust faulting that sliced the DCB.

3. Sampling and analytical methodologies

For this study, twenty-four coal representative channel samples were selected, namely: four samples from TSU B1; and five samples from each of the TSU D1, TSU B2, TSU D2 and EO units for petrographic, geochemical, both organic and inorganic, and mineralogical studies. In the Appendix A it is included the identification of the samples and their localization (see also Fig. 4) and in the Appendix B the analytical data obtained in the studied samples is provided.

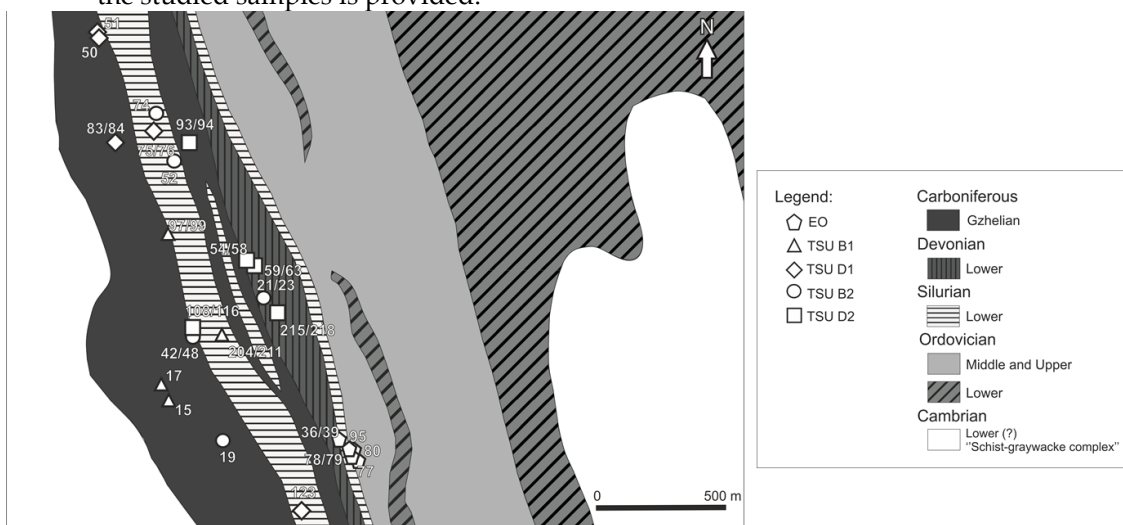


Figure 4. Location of the studied samples (see also Fig. 1 for more details in the geographical localization).

The petrographic analysis included maceral composition and vitrinite random reflectance, which were carried out following standard procedures [61, 62, respectively], using

135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150

151
152
153
154
155

polished blocks prepared according to ISO 7404-2 [63]. They were analyzed using a Leica DM4000 microscope fitted with "Discus-Fossil" software. The ICCP 1994 System nomenclature was used for the identification of organic particles [64, 65].

Proximate analysis was carried out under standardized conditions [66-68] and ultimate analysis was performed using a LECO CHN-2000 for C, H, N and a LECO S-144DR for total S (St). Results were obtained on a dry basis (% d) and then volatile matter (VM), C, H, and N were calculated on a dry and ash-free basis (% daf) in accordance with ISO 1170 [69].

Major and trace element composition of the studied samples (including Hg) was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) at the Acme Analytical Laboratories (Canada). The major elements, Ba and Sc concentrations were obtained using ICP-OES, with a Spectro Ciros/Arcos instrument, and following lithium metaborate/tetraborate fusion dissolved in nitric acid (ACS grade). The same fusion procedure is used for the following elements Be, V, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Hf, Ta, W, Th, U and REE, but their concentration was obtained using ICP-MS (ELAN 9000). The other elements (Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Au, Hg, Tl, Pb and Bi) were analysed, after an Aqua Regia digestion (1:1:1 HNO₃:HCl:H₂O), using ICP-OES/MS. Internal standard, SO-19, was used for quality check of lithium fusion procedure analysis, and Certified Reference Materials (DS11 and OREAS262) for Aqua Regia digestion analyses. Analysis of blanks and duplicates with analytical error <1% were used to calibrate the analytical results.

Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) analyses were performed using a high resolution (Schottky) environmental scanning electron microscope (ESEM) fitted with an X-Ray microanalysis and electron backscattered diffraction analysis device Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Genesis X4M. The analyses were carried out on polished blocks of selected samples coated with a thin film of C, by vapour deposition, using JEOL JEE – 4X Vacuum Evaporator equipment at the Materials Center of the University of Porto (CEMUP).

3. Results and discussion

3.1. Organic petrography and ultimate and proximate analyses

The results of the petrographic analysis are reported in the Appendix B. In these samples it can be observed that the vitrinite reflectance varies between 4.51% and 5.76% classifying these coals, according to ISO 11760 [70], as anthracite A. These results agree with previously published data [22, 25]. Figures 5 and 6 show some relevant petrographic aspects of these coals. The maceral composition, which is reported in percentage by volume and minerals-free-basis, shows that vitrinite is the predominant maceral group corresponding to more than 90% of the samples. The subgroup with the highest expression is that of telovitrinite (38 vol.% to 95 vol.%, Figs 5A to D, 6B to D), followed by detrovitrinite (2 vol.% to 51 vol.%, Figs 5B, 6A). The gelovitrinite subgroup is scarce (<1 vol.%). The inertinite group ranges between 1 vol.% and 11 vol.% being semifusinite (1 vol.% to 10 vol.%, Fig. 5B) the most abundant maceral, followed by fusinite (<1 vol.% to 2 vol.%, Fig. 5C), and inertodetrinite (1 vol.%) and macrinite (<1 vol.%) were sporadically observed.

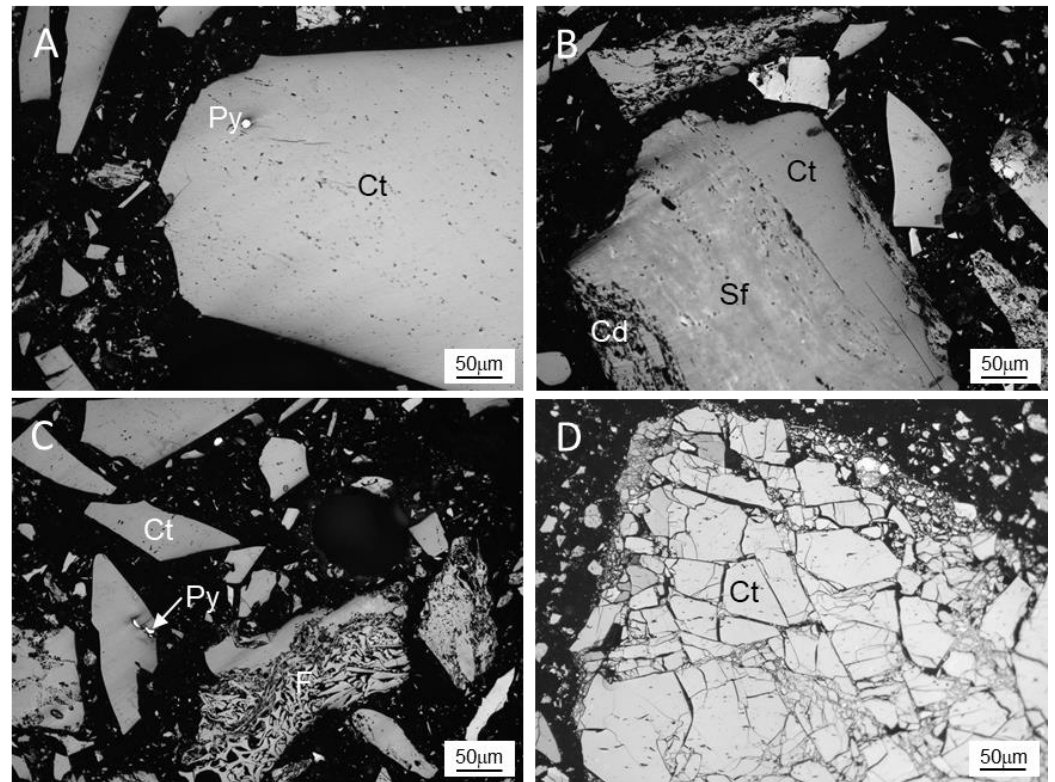


Figure 5. Photomicrographs of the studied coals. A) Collotelinites (Ct) and framboidal pyrite (Py); B) Collotelinites (Ct), collodetrinite (Cd) and semifusinite (Sf); C) Collotelinites (Ct), fusinite (F) and epigenetic pyrite filling a fracture in the collotelinites; D) Collotelinites (Ct) mylonitized. Photomicrographs taken under reflected white light.

198
199
200
201
202
203

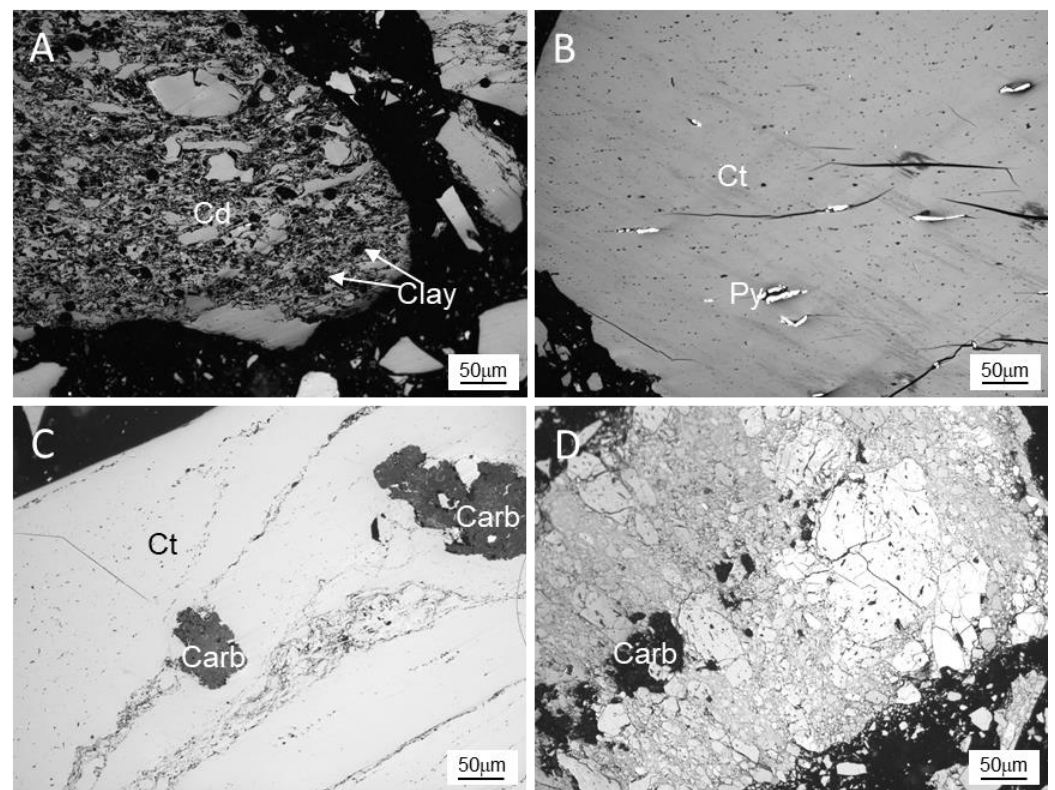


Figure 6. Photomicrographs of the studied coals. A) Collodetrinite (Cd) and clay minerals (Clay); B) Epigenetic pyrite (Py) filling a fracture in the collotelinites (Ct); C) Carbonates in the collotelinites (Ct); D) Carbonates in the collotelinites (Ct) mylonitized. Photomicrographs taken under reflected white light.

204
205
206
207
208

The minerals content ranges from 0 vol.% to 9.8 vol.%, which mostly includes quartz, pyrite, carbonates and clays (Fig. 5A and C, 6A to D). Framboidal pyrite is syngenetic (Fig. 5A) while the pyrite that is filling fractures in the collotelinite is epigenetic (Figs 5C and 6B). Regarding the carbonates (Fig. 6C and D), the growth within the organic matter in the form of concretions indicates that they are syngenetic [71].

The proximate and ultimate analysis data are reported in the Appendix B. The ash yield, expressed on a dry basis, presents a high range of values corresponding from low to high ash yield (4.86% to 39.72%). The volatile matter content (dry ash-free basis), is low, ranging from 3.99% to 14.90%. The ultimate analysis data, reported on a dry ash-free basis, indicate a high C content (83.62% to 95.61%) and low values in H (1% to 2.24%), N (0.92% to 1.53%) and O (0.44% to 9.35%). These data (C, H, VM) agree with the rank of these coals. The St contents are low and do not vary much in the studied samples (0.44% to 1.83%). However, sample 15 is the one that stands out from all the others with 3.36%.

3.2. Major elements and mineralogy

The major and trace element compositions of the studied samples are shown in Appendix B. The contents of major elements agree with the mineralogy identified in these samples. Thus, the Al contents are higher than those of Si, evidencing the presence of clay minerals (Figs 6A, 7, 8), but quartz is also present. The clay minerals present in these samples are detrital (Figs 6A, 7), but in some cases an authigenic origin can be pointed out as they are filling cellular vacuoles (Fig. 8). Potassium is associated with phyllosilicates, namely illite, but epigenetic muscovite was also identified (Fig. 9). The Fe content is due to the presence of pyrite which, as mentioned before, occurs either as syngenetic framboids (Fig. 5A), or filling fractures in the organic matter (Figs 5C, 6B) and, are therefore, epigenetic. Other sulfides were identified in the studied samples (Fig. 10), such as: galena (Pb), sphalerite (Zn) and chalcopyrite (Cu and Fe). Calcium is associated with carbonates, as ankerite was identified in some samples as well as fluorapatite (Figs 9, 11). The P occurs associated with phosphates that in the samples of this sector of the basin occur with a diversified composition and, in some cases, with the presence of REE. The most common phosphate is fluorapatite (Figs 9, 11) which sometimes has an epigenetic origin (Fig. 9), but xenotime (Y phosphate, which frequently contains Dy and Gd, Fig. 7), monazite (Ce phosphate with La and Nd, Fig. 8) and gorceixite (Ba alumino-phosphate, Fig. 12) were also identified. Titanium oxides, such as rutile or anatase, and zircon are present and associated with both quartz and clays. Barite, a Ca sulfate, (Fig. 11), was also observed.

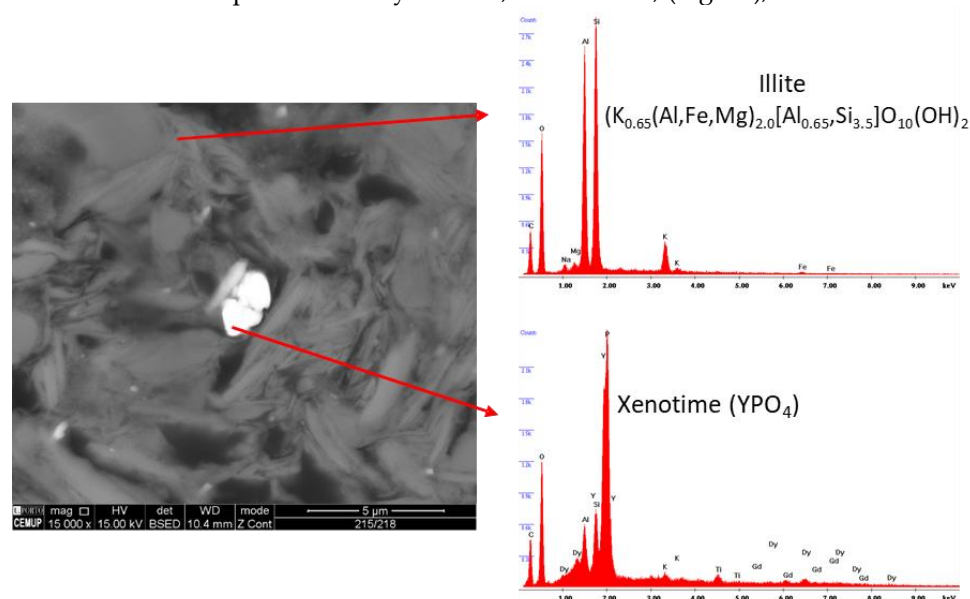


Figure 7. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the mineral phases in the coals: illite and xenotime.

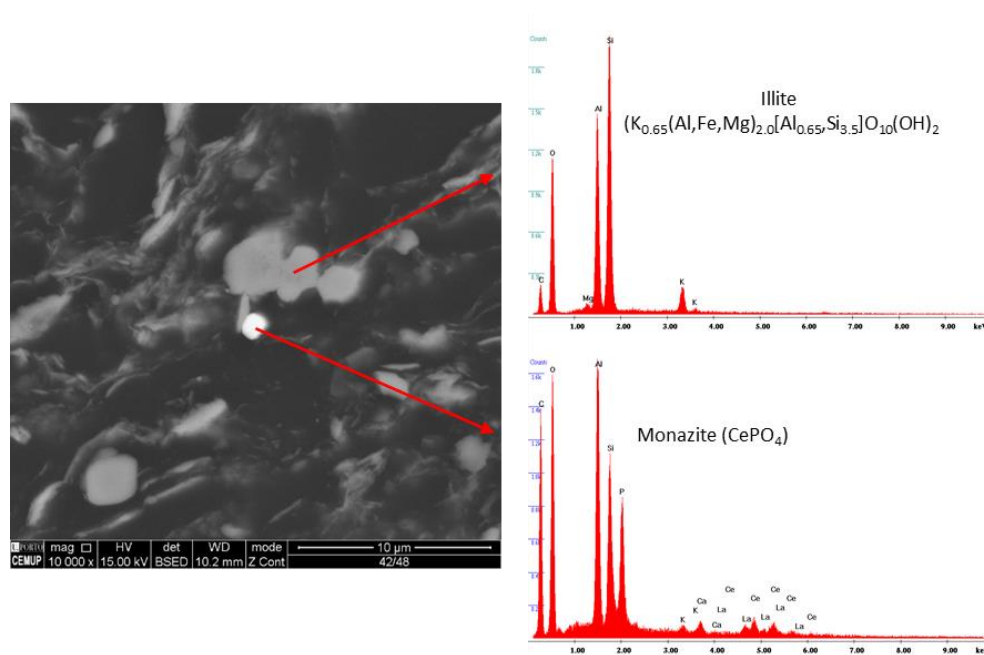


Figure 8. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the mineral phases in the coals: illite and monazite.

245
246
247

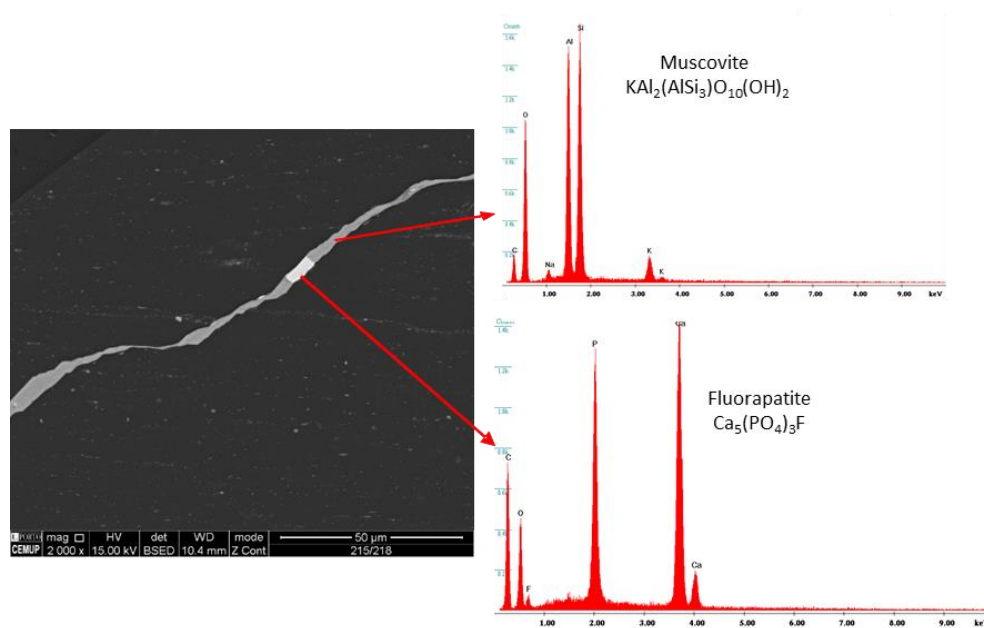


Figure 9. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the mineral phases in the coals: muscovite and fluorapatite.

248
249
250

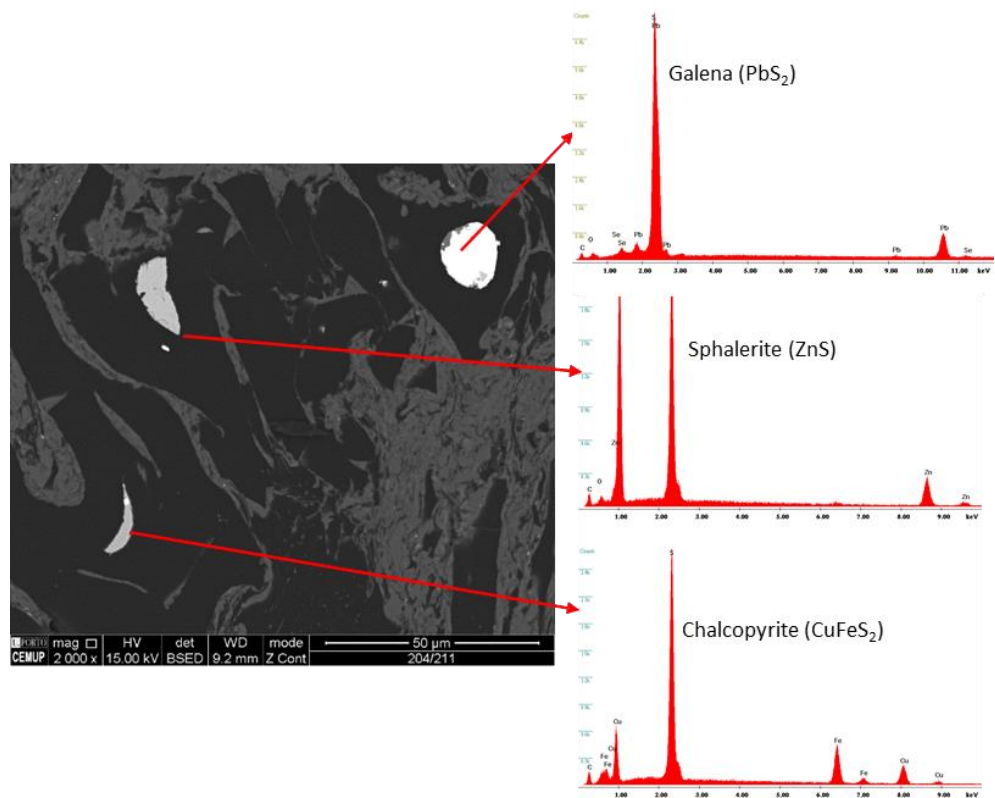


Figure 10. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the mineral phases in the coals: galena, sphalerite and chalcopyrite.

251
252
253

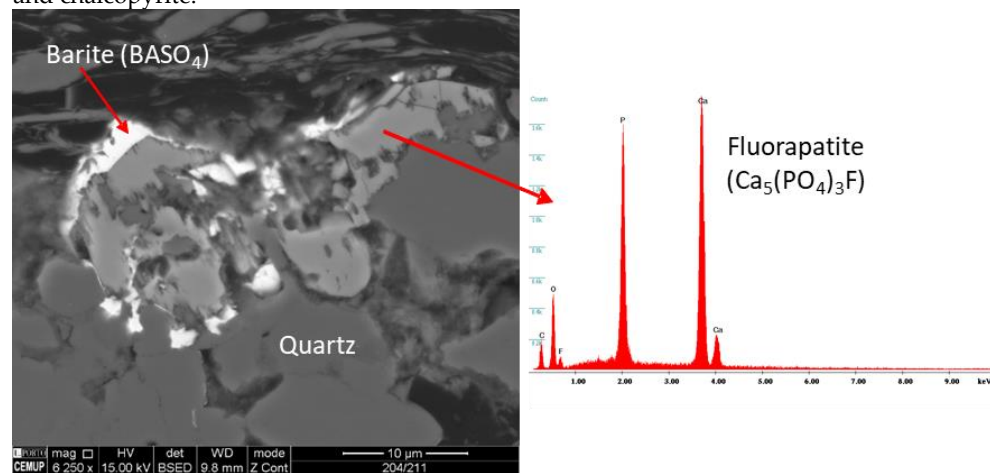


Figure 11. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the fluorapatite in the coals. Barite and quartz were also identified.

254
255
256

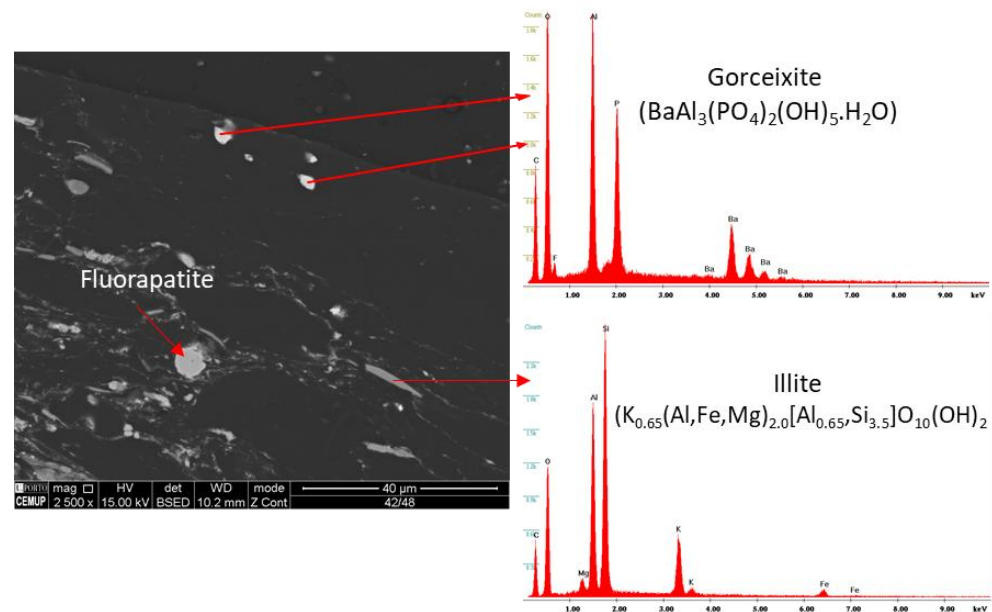


Figure 12. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the mineral phases in the coals: gorceixite and illite. Fluorapatite was also identified. 257
258
259

3.3. Trace elements and concentration coefficients 260

The concentration coefficients (CC) were calculated through the ratio between the concentration of the element in each of the studied samples and the respective reference values proposed by Ketriss and Yudovich [72], and then classified according to Dai et al. [73, 74] as follows: depleted ($CC < 0.5$), normal ($0.5 < CC < 2$), slightly enriched ($2 < CC < 5$), enriched ($5 < CC < 10$), significantly enriched ($10 < CC < 100$) and extremely enriched ($CC > 100$). The CC of all studied samples are plotted in Figures 13 and 14. 261
262
263
264
265
266

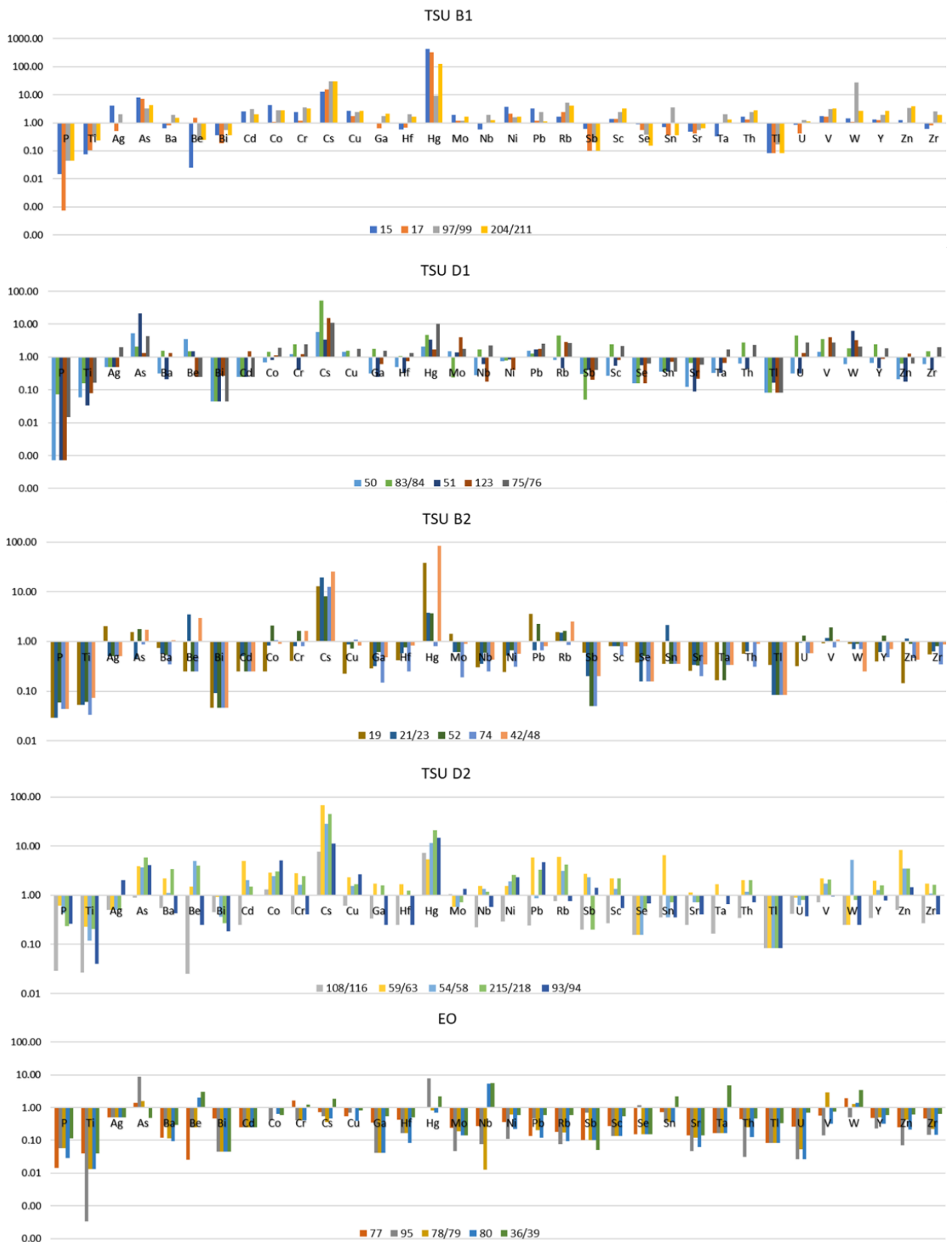


Figure 13. Concentration coefficients (CC) of trace elements for the studied samples from TSU and EO, normalized by average trace element concentrations in the world hard coals [72].



Figure 14. Concentration coefficients (CC) of REE for the studied samples from TSU and EO, normalized by average trace element concentrations in the world hard coals [72].

The CC of the TSU B1 samples show that Hg is extremely enriched, and cinnabar, a Hg sulfide was identified (Fig. 15); Cs enrichment is quite evident in all samples (CC>10). Arsenic and W are considered enriched; however, it is observed that sample 97/99 is the one that presents a rather significantly enrichment on this last element. Elements such as Cd, Co, Cr and Zn are slightly enriched, except for sample 17 that has a normal content of these elements. The Cu, Ni, Rb, Sc, Th, V and the LREE also present a slightly enrichment in all samples. The elements with normal CC are Ag, Ba, Be, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Sn, Sr, Ta, U, Y, Zr and the HREE. However, Be stands out from this group as it shows a general depletion in all samples, especially in sample 15, while sample 17 shows a small enrichment. The elements P, Ti, Bi, Sb, Se and Tl present a clear depletion in all samples of this unit.

270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284

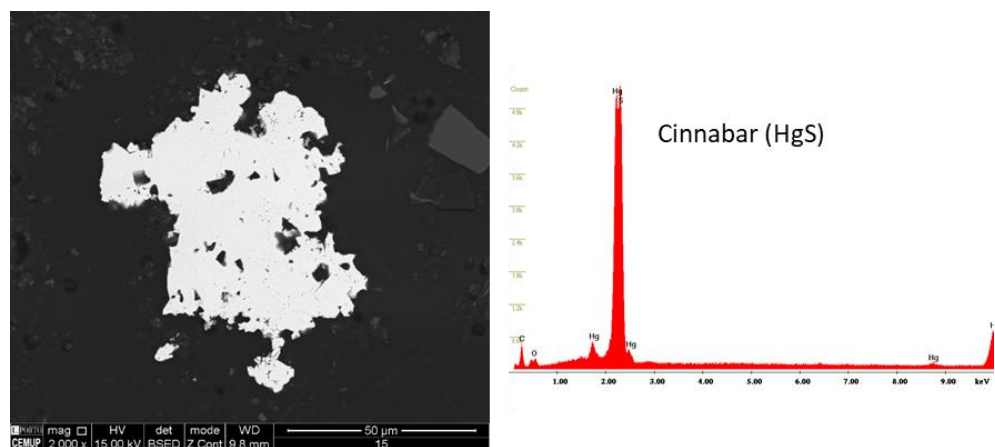


Figure 15. SEM (BSE images) and EDS spectrum of the cinnabar identified in the studied coals.

In the TSU D1 enrichments in As, Cs and Hg are evident in all samples, although only slightly. Elements such as Rb, V and W are also classified as slightly enriched, however sample 50 is slightly depleted in Rb and W, and sample 51 in Rb and V. The elements with a normal CC value are Ag, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ta, Th, U, Y, Zn, Zr and the REE. It should be noted that samples 83/84 and 75/76 show an enrichment in all REE except Tm, while all other samples show depletion in these elements. Phosphorus, Ti, Bi, Sb, Se and Tl are elements quite depleted in all samples.

The CC relating to the TSU B2 samples show a high enrichment in Cs and in Hg in all samples, except for sample 74, which shows a slight depletion in Hg. The elements Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Hf, Mo, Pb, Rb, Sc, Sn, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr and the LREE show a normal CC, but with an apparent tendency to depletion, exhibiting in some cases slight enrichment to counteract this tendency. On the other hand, P, Ti, Bi, Cd, Ga, Nb, Ni, Sb, Se, Sr, Ta, Tl and the HREE present a clear depletion in all samples.

As in the TSU B2, in the TSU D2 the most significant enrichments in all samples are in Cs and Hg. Cobalt shows slight enrichments as well as As and Zn except for sample 108/116. Beryllium, Pb and Rb also present slight enrichments. The elements Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Ni, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zr and all REE, except Tm, show normal CC, whereas P, Ti, Bi, Se, Tl, Tm are elements with clear depletion in all samples.

The CC of the EO show a general depletion in all elements, except for As, Hg, Nb, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Sn, Ta, V, W that show a normal to slightly enrichment in some samples.

3.4. Geochemical affinities of the trace elements

Pearson correlation coefficients were calculated and used to determine the geochemical affinities of the elements. The correlations between the elements and the ash yield were used to identify the organic and/or inorganic affinities of the elements, as follows: organic affinities ($r_{\text{ash}} < -0.5$), intermediate affinities ($-0.5 < r_{\text{ash}} < +0.5$) and inorganic affinities ($r_{\text{ash}} > +0.5$). Affinities with aluminosilicates ($r_{\text{Al-Si}} > 0.50$) and with sulfur ($r_{\text{S}} > 0.50$) were also identified. To complement this statistical analysis, a hierarchical cluster classification analysis was also performed for all TSU as well as for the EO.

In the TSU B1 the elements S, As, Hg, Ni, Se present an organic affinity; Fe, Ag, Be, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn, Tl intermediate affinities; and, Al, Si, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ag, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, inorganic affinities. The elements with affinity for aluminosilicates also have inorganic affinities, except for Tl, which has an intermediate affinity. The elements with affinities for sulfur are Ag, Hg, Ni, Pb, Sb, Se. The dendrogram of this unit (Fig. 16) shows two main groups, one associated with aluminosilicates, where REE are included. The other association includes sulfur and elements associated with the sulfides identified in these samples, such as Fe, Hg, Cu, Zn, Pb. Phosphorous is also in this group

associated with Ca which coincides with the presence of fluorapatite. Note also that the Cs, Rb and K association is clear in the group of the aluminosilicates, which may be responsible for the enrichment of Cs, and also Rb, in both the illite (Figs 7, 8, 12) and muscovite (Fig. 9) identified in these samples. The geochemical association of Cs with K and Rb is suggested by Finkelman et al. [75].

326
327
328
329
330
331

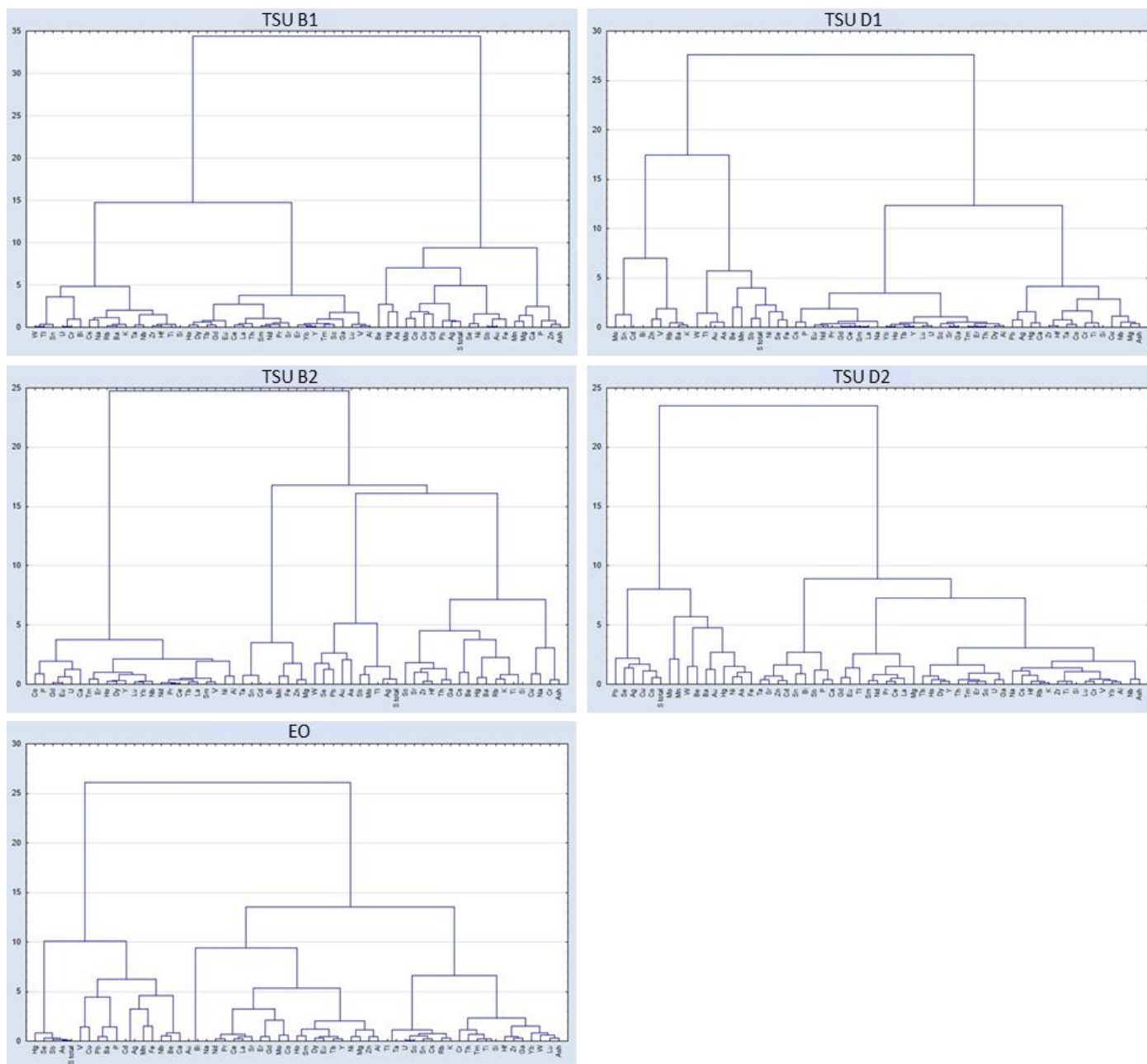


Figure 16. Dendrograms showing hierarchical cluster analysis of studied coals from TSUs and EO.

332
333
334

In the TSU D1 the elements Bi, Cd, Mo, Sn, are elements with organic affinities while the elements Fe, S, As, Au, Ba, Be, Pb, Sb, Se, Tl, V, W, Zn already have an intermediate affinity. The elements Al, Si, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Ag, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, have inorganic affinities, which, such in TSU B1, include all the elements with aluminosilicates affinity, except Ba, which is included in the elements with intermediate affinity.

335
336
337
338
339
340

The elements with affinities to sulfur are Fe, As, Sb, which may result from the presence of pyrite and chalcopyrite, whereas Sb may be due to the presence of antimony

341
342

mineralization recognized in this area and described as pre-concentrated in the breccia from TSU A1 (see Fig. 2) as referred by Couto [76]. Therefore, and observing the dendrogram corresponding to this unit (Fig. 16), it is once again distinguishable two main groups, one corresponding to the organic affinities, which also coincide with the affinities for sulfur, while the other corresponds to the elements of inorganic affinities, coinciding with the affinities of aluminosilicates, where the REE are included. In this unit P is in the aluminosilicates group, occurring in the form of phosphates dispersed in the clay minerals.

In the TSU B2, the elements with organic affinities are Fe, As, Sb, while the elements Si, Mg, Fe, Mn, Ti, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Hg, Mo, Pb, Rb, Sc, Se, Sn, Ta, W, Zn have intermediate affinities. The elements with inorganic affinities are Al, Ca, K, Na, P, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Sr, Th, U, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. The elements with affinities for aluminosilicates correspond only to K, Ti, Cr, Ga, Hf, Nb, Ni, Sc, Sr, Th, Zr, Tm, Yb, Lu, which correspond mostly to the elements with inorganic affinities, Ti and Sc being the exceptions as they have intermediate affinities. Concerning the affinities with sulfur, only the elements Ag, Mo, Pb, Sb, Tl evidence this association, which is slightly different in comparison with the previous described units. In the dendrogram of this unit (Fig. 16) two groups are again distinguished, now, one that corresponds to the group essentially of the REE, which includes P, coinciding with the presence of phosphates with REE, being the group of inorganic affinities. The other group comprises the elements with organic and intermediate affinities, where the elements with sulfur affinities are also included.

The TSU D2, the one on the top of the sequence (see Fig. 2), only has S and Mo as elements with organic affinity, and the elements Mg, Ag, Au, Bi, Co, Cu, Hg, Pb, Se, W with intermediate affinities. The remaining elements (Ca, Mg, K, Na, P, Ti, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) have inorganic affinity, being similar to the first two units. As in TSU B1 and TSU D1, the elements with affinities to aluminosilicates have inorganic affinities, except for Pb which has intermediate affinity. The elements with affinity to sulfur are Ag, Co, Cu, Mo, Se. Once again, the dendrogram obtained for the TSU D2 (Fig. 16) is divided into two main groups, the first one corresponding to the elements with organic and intermediate affinities, and a second one corresponding to the aluminosilicates where the REE present in the phosphates are dispersed in the clay minerals.

The EO stands out from the other units, as the elements Mn, S, As, Sb, Se have organic affinities and the elements Ca, Fe, Na, Au, Ba, Bi, Co, Cu, Hg, Mo, Nb, Pb, V, Gd intermediate affinities. The elements with inorganic affinities are Al, Si, K, P, Be, Cr, Cs, Ga, Hf, Ni, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and are also associated with aluminosilicates. The elements with sulfur affinity are As, Hg, Sb, Se. The dendrogram obtained for EO (Fig. 15) is clearly divided between the elements with organic and intermediate affinities on one side, including the elements with sulfur affinity, and the elements with inorganic affinities belong to the other group, comprising the elements with aluminosilicate affinities and all REE.

3.5. The REE as proxies of geochemical processes

The REE concentrations and their distribution pattern are important indicators of geochemical processes and allow to assess the contribution of depositional and/or epigenetic processes in REE enrichment and/or anomalies [among others, 44, 73, 77, 78].

Thus, the REE concentrations of the studied samples were normalized to the geochemical composition of the Upper Continental Crust (UCC), using data from Taylor & McLennan [79], dividing the content obtained in the REE elements of the studied samples by the value reported for the same element in the UCC. The projection of these data, separating them by unit, is presented in Figure 17.

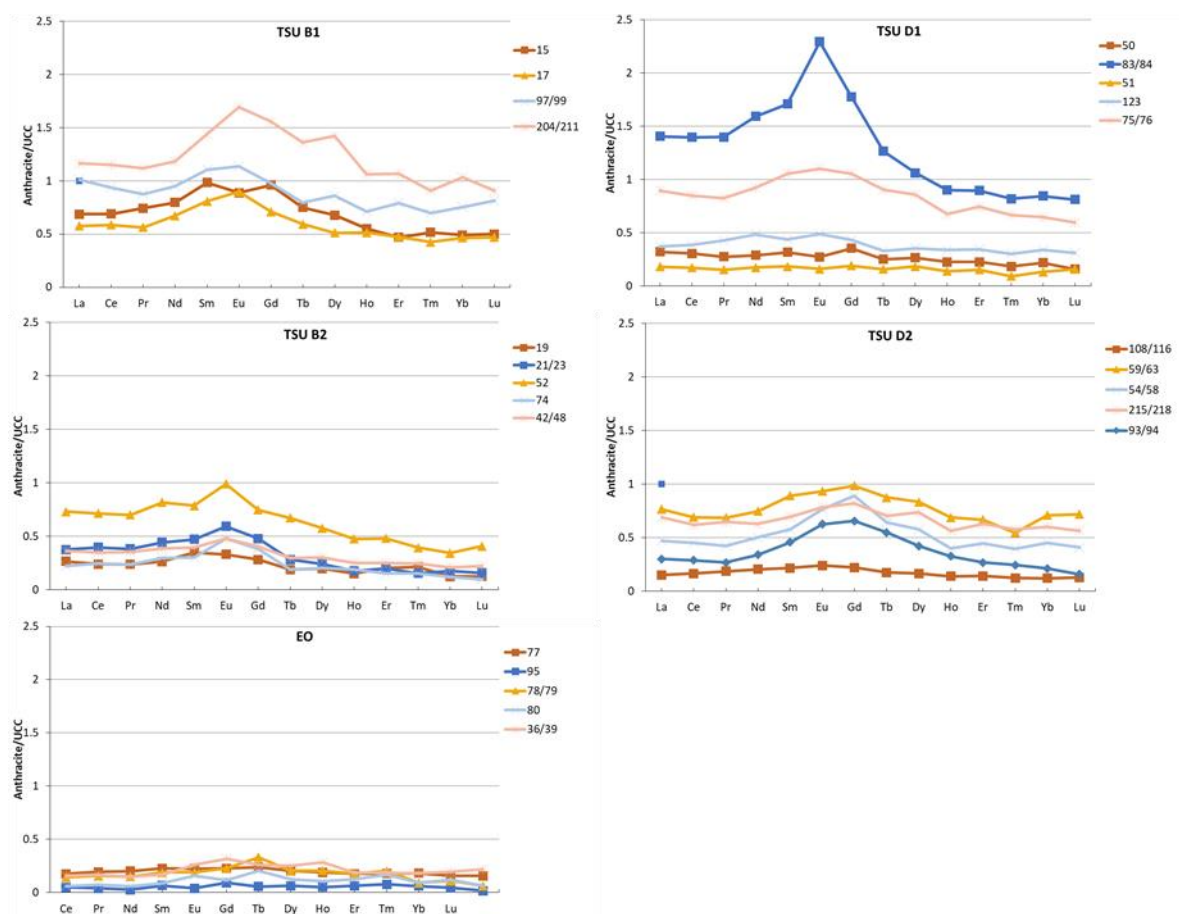


Figure 17. Distribution patterns of REE in the coal samples from TSU and EO. REE are normalized to the Upper Continental Crust (UCC; [79]).

The distribution of the REE in the TSU B1, D1, B2, D2 and the EO samples (Fig. 17) show different patterns. Thus, it is found that some samples are more enriched in REE, particularly in LREE, and a depletion of the elements from the bottom to the top of the sequence is remarkable. It is evident that four samples from TSU B1 and TSU D1 exhibit an enrichment in REE and a positive, sometimes quite evident, Eu anomaly [38]. The samples from the EO show no enrichment in REE and their distribution pattern shows a sub-parallel trend [38].

In the São Pedro da Cova Coalfield, Teixeira and Fonseca [57] reported the occurrence of a vein of an eruptive rock between the TSU B1 and TSU D1. In the same year, Pereira [58] carries out a petrographic study of these rocks, agreeing with its vein nature and classified them as granodioritic porphyry, distinguishing two different formations, a leucocratic granodioritic porphyry, of greenish tonality, and a dark granodioritic porphyry, posterior to the first.

Thus, it is considered that the pattern observed in the EO is associated to the sedimentary contribution, being the more heterogeneous patterns of TSU B1 and TSU D1 associated to the contribution of magmatic fluids [38]. It is also verified that these samples are geographically close (Fig. 4) evidencing the local influence of the granodioritic porphyries identified and described in this sector of the DCB by Teixeira and Fonseca [57].

3.6. Mineralogical evidence of magmatic fluids

Mercury has high affinities for organic carbon as well as sulfide, namely pyrite [e.g. 52, 53]. In the São Pedro da Cova Coalfield, Hg displays an intermediate affinity with ash yield ($r_{\text{Ash-Hg}} = 0.03$) and a sulfur affinity ($r_{\text{St-Hg}} = 0.64$) considering all studied samples. The intermediate affinity may indicate both an organic and inorganic association of Hg in the

393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419

studied coals. However, considering the samples from TSU B1, where the samples are extremely enriched, this element has an organic association ($r_{\text{Ash-Hg}} = -0.90$) and a strong sulfur affinity ($r_{\text{St-Hg}} = 0.71$). This positive affinity with St points out to an association with sulfide minerals. As mentioned before, SEM-EDS analysis revealed the occurrence of cinnabar (HgS , Fig. 15). This Hg sulfide occurs, frequently, in particles of about $50 \mu\text{m}$ in size. Pyrite, which is considered as the main carrier of Hg in coals [52], was observed both in framboidal form and filling cleats, but the occurrence of Hg was not identified neither in pyrite nor in organic matter. The cinnabar mineralization is clearly of epigenetic origin as sometimes cinnabar appears filling devolatilization vacuoles in coal. These devolatilization vacuoles are the result of significant thermal effects and reflect the high degree of pressure and temperature reached during the coalification process. This mineralization is thus clearly subsequent to the coal formation and its thermal alteration.

The primary factors of Hg enrichment in coal deposits are intrusion of low-temperature hydrothermal fluids and magmatic-hydrothermal fluids [51, 52]. As mentioned before, a porphyry intrusion was observed inside of the São Pedro da Cova Coalfield [57], immediately at the top of TSU B1, thereby, since coal samples from this unit show the highest Hg contents, this may be associated with the unusual enrichment in Hg observed in the coal sample from this area. The occurrence of cinnabar was previously reported in this area of the DCB by Moura et al. [37] and considered to be epigenetic in nature as it is filling devolatilization vacuoles resulting from the action of Hg-enriched hydrothermal fluids that acted at depth [37].

The occurrence of aluminophosphates (goyazite-gorceixite minerals) is considered as an indicator of volcanic input [56 and references therein]. Although the P content of the studied samples was low, showing a depletion in all studied samples (Fig. 13), a barium aluminophosphate, gorceixite, was identified (Fig. 12). The occurrence of this mineral is also clearly epigenetic, as it occurs filling devolatilization pores in the organic matter (Fig. 12).

The mode of occurrence of the Ba is, beyond other minerals, gorceixite and barite [53] both identified in the studied samples. In addition to the gorceixite, as mentioned before, other phosphates were observed, namely xenotime (Y phosphate, containing Dy and Gd), monazite (Ce phosphate with La and Nd) and fluorapatite, the most common, that have, in some cases, also an epigenetic origin. Considering the correlation coefficient between P and the main elements of the phosphates identified: Ca, Ba, Ce and Y, it is noticed that for TSU B1 and D1 the correlation coefficients are clearly high ($r_{\text{P-element}} > 0.74$, except for Ca of TSU D1) while the lower values were found for the EO.

The occurrence of both cinnabar and gorceixite in the studied samples revealing a volcanic input and taking into account that a vein of porphyry intrusion was identified between the TSU B1 and TSU D1, it is suggested that an epigenetic mineralization was responsible for the enrichment of the majority of the elements quantified in the samples of this sedimentary sequence as well as the different patterns of the REE. Furthermore, the general depletion of the elements observed in the EO, the subparallel distribution pattern of the REE, and the low correlation coefficients observed between P and the elements of the phosphate identified in the samples suggest that their geochemical composition is associated to the sedimentary contribution. In this context, it can be stated that the tectonic slicing of the EO occurred previously to the epigenetic mineralization.

In addition to the mineralogical evidence of an epigenetic mineralization, it was identified in these coals pyrolytic carbon [21]. Pyrolytic carbon was found in coals that suffered thermal events during the deformation stages, such as folding and faulting of coal seams [80, and references therein]. Thus, the occurrence of this organic component suggests, and is in accordance, with the influence of magmatic fluids related with the intrusion of the porphyry vein as well as the tectonic context previously described for the DCB.

4. Conclusions

In this study the maceral composition and vitrinite reflectance were determined and the major and trace elements composition were analyzed to characterize the organic matter of coals from the DCB, and to identify the mode of occurrence of the elements and their enrichment/depletion considering the values established for the worldwide hard coals. The obtained results can be outlined as follows:

1. The coals from the São Pedro da Cova Coalfield have vitrinite as the main organic component while inertinite also occurs. These coals are classified as anthracite A (Rr=4.51% and 5.76%). Ash yield ranges between 4.86% and 39.72% (dry basis) and volatile matter, C and H contents agree with the rank of these coals, while St contents are low.

2. In all units most of the elements as well as REE have inorganic affinity and are associated with the aluminosilicates, having the other elements affinities with the sulfides. Illite and muscovite are the main phyllosilicates identified by SEM-EDX, and within the sulfide's pyrite is the most common having a syngenetic and epigenetic origin, however galena, sphalerite, chalcopyrite and cinnabar were also identified.

3. The trace element concentration coefficients indicate that TSU 1 has more elements that demonstrate enrichment, especially As, Cs and Hg, being the last one extremely enriched. The EO shows a depletion in almost all elements. Regarding the geochemical affinities, Hg presents an intermediate affinity with the ash yield and a positive affinity with St, indicating that it occurs as a sulfide. Cinnabar was identified filling devolatilization vacuoles in the coal.

4. The different REE distribution patterns observed in the TSU B1, D1, B2 and D2 samples, and a general enrichment of most of the quantified elements, namely LREE, are considered to be associated with magmatic fluid contribution, while for the EO a subparallel trend of the REE distribution patterns, a depletion on REE and of the other elements in general are considered to be related to the sedimentary contribution.

5. The samples are geographically close together evidencing the local influence of the granodioritic porphyry identified and described only in this sector of the DCB. Despite the low content of P in the studied samples, gorceixite (Ba alumino-phosphate) was identified as having an epigenetic origin, occurring filling devolatilization pores in the organic matter. Other (REE)-phosphates such as monazite and xenotime were also identified.

6. The cinnabar and gorceixite mineralization are of epigenetic origin and may result from the action of a porphyry intrusion identified in this area of the DCB between the TSU B1 and TSU D1.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/xxx/s1, Appendix A - Sample reference and location; Appendix B - Petrographic composition (maceral analysis) and random vitrinite reflectance (%Rr); proximate and ultimate analyses data; and, major and trace-element composition of the studied coals.

Author Contributions: Conceptualization, D. Flores; methodology, M. Costa, H. Moura, I. Suárez-Ruiz; investigation, M. Costa, H. Moura; resources, D. Flores; writing-original draft preparation, D. Flores, A.D. Pinto de Jesus, M. Costa; writing-review and editing, D. Flores, A.D. Pinto de Jesus, M. Costa, I. Suárez-Ruiz; supervision, D. Flores, A.D. Pinto de Jesus. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research has been partially supported by national funds through FCT, projects UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020.

Acknowledgments: The author H. Moura benefited from a doctoral scholarship financed by the FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Ref: SFRH/BD/ 134109/2017). A special acknowledgement to Dr. Carolina Fonseca for the support with English editing.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A

Sample reference and location.

Appendix B

Petrographic composition (maceral analysis) and random vitrinite reflectance (%Rr); proximate and ultimate analyses data; and, major and trace-element composition of the studied coals.

- Domingos, L.C.F.G.; Freire, J.L.S.; Silva, F.G.; Gonçalves, F.; Pereira, E; Ribeiro, A. The structure of the intramontane Upper Carboniferous basins in Portugal. In: *The Carboniferous of Portugal*; Lemos de Sousa M.J., Oliveira J.T., Eds.; Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal, Portugal, Lisboa 1983, Volume 29. pp. 187-194.
- Ribeiro, A.; Rodrigues, J.F.; Pinto de Jesus, A.; Pereira, E.; Lemos de Sousa, M.J.; Brandão Silva, J. Novos Dados sobre a Estratigrafia e Estrutura da Zona de Cisalhamento do Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão. In: *Evolução Geológica do Maciço Ibérico e seu Enquadramento Continental*; Pires, C.C., Gomes M.E.P., Coke, C., Eds.; Reunião Anual do PICG-376-Laurentia-Gondwana-Báltica Connections. Vila Real, Portugal, 1983; Comunicações XIV Reunião de Geologia do Oeste Peninsular. pp. 195-201.
- Pinto de Jesus, A. Génese e Evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); Um Modelo. PhD Thesis, University of Porto, Porto, 2001.
- Pinto de Jesus, A. Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal). *Cad. Geol. Laxe* 2003, Volume 28, 107-125.
- Pinto de Jesus, A. Carboniferous Intermontane Basins of Portugal. In: *The Geology of Iberia: a geodynamic approach*; 1st ed. Oliveira, J., Quesada, C., Eds.; González-Clavijo, E., Alonso, J., Armendáriz, M., Bahamonde, J., Braid, J., Colmenero, J., da Silva, Í.D., Fernandes, P., Fernández, L., *Synorogenic Basins*. Springer. Springer Nature Switzerland AG, 2019; Volume 2, pp. 402-408.
- Teixeira, C. O Antracólítico continental português (Estratigrafia e Tectónica). PhD Thesis, University of Porto, Porto, 1944.
- Teixeira, C. O Sistema Permo-Carbónico. In: *Notas sobre Geologia de Portugal*, Lisboa, Portugal, 1954.
- Wagner, R.H.; Lemos de Sousa, M.J. The Carboniferous Megafloras of Portugal - A revision of identifications and discussion of stratigraphic ages. In: *The Carboniferous of Portugal*; Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T., Eds.; Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal, Portugal, Lisboa 1983, Volume 29, pp. 127-152.
- Correia, P.; Šimůnek, Z.; Pšenička, J.; Sá, A.A.; Domingos, R.; Carneiro, A., Flores, D. New paleobotanical data on the Portuguese Pennsylvanian (Douro Carboniferous Basin, NW Portugal). *Comun. Geol.* 2014, Volume 101(Especial I), 409-414.
- Correia, P.; Sá, A.A.; Murphy, J.B.; Šimůnek, Z.; Flores, D. Lesleya Lesquereux from the Pennsylvanian of the Iberian Massif: Part of a dryland megaflora from the Variscan orogen, northwestern Portugal. *Can. J. Earth Sci.* 2016, Volume 53 (9), 883-895.
- Correia, P.; Šimůnek, Z.; Artur, S.A.; Flores, D. A new Late Pennsylvanian floral assemblage from the Douro Basin, Portugal. *Geol. J.* 2018, Volume 53(6), 2507-2531.
- Correia, P.; Šimůnek, Z.; Cleal, C.; Sá, A. Douropteris alvarezii gen. nov., sp. nov., a new medullosalean pteridosperm from the Late Pennsylvanian of Portugal. *Geol. J.* 2019, Volume 54(3), 1567-1577.
- Eagar, R.M.C. The non-marine bivalve fauna of the Stephanian C of North Portugal. In: *The Carboniferous of Portugal*. Lemos de Sousa M.J., Oliveira J.T., Eds.; Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal, Portugal, Lisboa 1983, Volume 29, pp. 179-185.
- Loureiro, J.P.; Correia, P.; Nel, A.; Pinto de Jesus, A. Lusitaneura covensis n. gen., n. sp., first Caloneurodeia from the Carboniferous of Portugal (Insecta: Pterygota: Panorthoptera). *An. Soc. Entomol. Fr.* 2010, Volume 46(1-2), 242-246.
- Correia, P.; Murphy, J.B.; Sá, A.A.; Domingos, R.; Flores, D. First Palaeozoic arachnid from Portugal and implications for Carboniferous palaeobiogeography. *Geol. J.* 2013, Volume 48(1), 101-107.
- Correia, P.; Nel, A.; Sá, A.A.; Domingos, R.; Carneiro, A.; Flores, D. A new Palaeodictyoptera from the Late Carboniferous of Portugal. *Ann. Soc. Entomol. Fr.* 2013, Volume 49(4), 398-401.
- Lemos de Sousa, M.J. Contribuição para o conhecimento da Bacia Carbonífera do Douro. PhD Thesis, University of Porto, Porto, 1973.
- Lemos de Sousa, M.J. Novos elementos para o conhecimento da relação “Microdureza Vickers-Rang” em carvões. (A propósito das primeiras determinações de microdureza em carvões portugueses). In: *Publ.Mus.Labor.miner.geol.Fac.Ciênc.Porto* 1976, 4ªSér., Volume 86, 69 pp.
- Lemos de Sousa, M.J. Nota sobre a densidade das peranthracites da bacia carbonífera do Douro (NW) de Portugal. *Bol. Min.* 1977, Volume 14(1), 1-7.
- Lemos de Sousa, M.J. Sobre alguns problemas do Permo-carbónico continental português. *Ciênc. Terra* 1977, Volume 3, 9-22.
- Lemos de Sousa, M.J. Contribution à l'étude du bassin houiller du Douro (NW du Portugal). Atlas de micropétrographie des peranthracites. In: *Mem. Serv. geol. Portg.*, Lisboa, N.S., 1978, Volume 26, 92 pp.

22. Lemos de Sousa, M.J. O grau de incarbonização (rang) dos carvões durienses e as consequências genéticas, geológicas e estruturais que resultam do seu conhecimento. In: *Comun. Serv. Geol. Portg.*, Lisboa, 1978, Volume 63, pp.179-365. 574-575
23. Lemos de Sousa, M.J. Subsídios para o conhecimento da matéria mineral associada às perantracites da bacia carbonífera do Douro (NO Portugal). I - Um plano de pesquisa. In: *Comun. Serv. Geol. Portg.*, Lisboa, 1979, Volume 64, 81-98. 576-577
24. Lemos de Sousa, M.J. Subsídios para o conhecimento da matéria mineral associada às perantracites da bacia carbonífera do Douro (NO Portugal). II - Elementos para o estudo geoquímico das perantracites durienses. In: *Comun. Serv. Geol. Portg.*, Lisboa, 1979, Volume 64, 99-102. 578-580
25. Marques, M.; Suárez-Ruiz, I.; Flores, D.; Guedes, A.; Rodrigues, S. Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite. *Int. J. Coal Geol.* 2009, Volume 77, 377-382. 581-582
26. Ribeiro, J.; Ferreira da Silva, E.; Flores D. Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *Int. J. Coal Geol.* 2010, Volume 81, 359-372. 583-584
27. Ribeiro, J.; Ferreira da Silva, E.; Pinto de Jesus, A.; Flores, D. Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield (NW Portugal). *Int. J. Coal Geol.* 2011, Volume 87, 226-236. 585-586
28. Ribeiro, J.; Moura, R.; Flores, D.; Lopes, D.B.; Gouveia, C.; Mendonça, S.; Frazão, O. The Douro Coalfield Fires of Portugal. In: *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*; Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V., Eds; Elsevier 2013, Volume II; pp. 314-337. 587-588
29. Ribeiro, J.; Viveiros, D.; Ferreira, J.; Santos, J.L.; Baptista, J.M., Flores, D. Monitorização ambiental de escombreira de S. Pedro da Cova: temperatura de combustão. *Comun. Geol.* 2014, Volume 101(Especial II), 1063-1065. 589-590
30. Ribeiro, J.; Sant'Ovaia, H.; Gomes, C.; Ward, C.; Flores, D. Mineralogy and Magnetic Parameters of Materials from the Douro Coalfield, Northwest of Portugal. In: *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*; Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V., Eds; Elsevier 2015, Volume III; pp. 494-508. 591-593
31. Ribeiro, J.; Viveiros, D.; Ferreira, J.; Lopez-Gil, A.; Dominguez-Lopez, A.; Martins, H.F.; Perez-Herrera, R.; Lopez-Aldaba, A.; Duarte, L.; Pinto, A.; Martin-Lopez, S.; Baierl, H.; Jamier, R.; Rougier, S.; Auguste, J.-L.; Teodoro, A.C.; Gonçalves, J.A.; Esteban, O.; Santos, J.L.; Roy, P.; Lopez-Amo, M.; Gonzalez-Herraez, M.; Baptista, J.M.; Flores, D. ECOAL project-Delivering Solutions for Integrated monitoring of coal-related fires supported on optical fiber sensing technology. *Applied Sciences* 2017, Volume 7(9), 956. 594-598
32. Rocha, J.; Santos, P.; Ribeiro, J.; Espinha Marques, J.; Mansilha, C.; Flores, D. Caracterização hidrogeoquímica de efluentes da mina de carvão de São Pedro da Cova (Gondomar). *Comun. Geol.* 2020, Volume 107, 129-132. 599-600
33. Santos, P.; Espinha Marques, J.; Ribeiro, J.; Rocha, J.; Flores, D. Caracterização da Contaminação dos Solos da Envolvente da Escombreira da Antiga Mina de Carvão de São Pedro da Cova. *Comun. Geol.* 2020, Volume 107, 151-154. 601-602
34. Teodoro, A.; Santos, P.; Espinha Marques, J.; Ribeiro, J.; Mansilha, C.; Melo, A.; Duarte, L.; Rodrigues de Almeida, C.; Flores, D. An Integrated Multi-Approach to Environmental Monitoring of a Self-Burning Coal Waste Pile: The São Pedro da Cova Mine (Porto, Portugal) Study Case. *Environments* 2021, Volume 8, 48. 603-605
35. Espinha Marques, J.; Martins, V.; Santos, P.; Ribeiro, J.; Mansilha, C.; Melo, A.; Rocha, F.; Flores, D. Changes Induced by Self-Burning in Technosols from a Coal Mine Waste Pile: A Hydrogeological Approach. *Geosciences* 2021, Volume 11, 195. 606-607
36. Mansilha, C.; Melo, A.; Flores, D.; Ribeiro, J.; Rocha, J.R.; Martins, V.; Santos, P.; Espinha Marques, J. Irrigation with Coal Mining Effluents: Sustainability and Water Quality Considerations (São Pedro da Cova, North Portugal). *Water* 2021, Volume 13, 2157. 608-609
37. Moura, H.; Pinto de Jesus, A.D.; Ribeiro, J.; Suárez-Ruiz, I.; Flores, D.; Cunha, P.P. Occurrence of Mercury and enrichment source in coals from the Douro Carboniferous Basin, São Pedro da Cova area (NW Portugal). In: Book of Abstracts of the 70th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, 23rd-29th September 2018, Brisbane, Australia, pp. 71-72. 610-613
38. Costa, M.; Moura, H.; Pinto de Jesus, A.D.; Flores, D. Assinatura geoquímica de fluídos ígneos nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: sector de São Pedro da Cova. In: *Jornadas ICT 2021, Porto, Livro de Resumos*, pp. 43-44. 614-615
39. Finkelman, R.B.; Bostick, N.H.; Dulong, F.T.; Senftle, F.E.; Thorpe, A.N. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado. *Int. J. Coal Geol.* 1998, Volume 36(3-4), 223-241. 616-617
40. Dai, S.; Ren, D. Effects of magmatic intrusion on mineralogy and geochemistry of coals from the Fengfeng- Handan Coalfield, Hebei, China. *Energy Fuel* 2007, Volume 21(3), 1663-1673. 618-619
41. Golab, A.N.; Hutton, A.C.; French, D. Petrography, carbonate mineralogy and geochemistry of thermally altered coal in Permian coal measures, Hunter Valley, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 2007. Volume 70, 150-165. 620-621
42. Colmenero, J.R.; Suárez-Ruiz, I.; Fernández-Suárez, J.; Barba, P.; Llorens, T. Genesis and rank distribution of Upper Carboniferous coal basins in the Cantabrian Mountains, Northern Spain. *Int. J. Coal Geol.* 2008. Volume 76, 187-204. 622-623
43. Rodrigues, S.; Esterle, J.; Ward, V.; Glasser, L.; Maquissene, T.; Etchart, E. Flow structures and mineralisation in thermally altered coal from the Moatize Basin, Mozambique. *Int. J. Coal Geol.* 2020, Volume 228, 103551. 624-625
44. Moura, H.; Suárez-Ruiz, I.; Marques, M.M.; Ribeiro, J.; Cunha, P.P.; Flores, D. Influence of magmatic fluids on the organic and inorganic fractions of coals from the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain). *Int. J. Coal Geol.* 2021, Volume 235, 103679. 626-627
45. Dai, S.; Ren, D.; Chou, C.-L.; Finkelman, R.B.; Seredin, V.V.; Zhou, Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int. J. Coal Geol.* 2012, Volume 94, 3-21. 628-629
46. Yan, Z.; Liu, G.; Sun, R.; Wu, D.; Wu, B.; Zhou, C. Mercury distribution in coals influenced by magmatic intrusions, and surface waters from the Huaibei Coal Mining District, Anhui, China. *Appl. Geochem.* 2013, Volume 33, 298-305. 630-631
47. Chen, J.; Liu, G.; Li, H.; Wu, B. Mineralogical and geochemical responses of coal to igneous intrusion in the Pansan Coal Mine of the Huainan coalfield, Anhui, China. *Int. J. Coal Geol.* 2014, Volume 124, 11-35. 632-633

48. An, Y.; Liu, L.; Wang, M.; Zheng, S.; Guo, Y.; Zhang, S.; Lai, C. Source and Enrichment of toxic elements in Coal Seams around Mafic Intrusions: Constraints from Pyrites in the Yuandian Coal Mine in Anhui, Eastern China. *Minerals* 2018, Volume 8(4), 164. 634
635
49. Zheng, L.; Liu, G.; Chou, C.L. Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China. *Int. J. Coal Geol.* 2008, Volume 73(1), 19–26. 636
637
50. Dai, S.; Zhang, W.; Ward, C.R.; Seredin, V.V.; Hower, J.C.; Li, X.; Song, W.; Wang, X.; Kang, H.; Zheng, L.; Wang, P. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids. *Int. J. Coal Geol.* 2013, Volume 105, 60–84. 638
639
640
51. Dai, S.; Li, T.; Jiang, Y.; Ward, C.R.; Hower, J.C.; Sun, J.; Liu, J., Song, H.; Wei, J.; Li, Q.; Xie, P. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Hailiushu Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications of sediment-source region and acid hydrothermal solutions. *Int. J. Coal Geol.* 2015, Volume 137, 92–110. 641
642
643
52. Yudovich, Y.E.; Ketris, M.P. Mercury in coal: A review: Part 1. Geochemistry. *Int. J. Coal Geol.* 2005, Volume 62(3), 107-134. 644
53. Finkelman, R.B.; Curtis, P.; Wang, P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int. J. Coal Geol.* 2019, Volume 185, 138-160. 645
646
54. Ward, C.R.; Corcoran, J.F.; Saxby, J.D.; Read, H.W. Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams. *Int. J. Coal Geol.* 1996, Volume 30, 185-210. 647
648
55. Dai, S.; Zou, J.; Jiang, Y.; Ward, C.R.; Wang, X.; Li, T.; Xue, W.; Liu, S.; Tian, H.; Sun, X.; Zhou, D. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Modes of occurrence and origin of diasporite, gorjevitite and ammonian illite. *Int. J. Coal Geol.* 2012, Volume 137, 92–110. 649
650
651
56. Dai, S.; Hower, J.C.; Ward, C.R.; Guo, W.; Song, H.; O'Keefe, J.M.K.; Xie, P.; Hood, M.M.; Yan, X. Elements and phosphorous minerals in the middle Jurassic inertinite-rich coals of the Muli Coalfield on the Tibetan Plateau. *Int. J. Coal Geol.* 2015, Volume 144-145, 23-47. 652
653
654
57. Teixeira, C.; Fonseca, N. Formações eruptivas relacionadas com o Estefaniano de São Pedro da Cova. In: Anais da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, tomo XXX, 1945, pp. 100–109. 655
656
58. Pereira, J. Estudo petrográfico de rochas porfíricas de São Pedro da Cova. In: Anais da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, tomo XXX, 1945, pp. 116-136. 657
658
59. Pinto de Jesus, A.; Lemos de Sousa, M.J. Modelo deposicional da Bacia Carbonífera do Douro na região de Sete Casais (Sector NW do Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão). In: Actas do V Congresso Nacional de Geologia (Resumos Alargados). Comunicações do Instituto Geológico Mineiro, Volume 84: Lisboa, Portugal, 1998. Volume 1, pp. A22-A25. 659
660
661
60. Megias, A.G. Introducción al análisis tectosedimentario: Aplicación al estudio dinámico de cuencas. In: Actas Congreso Latino-americano de Geología, Argentina, 1982, Volume I, pp. 385-401. 662
663
61. ISO 7404-3, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals - Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization, 7pp. 664
665
62. ISO 7404-5, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization, 14 pp. 666
667
63. ISO 7404-2, 2009. Methods for the petrographic analysis of coals - Part 2: Methods of preparing coal samples. International Organization for Standardization, 12 pp. 668
669
64. International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 1998, Volume 77, 349-358. 670
671
65. International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 2001, Volume 80, 459-471. 672
673
66. ISO 562, 2010. Hard coal and coke - determination of volatile matter. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 7 pp. 674
675
67. ISO 589, 2008. Hard Coal – Determination of total moisture. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 9 pp. 676
677
68. ISO 1171, 2010. Solid mineral fuels - Determination of ash. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 4 pp. 678
679
69. ISO 1170, 2013. Coal and Coke -Calculation of analyses to different bases. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 7 pp. 680
681
70. ISO 11760, 2005. Classification of coals. International Organization for Standardization, 1st edition, Geneva, Switzerland, 9pp. 682
71. Taylor, G.H.; Teichmüller, M.; Davis, A.; Diessel, C.F.K.; Littke, R.; Robert, P. Organic Petrology. Gerbrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1998, 704pp. 683
684
72. Ketris, M.P.; Yudovich, Y.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* 2009, Volume 78, 135-148. 685
686
73. Dai, S.; Seredin, V.V.; Ward, C.R.; Hower, J.C.; Xing, Y.; Zhang, W.; Song, W.; Wang, P. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. *Miner. Depos.* 2015, Volume 50, 159–186. 687
688
689
74. Dai, S.; Chekryzhov, I.Y.; Seredin, V.V.; Nechaev, V.P.; Graham, I.T.; Hower, J.C.; Ward, C.R.; Ren, D.; Wang, X. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization. *Gondwana Res.* 2016, Volume 29(1), 60-82. 690
691
692

-
75. Finkelman, R.B.; Palmer, C.A.; Wang, P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int. J. Coal Geol.* 2018, Volume 185, 138–160. 693
 76. Couto, H. As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã. PhD Thesis, University of Porto, Porto, 1993. 694
 77. Dai, S.; Graham, I.T.; Ward, C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *Int. J. Coal Geol.* 2016, Volume 159, 82-95. 695
 78. Zhao, L.; Dai, S.; Nechaev, V.P.; Nechaeva, E.V.; Graham, I.T.; French, D.; Sun, J. Enrichment of critical elements (Nb-Ta-Zr-Hf-REE) within coal and host rocks from the Datanhao mine, Daqingshan Coalfield, northern China. *Ore Geol. Rev.* 2019, Volume 111, 102951. 696
 79. Taylor, S.R.; McLennan, S.M. *The Continental Crust; its Composition and Evolution; an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks.* Blackwell, Oxford, 1985, 312 pp. 697
 80. Kwiecińska, B.; Pusz, S. Pyrolytic carbon — Definition, classification and occurrence. *Int. J. Coal Geol.* 2016, Volume 163, 1-7. 698

Appendix A

Table. Sample reference and location (see Fig. 4)

Sample reference	Unit	Hydrographic level (m)	Meridian distance (m)	Perpendicular distance (m)
15	TSU B1	114.00	-31395.60	165802.00
17	TSU B1	111.10	-31421.40	165858.30
97/99	TSU B1	3.60	-31394.60	166437.00
204/211	TSU B1	-111.20	-31185.80	166049.70
50	TSU D1	106.71	-31663.00	167211.50
83/84	TSU D1	133.10	-31594.60	166794.20
51	TSU D1	106.71	-31663.50	167214.50
123	TSU D1	3.30	-30880.10	165387.30
75/76	TSU D1	14.90	-31447.70	166833.60
19	TSU B2	96.50	-31184.20	165649.60
21/23	TSU B2	-156.70	-31028.70	166197.50
52	TSU B2	9.70	-31373.40	166721.30
74	TSU B2	27.40	-31438.40	166902.50
42/48	TSU B2	25.10	-31298.40	166047.90
108/116	TSU D2	24.80	-31293.80	166095.40
59/63	TSU D2	-133.10	-31065.60	166345.90
54/58	TSU D2	-125.10	-31087.50	166354.10
215/218	TSU D2	-150.00	-30974.80	166143.40
93/94	TSU D2	-1.80	-31314.60	166796.70
77	EO	50.10	-30680.20	165601.60
95	EO	72.00	-30699.20	165607.30
78/79	EO	68.20	-30684.90	165585.10
80	EO	70.00	-30692.80	165592.70
36/39	EO	101.90	-30739.20	165653.70

Appendix B

Table. Petrographic composition (maceral analysis) and random vitrinite reflectance (%Rr); proximate and ultimate analyses data, and, major and trace-element composition of the studied coals.

Unit		TSU B1				TSU D1					TSU B2				TSU D2				Eastern outcrop					Hard Coals *			
Samples		15	17	97/99	204/211	50	83/84	51	123	75/76	19	21/23	52	74	42/48	108/116	59/63	54/58	215/218	93/94	77	95	78/79		80	36/39	
Macerals (vol%, mmf)	%Rr	4.89	4.51	5.29	4.91	5.16	5.02	5.00	5.02	4.93	4.83	5.50	5.76	4.75	4.82	4.80	4.75	5.06	4.98	4.90	4.96	5.15	5.01	4.93	4.86		
	MM (vol%)	<1	<1	7	10	1	<1	<1	<1	2	1	2	1	1	1	1	1	4	2	3	<1	1	1	1	4		
	Telovitrinite	76	79	66	84	72	57	79	79	52	94	85	60	89	87	72	78	86	73	83	38	88	81	95	71		
	Detrovitrinite	22	16	25	13	25	41	17	20	47	5	11	35	9	9	21	20	13	25	12	51	3	16	2	23		
	Gelovitrinite	<1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Total vitrinite	98	95	91	98	97	98	96	98	99	98	95	96	98	97	94	98	99	98	95	95	89	91	97	96	94	
Total inertinite	2	5	9	2	3	2	4	2	1	2	5	4	2	3	6	2	1	2	5	11	9	3	4	6			
Proximate and ultimate analyses (vol%, mmf)	Ash (vol% d)	17.58	16.96	36.73	39.72	18.74	34.11	16.96	14.29	33.99	11.54	14.14	18.16	14.97	18.04	3.9	36.19	32.39	33.16	17.06	9.88	4.96	6.57	6.21	13.76		
	VM (vol% daf)	14.90	9.15	13.66	10.85	8.12	8.61	8.83	6.17	11.65	7.74	7.56	7.49	6.16	7.20	na	11.86	10.49	13.06	11.98	3.99	6.85	6.31	6.37	6.10		
	C (vol% daf)	83.62	93.39	88.35	89.02	94.59	93.08	92.86	95.61	90.70	93.77	94.16	94.65	95.52	94.24	na	89.05	91.64	89.77	90.72	93.60	94.97	94.97	95.59	95.23		
	H (vol% daf)	1.99	1.95	2.09	2.24	1.76	2.22	1.70	2.03	1.95	1.98	1.74	1.75	1.69	1.00	na	2.12	2.04	2.08	1.75	1.91	1.74	1.87	1.83	1.88		
	N (vol% daf)	0.96	1.11	1.30	1.53	0.92	1.29	0.92	1.02	1.00	1.12	1.07	1.10	1.02	1.17	na	1.25	1.21	1.14	0.94	1.01	1.02	1.05	1.08	0.95		
	Stotal (vol% d)	3.36	1.22	1.35	0.44	1.09	0.49	1.38	0.56	1.04	1.12	0.58	0.58	0.62	0.67	na	1.09	0.86	1.15	1.83	0.76	1.74	0.77	0.73	0.61		
	O (vol% daf)	9.35	2.08	6.13	6.49	1.39	2.67	2.87	0.69	4.77	1.87	2.35	1.80	1.03	2.77	na	5.88	3.83	5.30	4.39	2.64	0.44	1.28	0.73	1.23		
ppm	Al	2.218	2.567	5.769	6.092	1.598	5.388	1.212	1.731	4.626	1.223	1.826	2.514	1.080	1.789	0.778	5.017	3.398	4.292	1.482	0.688	0.143	0.873	0.593	1.582		
	Si	0.051	0.075	0.215	0.164	0.042	0.112	0.023	0.056	0.117	0.037	0.037	0.042	0.023	0.051	0.019	0.159	0.084	0.145	0.028	0.028	0.000	0.009	0.009	0.009	0.028	
	Ca	0.014	0.014	0.021	0.043	0.014	0.029	0.014	0.014	0.050	0.029	0.029	0.071	0.086	0.064	0.057	0.029	0.029	0.214	0.200	0.036	0.057	0.050	0.100	0.093		
	Mg	0.066	0.066	0.145	0.410	0.060	0.103	0.054	0.042	0.121	0.036	0.103	0.090	0.060	0.066	0.024	0.169	0.127	0.259	0.048	0.139	0.066	0.211	0.133	0.223		
	Fe	2.350	0.678	1.210	2.147	0.588	0.322	0.902	0.280	1.259	0.602	1.672	0.937	0.741	0.399	0.511	1.364	1.413	2.238	2.035	0.993	1.574	0.972	1.476	1.217		
	K	0.307	0.432	1.079	0.905	0.158	0.847	0.100	0.648	0.515	0.266	0.315	0.349	0.183	0.523	0.141	1.237	0.631	0.847	0.158	0.050	0.008	0.033	0.033	0.149		
	Mn	0.004	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.008	0.008	0.000	0.004	0.000	0.015	0.008	0.008	0.004	0.008	0.000	0.015	0.000		
	Na	0.141	0.141	0.230	0.171	0.045	0.267	0.045	0.037	0.178	0.037	0.074	0.067	0.074	0.082	0.096	0.156	0.119	0.134	0.022	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000		
	P	0.004	0.002	0.013	0.013	0.002	0.022	0.002	0.002	0.004	0.009	0.009	0.017	0.013	0.013	0.009	0.183	0.127	0.070	0.079	0.004	0.017	0.017	0.009	0.035	0.3	
	S total	3.360	1.220	1.350	0.440	1.090	0.490	1.380	0.560	1.040	1.120	0.580	0.580	0.620	0.670	na	1.090	0.860	1.150	1.830	0.760	1.740	0.770	0.730	0.610		
	Ti	0.066	0.096	0.276	0.210	0.054	0.144	0.030	0.072	0.150	0.048	0.048	0.054	0.030	0.066	0.024	0.204	0.108	0.186	0.036	0.036	0.000	0.012	0.012	0.036	0.9	
	Ag	0.400	0.050	0.200	0.100	0.050	0.050	0.050	0.050	0.200	0.200	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.200	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.1
	As	71.600	65.400	28.400	38.400	47.700	18.600	191.800	11.900	38.000	14.000	4.000	16.100	7.900	15.400	8.100	34.600	33.400	52.500	37.200	12.600	78.900	14.300	9.200	4.300	9	
	Au	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.600	0.250	0.250	0.250	0.250		
	Ba	94.000	120.000	280.000	226.000	48.000	232.000	31.000	199.000	143.000	111.000	85.000	79.000	52.000	158.000	83.000	328.000	166.000	503.000	64.000	18.000	43.000	17.000	14.000	45.000	150	
	Be	0.050	3.000	0.500	0.500	7.000	3.000	3.000	0.500	0.500	0.500	7.000	0.500	0.500	6.000	0.050	3.000	10.000	8.000	0.500	0.050	0.500	0.500	4.000	6.000	2	
	Bi	0.400	0.200	0.600	0.400	0.050	0.050	0.050	0.300	0.050	0.050	0.100	0.050	0.050	0.050	0.500	1.000	0.400	0.300	0.200	0.500	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	1.1
	Cd	0.500	0.200	0.600	0.400	0.050	0.050	0.050	0.300	0.050	0.050	0.100	0.050	0.050	0.050	0.050	1.000	0.400	0.300	0.200	0.500	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.2
	Co	26.000	6.500	17.000	17.100	4.100	8.600	4.900	6.700	11.300	1.500	4.900	12.500	6.300	5.300	7.800	17.100	14.600	18.200	30.200	6.100	2.400	5.700	3.800	3.600	6	
	Cr	41.052	20.526	61.579	54.737	20.526	41.052	6.842	20.526	41.052	6.842	13.684	27.368	13.684	27.368	6.842	47.895	27.368	41.052	6.842	27.368	6.842	6.842	6.842	6.842	20.526	17
	Cs	14.100	17.300	33.400	33.500	6.400	58.200	3.700	16.600	12.100	14.000	21.400	8.900	13.700	27.800	8.500	73.800	31.400	48.900	12.200	0.800	0.600	0.400	0.500	2.000	1.1	
	Cu	42.900	27.800	39.200	41.600	22.600	24.800	16.500	15.900	28.500	3.600	14.100	11.600	17.100	13.200	9.800	36.500	24.500	26.500	42.800	8.600	11.200	15.300	6.300	13.000	16	
	Ga	5.700	3.900	10.300	12.300	1.900	10.400	1.500	3.600	9.300	1.700	1.900	3.700	0.900	2.900	2.000	10.300	5.900	9.500	1.500	2.100	0.250	0.250	0.250	3.300	6	
	Hf	0.700	0.800	2.400	2.000	0.600	1.300	0.400	0.900	1.600	0.500	0.700	0.900	0.300	1.000	0.300	2.000	1.200	1.500	0.300	0.500	0.200	0.200	0.100	0.600	1.2	
	Hg	44.020	32.120	0.940	12.610	0.210	0.470	0.340	1.700	1.030	3.850	0.380	0.370	0.080	8.480	0.730	0.530	1.150	2.080	1.450	0.100	0.780	0.080	0.070	0.220	0.1	
	Mo	4.100	2.500	2.500	3.500	3.100	0.500	2.900	0.400	3.700	3.000	1.300	1.300	0.400	1.900	2.200	1.200	1.200	1.500	2.800	0.500	0.100	0.400	0.300	0.300	2.1	
	Nb	2.300	3.900	7.800	4.900	1.100	6.700	2.400	0.700	8.900	1.200	1.400	2.400	1.000	1.700	0.900	6.200	5.400	4.700	2.300	1.100	0.300	0.050	21.700	22.600	4	
	Ni	61.800	36.400	26.300	28.000	12.600	13.100	14.300	7.000	16.700	4.100	8.900	11.300	5.200	9.700	4.900	26.100	32.200	43.600	38.900	6.200	1.900	10.400	3.800	10.100	17	
	Pb	29.500	10.500	21.800	10.100	13.800	11.400	15.200	15.700	23.100	32.500	5.900	20.500	6.000	7.200	2.200	52.700	7.800	29.300	42.100	1.200	4.200	1.800	1.100	5.400		

LREE	La	20.600	17.300	30.300	34.900	9.600	42.200	5.400	11.200	26.900	7.900	11.200	21.900	6.700	10.800	4.500	22.900	14.100	20.600	9.000	5.300	1.500	4.300	1.800	4.700	11
	Ce	44.000	37.500	60.000	73.700	19.500	89.400	11.000	24.600	54.400	15.300	25.300	45.700	15.700	22.300	10.500	44.100	28.800	39.500	18.400	12.500	2.500	10.100	4.700	10.700	23
	Pr	5.270	4.000	6.210	7.940	1.940	9.940	1.090	3.020	5.870	1.670	2.710	4.970	1.670	2.500	1.310	4.860	3.000	4.580	1.890	1.430	0.190	1.070	0.430	1.060	3.4
	Nd	20.700	17.500	24.700	30.700	7.500	41.400	4.500	12.600	24.000	6.800	11.500	21.200	7.700	10.000	5.300	19.400	13.000	16.300	8.800	5.900	1.700	4.900	2.300	4.400	12
	Sm	4.420	3.640	4.970	6.470	1.420	7.700	0.820	1.970	4.750	1.570	2.110	3.540	1.360	1.780	0.970	4.010	2.590	3.120	2.050	1.010	0.180	0.850	0.720	1.180	2.2
HREE	Eu	0.780	0.790	1.000	1.490	0.240	2.020	0.140	0.430	0.970	0.290	0.520	0.870	0.420	0.420	0.210	0.820	0.670	0.690	0.550	0.200	0.080	0.200	0.100	0.280	0.4
	Gd	3.650	2.700	3.720	5.910	1.340	6.750	0.720	1.640	4.000	1.070	1.810	2.830	1.440	1.530	0.830	3.740	3.380	3.120	2.490	0.910	0.210	1.260	0.770	0.990	2.7
	Tb	0.480	0.380	0.510	0.870	0.160	0.810	0.100	0.210	0.580	0.120	0.180	0.430	0.120	0.190	0.110	0.560	0.410	0.450	0.350	0.130	0.040	0.130	0.080	0.160	0.3
	Dy	2.370	1.790	3.010	4.970	0.930	3.720	0.640	1.240	3.010	0.690	0.840	2.010	0.710	1.060	0.570	2.910	2.010	2.570	1.470	0.660	0.180	0.720	0.370	0.990	2.1
	Ho	0.440	0.410	0.570	0.850	0.180	0.720	0.110	0.270	0.540	0.120	0.140	0.380	0.150	0.200	0.110	0.550	0.320	0.450	0.260	0.140	0.050	0.140	0.100	0.150	0.6
	Er	1.080	1.090	1.820	2.450	0.520	2.060	0.350	0.790	1.710	0.470	0.450	1.100	0.350	0.570	0.320	1.530	1.020	1.440	0.610	0.410	0.180	0.470	0.390	0.430	1
	Tm	0.170	0.140	0.230	0.300	0.060	0.270	0.030	0.100	0.220	0.070	0.050	0.130	0.050	0.080	0.040	0.180	0.130	0.190	0.080	0.060	0.020	0.030	0.030	0.060	0.3
	Yb	1.080	1.020	1.660	2.270	0.480	1.860	0.290	0.740	1.420	0.270	0.380	0.750	0.260	0.460	0.260	1.560	0.990	1.320	0.460	0.350	0.100	0.240	0.270	0.430	1
	Lu	0.160	0.150	0.260	0.290	0.050	0.260	0.050	0.100	0.190	0.040	0.050	0.130	0.030	0.070	0.040	0.230	0.130	0.180	0.050	0.050	0.005	0.020	0.020	0.070	0.2

mmf: mineral-matter-free basis; Rr: vitrinite random reflectance; MM: minerals; TV: telovitrinite; DV: detrovitrinite; GV: gelovitrinite

VM: volatile matter; d: dry basis; daf: dry and ash-free basis

na: not available

* value established for the worldwide hard coals by Ketris and Yudovich [72]

Values in boldface are higher than worldwide concentration for hard coals by Ketris and Yudovich [72]