

Universidade do Porto, Faculdade de Ciências,  
Departamento de Geologia

ESTUDO PETROLÓGICO E  
GEOQUÍMICO DOS CARVÕES DA  
BACIA DE RIO MAIOR

por

Deolinda Maria dos Santos Flores Marcelo da Fonseca

VOLUME I  
Texto - Anexos

Porto - 1996

ESTUDO PETROLÓGICO E  
GEOQUÍMICO DOS CARVÕES DA  
BACIA DE RIO MAIOR

VOLUME I  
Texto - Anexos

Universidade do Porto, Faculdade de Ciências,  
Departamento de Geologia

ESTUDO PETROLÓGICO E  
GEOQUÍMICO DOS CARVÕES DA  
BACIA DE RIO MAIOR

por

Deolinda Maria dos Santos Flores Marcelo da Fonseca

VOLUME I

Texto - Anexos

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala .....
Coloc. 552.574:550.4 (632)/FON & E v.1
N.º 4.555.51
FACULDADE DE CIÊNCIAS

NS-9352

Porto - 1996

Dissertação apresentada à Faculdade  
de Ciências da Universidade do Porto  
para obtenção do grau de Doutor em  
Geologia

“Se não ousarmos atacar problemas  
tão difíceis que o erro seja quase  
inevitável, então não haverá  
crescimento do conhecimento”

K. Popper

# ÍNDICE

## VOLUME I

Lista de figuras.....	xii
Lista de quadros.....	xix
Lista de tabelas.....	xx
Resumo.....	xxiii
Abstract.....	xxvii
Preâmbulo.....	xxxii
1. INTRODUÇÃO. OBJECTIVOS DO TRABALHO.....	1
2. ESTUDOS ANTERIORES E FUTUROS.....	4
3. A BACIA DE RIO MAIOR.....	5
3.1. Localização geográfica e enquadramento geológico.....	5
3.2. Génese e deformação da Bacia de Rio Maior.....	7
3.3. Litostratigrafia.....	8
3.4. Paleoflora e Paleoclima.....	13
3.4.1. Diatomáceas.....	13
3.4.2. Macroflora.....	13
3.4.3. Microflora.....	14
3.4.4. Considerações paleoclimáticas.....	16
3.5. Discussão da idade.....	18
3.6. A Bacia de Lignites e Diatomitos.....	21
3.6.1. Características litológicas das camadas de lignite.....	21
3.6.2. Estrutura da Bacia.....	26
4. METODOLOGIAS E TÉCNICAS UTILIZADAS.....	29
4.1. Amostragem e preparação das amostras.....	29
4.1.1. Amostragem.....	29
4.1.2. Preparação das amostras.....	31
4.2. Caracterização petrológica.....	32
4.2.1. Análise maceral, Composição em microlitótipos, carbominerites e minerite, Poder reflector aleatório da huminite e Análise em fluorescência.....	32
4.2.2. Microscopia electrónica de varrimento.....	38

4.3. Caracterização geoquímica e por ensaios físico-químicos.....	38
4.3.1. Análise imediata, Análise elementar, Determinação das diferentes formas de enxofre e Poder calorífico.....	38
4.3.2. Tratamento com solventes orgânicos. Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa.....	39
4.3.2.1. Introdução.....	39
4.3.2.2. Extracção da fracção solúvel em solventes orgânicos e fraccionamento do extracto.....	42
4.3.2.3. Análise da fracção alifática. Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa.....	43
4.3.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier....	43
4.3.3.1. Introdução.....	43
4.3.3.2. Técnica.....	46
4.3.4. Pirólise Rock-Eval.....	48
5. RESULTADOS.....	50
5.1. Caracterização petrológica.....	50
5.1.1. Introdução. Origem e evolução dos macerais.....	50
5.1.2. Estudo petrográfico.....	53
5.1.2.1. Identificação e descrição dos constituintes orgânicos.....	53
5.1.2.2. Outros constituintes.....	61
5.1.2.3. Matéria mineral.....	62
5.1.2.4. Composição petrográfica. Análise maceral.....	63
5.1.2.5. Composição em microlitótipos, carbominerites e minerite....	68
5.1.2.6. Poder reflector aleatório da huminite.....	70
5.1.2.7. Análise em fluorescência.....	71
5.1.3. Microscopia electrónica de varrimento.....	77
5.2. Caracterização geoquímica e por ensaios físico-químicos.....	78
5.2.1. Análise imediata.....	80
5.2.2. Análise elementar.....	80
5.2.3. Poder calorífico.....	86
5.2.4. Extracção da fracção solúvel em solventes orgânicos e fraccionamento do extracto.....	86
5.2.5. Análise da fracção alifática / Identificação dos biomarcadores. Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa.....	88
5.2.6. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier....	99
5.2.6.1. Estudo da matéria orgânica.....	99
5.2.6.2. Estudo da matéria mineral.....	108
5.2.7. Pirólise Rock-Eval.....	109

6. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	115
6.1. Composição e origem dos carvões de Rio Maior.....	115
6.1.1. Fracção orgânica.....	115
6.1.2. Fracção inorgânica.....	121
6.2. Fácies e interpretação paleoambiental.....	123
6.3. Grau de evolução da matéria orgânica.....	138
6.4. Os carvões de Rio Maior como potenciais produtores de hidrocarbonetos (líquidos e gasosos).....	141
7. CLASSIFICAÇÃO DOS CARVÕES.....	147
8. CONCLUSÕES.....	151
9. REFERÊNCIAS.....	155

### **Anexo I**

• Sondagens estudadas: Listagem, coordenadas topográficas e cota de superfície.....	175
• Camadas de Lignite: Listagem, identificação, descrição litológica e profundidade.....	176

<b>Anexo II</b> - Nova proposta de identificação das camadas de lignite de algumas sondagens estudadas.....	192
---	-----

## **VOLUME II**

Tabelas

Estampas



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Diversidade das áreas de investigação do carvão (segundo van Krevelen 1993).
- Figura 2. Enquadramento geológico da “Bacia de Rio Maior”, baseado na Carta Geológica de Portugal, escala 1/50 000, Folhas 26D (1959) e 30B (1965).
- Figura 3. Esboço da “Bacia de Rio Maior” mostrando a extensão das areias brancas de base, assim como os dois alinhamentos principais de fracturas que a limitam (Carvalho & Pereira 1973).
- Figura 4. Esquema mostrando a posição dos diapíros de Caldas da Rainha e de Fonte da Bica (Zbyszewski 1959).
- Figura 5. Posição dos nove conjuntos polínicos definidos nas duas sondagens estudadas por Diniz (1984a). Identificação das camadas de lignite na sondagem F-58 segundo Relatório EDP (1978) e na sondagem F-16 segundo Zbyszewski (1967).
- Figura 6. Evolução climática deduzida a partir do conteúdo esporopolínico (Diniz 1984a).
- Figura 7. Perfis esquemáticos transversais da “Bacia de Lignites e Diatomitos” (Zbyszewski 1967), com identificação das camadas de lignite.  
1. Parte norte da bacia  
2. Parte sul da bacia.
- Figura 8. Perfis esquemáticos longitudinais da “Bacia de Lignites e Diatomitos” (Zbyszewski 1967), com identificação das camadas de lignite. A mesma legenda estratigráfica da fig. 7.  
1. Parte norte da bacia  
2. Parte sul da bacia.
- Figura 9. “Bacia de lignites e diatomitos” de Rio Maior. Topografia da superfície do muro das quatro camadas principais de lignite (A, D, E e F) (Zbyszewski 1967).
- Figura 10. Enquadramento geológico da “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior, (baseado na Carta Geológica de Portugal, escala 1/50 000, Folha 26D, 1959) **com localização das sondagens estudadas.**
- Figura 11. Organigrama de preparação das amostras para as análises efectuadas.
- Figura 12. Composição da matéria orgânica disseminada nas rochas sedimentares (Tissot & Welte 1984). Apesar de, por definição, um carvão conter menos de 50% de cinzas e, portanto, a fracção mineral ser inferior aquela que é apresentada, este esquema evidencia a relação existente entre cerogénio e betume [conceito geoquímico e, não, petrográfico], bem como a composição da fracção solúvel em solventes orgânicos.

- Figura 13. Fontes de hidrocarbonetos e sua relação com a evolução da matéria orgânica. Os biomarcadores (ou fósseis geoquímicos) representam a primeira fonte de hidrocarbonetos (setas e campos a negro) sendo a degradação da matéria orgânica a segunda e principal fonte de hidrocarbonetos (setas a ponteadas) (Tissot & Welte 1984).
- Figura 14. Organograma do método analítico seguido no estudo da fração orgânica solúvel em diclorometano.
- Figura 15. Exemplo de um espectro de um carvão (parte superior) e deconvolução do mesmo para melhor visualização das contribuições relativas dos diferentes grupos funcionais (Painter *et al.* 1985).
- Figura 16. Linhas de base usadas neste trabalho para os cálculos da absorvância real e da área integrada dos alifáticos (área a tracejado).
- Figura 17. Esquema das reações químicas verificadas durante a humificação (Flaig 1968).
- Figura 18. Evolução dos constituintes ligno-celulósicos durante a diagênese, baseada nas ideias de Hatcher (van Krevelen 1993).
- Figura 19. Localização das sondagens estudadas. 1. Sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F); 2. Sondagens que cortaram três camadas principais (D, E e F); 3. Sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) camadas principais; 4. Sondagens que interceptaram uma camada principal (A, D ou F). (Baseado na fig. 10).
- Figura 20. Correlações entre tecidos (macerais) e microlitótipos teliniticos (1), entre detritos (macerais) e microlitótipos detríticos (2) e entre matéria mineral e carbominerites mais minerite (3).
- Figura 21. Variação do poder reflector aleatório dos macerais do grupo da huminite nas quatro camadas principais interceptadas pela sondagem F-52 (tabela 17).
- Figura 22. Variação do poder reflector aleatório dos macerais do grupo da huminite nas quatro camadas principais interceptadas pela sondagem F-71 (tabela 17).
- Figura 23. Variação do poder reflector aleatório dos macerais do grupo da huminite nas quatro camadas principais interceptadas pela sondagem F-97 (tabela 17).
- Figura 24. Esquema do modelo estrutural da fluorescência dos macerais (Lin & Davis 1988).
- Figura 25. Colunas litostratigráficas das três sondagens de que se seleccionaram amostras para a caracterização geoquímica das lignites de Rio Maior e correlação das camadas de lignite estudadas.
- Figura 26. Variação, de camada para camada, dos teores de carbono (C %), hidrogénio (H %), azoto (N %), enxofre total (St %), enxofre orgânico (Sorg %) e oxigénio (O %), na base "seco sem cinzas" [ssc] (tabela 19).
- Figura 27. Correlação entre os teores de hidrogénio (H %) e de matérias voláteis (MV %), ambos na base "seco sem cinzas" [ssc].

- Figura 28. Correlações entre os teores de alginite (% em volume) “sem matéria mineral” [smm] e os teores em hidrogénio (H %) e em matérias voláteis (MV %), ambos na base “seco sem cinzas” [ssc].
- Figura 29. Variação, de camada para camada, dos teores de enxofre total (St), enxofre orgânico (Sorg), enxofre piritico (Sp) e enxofre sulfato (Ss), na base “seco” [s] (tabela 19).
- Figura 30. Relação entre os teores de enxofre total (St %) e de enxofre sulfato (Ss %), ambos na base “seco” [s].
- Figura 31. Relações entre os teores de enxofre total (St %) e de enxofre sulfato (Ss %) para as camadas A e D, e de enxofre total (St %) e de enxofre orgânico (Sorg %) para as camadas E e F. Todos os teores são apresentados na base “seco” [s].
- Figura 32. Posição das amostras estudadas na diagrama de van Krevelen (Exemplo: 51 F = sondagem F-51, camada F). As linhas evolutivas foram definidas por Tissot & Welte (1984) e a banda de evolução dos carvões por Durand *et al.* (1983).
- Figura 33. Variação, de camada para camada, do rendimento de extracção (mg/g C org) e das fracções alifática (%), aromática (%) e dos compostos NSO (%) (tabela 21).
- Figura 34. Diagrama triangular mostrando a composição da fracção solúvel em solventes orgânicos (Aro - Aromáticos; Ali - Alifáticos; NSO - Compostos NSO).
- Figura 35. Cromatogramas da fracção alifática das camadas A, D, E e F da sondagem F-51. 16, 17,...: número de carbonos dos n-alcenos, **D1**: pimarano, **D2**:  $\alpha$ -filocladano, **P1**: 24,25, dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene, **P2**: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene; **H1**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, **H2**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, **H3**: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, **H4**: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, **H5**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, **H6**: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano, **H7**: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano.
- Figura 36. Cromatogramas da fracção alifática das camadas A, D, E e F da sondagem F-97. 16, 17,...: número de carbonos dos n-alcenos, **D1**: pimarano, **D2**:  $\alpha$ -filocladano, **P1**: 24,25, dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene, **P2**: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene; **H1**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, **H2**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, **H3**: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, **H4**: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, **H5**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, **H6**: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano, **H7**: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano.
- Figura 37. Cromatogramas da fracção alifática das camadas A, D, E e F da sondagem F-98. 16, 17,...: número de carbonos dos n-alcenos, **D1**: pimarano, **D2**:  $\alpha$ -filocladano, **P1**: 24,25, dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene, **P2**: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene; **H1**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, **H2**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, **H3**: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, **H4**: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, **H5**: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, **H6**: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano, **H7**: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano.
- Figura 38. Estruturas de alguns compostos químicos identificados nas lignites de Rio Maior: pimarano (D1),  $\alpha$ -filocladano (D2), 24,25-dinorolea-1,3,5(10), 12-tetraena (P1), 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene (P2).
- Figura 39. Estruturas de alguns compostos químicos identificados nas lignites de Rio Maior: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano (H1), 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano (H2), 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano (H3), 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano (H4).

- Figura 40. Estruturas de alguns compostos químicos identificados nas lignites de Rio Maior: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (H5), 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano (H6), 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (H7).
- Figura 41. Variação, de camada para camada, do total de hopanóides ( $\mu\text{g/g C org}$ ) e da concentração de 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano ( $\mu\text{g/g C org}$ ) (tabela 22).
- Figura 42. Espectros de infravermelhos das camadas A, D, E e F da sondagem F-51. No espectro da camada A foram assinaladas as frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) a que ocorrem as bandas devidas à matéria orgânica e à matéria mineral referidas no texto.
- Figura 43. Espectros de infravermelhos das camadas A, D, E e F da sondagem F-97. No espectro da camada F foram assinaladas as frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) a que ocorrem as bandas devidas à matéria mineral. Para a identificação das frequências das restantes bandas ver fig. 42.
- Figura 44. Espectros de infravermelhos das camadas A, D, E e F da sondagem F-98. Para a identificação das frequências das diferentes bandas devidas à matéria orgânica e à matéria mineral ver figs 42 e 43.
- Figura 45. Variação, de camada para camada, das absorvâncias dos grupos funcionais hidroxilo, carbonilo, concentração de hidrogénio alifático e ligações C=C aromático (tabela 24).
- Figura 46. Representação das amostras estudadas no diagrama de Ganz & Kalkreuth (1990) (Exemplo: 51 F = sondagem, F-51 camada F).
- Figura 47. Variação do factor  $A_x\text{TOC}x10$ , de camada para camada, nas três sondagens estudadas (tabela 25).
- Figura 48. Variação, de camada para camada, dos parâmetros da pirólise Rock-Eval nas sondagens estudadas (tabela 26).
- Figura 49. Relação entre o rendimento de extracção com diclorometano ( $\text{mg/g C org}$ ) e o parâmetro S1 ( $\text{mg HC/g rocha}$ ) obtido na pirólise Rock-Eval (tabelas 21 a 26).
- Figura 50. Relação entre a composição da fracção solúvel em solventes orgânicos (betume) e os parâmetros S1 e S2 obtidos na pirólise Rock-Eval (Espitalié *et al.* 1985b).
- Figura 51. Relação entre o teor em carbono orgânico total (TOC, % de massa) e o parâmetro S2 ( $\text{mg HC/g rocha}$ ) obtido na pirólise Rock-Eval.
- Figura 52. Correlação entre  $T_{\text{máx}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) e o índice de produção (IP) obtido na pirólise Rock-Eval.
- Figura 53. Projecção das amostras estudadas no diagrama IH ( $\text{mg HC/g TOC}$ )- $T_{\text{máx}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) (segundo Espitalié *et al.* 1985b) (Exemplo: 51 F = sondagem F-51, camada F).
- Figura 54. Diagrama triangular ilustrando a distribuição dos grupos de macerais ("sem matéria mineral", tabelas 2, 4, 6 e 8) nas quatro camadas principais interceptadas por todas as sondagens estudadas.

- Figura 55. Diagrama triangular ilustrando a distribuição em Tecidos, Detritos e Geles ("sem matéria mineral", tabelas 2, 4, 6 e 8) nas quatro camadas principais interceptadas por todas as sondagens estudadas.  
 Tecidos=textinite+ ulminite+fusinite+semi-fusinite  
 Detritos=atrinite+densinite+liptodetrinite+inertodetrinite  
 Geles=gelinite+corpohuminite+macrinite
- Figura 56. Variação lateral dos constituintes Tecidos, Detritos, Geles (ver legenda fig. 55), Liptinite total e Matéria mineral (tabela 1) ao longo de um perfil longitudinal de orientação NW-SE (perfil 1 fig. 10), que inclui as sondagens (F-95, F-98, F-51, F-96, F-97, ver fig. 10) que interceptaram as quatro camadas principais.
- Figura 57. Variação lateral dos constituintes Tecidos, Detritos, Geles (ver legenda fig. 55), Liptinite total e Matéria mineral (tabela 1) ao longo de um perfil longitudinal de orientação NW-SE (perfil 2 fig. 10), que inclui as sondagens (F-79, F-70, F-71, F-59, F-102, F-52, F-76, ver fig. 10) que interceptaram as quatro camadas principais.
- Figura 58. Variação do quociente de gelificação (QG, tabelas 27 a 30) de von der Brellie & Wolf (1981), em profundidade, nas quatro camadas principais interceptadas por todas as sondagens estudadas.  
 Quociente de gelificação=(ulminite+densinite+gelinite)/(textinite+atrinite)
- Figura 59. Diagrama de Calder et al. (1991) com projecção dos dados relativos às amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais.  
 1. O índice de influência da água (IA) foi calculado utilizando o teor de cinzas (base "seco") determinado na análise imediata.  
 2. O índice de influência da água (IA) foi calculado utilizando o teor de matéria mineral determinado na análise maceral.
- Figura 60. Diagramas de fácies e de paleoambientes baseados na análise de macerais com projecção dos dados relativos às amostras provenientes das sondagens que interceptaram as **quatro camadas principais (A, D, E e F)** (tabela 27).  
 1. Relação dos índices IPT e IG no diagrama de fácies de Diessel (1986).  
 2. Relação dos índices IV e IA no diagrama de paleoambientes de Calder *et al.* (1991).  
 3. Diagrama ternário ilustrando a associação de fácies proposta por Mukhopadhyay (1986).  
 Nota: Tal como explicado no texto os índices utilizados são calculados com base nos dados da análise maceral.
- Figura 61. Diagramas de fácies e de paleoambientes baseados na análise de macerais, e projecção dos dados relativos a **todas** as amostras estudadas (tabelas 27 a 30 e 32).  
 1. Relação dos índices IPT e IG no diagrama de fácies de Diessel (1986).  
 2. Relação dos índices IV e IA no diagrama de paleoambientes de Calder *et al.* (1991).  
 3. Diagrama ternário ilustrando a associação de fácies proposta por Mukhopadhyay (1986).  
 Nota: Tal como explicado no texto os índices utilizados são calculados com base nos dados da análise maceral.

- Figura 62. Diagramas de fácies e de paleoambientes baseados na composição em microlitótipos e carbominerites com projecção dos dados relativos às amostras em que se determinou a composição em microlitótipos e carbominerites (tabelas 33 e 34).  
 1. Diagrama ambiental de Smyth (1984).  
 2. Diagrama de fácies de Marchioni (1980 *in* Pradier *et al.* 1994).  
 Nota: Tal como explicado no texto os índices utilizados são calculados com base nos dados da análise de microlitótipos e carbominerites.
- Figura 63. Distribuição espacial das fácies orgânicas definidas para as quatro camadas principais (A, D, E e F) de lignites de Rio Maior (ver quadro 13).
- Figura 64. Representação esquemática dos diferentes tipos de pântanos (Moore 1995).  
 A - Pântano de vegetação herbácea (“marsh”); B - Pântano de vegetação herbácea e de floresta (“swamp-marsh complex”); C - Pântano de floresta (“swamp forest”); D - Pântano elevado (“raised bog”); Ei - Pântano de vegetação herbácea (“marsh”) a desenvolver uma plataforma flutuante; Eii - Pântano elevado flutuante (“bog”).  
 Tipos de sedimentos : a - Sedimentos límnicos; b - turfa de vegetação herbácea; c - turfa xilóide; d - turfa proveniente de pântanos elevados.  
 Os pântanos de tipo D, Eii são ombrotróficos os restantes são reotróficos.
- Figura 65. Relação entre a influência relativa do nível freático e da pluviosidade no desenvolvimento de um pântano (Moore 1987). P - Precipitação; E - Evaporação.
- Figura 66. Correlação entre o parâmetro T<sub>máx</sub> (°C) obtido na pirólise Rock-Eval e a espessura de sedimentos (m) existente a tecto de cada camada nas sondagens F-51, F-97 e F-98.
- Figura 67. Correlação entre  $\Delta T_{máx}$  (°C) e a espessura de sedimentos (m) existente entre as camadas A e F.
- Figura 68. Projecção das lignites de Rio Maior no diagrama que relaciona os potenciais em hidrocarbonetos (líquidos e gasosos) estimados pelos parâmetros de pirólise Rock-Eval S1+S2 (mg HC/g rocha) com os parâmetros obtidos por espectroscopia de infravermelhos (Ganz & Kalkreuth 1987) (Exemplo: 51F=sondagem F-51, camada F).
- Figura 69. Correlações entre o parâmetro S2 (mg HC/g C org) obtido na pirólise Rock-Eval e (1) a composição em liptinite total (% de volume, [smm]) determinada na análise maceral e (2) Matrizes organo-minerais (MOM) (% em volume) determinadas na análise de microlitótipos e carbominerites.
- Figura 70. Relação entre o teor de liptinite total (% em volume, [smm]) e o índice de hidrogénio IH (mg HC/g de TOC) obtido a partir da pirólise Rock-Eval.
- Figura 71. Correlação entre o teor de matrizes organo-minerais (MOM, % em volume) e o índice de hidrogénio IH (mg HC/g TOC) obtido a partir da pirólise Rock-Eval.

- Figura 72. Correlação entre o índice de hidrogénio IH (mg HC/g TOC) obtido a partir da pirólise Rock-Eval e a concentração em hidrogénio alifático determinado por espectroscopia de infravermelhos.
- Figura 73. Correlação entre o parâmetro S2 (mg HC/g rocha) obtido na pirólise Rock-Eval e o factor AxTOCx10 de Ganz & Kalkreuth (1987, 1990).
- Figura 74. Correlação entre S2 (mg HC/g C org) obtido a partir da pirólise Rock-Eval e o rendimento em hidrocarbonetos (Rend. HC) calculado com base na fórmula proposta por Saxby & Shibaoka (1986).
- Figura 75. Classificação Internacional dos Carvões em Camada da CEE-NU (Sousa & Pinheiro 1994).
- Figura 76. Classificação Internacional dos Carvões em Camada da CEE-NU (versão planificada) (Sousa & Pinheiro 1994).
- Figura 77. Classificação dos carvões de Rio Maior quanto à composição petrográfica (análise maceral [smm] % em volume) de acordo com a proposta CEE-NU-1990 (Sousa & Pinheiro 1994).
- Figura AII-1a. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: **localização dos perfis interpretativos.**
- Figura AII-1b. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: **perfil longitudinal interpretativo AII-1.** Ver legenda figura AII-1f.
- Figura AII-1c. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: **perfil longitudinal interpretativo AII-2.** Ver legenda figura AII-1f.
- Figura AII-1d. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: **perfil transversal interpretativo AII-3.** Ver legenda figura AII-1f.
- Figura AII-1e. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: **perfil transversal interpretativo AII-4.** Ver legenda figura AII-1f.
- Figura AII-1f. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: **perfil transversal interpretativo AII-5.**

## LISTA DE QUADROS

- Quadro 1. Quadro de correlação das unidades litostratigráficas do Cenozóico português (Carta Geológica de Portugal à escala 1/5000 000, 1992)
- Quadro 2. Cronostratigrafia e biostratigrafia do Neogénico e do Quaternário; glaciações e indústrias líticas (Modificado de Pais 1989, Antunes *et al* 1986c, Harland *et al* 1982 e Penalva 1984).
- Quadro 3. Sistema de Nomenclatura Internacional de Stopes Heerlen: macerais dos carvões de grau inferior (International Handbook of Coal Petrography 1971).
- Quadro 4. Proposta de sistema de nomenclatura para microlitótipos em carvões de grau inferior (Schneider 1993). Esta classificação foi a utilizada nas contagens efectuadas no presente trabalho.
- Quadro 5. Sistema de nomenclatura para microlitótipos em carvões de grau inferior proposto Sontag *et al.* (1965 *in* Schneider 1994) e retomado por Schneider (1980, 1994).
- Quadro 6. Bandas de absorção no infravermelho dos grupos funcionais presentes nos carvões (Painter *et al.* 1985).
- Quadro 7. Distinção entre turfa e lignite (Stach *et al.* 1982).
- Quadro 8. Análises petrográficas efectuadas em cada uma das amostras estudadas (**AM** - análise maceral, **M** - composição em microlitótipos, carbominerites e minerite, **PR** - poder reflector aleatório, **F** - análise microfluorimétrica).
- Quadro 9. Número de análises petrográficas efectuadas em cada uma das camadas.
- Quadro 10. Morfologia e aspectos característicos dos macerais dos carvões de grau inferior (modificado a partir de Teichmüller 1989 e Mukhopadhyay & Hatcher 1993).
- Quadro 11. Bandas de absorção no infravermelho dos minerais identificados nas lignites de Rio Maior (Moenke 1974, Farmer 1974, Jenkins & Walker 1978, Estep *et al.* 1968).
- Quadro 12. Equivalência entre a nomenclatura dos microlitótipos dos carvões de grau inferior e os dos carvões de grau médio e superior utilizada no cálculo de parâmetros dos diagramas de fácies: parâmetros A, B, C e D de Marchioni 1980 (*in* Pradier *et al.* 1994) e parâmetros A', B' e C' de Smyth (1984).
- Quadro 13. Fácies definidas neste trabalho para as lignites de Rio Maior, suas características petrográficas e regime hidrográfico.
- Quadro AII-1. Identificação das camadas de lignite interceptadas por algumas sondagens tal como interpretadas por Afonso (1981) e na nova proposta.



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Resultados da análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F).
- Tabela 2. Resultados da análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F).
- Tabela 3. Resultados da análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as três camadas principais (D, E e F).
- Tabela 4. Resultados da análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as três camadas principais (D, E e F).
- Tabela 5. Resultados da análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) camadas principais.
- Tabela 6. Resultados da análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) camadas principais.
- Tabela 7. Resultados da análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram uma camada principal (A, D ou F).
- Tabela 8. Resultados da análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram uma camada principal (A, D ou F).
- Tabela 9. Resultados da análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as camadas não principais ("a", B, C, C.1 e C.2).
- Tabela 10. Resultados da análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as camadas não principais ("a", B, C, C.1 e C.2).
- Tabela 11. Resultados da composição em microlitótipos, carbominerites e minerites nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F).
- Tabela 12. Resultados da composição em microlitótipos, carbominerites e minerites nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram três (D, E e F ou A, D e E) e duas (A e D) camadas principais.
- Tabela 13. Poder reflector aleatório ( $\bar{R}_a$  %), desvio padrão ( $\sigma$ ), número de medidas efectuadas (N) e valores máximo (Máx.) e mínimo (Min.) medidos nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F).

- Tabela 14. Poder reflector aleatório ( $\bar{R}$  a %), desvio padrão ( $\sigma$ ), número de medidas efectuadas (N) e valores máximo (Máx.) e mínimo (Mín.) medidos nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram três camadas principais (D, E e F).
- Tabela 15. Poder reflector aleatório (Ra %), desvio padrão ( $\sigma$ ), número de medidas efectuadas (N) e valores máximo (Máx.) e mínimo (Mín.) medidos nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) camadas principais.
- Tabela 16. Poder reflector aleatório (Ra %), desvio padrão ( $\sigma$ ), número de medidas efectuadas (N) e valores máximo (Máx.) e mínimo (Mín.) medidos nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram uma camada principal (A, D ou F).
- Tabela 17. Poder reflector aleatório ( $\bar{R}$  a %), desvio padrão ( $\sigma$ ) e número de medidas efectuadas (N) em todos os macerais do grupo da huminite, nas sondagens F-52, F-71 e F-97.
- Tabela 18. Parâmetros microfluorimétricos de constituintes seleccionados e da resina sintética usada na preparação das amostras: Q (650/500), I (546nm). ( $\sigma$  - desvio padrão, N - número de medidas efectuado).
- Tabela 19. Valores da análise imediata, da análise elementar, das diferentes formas de enxofre e das razões atômicas O/C e H/C.
- Tabela 20. Valores do poder calorífico (MJ/kg) nas bases “húmido, sem cinzas” [h,sc] e “seco sem cinzas” [ssc], e da humidade total na base “como recebido” [cr].
- Tabela 21. Rendimentos de extracção com diclorometano e composição do extracto.
- Tabela 22. Concentração ( $\mu\text{g/g}$  C org) dos compostos orgânicos presentes nas fracção alifática.
- Tabela 23. Parâmetros geoquímicos calculados a partir dos resultados semi-quantitativos das análises cromatográficas da tabela 22.
- Tabela 24. Absorvâncias reais das bandas de matéria orgânica e da área total dos compostos alifáticos das amostras estudadas.
- Tabela 25. Índices propostos por Ganz & Kalkreuth (1987, 1990) calculados a partir das absorvâncias da tabela 24.
- Tabela 26. Valores dos parâmetros da pirólise Rock-Eval.
- Tabela 27. Valores do quociente de gelificação (QG) de von der Brellie & Wolf (1981) e dos índices petrográficos de Diessel (1986), Calder *et al.* (1991) e Mukhopadhyay (1986) nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F).

- Tabela 28. Valores do quociente de gelificação (QG) de von der Brellie & Wolf (1981) e dos índices petrográficos de Diessel (1986), Calder et al. (1991) e Mukhopadhyay (1986) nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram três camadas principais (D, E e F).
- Tabela 29. Valores do quociente de gelificação (QG) de von der Brellie & Wolf (1981) e dos índices petrográficos de Diessel (1986), Calder et al. (1991) e Mukhopadhyay (1986) nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) camadas principais.
- Tabela 30. Valores do quociente de gelificação (QG) de von der Brellie & Wolf (1981) e dos índices petrográficos de Diessel (1986), Calder *et al.* (1991) e Mukhopadhyay (1986) nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram uma camada principal (A, D ou F).
- Tabela 31. Valores máximo e mínimo do quociente de gelificação (QG) das quatro camadas principais das lignites de Rio Maior (conforme tabelas 27 a 30).
- Tabela 32. Valores dos índices petrográficos de Diessel (1986), Calder *et al.* (1991) e Mukhopadhyay (1986) das camadas não principais ("a", B, C, C.1 e C.2).
- Tabela 33. Valores dos parâmetros A, B, C e D de Marchioni 1980 (*in Pradier et al.* 1994) e os parâmetros A', B' e C' de Smyth (1984) nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F).
- Tabela 34. Valores dos parâmetros A, B, C e D de Marchioni 1980 (*in Pradier et al.* 1994) e os parâmetros A', B' e C' de Smyth (1984) nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram três (A, D e E ou D, E e F) e duas (A e D) camadas principais.
- Tabela 35. Tmax das camadas A e F (conforme tabela 26) e sua correspondência com as espessuras de sedimentos entre as mesmas camadas e de cobertura da camada A.
- Tabela 36. Rendimentos em hidrocarbonetos calculados a partir da fórmula proposta por Saxby & Shibaoka (1986).
- Tabela A I-1. **Sondagens estudadas:** Listagem, coordenadas topográficas e cota de superfície (em metros) (ver também fig. 10).
- Tabela A I-2. **Camadas de Lignite:** Listagem, identificação, descrição litológica, profundidade (em metros) a que foram interceptadas e número de laboratório das amostras estudadas.
- Tabela A II-1. Análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens cuja identificação das camadas suscitou dúvidas, assim como das sondagens implantadas no mesmo sector da bacia.
- Tabela A II-2. Análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens cuja identificação das camadas suscitou dúvidas, assim como das sondagens implantadas no mesmo sector da bacia.

## Resumo

A Bacia de Rio Maior corresponde a uma depressão tectónica, alongada na direcção NNW-SSE, cujo substrato é formado pelo Miocénico (detrítico e calcário) visível nos bordos norte, oeste e sul. No bordo oriental, o contacto é estabelecido por falha, com formações do Jurássico superior, do Cretácico, do Paleogénico e do Miocénico, neste caso na parte SE deste bordo. O enchimento sedimentar desta Bacia compreende de muro para tecto (Zbyszewski 1967): espessa camada de areias finas caulíferas, diatomitos e lignites em camadas mais ou menos alternantes e cobertura greso-argilosa.

Os diatomitos e as lignites do topo da bacia fazem parte da Bacia de Lignites e Diatomitos, também ela com orientação NNW-SSE, e que se localiza no bordo oriental da Bacia de Rio Maior. Os diatomitos e as lignites formam um pequeno sinclinal dissimétrico, depositaram-se numa estreita depressão escavada no substrato arenoso, apresentando duas zonas mais profundas uma a norte e outra a sul, observando-se na parte norte da bacia a sequência mais completa.

A sequência sedimentar da Bacia de Rio Maior tem sido atribuída ao Pliocénico superior ou ao Quaternário antigo com base mais em argumentos de correlação litológica do que com elementos biostratigráficos. O estudo palinológico das lignites e dos diatomitos, assim como dos macrorrestos de vegetais recolhidos no barreiro do Abum e que correspondem à parte superior da série, apontam para uma idade pliocénica inferior a plio-pleistocénica. Contudo, dado que todos os elementos paleontológicos são provenientes da parte superior da sequência sedimentar, não será possível uma conclusão alargada a toda a bacia.

Estudos efectuados por Zbyszewski (1967) levaram este autor a distinguir dez camadas de lignite designadas de muro para tecto: F, E, D, C.2, C.1, C, B, A, a e a'. As camadas com maior extensão lateral, podendo eventualmente apresentar valor industrial e, por isso, consideradas principais são as camadas A, D, E e F.

O objectivo fundamental deste estudo é a caracterização petrológica e geoquímica das lignites de Rio Maior, tendo a caracterização geoquímica sido efectuada no sentido de complementar os estudos petrológicos. Procurou-se conhecer profundamente a composição petrográfica das quatro camadas principais, mediante a análise maceral e a composição em microlitótipos, carbominerites e minerite. O grau de evolução sofrido pela matéria orgânica pós-deposição foi avaliado, quer por técnicas de microscopia óptica (poder reflector e parâmetros microfluorimétricos), quer por parâmetros geoquímicos (Tmax, CPI e a razão  $\beta\beta/\alpha\beta$  homohopano), quer ainda por ensaios fisico-químicos (poder calorífico superior). Para uma caracterização ultratextural foi utilizada a microscopia electrónica de varrimento. O estudo petrográfico das camadas consideradas não principais foi efectuado apenas por análise maceral e medição do poder reflector.

As lignites de Rio Maior são carvões húmicos constituídos por material orgânico de origem terrestre. A biomassa da turfa que deu origem a estes carvões formou-se a partir de uma vegetação muito diversificada constituída por gimnospérmicas e angiospérmicas. Na

camada F e, ocasionalmente, nas camadas E e D além desta vegetação contribuíram para a biomassa da turfa algas *Botryococcus*.

A fracção orgânica das lignites de Rio Maior é essencialmente constituída por macerais do grupo da huminite com pequenas percentagens de macerais do grupo da liptinite e da inertinite. No entanto, a composição petrográfica de cada uma das camadas é distinta, particularmente no que diz respeito aos macerais do grupo da huminite e da liptinite.

A camada F, a mais profunda, é essencialmente constituída por detritos, observando-se, ainda, que as amostras provenientes das sondagens implantadas no bordo este da bacia apresentam um maior teor de geles, evidenciando uma gelificação mais acentuada da matéria orgânica. A camada A, a menos profunda, apresenta um predomínio de tecidos e um menor grau de gelificação. Os lúmens celulares destes tecidos ocorrem normalmente vazios, no entanto, aqueles que se encontram preenchidos, são-no mais frequentemente por corpohuminite do que por resinite. Além disso, na parte sul da bacia, os tecidos encontram-se mais gelificados do que na parte norte da mesma. As camadas D e E apresentam composição muito variável em constituintes detríticos e em tecidos, embora na camada E se verifique um predomínio dos detritos.

O teor de liptinite total das várias camadas é baixo, no entanto os macerais presentes variam de camada para camada. A alginite (*Botryococcus*) ocorre sempre na camada F, juntamente com a esporinite, a cutinite e a fluorinite, estando ausentes a resinite e a suberinite. Contudo, estes macerais estão presentes, juntamente com a alginite, nas amostras provenientes das sondagens situadas nos bordos da parte central da bacia. As camadas A, D e E contêm esporinite, cutinite, suberinite, resinite e, ocasionalmente, fluorinite e alginite. Na sondagem F-97, situada na parte sul da bacia, o teor de alginite na camada E é superior ao da camada F e o mais elevado de todas as amostras estudadas, sendo, além disso, a resinite e a suberinite raras.

A inertinite ocorre, sempre, em pequenas percentagens e está representada essencialmente por inertodetrinite e fusinite. Nos bordos da bacia a inertodetrinite é normalmente mais frequente que a fusinite. A esclerotinite está sempre presente mas em pequenas percentagens.

O grau de gelificação varia em profundidade e, de uma maneira geral, os valores mais elevados foram encontrados na camada mais profunda (F) e os mais baixos na camada A.

As camadas ditas não principais apresentam uma composição petrográfica algo diferenciada. A camada "a", identificada unicamente na parte sul da bacia e situada a tecto da camada A, apresenta um predomínio de tecidos gelificados e, também, um elevado teor de tecidos oxidados o que evidencia condições genéticas em ambiente mais seco. As restantes camadas não principais (B, C, C.1 e C.2) ocorrem na parte norte da bacia entre as camadas D e A. A composição petrográfica destas camadas é muito variável evidenciando, contudo, um predomínio de tecidos relativamente aos detritos. Há que referir, ainda, que a camada C.2, interceptada pela sondagem F-52, mostra um elevado teor de inertodetrinite. No entanto, as restantes camadas desta sondagem parecem ter sido preservadas em condições húmidas, particularmente devido à ocorrência, ainda que muito ocasional, de colónias de *Botryococcus* e aos baixos valores de inertinite.

Os teores de matéria mineral das lignites de Rio Maior são muito variáveis. Este constituinte é essencialmente formado por minerais de argila conjuntamente com clastos de quartzo e de pirite. Verifica-se, ainda, que as carbominerites são mais frequentes nas amostras provenientes das sondagens implantadas na parte central da bacia sugerindo uma deposição simultânea da matéria mineral com a matéria orgânica. A minerite e, particularmente, os clastos de quartzo, são mais frequentes nos bordos da bacia, reflectindo a influência dos sedimentos transportados pelo regime hidrográfico. Foram, ainda, identificados, por espectroscopia de infravermelhos, sulfatos que a análise das cinzas a baixa temperatura confirmou tratar-se da bassanite (sulfato de cálcio semi-hidratado).

O conjunto dos índices petrográficos permitiu a projecção dos nossos carvões nos diagramas de fácies e paleoambientais verificando-se que os domínios ocupados pelas quatro camadas principais são os mesmos nos diferentes diagramas. O tipo de vegetação que deu origem a estes carvões era, inicialmente, constituído por plantas predominantemente herbáceas, passando a uma vegetação mais arbórea, particularmente evidente na camada A. A turfa que deu origem a estes carvões permaneceu sempre saturada de água, contudo a coluna de água diminui da camada F para a camada A.

Para as lignites de Rio Maior foram definidas cinco fácies, a saber: aquático, pântano de vegetação herbácea, pântano misto de vegetação herbácea e de floresta e pântano de floresta este último com duas fácies distintas, uma mais húmida, outra menos húmida. Definiu-se ainda uma correspondência entre as fácies agora propostas e o tipo de vegetação estabelecido através dos conjuntos polínicos definidos por Diniz (1984a).

A deposição da turfa que deu origem às lignites de Rio Maior correspondeu a um regime hidrológico reotrófico. O nível freático manteve-se sempre acima da superfície topográfica da bacia. No entanto, durante a deposição da camada A e na parte norte da mesma, o nível freático deveria estar ligeiramente abaixo da superfície topográfica da bacia. Este facto é compatível com o clima húmido que se fazia sentir.

Durante a deposição da matéria orgânica que deu origem à camada F, o pH da água deveria ser mais alcalino do que nas outras camadas. Estas condições de alcalinidade podem estar relacionadas com a inundação da bacia com água marinha proveniente da transgressão do Plasenciano que atingiu a região de Rio Maior, o que estaria de acordo com os elevados teores de enxofre total encontrados. No entanto, os elevados teores de enxofre presentes nas camadas D e E poderão estar relacionados com infiltrações de sais provenientes dos sedimentos evaporíticos que afloram na parte norte da bacia.

A matéria orgânica foi preservada em condições de anaerobiose e, consequentemente, em ambientes redutores, particularmente evidentes na camada F.

Todos os parâmetros, a saber: petrográficos, geoquímicos e os ensaios físico-químicos indicam que estes carvões se encontram num estado de evolução muito precoce correspondente à diagénese, em plena fase de incarbonização bioquímica. O parâmetro Tmax, obtido na pírolise Rock-Eval, é aquele que melhor evidencia as variações, ainda que suaves, no grau de evolução da matéria orgânica das lignites de Rio Maior. Isto, apesar de o valor deste parâmetro depender da composição petrográfica e, particularmente, do teor em alginite. O grau de evolução atingido pela matéria orgânica destes carvões deve-se à subsidência normal.

Os carvões de Rio Maior apresentam-se como potenciais produtores de hidrocarbonetos gasosos e líquidos. No diagrama de Ganz & Kalkreuth os carvões de Rio Maior ficam projectados na zona do gás, mostrando que o cerogénio tipo III apresenta bons rendimentos em hidrocarbonetos gasosos.

O potencial em hidrocarbonetos líquidos, medido pelo parâmetro S2 obtido na pirólise Rock-Eval, varia consideravelmente, verificando-se que a camada F de todas as sondagens e as camadas D e E da sondagem F-97 estão dentro dos limites esperados. As restantes amostras apresentam-se fora desses limites.

O potencial petrolífero destes carvões depende da composição petrográfica quantificada a partir da análise maceral e da análise de microlitótipos, chamando-se à atenção de para o facto de os níveis que se formaram a partir de uma comunidade de plantas de um pântano de vegetação herbácea têm um maior teor de hidrogénio e, conseqüentemente, apresentam um maior potencial petrolífero do que os provenientes de uma comunidade do tipo pântano misto (de vegetação herbácea e de floresta) ou do tipo pântano de floresta.

O potencial petrolífero estimado, quer por ensaios de pirólise, quer por outras técnicas analíticas (análise elementar e espectroscopia de infravermelhos), apresenta resultados compatíveis.

No esquema adoptado pela CEE-Nações Unidas para a Classificação Internacional dos Carvões em Camada da Comissão Económica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU) as lignites de Rio Maior classificam-se: com base no grau de incarbonização como **Orto-lignites**; com base na categoria como **Carvões de Categoria Média** a **Carvões de Categoria Muito Inferior**; com base na composição petrográfica como **Vítricos**, já que a huminite (grupo de macerais predominante) é precursora da vitrinite.

## Abstract

The Rio Maior Basin is a tectonic depression, elongated in a NNW-SSE direction. The substrate is Miocene (detritic and limestone) and visible in the northern, western and southern borders. In the eastern border the contact is by fault with formation of Upper Jurassic, Cretaceous, Palaeogene, and Miocene in the SE of this border. According to Zbyszewski (1967) the sedimentary sequence from floor to roof comprises the following: thick bed of kaoliniferous fine sands, diatomites and lignites more or less alternating, covered by recent deposits of sandstone and clay.

The diatomites and lignites at the top of the basin form part of the so called Lignite and Diatomite Basin located on the eastern border of the Rio Maior Basin, and it also manifests a NNW-SSE orientation. The diatomites and lignites form a small dissymmetric syncline, and were deposited in a narrow depression with a sandy substrate. Two deeper zones are identified, one in the north and the other in the south, with the former containing the most complete sequence.

The age of Upper Pliocene or early Quaternary has normally been attributed to the Rio Maior Basin more on the basis of lithological correlation than on biostratigraphic elements. Palynology of the lignites and diatomites as well as Palaeobotany of the floral remains collected from the "barreiro do Abum" (which corresponds to the uppermost section of the sequence) indicate a lower Pliocene to Pliocene-Pleistocene age. However, due to the fact that all palaeontological evidence originates from the upper part of the sequence it is not possible to extend the conclusions to the whole basin.

In 1967 Zbyszewski identified ten lignite seams, named from floor to roof as F, E, D, C.2, C.1, C, B, A, a and a'. Seams A, D, E and F are those with greater lateral expression and are thus considered to be the main seams with eventual economic importance.

The fundamental objective of this study is the petrologic characterization of the lignites of Rio Maior, complemented by the geochemical characterization. An attempt was made to increase and contribute as much as possible to the knowledge on the petrology of the four main seams on the basis of maceral, microlithotype, carbominerite and minerite analyses. Coalification level of the organic matter (post-depositional) was evaluated by microscopic techniques (reflectance and fluorescence), by geochemical parameters (Tmax, CPI and the ratio  $\beta\beta/\alpha\beta$  homohopane), and by physico-chemical tests (gross calorific value). Detailed textural characterization was possible through scanning electron microscopy. The less important seams were characterized by maceral and reflectance analyses only.

The Rio Maior lignites are humic coals formed from organic matter of terrestrial origin. The peat biomass that originated these coals was formed from a very diverse vegetation comprising gymnosperms and angiosperms. In seams F, and occasionally seams E and D, algae *Botryococcus* have also contributed to the biomass.



The organic fraction of the Rio Maior lignites is attributed mainly to macerals of the huminite group, with small percentages from inertinite and liptinite groups. However, the petrographic composition of each seam is distinct, particularly with regards to macerals of the huminite and liptinite groups.

The deepest seam F is mainly comprised of detritus, although core samples collected from the eastern boundary show a higher proportion of gels indicative of greater gelification of the organic matter. Seam A contain predominant tissues and the lowest level of the coalification. The cellular lumens of these tissues are normally empty, but when filled it is by corphuminite rather than resinite. Furthermore, in the southern part of the basin the tissues are normally found to be more gelified than those found in the northern part of the basin. Seams D and E show a very variable composition in terms of detritic constituents and tissues, although seam E is mainly dominated by the former.

Liptinite content is low in all seams, although the macerals in this group vary from seam to seam. Alginite (*Botryococcus*) always occurs in seam F along with sporinite, cutinite and fluorinite, but resinite and suberinite are absent. However, the latter are present, with alginite, in samples from cores located on the boundaries of the central part of the basin. Seams A, D and E contain sporinite, cutinite, suberinite, resinite, and occasionally fluorinite and alginite. In borehole core F-97, located in the southern part of the basin, the alginite content is greater in seam E than seam F, and the highest of all samples studied and, apart from this fact, resinite and suberinite are rare constituents.

Inertinite always occurs in small percentages, mainly represented by inertodetrinite and fusinite. At the boundaries of the basin, inertodetrinite is normally more frequent than fusinite. Sclerotinite is always present but in small percentages.

The degree of gelification varies with depth, and generally the highest values were found for the lowest seam (F), whilst the lower values were recorded for seam A.

The less significant seams are characterized by rather variable petrographic composition. Seam "a", identified only in the south part of the basin and present above seam A, contains a predominance of gelified tissues accompanied by oxidised ones which are evidence of drier conditions. The remaining secondary seams (B, C, C.1 and C.2) occur in the northern part of the basin, between seams D and A. The petrographic composition of these seams is very variable, with tissues predominating over detritic constituents. It is noted that seams C.2 intercepted by borehole F-52 reports a high proportion of inertodetrinite. However, the other seams intercepted by this borehole seem to have been preserved in wet conditions, particularly due to the occurrence of *Botriococci* colonies and low proportions of inertinite.

The mineral matter content of the Rio Maior lignites is rather variable. It comprise mainly by clays, quartz clasts and pyrite. It was also observed that carbominerite content is higher in samples from cores located in the central part of the basin, indicative of simultaneous deposition of organic and mineral matter. Minerite, and particularly quartz clasts, are more frequent at the border limits of the basin, reflecting the influence of sediments transported by the hydrographic regime. Infrared spectroscopy has further revealed the presence of sulphates, confirmed by analysis of low temperature ashes where bassanite was identified (semi-hydrated calcium sulphate).

Calculation of petrographic indices permitted to plot the coals in facies and palaeoenvironment diagrams. It is noted that the four main seams occupy the same respective domains in the different diagrams. Initially, the type of vegetation that gave origin to these coals comprised mainly herbaceous plants, gradually becoming more arboreous as particularly evidenced in seam A. The original peat always remained saturated with water, however the level of water reduced from seam F to seam A.

Five facies have been defined for the Rio Maior lignites: aquatic, herbaceous swamp, mixed swamp with forest and herbaceous vegetation, and forest swamp with two distinct variations, one more wet and the other less so. A relation has been established between the facies herewith proposed and the type of vegetation previously established by Diniz (1984a) from palynological studies.

The peat deposition originating in the Rio Maior lignites corresponded to a rheotrophic hydrological regime. The water level remained always above the topographic surface of the basin. Nevertheless, during deposition of seam A in the northern part of the basin the water level must have been slightly below the topographic surface. The fact is compatible with the humic conditions attributed to that period.

During deposition of seam F, the pH appears to have been slightly more alkaline than for the other seams. This condition may have been related to flooding by sea water during the Plasencian transgression that affected the Rio Maior region, and is in agreement with the high levels of sulphur recorded. However, the high sulphur contents registered for seams D and E may be related to infiltration of salts from evaporitic sediments that outcrop at the northern part of the basin.

The organic matter was preserved in anaerobic conditions, and consequently in reducing environments, particularly evidenced by seam F.

All parameters, namely, petrographic, geochemical and physico-chemical analyses, show that the coals are in an early evolutionary stage corresponding to diagenesis, and in particular to biochemical coalification. Although dependent on the petrographic composition, and in particular of the alginite content,  $T_{max}$  from Rock-Eval test, is considered to be the parameter that best reflects the subtle rank variations of the lignites from Rio Maior. The level of maturity reached by the organic matter in these coals is a result of normal subsidence.

The coals are potentially considered to be producers of liquid and gaseous hydrocarbons. In the diagram of Ganz & Kalkreuth they are placed in the gas zone, indicating that kerogen III yields good gaseous hydrocarbons.

The potential to yield liquid hydrocarbons, as measured by the parameter S2 from Rock-Eval pyrolysis, varies considerably. Values for all seams F and seams D and E of borehole F-97 are within expected limits, whilst those from the other samples are outside of these limits.

Seams that formed from herbaceous swamp vegetation correspond to coals with the higher hydrogen content, and consequently present a higher potential for hydrocarbons than coals that originate from mixed swamp environment (forest and herbaceous) or forest swamp.

The estimated hydrocarbon potential, from pyrolysis or other analytical techniques (ultimate analysis and infrared spectroscopy) report compatible results.

According to the International Classification of Seam Coals of the United Nations-Economic Commission for Europe (UN-ECE), the lignites of Rio Maior are classified as follows: rank- **Ortho-lignites**; grade - **Medium grade to Very Low grade** coals; petrographic composition - **Vitric**.

## Preâmbulo

Ao iniciarmos os nossos estudos no âmbito da Petrologia Orgânica verificamos que, dentre as áreas a desbravar, a dos carvões de grau inferior era, entre nós, aquela que, à data, não tinha ainda sido objecto de qualquer desenvolvimento. Esse foi o desafio que nos propusemos atingir, tendo o presente trabalho sido concebido nesse contexto. As lignites de Rio Maior viriam a revelar-se a melhor escolha. Entretanto, importa referir que as vicissitudes e as dificuldades encontradas na colheita das amostras, assim como o mau acondicionamento em que se encontravam algumas delas, foram superadas pela “beleza” da petrografia destes carvões como, aliás, teremos oportunidade de evidenciar.

A preparação deste trabalho resultou da conjugação de esforços de uma longa lista de pessoas a quem estamos gratos e reconhecidos.

Os nossos primeiros agradecimentos vão para o Prof. Doutor M. J. Lemos de Sousa, nosso orientador científico, que nos aceitou na sua equipa de trabalho quando iniciamos as nossas investigações no domínio da petrologia orgânica e a quem devemos a sugestão deste tema. Devemos-lhe todo o apoio logístico sem o qual a execução deste trabalho seria necessariamente mais difícil. Agradecemos, também, a disponibilidade com que nos recebeu quando para isso foi solicitado, bem como as sugestões dadas ao longo da execução do trabalho que agora é apresentado. Por último, agradecemos a leitura crítica final e as propostas de alteração que vieram tornar mais claro este trabalho.

À instituição em que desenvolvemos a nossa actividade, primeiro o Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico e, actualmente, o Departamento de Geologia, nas pessoas dos seus sucessivos presidentes Professores Doutores M.J. Lemos de Sousa e F. Sodré Borges, pelo apoio institucional prestado durante a execução dos nossos trabalhos. Agradecemos também todo o apoio prestado pelos serviços técnicos que fazem parte desta instituição.

À Direcção Geral de Geologia e Minas, actual Instituto Geológico Mineiro, na pessoa do seu Sub-Director Geral Eng<sup>o</sup> Fernando Daniel, pela cedência das amostras e outros elementos sobre os quais incide o presente trabalho. Um agradecimento é, também, dirigido ao Doutor Luís Gaspar, responsável pelo Arquivo de Amostras da Castanheira do Ribatejo, pelas facilidades concedidas aquando da colheita das amostras. Do mesmo modo, agradecemos ao Dr. Valdemiro Pereira o apoio prestado aquando das nossas visitas de trabalho a Rio Maior.

À Doutora Manuela Marques que nos acompanhou nos primeiros passos no mundo da Petrologia Orgânica, e que sempre nos prestou toda a colaboração na discussão de alguns dos problemas surgidos durante a elaboração deste trabalho, assim como todo o apoio que, durante estes anos, nos prestou no domínio da informática. Por último, agradecemos-lhe ter aceite responsabilizar-se pelo projecto intitulado “Caracterização Petrológica e Geoquímica de Lignites Ibéricas”, que nos permitiu estagiar no Instituto Nacional del Carbón (INCAR, Oviedo), bem assim como a leitura crítica desta monografia.

Ao amigo Henrique Pinheiro um profundo reconhecimento pelo permanente interesse e incentivo que sempre nos transmitiu durante a execução deste trabalho. Agradeço ainda ter-nos forçado a viajar até Creta para podermos participar, pela primeira vez, na reunião do ICCP que aí decorreu. Tivemos então oportunidade de contactar com os "mestres" da petrologia e da geoquímica orgânica, que nos abriram as portas dos seus laboratórios. Finalmente, a nossa gratidão pelas críticas feitas ao manuscrito, assim como todo o apoio prestado na tradução dos textos para inglês.

À Doutora Isabel Suárez-Ruiz por ter aceite supervisionar os estágios efectuados no INCAR, onde tivemos oportunidade de levar a efeito parte da caracterização geoquímica aqui apresentada, e por nos ter facultado a utilização da microscopia electrónica de varrimento. Agradecemos também a disponibilidade que sempre nos mostrou na discussão dos resultados obtidos, assim como as críticas e sugestões que fez ao manuscrito.

À Doutora Maria José Iglésias pela colaboração e por todos os ensinamentos que nos facilitou durante as nossas estadas no INCAR, aquando da obtenção dos dados referentes à Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier.

Ao Doutor Walter Pickel o ter efectuado no Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, em Aachen, o estudo da fracção alifática da fracção solúvel em solventes orgânicos. Agradecemos, igualmente, toda a colaboração na preparação do trabalho conjunto apresentado na 8<sup>th</sup> Internacional Conference on Coal Science e, inclusivamente, a sua presença aquando da apresentação deste trabalho no referido congresso.

À amiga D. Maria Manuela Tavares pelo modo impecável com que nos fez a pesquisa, a aquisição da bibliografia e a difícil tarefa da revisão final da mesma.

À Dra Cândida Garcia pela execução de todas as análises imediatas apresentadas nesta monografia.

À Dra Zélia Pereira pela preparação palinológica e do concentrado silicioso de uma das nossas amostras, bem como a execução das fotografias nestas preparações, sem as quais não teria sido possível identificar os constituintes siliciosos presentes nestes carvões.

Aos colegas e amigos Lopo de Vasconcelos, João Praia, Guerner Dias, José Pedro Montalvão, Pedro Nogueira, Maria Armada Dória, Maria dos Anjos Ribeiro, Ary Delmar de Jesus e Hélder Chaminé que sempre nos motivaram, apresentamos aqui um enorme reconhecimento.

Um agradecimento muito especial vai para o Sr. José Pinto que nos acompanhou nas colheitas de amostras no Arquivo da Castanheira do Ribatejo, pelo apoio, disponibilidade e boa disposição que sempre nos mostrou e que foi factor imperativo nas longas jornadas de colheita de amostras, sempre penosas sobretudo pelas condições climatéricas que sempre tivemos de suportar. Também lhe devemos o empenho cuidado com que procedeu ao polimento de todas as superfícies polidas estudadas, bem como à moagem de algumas das amostras.

Não podemos deixar de endereçar um agradecimento ao Sr. Serafim, funcionário do Arquivo de Amostras da Castanheira do Ribatejo que, infelizmente, já não está entre nós, pelo modo com que sempre nos acolheu e toda a disponibilidade que nos facultou durante as nossas estadas naquele Arquivo.

Agradecemos, ainda, ao Sr. Marcelino que nos acompanhou na colheita das amostras efectuadas nas "ruínas" do armazém da Mina do Espadanal.

Ao Sr. Fernando Araújo pela execução de alguns dos desenhos apresentados.

Às instituições JNICT (Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica) e CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) por terem financiado os estágios que efectuamos no INCAR no âmbito do Programa de Cooperação Científica e Técnica Luso-Espanhola - Convénio JNICT/CSIC.

Um agradecimento à Central Termo-eléctrica de Sines, na pessoa do seu Director Eng<sup>o</sup> Almeida Pereira, e, particularmente, à Eng<sup>a</sup> Ana Isabel Andrade que sempre esteve disponível quando solicitamos a execução de algumas análises (poder calorífico e parte da análise elementar).

Aos meus pais, sogros e à Nanda que, sempre que foi necessário, me substituíram na função de mãe.

As últimas palavras vão para o Mário, Mário José e Carolina com quem partilhamos os bons e os maus momentos por que passámos durante a execução desta monografia. Obrigado pelo serenidade, encorajamento e compreensão partilhadas.

# 1. INTRODUÇÃO. OBJECTIVOS DO TRABALHO

1.1. O carvão é visto pelo cidadão comum como um combustível fóssil com um importante valor na economia mundial. Para nós geólogos, o carvão tem que ser encarado como uma rocha sedimentar formada por restos de vegetais depositados em ambientes húmidos que, em diversos estados de decomposição, sofreram afundimento e compactação em bacias originalmente pouco profundas (International Handbook of Coal Petrography 1963).

Em boa verdade, o carvão é uma rocha, um sedimento, um "conglomerado" formado por um conjunto de plantas fossilizadas, um complexo sistema coloidal, um composto enigmático no estado sólido e um intrigante objecto para analisar do ponto de vista químico e físico. A diversidade de ciências envolvidas no estudo do carvão em todas as suas áreas de investigação está representada no esquema da figura 1, concebido por Nelson (1989 *in* van Krevelen 1993).

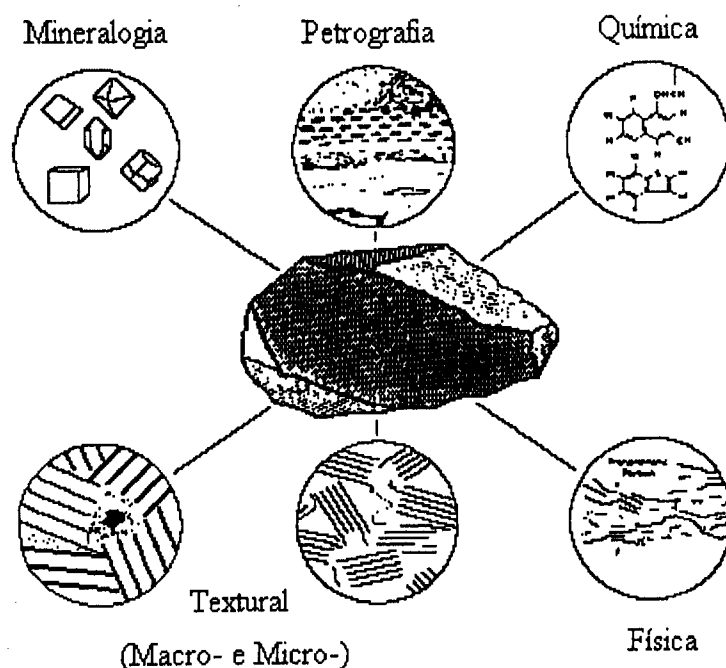


Figura 1. Diversidade das áreas de investigação do carvão (segundo van Krevelen 1993).

Esta rocha orgânica, apesar do seu aspecto homogéneo, é, pois, um sistema extremamente complexo, quer do ponto de vista petrográfico, quer do ponto de vista físico-químico. Do ponto de vista petrográfico, o carvão é composto por diversas entidades orgânicas microscópicas denominadas macerais que se agrupam em três grupos designados huminite/vitrinite, liptinite e inertinite (International Handbook of Coal Petrography 1963, 1971 e 1976) e que apresentam características diferentes de acordo com a sua origem, condições paleoecológicas em que foram preservadas e posterior evolução (Stach *et al.* 1982). Do ponto de vista químico, o carvão é constituído por um conjunto de moléculas

extremamente complexas que apresentam um esqueleto base de átomos de carbono, os quais podem formar cadeias lineares, ramificadas, cíclicas ou, ainda, combinações de todos estes tipos de cadeia (Killops & Killops 1993). Além disso, o carvão é também um colóide sólido, possuindo determinado grau de porosidade dependente do grau de evolução da matéria orgânica presente (van Krevelen 1993).

**1.2.** De todas as ocorrências de lignites em Portugal as únicas com valor industrial correspondem, sem dúvida, às lignites de Rio Maior. Este jazigo apresenta reservas estimadas em  $33 \times 10^6$  t (Zbyszewski 1967) e esteve em exploração subterrânea até 1970. Os estudos desenvolvidos com o objectivo de aproveitamento económico visaram primeiro a sua utilização como corrector de solos (Zbyszewski 1967) e, posteriormente, nos anos 80, foi efectuado um projecto preliminar (Afonso 1981) na tentativa de avaliar a viabilização de uma central térmica, a construir nas proximidades do jazigo, com a capacidade de 250MW e com tempo de laboração previsto de 12 anos (Cortez 1983). No âmbito deste projecto foi, ainda, incluído o estudo dos diatomitos (Monteiro 1980) na perspectiva de aproveitamento conjunto: as lignites como combustível e os diatomitos para outros fins industriais. Contudo, as orientações seguidas pela política energética durante os anos 80 deixaram que este sonho ficasse apenas pelo anteprojecto.

O estudo petrográfico dos carvões que ocorrem na chamada “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior (Zbyszewski 1967) foi iniciado por Flores (1987), numa primeira contribuição para a sua caracterização petrográfica. Na sequência destes estudos apresenta-se agora esta monografia, em que, partindo de estudos básicos da caracterização petrológica e geoquímica destas lignites bem como da sua classificação no esquema da Classificação Internacional dos Carvões em Camada da Comissão Económica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU) (Sousa & Pinheiro 1994), foi possível não só chegar ao estabelecimento das condições paleoambientais pormenorizadas de génese da Bacia, mas também definir, em termos modernos, as características tecnológicas dos carvões presentes. Neste contexto, os objectivos do presente trabalho são:

1. Avaliar a composição petrográfica das camadas de lignites identificadas por Zbyszewski (1967), através do estudo da fracção orgânica e da fracção inorgânica associada;
2. Avaliar a composição química das camadas principais definidas pelo mesmo autor, a composição em grupos funcionais e identificar os biomarcadores presentes na fracção alifática;
3. Avaliar o grau de evolução da matéria orgânica presente utilizando parâmetros petrográficos e geoquímicos;
4. Definir as fácies petrográficas, as condições de pH e de oxidação-redução do meio, na tentativa de estabelecer a evolução paleoambiental da bacia;
5. Avaliar os carvões como potenciais produtores de hidrocarbonetos (líquidos e gasosos);
6. Classificar os carvões.

Os estudos agora efectuados proporcionam novas e importantes informações na avaliação do potencial económico destas lignites as quais, contudo, não são muito animadoras. Os limites dos parâmetros impostos pela Comunidade Europeia para os



combustíveis sólidos a utilizar nas centrais termo-eléctricas, tendo em vista a preservação ambiental, estão de facto muito longe dos valores encontrados para os carvões estudados, particularmente no que se refere ao teor de enxofre. Deste modo, o aproveitamento destas lignites como combustível estará, pelo menos para já, muito limitado. Por sua vez, a sua utilização como corrector de solos, de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Norma DIN 11540, implicaria a determinação de outros parâmetros físico-químicos suplementares para que a caracterização fosse completa. Apesar disso, o teor em cinzas destas lignites limita a sua utilização como produto "tal qual".

Por último, alguns níveis apresentam-se como potenciais produtores de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Contudo, a imaturidade da matéria orgânica que constitui estes carvões, bem como a posição estratigráfica a que se encontram estes níveis, tornam difícil a sua rendibilização económica.

## 2. ESTUDOS ANTERIORES E FUTUROS

A "Bacia de Lignites e de Diatomitos" de Rio Maior tem sido objecto de inúmeros trabalhos de reconhecimento geológico e de paleontologia. É curioso referir que os primeiros trabalhos publicados acerca das lignites de Rio Maior dão a conhecer os resultados obtidos nos ensaios de carbonização a baixa temperatura de algumas lignites portuguesas e, como não poderia deixar de ser, das lignites de Rio Maior (Carvalho 1931). Estes ensaios fizeram parte do exame final do Curso de Química do Instituto Superior Técnico quando decorria o ano de 1922.

Em 1955, Brito (1955) dá a conhecer, pela primeira vez, a composição das cinzas de lignites, na sequência de estudos espectrográficos de várias substâncias minerais portuguesas. Foram analisadas quatro amostras de Rio Maior e doseados, semiquantitativamente 22 elementos.

Deve-se a Zbyszewski (1943b, 1967) o reconhecimento geológico de pormenor, bem como a identificação das camadas de lignite existentes nesta bacia. Ao mesmo autor devem-se os primeiros dados relativos à caracterização química destas lignites assim como a estimativa das reservas existente neste jazigo (Zbyszewski 1967).

Os trabalhos elaborados no âmbito da paleontologia incidiram, quer na identificação de macrorrestos de vegetais (Teixeira 1943, 1944a, 1944b, 1944c, 1944d, 1973, 1973/74, Pais 1987), quer no estudo do conteúdo esporopolínico (Andrade 1944, Diniz 1965, 1969, 1984a, 1984b), quer ainda no que toca ao estudo sistemático das diatomáceas (Lefébure 1938, Silva 1946). Os conjuntos polínicos definidos por Diniz (1984a) permitiram ainda a datação da "Bacia de lignites e diatomitos" e determinar as condições climáticas que reinavam durante a deposição dos sedimentos desta bacia.

A caracterização petrológica das lignites de Rio Maior foi a tarefa que nos propusemos desenvolver quando iniciamos os nossos trabalhos no domínio da Petrologia Orgânica. O trabalho de síntese apresentado nas Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica (Flores 1987) foi o primeiro trabalho de caracterização petrológica destas lignites e o primeiro efectuado em Portugal no domínio dos carvões de grau inferior. Os resultados então obtidos ficaram aquém do desejado para uma investigação completa sobre o conhecimento petrológico destes carvões. Desde logo prosseguimos estes estudos e, só mais recentemente, os trabalhos com vista à caracterização geoquímica das lignites. Na sequência destas investigações apresentamos alguns trabalhos, principalmente em reuniões científicas nacionais (Flores 1991, 1995) e internacionais (Flores 1994, Flores & Pickel 1995). Nesta monografia damos a conhecer o resultado do trabalho desenvolvido ao longo destes nove anos. Porém, não se dá por concluído o estudo destas lignites. Com efeito, pelo menos a matéria mineral associada à matéria orgânica requer, ainda, uma investigação mais pormenorizada. Os primeiros dados relativos à composição das cinzas de alta e de baixa temperatura, agora apresentados, foram efectuados unicamente na tentativa de esclarecer um problema concreto. Contudo, chegou-se à conclusão que é necessário um estudo mais pormenorizado que incida sobre amostras provenientes de outras camadas e de outras sondagens. Estes trabalhos futuros permitirão confirmar e/ou esclarecer alguns problemas geológico-genéticos adiante levantados.

### 3. A BACIA DE RIO MAIOR

#### 3.1. Localização geográfica e enquadramento geológico

A Bacia de Rio Maior ocupa a extremidade SE da Folha 26 D - Caldas da Rainha da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000 (1959), prolongando-se na zona NE da Folha 30 B - Bombarral (1965) do mesmo mapa. Alongada na direcção NNW-SSE estende-se aproximadamente por 7,5km de comprimento entre Fonte da Bica e Asseiceira, sendo de 3km a largura máxima na zona sul (fig. 2).

Esta bacia corresponde a uma depressão tectónica, provavelmente relacionada com movimentos no diapiro da Fonte da Bica situado a norte desta bacia. Existe, ainda, um sistema complexo de falhas, também ele relacionado com a tectónica diapírica. Além disso, verifica-se a predominância de dois alinhamentos que, segundo Carvalho & Pereira (1973), apresentam as orientações N30°E e N40°W (fig. 3). Por sua vez, Antunes *et al.* (1992) confirmam a orientação do primeiro alinhamento sugerindo, para o segundo, a direcção N50°W, assim como a existência de mais dois alinhamentos, de planos verticais, também eles considerados principais, com orientações N-S e E-W. Do alinhamento N30°E fazem parte as fracturas que limitam o bordo norte e, provavelmente, o bordo sul da bacia. Do alinhamento N40°W ou N50°W, consoante os autores, faz parte a falha do Cidral que limita o bordo oriental da bacia de lignites e parte da formação arenosa, bem como as fracturas situadas a oeste de Rio Maior entre Freiria, Casais de Vale de Óbidos e Asseiceira, as quais limitam o bordo oeste da bacia.

O substrato da bacia (fig. 2) é formado por terrenos miocénicos de natureza detrítica, o "Complexo de Ota" (M<sub>O</sub>) e, também, calcários, os "Calcários de Santarém-Almoster" (M<sub>ST</sub>), visíveis nos bordos norte, oeste e sul. No bordo oriental o contacto é estabelecido pela falha do Cidral com formações do Jurássico superior, do Cretácico, do Paleogénico e do Miocénico, neste último caso só na parte SE deste bordo.

O enchimento sedimentar desta bacia compreende (Zbyszewski 1967), de muro para tecto: espessa camada de areias finas caulíferas, diatomitos e lignites em camadas mais ou menos alternantes, conjunto este sob cobertura greso-argilosa.

Os diatomitos e as lignites do topo da bacia formam a chamada **Bacia de Lignites e Diatomitos** (Zbyszewski 1967), a qual está localizada no bordo oriental da Bacia de Rio Maior a E e NE da cidade do mesmo nome. A Bacia de Lignites e Diatomitos apresenta orientação NNW-SSE, tendo uma extensão de, aproximadamente, 3km de comprimento entre as salinas de Fonte da Bica e a povoação de Azinheira e cerca de 1km de largura máxima na parte central. Estes diatomitos e lignites encontram-se deformados e formam um pequeno sinclinal dissimétrico. No flanco ocidental as camadas têm inclinações da ordem dos 10° a 15° para NE, apresentando, no flanco oriental, inclinações maiores próximo da falha do Cidral.

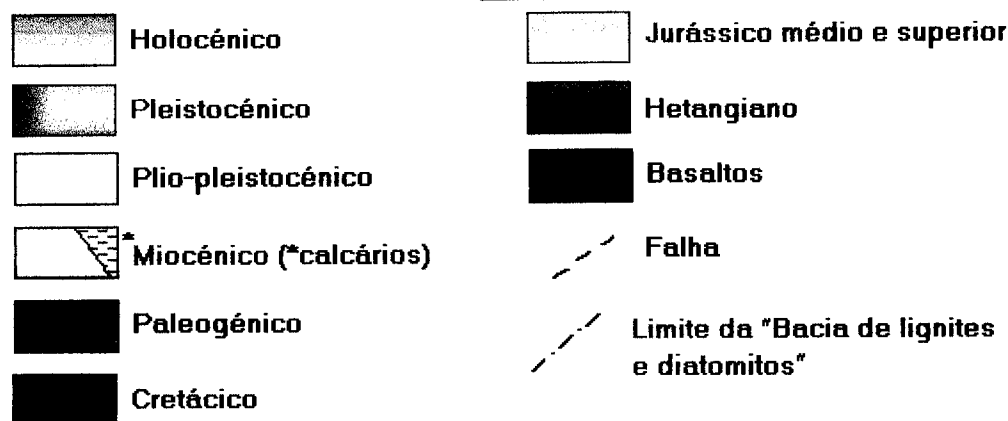
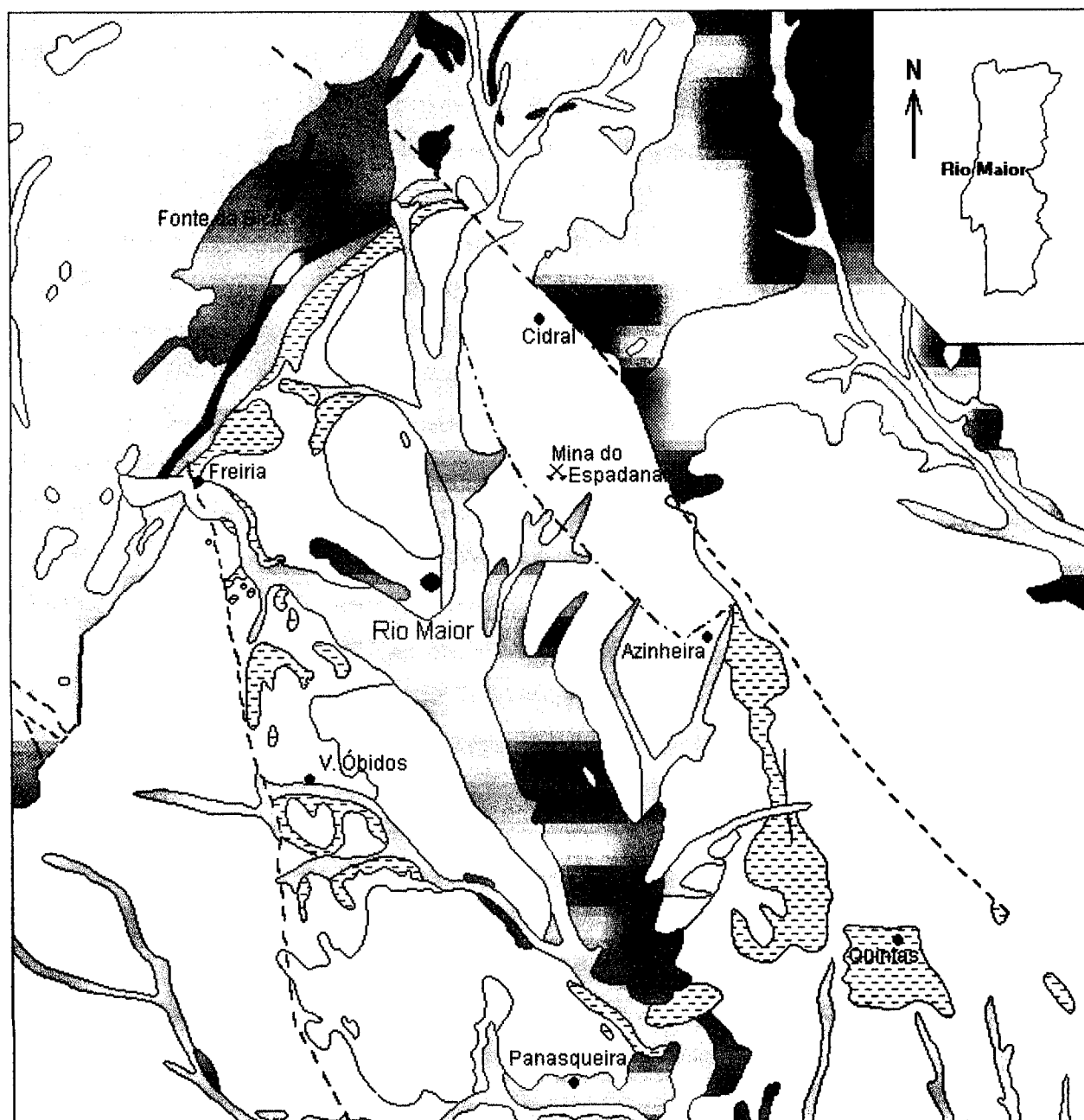


Figura 2. Enquadramento geológico da "Bacia de Rio Maior", baseado na Carta Geológica de Portugal, escala 1/50 000, Folhas 26D (1959) e 30B (1965).

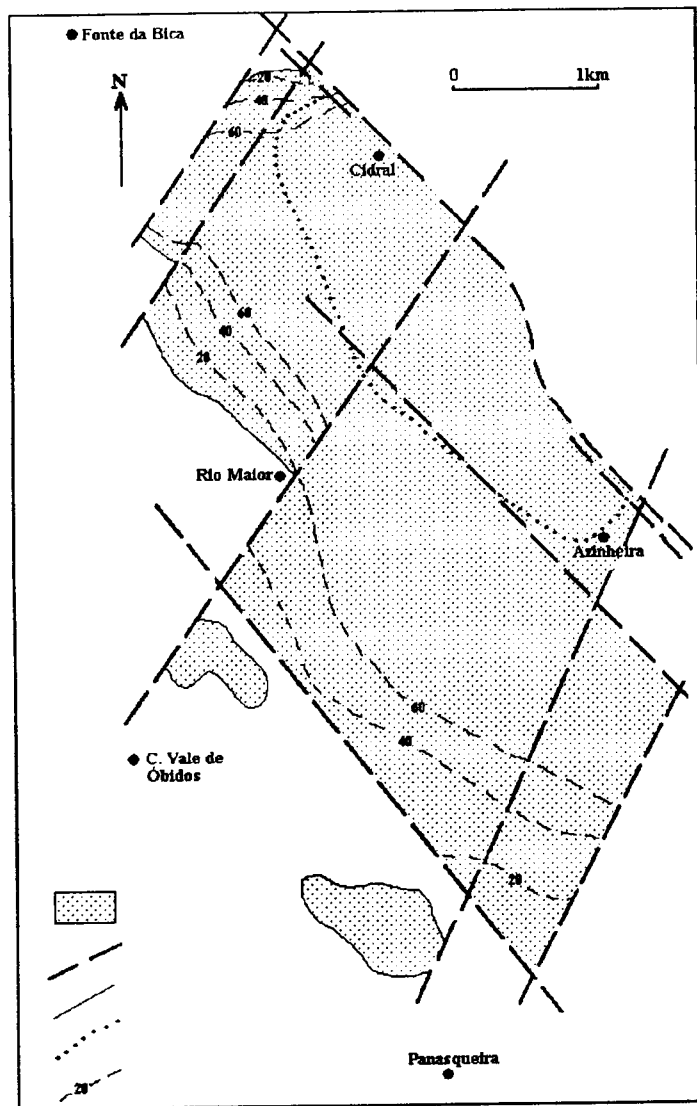


Figura 3. Esboço da Bacia de Rio Maior mostrando a extensão das areias brancas de base, assim como os dois alinhamentos principais de fracturas que a limitam (Carvalho & Pereira 1973).

### 3.2. Génese e deformação da Bacia de Rio Maior

A génese (Zbyszewski 1959) e a deformação (Zbyszewski 1967) da Bacia de Rio Maior parecem estar, ambas, relacionadas com a tectónica diapírica responsável pela formação dos vales tífónicos das Caldas da Rainha e da Fonte da Bica (fig. 4).

Durante o Jurássico depositou-se na bacia Lusitaniana uma série sedimentar carbonatada, mais espessa no centro do que nos bordos, por cima de um complexo argilo-evaporítico do Hetangiano. Movimentos tangenciais posteriores, bem como uma forte compressão das formações plásticas argilo-evaporíticas do centro da bacia provocaram a ascensão e a expulsão das mesmas pelos bordos (Caldas da Rainha, por um lado, e Batalha, Porto de Mós e Rio Maior, por outro). Assim, é provável que a deslocação das camadas salíferas profundas do Hetangiano, em direcção ao diapiro da Fonte da Bica, tenha sido compensada por um afundimento de conjunto da área de Rio Maior. Tal afundimento

permitiu a formação da Bacia de Rio Maior, onde se depositou toda a sequência atrás referida.

A deformação, em sinclinal, do complexo de lignites e diatomitos que ocupa o bordo oriental desta bacia, parece ter sido devida à mesma tectónica diapírica que se prolongou até depois da deposição das lignites e dos diatomitos (Zbyszewski 1967). As falhas são difíceis de observar no centro da bacia, mas tornam-se bem visíveis nos seus bordos especialmente nos afloramentos de calcários miocénicos, onde existe um sistema complexo de falhas, como já foi anteriormente referido.

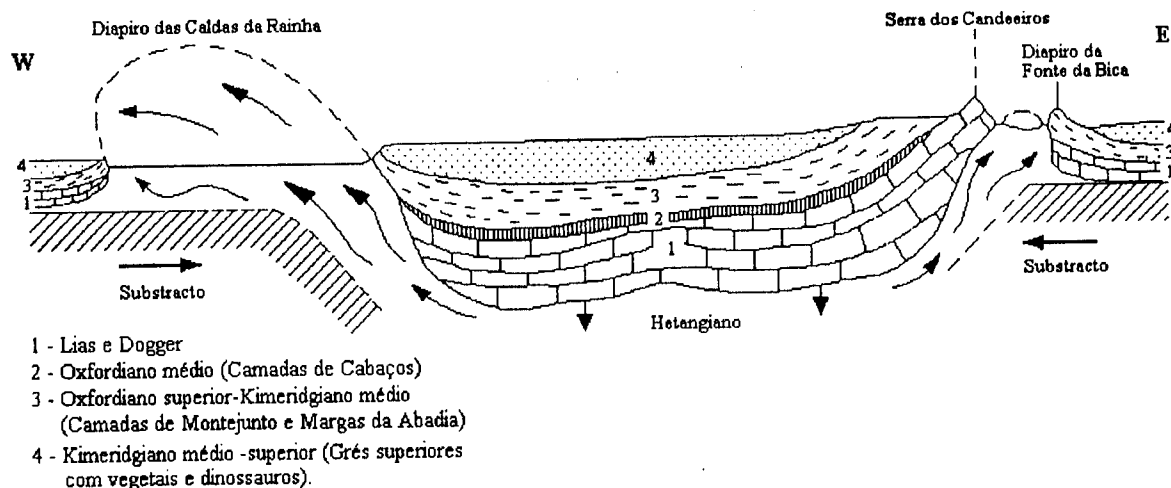


Figura 4. Esquema mostrando a posição dos diapiros de Caldas da Rainha e de Fonte da Bica (Zbyszewski 1959).

### 3.3. Litostratigrafia

Carlos Teixeira (1979) considera que o Pliocénico português é constituído pela seguinte sucessão, de tecto para muro:

- P4-** Formação marinha transgressiva, arenítica e conglomerática, sem fósseis, limitada superiormente por uma plataforma de cerca de 200m de altitude.
- P3-** Formação de fácies continental, lignitosa, diatomítica e argilosa, fossilífera (diatomáceas, vegetais superiores variados, insectos,...) cuja flora indica um nível alto do Pliocénico, e clima mais quente do que o actual, de características semelhantes às das que hoje se disfruta na Ilha da Madeira.
- P2-** Formação transgressiva, conglomerática na base, muito fossilífera (bivalves, gasterópodes, briozoários, equinodermes, coraliários, foraminíferos,...) a que sucedem leitos argilo-arenosos muito finos. A fauna é considerada típica do Placenciano-Astiano. O conjunto repousa sobre uma superfície aplanada.
- P1-** Lacuna correspondente ao Pliocénico inferior (Tabianiano-Zancliano).

A Bacia de Rio Maior corresponderá, pois, à formação designada por **P3**.

Por sua vez, no quadro de correlação das unidades litostratigráficas do Cenozóico português publicado na Carta Geológica de Portugal à escala 1/500 000 (1992) (quadro 1) o enchimento sedimentar da Bacia de Rio Maior faz parte da unidade "Diatomitos e lignites de Rio Maior e Óbidos" designada por **P<sub>R</sub>**.



Estudos recentes, no âmbito da estratigrafia e da sedimentologia das Bacias Terciárias de Portugal Central (Cunha & Reis 1991, Cunha 1992, Cunha & Reis 1992, Cunha *et al.* 1992, 1993, Cunha 1994) e da definição das aloformações e litoestratigrafia dos depósitos continentais da Bacia Terciária do Baixo Tejo (Barbosa & Reis 1991, Barbosa 1995), contribuíram significativamente para o conhecimento dos sedimentos de fácies continental do Terciário Português. A semelhança de associações de fácies entre as areias de Rio Maior e as de Roussa (Leiria-Pombal), as de Coia (Setúbal), as de Alhadas (F. Foz) e de Agueira (Águeda) por um lado, e das lignites e diatomitos da Bacia de Rio Maior com as lignites e diatomitos de Setúbal e as argilas do Barracão, por outro, permite considerar estes conjuntos como litoestratigraficamente equivalentes (Barbosa 1995). A integração de todos os estudos levados a efeito por estes autores, permitiu definir (Cunha *et al.* 1993) que a transgressão plasciana foi muito penetrativa, atingindo a região de Rio Maior, produzindo uma sequência sedimentar constituída por arenitos litorais na base que passam a diatomitos e lignites. A deposição desta sequência processou-se na 3ª etapa de sedimentação da Bacia Terciária do Baixo Tejo na SLD<sup>1</sup> 12 de Barbosa (1995).

A sucessão litostratigráfica mais completa observada na Bacia de Rio Maior, localiza-se no bordo oriental da mesma, apresentando de muro para tecto, a seguinte sucessão litostratigráfica (Carvalho & Pereira 1973):

- (i) Areias finas bem calibradas, pouco argilosas, caulínicas, brancas e amareladas;
- (ii) Complexo de lignites e diatomitos;
- (iii) Cobertura recente de areias com intercalações de argilas e de calhaus quartzo-quartzíticos sub-rolados. O conjunto apresenta intensa rubefacção.

O substrato desta bacia (fig. 2) é constituído, como já referimos anteriormente, por terrenos miocénicos visíveis nos bordos norte, oeste e sul. No bordo oriental o contacto estabelece-se, pela falha do Cidral, com formações do Jurássico superior, do Cretácico e do Paleogénico a nordeste, e do Miocénico a sudeste.

#### (i) Areias caulíferas

Esta unidade litostratigráfica é constituída por areias finas bem calibradas de cor branca, rosada ou avermelhada, com intercalações de argilas amareladas ou acinzentadas e de alguns conglomerados, principalmente na base e no topo da unidade.

As areias caulíferas são formadas por uma fracção arenosa e uma argilosa. A primeira é constituída essencialmente por quartzo, contendo, também, minerais pesados tais como turmalina, andaluzite, zircão e estauroilite. O estudo da fracção silto-argilosa, realizado por difractometria de raios X, revelou ser a caulinite o mineral argiloso dominante. A percentagem desta fracção varia entre 9 e 13%.

A morfoscopia dos grãos de quartzo mostra que, na sua maior parte, se apresentam rolados e despolidos, evidenciando marcas de transporte eólico (Carvalho 1968). Estas características levaram este autor a relacionar estas areias com uma vasta extensão arenosa situada mais a oeste (plataforma de Aljubarrota), atribuída ao nível marinho dos 200m. A deposição destas areias na Bacia de Rio Maior foi feita por progressão dunar, através das zonas deprimidas entre as serras de Candeeiros e de Montejunto. Estudos posteriores,

---

<sup>1</sup> SLD - Sequência Limitada por Descontinuidades



elaborados por Magalhães & Carvalho (1984) e utilizando o método dos diagramas de Friedman confirmaram a origem dunar.

A extensão desta unidade é muito variável. Assim, e de acordo com Carvalho & Pereira (1973), junto aos bordos da bacia a espessura é de 40 a 50m e, mais para o interior, sob a Bacia de Lignites e Diatomitos, apresenta valores da ordem dos 120m.

As areias brancas de Rio Maior cabem na designação de areias especiais (Pereira 1991) as quais, devido à sua composição essencialmente siliciosa ( $\text{SiO}_2=97,07-99,96\%$ ), ao seu elevado grau de pureza e distribuição granulométrica, se destinam a indústrias qualificadas tais como indústria vidreira, fundição, cerâmica, indústria química, e têm sido utilizadas em abrasivos, filtros e outros. Por outro lado, a recuperação do caulino, por via húmida, é de cerca de 8%, o que constitui um subproduto importante. As reservas geológicas totais são da ordem das  $1300 \times 10^6 \text{t}$ , sendo de  $673 \times 10^6 \text{t}$  até ao nível dos 60m.

A exploração destas areias é feita em areeiros que se localizam a norte de Rio Maior, entre a cidade de Rio Maior e as salinas da Fonte da Bica, assim como no cruzamento da estrada para Azinheira.

## (ii) Complexo de lignites e diatomitos

Este complexo está localizado a este de Rio Maior, num pequeno sinclinal dissimétrico de orientação NW-SE, limitado a este pela falha do Cidral. No flanco ocidental as camadas têm inclinações da ordem dos  $10^\circ$  a  $15^\circ$  para NE, apresentando, no flanco oriental inclinações maiores próximo da falha.

De uma maneira geral, este complexo compreende de muro para tecto, a seguinte sucessão (Zbyszewski 1967):

- a) Diatomito escuro, lignitoso, em camadas alternantes com lignites e níveis de areia e argila;
- b) Camada principal de lignite;
- c) Camadas espessas de diatomito com intercalações de leitos de areia e argila.

As principais características das ocorrências de lignite e de diatomitos vão descrever-se de seguida tendo como base os trabalhos efectuados por Zbyszewski (1967) no que se refere às lignites e os trabalhos de Monteiro (1980) no que se refere aos diatomitos.

### Lignites

Os trabalhos realizados por Zbyszewski (1967) levaram este autor a distinguir dez camadas de lignite designadas, de muro para tecto: *F, E, D, C.2, C.1, C, B, A, a e a'*. As camadas consideradas pelo mesmo autor como tendo valor industrial foram, por isso, designadas como principais, a saber, camadas *A, D, E e F*.

As características litológicas das lignites e a estrutura da Bacia de Lignites e Diatomitos serão descritas mais adiante.

## Diatomitos

Os diatomitos de Rio Maior, explorados durante alguns anos na barreira do Abum, foram objecto de estudo para alguns investigadores. Contudo, estes trabalhos foram exclusivamente de carácter paleontológico.

O estudo de quatro sondagens (F-98, AC FG 8, F-97 e AC FG 5) elaborado por Monteiro (1980) permitiu definir quatro camadas principais de diatomito muito lignitoso na base, tornando-se cada vez mais puro para o topo.

As características destas quatro camadas, segundo o mesmo autor, são as seguintes:

K 4 - a mais profunda, encontrando-se entre as camadas de lignite *E* e *F*; apresenta uma orientação N-S e forma lenticular mais espessa na parte norte;

K 3 - localizada entre as camadas *D* e *E*; apresenta muitas intercalações de argila para NW e de areia para SE. A espessura desta camada é maior no centro da bacia diminuindo para os seus bordos;

K 2 - situada entre as camadas *A* e *D*; a sua espessura é maior na parte norte tornando-se mais irregular na parte sul e com muitas intercalações de lignite, e lenticulas de argila e areia.

K 1 - é a mais espessa e sobrepõem-se à camada *A* de lignite; a espessura é variável na parte norte e mais uniforme na parte sul, adelgaçando para SE.

As análises sedimentológicas e o estudo das diatomáceas feito ainda pelo mesmo autor, mostraram que:

- as amostras das sondagens localizadas nos bordos da bacia apresentam maiores percentagens de areias com granulometrias mais heterogéneas;

- a fracção biogenética, formada essencialmente por diatomáceas, está bem representada na camada mais superior K 1 e na parte central da bacia;

- as percentagens relativas de diatomáceas alongadas (*Melosira*) e cilíndricas (*Cyclotella* e *Stephanodiscus*) variam, podendo esta variação ser o reflexo de oscilações climáticas responsáveis pela mudança de um regime eutrófico para um regime oligotrófico.

As análises por difractometria de raios X feitas em amostras provenientes da mesma bacia, revelaram a presença de caulinite, montmorilonite e ilite (Carvalho 1968).

Do ponto de vista químico, estes diatomitos contêm cerca de 80% de sílica proveniente de frústulos de diatomáceas e de espículas de espongiários.

### (iii) Cobertura greso-argilosa

Depois da deposição das camadas *A* de lignite e K 1 de diatomito, a sedimentação detrítica acentuou-se à custa de areias provenientes da área cretácica e paleogénica situada a NE da bacia, formando aquilo que se designa como cobertura greso-argilosa. Esta formação é constituída por areias, argilas e grés. O conjunto apresenta intensa rubefacção.

De uma maneira geral, os depósitos mais grosseiros estão localizados na bordadura e na parte NE da bacia, encontrando-se os depósitos mais finos no centro.

### 3.4. Paleoflora e Paleoclima

Os elementos paleontológicos procedentes da Bacia de Rio Maior compreendem macro e microrrestos de vegetais recolhidos nas lignites e nos diatomitos de Rio Maior, bem assim como diatomáceas e outros microrganismos provenientes dos diatomitos. Estes elementos foram tema de alguns trabalhos, elaborados por diferentes autores, tal como se descrevem seguidamente.

#### 3.4.1. Diatomáceas

O estudo destes microrganismos foram baseados em amostras colhidas por Zbyszewski no barreiro do Abum, que se situa no bordo SW da bacia onde afloram as camadas superiores de diatomito.

A primeira lista de diatomáceas, deve-se a Lefébure (1938) que descreveu vinte e sete espécies de diatomáceas pertencentes aos seguintes géneros: *Cymbella*, *Eunotia*, *Melosira*, *Navicula*, *Stauroneis*, *Stephanodiscus*, *Surirella*, *Synedra* e *Tabellaria*.

Em 1946 Silva citou, além das espécies referidas por Lefébure, vinte e uma espécies predominantes pertencentes aos seguintes géneros: *Navicula*, *Pinnularia*, *Pleurosigma*, *Achnantes*, *Fragilaria*, *Eunotia*, *Epithemia*, *Thalassiosira*, *Coscinodiscus*, *Melosira* e *Cyclotella*; e doze espécies características de água salgada pertencentes aos seguintes géneros: *Navicula*, *Pinnularia*, *Cymbella*, *Gomphonema*, *Stauroneis*, *Neidium*, *Pleurosigma*, *Amphora*, *Achnantes*, *Eucoconeis*, *Rhoicosphenia*, *Synedra*, *Diatoma*, *Campylosira*, *Eonotia*, *Epithemia*, *Cymatopleura* e *Cyclotella*.

Estes trabalhos são fundamentalmente de carácter sistemático não sendo possível tirar quaisquer conclusões de ordem estratigráfica, devido também ao facto de as amostras estudadas serem provenientes de um só local. Contudo, é importante referir a coexistência de espécies de água doce e de água salgada observada por Silva (1946).

#### 3.4.2. Macroflora

Nos macrorrestos de vegetais provenientes dos diatomitos (impressões foliares, agulhas de pinheiro, pinhas,...) e das lignites (pinhas e madeira fóssil), foi possível reconhecer os seguintes géneros e espécies (Teixeira 1943, 1944a, 1944b, 1944c, 1944d, 1944e, 1973, 1973/74; Teixeira & Pais 1976, Pais 1987, Boureau 1952 e Huard 1966 que reveu a classificação atribuída por Boureau a caules de Gimnospérmicas): *Osmunda* sp, *Pteris* cf. *parschlugiana*, *Pinus* sp, *P. praepinaster*, *P. cf. halepensis*, *P. fluvimajoricus*, *Sequoia coutsiae*, *S. cf. langsdorfii*, *Glyptostrobus europaea*, *Sabal* cf. *hoeringiana*, *Chamaerops humilis*, *Cinnamomum polymorphum*, *Oreodaphne heeri* (*O. foetens fossilis*), *Similax targionii*, *S. mauritanica*, *Pittosporum tavaresi* (*P. tobira fossilis* ?), *Comptomia* cf. *oeningensis*, *Myrica* sp., *Fagus pliocénica*, *F. cf. silvatica*, *Quercus faginea*, *Castanea* sp., *Salix* sp., *Juniperoxylon juniperoides* e *J. cf. Sciadopitys*. A associação de macrorrestos é particularmente interessante por coexistirem, pelo menos três espécies de pinheiros (Pais 1987), dos quais só o *Pinus halepensis* vive actualmente em Portugal.

### 3.4.3. Microflora

As primiras análises polínicas efectuadas nas lignites e nos diatomitos devem-se a Andrade (1944) e revelaram a presença dos seguintes taxons: *Pinus*, *Acer*, *Quercus*, *Corylus*, *Ulmus*, *Salix*, *Castanea*, *Rhododendron*, *Ericacea*, *Graminae*, *Nymphaeaceae* e *Polypodiaceae*.

Mais tarde, o estudo palinológico destas formações foi retomado por Diniz (1965, 1969, 1984a, 1984b). Primeiro com amostras provenientes do Barreiro do Abum (Diniz 1965) e, posteriormente, o estudo de duas sondagens, implantadas na parte média da bacia, revelou a existência de nove conjuntos florísticos sobrepostos designados de A a I (Diniz 1984a) (fig. 5). As designações destes conjuntos polínicos não têm qualquer correspondência com as camadas de lignite definidas por Zbyszewski (1967) e já anteriormente referidas, tal como se pode observar na mesma figura.

As associações de plantas encontradas demonstram a existência de uma flora muito rica e diversificada (Diniz 1984a). Encontraram-se plantas herbáceas, na maioria aquáticas (*Typha*, *Potamogeton*, *Sparganium*, *Myriophyllum*, *Nuphar*,...); arbustos como *Cyrillaceae-Clethraceae*, *Myrica*, *Symplocos* e *Nyssa*, acompanhados por algumas *Ericaceae*; e árvores, mais raras, como *Taxodium*, *Glyptostrobus*, *Salix*, *Populus* e *Alnus*, entre outras. A percentagem, por vezes elevada, destes conjuntos, fazem pensar que deveriam constituir associações palustres muito densas. Na retaguarda desenvolviam-se associações arbóreas complexas com *Magnolia*, *Castanea-Castanopsis*, *Palmae*, *Quercus*, *Engelhardtia*, *Myrica*, *Symplocos*, *Nyssa sinensis*, *Sapotaceae*, *Sequoia*, *Hamamelidaceae*, *Cathaya*, além de árvores de folha caduca como *Carya*, *Acer*, *Juglans*, *Quercus*, *Liquidambar*, raros *Ulmus*, *Zelkova*, *Platanus*, *Ostrya*, *Carpinus* e *Tilia*, acompanhados por alguns *Pinus* e *Cupressaceae*, enquanto o *Populus*, *Salix*, *Alnus* e, talvez, *Glyptostrobus* ocupavam os biótopos mais húmidos. Estas florestas deveriam ocupar superfícies importantes.

Em altitude predominavam gimnospérmicas como *Pinus*, *Tsuga*, *Sciadopitys*, *Sequoia*, *Cupressaceae*, *Abies*, *Picea*, *Cedrus* e *Keteleeria*, acompanhadas de algumas *Betula*. A flora polínica de Rio Maior revelou, ainda, a ocorrência de vários táxones tidos como característicos da vegetação mediterrânica (*Cistus*, *Myrtus*, *Olea*, *Phillyrea*,...). Contudo, é a partir do final do Pliocénico que os grupos esclerófilos mediterrânicos começam a adquirir estrutura comparável à actual.

As transformações da vegetação foram interpretadas a partir dos diferentes conjuntos polínicos estabelecidos. Assim, no conjunto A a presença de herbáceas é relativamente constante com um máximo da *Typha*. As *Cyperaceae* desenvolveram-se mais nos conjuntos A e F.

Os arbustos e as árvores tiveram um papel importante no decurso das fases B, D e F. Contudo, a importância relativa dos diferentes elementos não foi sempre a mesma: *Myrica* e as *Cyrillaceae-Clethraceae* predominam no conjunto B; *Myrica*, *Nyssa* e *Symplocos* no conjunto D; *Myrica* e depois as *Taxodiaceae* (*Taxodium* e/ou *Glyptostrobus*) no conjunto F. A autora citada pôde, assim, concluir que a *Myrica* teve um papel importante ao longo de toda a sequência estudada à excepção das últimas fases (conjuntos G e I). *Salix* parece ocupar nos conjuntos D, E e F o lugar deixado pela *Nyssa*, pelas *Cyrillaceae-Clethraceae* e pelo *Symplocos*.

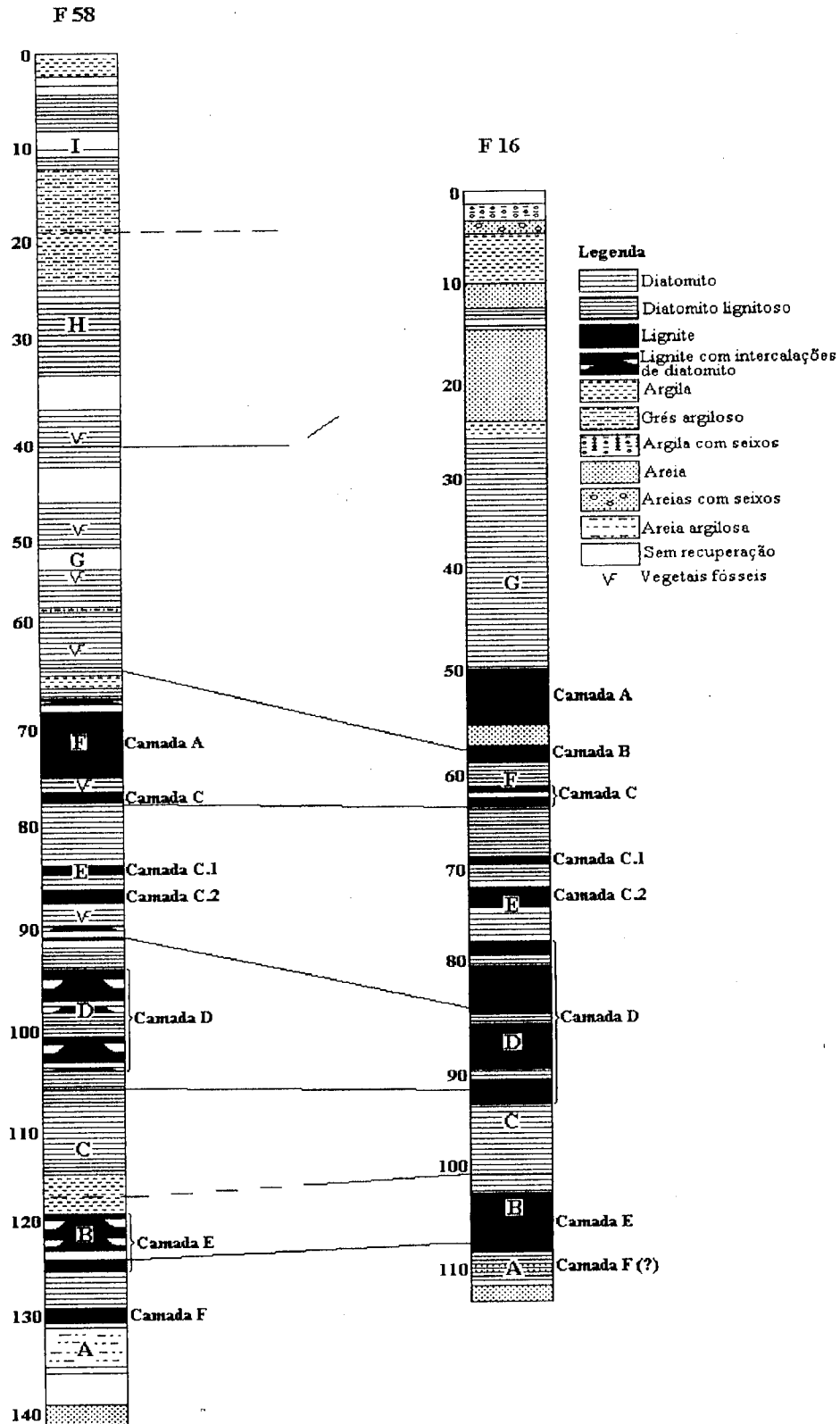


Figura 5. Posição dos nove conjuntos polínicos definidos nas duas sondagens estudadas por Diniz (1984a). Identificação das camadas de lignite na sondagem F-58 segundo Relatório EDP (1978) e na sondagem F-16 segundo Zbyszewski (1967).

A vegetação palustre que era rica e diversificada no início dos diagramas, foi-se degradando a pouco e pouco, ficando reduzida inicialmente a *Myrica*, Taxodiaceae e *Salix* e, depois, apenas a *Myrica* e, por último, só a *Alnus*.

Relativamente aos conjuntos florestais, o conjunto A é particularmente rico e os elementos dominantes eram *Quercus*, *Engelhardtia*, *Magnolia* e *Cathaya*, associados a *Castanea/Castanopsis* e *Acer*; as gimnospérmicas estavam bem representadas. No conjunto B, há redução destas associações, nomeadamente de gimnospérmicas; contudo, os táxones mais abundantes deveriam ser *Castanea/Castanopsis* e *Engelhardtia*.

A sucessão do tipo "conjunto A - conjunto B" vai repetir-se até ao topo do conjunto F, todavia com algumas alterações: *Castanea/Castanopsis* e *Magnolia* regridem; desenvolvem-se as Taxodiaceae (incluindo a *Sequoia*) e as Cupressaceae; desenvolvem-se as Hamamelidaceae em detrimento de *Engelhardtia*.

O conjunto G corresponde, provavelmente, à primeira abertura da floresta. Os elementos não florestais (arbustos e herbáceas) tornam-se mais importantes particularmente os táxones até aqui considerados raros (Amaranthaceae-Chenopodiaceae, *Artemisia*, *Ephedra*).

O conjunto H denuncia nova retoma do regime florestal, com largo domínio de *Quercus*.

Por último, com o conjunto I, assiste-se à redução quase total das formações florestais. *Alnus* é o único representante das árvores hidrófilas.

Não é fácil encontrar equivalente actual para os conjuntos de vegetação reconhecidos na Bacia de Rio Maior. Há abundância de elementos que actualmente existem na Ásia, na América do Norte e na Macaronésia, a par de outros que vivem na Europa, nas costas atlântica e mediterrânea. Contudo, é com a Macaronésia e, especialmente, com a Ilha da Madeira, que se encontram as maiores semelhanças.

#### 3.4.4. Considerações paleoclimáticas

A evolução da vegetação que acabamos de descrever reflecte, quase exclusivamente, modificações do clima. A figura 6 mostra a evolução climática deduzida a partir dos conjuntos polínicos definidos por Diniz (1984a). Os valores de temperatura e de precipitação foram estimados em função dos parâmetros climáticos em que vivem actualmente alguns dos táxones presentes. As principais características do clima ao longo do período estudado (Diniz 1984a) são as seguintes:

O conjunto A parece testemunhar condições quentes e húmidas, ou seja, temperaturas médias anuais da ordem dos 20°C e precipitação abundante compreendida entre 1300 e 2000mm;

O conjunto B parece ser caracterizado por um aumento geral da temperatura e, sobretudo, da humidade. As mesmas condições foram encontradas no conjunto D ao longo do qual os táxones guia térmicos e higrométricos conhecem a sua expansão máxima.

Na fase C observa-se uma ligeira descida da temperatura e da precipitação (aumento da frequência de *Pinus* e de *Quercus*). Na fase E registam-se as mesmas condições que na fase C, talvez com um nível térmico ligeiramente mais baixo (desenvolvimento do *Salix*).

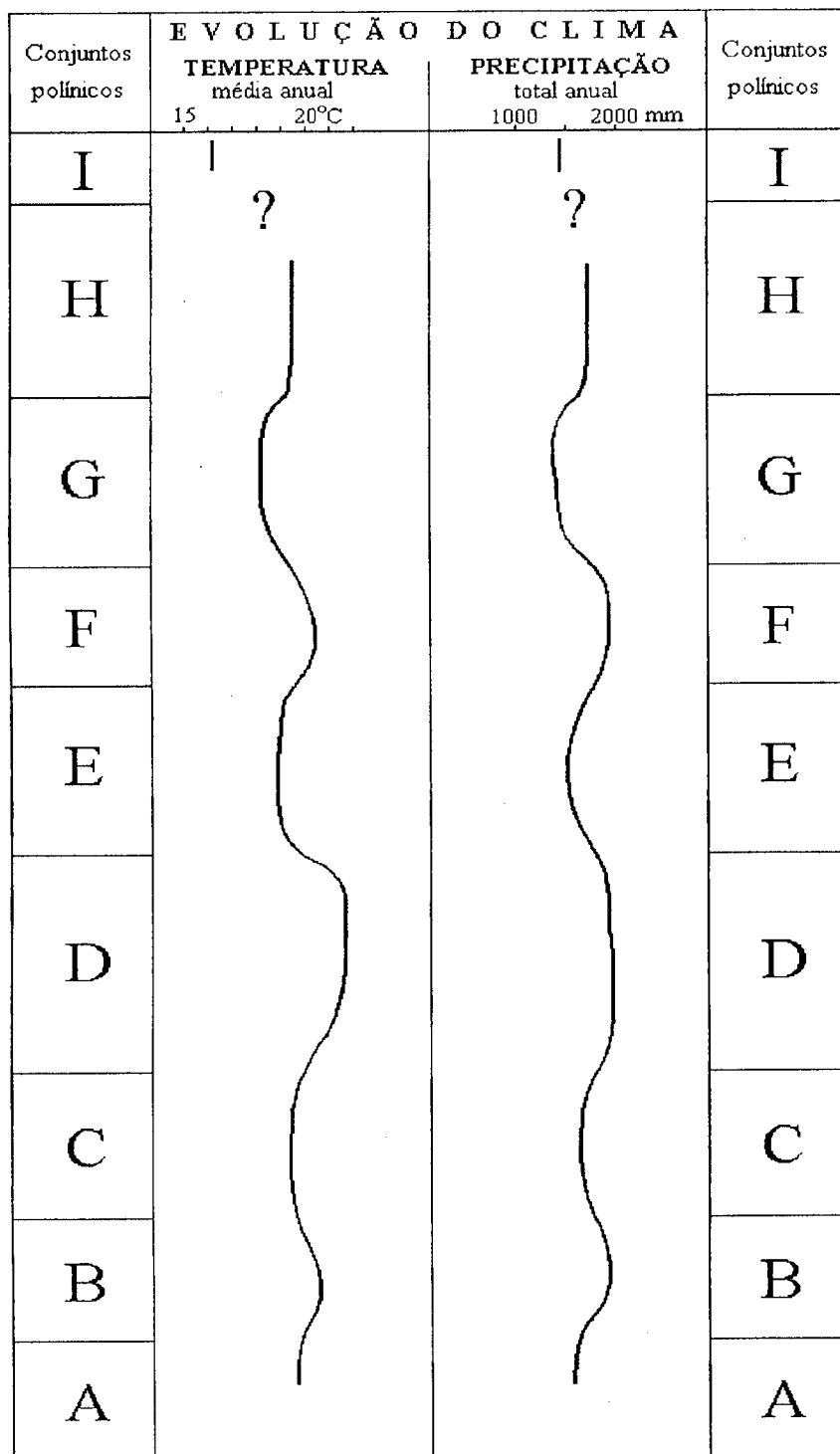


Figura 6. Evolução climática deduzida a partir do conteúdo esporopolínico (Diniz 1984a).

O período F inicia-se com um aumento da temperatura e da humidade (desenvolvimento da *Engelhardtia*, extensão de *Myrica* e das *Cyrrillaceae-Clethraceae*, presença de *Simplocos* e de *Nyssa*), seguindo-se uma diminuição ligeira da temperatura, mantendo-se a humidade (substituição dos táxones precedentes pelo *Salix* e pelas *Taxodiaceae*, recuo da *Engelhardtia*).

Na fase G as condições climáticas tornam-se mais quentes, mas também menos húmidas. Na fase seguinte (H) o clima torna-se mais quente e mais húmido (redução das Cupressaceae; desenvolvimento de *Myrica* e sobretudo de *Quercus*; permanência de *Alnus*).

Os dois espectros que constituem o conjunto I correspondem a condições nitidamente mais frescas, mas sempre mais húmidas. Supõe-se que entre os últimos espectros polínicos do conjunto H e os dois espectros do conjunto I existiu uma flutuação do clima marcada essencialmente por uma forte diminuição da temperatura acompanhada de uma ligeira diminuição da humidade.

### 3.5. Discussão da idade

Ao longo deste capítulo faz-se referência à cronostratigrafia e à biostratigrafia do Neogénico e do Quaternário, pelo que se sugere a consulta do quadro 2.

Do ponto de vista cronostratigráfico os depósitos da Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior foram de um modo geral atribuídos, quer ao Pliocénico superior, quer ao Quaternário antigo, tendo como base argumentos mais de natureza puramente litológica do que biostratigráfica. Depósitos de litofácies semelhantes encontram-se no Vale de Santarém, Península de Setúbal (Coima), Pombal, Óbidos. Relativamente aos macrorrestos de vegetais, as informações dadas são insuficientes uma vez que foram maioritariamente recolhidos no barreiro do Abum, que corresponde às camadas superiores de diatomitos e, por isso, aos níveis mais elevados do enchimento da bacia.

Antes de iniciarmos a discussão da idade das formações, abordaremos a litostratigrafia e a idade das formações miocénicas, detrítica - "Complexo de Ota" ( $M_O$ ) e calcária - "Calcários de Santarém-Almoster" ( $M_{ST}$ ) (quadro 1) do substracto da Bacia de Rio Maior. A unidade litostratigráfica designada por "Calcários de Santarém-Almoster" -  $M_{ST}$  é constituída por bancadas carbonatadas, deformadas e cortadas por numerosas falhas. Entre estas bancadas, predominam calcários lacustres com estruturas algares abundantes; contudo conhecem-se igualmente calcretes indicadores de ambientes áridos talvez tipo "sabka" (Antunes *et al* 1992). Esta unidade aflora, nesta região, em vários locais, nomeadamente, Freiria, Asseiceira, Azambujeira, Casais de Vale de Óbidos e foi-lhe atribuída a idade Valesiana superior com base no estudo de pequenos mamíferos procedentes de Freiria (Antunes & Mein 1979). O estudo do afloramento de Asseiceira (Antunes *et al* 1992) veio complementar os dados precedentes, confirmando a idade Valesiana superior desta unidade (Zona de mamíferos MN10). Além disso, permitiu dizer que durante o Valesiano superior se fazia sentir um clima quente e seco, com estações contrastadas, podendo ocorrer episódios áridos. Além disso, as formações detríticas assinaladas na Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 26-D Caldas da Rainha (1959), atribuídas ao Complexo da Ota e Arneiro do Miocénico inferior, devem ser, em grande parte, mais modernas, talvez até mais modernas que as bancadas carbonatadas (Antunes *et al* 1992).

Depois destes comentários, que nos permitem dizer que a idade da sequência sedimentar da Bacia de Rio Maior é, indiscutivelmente, posterior ao Valesiano, vamos então discutir a idade destas formações.



**Quadro 2.** Cronostratigrafia e biostratigrafia do Neogénico e do Quaternário; glaciações e indústrias líticas (Modificado de Pais 1989, Antunes et al 1986c, Harland et al 1989 e Penalva 1984).

Idade Isotópica (Ma)	Período	Época	Andares Marinhos	Zonas NN*	Zonas N**	Zonas MN***	Andares Continentais	Glaciações	Indústrias Líticas	
0.01	Quaternário	Holocénico	Versiliano				Bihariano	Pós Glaciar		
0.1			Tirreneano					Wurm		
0.2		Superior	Milaziano					Int. W - R		
0.3								Riss		
0.4								Int. M - R		
0.5								Mindel		
0.6								Interglaciário G - M		"Abevilense" Pré-Acheulense IV
0.8		Inferior	Emiliano					Gunz		
0.9								Interglaciário D - G		Pré-Acheulense I - III
1.0										
1.1								Calabriano		
1.2										
1.3										
1.4										
1.5								Donau		
1.6		Interglaciário B - D								
1.7										
1.8		Vilaniano								
3	Pliocénico	Sup.	Placenciano	16 - 18	21	17	Rusciniense	Biber		
4			13 - 15	20	15					
5	Miocénico	Inf.	Zancleano	12	18	14	Turoliano			
10									Sup.	Messimiano
15		Méd.	Tortoniano	6 - 10	15	9 - 10	Valesiano			
			Serravaliano	5	10 - 14	8 - 3	Aragoniano			
Langhiano		4	8 - 9							
20		Inf.	Burdigaliano	4	7	2	Ageniano			
			Aquitaniense		1 - 3				4 - 6	
24										

NN\* - Nanoplâncton calcário; Zonação de Martin  
 N\*\* - Foraminíferos planctónicos; Zonação de Blow  
 MN\*\*\*- Zonas de Mamíferos

Em 1943, Zbyszewski (1943b) admitiu uma idade pliocénica superior (Vilafranquiano) ou, mesmo, do início do Quaternário para as lignites e diatomitos de Rio Maior, baseando-se no estudo das diatomáceas feito por Lefébure (1938); todavia inclinava-se mais para a primeira daquelas idades por comparação com depósitos semelhantes da Península de Setúbal. Mais tarde, Antunes (*in* Ribeiro *et al.* 1979) admite, também, idade Quaternária para as lignites e diatomitos de Rio Maior correlacionando as areias de Rio

Maior com as areias de Coima (Península de Setúbal). Estas últimas são posteriores aos níveis marinhos do Alfeite e da Fonte da Telha que possuem uma fauna do Pliocénico superior (Zbyszewski 1943a).

Os macrorrestos de vegetais recolhidos por Zbyszewski e estudados por Teixeira (1943, 1944a, 1944b, 1944c, 1944d, 1944e) levaram este último autor a considerar estas formações pertencentes ao Pliocénico superior.

A idade Vilafranquiana é, mais uma vez, proposta por Zbyszewski & Almeida na notícia explicativa da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 26-D Caldas da Rainha (1960) para a formação de lignites e diatomitos de Rio Maior. E isto baseando-se nos seguintes argumentos:

- microflora de diatomáceas (Lefébure 1938 e Silva 1946);
- análises polínicas realizadas por Andrade (1944);
- determinações de macrorrestos de vegetais efectuadas por Teixeira (1943, 1944a, 1944b, 1944c, 1944d). No último estudo geológico publicado sobre a Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior, Zbyszewski (1967) refere a presença de “uma flora tipicamente pliocénica” baseando-se ainda nos mesmos elementos paleontológicos.

Carvalho (1968) incluiu na designação geral de Plio-pleistocénico todas as formações posteriores ao complexo lacustre miocénico e anteriores aos terraços quaternários, estando assim, os depósitos da Bacia de Rio Maior incluídos nesta designação.

Em 1973, Teixeira, mais uma vez com base nos elementos paleontológicos já acima citados, considera que as lignites e diatomitos de Rio Maior, se teriam formado durante o episódio de regressão que se seguiu à transgressão do Pliocénico inferior. A transgressão do Pliocénico superior seria, por outro lado, responsável pela formação da cobertura detrítica que se sobrepõe ao dito complexo.

Diniz (1984a) admitiu, para a totalidade do enchimento da Bacia de Rio Maior (desde as areias de base à cobertura greso-argilosa), uma idade que vai desde o Miocénico superior ao Quaternário. Com efeito, o estudo palinológico das lignites e dos diatomitos, elaborado pela mesma autora, permitiu estabelecer, como foi anteriormente referido, nove conjuntos polínicos atribuídos ao Pliocénico, com excepção do conjunto mais inferior (A) ao qual poderá ser atribuída uma idade miocénica terminal. O Quaternário estará representado pelos depósitos de cobertura greso-argilosa.

A atribuição desta idade à sequência sedimentar da Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior (Diniz 1984a) baseou-se nas datações feitas a partir dos nanofósseis da lumachela de Pombal (zonas NN16-NN18 de E. Martin-Pliocénico superior), na análise polínica dos depósitos de Vale Farpado, considerados como sincrónicos dos que deram nanoplâncton no Pombal e pelo facto de a associação polínica do Vale Farpado ser correlacionável com o topo do conjunto polínico F de Rio Maior. Além disso, parece existirem índices de influência marinha (quistos de Dinoflagelados) na fase G de uma das sondagens estudadas (Diniz 1984a), assim como a presença de conchas marinhas de *Chlamis excisa* numa outra sondagem próxima e a uma cota comparável (Diniz 1985).

Por sua vez, a revisão de conjunto dos macrorrestos de gimnospérmicas efectuada por Pais (1987) não permite confirmar estes argumentos. Segundo este mesmo autor, só as Taxodiaceae (incluindo Sciadopityaceae) fornecem alguns dados. Este grupo extinguiu-se entre o Pliocénico médio e o início do Pleistocénico de acordo com as condições climáticas.

A localização geográfica de Portugal (voltado para o Atlântico, latitude baixa, temperaturas amenas e humidades elevadas) permitiu que as Taxodiaceae permanecessem até bastante tarde. A jazida do Abum é anterior à extinção das Taxodiaceae em Portugal o que pode ter acontecido antes mesmo no Plistocénico inferior.

Ainda segundo Pais (1987), a análise polínica de sedimentos de Algoz (Algarve), datados pela fauna da zona de mamíferos MN20 (início do Plistocénico médio, Bihariano, imediatamente antes de Günz) (Antunes *et al.*, 1986a; 1986b), não revelou Taxodiáceas, mais ainda existiam *Cathaya* e *Keteleeria* (géneros bem representados em Rio Maior), juntamente com *Sequoia*. Também em Morgadinho (Luz de Tavira), a análise polínica revelou a ausência de *Sequoia* e a microfauna indicou idade MN17 (Pliocénico terminal-Vilaniense) e a parte média do Plistocénico médio, podendo no limite, ser atribuída à zona MN20 (Antunes *et al.* 1986a).

Sendo assim, a jazida do Abum é, seguramente, anterior a MN20 ou mais antiga que MN17 se Morgadinho tiver essa idade. Além disso, a jazida situa-se na zona G definida por Diniz (1984a) situada no Pliocénico superior (Placenciano).

Verificou-se ainda que, no afloramento de Asseiceira assim como em Vale de Óbidos (Antunes *et al.* 1992), os Calcários de Santarém-Almoster estão sobrepostos por depósitos detríticos (conglomerados e areias), atribuídos, na folha 30-B Bombarral, ao Miocénico ("Sarmato-Pontiano") por terem sido confundidos com o Complexo da Ota. Estes depósitos possuem indústrias líticas do tipo Abevilense e Acheulense (especialmente em Vale de Óbidos, Cabeço Redondo e Espinheiro), o que mostra pertencerem ao Quaternário. Com efeito, estes depósitos sobrepõem também todo o enchimento sedimentar da Bacia de Rio Maior, o que quer dizer que esta última lhes é seguramente anterior.

### **3.6. A Bacia de Lignites e Diatomitos**

O estudo geológico de pormenor desta bacia foi feito, como já tivemos oportunidade de referir, por Zbyszewski (1967). Neste trabalho foram definidas a litostratigrafia, a estrutura da bacia, identificadas as camadas de lignite, sua extensão, características litológicas e caracterização como matéria prima através da análise imediata (humidade e teores em cinzas, voláteis e carbono fixo), teor em enxofre e poder calorífico superior e, por último, o cálculo de reservas.

#### **3.6.1. Características litológicas das camadas de lignite**

Zbyszewski (1967) identificou dez camadas de lignite designadas, de muro para tecto: *F, E, D, C.2, C.1, C, B, A, a* e *a'* cujas características vamos passar a descrever. A consulta do mapa geológico da região (fig. 2), onde se encontra a localização da bacia, assim como dos perfis transversais e longitudinais das figuras 7 e 8 elaborados pelo mesmo autor é útil para a compreensão desta descrição.

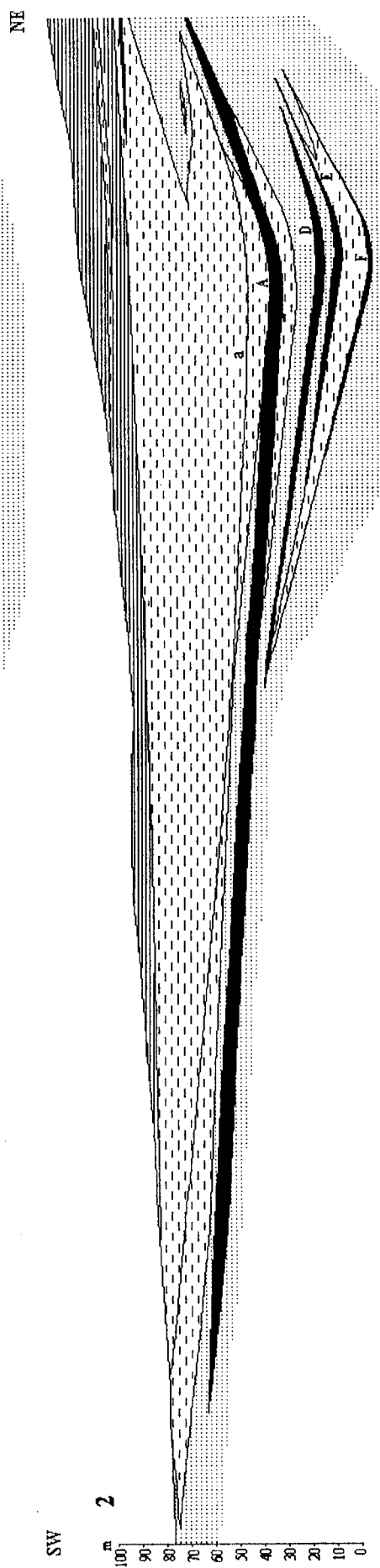
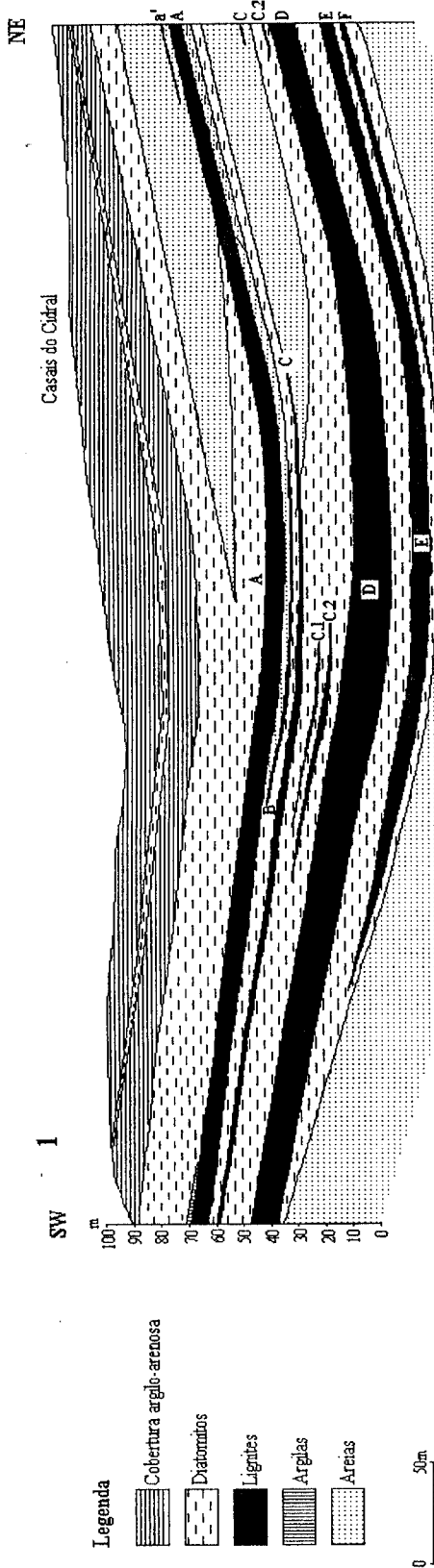


Figura 7. Perfis esquemáticos transversais da "Bacia de Lignites e Diatomitos" (Zbyszewski 1967), com identificação das camadas de lignite.  
 1. Parte norte da bacia.  
 2. Parte sul da bacia.

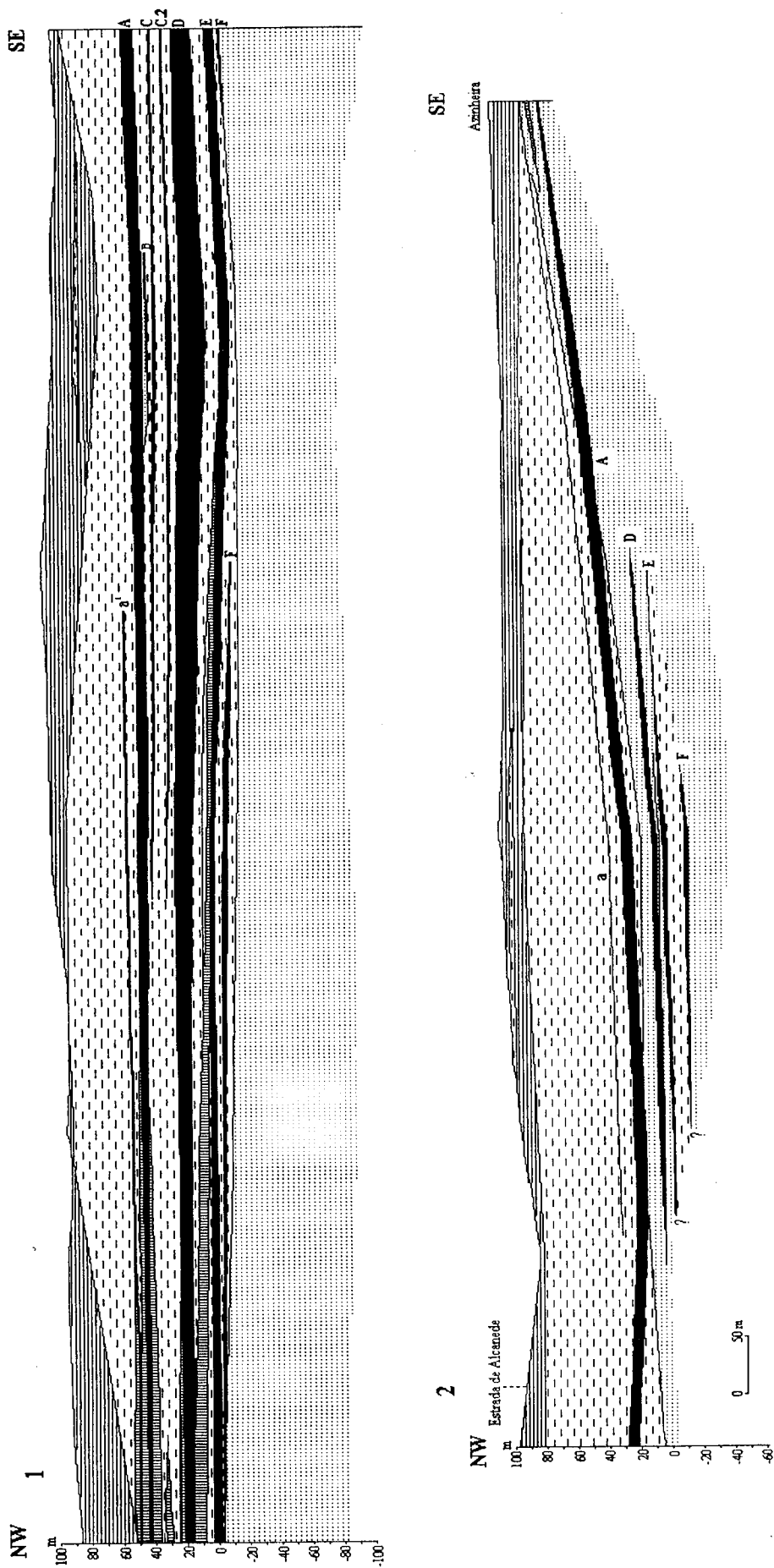


Figura 8. Perfis esquemáticos longitudinais da "Bacia de Lignites e Diatomitos" (Zbyszewski 1967), com identificação das camadas de lignite.  
 A mesma legenda estratigráfica da fig. 7.

1. Parte norte da bacia
2. Parte sul da bacia.

### **Camada F**

Esta camada é constituída por lignite geralmente acastanhada com algumas intercalações de diatomito. A sua espessura varia entre 0,70m e 3,31m. O tecto desta camada está representado por diatomitos embora o bordo NE seja de areia ou grés. Por sua vez, o muro é de diatomito mas os bordos norte e NE são de areias. A observação da topografia da superfície de muro da camada *F* (fig. 9) permite identificar, de norte para sul, duas pequenas bacias de orientação NW-SE escavadas no substrato.

### **Camada E**

Trata-se de uma camada de lignite acastanhada com algumas intercalações de diatomito. A sua espessura varia entre 0,70m e 6,24m. O tecto é de diatomito e de argila nos bordos N e NW; o muro é de diatomito e de diatomito arenoso ou areia nos bordos S e SE. A deposição desta camada verificou-se no interior de duas pequenas bacias localizadas uma na parte norte da bacia e outra a sul.

### **Camada D**

A camada D é composta por lignite acastanhada com intercalações de diatomito, semelhante à lignite que foi explorada na Mina do Espadanal. A sua espessura varia entre 0,21m e 16,77m. O tecto é de diatomito, sendo de areia nos bordos NE e SE e de areia e argila no bordo norte da bacia; o muro é essencialmente diatomítico, sendo de areia ou grés no bordo NE. Considerando a topografia do substrato desta camada (fig. 9) verifica-se a existência de duas depressões orientadas NW-SE. A maior espessura da camada foi observada na metade norte da bacia.

### **Camada C.2**

Constituída por lignite mais ou menos acastanhada, por vezes com diatomito, conhecida na metade norte da bacia. A sua espessura varia entre 0,17m e 1,70m. O tecto e o muro são de diatomito.

### **Camada C.1**

Formada por lignite por vezes misturada com diatomito, só é conhecida na parte norte da bacia. Apresenta fraca espessura (0,31m) e extensão lateral. O tecto e o muro são de diatomito carbonoso.

### **Camada C**

Trata-se de uma camada de lignite mais ou menos acastanhada, com alguma madeira fóssil e, por vezes, com diatomito. A sua espessura varia entre 0,20m e 2,31m. O tecto e o muro são de diatomito e diatomito carbonoso, sendo de areia fina ou areia com diatomito no bordo NE.

### **Camada B**

Composta por lignite acastanhada, com madeira fóssil, desenvolvida no centro e na metade norte da bacia. A sua espessura varia de 0,24m e 2,20m. O tecto é de diatomito, areia, argila, areia fina e areia com argila; o muro é de diatomito, areia e diatomito carbonoso.

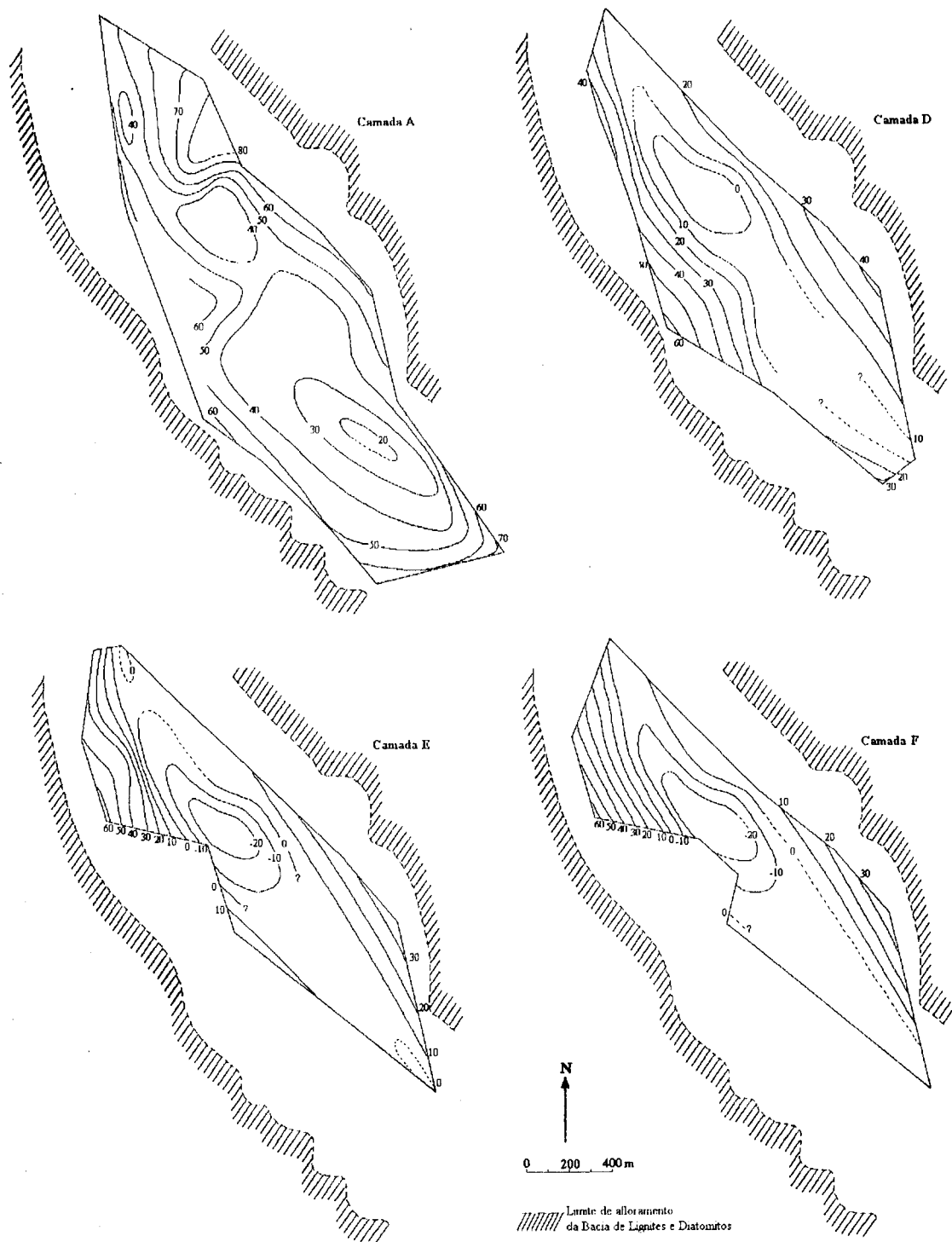


Figura 9. “Bacia de lignites e diatomitos” de Rio Maior. Topografia da superfície do muro das quatro camadas principais de lignite (A, D, E e F) (Zbyszewski 1967).

### Camada A

Constituída por lignite acastanhada com madeira fósil e pequenas intercalações de diatomito, apresentando nos bordos da bacia intercalações de argila e areia. Esta camada foi também explorada na Mina do Espadanal. Apresenta espessuras entre 0,79m e 10,24m ou provavelmente superiores no Poço Mestre. Esta camada está bem desenvolvida na parte

central da bacia onde se apresenta intercalada no meio de um espesso complexo de diatomitos. A sua espessura diminui progressivamente para os bordos, onde desaparece no meio de uma formação de diatomitos carbonosos e de argilas. As espessuras máximas foram observadas no centro da bacia entre duas áreas, uma situada mais a norte e outra mais a sul. No bordo este esta camada apresenta-se intercalada no meio de duas formações arenosas (fig. 7). No bordo norte esta camada está intercalada no meio de formação argilo-gresosa com predominância de argilas. A topografia do muro desta camada (fig. 9) apresenta algumas depressões escalonadas de norte para sul, ao longo do eixo do sinclinal.

### **Camada "a"**

Formada por lignite com madeira fóssil, por vezes com intercalações de argilas cuja espessura varia entre 0,15m e 5,95m. O tecto é de diatomito, argila com diatomito, diatomito carbonoso, diatomito com madeira fóssil e argila; o muro é de diatomito, diatomito carbonoso, areia de grão grosso, argila com diatomito, areia fina e diatomito com nódulos de argila.

### **Camada a'**

Trata-se de uma camada de lignite com madeira fóssil cuja espessura varia entre 0,40m e 1,50m, sendo o tecto e o muro de diatomito.

Após este estudo, Zbyszewski (1967) concluiu que:

- a litologia das camadas referidas varia do muro para o tecto, passando de lignite mais ou menos rica em diatomito (*F, E, D, C.2, C.1* e *C*), a lignite acastanhada rica em madeira fóssil (*B, A, "a"* e *a'*);

- a litologia do tecto e do muro das camadas referidas é muito variável: diatomito, areias, argilas, diatomito carbonoso,...;

- as camadas *C.1, C.2, a* e *a'* adelgaçam rapidamente, e outras (*B, C, E* e *F*) estão mais desenvolvidas na parte Norte;

- a topografia da superfície do muro (fig. 9) das camadas *D, E* e *F* revela a existência de duas pequenas depressões uma a norte e outra a sul e a topografia de muro da camada *A* apresenta algumas depressões escalonadas de norte para sul, ao longo do eixo do sinclinal.

## **3.6.2. Estrutura da Bacia**

Como vimos as lignites e diatomitos de Rio Maior depositaram-se numa estreita depressão escavada no substrato arenoso, alongada no sentido NNW-SSE e apresentando duas zonas mais profundas, situadas uma a norte e outra a sul.

### **O complexo de lignites e diatomitos na extremidade norte da bacia**

Na parte norte da bacia (perfis transversal e longitudinal 1, figs 7 e 8) a sucessão mais completa do complexo de lignites e diatomitos (Zbyszewski 1967) é, de muro para tecto, o seguinte:



- a) areias finas, em geral caulíniferas, formando o muro do complexo;
- b) alternância de lignites e de diatomitos, em que se podem distinguir as camadas de lignite *A, B, C, C.1, C.2, D, E e F*. Uma intercalação argilosa fica situada entre as camadas *A e B*;
- c) espesso complexo de diatomitos;
- d) complexo argiloso com delgadas intercalações de diatomito.

A camada de lignite *D* apresenta várias intercalações de diatomito na sua parte inferior. Por sua vez, as camadas da parte superior do complexo (*a', A, B, C, C.1, C.2*) tornam-se lateralmente mais delgadas, acabando por desaparecer completamente.

Na parte norte, observa-se o desenvolvimento de várias intercalações argilosas entre os níveis de lignite e de diatomito. Assim, entre as camadas *D e E, F* intercala-se uma camada de argila cuja espessura aumenta progressivamente do centro para os bordos da bacia, tal como já foi referido no tecto da camada *E*.

No perfil transversal 1 da fig. 7 observa-se que as camadas de lignite inclinam suavemente dos bordos para o centro da bacia. No entanto, a camada *F* observa-se apenas na metade NE do perfil, passando lateralmente a um diatomito carbonoso. A camada *E* está bem definida na metade NE e termina em bisel para SW. A camada *D* está bem desenvolvida. As camadas *C.1 e C.2*, apresentam características lenticulares.

As camadas *C e A* têm boa distribuição, ao passo que a camada *B* termina em bisel a SW.

No bordo NE notam-se, no meio do complexo, grandes intercalações de materiais detríticos.

A posição relativa das camadas superiores *a'* e *A* por um lado e das camadas inferiores *D, E e F* por outro, parece mostrar que a deformação em sinclinal da bacia se teria dado no intervalo entre a sedimentação dos dois grupos de camadas.

### **O complexo de lignites e diatomitos na parte central da bacia e na sua extremidade sul**

A sucessão mais completa (perfis transversal e longitudinal 2, figs 7 e 8), (Zbyszewski 1967) é, de muro para tecto, a seguinte:

- a) areias caulíniferas, formando o muro do complexo;
- b) alternância de camadas de lignite *A, C.1, C.2, D, E e F* e de diatomitos;
- c) espesso complexo de diatomito;
- d) areias superficiais.

Por baixo do diatomito e formando o tecto da camada de lignite *D*, intercala-se uma espessa camada de areias.

Na parte inferior do diatomito principal, situa-se uma delgada camada de lignite "*a*".

O perfil transversal 2 (fig. 7) mostra a presença de um ligeiro empolamento na parte SW da bacia, visível sobretudo na camada *A*. O comportamento das camadas *D, E e F* é mal conhecido nesta área, parecendo que sofreram uma interrupção, contornando, pelo lado E, a área do empolamento referido.

A SE e S foram apenas observadas as camadas "*a*" e *A*.

No bordo este da bacia, observou-se a presença de grandes intercalações de areia em detrimento dos diatomitos e das lignites, as quais se reduzem a partir do centro da bacia para os bordos. Assim observa-se a seguinte sucessão de muro para tecto:

- a) areis caulíferas da base do complexo;
- b) camadas de lignites *D*, *E* e *F* com diatomitos na base;
- c) areias;
- d) camada de lignite *A*, por vezes com diatomito na base;
- e) areia cinzento esbranquiçada;
- f) diatomito cinzento;
- g) areia esbranquiçada ou acinzentada;
- h) diatomito carbonoso com delgadas intercalações de lignite;
- i) areia cinzenta;
- j) diatomito;
- k) complexo superior de argilas e de areias com delgadas camadas de diatomito.

A presença das camadas *A*, *C*, *D*, *E* e *F* foi observada no bordo NE da bacia, terminando a camada *C* em bisel a SE. Não é conhecido o verdadeiro comportamento das camadas *D*, *E* e *F* na parte SE e S da bacia onde a camada de diatomito inferior à camada *A* apresenta um grande aumento de espessura.

Na metade sul da bacia, as camadas *a* e *A* são bem definidas, em contrapartida as camadas *D*, *E* e *F* terminam em bisel a SW.

De um modo geral podemos dizer, segundo Zbyszewski (1967), que:

- a deformação transversal em forma de sinclinal é mais acentuada nas duas extremidades da bacia e menos na parte central, apresentando maiores pendores no bordo E do sinclinal, onde se conhece a presença de uma falha longitudinal;

- a posição relativa da camada superior *A* por um lado, e das inferiores *D*, *E*, e *F* por outro, parece mostrar que a deformação da bacia em sinclinal se teria dado no intervalo entre a sedimentação dos dois grupos de camadas. Assim, as camadas *D*, *E* e *F* estão localizadas sobretudo ao longo do bordo este da bacia, ao passo que, a camada *A* transbordou largamente para oeste;

- depois da deposição da camada *A*, a sedimentação detritica acentuou-se com a chegada de sedimentos provenientes da área NE da bacia;

- uma última fase de sedimentação começou com o aparecimento das argilas e das areias de cobertura.

## **4. METODOLOGIAS E TÉCNICAS UTILIZADAS**

O estudo da matéria orgânica fóssil e, particularmente, dos carvões, utiliza métodos analíticos específicos em função dos objectivos que se pretendem atingir. Quando se pretende a caracterização dos carvões tendo em vista estabelecer as condições ambientais de uma bacia, os métodos analíticos a utilizar devem ser aqueles que permitam primeiro a determinação da composição petrográfica, quer qualitativa quer quantitativamente e, só depois, se devem seleccionar as amostras destinadas à análise química. De igual modo, na caracterização química, seleccionam-se os métodos analíticos adequados para dar resposta ao objectivo a atingir.

Embora existam Normas específicas para a amostragem e preparação das amostras, o facto é que nem sempre, por razões várias, elas foram estritamente seguidas, tendo, no nosso caso, sido feitas algumas adaptações de acordo com situações muito concretas e que serão descritas caso a caso.

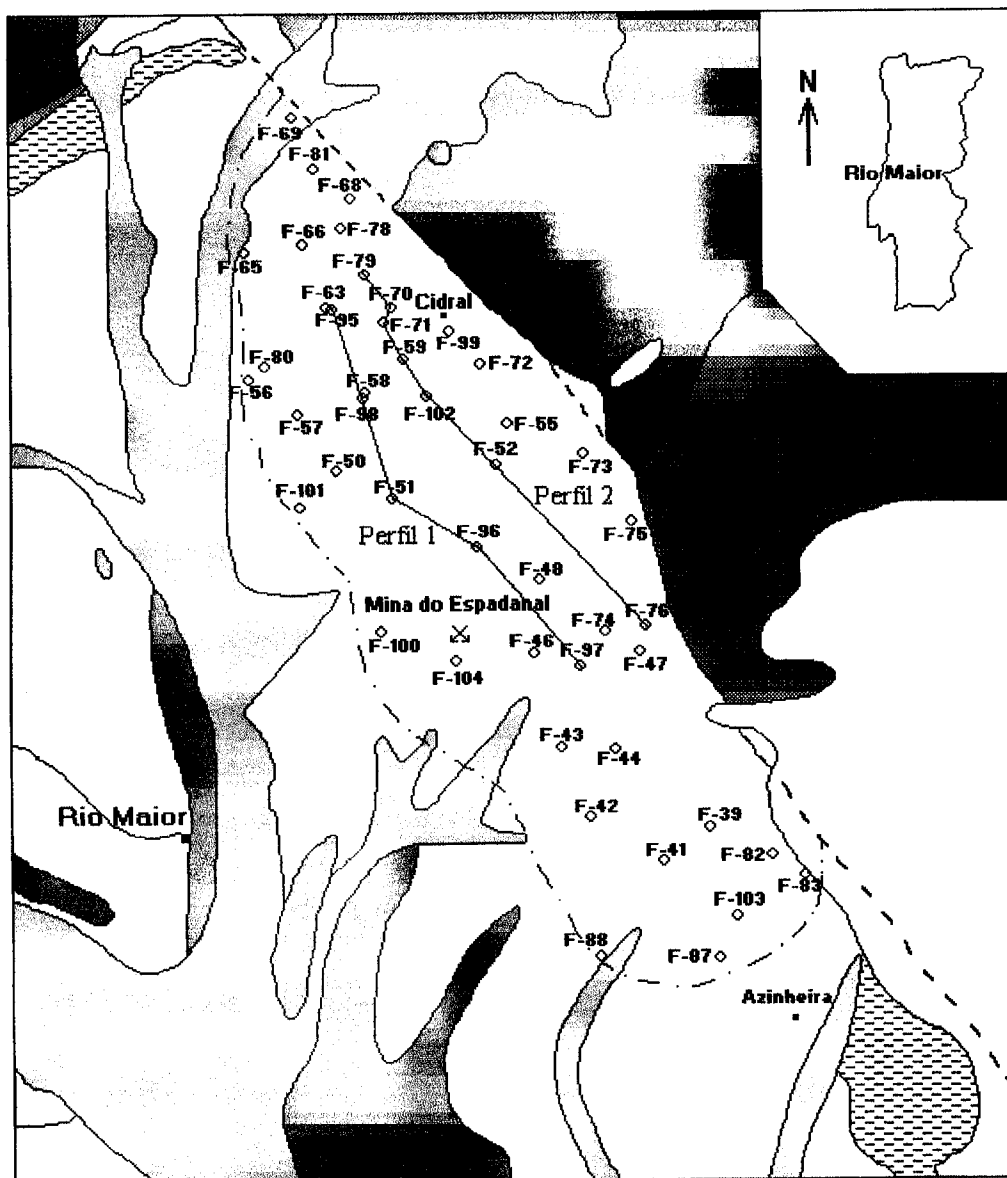
### **4.1. Amostragem e preparação das amostras**

#### **4.1.1. Amostragem**

Dado que o objectivo deste trabalho é a caracterização petrológica e geoquímica de camadas de lignite primeiro ao longo de uma bacia e tendo em conta que o único material hoje em dia disponível para o efeito é constituído por uma série de sondagens, uniformemente distribuídas, cobrindo a área da mesma, recorreu-se ao método tradicional de colheita para este tipo de investigação, a saber: obtenção de uma amostragem representativa da espessura total das camadas, mantendo, de tecto a muro, as relações litológicas e texturais naturais.

Nestas condições, foram efectuadas colheitas em todas as sondagens disponíveis existentes, quer no Arquivo da Castanheira do Ribatejo, quer nos armazéns da Mina do Espadanal em Rio Maior. A localização das sondagens amostradas está representada na figura 10. A colheita respeitou a 1/8 dos testemunhos correspondentes a camadas de lignite, as quais se acondicionaram em manga de plástico com destino às manipulações laboratoriais oportunamente descritas.

A localização das camadas de lignite nas sondagens estudadas são apresentadas no Anexo I. Tal como é referido neste anexo, a identificação das diferentes camadas, resultou da interpretação dos geólogos dos Serviços Geológicos de Portugal e do Fomento Mineiro, nomeadamente o Doutor G. Zbyszewski e o Dr. V. B. Pereira (comunicação pessoal), da identificação em alguns dos perfis que constam num relatório da EDP (Aproveitamento das lignites de Rio Maior - Anteprojecto da exploração da mina a céu aberto), assim como pelo geólogo Dr. R. Afonso (Afonso 1981). No entanto, num sector da bacia, precisamente na área onde foram implantadas as sondagens F-47, F-48, F-74, F-75 e F-76, a interpretação dada pelo Dr. R. Afonso (1981) ofereceu algumas dúvidas, que foram posteriormente revalidadas pelo estudo petrográfico aqui efectuado. A discussão, bem como a nova identificação por nós proposta e utilizada neste trabalho é apresentada no Anexo II.



0 500m

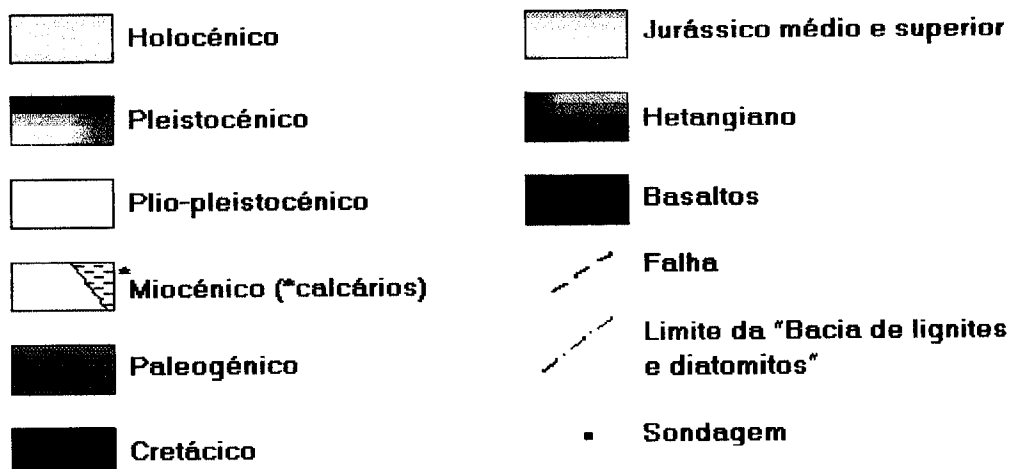


Figura 10. Enquadramento geológico da "Bacia de Lignites e Diatomitos" de Rio Maior, (baseado na Carta Geológica de Portugal, escala 1/50 000, Folha 26D, 1959) com localização das sondagens estudadas.

## 4.1.2. Preparação das amostras

A metodologia seguida nas análises e nos ensaios usados para a caracterização petrológica e geoquímica foi levada a cabo de acordo com o organigrama da figura 11. Na elaboração deste organigrama seguiram-se as recomendações da Norma ISO 5069/2 e do International Handbook of Coal Petrography (1963).

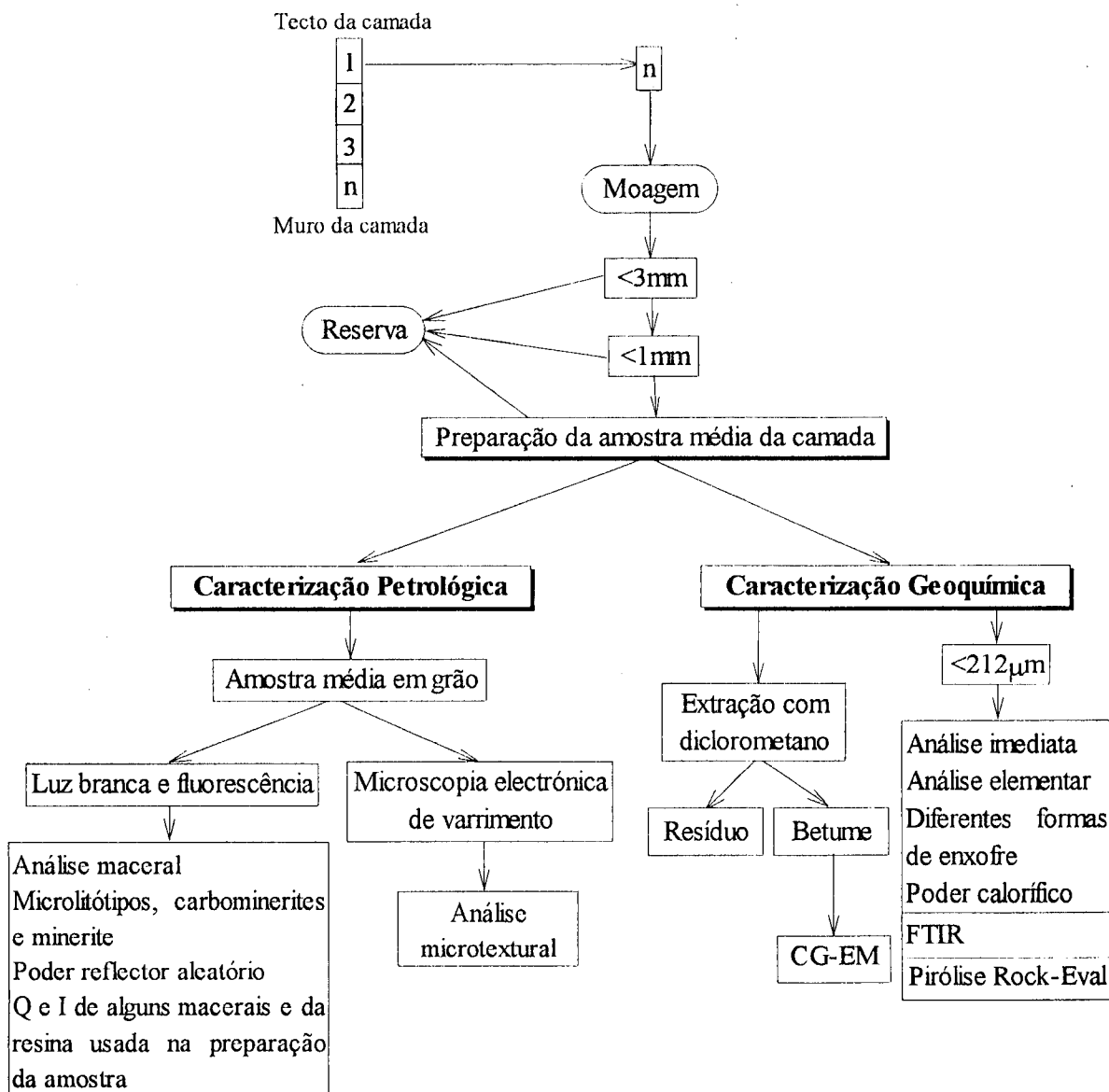


Figura 11. Organigrama de preparação das amostras para as análises efectuadas.

A preparação a que foi submetida cada uma das amostras no laboratório teve como objectivo a obtenção de uma amostra média moída a 1mm. Para tal, cada uma das amostras parcelares foi moída a 3mm, homogeneizada e, sempre que tal se justificasse, retirada fazendo quartilhamentos sucessivos, uma parte para ser moída a 1mm e o restante para arquivo.

A amostra média foi obtida retirando de cada uma das amostras parcelares, moídas a 1mm, tomas pesadas de modo a representarem a espessura total da camada de lignite. A

amostra média assim obtida foi então, cuidadosamente, homogeneizada e, a partir dela, retiradas as tomas necessárias para cada um dos ensaios a realizar.

Para a preparação da superfície polida para o estudo petrográfico, assim como para a extracção com diclorometano, a granulometria utilizada foi 1mm. Para os restantes ensaios efectuados, foi necessário proceder, posteriormente, à moagem a 212 $\mu$ m que é a granulometria normal da amostra para análise.

## **4.2. Caracterização petrológica**

A caracterização petrológica foi efectuada utilizando técnicas de microscopia óptica e de microscopia electrónica de varrimento em amostras médias em grão, em superfície polida, preparadas de acordo com a Norma NP 3608.

As análises petrográficas efectuadas foram a análise maceral, a determinação da composição em microlitótipos, carbominerites e minerite, medidas de poder reflector aleatório e medidas pontuais de fluorescência para determinação da intensidade a 546nm. Promoveu-se, ainda, a determinação da intensidade de fluorescência a 500 e 650nm para posterior cálculo do quociente Q(650/500).

Todas as observações de microscopia óptica foram efectuadas num microscópio de reflexão, usando luz branca ou fluorescente, em imersão em óleo. Para tal, foi usado um microscópio binocular de reflexão LEITZ ORTHOPLAN-POL, munido de iluminador POL-OPAK, objectiva de imersão 50x/0.85 Oel P, oculares PERIPLAN 10x e equipado com duas fontes de iluminação e respectivos estabilizadores: uma de 12V, 100W para luz branca e, outra, de mercúrio HBO 100W para luz fluorescente. Estas duas fontes luminosas estão adaptadas a um sistema de espelhos que permite a passagem rápida da observação em luz reflectida branca para a observação em fluorescência.

Na microscopia de reflexão em luz branca usou-se uma lâmpada PHILIPS 12V 100W e o iluminador na posição "prisma". Para a identificação da liptinite é indispensável o uso de microscopia de reflexão em fluorescência. Neste último caso usou-se, como fonte luminosa, uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão OSRAM HBO 100W/2 estabilizada e o iluminador na posição "lâmina". Para obtenção da luz azul foi usado um "filtro de excitação" referência SCHOOT BG 12/3mm, um "filtro de paragem" referência LEITZ K 510 (para eliminação dos raios de excitação reflectidos pelos constituintes não fluorescentes) e um espelho dicróico LEITZ TK 510.

Em microscopia óptica, todas as microfotografias foram obtidas usando um equipamento WILD Photoautomat MPS 55 e filmes Kodak Ektar 100.

### **4.2.1. Análise maceral, composição em microlitótipos, carbominerites e minerite, poder reflector aleatório da huminite e análise em fluorescência**

#### **4.2.1.1. Análise maceral**

A análise maceral que serviu de base à determinação da composição petrográfica das amostras em estudo, foi levada a cabo usando um contador de pontos semi-automático SWIFT F 415C acoplado ao microscópio binocular de reflexão antes referido.

Não existe qualquer Norma para a execução da análise maceral em carvões de grau inferior. Neste trabalho foi usado o método apresentado na Norma NP 3605 (para carvões de grau médio e superior) que corresponde aquele que é descrito no International Handbook of Coal Petrography (1963) e que tem sido utilizado na caracterização petrográfica de carvões com o mesmo grau de evolução das amostras por nós estudadas (por exemplo, Dehmer 1989 e Mukhopadhyay 1989).

O sistema de nomenclatura internacionalmente usado no estudo de carvões de grau inferior é o Sistema de Stopes - Heerlen. O quadro 3 esquematiza este Sistema de Nomenclatura, o qual compreende três grupos de macerais que se podem distinguir pelo poder reflector. Assim, a liptinite possui o poder reflector mais baixo, sendo necessário, a maior parte das vezes, recorrer ao uso da fluorescência (luz azul) para a sua identificação. Os macerais do grupo da inertinite são os que possuem poder reflector mais elevado. Por sua vez, os macerais do grupo da huminite possuem um poder reflector intermédio entre os dois antes referidos.

As características descritivas que assumem, nas amostras em estudo, os macerais de cada um destes grupos serão apresentadas adiante.

**Quadro 3.** Sistema de Nomenclatura Internacional de Stopes Heerlen: macerais dos carvões de grau inferior (International Handbook of Coal Petrography 1971).

Grupos	Subgrupos	Macerais	Submacerais		
Huminite	Humotelinite	Textinite			
		Ulminite	Textulminite Eu-ulminite		
	Humocolinite	Gelinite	Porogelinite Levigelinite		
		Corpohuminite	Flobafinite Pseudoflobafinite		
		Humodetrinite	Atrinite Densinite		
	Liptinite		Esporinite Cutinite Resinite Suberinite Alginite Fluorinite Liptodetrinite Clorofilinite Betuminite Exudatinite		
		Inertinite		Fusinite Semifusinite Macrinite Esclerotinite Inertodetrinite	

#### 4.2.1.2. Composição em microlitótipos, carbominerites e minerite

A determinação da composição em associações naturais de macerais ou macerais e matéria mineral foi igualmente efectuada mediante a análise de microlitótipos, carbominerites e minerite utilizando um contador de pontos semi-automático SWIFT F 415C, adaptado ao microscópio binocular de reflexão antes referido munido para o efeito de uma ocular de Kötter. Esta ocular possui um retículo constituído por uma grelha com 20 intersecções, espaçadas de modo a definir, entre as intersecções extremas, intervalos de 50µm sobre a amostra.

Não existe qualquer Norma para a determinação da composição em microlitótipos, carbominerites e minerite em carvões de grau inferior, neste trabalho foi usado o método apresentado na Norma NP 4218 (para carvões de grau médio e superior) que corresponde aquele que é descrito pelo International Handbook of Coal Petrography (1963).

Quanto ao sistema de nomenclatura a utilizar está, actualmente, em discussão na Comissão Internacional de Petrologia dos Carvões e da Matéria Orgânica (International Committee for Coal and Organic Petrology-ICCP) um sistema de nomenclatura para microlitótipos em carvões de grau inferior. Em 1956 (Svoboda 1956 *in* Schneider 1994) surgiu a primeira proposta de nomenclatura. Contudo, ainda hoje, passados quarenta anos, não existe uma nomenclatura internacionalmente aceite. De facto, como vamos ter oportunidade de verificar, a composição petrográfica dos carvões de grau inferior é muito diversificada, particularmente no que se refere ao grupo da huminite. Quando se procura uma nomenclatura para associações naturais de macerais, o problema é ainda maior devido à multiplicidade de associações possíveis, tornando difícil encontrar um sistema que abarque todas as associações possíveis, sendo, para mais, desejável que a análise seja de fácil execução. Os esforços feitos neste sentido não têm dado resultados e as nomenclaturas surgidas nestes quarenta anos (Svoboda 1956 *in* Schneider 1994, Malan 1965, Sontag *et al.* 1965 *in* Schneider 1994, Sontag & Wolf 1967 *in* Schneider 1994, Preuss & Ercegovac 1977 *in* Schneider 1994, Navale & Misra 1980, Siskov & Valceva 1983 *in* Schneider 1994, Schneider 1980 *in* Schneider 1994, Schneider 1993, 1994) não tiveram ainda o consenso dos membros do ICCP.

Uma vez que a composição em microlitótipos fornece importantes informações sobre a génese de bacias sedimentares, permite correlações estratigráficas e dá importantes indicações de carácter tecnológico, é necessária e urgente o estabelecimento de uma nomenclatura com carácter internacional até porque só, assim, se poderá comparar resultados. Isto é tanto mais importante quando é sabido que o resultado de uma análise maceral permite interpretações mais significativas quando é completada com uma análise de microlitótipos, já que o comportamento de um carvão nos diferentes processos tecnológicos, depende muito mais da associação de macerais do que propriamente dos macerais vistos como entidades isoladas.

Neste sentido, foi criado no ICCP (reunião em Creta, Grécia, 1993) um grupo de trabalho específico para o estudo de um sistema de nomenclatura para microlitótipos em carvões de grau inferior. Infelizmente, nas reuniões subsequentes (Oviedo, 1994 e Cracóvia, 1995) nunca foram discutidos os relatórios distribuídos pelo responsável (W. Schneider) deste grupo de trabalho.



No relatório distribuído em 1993 por W. Schneider intitulado "Concept for a microlithotype system of coals" é apresentada uma proposta (quadro 4), que deveria ser discutida na reunião de Oviedo, 1994. No entanto, a ausência do responsável do grupo de trabalho não permitiu qualquer avanço. Entretanto, nesta mesma reunião, foi distribuído um outro relatório onde W. Schneider retoma a nomenclatura (quadro 5) proposta por Sontag *et al.* (1965 in Schneider 1994) e que o próprio Schneider adoptou em 1980.

**Quadro 4.** Proposta de sistema de nomenclatura para microlitótipos em carvões de grau inferior (Schneider 1993). Esta classificação foi a utilizada nas contagens efectuadas no presente trabalho.

#### Microlitótipos teliníticos

Paredes celulares/ Enchimentos celulares	Textinite (1)	Textinite Liptinite	Liptinite (2)	Inertinite
Sem enchimentos celulares	vitro-textite (-ulmite)	claro-telite	lipto-telite	fusite macrite
Colinite	colo-vitro-telite (gelo-) (corpo-)	colo-claro-telite (gelo-) (corpo-)	colo-lipto-telite	
Resinite	reso-vitro-telite	reso-claro-telite	reso-lipto-telite	

#### Microlitótipos detríticos

Grãos/ Cimento	Detritite	Detritite Liptinite	Liptinite (2)	Liptinite Inertinite	Inertinite	Inertinite Detritite
Sem cimento	vitro-detritite (-atrite) (-densite)	claro-detritite (-atrite) (-densite)	lipto- detritite	duro-detritite	inerto-detritite	invitro-detritite
Colinite	colo-vitro- detritite	colo-claro- detritite	colo-lipto- detritite	colo-duro- detritite	colo-inerto- detritite	gelo-invitro- detritite
Liptinite (betuminite)	lipto-vitro- detritite	lipto-claro- detritite	lipto-lipto- detritite	lipto-colo- detritite	lipto-inerto- detritite	lipto-invitro- detritite

(1) Quando, em lignites pouco incarbonizadas, se verificar a presença, aliás frequente, de relíquias de celulose, deve ser usada a designação de "celinite" em vez de "textinite" e os microlitótipos teliníticos devem, também, incluir as designações "celo-telite", "colo-celo-telite" e "reso-celo-telite".

(2) O prefixo "lipto-" pode ser substituído por "subero-", "cuti-", ..., quando for o caso.

Entendemos ser necessário um estudo profundo dos sistemas de nomenclatura propostos, com base na experiência daqueles que integram o grupo de trabalho do ICCP criado para o efeito. Nesta monografia, e porque se crê ser importante uma aproximação com o sistema de nomenclatura existente para carvões de grau médio e superior, optou-se pelo sistema proposto por Schneider (1993). Apesar de ser um sistema de difícil utilização dado o elevado número de microlitótipos aí previstos e, tendo em conta que um contador

de pontos possui doze teclas disponíveis, e que, a estes microlitótipos se devem ainda juntar as carbominerites e minerite, um sistema com tantas designações não parece, de facto, ser de uso fácil e prático a um petrólogo.

**Quadro 5.** Sistema de nomenclatura para microlitótipos em carvões de grau inferior proposto por Sontag *et al.* (1965 *in* Schneider 1994) e retomado por Schneider (1980, 1994).

T E X T I T E	X i l o- t e x t i t e	Eu-xilo-textite	Celinite				
			resinite	corpohuminite	gelinite		
		Medio-xilo-textite	Textinite				
			Celinite				
			resinite	corpohuminite			
		Gelo-xilo-textite	Textinite				
	Textulminite						
	corpohuminite	resinite	gelinite	esclerotinite			
M a r c o d a r i a - t e x t i t e	M a r c o d a r i a - t e x t i t e	Marcodaria-textite	Textinite				
			Celinite				
			suberinite	atrinite	densinite	porigclinite	corpohuminite
		Peridermo-textite	Textinite				
			Suberinite				
			textulminite	celinite	resinite	corpohuminite	
F i l o- t e x t i t e	F i l o- t e x t i t e	Filo-textite	Textinite				
			Textulminite				
			Cutinite				
			densinite	fluorinite			
T e x t o- d e t r i t e	T e x t o- d e t r i t e	Texto-detrite	Atrinite/densinite				
			Textinite				
			Textulminite				
		Eu-detrite	Atrinite				
			densinite	liptinite	inertinite		
G e l o- d e t r i t e	G e l o- d e t r i t e	Gelo-detrite	Densinite				
			atrinite	liptinite	inertinite		
T e x t o- g e l i t e	T e x t o- g e l i t e	Texto-gelite	Eu-ulminite				
			textulminite				
D e t r o- g e l i t e	D e t r o- g e l i t e	Detro-gelite	Gelinite				
			densinite	liptinite	inertinite		
E u- g e l i t e	E u- g e l i t e	Eu-gelite	Gelinite				

O nosso caso particular, e dado que não identificamos betuminite nas lignites de Rio Maior, não estão presentes os microlitótipos detríticos com cimento de betuminite o que permitiu uma substancial redução no número de microlitótipos a considerar (quadro 4).

#### 4.2.1.3. Poder reflector aleatório da huminite

Apesar de o poder reflector aleatório da huminite não ser, nesta gama de incarbonização, considerado um parâmetro de grau, determinamos este parâmetro na ulminite e noutros macerais do grupo da huminite com vista a poder estudar a sua variação de camada para camada. O método usado corresponde ao descrito na Norma NP 3606.

As medidas de poder reflector aleatório foram efectuadas no microscópio binocular de reflexão antes referido ao qual está acoplado um fotómetro LEITZ MPV Compact 2.

Para calibração, tanto a Norma NP 3606 como o International Handbook of Coal Petrography (1971) recomenda o uso de um padrão com um valor de poder reflector o mais próximo possível dos valores a medir. Pelo facto de não dispormos de um padrão com poder reflector mais baixo usamos para o efeito um vidro de 0,79% de poder reflector e uma safira sintética de 1,24% de reflectância, para ainda melhor aferição.

#### 4.2.1.4. Análise em fluorescência

Na análise em fluorescência, efectuamos medidas pontuais de fluorescência para determinação da Intensidade (I) e para o cálculo do quociente Q650/500.

A determinação da intensidade (I) foi efectuada de acordo com o International Handbook of Coal Petrography (1993), utilizando luz azul que é obtida usando as condições descritas em 4.2. O padrão usado para calibração foi um vidro parcialmente metalizado, com intensidade de fluorescência de 0,74% em luz azul, calibrado por H. Jacob.

O quociente Q650/500 tanto pode ser determinado retirando do espectro de fluorescência as intensidades nos comprimentos de onda referidos, como a partir de medidas pontuais de intensidade de fluorescência nos respectivos comprimentos de onda. Foi este último método aquele que utilizamos usando os comprimentos de onda 502nm ( $\approx$  500) e 641nm ( $\approx$  650). A calibração foi efectuada em luz azul seguindo o mesmo processo usado para as medidas de I. As medidas de intensidade, a 502 e a 641nm, foram efectuadas em luz ultravioleta (usada na fluorescência espectral) obtida com um "filtro de excitação" SCHOTT UG 1/2mm ( $\lambda=365\text{nm}$ ) associado a um outro filtro SCHOTT BG 38/4mm para eliminação do vermelho. O "filtro de paragem" K 430 e um espelho dicróico TK 400 usados nas medidas de I foram, igualmente, usados neste caso. Em cada ponto foram efectuadas duas medidas, uma a 502nm e, outra, a 641nm e calculado o quociente. Os resultados apresentados correspondem à média dos quocientes parciais de cada ponto medido.

Todas as determinações da intensidade de fluorescência foram efectuadas em superfície recentemente polida e executadas o mais rapidamente possível para evitar os efeitos devidos ao "fading" que provocam variações nos valores de intensidade medidos (van Gijzel 1967). Foram, ainda, seleccionadas, dentro do mesmo maceral, as partículas com maior intensidade de fluorescência, já que a fluorescência não é um fenómeno superficial, mas sim de profundidade, dependendo, por isso, da espessura da partícula a medir.

## 4.2.2. Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento foi utilizada com vista a efectuar a caracterização ultratextural dos carvões.

O equipamento utilizado foi um microscópio electrónico de varrimento ZEISS, modelo DSM 942. Neste estudo foram utilizadas as superfícies polidas preparadas para os outros estudos petrográficos. O bloco foi coberto com Au numa espessura de 15µm.

As microfotografias foram obtidas no modo electrões retrodifundidos à excepção da fotografia 2 da estampa 59 que foi obtida no modo electrões secundários para evidenciar os aspectos topográficos.

## 4.3. Caracterização geoquímica e por ensaios fisico-químicos

A caracterização geoquímica e por ensaios fisico-químicos foi efectuada usando as técnicas que permitem o seguinte:

- a) determinação do teor em matérias voláteis e em cinzas (análise imediata), o poder calorífico, a composição elementar (C, H, N, S e suas diferentes formas, e O);
- b) a determinação dos diferentes grupos funcionais (por Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier);
- c) os biomarcadores presentes na fracção alifática da fracção solúvel em diclorometano (por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa);
- d) a pirólise Rock-Eval para determinação do potencial petrolífero dos carvões, assim como dos restantes parâmetros obtidos neste ensaio e referentes à composição e ao grau de evolução da matéria orgânica.

### 4.3.1. Análise imediata, análise elementar, diferentes formas de enxofre e poder calorífico

#### 4.3.1.1. Análise imediata

A análise imediata (humidade da amostra para análise, teor em cinzas e teor em matérias voláteis) faz parte das análises de rotina dos carvões permitindo a sua caracterização preliminar, assim como, em determinados casos, o seu grau de evolução.

A humidade da amostra para análise, utilizada unicamente para calcular os diferentes parâmetros na base "seco" e "seco sem cinzas", foi determinada pela Norma ISO 5068.

A percentagem de cinzas foi determinada pela Norma NP 1019 e o teor de matérias voláteis pela Norma NP 3423 (carvões de grau médio e superior) pelo facto de não existir norma portuguesa, nem tão pouco norma ISO, para a determinação deste parâmetro em carvões de grau inferior.

Os cálculos para obtenção dos resultados nas diferentes bases ("seco"-[s]; "seco sem cinzas"-[ssc]) foram efectuados seguindo as indicações da Norma NP 3539.

#### 4.3.1.2. Análise elementar

A análise elementar compreende a determinação do carbono (C), do hidrogénio (H), do azoto (N), do enxofre total (St) e do oxigénio (O). A determinação do C, H, N e St foi

efectuado por um Analisador Elementar Carlo-Erba CHNS-O 1106 (método de combustão a alta temperatura), sendo o oxigénio calculado por diferença.

Os cálculos para obtenção dos resultados na base "seco sem cinzas" ([ssc]) foram efectuados seguindo as indicações da Norma NP 3539 já referida.

Para complementar a análise dos carvões foram determinadas as diferentes formas de enxofre presentes nas amostras em estudo.

Os enxofres pirítico e sulfato foram determinado de acordo com a Norma ISO 157. O enxofre orgânico foi calculado por diferença retirando ao enxofre total (determinado na análise elementar) o enxofre inorgânico (pirítico e sulfato).

#### 4.3.1.3. Poder calorífico

O poder calorífico é um parâmetro que quantifica a eficácia de um carvão como combustível. Além disso, quando calculado na base "húmido<sup>2</sup>, sem cinzas" ([h,sc]) é o parâmetro de grau utilizado nesta gama de incarbonização (Sousa & Pinheiro 1994). O poder calorífico dos nossos carvões foi determinado num calorímetro adiabático seguindo o princípio descrito na Norma ISO 1928.

### 4.3.2. Tratamento com solventes orgânicos. Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa

#### 4.3.2.1. Introdução

A diagénese da matéria orgânica dá origem a duas fracções orgânicas principais presentes em quantidades muito diferentes (fig. 12). A maior fracção compreende detritos orgânicos e os produtos resultantes da degradação da matéria orgânica globalmente designados por "cerogénio" (fracção não solúvel em solventes orgânicos), sendo o "betume" (fracção solúvel nesses solventes)<sup>3</sup> uma fracção mínima constituída por moléculas livres complexas de lípidos, incluindo hidrocarbonetos e compostos relacionados (Tissot & Welte 1984). Estas moléculas foram sintetizadas por organismos vivos e mantiveram a sua estrutura praticamente intacta durante a diagénese (fig. 13), preservando o seu esqueleto de carbono. Estas moléculas, apesar de representarem uma pequena fracção, são consideradas de grande importância uma vez que são fonte de informações da matéria orgânica original (fig. 13) e, por esta razão, receberam o nome de **biomarcadores** (Eglinton *et al.* 1964) ou **fósseis geoquímicos** (Tissot & Welte 1984). Os biomarcadores representam a primeira fonte de hidrocarbonetos na subsuperfície, sendo a degradação do cerogénio, a segunda e principal fonte desses mesmos hidrocarbonetos (fig. 13).

Os biomarcadores, além de fornecerem indicações acerca dos organismos que lhes deram origem, permitem ainda estimar a sua concentração, a sua distribuição, assim como a sua evolução após sedimentação. De facto, durante a diagénese, verificam-se reacções

<sup>2</sup> Para o cálculo na base "húmido, sem cinzas" usamos a "humidade total". Os valores usados correspondem aos determinados anteriormente, na base "como recebido" (EDP: Aproveitamento das lignites de Rio Maior - Anteprojecto da exploração da mina a céu aberto), pelo método descrito na "Métodos de Análise de Carvão" (Carvalho *et al.* 1946).

<sup>3</sup> Este é um conceito geoquímico e, não, petrográfico.

químicas muito complexas que podem afectar os biomarcadores. Estas reacções são normalmente acompanhadas por eliminação de grupos funcionais como, por exemplo, hidrogenação de ligações duplas e aromatização. Deste modo, alguns biomarcadores sofrem transformações, dando lugar a novos compostos que apenas mantêm alguma relação com os seus precursores.

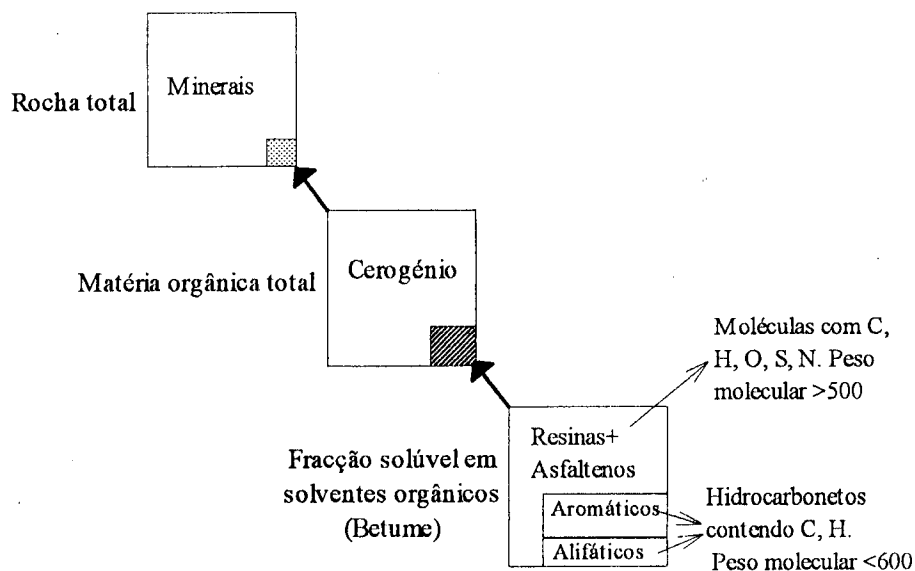


Figura 12. Composição da matéria orgânica disseminada nas rochas sedimentares (Tissot & Welte 1984). Apesar de, por definição, um carvão conter menos de 50% de cinzas e, portanto, a fracção mineral ser inferior aquela que é apresentada, este esquema evidencia a relação existente entre cerogénio e betume [conceito geoquímico e, não, petrográfico], bem como a composição da fracção solúvel em solventes orgânicos.

A fracção solúvel em solventes orgânicos (fig. 12) compreende hidrocarbonetos que contêm hidrogénio e carbono que correspondem às fracções aromática e alifática assim como a compostos cuja molécula contém, além do carbono e do hidrogénio, átomos de oxigénio, azoto e enxofre e que cabem na designação geral de Compostos NSO. As fracções alifática e aromática dão informações acerca dos organismos precursores assim como do ambiente de deposição da matéria orgânica. No entanto, e sabendo que o conjunto das reacções químicas verificadas durante a incarbonização compreende a aromatização, a fracção aromática é fortemente controlada pelo grau de evolução da matéria orgânica e, geralmente, pouco influenciada pela composição dessa mesma matéria orgânica (Radke *et al.* 1982, 1984 e 1990).

Neste trabalho apenas será estudada a fracção alifática utilizando para o seu estudo a cromatografia em fase gasosa combinada com a espectrometria de massa. Deste modo, foi necessário, em primeiro lugar, proceder à extracção do fracção solúvel e, posteriormente, à separação das diferentes fracções. Por último efectuamos a identificação dos compostos orgânicos presentes na fracção alifática.

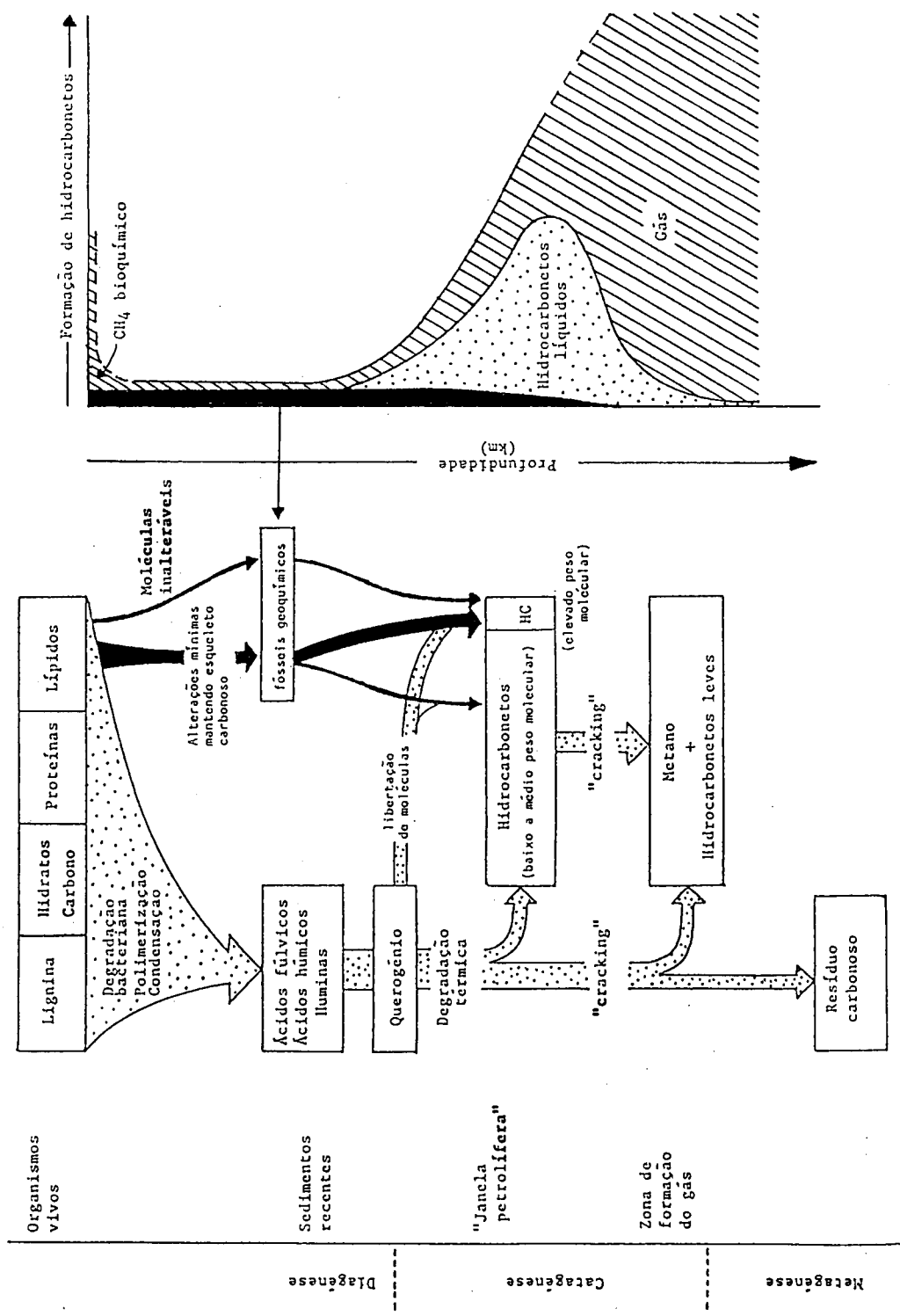
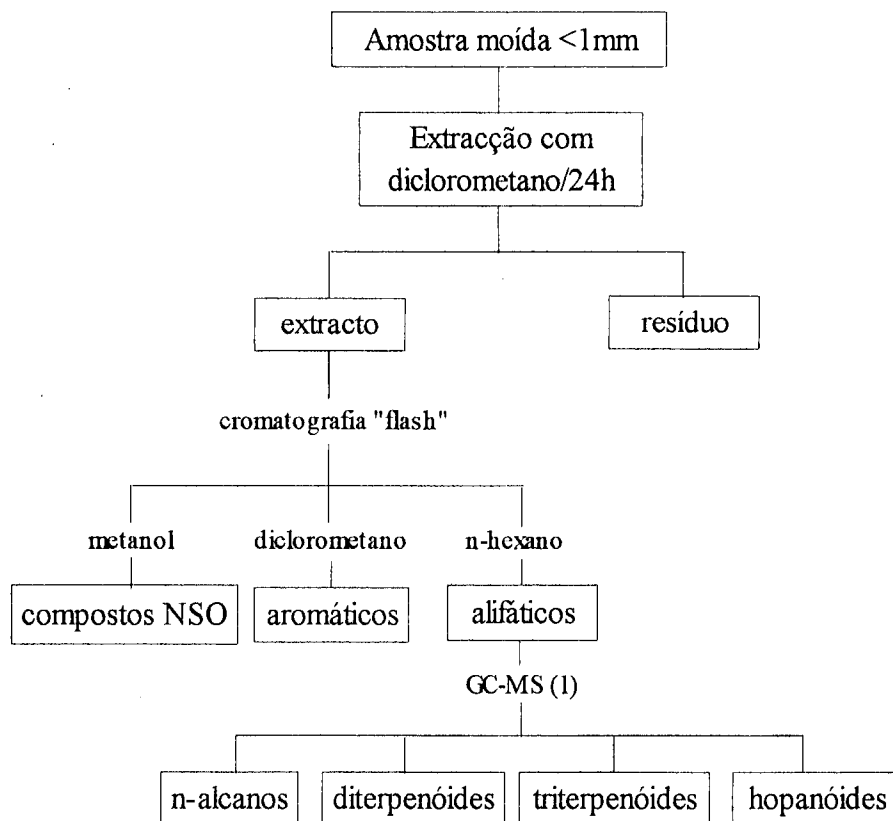


Figura 13. Fontes de hidrocarbonetos e sua relação com a evolução da matéria orgânica. Os biomarcadores (ou fósseis geoquímicos) representam a primeira fonte de hidrocarbonetos (setas e campos a ponteados) sendo a degradação da matéria orgânica a segunda e principal fonte de hidrocarbonetos (setas a ponteados) (Tissot & Welte 1984).

#### 4.3.2.2. Extração da fracção solúvel em solventes orgânicos e fraccionamento do extracto

Existem vários processos de extração da fracção solúvel em solventes orgânicos; no entanto, o mais amplamente utilizado em carvões (Winkler 1986, Hazai *et al.* 1988, Dehmer 1989, Pickel *et al.* 1993) e, até mesmo em turfas (Dehmer 1993), é a técnica do Soxhlet, usando como solvente o diclorometano. A utilização desta técnica prende-se com o facto de apresentar bons rendimentos, apesar dos longos tempos de extração, não sendo contudo o método mais adequado quando se dispõe de uma pequena quantidade de amostra (Monin *et al.* 1978). O diclorometano é o solvente recomendado para as amostras em estudo, dado que apresenta ponto de ebulição muito baixo (50°C).

Neste trabalho, a matéria orgânica solúvel foi extraída usando a técnica do Soxhlet usando cerca de 15 a 20g de cada amostra moída a 1mm (fig. 14) sujeita à extração durante 24 horas, sendo o solvente o diclorometano. Após a extração, a solução obtida foi filtrada e o solvente evaporado por roto-evaporação. Os extractos foram, então, pesados e calculados os rendimentos de extração.



(1)coluna capilar de sílica, 0.25mm, SE 54

lei de aquecimento: 80-300°C a uma velocidade de 4°C/min.; manter à temperatura de 300°C;  
identificação dos picos: GC-MS Varian GC acoplado a um Finnigan MAT 8200 MS

Figura 14. Organograma do método analítico seguido no estudo da fracção orgânica solúvel em diclorometano.



O extracto (fig. 14) foi posteriormente fraccionado por cromatografia "flash", segundo a técnica descrita por Moinelo *et al.* (1987), usando, primeiro, n-hexano para separar a fracção alifática, depois diclorometano para a fracção aromática e, por último, metanol para os compostos NSO. O restante é calculado como resíduo e corresponde às resinas e asfaltenos. O solvente foi evaporado à temperatura ambiente e pesadas as diferentes fracções.

#### **4.3.2.3. Análise da fracção alifática. Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa**

A fracção alifática, dissolvida no solvente, foi posteriormente separada por cromatografia em fase gasosa usando um cromatógrafo Carlo Erba HRGC 5160, provido de um sistema de injeção "split/splitless" com um detector de ionização de chama (FID). A coluna cromatográfica utilizada foi uma coluna capilar de sílica fundida com 25m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno, o gás portador foi o hidrogénio (para as análises de cromatografia em fase gasosa) e hélio (para as análises de cromatografia em fase gasosa/espectrometria de massa), ambos com um fluxo de 1,5mL/min e uma temperatura programada de 80 a 300°C (com uma velocidade de aquecimento de 4°C/min) mantendo a temperatura do forno a 300°C durante 30 minutos. A fracção alifática, dissolvida em diclorometano, foi introduzida no cromatógrafo mediante injeção de cerca de 5% de 1µL da dissolução. A identificação dos picos dos cromatogramas foi efectuada em duas amostras por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa, tendo sido usado um cromatógrafo de gases Varian GC 3700 ao qual estava ligado um espectrómetro de massa Finnigan MAT 8200 MS, usando a mesma coluna e as condições de aquecimento já descritas.

Os resultados obtidos foram integrados pelo sistema de dados INCOS e a identificação dos compostos feita comparando os espectros obtidos com espectros de massa da literatura. A análise semi-quantitativa da concentração dos compostos identificados nas amostras estudadas foi calculada considerando a área de cada pico identificado no cromatograma e a de um padrão que foi adicionado à mistura alifáticos/solvente. Neste estudo, o padrão utilizado foi o esqualeno, em que 2% de uma solução obtida com 1mg de esqualeno e 1µL de n-hexano foi adicionada à mistura alifáticos/solvente a ser injectada no cromatógrafo.

### **4.3.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier**

#### **4.3.3.1. Introdução**

Um feixe de radiação electromagnética pode, ao atravessar uma substância, ser, absorvido ou transmitido. Sendo esta radiação energética, quando uma molécula a absorve ganha energia. Assim sendo, se sobre um composto orgânico ou inorgânico se faz incidir um feixe de radiações infravermelho, a energia absorvida pelas moléculas produz uma tensão (e contracção) e flexão das suas ligações entre os átomos. A quantidade de radiação electromagnética absorvida (ou transmitida) por esse composto, é representada graficamente num espectro para cada valor de frequência. No estudo de compostos orgânicos, a gama de frequências utilizada é de 4000 a 450 cm<sup>-1</sup>.

A Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas analíticas mais versáteis para obter informações acerca da composição em grupos funcionais dos carvões (matéria orgânica e mineral), materiais carbonosos e seus produtos de conversão (por exemplo, Rouxhet *et al.* 1980, Solomon *et al.* 1982 e Painter *et al.* 1985). Esta técnica permite o estudo de amostras nos estados sólido, líquido e gasoso utilizando uma pequena quantidade de amostra e sem destruição da mesma.

Apesar de o carvão ser um composto extremamente heterogêneo as características gerais do seu espectro, do ponto de vista qualitativo, não variam significativamente com a composição petrográfica e com o grau.

Na parte superior da figura 15 está representado, como exemplo, o espectro de um carvão. Verifica-se que apresenta bandas muito largas e sobrepostas. Para a identificação das bandas atribuídas aos diferentes grupos funcionais vários autores deconvolucionaram os espectros. Na mesma figura 15, abaixo do espectro do carvão, apresenta-se, como exemplo, a deconvolução de um espectro de um carvão para melhor visualização das contribuições dos principais grupos funcionais. Contudo, o modo de deconvolução pode alterar os resultados e, por isso, neste estudo, ela não foi efectuada.

No quadro 6 apresentam-se as bandas de absorção, no infravermelho, dos grupos funcionais a que são devidas.

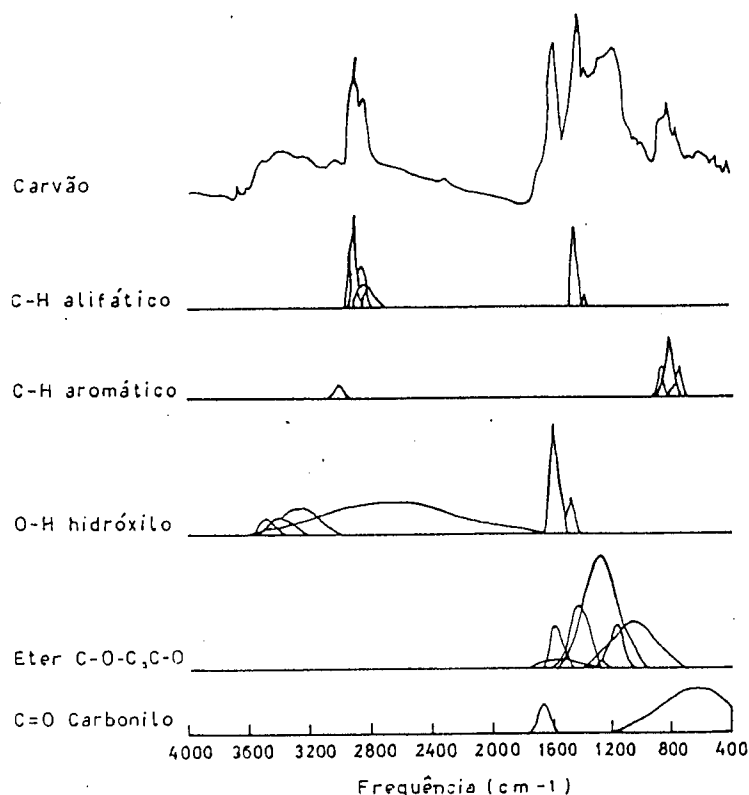


Figura 15. Exemplo de um espectro de um carvão (parte superior) e deconvolução do mesmo para melhor visualização das contribuições relativas dos diferentes grupos funcionais (Painter *et al.* 1985).

**Quadro 6.** Bandas de absorção no infravermelho dos grupos funcionais presentes nos carvões (Painter *et al.* 1985).

Grupos alifáticos e aromáticos		Grupos funcionais com oxigénio	
Banda de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	“Composto”	Banda de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	“Composto”
		3800-3200	Tensão OH e NH
3100-3000	Tensão do CH aromático		
3000-2700	Tensão do CH alifático		
		1835	C=O, anidrido
		1775-1765	C=O, éster com grupo aromático unido por uma ligação simples de oxigénio
		1735	C=O, éster
		1690-1720	C=O, cetonas, aldeídos e -COOH, ácido carboxílico
		1650-1630	C=O, altamente conjugado
1600	Tensão de anéis aromáticos		
		1560-1590	C=O, Grupo carboxilato
1490	Tensão de anéis aromáticos		
1450	Flexão de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> , e contribuições de anéis aromáticos		
1375	Flexão de grupos CH <sub>3</sub>		
		1330-1110	Tensão de C-O e flexão de OH em estruturas tipo fenol, éteres
		1100-1000	Éteres alifáticos, álcoois
900-970	Flexão fora do plano de C-H aromático		
900-860	Um átomo livre de hidrogénio		
860-800	Dois átomos livres de hidrogénio adjacentes		
810-750	Três átomos livres de hidrogénio adjacentes		
770-735	Quatro átomos livres de hidrogénio adjacentes		
770-730 e 710-690	Cinco átomos livres de hidrogénio adjacentes		

A composição (Robin & Rouxhet 1978) e o grau (Brown 1955) originam variações na intensidade das bandas, sendo necessário, por esta razão, a quantificação de cada uma delas para a caracterização da matéria orgânica em grupos funcionais.

A análise quantitativa das bandas é baseada na lei de Lambert-Beer que define a proporcionalidade entre a intensidade da banda (absorvância) e a concentração do grupo funcional correspondente. Para tal, é necessário o cálculo dos coeficientes de absorção específicos de cada grupo funcional. Este é o maior inconveniente das medidas quantitativas em espectroscopia de infravermelhos para misturas complexas de que o carvão é, sem dúvida, um bom exemplo. Além disso, estes coeficientes variam com o grau e com a origem do carvão.

Vários autores calcularam coeficientes, ainda que aproximados, a partir:

- a) dos resultados da análise elementar, resolvendo equações simultâneas (Riesser *et al.* 1984);
- b) da ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) da fracção solúvel em solventes orgânicos (Sobkowiak & Painter 1992);
- c) utilizando compostos modelo (Brown 1955).

Os coeficientes são sempre calculados de modo aproximado baseando-se no facto de cada grupo funcional manter a sua própria intensidade e não variar drasticamente de molécula para molécula num mesmo ambiente (George & Mcintyre 1987). Por este motivo, os resultados obtidos são considerados semi-quantitativos. Além disso, para carvões sub-betuminosos e lignites, que é o caso das amostras em estudo, não é possível obter o coeficiente de absorção fiável dos alifáticos a partir das medidas de ressonância magnética nuclear de próton dos extractos (Sobkowiak & Painter 1992).

Pelas razões apresentadas, neste trabalho omitiram-se os factores de conversão e foi assumido que a intensidade das bandas permite estimar a concentração dos diferentes grupos funcionais (Iglesias *et al.* 1995), com vista a obter mais informação acerca da composição química.

Os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelhos, além de fornecerem indicações acerca da composição em grupos funcionais presentes na matéria orgânica dão, também, indicações da matéria mineral a ela associada.

A matéria mineral presente nos carvões compreende silicatos, carbonatos, pirite e, em menores quantidades muitos outros minerais, particularmente os sulfatos e nitratos. Estes componentes dão bandas de absorção muito características no espectro de infravermelho. Os minerais, por serem entidades cristalinas, possuem um grande número de bandas, correspondentes às diferentes posições de simetria (Moenke 1974, Farmer 1974).

#### 4.3.3.2. Técnica

Para obtenção dos espectros e dos valores das intensidades das bandas destinadas a estimar a concentração dos diferentes grupos funcionais, é necessário seguir a seguinte metodologia:

- a) preparação da pastilha;
- b) obtenção do espectro e correcção do desvio da linha de base;
- c) normalização dos espectros;
- d) análise semi-quantitativa.

Cada um destes passos serão descrito de seguida.

a) Preparação da pastilha

O método utilizado na preparação da pastilha corresponde ao processo normalmente recomendado para este tipo de amostras (Rouxhet *et al.* 1980, Solomon *et al.* 1982), o qual consiste na dispersão do carvão (moído a  $212\mu\text{m}$ ) em brometo de potássio (KBr) numa proporção de 1:100 respectivamente. Para se obter uma maior homogeneidade utilizou-se, para a moagem, um almofariz de ágata onde se foi moendo, gradualmente, a amostra com quantidades sucessivas de KBr (Rouxhet *et al.* 1980), até se obter uma mistura bem homogénea. Seguidamente, submeteu-se cerca de 0,15g desta mistura a uma pressão de  $8\text{tcm}^{-2}$  obtendo-se uma pastilha de 13cm de diâmetro. A pastilha foi, então, mantida numa estufa de vazio a  $100^{\circ}\text{C}$ , durante uma noite, para eliminar a humidade absorvida pelo KBr durante a moagem e, por último, foi mantida durante uma hora num exsiccador para atingir a temperatura ambiente. A pastilha foi pesada antes de realizar a análise. Foram preparadas duas pastilhas por amostra para minimizar os erros cometidos durante a moagem e na pesagem das pastilhas. Os resultados finais correspondem à média dos valores obtidos nos espectros de cada uma das pastilhas.

b) Obtenção do espectro e correcção do desvio da linha de base

Os espectros de infravermelhos foram obtidos num espectrómetro Perkin-Elmer modelo 1750 ligado a um computador Perkin-Elmer modelo 7500 e registados numa impressora Perkin-Elmer modelo PP1. Cada espectro foi obtido por co-adição de 25 varrimentos de frequência entre  $4000$  e  $450\text{cm}^{-1}$  e com uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . Em todos os espectros obtidos corrigiu-se o desvio da linha de base devido à dispersão da granulometria das partículas da amostra e do KBr. Esta correcção foi efectuada mediante duas funções lineares em duas zonas do espectro que correspondem aos intervalos  $3800-1800\text{cm}^{-1}$  e  $1800-650\text{cm}^{-1}$ .

c) Normalização dos espectros

Para se poderem comparar espectros de diferentes amostras é necessário eliminar o efeito das diferentes concentrações de KBr na pastilha e ter em conta o teor em cinzas da amostra. Para isso é necessário efectuar a normalização de cada espectro referindo o resultado a  $1\text{mg/cm}^2$  de amostra seca e sem cinzas (Solomon *et al.* 1982). A normalização dos espectros é feita multiplicando cada ponto da ordenada por um factor  $f$  cuja expressão é a seguinte:

$$f = \frac{\pi^2}{\frac{100 - c[s]}{100} \times \frac{P_p \times P_m}{P_k + P_m}}$$

em que:

$f$  é o factor de normalização;

$r$  é o raio da pastilha;

$c[s]$  é o teor em cinzas da amostra na base "seco";

$P_p$  é a massa da pastilha seca, expressa em mg;

$P_m$  é a massa da amostra utilizada para fazer a pastilha, expressa em mg;

$P_k$  é a massa do brometo de potássio utilizada para fazer a pastilha, expressa em mg.

#### d) Análise semi-quantitativa;

A intensidade das bandas foi determinada como a **absorvância real** (diferença entre a absorvância total a uma determinada frequência e a absorvância da linha de base nessa mesma frequência) e, só num caso, a **área integrada** (região de tensão do C-H alifático). Em ambos os casos usou-se o método da linha de base, tal como se representa na figura 16, fundamentado no sistema de integração proposto por Rochdi *et al.* (1991).

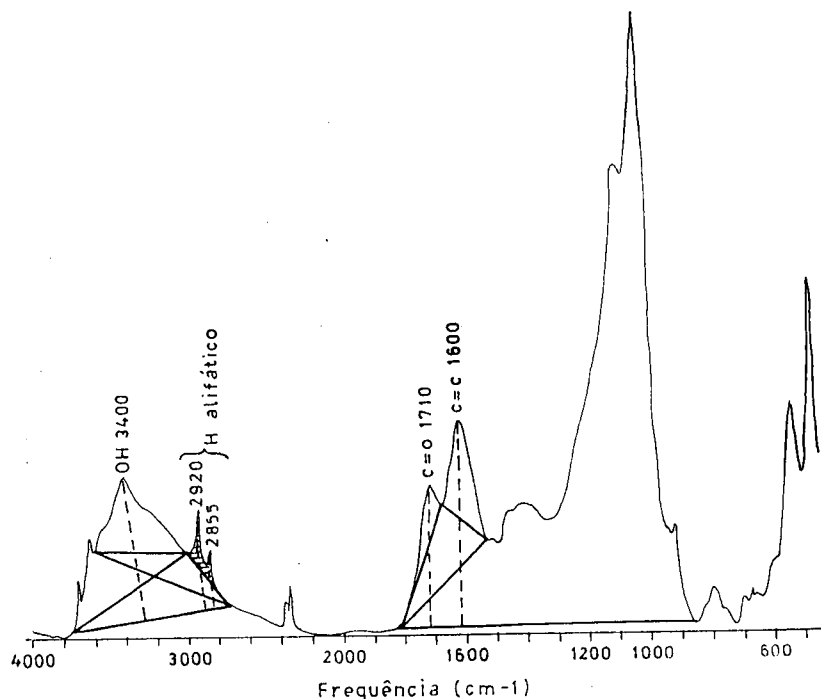


Figura 16. Linhas de base usadas neste trabalho para os cálculos da absorvância real e da área integrada dos alifáticos (área a tracejado).

#### 4.3.4. Pirólise pelo método Rock-Eval

Esta técnica de pirólise é largamente utilizada na indústria petrolífera dado que permite avaliar rapidamente o grau de maturidade e o potencial petrolífero de uma rocha. Este método foi desenvolvido no Institut Français du Pétrole - IFP (Espitalié *et al.* 1977, 1985a, 1985b) e consiste, fundamentalmente, no aquecimento durante 3 minutos de uma pequena quantidade de amostra (cerca de 100mg) numa atmosfera inerte (hélio) a 300°C. Seguidamente, a temperatura vai aumentando 25°C/min até atingir 600°C em atmosfera de ar ou de oxigénio.

Os parâmetros obtidos neste processo são os seguintes:

**S1** - Representa os hidrocarbonetos [HC] livres (líquidos e gasosos) que são libertados durante a pirólise até os 300°C. Exprime-se em mg HC/g de rocha.

**S2** - Representa o potencial petrolífero de uma rocha e equivale à quantidade de hidrocarbonetos que seriam gerados pela rocha se esta tivesse evoluído completamente. S2

depende do tipo de cerogénio presente, do teor de carbono orgânico total (TOC) e do grau de maturidade da rocha. Normalmente, os carvões apresentam valores de S2 entre 50 e 250 mg HC/g de rocha (Espitalié *et al.* 1986). A pirólise de matéria orgânica imatura mostrou que só 10-25% é transformada em hidrocarbonetos relacionados com S2.

Este parâmetro pode, também, ser expresso em mg HC/g Corg. Permitindo, assim, quantificar o potencial petrolífero de uma rocha tendo em conta unicamente a matéria orgânica presente na mesma.

**Tmax** - Temperatura (expressa em °C) correspondente ao pico máximo de S2. É função do grau de evolução da matéria orgânica (Espitalié 1986) e permite estabelecer três zonas ou fases de evolução orgânica que, para o cerogénio tipo III, são as seguintes (Espitalié & Bordenave 1993):

Zona imatura  $T_{max} < 435^{\circ}\text{C}$

Zona madura  $435^{\circ}\text{C} < T_{max} < 470^{\circ}\text{C}$

Zona sobremadura  $T_{max} > 470^{\circ}\text{C}$

**TOC** - Carbono Orgânico Total (expresso em % de massa).

**IH** - Índice de hidrogénio, calculado a partir do valor de S2 [ $IH=(S2/TOC)\times 100$ ], e expresso em mg HC/g TOC;

**IP** - Índice de produção, calculado a partir dos valores de S1 e de S2 [ $IP=S1/(S1+S2)$ ]. Os valores deste índice são inferiores a 5% para cerogénios imaturos e, teoricamente, deveria apresentar valores de 100% em cerogénios sobremaduros. Contudo, na prática, este valor corresponde a 60% devido ao facto de se observar a expulsão de hidrocarbonetos no processo de migração primária (Espitalié & Bordenave 1993).

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterização petrológica

#### 5.1.1. Introdução. Origem e evolução dos macerais

A composição petrográfica dos carvões é influenciada, predominantemente, pelo ambiente de deposição da matéria orgânica e da matéria mineral a ela associada, do tipo de vegetação que deu origem à biomassa da turfa, do nível freático, do pH e do Eh da água, da actividade bacteriana e das transformações observadas nas primeiras fases da diagénese. A composição de um carvão é extremamente heterogénea, sendo este facto particularmente evidente nos carvões de grau inferior, uma vez que a matéria vegetal ainda mantém uma boa parte das suas características originais. Os processos de incarbonização impõem modificações, físicas e químicas, na matéria vegetal original, modificações estas acompanhadas por uma homogeneização progressiva dos constituintes orgânicos, transformando a turfa original em carvões de grau de incarbonização progressivamente crescente. O conjunto dos processos de incarbonização ocorre nas seguintes fases (Tissot & Welte 1984): diagénese, catagénese e metagénese.

Incluindo a formação da turfa podem distinguir-se dois processos de incarbonização: a incarbonização bioquímica e a incarbonização geoquímica. A primeira desenrola-se sob forte influência dos agentes biológicos, em condições mais ou menos normais de temperatura e de pressão e pode ser considerada uma diagénese precoce. A incarbonização geoquímica ocorre durante as últimas etapas da diagénese prosseguindo durante a catagénese e a metagénese, sendo os agentes dominantes as variações de temperatura e de pressão e o tempo durante o qual actuaram estes dois agentes. As variações das propriedades físicas e químicas dos carvões, observadas durante o decorrer da incarbonização geoquímica, não vão ser aqui enumeradas, nem tão pouco apresentadas, uma vez que os carvões estudados não atingiram este grau de evolução, além de que essas variações são sabiamente apresentadas e resumidas por Stach *et al.* (1982, Fig. 19) assim como, e referindo um texto em português, por Sousa (1985).

A humificação, é sem dúvida, a fase de incarbonização bioquímica que produz um maior número de alterações, quer biológicas quer físicas e químicas, e que têm lugar na própria turfeira (Stach *et al.* 1982, Teichmüller 1989). As transformações mais intensas verificam-se na zona superficial da turfeira por actuação das bactérias aeróbicas e dos fungos que degradam as substâncias orgânicas. Com o aumento da profundidade, as bactérias aeróbicas são substituídas por bactérias anaeróbicas que, por sua vez, vão progressivamente diminuindo com o aumento da profundidade (Stach *et al.* 1982). Os constituintes susceptíveis à degradação são, por ordem decrescente: protoplasma, clorofila, óleos, hidratos de carbono (celulose e lignina), pigmentos, cutículas, exinas de esporos e de pólenes, ceras e resinas (Waksman & Stevens *in* Bustin *et al.* 1983). Os constituintes facilmente hidrolizáveis (protoplasma, clorofila,...) são convertidos em produtos gasosos (dióxido de carbono, amónia, metano e água) e libertados para a atmosfera, sendo os restantes constituintes incorporados na turfa. A lignina, a celulose, os hidratos de carbono, juntamente com as resinas e as ceras vão sendo progressivamente oxidadas formando os



ácidos húmicos (solúveis em álcalis). Estas transformações ainda não são bem compreendidas (Stach *et al.* 1982) parecendo ser necessária a presença de oxigénio (fig. 17). A presença de fungos e de bactérias parece, também, facilitar essas transformações.

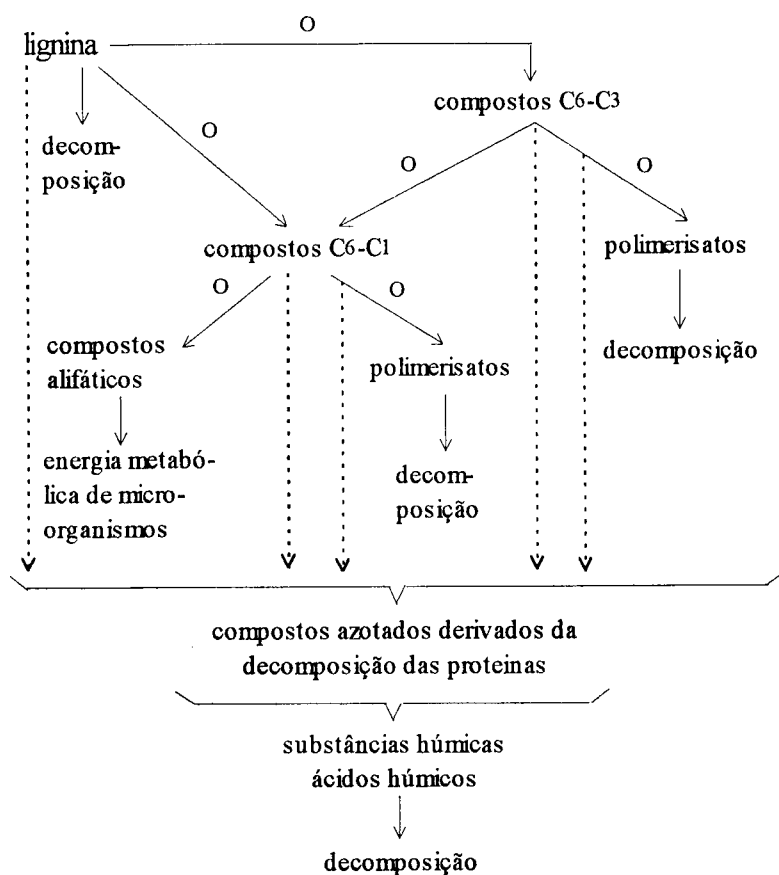


Figura 17. Esquema das reacções químicas verificadas durante a humificação (Flaig 1968).

Com o prosseguir da diagénese, os ácidos perdem o seu carácter ácido, por remoção dos grupos funcionais hidroxilo e carboxilo, e são transformados em huminas (insolúveis em álcalis). De referir, a título informativo, que em classificações clássicas de carvões citadas por Stach *et al.* (1982) (Classificações alemã e da ex-URSS), a distinção entre “Braunkohle” e “Steinkohle” e entre carvão sub-betuminoso e betuminoso é, respectivamente, baseada na determinação da solubilidade das substâncias húmicas em álcalis.

Segundo Stach *et al.* (1982) e Teichmüller (1989), a humificação é seguida por uma gelificação bioquímica processo este fisico-coloidal a partir do qual as substâncias húmicas passam através de um estado plástico com um aspecto de gel.

A partir deste momento só se produzem reacções químicas de condensação, polimerização e redução. Esta fase é acompanhada por uma forte compactação, resultando uma diminuição acentuada da humidade, da porosidade, e do teor em oxigénio, assim como, um aumento do poder calorífico e do teor em carbono.

O sistema de nomenclatura internacionalmente adoptado no estudo de carvões de grau inferior já foi anteriormente apresentado (4.2.1.1. - quadro 3). Este esquema geral de

classificação compreende, como se viu, três grupos de macerais designados por huminite, liptinite e inertinite. O grupo da huminite reúne os produtos resultantes da incarbonização dos constituintes ligno-celulósicos dos vegetais, sendo constituintes com elevada fracção aromática e altos teores de oxigénio. O grupo da liptinite, fracção lípida das turfas, inclui os constituintes figurados (esporos, cutículas, resinas, algas,...). São caracterizados por possuírem uma elevada fracção alifática e, por isso, muito hidrogenados. O grupo da inertinite inclui macerais derivados do mesmo material vegetal que deu origem às huminites e liptinites, mas que sofreram um processo de oxidação, nomeadamente, incêndios nas turfeiras (Rollins *et al.* 1993), oxidação na bacia de sedimentação em condições mais ou menos secas (Stach *et al.* 1982), ataque de fungos (Teichmüller 1989), o que os torna enriquecidos em carbono e fortemente aromatizados.

A fracção lípida, pela sua composição química (rica em hidrogénio), é muito resistente à degradação aeróbica e anaeróbica e, por isso, não sofre qualquer modificação durante a incarbonização bioquímica. Por sua vez, as inertinites também, na prática, não sofrem qualquer alteração durante esta fase de transformação da matéria orgânica. Os constituintes ligno-celulósicos precursores das huminites são, sem dúvida, aqueles que sofrem mais transformações durante a primeira fase de incarbonização (fig. 18) e que, provocam consideráveis alterações nos aspectos petrográficos dos carvões neste grau de evolução.

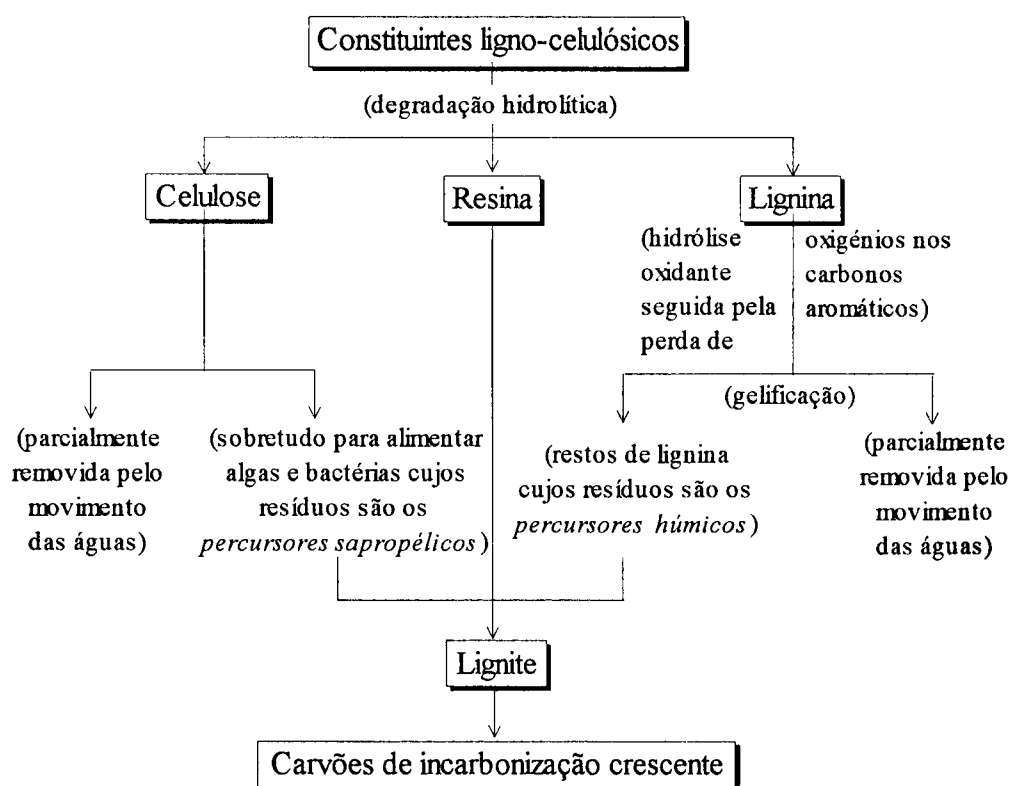


Figura 18. Evolução dos constituintes ligno-celulósicos durante a diagênese, baseada nas ideias de Hatcher (van Krevelen 1993).

Os parâmetros que têm sido habitualmente usados na distinção entre turfa e lignite são: a humidade (na base “como recebido”) e o teor de carbono (na base “seco sem

cinzas”), a presença ou ausência de celulose livre e a facilidade de corte. No quadro 7, apresentam-se os valores dos parâmetros que permitem a distinção.

**Quadro 7.** Distinção entre turfa e lignite (Stach *et al.* 1982).

	Turfa	Lignite
% humidade	> 75	< 75
% carbono [ssc]	< 60	> 60
Celulose livre	presente	ausente
Pode ser cortada	sim	não

Esta diferenciação não é totalmente satisfatória dado que a transição de turfa para a lignite é muito gradual tornando-se difícil precisar uma fronteira. Muitos autores atribuem a intensidade de fluorescência evidenciada por alguns tecidos não gelificados à presença de celulose (Russel 1984 e Russel & Barron 1984). Contudo, estudos de Stout & Bensley (1987) indicam que a fluorescência não é só atribuída à presença da celulose mas também à da lignina, continuando este problema ainda não totalmente esclarecido. Apesar de um dos parâmetros de distinção entre turfa e lignite ser a presença de celulose nas primeiras e não nas segundas, o facto é que em carvões considerados por outros parâmetros como lignites se verifica a presença de celulose (reliquias). A sua presença é devida ao facto de a lignina proteger a celulose e evitar a sua destruição (Teichmüller 1989). A gelificação bioquímica processa-se durante o estado de turfa mas, principalmente, no de lignite. Deste modo, durante a gelificação dos tecidos, a celulose é progressivamente removida observando-se, concomitantemente, um aumento do poder reflector bem como um decréscimo da intensidade de fluorescência desses mesmos tecidos. Dado que todas estas transformações são muito graduais, elas manifestam-se numa diversidade muito grande de aspectos petrográficos, nomeadamente a nível dos macerais do grupo da huminite.

### 5.1.2. Estudo petrográfico

O estudo petrográfico das lignites de Rio Maior foi efectuado mediante a determinação da sua composição petrográfica por análise maceral (AM) e por análise de microlitótipos (M), da determinação do poder reflector aleatório (PR) e, ainda, por estudo microfluorimétrico (F).

No quadro 8 indicam-se as análises petrográficas efectuadas em cada uma das amostras estudadas. O número total de análises efectuadas em cada uma das camadas consta no quadro 9.

#### 5.1.2.1. Identificação e descrição dos constituintes orgânicos

No sistema de nomenclatura utilizado para os carvões de grau inferior (4.2.1.1. quadro 3) os três grupos de macerais podem-se distinguir pelo seu poder reflector relativo que reflecte a sua composição química. Assim, as liptinites sendo constituintes muito hidrogenados possuem poder reflector mais baixo, tornando-se necessário, a maior parte das vezes, recorrer ao uso da fluorescência (luz azul) para a sua identificação. Os macerais do grupo da inertinite, relativamente ricos em carbono, são os que possuem maior poder reflector. Por sua vez, os macerais do grupo da huminite, normalmente enriquecidos em oxigénio, possuem um poder reflector intermédio entre os dois indicados.

**Quadro 8.** Análises petrográficas efectuada em cada uma das amostras estudadas (**AM**-análise maceral, **M**-composição em microlitótipos, carbominerites e minerite, **PR**-poder reflector aleatório, **F**-análise microfluorimétrica).

Camadas Sondagens	a	A	B	C	C.1	C.2	D	E	F
F - 39		AM, PR					AM, PR		AM, PR
F - 41	AM	AM, PR							
F - 42		AM, M, PR					AM, M, PR		
F - 43		AM, PR							
F - 44		AM, PR					AM, PR		
F - 46		AM, PR					AM, PR		
F - 47							AM, PR		
F - 48							AM, PR		
F - 50		AM, PR					AM, PR		
F - 51		AM, M, PR, F					AM, M, PR, F	AM, M, PR, F	AM, M, PR, F
F - 52		AM, PR	AM	AM		AM	AM, PR	AM, PR	AM, PR
F - 55							AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
F - 56									AM, PR
S F - 57		AM, PR							
F - 58		AM, PR					AM, PR	AM, PR	AM, PR
O F - 59		AM, PR					AM, PR	AM, PR	AM, PR
F - 63		AM, M, PR					AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
N F - 65							AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
F - 66							AM, PR	AM, PR	AM, PR
D F - 68							AM, PR	AM, PR	
F - 70		AM, M, PR					AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
A F - 71		AM, PR, F					AM, PR, F	AM, PR, F	AM, PR, F
F - 72							AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
G F - 73							AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
F - 74		AM, M, PR					AM, M, PR	AM, M, PR	
E F - 75							AM, PR		
F - 76		AM, PR					AM, PR	AM, PR	AM, PR
N F - 78							AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
F - 79		AM, PR					AM, PR	AM, PR	AM, PR
S F - 80							AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
F - 81							AM, PR		
F - 82		AM, M, PR					AM, M, PR		
F - 83							AM, PR		
F - 87		AM, PR							
F - 88		AM, PR							
F - 95		AM, PR				AM AM	AM, PR	AM, PR	AM, PR
F - 96		AM, M, PR					AM, M, PR	AM, M, PR	AM, M, PR
F - 97		AM, M, PR, F					AM, M, PR, F	AM, M, PR, F	AM, M, PR, F
F - 98		AM, M, PR, F	AM			AM AM	AM, M, PR, F	AM, M, PR, F	AM, M, PR, F
F - 99		AM, PR					AM, PR		AM, PR
F - 100		AM, PR							
F - 101		AM, PR							
F - 102		AM, PR					AM, PR	AM, PR	AM, PR
F - 103		AM, PR							
F - 104		AM, PR							

**Quadro 9.** Número de análises petrográficas efectuadas em cada uma das camadas.

	a	A	B	C	C.1	C.2	D	E	F	Total
Análise maceral	1	31	2	1	2	3	35	24	23	122
Poder reflector		31					35	24	23	113
Microlitótipos		9					15	13	12	49
Fluorescência		4					4	4	4	16

Se o poder reflector permite distinguir os três grupos de macerais, a morfologia dos constituintes orgânicos permite identificar os diferentes macerais, a qual, por sua vez, está intimamente relacionada com a afinidade do órgão/parte da planta preservada. No quadro 10 apresenta-se o sistema de nomenclatura adoptado, assim como a morfologia e aspectos característicos dos macerais presentes nos carvões estudados.

As características dos macerais de cada um dos grupos identificados nas lignites de Rio Maior são as que passamos a descrever de acordo com o *International Handbook of Coal Petrography* (1971 e 1976) e com Stach *et al.* (1982).

### **Grupo da Huminite**

O grupo da huminite divide-se, com base na morfologia, em três subgrupos humotelinite (tecidos), humocolinite (geles) e humodetrinite (detritos), e em macerais e submacerais em função da origem, da forma ou do grau de gelificação (quadro 10).

### **Subgrupo da humotelinite**

Constituído por membranas celulares intactas de tecidos ou células isoladas contendo substâncias húmicas. Função do grau de gelificação pode ser subdividido em dois macerais: Textinite e Ulminite.

### **Textinite**

O termo textinite designa membranas celulares vegetais, células intactas isoladas e tecidos celulares praticamente não gelificados. O tamanho e a forma das células são variáveis e os lúmenes celulares podem estar abertos ou preenchidos por resinite e/ou corpohuminite. Mediante o poder reflector podemos distinguir duas variedades: Textinite A e Textinite B, possuindo esta última poder reflector mais elevado. A textinite A, além de apresentar um baixo poder reflector exhibe, também, intensa fluorescência em amarelo-esverdeado, provavelmente devido à presença de relíquias de celulose.

A textinite ocorre comumente nas lignites de Rio Maior exibindo estruturas celulares variadas (Estampas 1 a 3). Os lúmenes celulares podem estar preenchidos por resinite (Est. 3 fotos 1 e 2) e/ou corpohuminite (Est. 1 fotos 1 a 3, Est. 2 fotos 1 a 3, Est. 3 fotos 3 e 4).

A textinite A, tipo madeira fóssil, ocorre particularmente na camada A da região central e da parte norte da bacia, possui poder reflector muito baixo (Est. 1 foto 1) e uma fluorescência intensa em amarelo-esverdeado (Est. 1 foto 2). Estas duas características parecem indicar a presença de relíquias de celulose (Stach *et al.* 1982) que também,

ocorrem nas paredes celulares de outros tecidos noutras camadas onde se pode observar a lamela enriquecida em lignina que une as paredes celulares (Est. 1 foto 3, Est. 2 foto 3).

**Quadro 10.** Morfologia e aspectos característicos dos macerais dos carvões de grau inferior (modificado a partir de Teichmüller 1989 e de Mukhopadhyay & Hatcher 1993).

<b>Grupos</b>	<b>Subgrupos</b>	<b>Macerais</b>	<b>Morfologia</b>	<b>Características</b>
Huminite	Humotelinite	<b>Textinite</b>	Estrutura celular visível	Paredes celulares mais ou menos gelificadas
		<b>Ulminite</b>	Estrutura celular fracamente visível	Paredes celulares gelificadas
	Humocolinite	<b>Gelinite</b>	Gel poroso ou mais ou menos compacto e fissurado	Gel amorfo
		<b>Corpohuminite</b>	Corpos mais ou menos arredondados	Geles que preenchem (ou não) vacúolos celulares
	Humodetrinite	<b>Atrinite</b>	Detritos húmicos impregnados de geles	Detritos
Liptinite		<b>Densinite</b>	Idem, mais compactados	Detritos
		<b>Esporinite</b>	Estrutura bem preservada	Esporos e pólenes
		<b>Cutinite</b>	Estrutura bem preservada	Cutículas
		<b>Resinite</b>	Corpos mais ou menos arredondados a preencher ou não vacúolos celulares	Resinas e ceras
		<b>Suberinite</b>	Estrutura bem preservada	Tecidos suberinizados (raízes)
		<b>Alginite</b>	Colónias de algas ou algas unicelulares	Algas
		<b>Fluorinite</b>	Substâncias oleosas mais ou menos arredondadas	Óleos de plantas
		<b>Liptodetrinite</b>	Detritos	Detritos
		<b>Fusinite</b>	Paredes celulares bem preservadas	Paredes celulares oxidadas
		<b>Semifusinite</b>	Estrutura celular incipiente	Paredes celulares parcialmente oxidadas
Inertinite		<b>Macrinite</b>	Aspecto amorfo	Geles amorfos oxidados
		<b>Esclerotinite</b>	Estrutura bem preservada	Paredes celulares de fungos
		<b>Inertodetrinite</b>	Detritos oxidados	Detritos oxidados

Os nossos carvões encontram-se em plena fase de incarbonização bioquímica apresentando, conseqüentemente, todos os termos de transição das transformações sofridas pelos constituintes ligno-celulósicos durante esta fase de incarbonização. Este facto é particularmente evidente no aspecto apresentado na Estampa 2 foto 1, onde se podem observar, no mesmo tecido, poderes reflectores diferentes num campo em que a intensidade e a cor de fluorescência são as mesmas (Est. 2 foto 2).

A textinite B (Est. 3 fotos 1 e 3) apresenta poder reflector mais elevado que a textinite A e intensidade de fluorescência mais baixa entre amarelo-dourado (Est. 3 foto 4) e amarelo-acastanhado (Est. 3 foto 2).

### **Ulminite**

Corresponde a paredes celulares isoladas e a tecidos vegetais em vias de gelificação ou totalmente gelificados. A dimensão e a forma das células podem variar, os lúmenes celulares estão parcial ou totalmente fechados. A espessura das paredes celulares é, em geral, maior do que as da textinite do mesmo tipo celular. As fendas de retracção são características e o poder reflector é, em geral, maior do que o da textinite. Função do grau de gelificação distinguem-se dois submacerais: Textulminite e Eu-ulminite.

A textulminite apresenta lúmenes celulares parcialmente fechados e estrutura das paredes mais ou menos visível. Por sua vez, na eu-ulminite os lúmenes celulares encontram-se totalmente fechados e a estrutura das paredes praticamente não é visível.

Nas lignites de Rio Maior a ulminite ocorre em todas as camadas, particularmente nas mais profundas, e sob a forma dos seus dois submacerais. Os aspectos que a textulminite e a eu-ulminite apresentam nestas lignites são muito variados (Estampas 4 a 7). Por vezes, encontram-se associados à corpohuminite (Est. 4 fotos 1 e 2, Est. 5 fotos 1 e 2, Est. 7 fotos 1 e 2). De uma maneira geral, apresentam fluorescência em amarelo-dourado a acastanhado (Est. 4 fotos 2 e 4, Est. 5 fotos 2 e 4, Est. 6 foto 2) fazendo realçar a estrutura celular, ou não apresentam qualquer fluorescência (Est. 6 foto 2, Est. 7 fotos 1 a 3).

Outros tecidos com estruturas muito particulares, foram identificados nestas lignites e são apresentados nas estampas 8 e 9. Na estampa 8 (fotos 1 e 2) mostram-se dois aspectos de um tecido com estrutura celular que designamos por "puzzle" apresentando paredes celulares finamente laminadas com fluorescência amarelo-acastanhado (Est. 8 foto 3). A lamela que une as paredes celulares possui poder reflector mais elevado (Est. 8 fotos 1 e 2) e fluorescência em castanho muito escuro (Est. 8 foto 3). Tecidos com estrutura celular semelhante foram encontrados numa preparação palinológica (Est. 8 fotos 4 e 5). Existem, também, tecidos xilémicos (Est. 9 fotos 1 a 3) que apresentam uma intensa fluorescência em amarelo-dourado (Est. 9 fotos 2 e 3). Estes tecidos foram igualmente identificados numa preparação palinológica (Est. 9 foto 4).

### **Subgrupo da humocolinite**

Este subgrupo é constituído por geles húmicos, por tecidos fortemente gelificados ou, ainda, por detritos húmicos muito gelificados. Faz excepção a este conjunto a flobafinite que representa excreções celulares de plantas. Neste subgrupo podem ser considerados dois macerais: Gelinite e Corpohuminite.

### **Gelinite**

É constituída por geles húmicos amorfos. Preenche cavidades, apresenta aspecto homogéneo com algumas fendas (devidas à contracção por dessecação) e possui, normalmente, contorno anguloso. Pela textura podem considerar-se dois submacerais: Porigelinite, com aspecto finamente poroso ou micro-granular, e Levigelinite sem estrutura e com aspecto homogéneo.

A gelinite é um maceral comum nas camadas mais profundas das lignites de Rio Maior. Ocorre a preencher fracturas, a servir de cimento a macerais detriticos (Est. 10 foto 1) ou associada a minerais de argila (Est. 10 foto 3, Est. 11 foto 1). Por vezes, observa-se a porigelinite a passar gradualmente a levigelinite (Est. 10 foto 2, Est. 11 foto 2). Ambos os submacerais apresentam as fendas de dessecação características (Est. 10 foto 2, Est. 11 fotos 2 e 3).

### **Corpohuminite**

Corresponde a excreções celulares preenchendo lúmenes ou isolados no seio da atrinite e da densinite. Apresenta contornos arredondados e ovais bem como superfície lisa, porosa e/ou cavernosa. O poder reflector é análogo ou superior ao da humodetrinite de maior poder reflector. Distinguem-se dois submacerais: Flobafinite, que corresponde a excreções celulares primárias que derivam do tanino, e Pseudoflobafinite, sob a forma de enchimentos celulares secundários provenientes de colóides húmicos.

Nas lignites de Rio Maior, a corpohuminite (flobafinite) preenche lúmenes celulares da humotelinite (Est. 1 fotos 1 e 3, Est. 2 fotos 1 e 3, Est. 3 fotos 1 e 3, Est. 4 foto 1, Est. 5 foto 1, Est. 7 fotos 1 e 2, Est. 12 foto 2) e da suberinite (Est. 25 fotos 1 a 3), ocorre dispersa na atrinite (Est. 12 foto 3) ou como pseudo-flobafinite via porigelinite (Est. 12 foto 1).

### **Subgrupo da humodetrinite**

A humodetrinite é composta de fragmentos de huminite muito finos ( $<10\mu$ ) e de gel húmico que lhes está associado. Função do grau de gelificação podem ser considerados dois macerais na ordem de gelificação crescente: Atrinite e Densinite.

### **Atrinite**

Corresponde a finas partículas detriticas ( $<10\mu$ ), de origem húmica, com contornos variáveis e, mesmo, fragmentos de paredes celulares (que podem ter  $>10\mu$ ), assim como a substâncias húmicas porosas não fissuradas. Estes diversos constituintes estão mais ou menos intimamente misturados embora com uma certa proporção de espaços vazios que lhes dão um aspecto esponjoso. A atrinite constitui uma espécie de cimento relativamente aos outros macerais das lignites, sobretudo nas menos incarbonizadas.

É um maceral muito comum nas lignites de Rio Maior. O material detritico está intimamente misturado com outros macerais, nomeadamente inertodetrinite, corpohuminite e esclerotinite (Est. 13 fotos 1 a 3, Est. 14 fotos 1 a 3).

### **Densinite**

Consiste em finas partículas ( $\ll 10\mu$ ) de huminite detritica com contornos variáveis compreendendo fragmentos e substâncias húmicas não fissuradas, compactas e homogéneas. Estes constituintes estão geralmente bem aglutinados devido à gelificação. Constitui, à semelhança da atrinite, uma espécie de cimento para os outros macerais das lignites, principalmente nas lignites mais incarbonizadas. A densinite provém da gelificação da atrinite.

A densinite é um dos macerais que ocorre, com mais frequência, nas camadas mais profundas das lignites de Rio Maior (camadas E e F). Tal como a atrinite, a densinite encontra-se intimamente misturada com a inertodetrinite, a liptinite, a esclerotinite e a corpohuminite (Est. 15 fotos 1 a 3).



## **Grupo da Liptinite**

Este grupo inclui constituintes botânicos figurados fáceis de reconhecer pela morfologia. Os macerais do grupo da liptinite possuem poder reflector mais baixo do que os do grupo da huminite e da inertinite. São, geralmente, caracterizados pela sua cor e intensidade de fluorescência dado que são autofluorescentes quando sujeitos à radiação da luz azul ou da luz ultra-violeta. Os macerais do grupo da liptinite presentes nas lignites de Rio Maior (quadro 10) são os seguintes: Esporinite, Cutinite, Resinite, Suberinite, Alginite, Fluorinite e Liptodetrinite.

### **Esporinite**

Esta designação atribui-se à membrana externa dos esporos bem como aos grãos de pólen que, em conjunto, ocorrem com frequência nas lignites de Rio Maior. Mostram tamanhos, formas e ornamentações diversas (Estampa 16). Apresentam poder reflector muito baixo (Est. 16 foto 10) e fluorescência intensa entre amarelo-esverdeado a amarelo (Est. 16 fotos 1 a 9 e 11 a 14). São frequentes os esporângios (Est. 16 foto 15, Est. 17 fotos 1 a 4, Est. 18 fotos 1 a 3) que, vistos em luz branca, apresentam um aspecto translúcido (Est. 17 foto 3, Est. 18 foto 2).

### **Cutinite**

A cutinite é derivada das cutículas que ocorrem na superfície das folhas sendo abundante nos carvões em estudo. É caracterizada por possuir a forma de bandas simples ou dentadas quando em cortes perpendiculares à superfície maior da folha, e fluorescência intensa em amarelo (Est. 19 fotos 1 a 4, Est. 20 foto 1). Quando ocorre em corte tangencial à superfície maior da folha apresenta características muito particulares tal como pode ser observado na Est. 20 fotos 2 e 3.

É frequente, sobretudo nas camadas mais profundas (camadas E e F) observar microlaminações muito finas (Est. 21 fotos 1 e 2, Est. 22, fotos 1 e 2), materializadas por bandas de cutinite, cuja origem é devida à deposição das folhas umas sobre as outras juntamente com outra matéria orgânica (Est. 21 fotos 1 e 2).

Foram identificadas, ocasionalmente, cutículas oxidadas (Est. 34 foto 2).

### **Resinite**

Muito comum em certas camadas de lignites da Bacia de Rio Maior, a resinite provém geralmente de excreções celulares e, por isso, é vulgar o seu aparecimento a preencher lúmenes celulares da textinite (Est. 3 fotos 1 e 2) ou isolados no seio da atrinite ou da densinite com formas variadas (Est. 23 fotos 1 e 3). A cor evidenciada pela resinite, quer em luz branca, quer em fluorescência varia de acordo com o grau de oxidação que apresenta (Est. 23 fotos 1 a 5). Por vezes, observam-se intensas reflexões internas (Est. 23 foto 1).

Foi, também, identificado outro tipo de resinite, derivado de resinas, látex e, essencialmente, óleos de plantas, com características e composição química ligeiramente diferentes da anteriormente descrita (Stach *et al.* 1982, Robert 1985, Teichmüller 1989). Robert (1985) propôs para este tipo de resinite a designação de terpenite. Esta proposta foi apresentada ao ICCP em 1979 pelo próprio Robert não tendo sido oficialmente aceite como termo da nomenclatura. Neste trabalho, a terpenite será descrita e quantificada conjuntamente com a resinite. Do ponto de vista óptico a terpenite apresenta aspecto

translúcido quando observada em luz branca (Est. 23 fotos 4 e 6, Est. 24 fotos 1 e 3). Em fluorescência apresenta forte intensidade cromática em amarelo-esverdeado (Est. 23 fotos 5 e 7, Est. 24 fotos 2 e 4).

### **Suberinite**

Corresponde a membranas celulares ricas de suberina, evidenciando estrutura celular característica, cor negra quando observada em luz branca (Est. 23 fotos 1 e 2), fluorescendo em amarelo a amarelo-acastanhado (Est. 25 foto 3). Os lúmenes celulares encontram-se, normalmente, preenchidos por corpohuminite (flobafinite).

### **Alginite**

Representa os resíduos incarbonizados do fitoplâncton algar, podendo ocorrer em corpos unicelulares ou sob a forma de colónias. Nas lignites de Rio Maior ocorrem colónias de *Botryococcus* de dimensões variadas (Est. 26 fotos 2 e 3) caracterizadas por possuírem, quando observadas em luz branca, cor negra (Est. 41 fotos 1 e 2), por vezes com reflexões internas (Est. 26 foto 1). Fluorescem, intensamente, em amarelo-esverdeado a amarelo o que faz realçar a estrutura interna da colónia (Est. 26 fotos 2 e 3).

### **Fluorinite**

É constituída, essencialmente, por óleos de várias plantas (Teichmüller 1974). Apresenta forma arredondada, cor negra, aspecto translúcido (em luz branca) e intensa fluorescência em amarelo-esverdeado (Est. 27 fotos 1 a 4). Por vezes, ocorre associada à cutinite (Est. 27 foto 1). Estas características correspondem às que foram descritas por Teichmüller (1974) e Taylor & Teichmüller (1993).

### **Liptodetrinite**

A liptodetrinite corresponde aos constituintes do grupo da liptinite que, devido às suas pequenas dimensões, não podem ser atribuídos com precisão a qualquer um dos outros macerais deste grupo. A forma e a dimensão da liptodetrinite só podem ser determinadas através da fluorescência (Est. 39 foto 2).

### **Grupo da Inertinite**

Tal como já foi anteriormente discutido, o material original dos macerais deste grupo é o mesmo que dá origem aos do grupo da huminite e a alguma liptinite. Contudo, as condições a que foi submetido antes e /ou após deposição foram distintas. Os macerais do grupo da inertinite são caracterizados por possuírem elevado poder reflector e não apresentarem fluorescência nas condições clássicas de observação que foram descritas anteriormente (4.2.). Possuem, ainda, alto teor de carbono, baixo teor de hidrogénio e uma forte aromatização. Nos carvões de grau inferior e, naturalmente, nas lignites de Rio Maior, os macerais do grupo da inertinite presentes são os seguintes (quadro 10): Fusinite, Semifusinite, Macrinite, Esclerotinite e Inertodetrinite.

### **Fusinite**

Corresponde a membranas celulares normalmente mais finas que as da humotelite, com estrutura regular e bem preservada. Tal como na generalidade dos casos, também nos carvões de Rio Maior, os lúmenes celulares da fusinite mostram forma e dimensão muito diversa, por vezes com a estrutura celular muito bem preservada (Est. 28 fotos 1 e 2, Est.

29 fotos 1 a 3). A degradação mecânica da fusinite dá origem a aglomerados com características muito particulares designada por fusinite estrelada (Est. 29 foto 4).

### **Semifusinite**

A semifusinite corresponde também a membranas celulares cujo poder reflector varia entre o da huminite e o da fusinite do mesmo carvão uma vez que foram submetidas a condições intermédias de oxidação. Este maceral não é muito frequente nos carvões estudados observando-se, ocasionalmente, a transição entre a semifusinite e a textulminite (Est. 30 foto 1).

### **Macrinite**

É caracterizada por possuir estrutura mais ou menos compacta e poder reflector elevado. De um modo geral trata-se de partículas com dimensões relativamente elevadas, com contornos mais ou menos arredondados e, por vezes, com auréolas de poder reflector ainda mais elevado (Est. 30 fotos 2 a 4).

### **Esclerotinite**

O material botânico original deste maceral corresponde a restos de fungos (esporos, esclerotos e micélios). Por convenção, fazem parte da esclerotinite os macerais do grupo da liptinite quando oxidados. Nas nossas amostras ocorrem esclerotos e micélios de fungos com formas e aspectos muito diversificados (Est. 31 fotos 1 a 3, Est. 32 fotos 1 e 2, Est. 33 fotos 1 a 6), assim como resinas oxidadas (Est. 34 foto 1).

### **Inertodetrinite**

Corresponde aos constituintes do grupo da inertinite que, devido ao seu carácter detritico ou, simplesmente, às suas pequenas dimensões, não podem ser atribuídos a qualquer um dos outros macerais deste grupo. Tal como na generalidade dos combustíveis fósseis, a inertodetrinite identificada nas lignites de Rio Maior é constituída por um conjunto de pequenos fragmentos ou partículas de forma variável, provenientes da degradação mecânica da fusinite, podendo ocorrer associada à humodetrinite (Est. 13 fotos 1 a 3, Est. 14 fotos 1 a 3, Est. 15 fotos 1 a 3) ou à matéria mineral (Est. 39 foto 1, Est. 40 foto 1, Est. 41 foto 1, Est. 42 foto 1).

## **5.1.2.2. Outros constituintes**

Nas lignites de Rio Maior, além dos constituintes orgânicos descritos foram observados fragmentos de organismos de carapaça siliciosa, nomeadamente diatomáceas e espongiários. Estes fragmentos foram inicialmente identificados em superfície polida, em luz branca e, nalguns casos, em luz fluorescente. Para determinar a natureza siliciosa da carapaça foi efectuada uma concentração deste material numa amostra rica em fragmentos destes organismos.

Em algumas das nossas camadas são frequentes as diatomáceas com diferentes formas e dimensões (Est. 35 fotos 1 a 5). Foram, também, observados restos de espongiários com formas diversas, tais como: agulhas (Est. 36 fotos 1, 2 e 6), estruturas de forma circular com contorno dentado, que se designaram por estruturas estreladas (Est. 36 fotos 1 a 5) e, ainda, outras estruturas que foram designados por "T duplos" (Est. 37 fotos 1 a 7). As agulhas e os "T duplos" são megascleras, as estruturas estreladas cabem na designação de microscleras. Todos estes fragmentos são de espongiários de água doce

(Delphy 1975 e comunicação pessoal do Dr. Joachim Reitner através da Prof. Monika Wolf). Juntamente com estas carapaças de forma bem definida aparecem, com alguma frequência, outras estruturas, também de natureza siliciosa, com dimensões variadas, forma semelhante a uma gota com orifício central (Est. 43 fotos 1 e 2).

Nas superfícies polidas, além destes organismos de carapaça siliciosa, foi encontrada, ocasionalmente, sempre na camada F, uma estrutura de grandes dimensões, de forma oval com parede compartimentada (Est. 38 foto 1) que, quando observada em luz fluorescente, apresenta fluorescência em amarelo-acastanhado. Estrutura idêntica foi encontrada nos carvões da Ilha de Rapa (Fourmont *et al.* 1986), com o mesmo grau de evolução dos carvões agora em estudo. Esta estrutura não foi atribuída a nenhum organismo em particular e, por isso, se considera, simplesmente, como um zooclasto.

### 5.1.2.3. Matéria mineral

Nas lignites de Rio Maior, à matéria orgânica que constitui propriamente o carvão encontra-se associada, em maior ou menor quantidade, matéria mineral, sob variadas formas (International Handbook of Coal Petrography 1963, 1971, Mackowski 1968, Gluskoter *et al.* 1981), constituindo inclusões minerais inseridas na massa do carvão, ou intimamente misturadas com a matéria orgânica formando aquilo que Robert (1985) designou por matrizes organo-minerais. Este autor considerou dois tipos de matrizes: matrizes sapropélicas (lacustres e marinhas) e matrizes húmicas. As matrizes exibem fluorescência, por vezes intensa, resultante quer dos macerais que possuem esta propriedade, quer da presença de matéria orgânica difusa. Os aspectos particulares que cada uma delas apresenta são os seguintes:

- a) As matrizes sapropélicas lacustres<sup>4</sup> são caracterizadas pela sua associação frequente com as algas Botryococcaceas. Apresentam a particularidade de, do ponto de vista sedimentológico, a matéria orgânica corresponder a um depósito aquático autóctone. As matrizes mais típicas não apresentam material vegetal proveniente de plantas superiores, contudo, a ocorrência de esporinite é, em geral, frequente.
- b) Nas matrizes húmicas ocorrem macerais húmicos típicos (gelinite, esclerotinite, tecidos) impregnados por secreções, também húmicas como, por exemplo, a fluorinite e a terpenite ou outra matéria orgânica difusa. A associação matéria orgânica matéria mineral pode apresentar aspecto homogêneo ou finamente laminado, neste último caso, evidenciado, frequentemente, pela própria matéria orgânica.

É frequente a ocorrência, na natureza, destes dois tipos de matrizes muito embora se verifique, quase sempre, o predomínio de uma delas.

Nas amostras estudadas, estas matrizes organo-minerais apresentam diferentes aspectos (Estampas 39 a 41). São formadas por minerais de argila (essencialmente caulinite), liptinite (esporinite, alginite e liptodetrinite), inertodetrinite e huminite (detrítica ou em pequenos leitos de gelinite). Normalmente, a fluorescência evidenciada pelas matrizes organo-minerais é devida à presença de liptinite figurada (Est. 39 foto 2, Est. 40 foto 2, Est. 41 foto 2). Contudo, por vezes, verifica-se, ainda, que toda a massa organo-mineral (e não só a liptinite) apresenta fluorescência que, em alguns casos, é particularmente intensa (Est.

---

<sup>4</sup> As matrizes sapropélicas marinhas apresentam as mesmas características gerais das lacustres mas as algas presentes são unicelulares. Não ocorrem nos nossos carvões.

40 foto 2), sendo atribuída à matéria orgânica difusa. Esta matéria orgânica pode resultar da degradação da matéria orgânica figurada por ataque de bactérias em condições de anaerobiose (Tissot & Welte 1984). Poderá ser, também, matéria orgânica "primária" (Robert 1985) uma vez que, por exemplo, as algas *Botryococcus braunii* produzem hidrocarbonetos em quantidades relativamente importantes (Fourmont 1981, Robert 1985). Todas estas substâncias foram globalmente incluídas nos sedimentos originais (Tissot & Welte 1984). É frequente, especialmente na camada F, que a matéria orgânica figurada das matrizes organo-minerais materialize uma microlaminação (Est. 41 fotos 1 e 2, Est. 22 fotos 1 e 2). Pelo que ficou explanado, as matrizes organo-minerais presentes nas nossas amostras mostram, de facto, características comuns aos dois tipos de matrizes definidas por Robert (1985).

As matrizes organo-minerais identificadas nestes carvões são associações naturais de minerais de argila com matéria orgânica. Deste modo terão, necessariamente, que ser consideradas, na análise de microlitótipos, como carbominerites mais propriamente como carbargilite.

Além das matrizes organo-minerais, são frequentes os clastos de quartzo, de forma e dimensões variadas, soltos ou incluídos numa matriz argilosa apresentando, por vezes, um aspecto conglomerático (Est. 42 foto 1, Est. 44 foto 1).

Verifica-se, por outro lado, a existência de campos de matéria mineral siliciosa sem liptinite opticamente identificável que, no entanto, patenteiam fluorescência evidente (Est. 42 foto 2, Est. 44 foto 2) que se atribui à matéria orgânica difusa (Robert 1985) cuja origem foi anteriormente referida. Esta matéria mineral, apesar de apresentar matéria orgânica, foi considerada, na análise de microlitótipos, como minerite. O facto de a matéria orgânica se encontrar difusa torna impossível considerar este tipo de matéria mineral nas carbominerites.

As inclusões minerais presentes nas lignites de Rio Maior dizem respeito a pirite fromboidal (singenética) e dissiminada que ocorrem normalmente nas camadas mais profundas, associadas quer a minerais de argila (Est. 45 foto 1), quer à matéria orgânica (Est. 45 foto 2). Ocorrem também óxidos de ferro (Est. 46 fotos 1 a 3) provavelmente devidos à degradação da pirite.

#### **5.1.2.4. Composição petrográfica. Análise maceral**

**5.1.2.4.1.** A composição petrográfica das lignites de Rio Maior, obtida mediante a análise maceral, foi determinada em 122 amostras provenientes de 45 sondagens (quadros 8 e 9), distribuídas por toda a bacia, cuja localização se mostra na fig. 10.

Os resultados da análise maceral (% volume) bem como os valores calculados "sem matéria mineral" são apresentados nas tabelas 1, 3, 5, 7, 9 e 2, 4, 6, 8, 10<sup>5</sup> respectivamente. Nas tabelas 1 e 2 apresentam-se os dados relativos às sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F) num total de 14 sondagens e nas tabelas 3 e 4 os resultados obtidos nas sondagens que cortaram três das camadas principais (D, E e F) num total de sete. Nas tabelas 5 e 6 apresentam-se os resultados relativos às sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) das camadas principais num total de 9. Nas tabelas 7 e 8 mostram-se os resultados das amostras provenientes das

<sup>5</sup> Os valores inferiores a 0,5 foram indicados como <1 não tendo sido considerados nos totais.

15 sondagens que interceptaram uma única camada principal (A, D ou E). Finalmente, nas tabelas 9 e 10 apresentam-se os resultados relativos às camadas não principais ("a", B, C, C.1 e C.2).

**5.1.2.4.2.** As sondagens que interceptaram as **quatro camadas principais (A, D, E, e F)** situam-se na região central ou norte (em maior número) da bacia (fig. 19-1). De uma maneira geral, pode dizer-se que as amostras provenientes destas sondagens apresentam elevados teores de matéria mineral (opticamente identificável). Só três amostras possuem teores de matéria mineral inferior a 10%; todas as outras apresentam teores mais elevados com um máximo de 59%. Fazem parte da matéria mineral as matrizes organo-minerais, os clastos de quartzo e, nas camadas mais profundas, a pirite. De notar que as estruturas siliciosas estão presentes nas camadas A, D e, ocasionalmente, na camada E. Nas camadas D e E da sondagens F-97 as matrizes organo-minerais são particularmente ricas em liptinite evidenciando uma fluorescência intensa. A pirite está, também, presente nestas duas camadas.

Relativamente à matéria orgânica, o grupo da huminite é indubitavelmente maioritário variando entre 34 e 84%, correspondendo as menores percentagens às amostras com elevados teores de matéria mineral. Deste modo, quando os resultados da análise maceral são calculados "sem matéria mineral", o teor de huminite varia entre 72 e 92%. Globalmente, a camada A é muito rica em humotelinite (textinite e ulminite), sendo a humodetrinite (atrinite e densinite) mais abundante nas outras camadas, verificando-se, ainda, que a camada mais profunda apresenta teores mais elevados de densinite do que as restantes camadas. No entanto, na sondagem F-97, localizada na parte sul da bacia, a humodetrinite e especialmente a atrinite é mais abundante em todas as camadas, observando-se que, na camada E, a ocorrência de tecidos gelificados é ocasional.

De uma maneira geral, a gelinite aumenta em profundidade, sendo sempre mais frequente na camada F. De referir que a sondagem F-71 apresenta os teores mais elevados deste maceral em todas as camadas.

No que diz respeito ao grupo da liptinite, verifica-se que os seus macerais se distribuem indiferentemente nas quatro camadas estudadas. Deste modo, a alginite (*Botryococcus*) ocorre sempre na camada mais inferior (F) juntamente com a esporinite, a cutinite e a fluorinite, estando ausentes a resinite e a suberinite. Contudo, na sondagem F-51, localizada na parte central mais próxima do bordo oeste da bacia, a resinite e a suberinite estão presentes conjuntamente com a alginite. As camadas A, D e E contêm esporinite, cutinite, suberinite, resinite, fluorinite e, ocasionalmente, alginite. Contudo, na sondagem F-97, o teor em alginite na camada E é superior ao da camada F sendo, além disso, a resinite e a suberinite raras.

Do grupo da inertinite, a fusinite e a inertodetrinite, são os macerais mais abundantes, a esclerotinite está quase sempre presente mas em pequenas percentagens.

**5.1.2.4.3.** As sondagens que cortaram **três das camadas principais, D, E e F**, localizam-se no bordo da parte norte da bacia embora, a sondagem F-66 esteja ligeiramente afastada do bordo mais a norte da mesma (fig. 19-2). Também nestas camadas o teor em matéria mineral é muito elevado, apresentando só uma delas teor inferior a 10%, mostrando as restantes valores mais elevados com um máximo de 53%. De notar que nestas camadas são frequentes os clastos de quartzo soltos ou inseridos numa matriz argilosa ou, ainda, na matéria orgânica, apresentando bom arredondamento, evidenciando a posição proximal destas sondagens.



**Legenda**





 Holocénico	 Paleogénico	 Basaltos
 Pleistocénico	 Cretácico	 Falha
 Plio-pleistocénico	 Jurássico médio e superior	 Limite da "Bacia de lignites e diatomitos"
 *Miocénico(*calcários)	 Hetangiano	 Sondagem

Figura 19. Localização das sondagens estudadas. 1. Sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F); 2. Sondagens que cortaram três camadas principais (D, E e F); 3. Sondagens que interceptaram três (A, D e E ou A, D e F) e duas (A e D ou D e E) camadas principais; 4. Sondagens que interceptaram uma camada principal (A, D ou F) (Baseado na fig. 10).

O grupo da huminite é o mais abundante, sendo a atrinite o maceral mais frequente em todas as camadas. Os tecidos encontram-se, nestas camadas, mais gelificados verificando-se que o teor da ulminite é sempre mais elevado que a textinite.

O teor de liptinite total é, globalmente, mais elevado, o que se deve à presença de maiores percentagens de esporinite e cutinite. Foram identificados alguns esporângios, pólenes dissacados muito bem preservados (Est. 16 fotos 5, 9 e 10) assim como cutículas em cortes tangenciais à superfície maior da folha (Est. 20 fotos 2 e 3). A ocorrência dos diferentes macerais deste grupo nestas três camadas mantem, globalmente, a mesma regra que foi definida anteriormente. No entanto, na camada F nas sondagens F-72 e F-73, além da alginite ocorrem a resinite e a suberinite.

Relativamente ao grupo da inertinite, em alguns casos o seu teor é muito elevado, sendo a inertodetrinite e, ocasionalmente, a fusinite, responsável por este facto.

**5.1.2.4.4.** Na tabela 5 apresentam-se os resultados da análise maceral de três sondagens que interceptaram as **três camadas principais A, D e E ou A, D e F**. A sondagem F-99, situada no bordo oeste da parte norte da Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior (fig. 19-3), não interceptou a camada E. O teor de matéria mineral da camada A (63%) é muito superior ao das camadas D e F (17 e 7% respectivamente). Relativamente à fracção orgânica destas camadas, nota-se que a humotelinite é essencialmente constituída por tecidos bem gelificados e apresenta uma maior percentagem de inertinite, particularmente fusinite e inertodetrinite. Além disso, na camada A verifica-se a ocorrência de alginite.

A sondagem F-74 situa-se, também, no bordo oeste da bacia mas mais a sul do que a anterior (fig. 19-3) e não interceptou a camada mais profunda. As três camadas estudadas, apresentam teores de matéria mineral relativamente elevados, particularmente a camada D (34%). Apesar de a humodetrinite ser o subgrupo de macerais da huminite mais abundante, os tecidos bem gelificados continuam a predominar relativamente aqueles que ainda preservam a sua estrutura celular. O teor de inertinite é semelhante nas três camadas.

No mesmo bordo oeste mas ainda mais a sul situa-se a sondagem F-39' (fig. 19-3) que interceptou as **camadas principais A, D e F**, apresentando teores de matéria mineral inferiores a 20%. O teor de humodetrinite é sempre o mais abundante ocorrendo a ulminite em maior percentagem do que a textinite. A inertinite é mais frequente nas camadas A e D do que na camada F.

**5.1.2.4.5.** As **camadas principais A e D** foram interceptadas por cinco sondagens (tabela 5). Uma delas (F-50) situada na parte norte da bacia e as restantes distribuídas pela parte sul da mesma (fig. 19-3). A camada D da sondagem F-50 apresenta um elevado teor de matéria mineral (56%). Na fracção orgânica desta camada a atrinite é o maceral do grupo da huminite mais abundante, sendo a inertodetrinite o maceral mais frequente do grupo da inertinite. Por sua vez, na camada A os tecidos gelificados são aqueles que mais contribuem para os 86% de huminite presente nesta camada, sendo a textinite mais abundante que a ulminite, o que está de acordo com o que foi observado na mesma camada em outras sondagens provenientes desta zona da bacia (tabela 2).

Nas restantes sondagens que interceptaram as camadas referidas, verificam-se teores em matéria mineral que oscilam entre 11 e 30%. De notar que nestas camadas o teor de inertinite é muito semelhante (entre 10 e 14%). Por sua vez, o teor de liptinite é mais



elevado na camada D do que na camada A devido a uma maior concentração de esporinite e resinite, à exceção da sondagem F-42 em que o teor de liptinite é, em ambas as camadas, de 3%. Verifica-se ainda que o teor em ulminite é sempre superior ao da textinite.

Por último, a sondagem F-68, situada na parte norte do bordo oeste da bacia, interceptou as **camadas principais D e E**, apresentando estas duas camadas teores de matéria mineral semelhantes (25 e 23% respectivamente). Contrariamente, o teor de liptinite é maior na camada D, sendo a esporinite e a resinite os macerais responsáveis por este facto.

**5.1.2.4.6.** Os resultados da análise maceral das amostras provenientes das sondagens que interceptaram **uma única camada principal (A, D ou F)** são apresentados nas tabelas 7 e 8. Apesar da sondagem F-48 ter interceptado as quatro camadas principais só foi possível amostrar a camada D, tal como já foi oportunamente referido, e, por isso, os resultados da análise maceral são apresentados neste conjunto.

As oito sondagens que interceptaram a camada A situam-se ao longo do bordo oeste da bacia e só duas (F-57 e F-101) na parte norte da mesma (fig. 19-4). As amostras provenientes das sondagens que se situam no bordo sul da bacia (F-41, F-87, F-88, e F-103) apresentam teores de matéria mineral muito baixo (inferiores a 8%), mostrando as restantes teores mais elevados, particularmente a sondagem F-57 com um teor de 52%. Relativamente à fracção orgânica, a humotelinite continua a ser o subgrupo da huminite mais frequente nesta camada. A liptinite é inferior a 7%. A fusinite e a inertodetrinite são os macerais mais frequentes do grupo da inertinite.

As sondagens que interceptaram a camada D, localizam-se no bordo leste da Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior (fig. 19-4). Nesta camada, os tecidos mais gelificados (ulminite) predominam relativamente à textinite (tabela 8).

A sondagem F-56, localizada no bordo W e na parte norte da bacia, interceptou a camada F. A composição petrográfica desta amostra evidencia uma presença ocasional de tecidos, um elevado teor de gelinite assim como de detritos húmicos. No que se refere aos macerais do grupo da liptinite, mantêm-se as características já observadas nesta camada, nomeadamente, a ausência de resinite e de suberinite e a presença de alginite.

**5.1.2.4.7.** A caracterização petrográfica das **camadas não principais** foi efectuada em cinco sondagens e os resultados da análise maceral das amostras estudadas apresenta-se nas tabelas 9 e 10. A camada "a" foi interceptada na sondagem F-41 situada na parte sul da bacia. As camadas não principais B, C, C.1 e C.2, que só ocorrem na parte Norte da bacia, foram também cortadas pelas sondagens F-52, F-95 e F-98 (quadro 8).

De uma maneira geral pode dizer-se que todas as amostras estudadas das camadas não principais "a", B, C, C.1 e C.2 apresentam teores de humotelinite muito elevados. As duas amostras provenientes da camada C.2, apresentam composições petrográficas muito diferentes, quer no que respeita aos macerais do grupo da liptinite, quer do grupo da inertinite. Enquanto que na sondagem F-95 a resinite é o maceral que mais contribui para os 14% de liptinite total, na sondagem F-98 a ocorrência deste grupo de macerais é meramente ocasional. Por sua vez, a sondagem F-52 apresenta o teor de inertinite mais elevado de todas as amostras estudadas, sendo a inertodetrinite o maceral mais abundante. Contrariamente, na camada "a" os tecidos oxidados são aqueles que mais contribuem para os 22% de inertinite total.

### 5.1.2.5. Composição em microlitótipos, carbominerites e minerite

A composição em microlitótipos, carbominerites e minerite das lignites de Rio Maior foi efectuada em 49 amostras seleccionadas tendo em conta não só a distribuição espacial das sondagens (de forma a cobrir as diferentes zonas da bacia), mas também a composição petrográfica por análise maceral previamente estudada (de modo a cobrir composições macerais diversificadas). Deste modo, foram analisadas seis amostras (quadros 8 e 9) provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (F-51, F-63, F-70, F-96, F-97 e F-98) distribuídas na parte central da bacia, seis sondagens (F-55, F-65, F-72, F-73, F-78, e F-80) localizadas no bordo da parte norte da bacia e que interceptaram as camadas D, E e F e três sondagens (F-42, F-74 e F-82) situadas na parte sul da mesma (fig. 10).

As composições em microlitótipos, carbominerites e minerite (vol. %) são apresentadas nas tabelas 11 e 12<sup>6</sup>.

De referir que a designação colo-claro-telite foi sempre (sem modificação de prefixo) usada para a associação cutículas, fluorinite e textinite, do mesmo modo que liptotelite se utilizou para tecidos lípticos (nomeadamente cutículas, esporos, algas) ou para resinas (não obstante estas serem secreções), em ambos os casos quando isoladamente considerados. Além das designações que fazem parte do sistema de nomenclatura adoptado (quadro 4) incluíram-se as designações **trimacerite** (que corresponde a um microlitótipo detrítico cujas partículas incluem os três grupos de macerais), e **gelite** (que corresponde a um microlitótipo constituído unicamente por gelinite).

A observação das tabelas 11 e 12 permite dizer que a camada A é essencialmente constituída por vitro-textite, particularmente as amostras provenientes da parte norte da bacia. No que se refere às amostras da mesma camada mas da parte sul, verifica-se que os tecidos se encontram mais gelificados, uma vez que a percentagem de vitro-ulmite é quase sempre semelhante à da vitro-textite, mas superior à percentagem encontrada nas amostras provenientes da parte norte da bacia. Relativamente às outras camadas e, particularmente, as amostras que se situam no bordo da parte norte da bacia o teor de vitro-ulmite é sempre substancialmente superior ao da vitro-textite.

De referir ainda que os lúmenes celulares dos tecidos se encontram preponderantemente vazios. Quando preenchidos são-no mais frequentemente pela corpohuminite (corpo-vitro-telite) do que pela resinite (reso-vitro-telite).

De uma maneira geral, pode dizer-se que os microlitótipos detríticos dominam nas camadas D, E e F ocorrendo, quase sempre não aglutinados por geles. No entanto, aqueles que possuem um cimento de gelinite são mais frequentes na camada F, assim como na camada E das sondagens F-72, F-78, F-80 e F-74.

Relativamente às carbominerites e à minerite verifica-se que as primeiras são mais frequentes nas amostras provenientes das sondagens da parte central da bacia. Por sua vez, naquelas que se localizam no bordo da mesma, o teor de minerite é mais elevado. Refere-se o caso particular das sondagens F-72, F-73 e F-80 em que os clastos de quartzo são os principais responsáveis por este facto. Isto mesmo já tinha sido anteriormente verificado aquando do estudo dos dados da matéria mineral obtidos na análise maceral (5.1.2.4.3.).

<sup>6</sup> Os valores inferiores a 0,5 foram indicados como <1 não tendo sido considerados nos totais.

Tomando os microlitótipos teliníticos e os macerais ligno-celulósicos (oxidados e gelificados, a saber: textinite, ulminite, fusinite, semifusinite e esclerotinite) e as liptinites que de algum modo podem ser incluídas na designação de lipto-telite (a saber: esporinite, cutinite, resinite, suberinite e alginite), verificou-se que apresentavam entre eles uma correlação linear com coeficiente  $r=0,84$  (fig. 20-1). Do mesmo modo, considerando os microlitótipos e os macerais detriticos (atrinite, densinite, liptodetrinite e inertodetrinite) observou-se, também, a existência de correlação linear entre eles com coeficiente  $r=0,76$  (fig. 20-2). Situação semelhante foi encontrada quando se correlacionou a matéria mineral com as carbominerites+minerite; no entanto o coeficiente de correlação encontrado ( $r=0,87$ ) foi ligeiramente mais elevado (fig. 20-3).

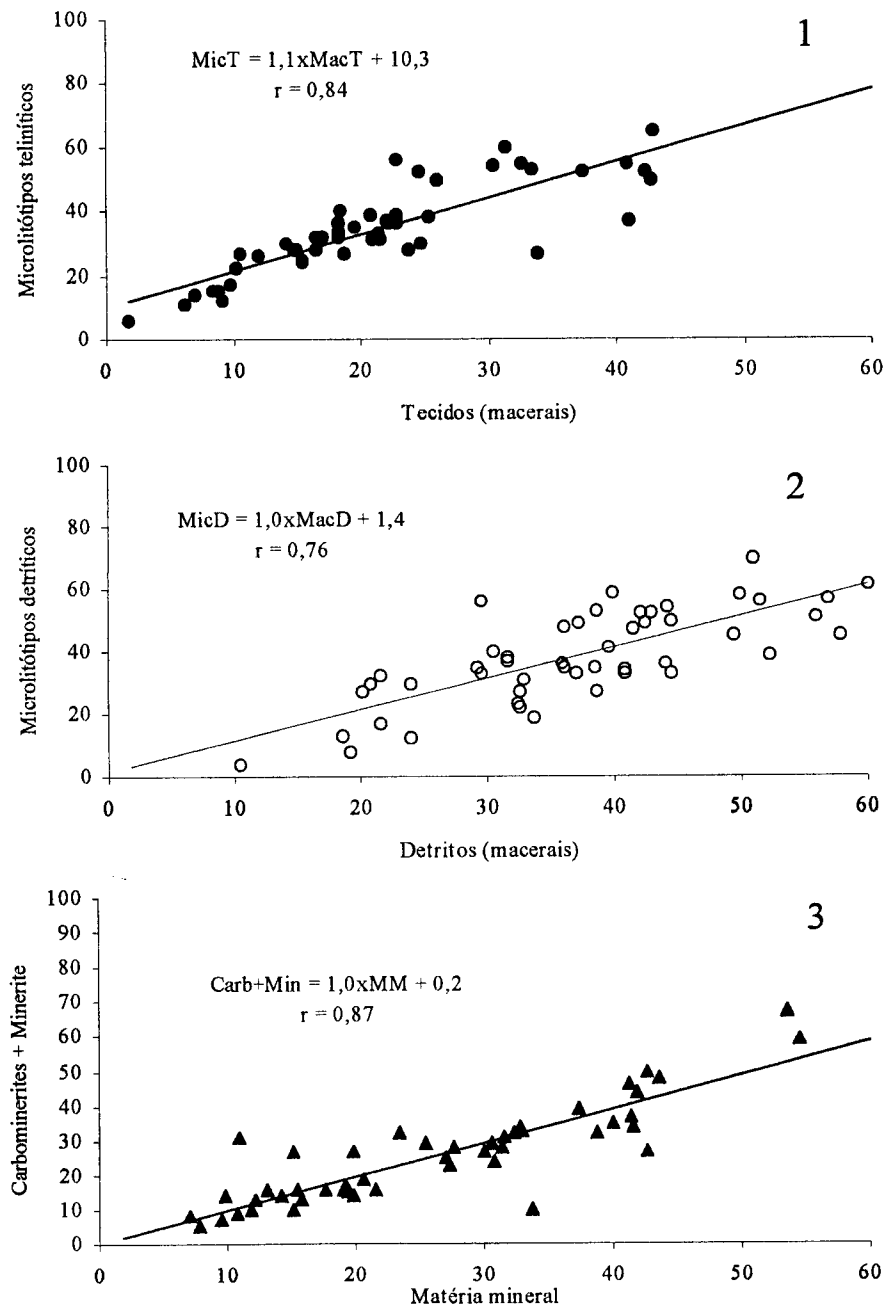


Figura 20. Correlações entre tecidos (macerais) e microlitótipos teliníticos (1), entre detritos (macerais) e microlitótipos detriticos (2) e entre matéria mineral e carbominerites mais minerite (3).

De uma maneira geral, pode dizer-se que as correlações encontradas são baixas mas aceitáveis e que, no caso da bacia em estudo, existe correlação entre a composição petrográfica determinada pela análise maceral e a composição em microlitótipos, carbominerites e minerite das mesmas amostras.

#### 5.1.2.6. Poder reflector aleatório da huminite

5.1.2.6.1. O grau de incarbonização de um carvão pode ser determinado através de parâmetros químicos (teores em carbono, matérias voláteis), ensaios físico-químicos (poder calorífico) ou parâmetros puramente físicos determinados ao microscópio como é o caso do poder reflector da huminite/vitrinite. As vantagens deste último parâmetro relativamente aos parâmetros químicos e físico-químicos (determinados no carvão global) deve-se ao facto de a determinação ser efectuada num só constituinte microscópico, criteriosamente seleccionado antes de efectuada a medida (Sousa 1985). De facto, sendo o carvão uma mistura de macerais com propriedades químicas muito diferentes, numa análise química obtém-se apenas um valor médio respeitante a constituintes de muito diferente composição, o que poderá dissimular o grau de evolução da matéria orgânica. Deste modo, o poder reflector é, de facto, o parâmetro de grau que deve ser utilizado mas, só deve ser considerado como termómetro geológico quando está presente a vitrinite (medições na telocolinite).

Nos carvões de grau inferior e, particularmente, nas lignites o poder reflector não é um parâmetro de grau de incarbonização visto que a ulminite (precursor da telocolinite) apresenta, na mesma amostra, graus de evolução muito diversos devido ao facto de os constituintes ligno-celulósicos estarem ainda a sofrer as transformações que ocorrem durante a incarbonização bioquímica anteriormente mencionadas (5.1.1.). No entanto, estudos de Marchioni (1985) demonstraram que a reflectância, nos carvões de grau inferior, pode ser um parâmetro de grau sensível para investigações geológicas, quando se selecciona o constituinte a medir.

No caso dos carvões de grau inferior o poder reflector deve ser medido na ulminite uma vez que este maceral é o precursor da telocolinite. Devem, ainda, ser seleccionadas as partículas com poder reflector mais elevado, vulgarmente designada por ulminite "B" (Stach *et al.* 1982) e não, a ulminite "A" (poder reflector mais baixo). Uma vez que na ulminite são considerados dois submacerais (quadro 3), procurou-se medir o poder reflector na eu-ulminite (Mukhopadhyay 1989), visto que este submaceral apresenta maior grau de gelificação e, por isso, aspecto mais homogéneo. O conjunto destes factores, permite obter resultados com menor dispersão, assim como, um maior rigor na execução técnica.

Em carvões de grau inferior, a corpohuminite e até mesmo a gelinite, apresentam aspecto homogéneo e possuem poder reflector ligeiramente superior ao da ulminite (Stach *et al.* 1982 e Mukhopadhyay 1989) devido ao facto de a génese destes macerais ocorrer, pelo menos em parte, durante o processo de oxidação na primeira fase diagenética (Mukhopadhyay 1989). Além disso, como já se referiu, a ulminite é o maceral precursor da telocolinite e é, ainda, o que melhor evidencia as variações sofridas pela matéria orgânica ao longo da sua evolução. Deste modo, além de se terem efectuado medidas de poder reflector na ulminite, procurou-se, também, investigar a variação deste parâmetro petrográfico nos distintos macerais do grupo huminite.

**5.1.2.6.2.** Os valores do poder reflector aleatório da ulminite determinados em todas as amostras que interceptaram as camadas principais (quadros 8 e 9) constam nas tabelas de 13 a 16. A análise destas tabelas permite verificar que nem sequer foi sempre possível encontrar os 100 pontos de medida (correspondentes a outros tantos campos de ulminite) habituais. Os valores de reflectância encontrados (0,16 a 0,31%) mostram que estas lignites estão muito pouco evoluídas e que, globalmente, o poder reflector aumenta em profundidade.

Na tabela 13 são apresentados os valores de reflectância das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais e que se situam na parte central da bacia (fig. 19-1). A camada A apresenta sempre valores inferiores a 0,20%, observando-se, de uma maneira geral, um aumento para as camadas mais profundas, tendo sido medidos na camada F os valores mais elevados.

Nas camadas D, E e F das sondagens situadas no bordo da parte norte da Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior (fig. 19-2), os valores de reflectância são sempre superiores a 0,20% (0,20 a 0,29%) e aumentam também em profundidade.

A camada A das sondagens que interceptaram três, duas ou uma camada principal e que se localizam, na sua maior parte, na parte sul da bacia (fig. 19-3 e 19-4), apresenta valores de reflectância mais elevados (0,20 a 0,24%) do que a dita camada na parte norte da Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior. Há excepção nas sondagens F-100 e F-101 que, pelo facto de se localizarem mais a norte (fig. 19-4), mostram valores mais baixos e semelhantes aqueles que aí foram encontrados para a mesma camada noutras sondagens (tabela 16). As outras camadas apresentam valores ligeiramente mais elevados e comparáveis aqueles que foram encontrados nas outras amostras.

**5.1.2.6.3.** O poder reflector aleatório de todos os macerais do grupo da huminite foi determinado nas quatro camadas interceptadas pelas sondagens F-52, F-71 e F-97 (fig. 19-1). Estas medidas de poder reflector foram promovidas aquando da análise maceral e em todos os macerais do grupo da huminite contabilizados (textinite, ulminite, corpohuminite, gelinite, atrinite e densinite). Os resultados correspondentes são apresentados na tabela 17 e foram projectados em gráficos para melhor visualização das variações encontradas (figs 21, 22 e 23) com vista a facilitar a discussão e a interpretação dos resultados a fazer no capítulo 6.3.

#### **5.1.2.7. Análise em fluorescência**

A primeira interpretação para o fenómeno da fluorescência observado em alguns macerais dos carvões foi de carácter meramente químico no sentido de que os compostos mais hidrogenados eram os que produziam fluorescência, visto serem os macerais do grupo da liptinite que apresentam este fenómeno. Do mesmo modo, a fluorescência observada, por vezes, na huminite era atribuída à presença de celulose livre ou a impregnações de hidrocarbonetos na sua estrutura (Teichmüller & Durand 1983, Russell 1984).

Mais tarde, Lin & Davis (1988) delinearam um modelo fluorogeoquímico para a fluorescência dos macerais, segundo o qual esta propriedade é devida à mobilidade dos electrões  $\pi$  que estão envolvidos em sistemas de ligações duplas conjugadas dos macerais.

## Sondagem F-52

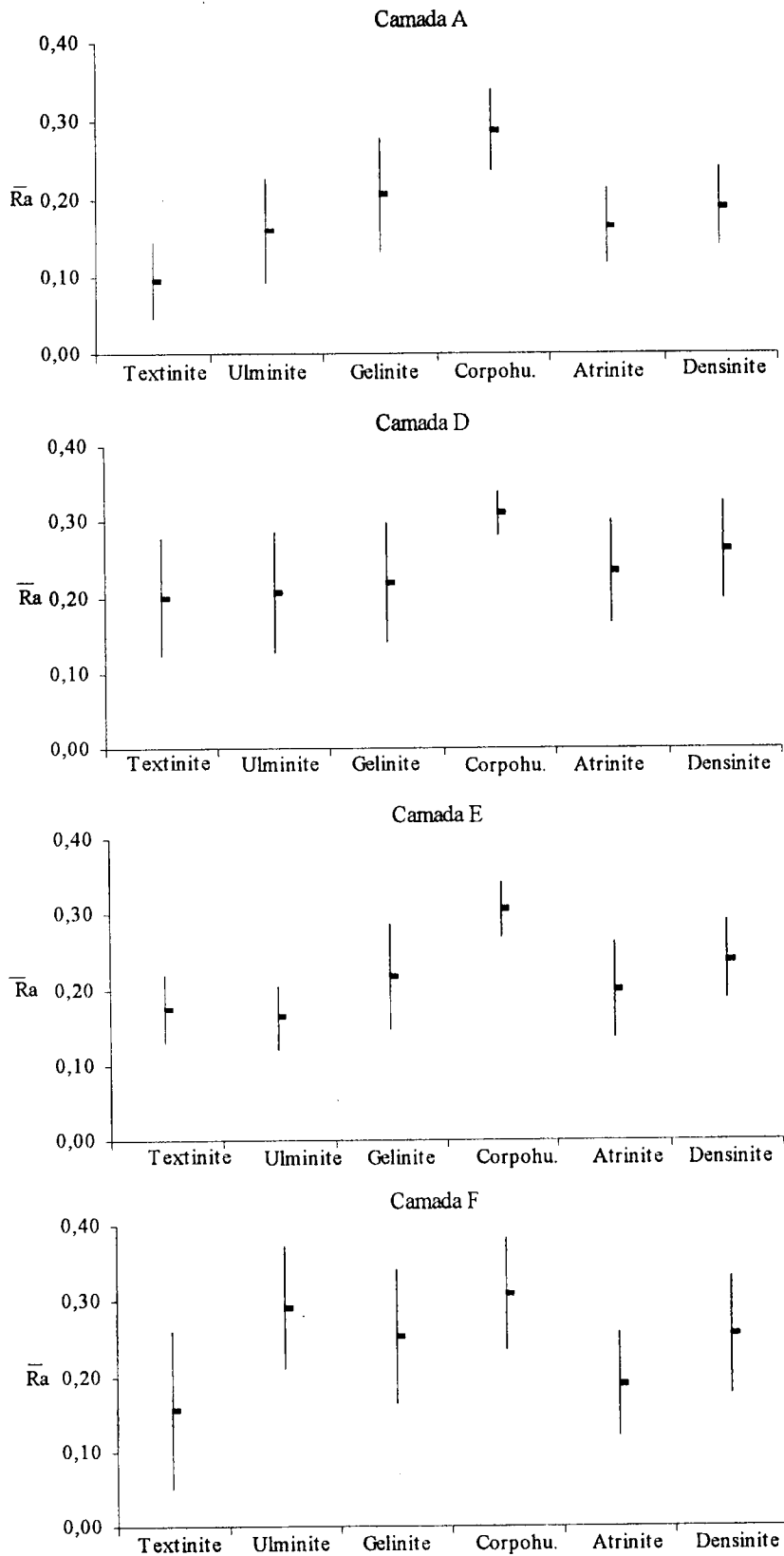


Figura 21. Variação do poder reflector aleatório dos macerais do grupo da huminite nas quatro camadas principais interceptadas pela sondagem F-52 (tabela 17).

## Sondagem F-71

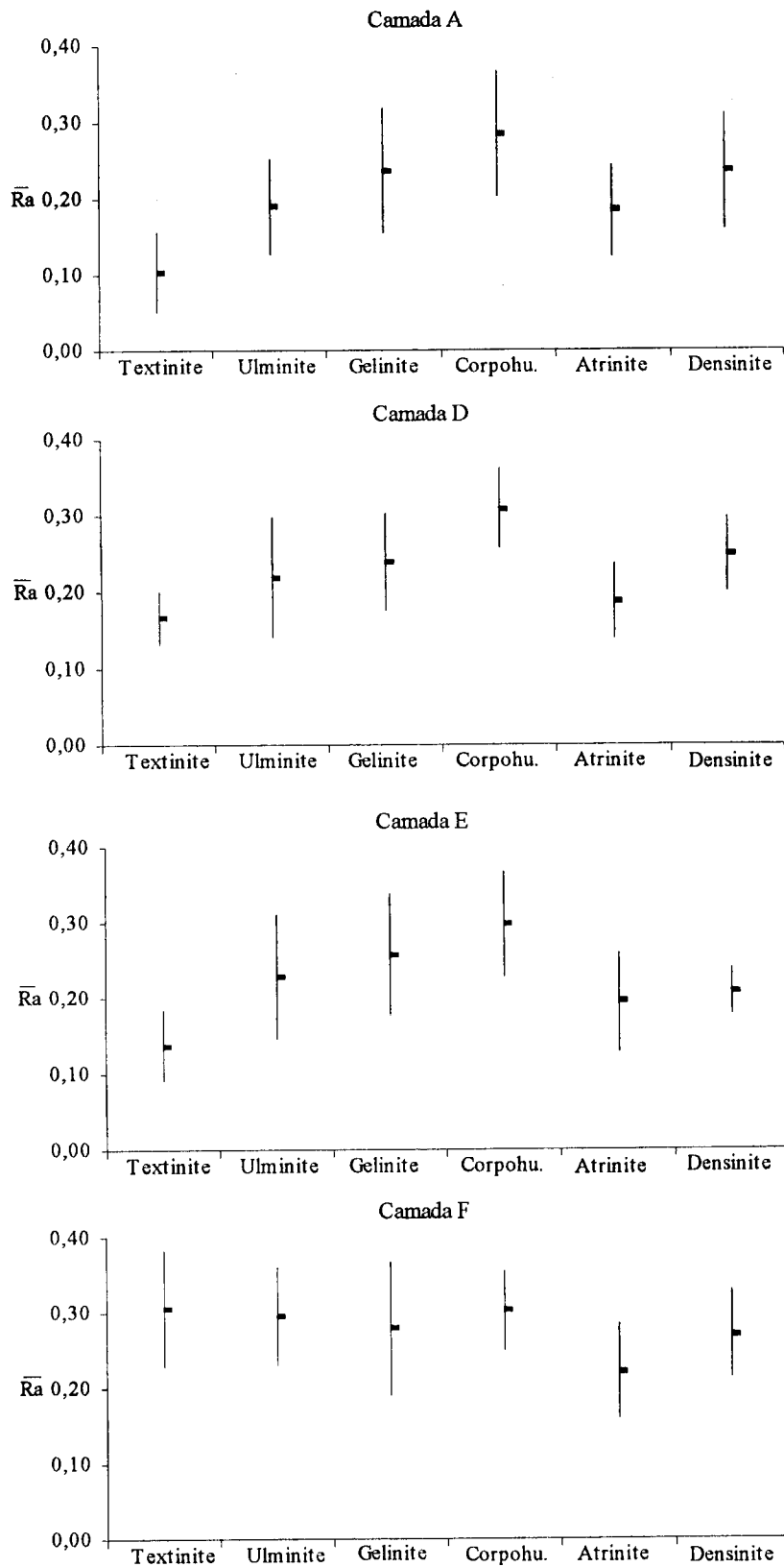


Figura 22. Variação do poder reflector aleatório dos macerais do grupo da huminite nas quatro camadas principais interceptadas pela sondagem F-71 (tabela 17).

### Sondagem F-97

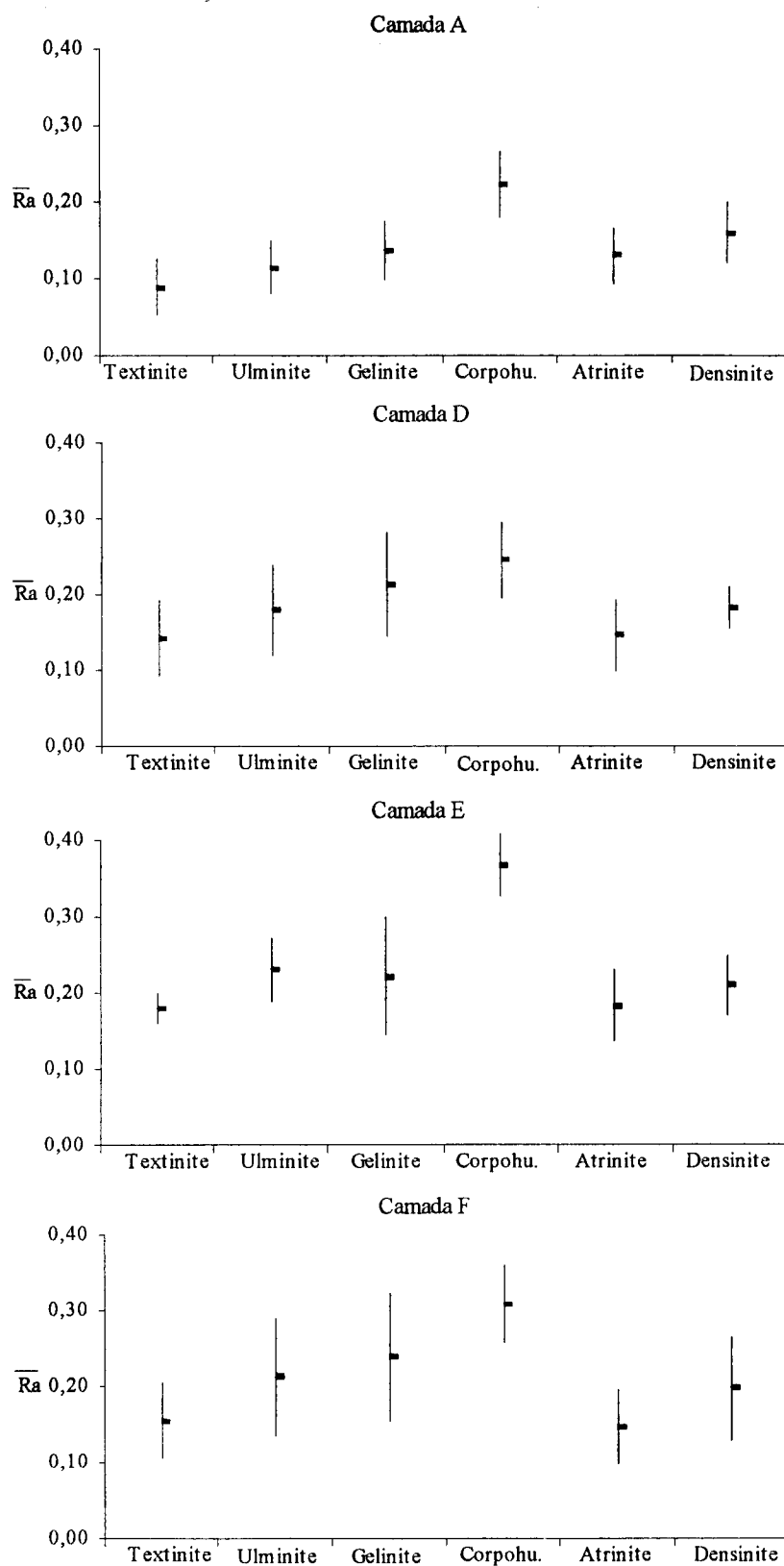


Figura 23. Variação do poder reflector aleatório dos macerais do grupo da huminite nas quatro camadas principais interceptadas pela sondagem F-97 (tabela 17).



Nos carvões, os fluoróforos são estruturas aromáticas<sup>7</sup> (fluorescência primária da huminite/vitrinite), aromáticas substituídas (fluorescência secundária da vitrinite), carotenóides (esporinite), isoprenóides (alginite e resinite) e fenóis (cutinite e suberinite). Em carvões de grau inferior, estas estruturas estão “diluídas” num meio não fluoróforo tal como grupos alifáticos saturados (fig. 24). O aumento progressivo do grau de evolução da matéria orgânica produz um processo de polimerização com aumento das ligações conjugadas e diminuição do meio não fluoróforo. Como resultado, os electrões  $\pi$  têm uma maior liberdade de movimento uma vez que as orbitais são maiores, a energia absorvida dispersa-se mais facilmente em interacções intra- e intermoleculares, o que leva a uma diminuição da intensidade de fluorescência até ao seu desaparecimento. Por este motivo, os macerais inicialmente mais alifáticos (liptinites) mantêm, por mais tempo, as suas propriedades fluorescentes que, por sua vez, variam com o grau de evolução proporcionando um instrumento adicional como indicador do grau de evolução da matéria orgânica.

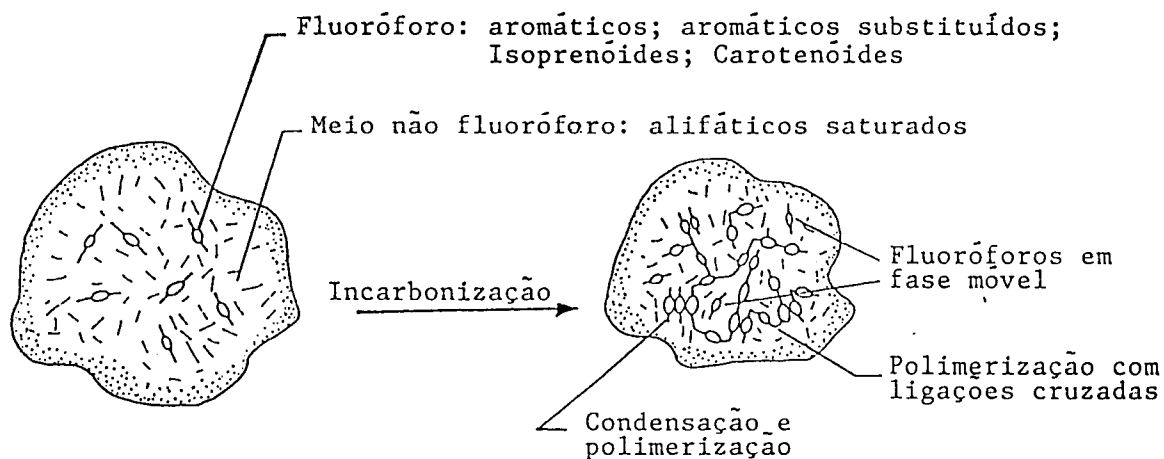


Figura 24. Esquema do modelo estrutural da fluorescência dos macerais (Lin & Davis 1988).

Apesar dos parâmetros obtidos por medida da intensidade de fluorescência apresentarem problemas relacionados com a falta de padrões adequados e o facto de não ser possível obter valores de reprodutibilidade, limitam o uso desta técnica analítica como parâmetro de grau. No entanto, é possível obter valores aceitáveis de repetibilidade usando um padrão calibrado por H. Jacob (Jacob 1964). O laboratório da Elf Aquitaine desenvolveu um novo método de calibração (ESS - Elf standard source) para a obtenção de medidas de fluorescência comparáveis e reprodutíveis (Baranger *et al.* 1991), método este, no entanto, de uso ainda muito limitado. Neste estudo foi utilizado o primeiro método referido.

Os parâmetros espectrais consideram-se, em geral, mais fiáveis já que não é necessário calibrar os espectros com um padrão. Os parâmetros propostos por van Gijssel (1967),  $\lambda_{\text{máx}}$  e o Q [quociente vermelho(650nm)/verde(500nm)], são os mais utilizados. No caso concreto do estudo agora apresentado e, dado não ter sido possível obter os espectros

<sup>7</sup> Existentes na lignina, celulose e nas proteínas.

de fluorescência nas amostras em estudo, procurou-se fazer medidas pontuais de intensidade nos comprimentos de onda referidos para o cálculo do quociente Q. Dado tratar-se de uma razão, os problemas de calibração ficam, apesar de tudo, minimizados.

Inicialmente, as análises microfluorimétricas eram efectuadas na esporinite (van Gijzel 1967, Ottenjann *et al.* 1975), posteriormente foram usadas na alginite (Alpern 1987) ou noutros macerais do grupo da liptinite (Teichmüller & Durand 1983, Senftle & Larter 1988, Misra *et al.* 1990) e, até mesmo, na huminite (Teichmüller & Durand 1983, Lin & Davis 1988).

O estudo microfluorimétrico foi efectuado em 16 amostras provenientes de quatro sondagens (F-51, F-71, F-97 e F-98) que interceptaram as quatro camadas principais (quadros 8 e 9). As determinações dos valores de I e de Q foram efectuadas em macerais do grupo da liptinite, a saber: esporinite, alginite, terpenite e fluorinite, o primeiro destes em todas as amostras e, nos restantes, só quando presentes. Foram também efectuadas determinações na textinite da camada A que possui, qualitativamente, maior intensidade de fluorescência. O conjunto dos resultados são apresentados na tabela 18.

Os valores de Q obtidos na esporinite oscilam entre 0,44 e 0,53 apresentando a fluorinite valores mais baixos (0,26). Estes valores, estão de acordo com os nossos valores de poder reflector (0,20 a 0,30%) e são comparáveis com os publicados por Teichmüller & Durand (1983). A resinite (terpenite) apresenta também valores muito baixos (0,21 a 0,39). A resinite tipo 1 descrita por Misra *et al.* (1990) apresenta o mesmo aspecto microscópico da terpenite aqui descrita (Estampa 23 fotos 4 a 7 e Estampa 24). Os valores da razão vermelho/verde na terpenite dos nossos carvões (tabela 18) são, igualmente, comparáveis aos publicados pelo autor citado. Por último, a alginite apresenta, para o mesmo parâmetro em estudo valores mais baixos do que a esporinite associada.

Os valores de Q da textinite oscilam entre 0,45 e 0,53. Refere-se que foram seleccionados, como pontos de medida, a textinite que apresentava maior intensidade de fluorescência. Estes valores são semelhantes aos que foram encontrados por Lin & Davis (1988) para lignites com o mesmo poder reflector, mas mais baixos do que aqueles que foram mencionados por Teichmüller & Durand (1983).

De uma maneira geral, os valores de Q encontrados na liptinite e na textinite das lignites de Rio Maior, confirmam que a matéria orgânica destes carvões está muito pouco evoluída.

Muito embora se apresentem valores de I em todas as amostras onde foi calculado o valor de Q (tabela 18), não se comentam estes valores uma vez que não é possível, por razões já anteriormente mencionadas, a comparação com dados da literatura e particularmente com os apresentados por Teichmüller & Durand (1983).

A resina de aglutinação actua como extractor químico por dissolução de parte dos hidrocarbonetos livres presentes nas amostras (Alpern *et al.* 1992). No entanto, nas lignites de Rio Maior não foi encontrada qualquer correlação entre a intensidade de fluorescência da resina e o valor de S1<sup>8</sup> obtido na pirólise Rock-Eval das mesmas amostras (ver 5.2.7.), devido à imaturidade da matéria orgânica das nossas amostras.

---

<sup>8</sup> O parâmetro S1, obtido na pirólise Rock-Eval, representa os hidrocarbonetos livres (líquidos e gasosos) que são libertados durante a pirólise até os 300°C.

Em algumas amostras, durante a incidência da luz azul, foi observada a extracção e libertação de "hidrocarbonetos" através de fracturas (Est. 47 fotos 1 e 2, Est. 51 foto 2) ou do contacto dos clastos de quartzo com a matéria mineral e/ou orgânica envolvente (Est. 50 fotos 1 e 2). Outras vezes, os "hidrocarbonetos" libertados resultam da transformação da terpenite (Est. 48 foto 1, Est. 49 foto 1), deixando no óleo de imersão uma nuvem acastanhada quando observado em luz branca (Est. 48 foto 2, Est. 49 foto 2). Aparentemente, os "hidrocarbonetos" libertados podem ser mais fluidos misturando-se facilmente com o óleo de imersão (Est. 47 fotos 1 e 2), ou mais viscosos formando bolhas de forma irregular (Est. 51 foto 1). Ocasionalmente, estes "hidrocarbonetos" deixam anéis de Newton na superfície envolvente da fractura por onde foram libertados (Est. 47 foto 3).

### **5.1.3. Microscopia electrónica de varrimento**

Apesar da microscopia óptica ser um instrumento fundamental e proporcionar uma abundante informação sobre a matéria orgânica e matéria mineral associada apresenta, por vezes, algumas limitações particularmente no que respeita ao poder de resolução. Deste modo, deve ser usada a microscopia electrónica de varrimento para completar as observações efectuadas em microscopia óptica com vista à caracterização ultra-textural e para determinar as relações entre a matéria orgânica e a matéria mineral associada utilizando para tal ampliações maiores do que as da microscopia óptica. Estas são de facto as vantagens desta técnica microscópica tal como foi demonstrado por Belin (1994).

A microscopia electrónica de varrimento no modo de electrões retrodifundidos fornece uma imagem da superfície da amostra baseada no contraste do número atómico dos diversos constituintes (Belin 1994). Quanto maior é o número atómico, maior o rendimento em electrões retrodifundidos e mais brilhante é a imagem. Deste modo, como a matéria orgânica possui um número atómico baixo (5 a 7) apresenta-se negra distinguindo-se da matéria mineral pelo facto desta última apresentar tons cinzentos mais claros (números atómicos mais elevados: 10 a 20 se se considerarem os minerais mais comuns nos carvões). Esta é, sem dúvida, uma limitação da técnica analítica, uma vez que torna impossível a identificação das partículas de matéria orgânica, a não ser que apresentem uma morfologia muito característica (esporo, pólen, tecido, glóbulo de resina).

No estudo das nossas amostras por microscopia electrónica de varrimento os tecidos mais gelificados apresentam aspecto muito homogéneo (Est. 52 fotos 1 e 2), outros preservam ainda a sua estrutura celular exibindo, quase sempre, os lúmenes celulares não preenchidos (Est. 52 foto 2, Est. 53 fotos 1 e 2), o que contribui para a elevada porosidade destes carvões. A matéria orgânica com aspecto detrítico (Est. 54 foto 1, Est. 56 foto 1, Est. 57, foto 1) apresenta-se como uma mistura de muitos constituintes cuja morfologia permite identificar esclerotos de fungos com vacúolos não preenchidos (Est. 54 foto 2), glóbulos de resina (Est. 55 fotos 1 e 2), por vezes, com estrutura vesicular visível (Est. 55 foto 2), tecidos (Est. 56 foto 1, Est. 61 foto 2) ou, ainda, cutículas (Est. 56 foto 2). Os esporos e os pólenes apresentam uma morfologia muito bem definida que faz com que sejam facilmente identificados (Est. 57 fotos 1 e 2, Est. 58 fotos 1 e 2, Est. 59 fotos 1 e 2), sendo bem visível a sua ornamentação especialmente quando observados no modo de electrões secundários (Est. 59 foto 2). Os geles apresentam aspecto muito homogéneo com as fendas de dessecação características (Est. 60 foto 2).

A matéria mineral das lignites de Rio Maior ocorre quer sob a forma de inclusões minerais no carvão ou intimamente misturadas com a matéria orgânica. A associação de minerais de argila com a matéria orgânica resulta numa estrutura filamentosa muito típica (Est. 60 foto 1) verificando-se, por vezes, a ocorrência de minerais detríticos (Est. 61 fotos 1 e 2). Quando esta matéria mineral ocorre em percentagens superiores à matéria orgânica, o carácter detrítico dos clastos de quartzo e os minerais de argila apresentam os aspectos que se podem observar na estampa 62 (fotos 1 e 2). Outras inclusões minerais presentes nestas lignites são os frombóides de pirite (Est. 63 foto 1), permitindo esta técnica analítica apreciar em pormenor a sua estrutura (Est. 63 foto 2).

Já referimos a ocorrência de agulhas de espongiários nas camadas A, D e, ocasionalmente, na camada E. O orifício central (Est. 64 foto 1), assim como as perfurações existentes nas paredes da agulha (Est. 64 foto 2) e que se adivinham nas agulhas recolhidas no concentrado silicioso (Est. 36 foto 6), são igualmente bem visíveis em microscopia electrónica.

## **5.2. Caracterização geoquímica e por ensaios físico-químicos**

A caracterização geoquímica das lignites de Rio Maior foi efectuada no sentido de complementar os estudos petrográficos e com o objectivo de esclarecer alguns problemas levantados durante o mesmo. Pretendeu-se, também, classificar estas lignites assim como caracterizar estes carvões com vista a fornecer indicações relativas ao seu potencial aproveitamento económico.

Uma vez que não era de todo possível efectuar os ensaios previstos em todas as amostras estudadas foram seleccionadas para o efeito três sondagens que interceptaram as quatro camadas principais. A selecção das sondagens foi efectuada tendo como base não só critérios petrográficos, nomeadamente a composição petrográfica, mas também, a posição relativa que ocupavam na bacia. Neste contexto, foram seleccionadas as sondagens F-51, F-97 e F-98. Com efeito, as sondagens F-51 e F-97 apresentavam composição petrográfica diferente relativamente às outras sondagens que interceptavam as quatro camadas principais, anomalia essa verificada a nível da camada F da sondagem F-51 e da camada E da sondagem F-97 e que já tivemos oportunidade de descrever (5.1.2.4.2.). Por sua vez, a sondagem F-98 apresentava composição petrográfica semelhante às restantes camadas interceptadas pelas outras sondagens estudadas. Além disso, esta última sondagem situa-se na parte norte da bacia, ao passo que a sondagem F-51 está localizada na parte norte mas perto do bordo oeste e a sondagem F-97 na parte sul da mesma (fig. 10). As colunas litoestratigráficas destas sondagens são apresentadas na figura 25, onde se assinala a posição relativa das camadas estudadas assim como a sua correlação.

Neste estudo procurou-se apreciar a variação vertical e lateral dos diferentes parâmetros determinados através das técnicas analíticas utilizadas, nomeadamente os teores em cinzas e em matérias voláteis, a composição elementar, o poder calorífico, a composição em grupos funcionais, os biomarcadores presentes na fracção alifática da fracção solúvel em diclorometano e, por último, os parâmetros obtidos na pirólise Rock-Eval.

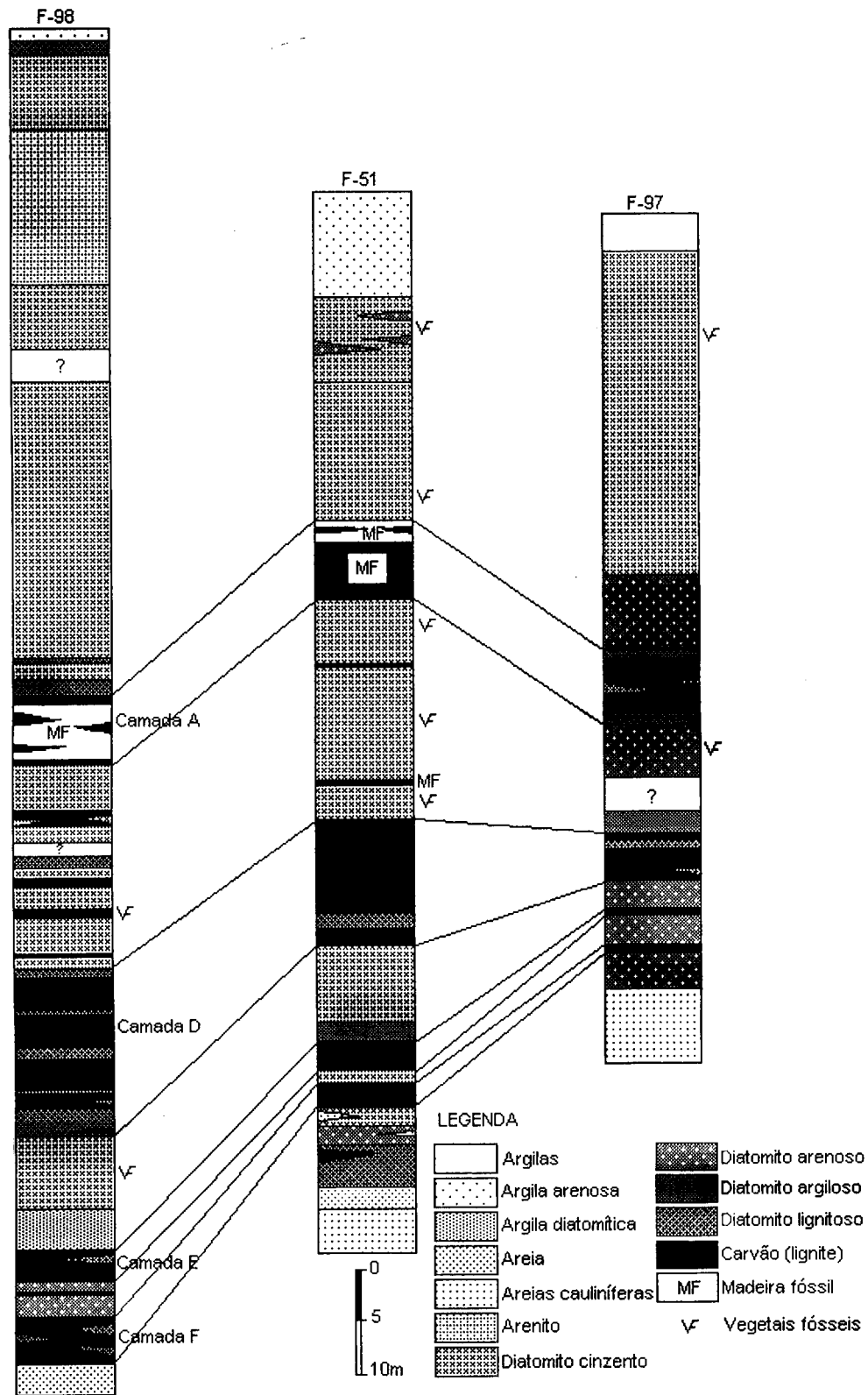


Figura 25. Colunas litostратigráficas das três sondagens de que se seleccionaram amostras para a caracterização geoquímica das lignites de Rio Maior e correlação das camadas de lignite estudadas.

### 5.2.1. Análise imediata

Os resultados obtidos na análise imediata (humidade da amostra para análise<sup>9</sup>, cinzas e matérias voláteis) são apresentados na tabela 19.

A percentagem de cinzas (base “seco”) das amostras em estudo são muito elevadas, variando entre 16 e 49%. Só duas amostras apresentam valores inferiores a 20%, em todas as outras foram encontradas percentagens superiores a 30%. A camada F nas sondagens F-97 e F-98 exibem os valores mais baixos e as camadas D e E de todas as sondagens os valores mais elevados.

A percentagem de matérias voláteis (base “seco sem cinzas”) oscila entre 58 e 66%. Estes valores são normais para carvões com este grau de evolução. A camada E da sondagem F-97 apresenta um valor excepcionalmente elevado (80%) que está intimamente relacionado com a composição petrográfica (elevado teor de alginite) e a composição elementar (elevado teor de hidrogénio) da amostra, tal como será discutido oportunamente.

### 5.2.2. Análise elementar

Os resultados obtidos na análise elementar, nas determinação das diferentes formas de enxofre, assim como os valores das razões atómicas O/C e H/C das amostras estudadas são apresentados na tabela 19. Na figura 26 apresentam-se os gráficos de variação, de camada para camada, dos elementos determinados.

As percentagens de carbono (base “seco sem cinzas”) não apresentam variações consideráveis e oscilam entre 56,11 e 68,87%. A variação, de camada para camada, do teor de carbono mostra a mesma tendência em todas as sondagens estudadas (fig. 26), observando-se que as camadas A e F apresentam sempre os valores mais elevados e as camadas D e E os valores mais baixos, particularmente na sondagem F-51. A sondagem F-97 apresenta, em todas as camadas, teores mais elevados do que as respectivas camadas interceptadas pelas outras sondagens.

Os teores de carbono encontrados nestas amostras estão de acordo com o grau de evolução atingido pela matéria orgânica que as constitui, estando muito perto do limite definido para a fronteira turfa/lignite (Stach *et al.* 1982) tal como se pode observar no quadro 7.

Os teores de hidrogénio (base “seco sem cinzas”) variam entre 4,97 e 5,47%, observando-se na camada E da sondagem F-97 um valor muito elevado (7,30%). A percentagem de hidrogénio nestas amostras condiciona o teor em matérias voláteis, verificando-se a existência de correlação linear ( $r=0,94$ ) entre estes dois parâmetros (fig. 27). Por sua vez, o teor de hidrogénio está intimamente relacionado com a presença de liptinite e, particularmente, com o teor de alginite. O teor deste maceral apresenta correlação linear com o teor de hidrogénio e com o teor de matérias voláteis, com coeficientes de 0,95 e 0,86 respectivamente (fig. 28).

---

<sup>9</sup> A humidade da amostra para análise foi determinada unicamente para calcular os parâmetros químicos nas bases “seco” ([s]) e “seco sem cinzas” ([ssc]).

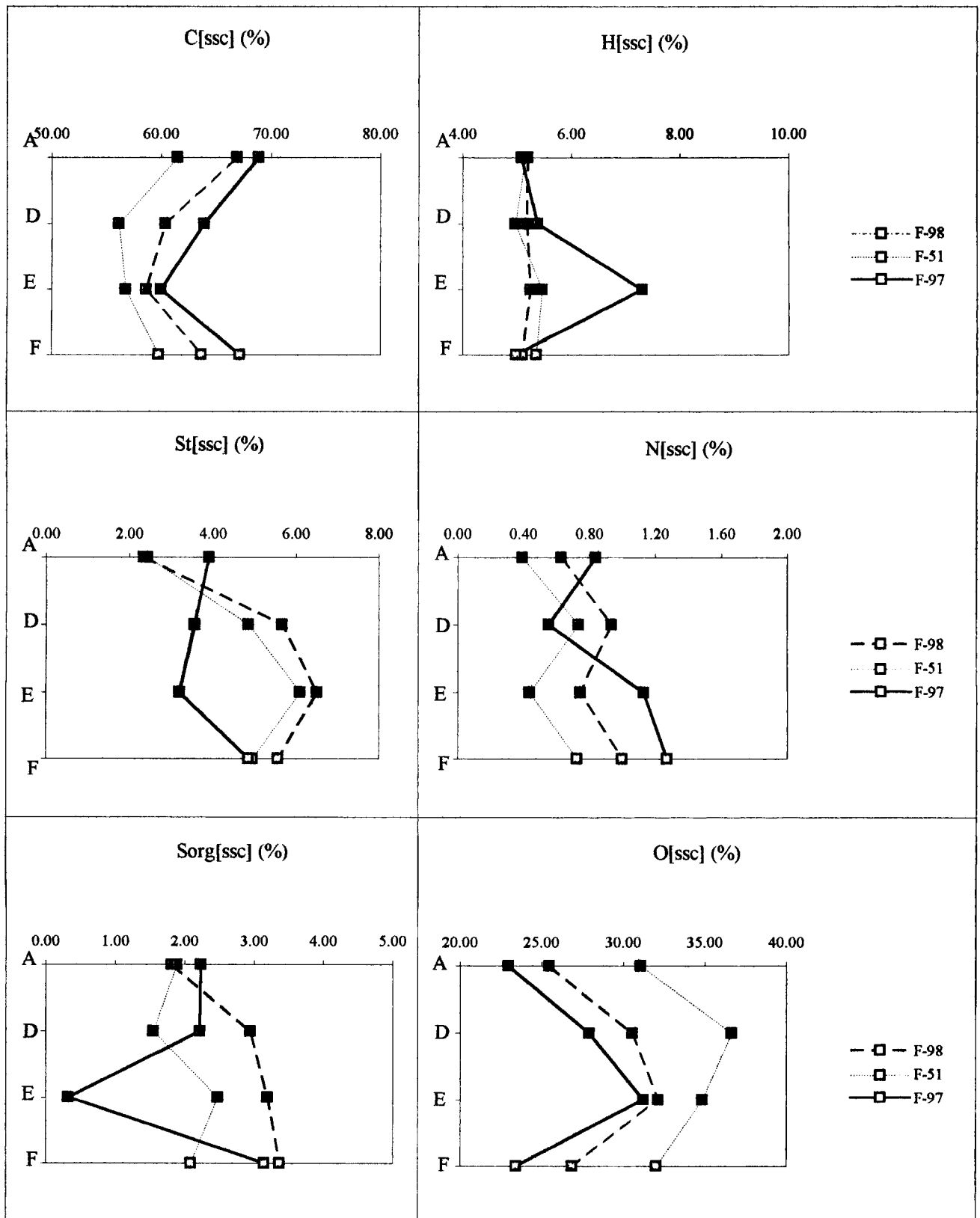


Figura 26. Variação, de camada para camada, dos teores de carbono (C %), hidrogénio (H %), azoto (N %), enxofre total (St %), enxofre orgânico (Sorg %) e oxigénio (O %), na base "seco sem cinzas" [ssc] (tabela .19).

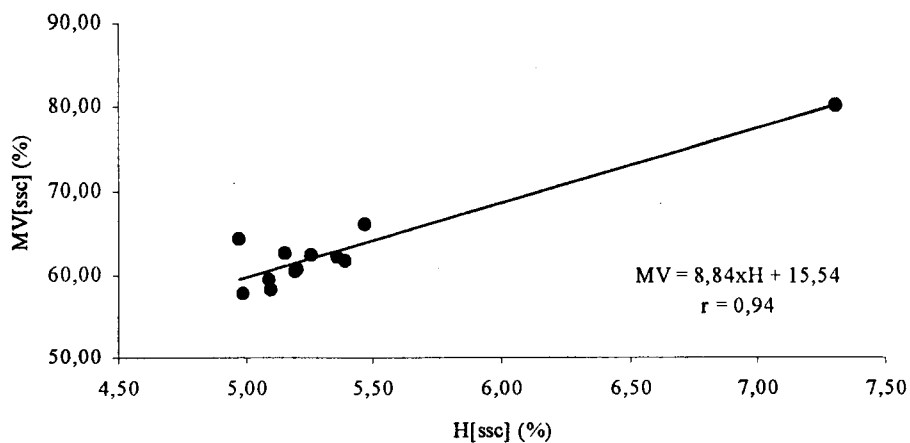


Figura 27. Correlação entre os teores de hidrogénio (H %) e de matérias voláteis (MV %), ambos na base “seco sem cinzas” [ssc].

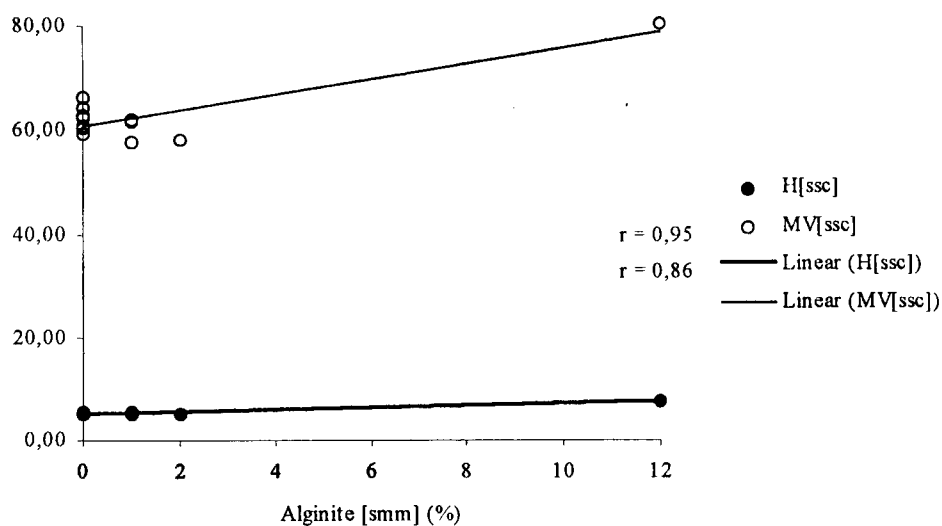


Figura 28. Correlações entre os teores de alginite (% em volume) “sem matéria mineral” [smm] e os teores em hidrogénio (H %) e em matérias voláteis (MV %), ambos na base “seco sem cinzas” [ssc].

A percentagem de azoto (base “seco sem cinzas”), oscila entre 0,39 e 1,27%. A tendência de variação deste elemento, de camada para camada (fig. 26), é semelhante nas sondagens F-51 e F-98 e contrária na sondagem F-97.

O teor de oxigénio, calculado por diferença, varia entre 22,97 e 36,64% (tabela 19). A tendência de variação deste elemento de camada para camada (fig. 26), é contrária aquela que foi observada para o carbono.



O teor de enxofre total inclui o enxofre orgânico (incorporado na própria matéria orgânica) e o teor de enxofre inorgânico (presente sob a forma de pirite e de sulfatos). A determinação das diferentes formas de enxofre permite quantificar a percentagem de enxofre inorgânico e calcular, por diferença, a percentagem de enxofre orgânico, necessário para o cálculo do teor de oxigênio. Além disso, a percentagem de enxofre total e mineral e, nomeadamente, o teor de enxofre sulfato, dão indicações extremamente úteis na interpretação paleoambiental (Casagrande 1987). No caso particular das lignites de Rio Maior, a determinação das formas de enxofre mostrou-se, como se verá de seguida, particularmente importante. Os resultados, na base "seco", são apresentados na tabela 19, e os gráficos de variação, de camada para camada, na figura 29.

O enxofre total (base "seco") apresenta valores entre 1,73 e 4,48%. Estes valores são muito dispares. Nas sondagens F-51 e F-98 o teor de enxofre aumenta em profundidade (fig. 29). No caso da sondagem F-97, verifica-se que a camada E mostra um valor mais baixo que as restantes amostras da mesma camada mas, mesmo assim, muito elevado.

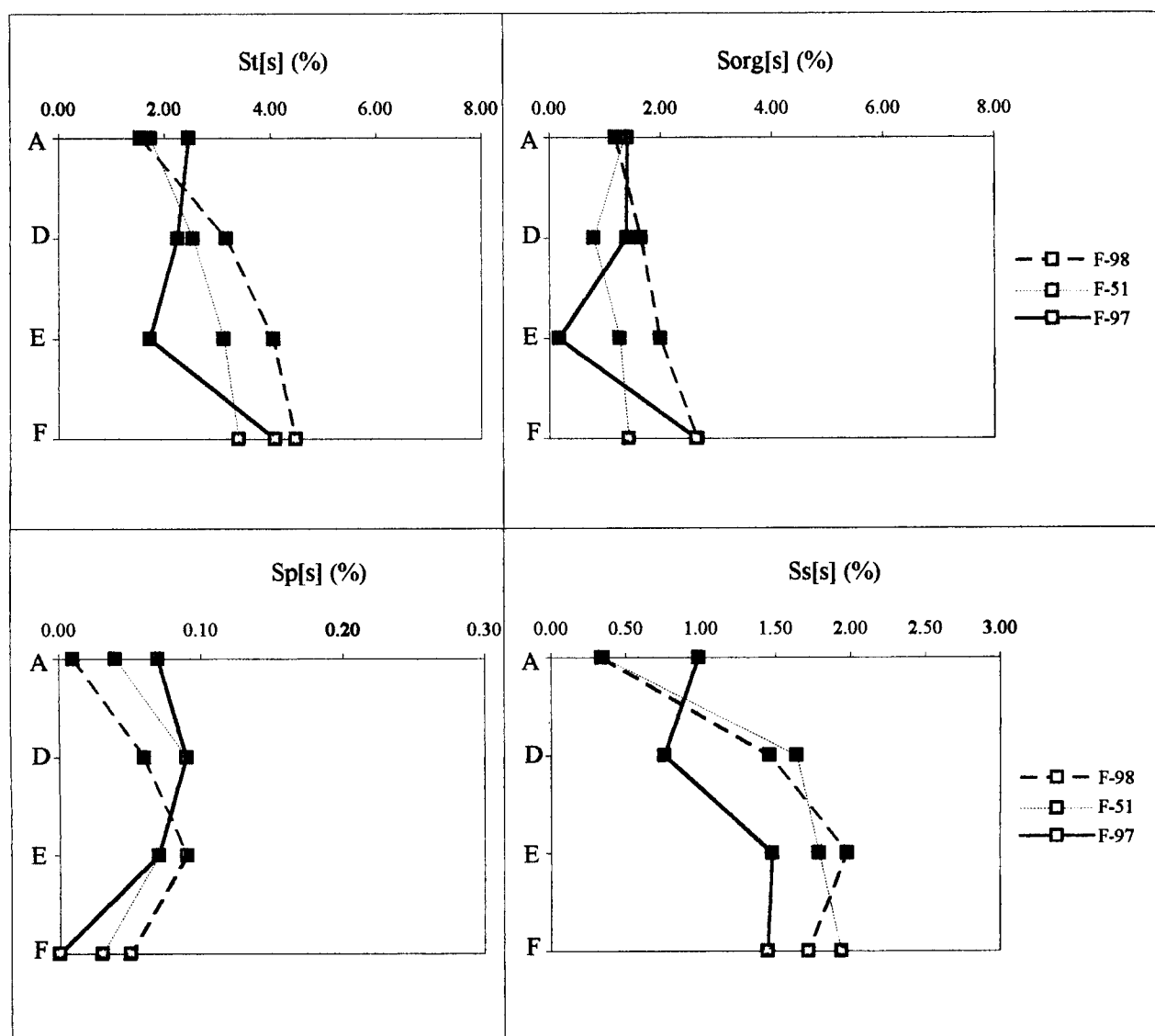


Figura 29. Variação, de camada para camada, dos teores de enxofre total (St), enxofre orgânico (Sorg), enxofre pirítico (Sp) e enxofre sulfato (Ss), na base "seco" [s] (tabela 19).

A percentagem de enxofre orgânico destas amostras é relativamente elevado, oscilando entre 0,81 e 2,65% (tabela 19), observando-se um valor excepcionalmente baixo de 0,18% na camada E da sondagem F-97. De uma maneira geral, pode dizer-se que na sondagem F-98 ocorrem os valores mais elevados.

Os valores encontrados para o enxofre pirítico são baixos (<0,09%). Por sua vez, o enxofre sulfato ocorre em percentagens elevadas em todas as camadas, variando entre 0,34 e 1,98%.

O teor de enxofre total é nitidamente condicionado pelo enxofre sulfato verificando-se a existência de uma relação entre estes dois parâmetros (fig. 30), ou seja, quanto maior é o teor de enxofre total maior é a quantidade de enxofre sulfato presente. No entanto, a comparação do gráfico de variação do enxofre total com os gráficos de variação das diferentes formas de enxofre (fig. 29) permite dizer que o teor de enxofre total é controlado por diferentes tipos de enxofre nas diferentes camadas. Ou seja, nas camadas A e D é o enxofre sulfato que condiciona a variação do enxofre total, sendo o enxofre orgânico o responsável pela variação do enxofre total nas restantes camadas (E e F). As relações entre o enxofre total e o enxofre sulfato para o caso das camadas A e D, e do enxofre total e do enxofre orgânico para o caso das camadas E e F são apresentadas na figura 31.

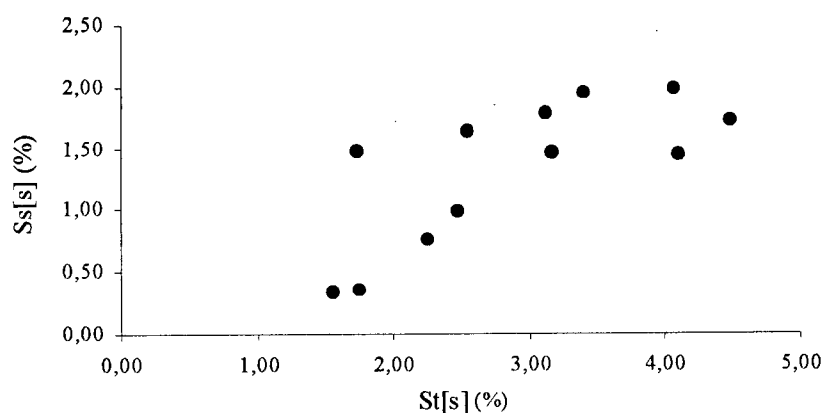


Figura 30. Relação entre os teores de enxofre total (St %) e de enxofre sulfato (Ss %), ambos na base "seco" [s].

As razões atômicas O/C e H/C reflectem a origem da matéria orgânica. A razão O/C é mais elevada nos cerogénios com contribuição de material terrestre. Esta razão atômica reflecte ainda o grau de evolução da matéria orgânica, diminuindo com o seu aumento.

Na tabela 19 apresentam-se os valores das razões atômicas O/C e H/C para as amostras em estudo. Os valores encontrados para a razão atômica H/C são muito próximos (0,89 e 1,16) à excepção da camada E da sondagem F-97 que apresenta um valor de 1,46 e isto devido ao elevado teor de hidrogénio desta amostra que está relacionado com o elevado teor de alginite. A razão atômica O/C varia consideravelmente entre 0,25 e 0,49.

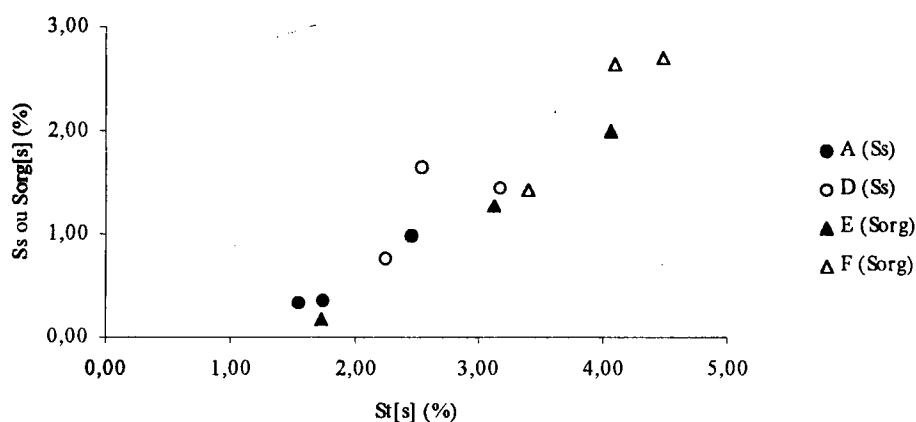


Figura 31. Relações entre os teores de enxofre total (St %) e de enxofre sulfato (Ss %) para as camadas A e D, e de enxofre total (St %) e de enxofre orgânico (Sorg %) para as camadas E e F. Todos os teores são apresentados na base "seco" [s].

Os valores das razões atômicas das lignites de Rio Maior foram projectados no diagrama de van Krevelen (fig. 32). Como seria de esperar, todas as amostras se situam na faixa da matéria orgânica tipo III de origem terrestre, imatura, na fase inicial da diagénese, dentro dos limites definidos por Durand *et al.* (1983) para as lignites. A única amostra que se encontra deslocada desta faixa é a amostra proveniente da camada E da sondagem F-97,

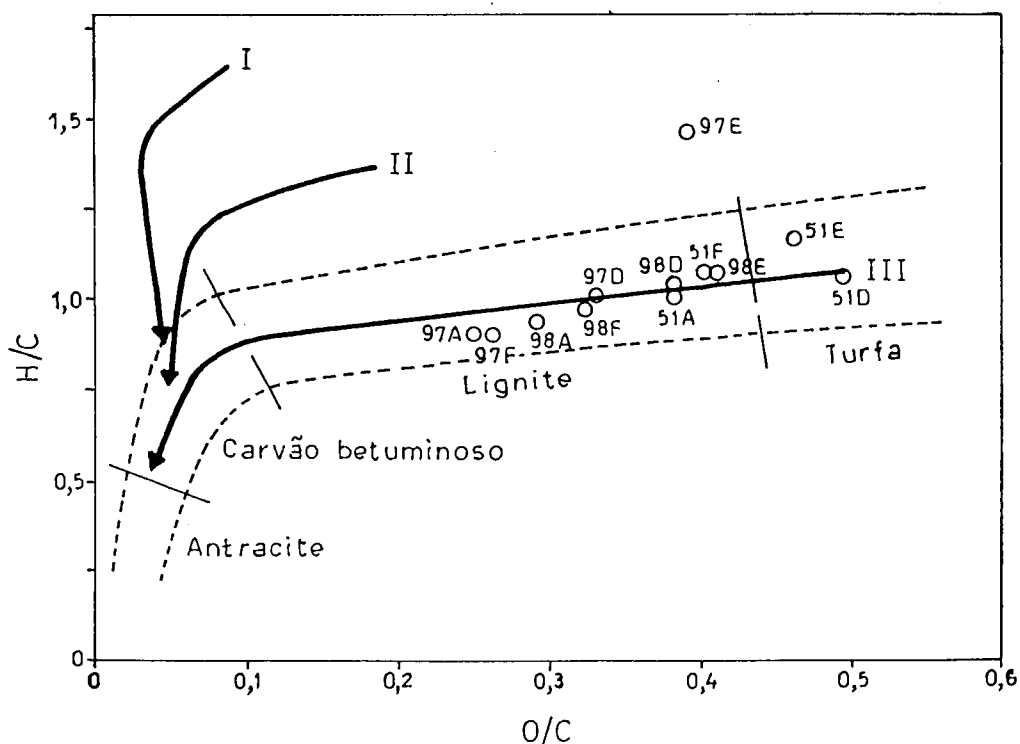


Figura 32. Posição das amostras estudadas na diagrama de van Krevelen (Exemplo: 51 F = sondagem F-51, camada F). As linhas evolutivas foram definidas por Tissot & Welte (1984) e a banda de evolução dos carvões por Durand *et al.* (1983).

a qual, como já referimos, reflete a composição desta camada, particularmente uma maior presença de constituintes hidrogenados tal como a alginite. As amostras provenientes das camadas D e E da sondagem F-51 apresentam os valores mais elevados da razão O/C ficando, por isso, projectadas no domínio das turfas, devido ao facto de apresentarem um teor de cinzas muito elevado ( $\approx 49\%$ ) que, no cálculo na base “seco sem cinzas”, faz baixar o teor de carbono e aumentar o valor desta razão atómica.

Como se pode observar na figura 32, a razão O/C apresenta maior variação do que a razão H/C. Este facto está de acordo com o grau de evolução das amostras agora estudadas. A diminuição acentuada da razão O/C é interpretada por uma perda de dióxido de carbono e de água verificada durante a incarbonização.

### 5.2.3. Poder calorífico

Na tabela 20 encontram-se os valores obtidos para o poder calorífico superior calculados nas bases “húmido<sup>10</sup>, sem cinzas” ([h,sc]) e “seco sem cinzas” ([ssc]). O poder calorífico, na base “húmido, sem cinzas”, apresenta valores que variam entre 9 e 14MJ/kg aumentando substancialmente (19-24MJ/kg) quando são calculados na base “seco sem cinzas”. Tal é devido aos elevados valores de humidade total que estas amostras apresentam, assim como aos elevados teores de cinzas de algumas das amostras.

Os valores de poder calorífico estão de acordo com o grau de evolução da matéria orgânica. Além disso, este parâmetro físico-químico é condicionado pelo teor de cinzas verificando-se que os valores mais baixos de poder calorífico se encontram nas amostras com teores mais elevados de cinzas.

### 5.2.4. Extracção da fracção solúvel em solventes orgânicos e fraccionamento do extracto

Os resultados referentes ao rendimento de extracção em solventes orgânicos, assim como a composição do extracto constam na tabela 21. Na figura 33 apresentam-se os gráficos de variação, de camada para camada, destes parâmetros.

Os rendimentos de extracção variam entre 42,97 e 80,77mg/g C org, valores estes dentro dos limites encontrados para carvões neste grau de evolução e usando o mesmo processo de extracção (Hollerbach 1985). A variação dos rendimentos de extracção de camada para camada da sondagem F-97 é contrária à das outras sondagens estudadas; contudo, globalmente, os rendimentos são sempre mais elevados na camada A.

---

<sup>10</sup> Para o cálculo na base “húmido, sem cinzas” usamos a “humidade total”. Os valores usados correspondem aos determinados anteriormente, na base “como recebido” (EDP: Aproveitamento das lignites de Rio Maior - Anteprojecto da exploração da mina a céu aberto), pelo método descrito “Métodos de Análise de Carvão” (Carvalho *et al.* 1946).

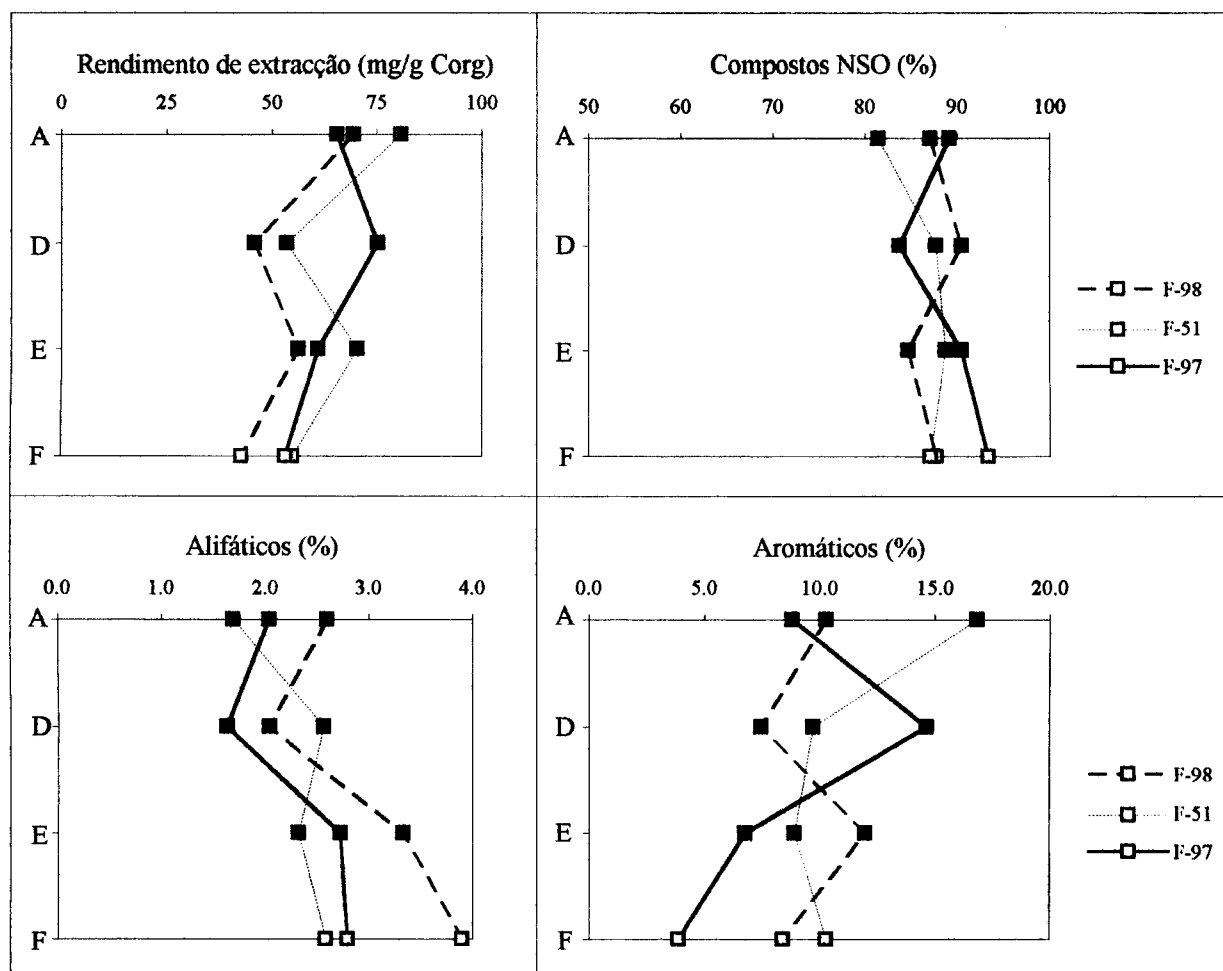


Figura 33. Variação, de camada para camada, do rendimento de extracção (mg/g C org) e das fracções alifática (%), aromática (%) e dos compostos NSO (%) (tabela 21).

Também a composição do extracto está dentro dos valores encontrados para carvões neste grau de evolução (Hollerbach 1985), com pequenas porções da fracção alifática, teores baixos a médios da fracção aromática e um predomínio dos compostos NSO (resinas e asfaltenos) (tabela 21 e figura 34). A variação das diferentes fracções, de camada para camada, indica que os valores encontrados para os compostos NSO variam entre 81,46 e 93,30% não se verificando variações significativas de camada para camada (fig. 33).

Os teores da fracção aromática variam entre 3,91 e 16,85% (tabela 21). A camada A da sondagem F-51 e a camada D da sondagem F-97 apresentam os valores mais elevados (fig. 33), sendo a camada F desta última sondagem aquela que mostra teores mais baixos (3,91%) desta fracção.

Na fracção alifática (tabela 21 e fig. 33) observam-se valores muito semelhantes (1,63 a 2,79%) à excepção das camadas E e F da sondagem F-98 onde se obtiveram teores ligeiramente mais elevados (3,33 e 3,90% respectivamente).

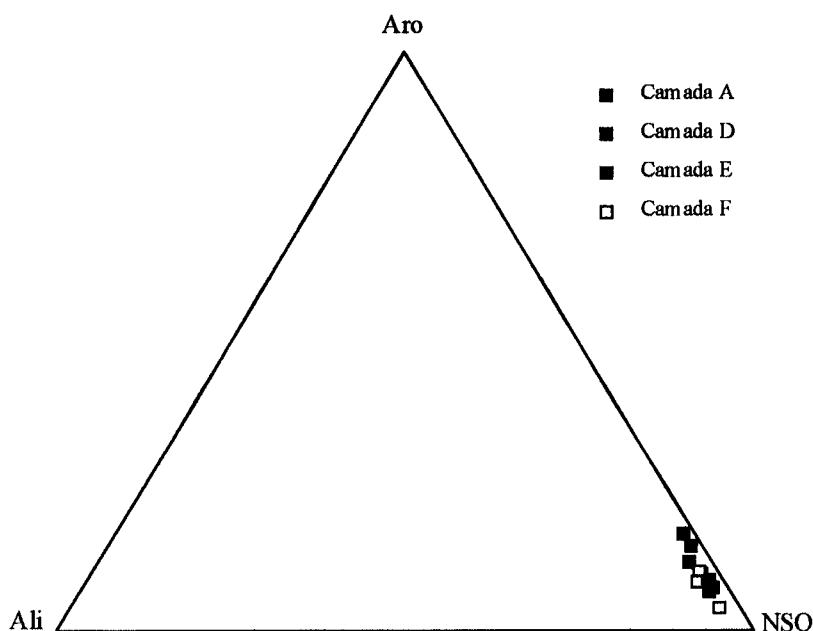


Figura 34. Diagrama triangular mostrando a composição da fracção solúvel em solventes orgânicos (Aro - Aromáticos; Ali - Alifáticos; NSO - Compostos NSO).

Apesar da fracção alifática ser aquela que ocorre em menor percentagem, é, contudo, aquela que proporciona mais informações acerca dos organismos precursores assim como do ambiente de deposição da matéria orgânica. Além disso, a fracção aromática é geralmente pouco influenciada pela composição dessa mesma matéria orgânica, sendo, antes, fortemente controlada pelo grau de evolução. Deste modo, e como o grau de evolução das amostras agora estudadas é sensivelmente o mesmo, será analisada unicamente a fracção alifática.

### 5.2.5. Análise da fracção alifática/Identificação dos biomarcadores. Cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa

Os cromatogramas da fracção alifática das camadas A, D, E e F das sondagens estudadas estão representados nas figuras 35, 36 e 37. A identificação dos picos foi efectuada, por cromatografia em fase gasosa combinada com espectroscopia de massa, nas amostras da camada A da sondagem F-51 e na camada E da sondagem F-97.

A observação dos cromatogramas permite-nos dizer que a fracção alifática é essencialmente constituída por n-alcanos, diterpenóides, triterpenóides, hopanóides e, na camada A das sondagens F-51 e F-98, sesquiterpenóides representados por um conjunto de picos praticament irresolúveis. A análise semi-quantitativa destes compostos consta na tabela 22.

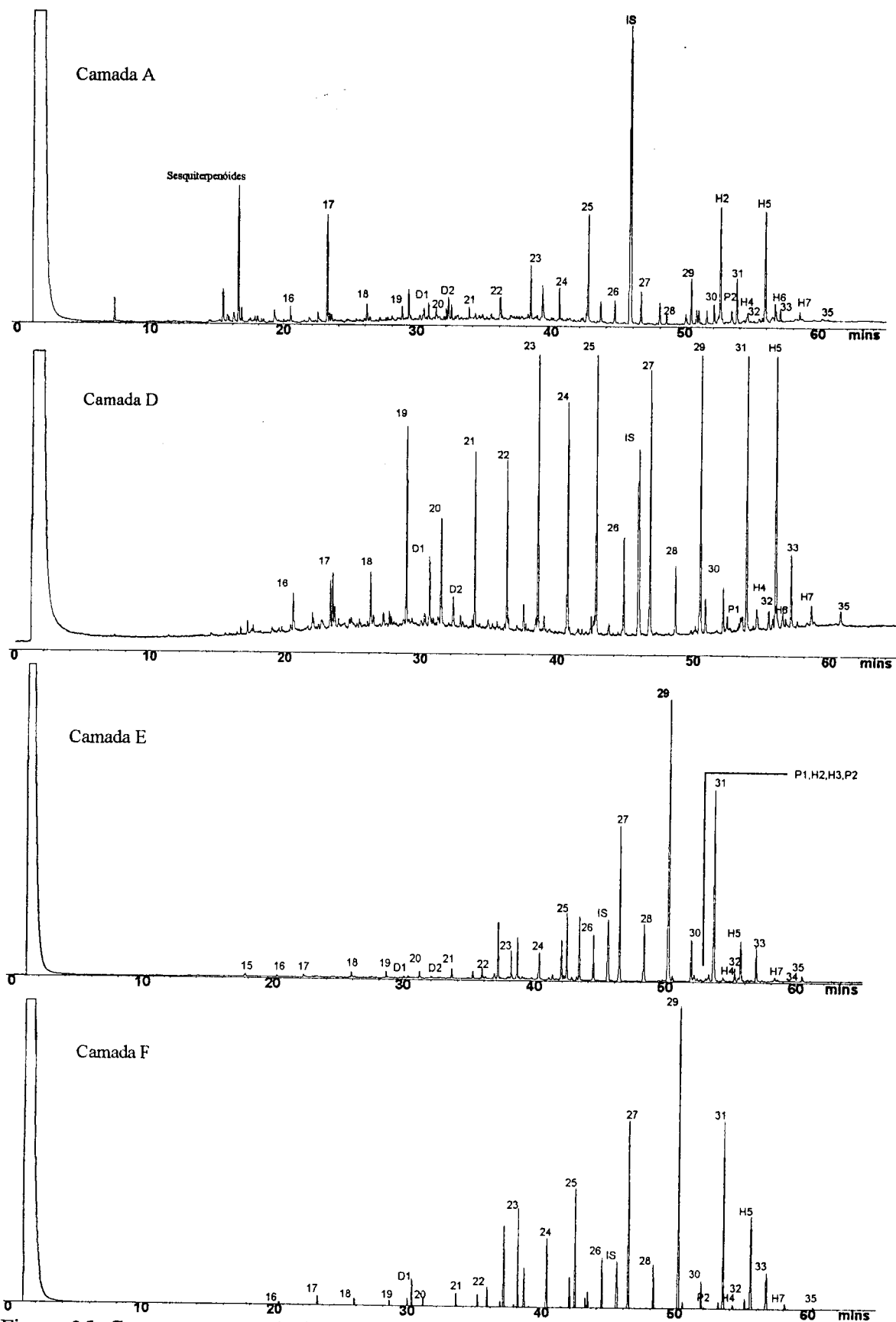


Figura 35. Cromatogramas da fracção alifática das camadas A, D, E e F da sondagem F-51. 16, 17,...: número de carbonos dos n-alcenos, D1: pimarano, D2:  $\alpha$ -filocladano, P1: 24,25, dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene, P2: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene; H1: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, H2: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, H3: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, H4: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, H5: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, H6: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano, H7: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano.

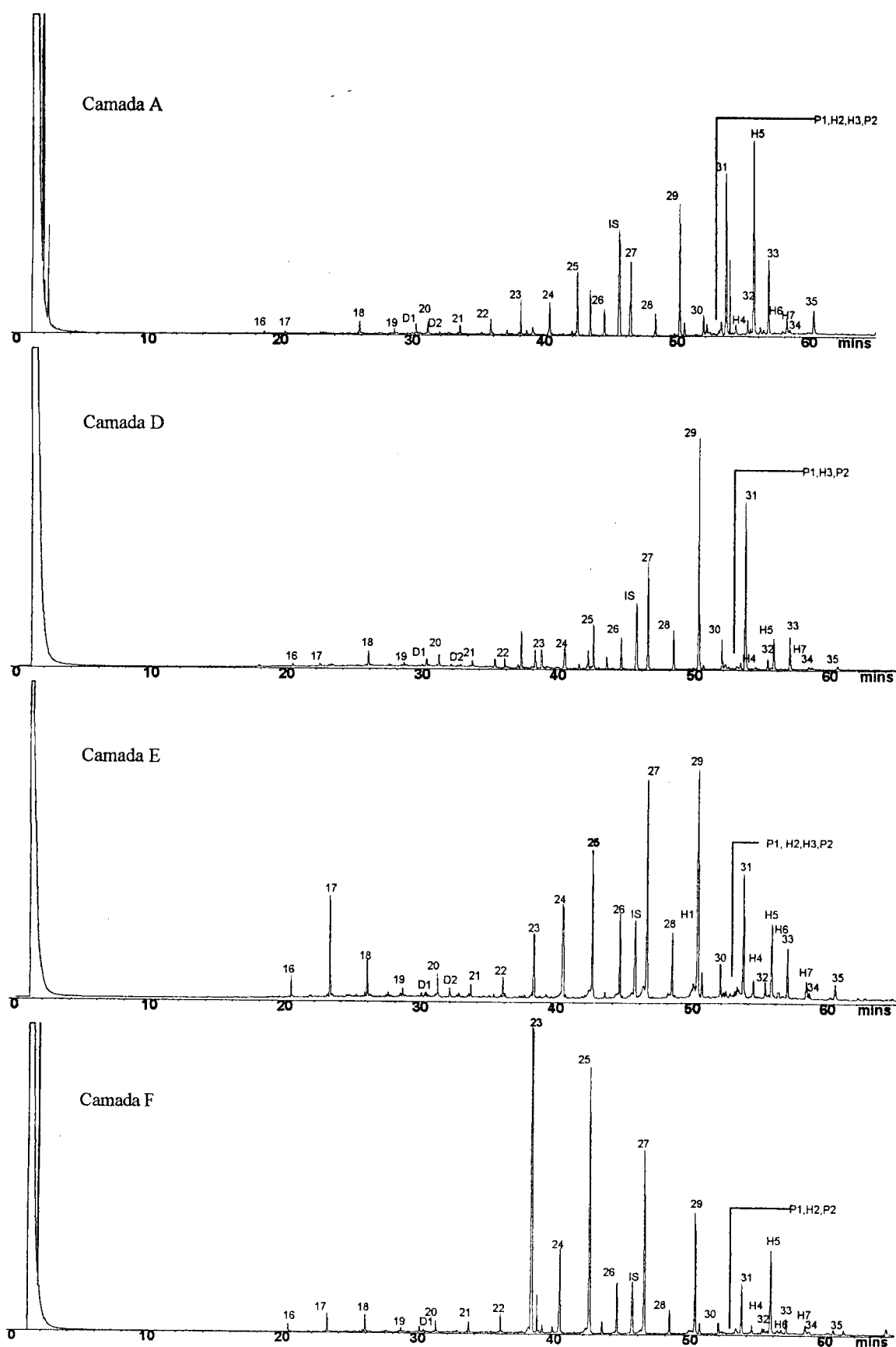


Figura 36. Cromatogramas da fração alifática das camadas A, D, E e F da sondagem F-97. 16, 17,...: número de carbonos dos n-alcacos, D1: pimarano, D2:  $\alpha$ -filocladano, P1: 24,25, dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene, P2: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene, H1: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, H2: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, H3: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, H4: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, H5: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, H6: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano, H7: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano.



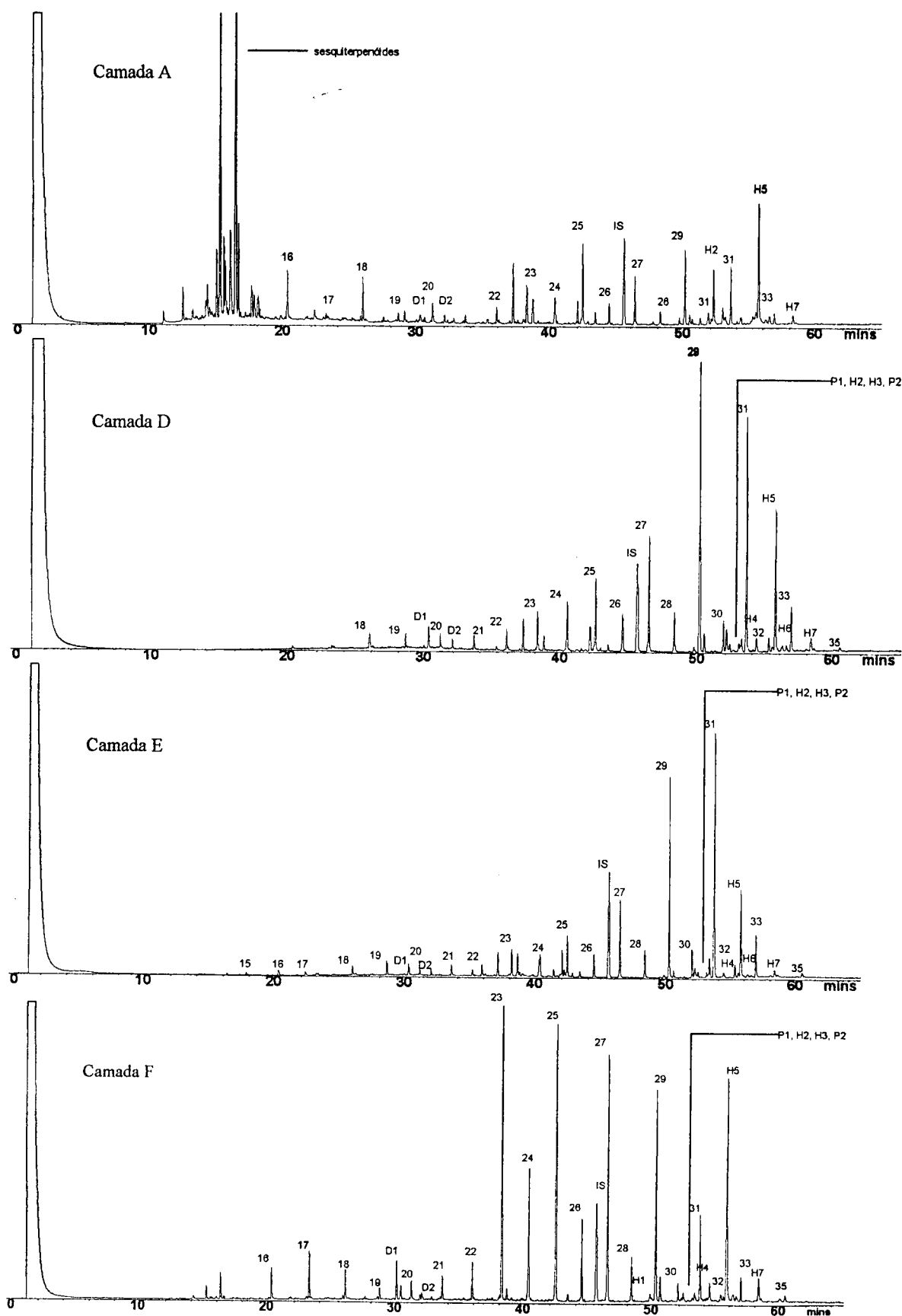


Figura 37. Cromatogramas da fração alifática das camadas A, D, E e F da sondagem F-98. 16, 17,...: número de carbonos dos n-alcenos, D1: pimarano, D2:  $\alpha$ -filocladano, P1: 24,25, dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene, P2: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene; H1: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, H2: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, H3: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, H4: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, H5: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, H6: 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano, H7: 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano.

## n-Alcanos

Os n-alcanos são os biomarcadores que ocorrem em concentrações mais elevadas nas lignites de Rio Maior, tal como acontece na maioria dos extractos dos carvões neste grau de evolução.

Nas lignites de Rio Maior estão presentes n-alcanos na gama de n-C<sub>16</sub> a n-C<sub>35</sub>, verificando-se um predomínio dos n-alcanos com número ímpar de átomos de carbono (figs 35, 36 e 37 e tabela 22). Em todas as amostras analisadas, observa-se uma maior concentração dos n-alcanos na gama de n-C<sub>23</sub> a n-C<sub>33</sub>. No entanto, nas amostras A e F da sondagem F-51, E e F da sondagem F-97 e A e F da sondagem F-98, verifica-se também a ocorrência de n-alcanos com peso molecular médio (n-C<sub>16</sub> a n-C<sub>19</sub>). De notar a elevada concentração de n-C<sub>17</sub> na camada E da sondagem F-97.

A ocorrência e distribuição dos n-alcanos difere se estes provêm de organismos aquáticos ou de plantas superiores terrestres. O predomínio de n-alcanos com número ímpar de átomos de carbono, entre n-C<sub>23</sub> e n-C<sub>33</sub>, foram encontrados em sedimentos recentes (Bray & Evans 1961) e são atribuídos a ceras cuticulares de plantas superiores terrestres. Estes n-alcanos são sintetizados directamente pelas plantas ou derivam da desfuncionalização de ácidos e álcoois, que fazem parte das ceras cuticulares, nas primeiras etapas diagenéticas (Tissot *et al.* 1977).

A distribuição dos n-alcanos com número ímpar de átomos de carbono e de peso molecular médio, entre n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>19</sub>, é influenciada pela presença de organismos aquáticos, (Clark & Blumer 1967, Gelpi *et al.* 1970, Blumer *et al.* 1971, Brassel *et al.* 1978). n-C<sub>17</sub> é frequentemente encontrado em algas e, por isso, é considerado um biomarcador para a presença de material orgânico autóctone (Hollerbach & Dehmer 1994). A contribuição de material terrestre e algas resulta numa distribuição bimodal dos n-alcanos (Tissot *et al.* 1977, Hollerbach & Dehmer 1994).

No cromatograma da camada E da sondagem F-97 (fig. 36) é bem visível esta distribuição bimodal sugerindo a contribuição de algas, evidenciada por uma elevada concentração de n-C<sub>17</sub> (tabela 22), e de material terrestre (presença de n-alcanos com número ímpar de átomos de carbono entre n-C<sub>23</sub> e n-C<sub>33</sub>) para a biomassa da turfa original. Esta distribuição bimodal é também observada na camada F da sondagem F-98 (fig. 37), o que confirma as descrições petrográficas já descritas.

Na camada D da sondagem F-97 foi, também, identificada alginite não tendo sido contudo verificada a ocorrência de n-C<sub>17</sub> provavelmente devido à sua fácil degradação em condições de anaerobiose (Giger *et al.* 1980), embora no extracto desta amostra estejam presentes n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>18</sub> (tabela 22). A elevada concentração de n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>18</sub> é indicador de influência de algas (Blumer *et al.* 1971). Apesar de na camada A da sondagem F-98 a concentração destes n-alcanos ser elevada (tabela 22), não foi contudo observada a presença de alginite. O mesmo se passa nas camadas A e D das sondagens F-51, particularmente nesta última, onde a ocorrência de n-alcanos na gama n-C<sub>16</sub> a n-C<sub>19</sub> é relativamente elevada.

Em algumas destas camadas foram observadas, ocasionalmente, estruturas celulares fluorescentes semelhantes às que Robert (1985) identificou nos sedimentos do Delta do Níger e que considerou ser "algas coloniais". De facto, Teichmüller (*in* Stach *et al.* 1982)

assinalou a ocorrência de algas na base dos troncos de *Taxodium*, a nível da zona de oscilação das águas, nos pântanos actuais da Florida. Esta autora considerou ainda que, apesar da maior parte das vezes, não ser possível a identificação morfológica das algas, elas são incorporadas nos sedimentos sob a forma de matéria orgânica amorfa e, por isso, só poderá ser identificada através dos seus biomarcadores. Sendo assim, assume-se que as matrizes organo-minerais possam, eventualmente, ter alguma influência de algas.

É também possível, que os n-alcanos n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>18</sub> derivem de bactérias (Hollerbach & Dehmer 1994) já que são considerados como biomarcadores deste grupo de indivíduos. De facto, como se verá de seguida, o estudo dos nossos carvões evidenciou intensa actividade bacteriana.

Um forte predomínio dos n-alcanos com número ímpar de átomos de carbono é característico de sedimentos imaturos com forte componente terrestre assim como de carvões pouco evoluídos (Tissot & Welte 1984). Com o aumento do grau de evolução da matéria orgânica, geram-se novos n-alcanos, sem predomínio de uns sobre outros, de tal modo que a distribuição devida à sua origem fica diluída (Tissot *et al.* 1972) verificando-se, ainda, a formação de n-alcanos de baixo peso molecular (Philippi 1965, Tissot *et al.* 1972).

A abundância relativa dos n-alcanos com número ímpar *versus* n-alcanos com número par de átomos de carbono pode, assim, ser usada para estimar o grau de evolução da matéria orgânica. O parâmetro geoquímico mais utilizado é o Índice de Preferência de Carbono (CPI). Bray & Evans (1961) calculam este parâmetro considerando a concentração de n-alcanos na gama n-C<sub>24</sub> a n-C<sub>33</sub><sup>11</sup>. Por sua vez, Philippi (1965) considera a gama n-C<sub>28</sub> a n-C<sub>30</sub><sup>12</sup> para o cálculo do mesmo índice que pode, ainda, ser calculado considerando todos os n-alcanos presentes (Hollerbach & Hagemann 1981, Pickel *et al.* 1993, Cabrera *et al.* 1995). Os valores de CPI são elevados nas lignites decrescendo continuamente até 1 nos carvões de grau superior (Hollerbach & Hagemann 1981).

Os valores deste parâmetro para as amostras de lignite de Rio Maior são apresentados na tabela 23. Comentam-se unicamente os valores de CPI calculados a partir de todos os n-alcanos identificados nas amostras. Os valores deste parâmetro variam entre 2,43 e 4,66, observando-se na camada A da sondagem F-98 um valor excepcionalmente baixo (1,56), devido à elevada concentração de n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>18</sub>, já referida. Estes valores são compatíveis com o grau de evolução da matéria orgânica presente nestas lignites.

### Isoprenóides acíclicos

Os isoprenóides acíclicos identificados nas lignites de Rio Maior são o pristano e o fitano (figs 35, 36 e 37, tabela 22), ocorrendo sempre em pequenas concentrações.

A relação pristano/fitano tem sido usada como indicador do potencial de oxidação-redução do ambiente de deposição (Murchison 1987), devido ao facto de estes dois isoprenóides

<sup>11</sup> Bray & Evans (1961)

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left( \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right)$$

<sup>12</sup> Philippi (1965)

$$\text{CPI} = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}}$$

derivarem do fitol (cadeia lateral da clorofila), o pristano por reacções de oxidação e o fitano por reacções de hidrogenação (Brooks et al 1969, Powell & McKirdy 1973). Além disso, Rashid (1979) considera que um aumento da razão pristano/fitano pode ainda ser indicativo de uma forte contribuição de material terrestre, do mesmo modo que Püttmann et al. (1986) verificaram um aumento desta razão com o aumento dos teores de resinite e de esporinite nos carvões. No entanto, Peters & Moldowan (1993) não recomendam o uso desta razão na interpretação paleoambiental quando a matéria orgânica presente se encontra pouco evoluída termicamente. O mesmo se pode dizer no que se refere às razões pristano/n-C<sub>17</sub> e fitano/n-C<sub>18</sub>. Valores elevados para estas razões estão relacionados com a influência de material terrestre (Powell & McKirdy 1973). Apesar destas limitações, as razões pristano/fitano, pristano/n-C<sub>17</sub> e fitano/n-C<sub>18</sub> foram calculadas para as lignites de Rio Maior (tabela 23).

Normalmente, nos carvões em geral, os valores da razão pristano/fitano são sempre elevados e da ordem de 7 a 10 (Khorasani 1987). Nas lignites de Rio Maior, os valores desta razão são excessivamente baixos sugerindo condições de anaerobiose durante a acumulação da turfa que lhe deu origem (Khorasani 1987). Atendendo, porém, à possibilidade de erros decorrentes do regime térmico muito baixo da nossa bacia, esta conclusão deve ser confirmada por outros dados geoquímicos e petrográficos atendendo ao baixo grau destes carvões.

### Diterpenóides

Em todas as amostras foram identificados os diterpenóides  $\alpha$ -filocladano e pimarano (figs 35, 36 e 37) em concentrações muito variadas (tabela 22). A estrutura destes compostos é apresentada na figura 38. O filocladano encontra-se em coníferas pertencentes aos grupos *Podocarpaceae*, *Araucariaceae* e em algumas *Cupressaceae* (Hollerbach & Dehmer 1994). O pimarano ocorre nas resinas das coníferas (Hollerbach & Dehmer 1994); no entanto não é, normalmente, possível obter qualquer correlação entre a concentração deste diterpenóide e o teor de resinite, visto que uma significativa proporção de resinas submicroscópicas, não contabilizadas na análise maceral, contribuem igualmente para o extracto (Pickel *et al.* 1993). O mesmo foi já verificado por Philp *et al.* (1983) em carvões com o mesmo grau de evolução.

A ocorrência de diterpenóides juntamente com sesquiterpenóides<sup>13</sup> indica, geralmente, a presença de plantas superiores particularmente gimnospérmicas (Philp *et al.* 1983).

### Pentacíclico monoaromáticos triterpenóides

Em todas as amostras foram identificados 24,25-dinorolea-1,3,5(10),12-tetraene e 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene (figs 35, 36 e 37), em pequenas concentrações (tabela 22). A estrutura destes compostos é apresentada na figura 38. Estes compostos foram sintetizados por Wolff *et al.* (1989) e foram encontrados em plantas fósseis derivadas de angiospérmicas (Otto *et al.* 1995).

### Hopanóides

Nas lignites de Rio Maior os hopanóides são relativamente abundantes (tabela 22). Foram identificados, em todas as amostras, os seguintes hopanóides: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano, 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano, 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano, 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano e 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano, cujas estruturas são apresentadas nas figuras 39 e 40.

<sup>13</sup> Os sesquiterpenóides que ocorrem nas amostras da camada A das sondagens F-51 e F-98 (figs 35 e 37) não foram identificados individualmente visto corresponderem a um conjunto de picos irresolúveis.

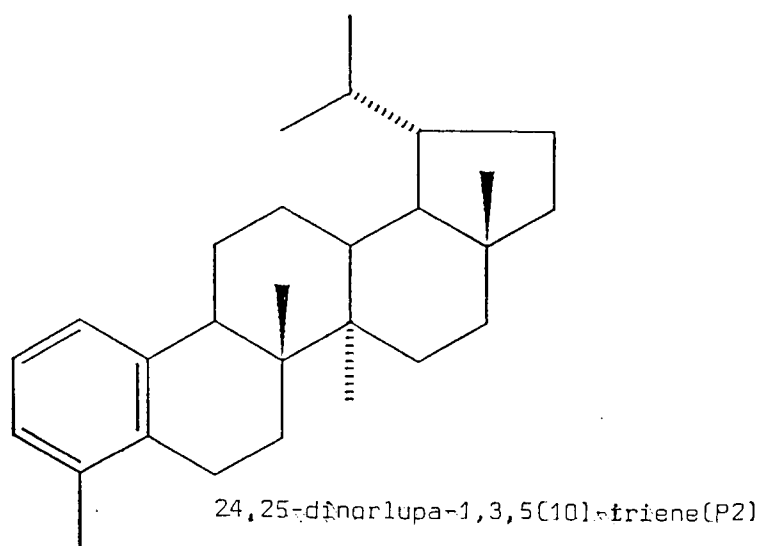
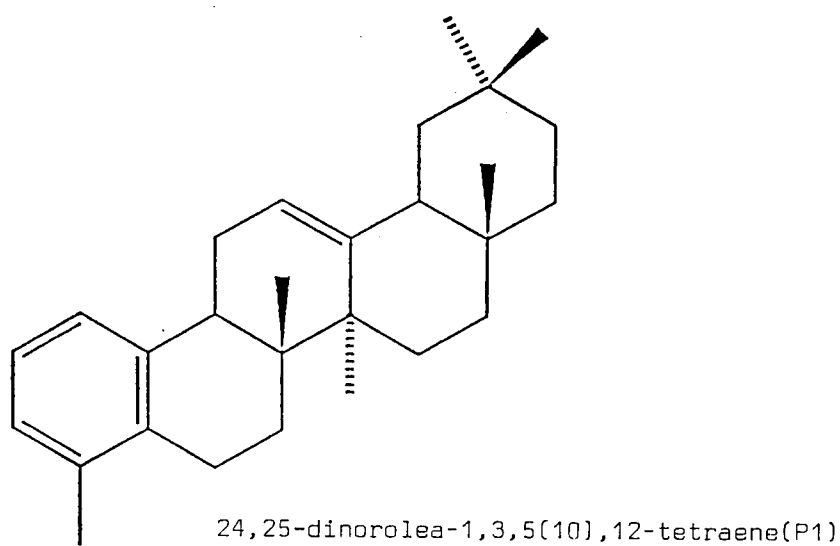
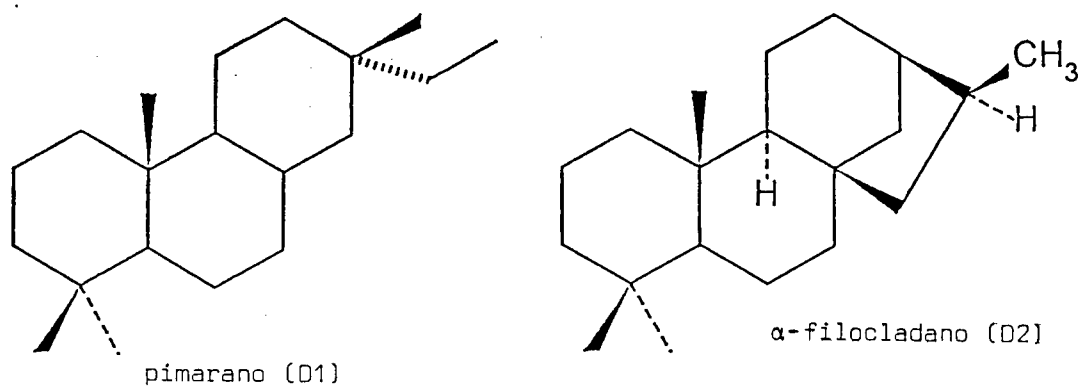


Figura 38. Estruturas de alguns compostos químicos identificados nas lignites de Rio Maior: pimarano (D1),  $\alpha$ -filocladano (D2), 24,25-dinorolea-1,3,5(10),12-tetraena (P1), 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triene (P2).

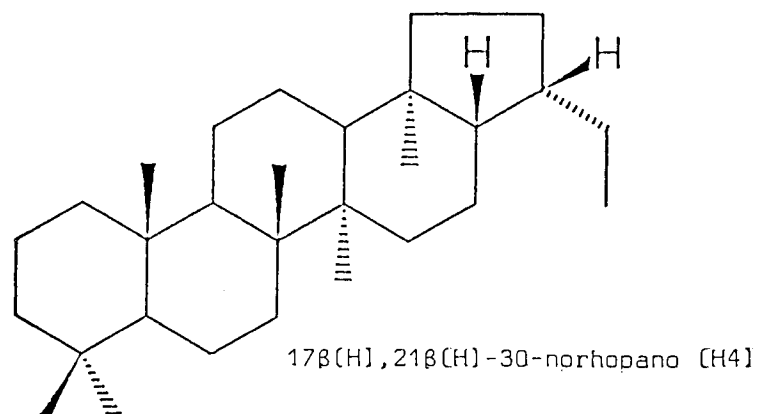
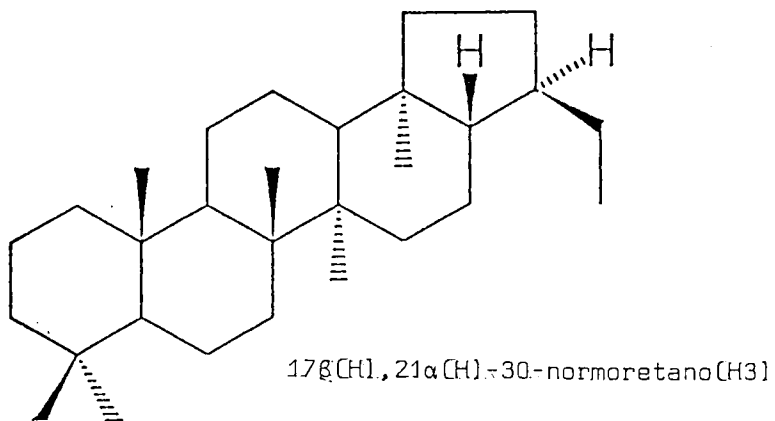
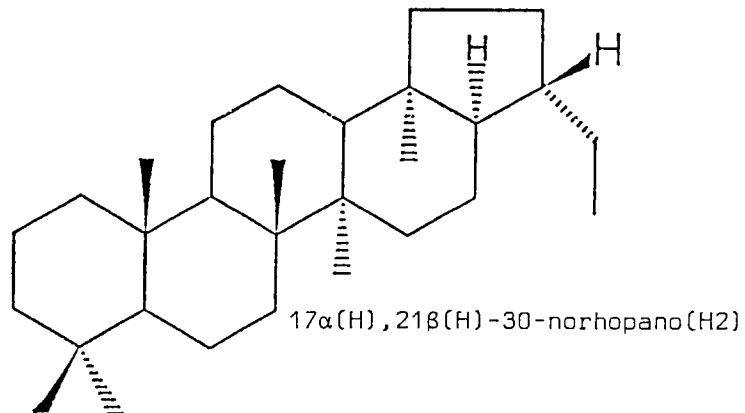
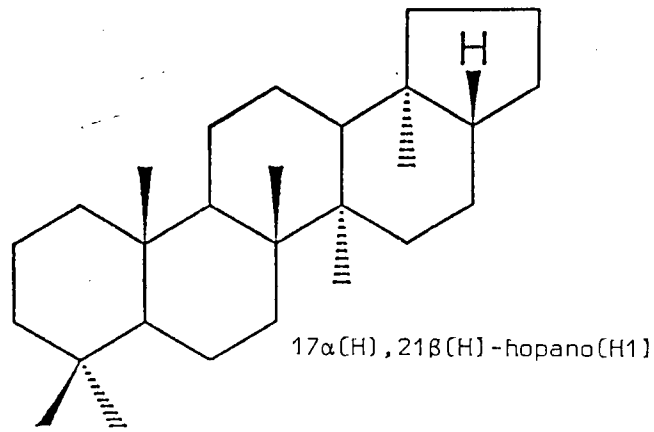


Figura 39. Estruturas de alguns compostos químicos identificados nas lignites de Rio Maior: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano (H1), 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano (H2), 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-normoretano (H3), 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano (H4).

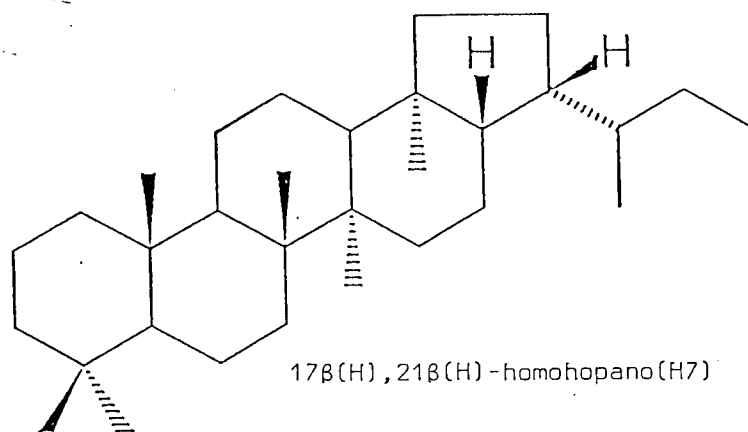
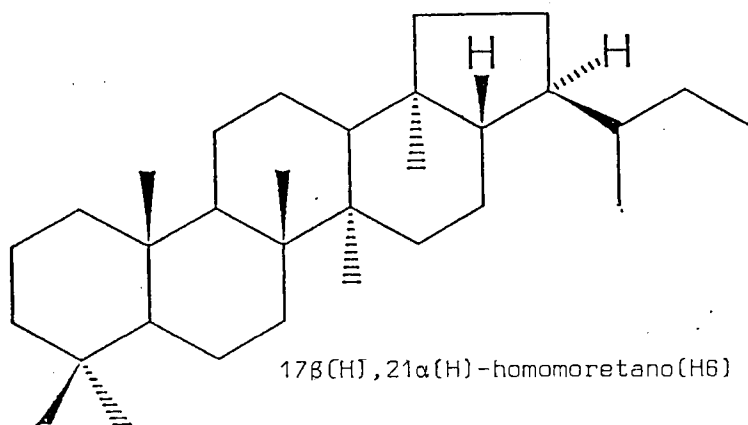
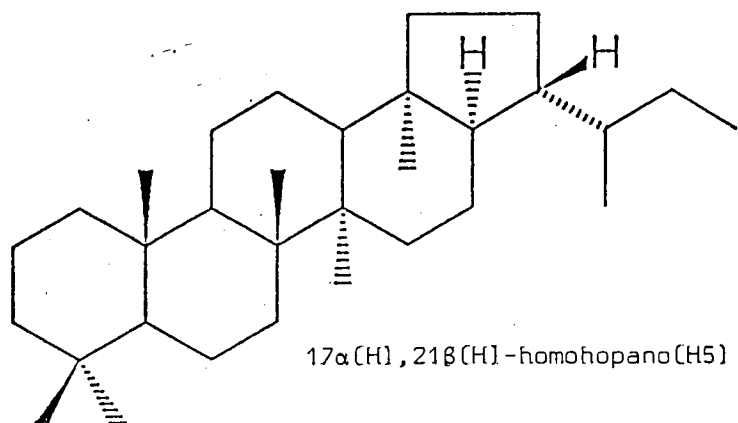


Figura 40. Estruturas de alguns compostos químicos identificados nas lignites de Rio Maior: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (H5), 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-homomoretano (H6), 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (H7).

A concentração de hopanóides é elevada e varia entre 15,59 e 83,41 mg/g C org, sendo dominante o 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano cuja concentração oscila entre 7,00 e 63,55mg/g C org. A concentração de hopanóides está nitidamente afectada pela elevada concentração de 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (fig. 41), à excepção da camada A da sondagem F-51, em que o 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano apresenta também uma elevada concentração e, da camada E da sondagem F-97 em que 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano e o 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano também apresentam concentrações relativamente elevadas contribuindo, deste modo, para aumentar o teor global de hopanóides.

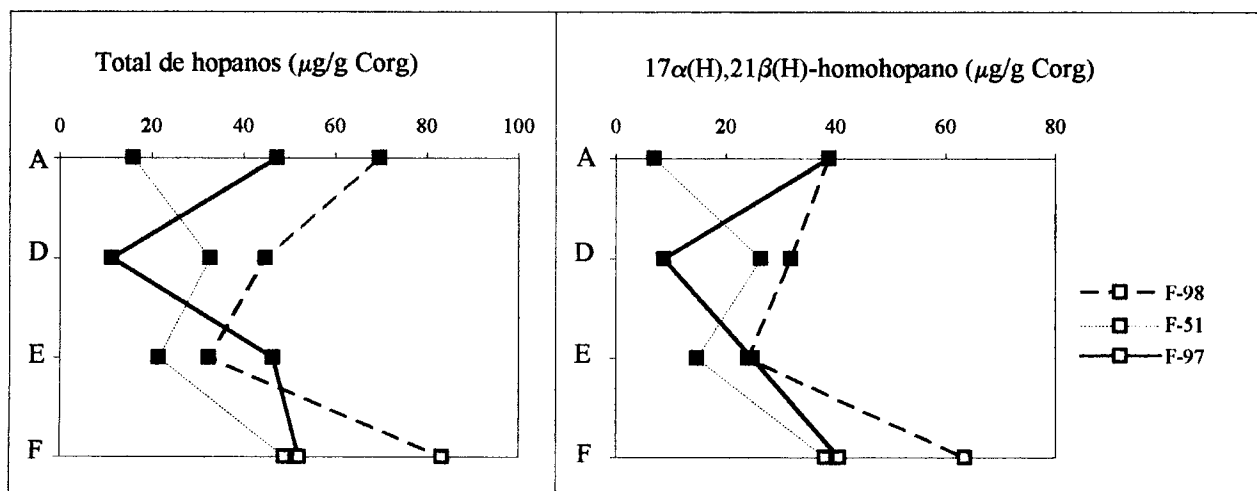


Figura 41. Variação, de camada para camada, do total de hopanóides (μg/g C org) e da concentração de 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (μg/g C org) (tabela 22).

De uma maneira geral, pode dizer-se que a sondagem F-98 é a que apresenta, em todas as camadas, concentrações mais elevadas de hopanóides e, particularmente, o 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano. Do mesmo modo, as camadas A e F são aquelas que apresentam concentrações mais elevadas do último hopanóide referido, à excepção da sondagem F-51 onde a camada A apresenta a concentração mais baixa (7,00 mg/g C org) comparativamente com as outras camadas.

A ocorrência de hopanóides e, particularmente, o 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano são biomarcadores de actividade bacteriana (Ourisson *et al.* 1979). Os organismos vivos sintetizam os hopanos na configuração 17 $\beta$ H,21 $\beta$ H (Ourisson *et al.* 1979) durante os processos diagenéticos. Esta configuração tende a converter-se em isómeros termodinamicamente mais estáveis com a configuração 17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H. Deste modo, a estereoquímica destes compostos serve, também, como indicador do grau de evolução da matéria orgânica (Ensminger *et al.* 1974 e 1977). A razão  $\beta\beta/\alpha\beta$ -homohopano é considerado um parâmetro geoquímico que pode ser usado para estimar o grau de evolução da matéria orgânica. Nas lignites de Rio Maior, os valores deste parâmetro oscilam entre 0,06 e 0,11 (tabela 23), observando-se o valor mais elevado (0,26) na camada E da sondagem F-97. Estes valores estão perfeitamente de acordo com o grau de evolução da matéria orgânica destas lignites.



## 5.2.6. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

As figuras 42, 43 e 44 representam os espectros das camadas A, D, E e F interceptadas pelas três sondagens em estudo. Estes espectros correspondem ao carvão global sem corrigir a matéria mineral por subtração do espectro das cinzas de baixa temperatura. Apesar de se observar uma grande sobreposição das bandas, o estudo pormenorizado dos picos permite fazer algumas considerações. Vamos começar pelo estudo das bandas devidas à matéria orgânica e, posteriormente, as que são devidas à matéria mineral ainda que do ponto de vista meramente qualitativo.

### 5.2.6.1. Estudo da matéria orgânica

As figuras 42, 43 e 44 representam os espectros das amostras em estudo, onde se assinalam as bandas presentes de acordo com o quadro 6 e a figura 16.

Na tabela 24 apresentam-se os dados obtidos a partir das medidas de intensidade das bandas mais úteis nos espectros das amostras em estudo. Na figura 45 apresentam-se os gráficos de variação, de camada para camada, das absorvâncias dos grupos hidroxilo, carbonilo e aromático, assim como o hidrogénio alifático como estimativa dos grupos funcionais.

5.2.6.1.1. A exposição e análise dos resultados obtidos vai ser efectuada mediante a divisão do espectro em regiões, tal como sugerido por Painter *et al.* (1985). Este estudo só pode ser efectuado na região  $4000-1300\text{cm}^{-1}$  de frequência, visto que na região  $1200-450\text{cm}^{-1}$  as bandas da matéria orgânica estão mascaradas pela forte absorção da matéria mineral.

#### Região $3800-3200\text{cm}^{-1}$

É característica das vibrações de tensão das ligações OH e NH (Painter *et al.* 1985). Como se pode observar, esta banda é uma banda muito larga e de forte intensidade, com um máximo aproximadamente a  $3400\text{cm}^{-1}$  devido, principalmente, a OH ligados a pontes de hidrogénio, já que a contribuição de NH é praticamente desprezível, o que está de acordo com as amostras em estudo. Há também a considerar a contribuição devida à absorção de humidade pelo brometo de potássio durante o processo de preparação da amostra. A eliminação da água nunca é total, muito embora seja minimizada durante a secagem a  $100^\circ\text{C}$  antes da obtenção do espectro (Painter *et al.* 1985). Apesar desta limitação, esta banda tem sido usada para estimar a concentração em grupos OH da fracção orgânica (Robin & Roxhet 1976, Solomon & Carangelo 1982).

O grupo hidroxilo (tabela 24, fig. 45) apresenta nas sondagens F-51 e F-98 valores muito próximos, sendo mais elevados nas camadas D e E. Os valores encontrados na sondagem F-97 são, em todas as camadas, inferiores aos encontrados nas outras sondagens e com uma concentração mais baixa na camada F. Globalmente, a tendência de variação observada na sondagem F-97 é contrária à que foi encontrada nas outras sondagens.

Verificou-se ainda que, em geral, quanto maior é a concentração do grupo hidróxilo (tabela 24) maior é o valor da razão atómica O/C (tabela 19).

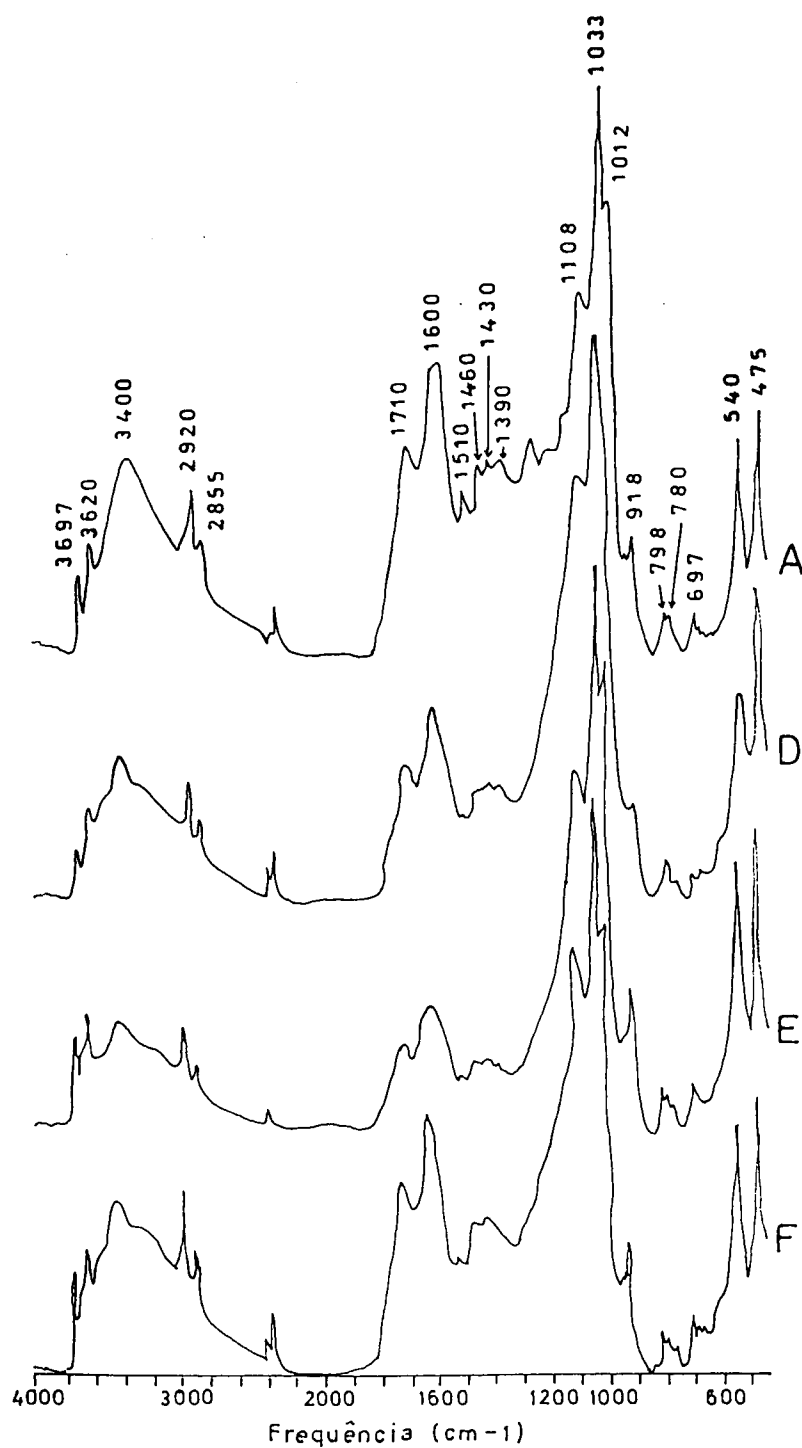


Figura 42. Espectros de infravermelhos das camadas A, D, E e F da sondagem F-51. No espectro da camada A foram assinaladas as frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) a que ocorrem as bandas devidas à matéria orgânica e à matéria mineral referidas no texto.

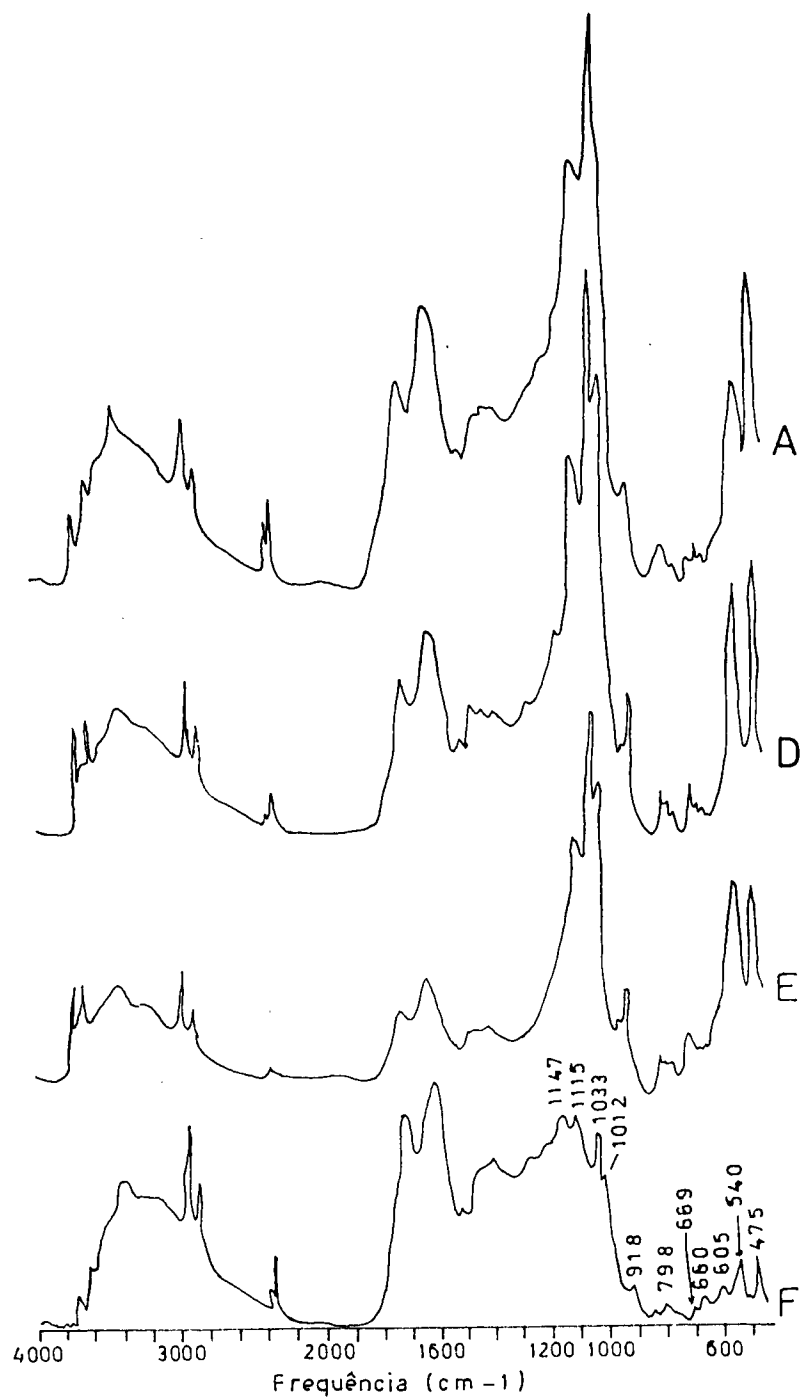


Figura 43. Espectros de infravermelhos das camadas A, D, E e F da sondagem F-97. No espectro da camada F só foram assinaladas as frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) a que ocorrem as bandas devidas à matéria mineral. Para a identificação das restantes bandas ver fig. 42.

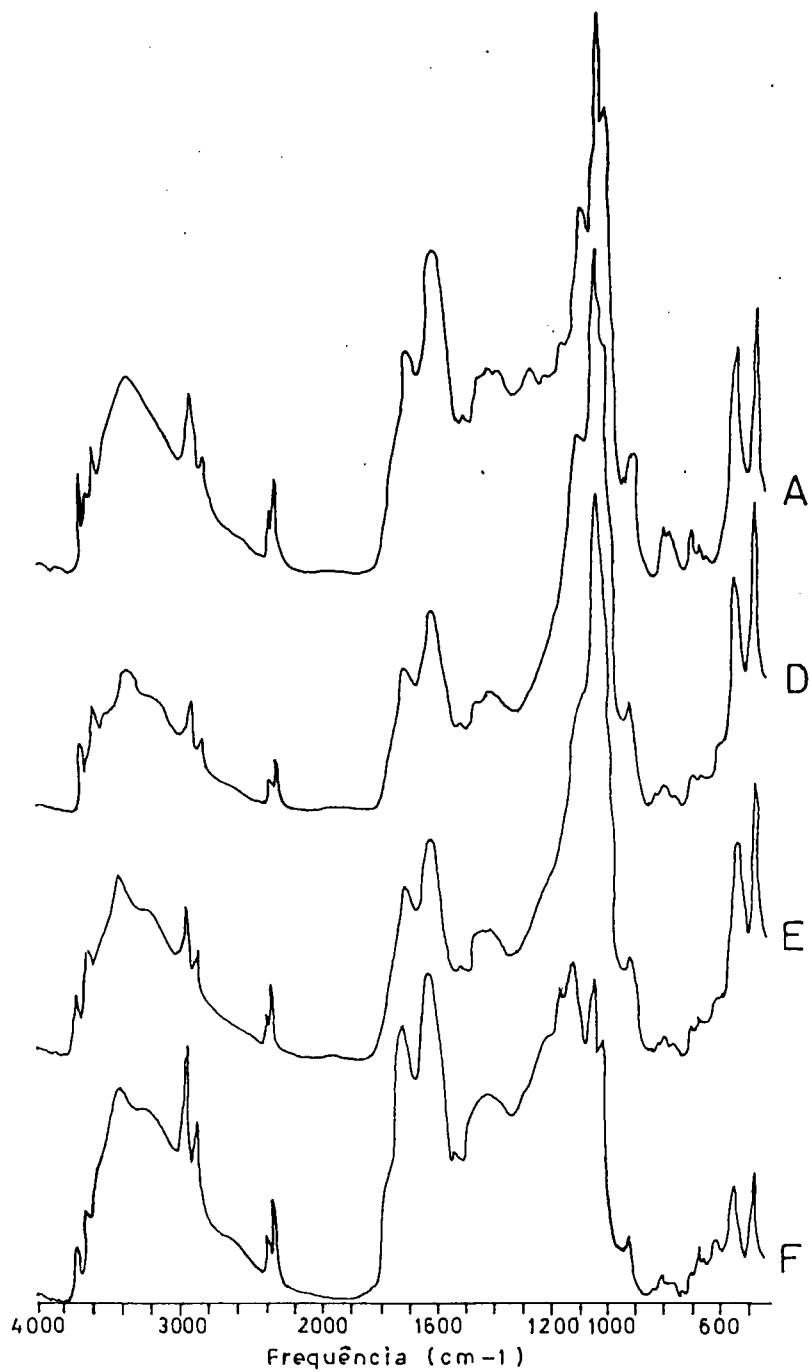


Figura 44. Espectros de infravermelhos das camadas A, D, E e F da sondagem F-98. Para a identificação das frequências das bandas devidas à matéria orgânica e à matéria mineral ver figs 42 e 43.

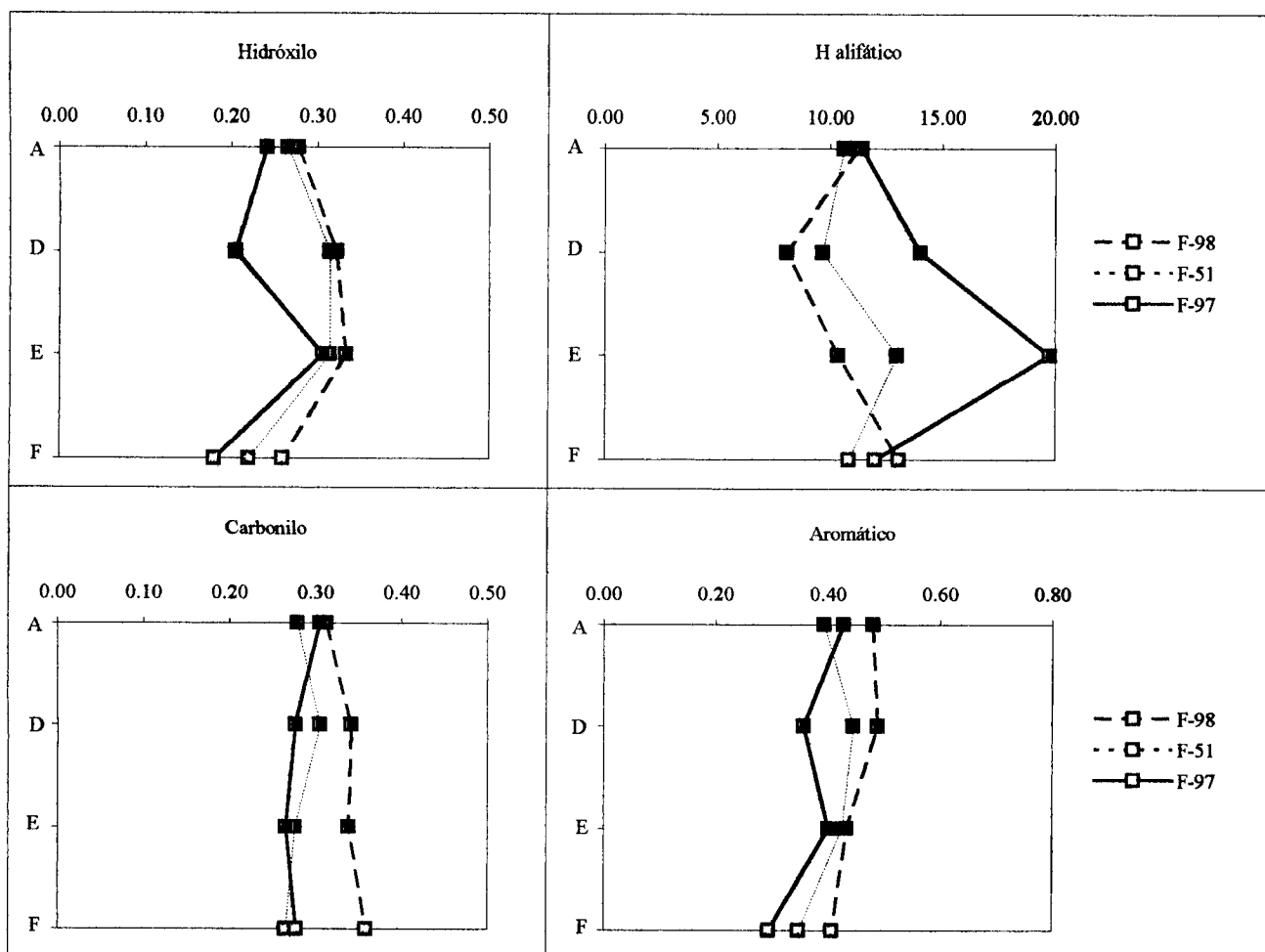


Figura 45. Variação, de camada para camada, das absorvâncias dos grupos funcionais hidróxilo, carbonilo, concentração de hidrogénio alifático e ligações C=C aromático (tabela 24).

### Região 3100-2700cm<sup>-1</sup>

Característica das vibrações de tensão das ligações C-H. Os grupos CH aromáticos absorvem no intervalo 3100-3000cm<sup>-1</sup> (fig. 15), ao passo que os alifáticos absorvem entre 3000 e 2700cm<sup>-1</sup>. Nos carvões de baixo grau não se observa a banda do grupo CH aromático (Rouxhet *et al.* 1980; Painter *et al.* 1985). De facto, nas lignites o H aromático ocorre em pequenas quantidades e, por isso, a intensidade da banda do CH aromático é muito baixa ficando mascarada pela forte absorção da banda do hidróxilo.

As bandas entre 3000-2700cm<sup>-1</sup> são características das vibrações de tensão da ligação CH alifáticos. Nos espectros destes carvões observam-se duas bandas que se situam a 2920 e 2855cm<sup>-1</sup>. Uma vez que nestas bandas intervêm os alifáticos dos grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e CH, a melhor maneira de estimar o concentração de CH alifático é a medida da intensidade total dada pela área integrada entre 3000 e 2700cm<sup>-1</sup> (Painter *et al.* 1985).

Contudo, foram calculadas as absorvâncias das duas bandas que ocorrem às frequências de 2920 e 2855 $\text{cm}^{-1}$  para, posteriormente, se calcular o factor A definido por Ganz & Kalkreuth (1987, 1990).

Globalmente, todas as amostras estudadas apresentam concentrações em alifáticos muito semelhantes. Há excepção das camadas D e E da sondagem F-97 e, sobretudo, esta última apresenta o valor mais elevado, o que coincide com elevadas percentagens de hidrogénio e valores igualmente elevados da razão atómica H/C (tabela 19).

Deste modo, a observação da figura 45 permite dizer que a camada A é muito semelhante em termos de conteúdo em alifáticos em todas as sondagens. Da camada A para a camada D observa-se uma diminuição nas sondagens F-51 e F-98 (apresentando os valores mais baixos). Observa-se o contrário na sondagem F-97, onde se verifica um aumento. Da camada D para a camada E observa-se sempre um aumento da concentração em alifáticos. Por sua vez, da camada E para a camada F verifica-se, na sondagem F-98, um aumento de alifáticos e, nas restantes sondagens, uma diminuição que, no caso da sondagem F-97, é muito acentuada. A concentração de alifáticos na camada F é semelhante nas três amostras estudadas.

### Região 1800-1500 $\text{cm}^{-1}$

As bandas desta região do espectro são características de modos de vibração de anéis aromáticos e dos grupos carbonilo e carboxilo. Em geral, nos espectros de carvão, a banda de maior intensidade situa-se a 1600 $\text{cm}^{-1}$ . Apesar disso esta banda foi a que provocou maior controvérsia, tendo sido inicialmente atribuída a um tipo de estrutura do carbonilo muito conjugado (Fujii *et al.* 1970). Em carvões de baixo grau verifica-se, ainda, uma concentração significativa de grupos  $\text{COO}^-$ , que absorvem na região de 1580 $\text{cm}^{-1}$  e que contribuem para aumentar a intensidade da banda a 1600 $\text{cm}^{-1}$  (Painter *et al.* 1985). Também se situam nesta zona as bandas devidas à vibração de deformação da ligação OH (Robin & Rouxhet 1976). Apesar disso, foi demonstrado experimentalmente que correspondem a vibrações de tensão de anéis aromáticos (Painter *et al.* 1981b, 1983). A sua forte intensidade pode ser explicada pela presença de grupos fenólicos (Painter *et al.* 1983, Painter *et al.* 1985, Solomon *et al.* 1982). Esta banda tem sido utilizada na quantificação dos grupos aromáticos (Ganz & Kalkreuth 1987, 1990, Kister *et al.* 1990).

Relativamente aos grupos carbonilo e carboxilo existe, em todos os espectros (figs 42, 43 e 44), uma banda a 1710 $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída à vibração de tensão da ligação  $\text{C}=\text{O}$  destes grupos funcionais (Brown 1955, Bellamy 1975). Esta banda só ocorre em carvões de baixo grau como é o caso das amostras em estudo. Os valores encontrados para a intensidade desta banda (fig. 45, tabela 24) não são muito diferentes, havendo no entanto a referir que as camadas da sondagem F-98 possuem uma maior concentração nestes grupos.

A concentração de estruturas aromáticas (fig. 45, tabela 24) é maior na sondagem F-98 que nas outras duas sondagens estudadas e o valor mais baixo foi encontrado na camada F da sondagem F-97. A variação da concentração de estruturas aromáticas é exactamente contrária aquela que foi observada nos grupos CH alifáticos (fig. 45).

De um modo geral, as amostras da sondagem F-98 apresenta sempre maior concentração de compostos com oxigénio e estruturas aromáticas (1600 $\text{cm}^{-1}$ ). Visto que as maiores concentrações de grupos carbonilo e carboxilo e de grupos com ligação  $\text{C}=\text{C}$  aromático ocorrem na matéria orgânica procedente de plantas superiores (Robin & Rouxhet

1978, Rouxhet & Robin 1978) pode sugerir-se que a sondagem F-98 teve uma maior contribuição destas plantas.

Nas figuras 42, 43 e 44 observa-se, também, a  $1510\text{cm}^{-1}$  uma banda muito pouco intensa não sendo visível na camada E da sondagem F-97. Esta banda raramente ocorre nos espectros de carvão (Painter *et al.* 1985), contudo foi descrita em lignites por Eloffson (1957) e parece ser devida às transformações verificadas na lignina durante os processos de incarbonização (Schenk *et al.* 1990). Com o avanço da incarbonização, as transformações experimentadas pela lignina produzem um reagrupamento que leva ao aumento da condensação e da substituição dos anéis aromáticos, fazendo aumentar a intensidade da banda dos  $1600\text{cm}^{-1}$  ao mesmo tempo que diminui a banda dos  $1510\text{cm}^{-1}$  a qual, por sua vez, se vai deslocando para frequências cada vez mais baixas ficando ocultada por outras bandas mais intensas (Cooke *et al.* 1986) que ocorrem a essas frequências.

Na camada A da sondagem F-51 a banda de  $1510\text{cm}^{-1}$  é mais intensa do que nas outras amostras, não sendo visível na camada E da sondagem F-97. Tendo em conta que a matéria orgânica dos carvões de Rio Maior se encontra em plena fase de incarbonização bioquímica, e que é durante esta fase de incarbonização que os processos de “destruição” da lignina se estão a processar, pode dizer-se que a maior intensidade da banda dos  $1510\text{cm}^{-1}$  poderá estar relacionada com uma maior percentagem de textinite nesta amostra (tabela 1). Do mesmo modo, o facto de a ocorrência de tecidos ser ocasional na camada E da sondagem F-97 (tabela 1) poderia justificar a ausência desta banda no respectivo espectro.

### Região $1500-1100\text{cm}^{-1}$

Nesta região do espectro verifica-se uma sobreposição de bandas muito largas correspondentes às contribuições relativas de diferentes grupos funcionais. Deste modo, a identificação de cada uma delas é difícil e somente a absorção a  $1375\text{cm}^{-1}$  é identificável e corresponde a vibrações de ligação do grupo metilo (Painter *et al.* 1985).

A observação das figuras 42, 43 e 44 permite identificar a presença de uma banda muito larga nas frequências  $1500-1350\text{cm}^{-1}$ . Só na camada A da sondagem F-51 é possível a identificação de três picos às frequências de  $1460$ ,  $1430$  e  $1390\text{cm}^{-1}$ .

A banda situada a  $1460\text{cm}^{-1}$  parece ser devida a vibrações de  $\text{CH}_2$  associado a cadeias longas, dado que ocorre nos espectros de carvões de baixo grau (Robin *et al.* 1977, Wang & Griffiths 1985, Guiliano *et al.* 1988). Também as bandas observadas às frequências  $1425$ ,  $1410$  e  $1390\text{cm}^{-1}$  só foram encontradas em espectros de carvões de grau baixo e parecem ter origem em modos de ligação C-H de grupos  $-\text{CO}-\text{CH}_2$  ou  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  (Wang & Griffiths 1985) e  $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CHR}_2$  (Bellamy 1975).

**5.2.6.1.2.** Após a descrição das diferentes zonas dos espectros destas amostras foram calculados, neste estudo, os factores A e  $\text{C}^{14}$  definidos por Ganz & Kalkreuth (1987, 1990), e baseados na quantificação das bandas de carbonilo, de alifáticos e de aromáticos. O factor A relaciona as proporções relativas dos alifáticos com os aromáticos e o factor C os grupos carbonilo e carboxilo *versus* aromáticos. Na tabela 25 são apresentados os valores destes factores.

---

<sup>14</sup> factor A =  $(2920 + 2855) / (2920 + 2855 + 1600)$   
factor C =  $1710 / (1710 + 1600)$

De um modo geral, durante o processo de evolução da matéria orgânica produz-se uma eliminação dos grupos carboxilo e carbonilo acompanhada por uma diminuição da banda à frequência de  $1710\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente (início da janela petrolífera) a eliminação dos grupos de hidrocarbonetos saturados corresponde a uma diminuição das bandas relacionadas com os grupos alifáticos. O final da janela petrolífera é caracterizado por uma concentração máxima dos grupos CH aromáticos dando-se, finalmente, a eliminação do CH aromático (Rouxhet & Robin 1978). Deste modo, estes índices proporcionam informações acerca do grau de evolução atingido pela matéria orgânica, do potencial petrolífero de um sedimento e, até mesmo, do tipo de matéria orgânica presente.

Ganz & Kalkreuth (1990), com base nestes índices propuseram um diagrama (fig. 46), comparável ao tradicional diagrama de van Krevelen, onde estão representados os diferentes tipos de cerogénio assim como o seu grau de evolução. Na mesma figura estão projectadas as amostras estudadas verificando-se que todas as amostras se situam entre as bandas definidas para cerogénio de tipo II e III.

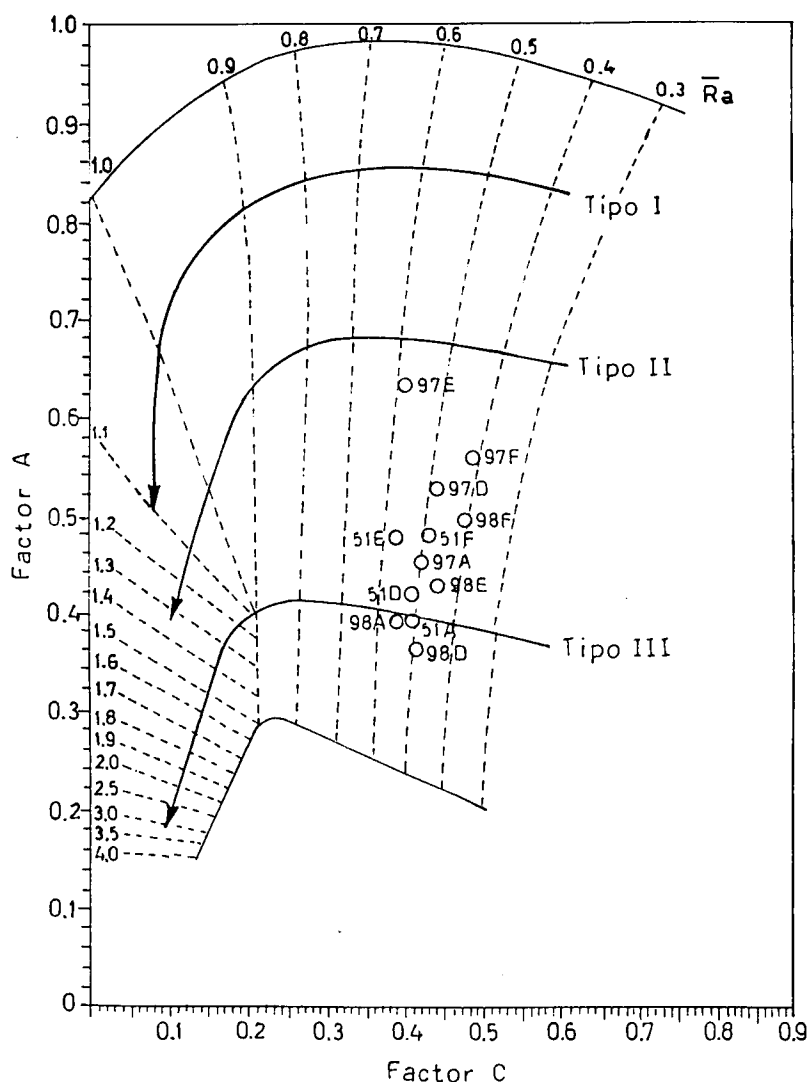


Figura 46. Representação das amostras estudadas no diagrama de Ganz & Kalkreuth (1990) (Exemplo: 51 F = sondagem, F-51 camada F).



Como já foi referido, o factor A relaciona as proporções relativas dos alifáticos *versus* aromáticos. Para as lignites de Rio Maior, os valores encontrados para este parâmetro são muito distintos (tabela 25 e fig. 46), verificando-se ainda que este facto se deve a uma variação composicional. Assim, as camadas D e E da sondagem F-97 e a camada F de todas as outras sondagens apresentam valores muito elevados deste factor. A análise petrográfica destas amostras mostrou que nelas ocorre, sistematicamente, a alginite, assim como matrizes organo-minerais com fluorescência muito intensa devido à presença de material muito degradado e muito rico em constituintes alifáticos. Uma vez que os constituintes alifáticos são mais hidrogenados, os valores mais elevados do factor A coincidem com os maiores valores da razão atómica de H/C (tabelas 25 e 19).

O factor C não varia substancialmente, uma vez que o grau de evolução destes carvões é muito semelhante. No entanto, o domínio que os nossos carvões ocupam no diagrama de Ganz & Kalkreuth (fig. 46) corresponde a valores de poder reflector mais elevados (0,4 a 0,6%) do que aqueles que foram medidos nas lignites de Rio Maior (0,18 a 0,31% ver tabela 13). Deste modo, e por esta razão, as lignites de Rio Maior deveriam apresentar valores de factor C mais elevados e, obviamente, uma maior concentração dos grupos funcionais carbonilo e carboxilo. Contudo, parece que a ocorrência do grupo carboxilo está relacionada com a decomposição da lignina em ácidos húmicos pelo que não ocorre na matéria orgânica com um grau de evolução muito precoce (Mastalerz & Bustin 1994).

O factor A pode ser utilizado para definir o potencial petrolífero de sedimentos orgânicos. Assim, se multiplicarmos o factor A pelo teor em carbono orgânico total (TOC) e por 10 (tabela 25) obtém-se um parâmetro que correlaciona com os parâmetros de pirólise (Ganz & Kalkreuth 1987, 1990). A variação deste factor de camada para camada (fig. 47) mostra que, de facto, a camada F em todas as sondagens e as camadas D e E da sondagem F-97 se delimitam claramente das outras camadas.

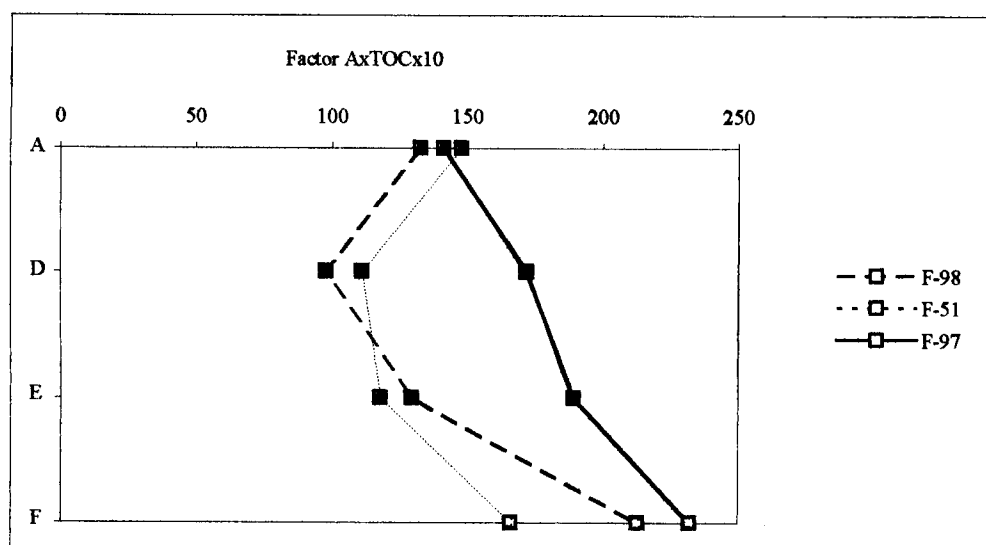


Figura 47. Variação do factor AxTOCx10, de camada para camada, nas três sondagens estudadas (tabela 25).

### 5.2.6.2. Estudo da matéria mineral

5.2.6.2.1. O estudo da matéria mineral por nós efectuado é meramente qualitativo. O estudo microscópico das amostras permitiu identificar silicatos (minerais de argila e quartzo) e, em algumas das amostras, pirite. Deste modo, é de esperar a ocorrência das bandas de absorção características destes minerais (quadro 11). Notar que as frequências em que ocorrem as bandas da pirite estão fora da gama usada no estudo aqui apresentado. Nos filossilicatos observam-se bandas correspondentes às vibrações das unidades que os constituem: grupos hidroxilo, anião silicato, catiões octaédricos e catiões intercalares (Farmer 1974).

**Quadro 11.** Bandas de absorção no infravermelho dos minerais identificados nas lignites de Rio Maior (Moenke 1974, Farmer 1974, Jenkins & Walker 1978, Estep *et al.* 1968).

Mineral	Bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> )
Caulinite	3697, 3672, 3660, 3620, 3460, 1640, 1108, 1033, 1012, 940, 918, 800, 760, 700, 540, 475, 435
Quartzo	1160, 1080, 798, 780, 697, 512, 462
Pirite	411, 391, 340, 284
Gesso	215, 298, 412, 445, 594, 660, 998, 1106, 1132, 1155, 1615, 1680, 3250, 3400, 3492, 3550
Bassanite	235, 250, 412, 455, 590, 605, 619, 652, 665, 1000, 1110, 1128, 1147, 1613, 3552, 3610
Anidrite	1175, 1148, 1115, 1008, 669, 606, 589, 502, 240

5.2.6.2.2. Em todas as amostras observam-se dois picos situados a cerca de 3697 e 3620cm<sup>-1</sup> (figs 42, 43 e 44) devidos a vibrações do grupo hidroxilo dos filossilicatos, particularmente evidentes na caulinite (Farmer 1974, Cooke *et al.* 1986).

Também em todas as amostras ocorrem bandas muito largas na região 1200 - 900cm<sup>-1</sup> devidas às contribuições relativas das vibrações de tensão antisimétricas da ligação Si-O-Si do quartzo e das vibrações de tensão das ligações Si-O dos filossilicatos (Farmer 1974, Moenke 1974). A intensidade desta banda depende do teor de cinzas. Verifica-se, pois, na camada F das sondagens F-97 e F-98, que esta banda apresenta menor intensidade correspondendo, também, às amostras com menor teor de cinzas (15,76 e 19,58% respectivamente), tal como se pode observar na tabela 19.

Nesta região do espectro das amostras da sondagem F-51 e das camadas A, D e E das outras duas sondagens, é possível identificar alguns picos nas frequências 1108, 1033, 1012 e 918 cm<sup>-1</sup> característicos da caulinite (quadro 11). O pico de maior intensidade em todas as amostras é, sem dúvida, aquele que ocorre na frequência 1033 cm<sup>-1</sup>. Estes picos correspondem às vibrações de tensão das ligações Si-O entre 1200-700cm<sup>-1</sup>, ocorrendo as flexões desta mesma ligação entre 600-150cm<sup>-1</sup> que, por sua vez, se sobrepõem com as dos catiões octaédricos. Por último, as bandas dos catiões intercalares aparecem a frequências muito baixas e não são registadas nos espectros por nós obtidos.

Imediatamente a seguir aparecem duas pequenas bandas, uma com dois picos nas frequências 798 e 780 $\text{cm}^{-1}$  e, a outra, com um pico na frequência de 697 $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são características do quartzo (quadro 11), uma vez que os filossilicatos dão bandas pouco intensas nesta região (Painter *et al.* 1981a, Guiliano *et al.* 1985, Gómez 1992). Para se estimar o quartzo presente nas rochas e nos sedimentos, usa-se normalmente, a banda com picos duplos a 798-780 $\text{cm}^{-1}$  (Moenke 1974). Esta banda é mais intensa nas camadas que possuem restos de animais com carapaça de natureza siliciosa, como é o caso das camadas D e E da sondagem F-51.

Na parte final do espectro, a partir da frequência 600 $\text{cm}^{-1}$ , pode observar-se em todos os espectros uma banda devida a vibrações das ligações O-Si-O (Moenke 1974) e Si-O (Farmer 1974) com dois picos bem definidos nas frequências 540 e 475 $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas em ambos os casos à caulinite (quadro 11).

**5.2.6.2.3.** Relativamente às amostras da camada F das sondagens F-97 e F-98 e nas bandas da região 1200-900 $\text{cm}^{-1}$ , foram identificados picos nas frequências 1147, 1115, 1033, 1012 e 918 $\text{cm}^{-1}$ . Os picos com as frequências 1033, 1012 e 918 $\text{cm}^{-1}$  são, como já vimos, atribuídos à caulinite (quadro 11). Por sua vez, o pico encontrado na frequência 1147 $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à bassanite ou à anidrite<sup>15</sup> (quadro 11) sendo considerado por Estep *et al.* (1968) muito intenso nos dois minerais. Do mesmo modo, o pico correspondente à frequência 1115 $\text{cm}^{-1}$  é característico da anidrite (quadro 11) embora na bassanite possa ocorrer um pico de forte intensidade a uma frequência ligeiramente inferior (1110 $\text{cm}^{-1}$ ). Mais ainda, foram também identificados picos às frequências 669, 660 e 605 $\text{cm}^{-1}$ , o primeiro típico da anidrite, o segundo do gesso (quadro 11) e, ambos, considerados por Estep *et al.* (1968) de intensidade média. Por sua vez, o último pico referido pode ocorrer na bassanite ainda que com fraca intensidade (Estep *et al.* 1968). A ocorrência de sulfatos de cálcio nestas amostras, foi posteriormente confirmada através de uma análise de raios X efectuada nas cinzas de baixa (LTA) e de alta (HTA) da amostra proveniente da camada F da sondagem F-98 em que foram identificadas a bassanite e a anidrite respectivamente.

As duas pequenas bandas, uma com dois picos nas frequências 798 e 780 $\text{cm}^{-1}$ , e a outra com um pico na frequência de 697 $\text{cm}^{-1}$ , estão nestas amostras limitadas a um único pico à frequência 798 $\text{cm}^{-1}$ , característico do quartzo (quadro 11).

Resumindo, pode dizer-se que a matéria mineral destas amostras é essencialmente constituída por caulinite e quartzo, o que está de acordo com o estudo microscópico das mesmas. Na camada F das sondagens F-98 e F-97 além destes minerais foram ainda identificados sulfatos de cálcio, cuja ocorrência foi confirmada por raios X.

## 5.2.7. Pirólise Rock-Eval

Os valores dos parâmetros obtidos na pirólise Rock-Eval das 12 amostras das três sondagens analisadas são apresentados na tabela 26. Na figura 48 apresentam-se os gráficos de variação, de camada para camada, destes parâmetros.

**S1** (hidrocarbonetos livres) - Os valores obtidos para este parâmetro são altamente variáveis (0,25 a 22%). Comparativamente, os valores obtidos nas quatro camadas da sondagem F-51 são mais elevados que os valores encontrados nas restantes sondagens.

<sup>15</sup> Neste mineral a frequência referida na bibliografia (Estep *et al.* 1968) é de 1148 $\text{cm}^{-1}$  (quadro 11).

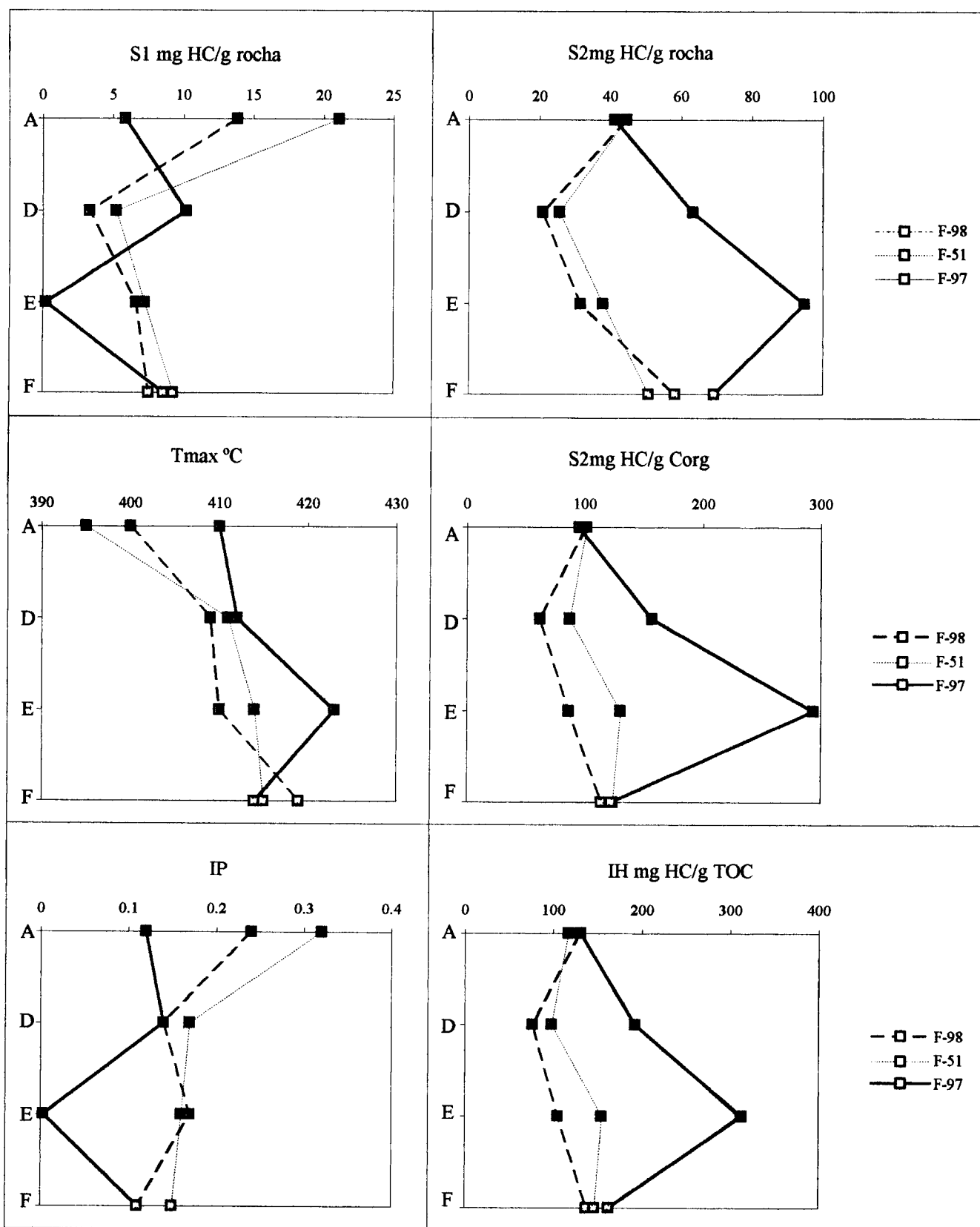


Figura 48. Variação, de camada para camada, dos parâmetros da pirólise Rock-Eval nas sondagens estudadas (tabela 26).

Por camadas, os valores mais elevados foram encontrados na camada A das sondagens F-51 e F-98. Por sua vez, na camada E da sondagem F-97 foi encontrado um valor excepcionalmente baixo (0,25). Na camada D das sondagens F-51 e F-98 os valores deste parâmetro são também baixos, sofrendo um ligeiro aumento para a camada F nas mesmas sondagens. Globalmente, pode dizer-se que na sondagem F-97 a variação de S1, de camada para camada, é contrária aquela que é observada nas outras duas sondagens estudadas.

Verifica-se ainda que os valores mais elevados de S1 (camada A das sondagens F-51 e F-98) coincidem com a presença de sesquiterpenóides (5.2.5. - figs 35 e 37), componentes estes altamente voláteis e que se libertam na primeira fase de aquecimento. Apesar destes compostos químicos ocorrerem em percentagens muito pequenas, contribuem também para aumentar o valor de S1.

Nas lignites de Rio Maior, o parâmetro S1 (tabela 26) apresenta uma relação com o rendimento de extracção com diclorometano das mesmas amostras (tabela 21). De facto, em geral, os valores mais elevados de S1 correspondem a valores mais elevados de rendimento de extracção (fig. 49). No entanto, o rendimento de extracção com diclorometano é sempre superior a S1 devido ao facto de o extracto ser constituído essencialmente por compostos NSO (fig. 34) que contribuem para o parâmetro S2 (fig. 50). Este é, aliás, o caso normal em sedimentos imaturos (Snowdon 1984).

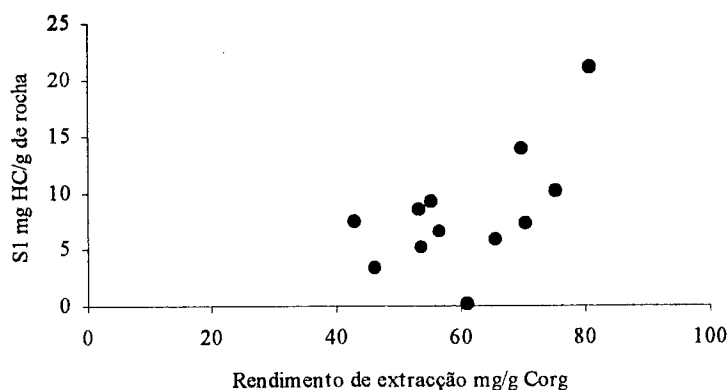


Figura 49. Relação entre o rendimento de extracção com diclorometano (mg/g C org) e o parâmetro S1 (mg HC/g rocha) obtido na pirólise Rock-Eval (tabelas 21 e 26).

**S2** (potencial petrolífero) varia consideravelmente nas amostras estudadas. A sua variação, de camada para camada, mostra que a camada F de todas as sondagens e as camadas D e E da sondagem F-97, particularmente esta última, se delimitam claramente das outras camadas por apresentarem maior potencial petrolífero (fig. 48). Os valores encontrados nestas mesmas camadas estão dentro dos limites esperados (50 a 250mg HC/g de rocha) e propostos por Espitalié (1986). Por sua vez, todas as outras amostras apresentam valores mais baixos. Em todo o caso, os valores de S2 aumentam substancialmente se considerarmos os rendimentos expressos na base de carbono orgânico (tabela 26). Nesta base, os valores de S2 variam entre 62,08 e 294,13 mg HC/g de C org. De notar que a camada E da sondagem F-97 apresenta, relativamente às outras camadas, um potencial petrolífero muito elevado (fig. 48).

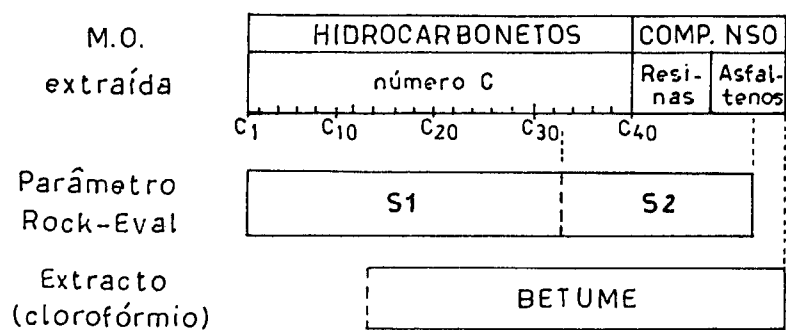


Figura 50. Relação entre a composição da fracção solúvel em solventes orgânicos (betume) e os parâmetros S1 e S2 obtidos na pirólise Rock-Eval (Espitalié *et al.* 1985b).

Como já referimos, S2 depende do teor em carbono orgânico total (TOC), verificando-se, de uma maneira geral, que quanto maior é o teor em carbono orgânico total maior é o valor de S2 (fig. 51).

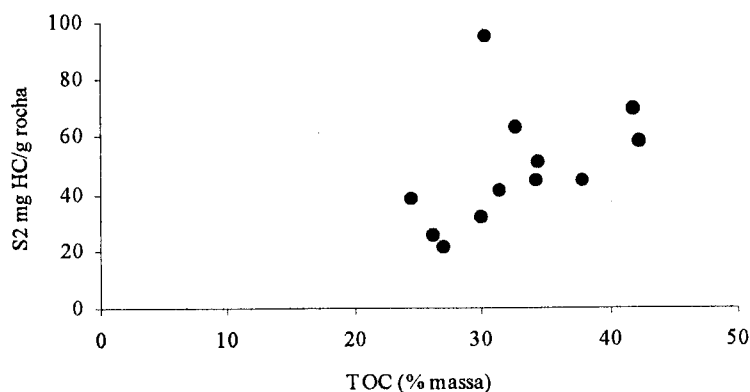


Figura 51. Relação entre o teor em carbono orgânico total (TOC, % de massa) e o parâmetro S2 (mg HC/g rocha) obtido na pirólise Rock-Eval.

**T<sub>max</sub>** apresenta os valores mais baixos na camada A das sondagens F-51 e F-98 (fig. 48), o mais elevado na camada E da sondagem F-97 e, em todas as outras amostras, valores semelhantes entre si (tabela 26). Os valores encontrados para este parâmetro estão de acordo com os valores encontrados em cerogénio imaturo tipo III ( $T_{max} < 435^{\circ}\text{C}$ ) (Espitalié & Bordenave 1993) e com o grau de maturação determinado a partir de outros parâmetros tais como o poder reflector.

Verifica-se ainda que, nas sondagens F-51 e F-98, o valor de  $T_{max}$  aumenta em profundidade (fig. 48), o que pode ser devido à espessura de sedimentos existente acima de cada uma das camadas, um maior afundimento e, portanto, uma maior, ainda que ligeira, evolução desta matéria orgânica. Por sua vez, na sondagem F-97, os valores de  $T_{max}$  também aumentam em profundidade, mas a camada E apresenta um valor superior àquele que foi encontrado na camada que se situa a muro (F). Esta anomalia deve-se ao facto da

camada E apresentar um teor elevado de alginite (tabela 2), maceral que apresenta elevadas temperaturas de decomposição, aumentando por isso o valor de Tmax (Schenk *et al.* 1990).

IP apresenta valores muito baixos como seria de esperar para cerogénios imaturos (<5%) (Espitalié & Bordenave 1993). Nas amostras da camada A das sondagens F-51 e F-98 observam-se os valores mais elevados para este índice (tabela 26) devido ao facto de estas mesmas amostras apresentarem altos valores de S1. As restantes amostras apresentam valores muito semelhantes entre si. A variação deste parâmetro de camada para camada é contrária aquela que foi observada para Tmax. Na figura 52 ilustra-se a correlação negativa ( $r = -0,93$ ) encontrada entre estes dois parâmetros.

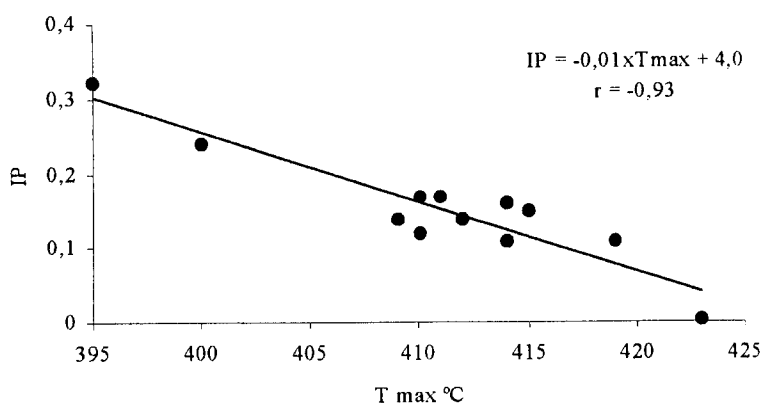


Figura 52. Correlação entre Tmax (°C) e o índice de produção (IP) obtido na pirólise Rock-Eval.

Nas sondagens F-51 e F-98 o IP diminui em profundidade (fig. 48) verificando-se, em ambos os casos, valores mais elevados na camada A, uma diminuição brusca para a camada D e valores semelhantes nas camadas D, E e F. Na sondagem F-97 os valores encontrados nas amostras das camadas A, D e F são baixos e muito semelhantes entre si, observando-se na camada E um valor excepcionalmente inferior de 0,003 (tabela 26).

IH varia consideravelmente nas amostras estudadas (tabela 26 e fig. 48). A sondagem F-97 é a que apresenta valores mais elevados particularmente, nas camadas D e E. Nestas duas camadas observou-se uma maior quantidade de matrizes organo-minerais muito ricas em liptinite, assim como maior percentagem de liptinite (particularmente alginite) que, em conjunto, contribuem para um maior valor de IH. Este parâmetro está, pois, fortemente influenciado pela composição maceral.

A projecção das amostras estudadas no diagrama IH (mg HC/g TOC)-Tmax (°C) definido por Espitalié *et al.* (1985b) (fig. 53) mostra que todas as amostras se situam na faixa de evolução dos carvões no domínio das lignites. No entanto, a amostra proveniente da camada E da sondagem F-97 está no domínio do cerogénio tipo II imaturo embora muito próximo da faixa dos carvões.

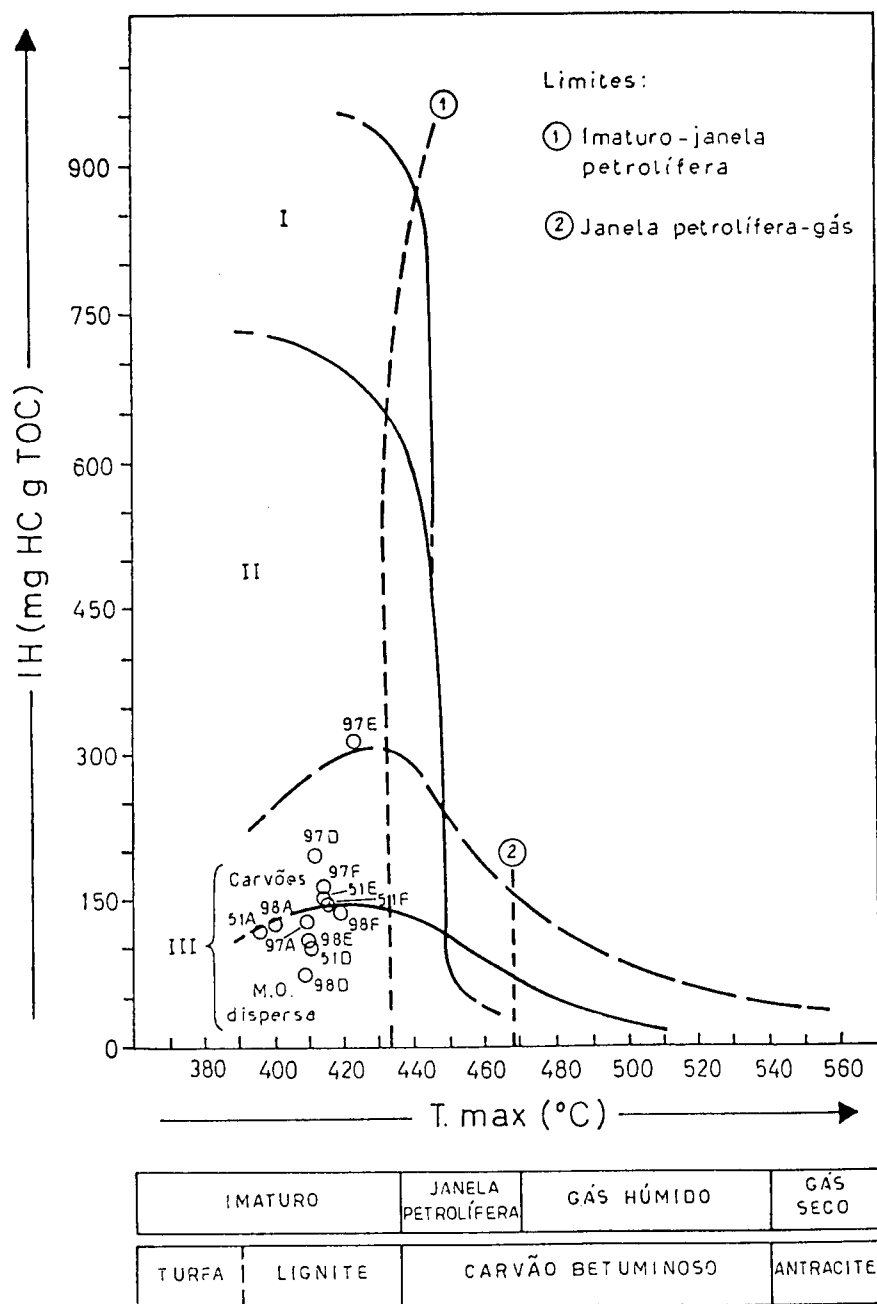


Figura 53. Projecção das amostras estudadas no diagrama IH (mg HC/g TOC)-Tmáx (°C) (segundo Espitalié *et al.* 1985b) (Exemplo: 51 F = sondagem F-51, camada F).

TOC mostra os valores mais baixos na camada D das sondagens F-51 e F-98 e na camada E da sondagem F-51 (tabela 26). Todas as outras amostras apresentam valores muito semelhantes. Como se indicou anteriormente, este parâmetro influencia o parâmetro S2, verificando-se uma relação entre eles (fig. 51).



## 6. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

### 6.1. Composição e origem dos carvões de Rio Maior

O estudo conjunto da matéria orgânica e da matéria mineral presente nos carvões e nas rochas sedimentares em geral, dá informações preciosas na resolução de problemas geológicos, nomeadamente na modelização de bacias fornecendo importantes indicações na interpretação paleoambiental e diagenética. Do ponto de vista tecnológico, na utilização do carvão como combustível ou como matéria prima de vários processos industriais de grande valor na economia mundial é, ainda, o estudo conjunto das suas fracções orgânica e mineral que nos pode dar as melhores indicações quanto às condições ideais de utilização prática.

#### 6.1.1. Fracção orgânica

As lignites de Rio Maior são carvões húmicos constituídos por material orgânico de origem terrestre. Considerando as razões atómicas H/C e O/C para as amostras estudadas e projectando estes valores no diagrama de van Krevelen (fig. 32) observa-se que todas as amostras estudadas ocupam o domínio definido por Durand *et al.* (1983) para as lignites, ao longo da banda do cerogénio tipo III.

As camadas D e E da sondagem F-51 projectam-se no domínio das turfás já que apresentam valores elevados para a razão atómica O/C. Este facto parece ser devido ao elevado teor de cinzas destas amostras ( $\approx 49\%$ , base "seco") que fazendo baixar o teor de carbono, aumentam o teor de oxigénio e, necessariamente, a razão atómica O/C (tabela 19). A única amostra que ficou projectada fora da banda do cerogénio tipo III é a amostra proveniente da camada E da sondagem F-97, neste caso devido ao elevado valor da razão atómica H/C e, necessariamente, ao elevado teor de hidrogénio (tabela 19) que reflecte a riqueza em matéria orgânica hidrogenada particularmente alginite.

Considerando o diagrama de Ganz & Kalkreuth (fig. 46) assim como o diagrama IH-Tmax de Espitalié *et al.* (1985b) (fig. 53) que, na realidade, são ambos comparáveis ao diagrama tradicional de van Krevelen (fig. 32), verificam-se globalmente as mesmas tendências. Todas as amostras ficam projectadas no domínio da linha evolutiva do cerogénio tipo III, verificando-se, ainda, que a camada F de todas as sondagens e as camadas D e E da sondagem F-97 estão mais perto da linha evolutiva do cerogénio tipo II evidenciando uma maior concentração de alifáticos nessas amostras e, conseqüentemente, um maior teor em hidrogénio.

A biomassa da turfa que deu origem a estes carvões formou-se a partir de uma vegetação muito diversificada, constituída por gimnospérmicas e angiospérmicas, o que se torna manifesto pela presença de diterpenóides (Hollerbach & Dehmer 1994) e triterpenóides pentacíclicos monoaromáticos (Otto *et al.* 1995), respectivamente. Na camada F e nas camadas E e D de algumas sondagens, além desta vegetação, contribuíram para a biomassa da turfa algas (*Botryococcus*) identificadas ao microscópio (Estampa 26) e cuja presença é compatível com os resultados obtidos no estudo dos biomarcadores presentes na fracção alifática (figs 35, 36 e 37).

De uma maneira geral, as camadas da sondagem F-98, implantada na parte norte da bacia, apresentam uma maior concentração em grupos funcionais com oxigênio (hidroxilo e carbonilo) e grupos com ligação C=C aromático (fig. 45), normalmente procedentes de matéria orgânica de plantas superiores (Robin & Rouxhet 1978, Rouxhet & Robin 1978) e representadas pela ocorrência de tecidos (Estampas 1 a 7), raízes, incluídas na suberinite (Estampa 25) e resinas (Estampas 23 e 24). Os estudos palinológicos anteriormente efectuados (Diniz 1984a) tinham já mostrado esta diversidade de agrupamentos vegetais que contribuíram para a formação da turfa na origem do nosso jazigo.

A fracção orgânica estudada é essencialmente constituída por macerais do grupo da huminite com pequenas percentagens de liptinite e de inertinite (fig. 54). No entanto, a composição petrográfica de cada uma das camadas é distinta, observando-se variações laterais que reflectem, como se discutirá oportunamente, variações de fácies. Considerando Tecidos-Detritos-Geles (fig. 55), verifica-se que a camada mais profunda (camada F) é mais rica em detritos, observando-se ainda que algumas amostras representativas desta camada apresentam um maior teor em geles, evidenciando assim uma gelificação mais elevada da matéria orgânica. Por sua vez, a camada A, a menos profunda, apresenta um predomínio de tecidos e um menor grau de gelificação (fig. 55). Relativamente às outras camadas, a camada D patenteia uma composição muito variável em constituintes detríticos e tecidos, o mesmo se verificando com a camada E, muito embora nesta última os detritos sejam mais frequentes (fig. 55). Faz-se notar que na camada E da sondagem F-97 a ocorrência de tecidos é ocasional.

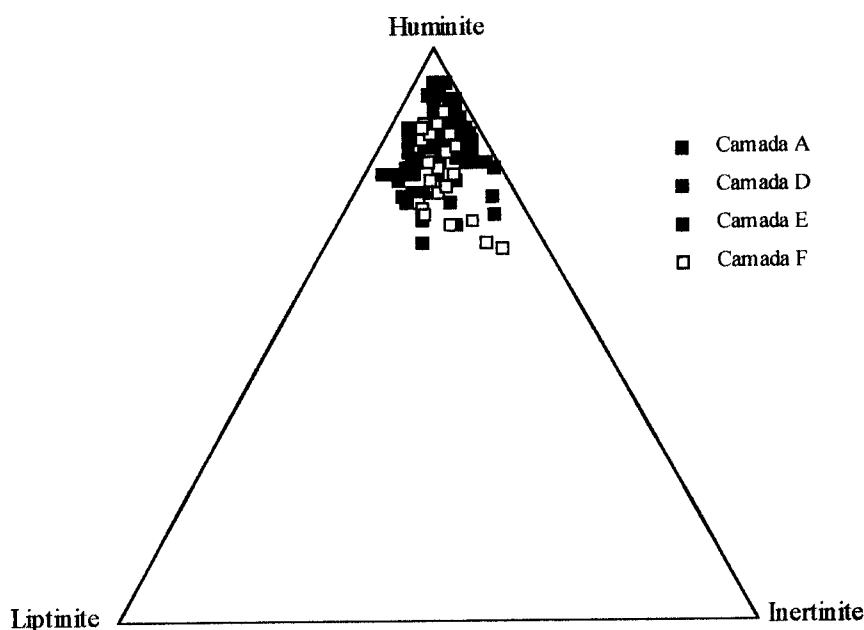


Figura 54. Diagrama triangular ilustrando a distribuição dos grupos de macerais (“sem matéria mineral”, tabelas 2, 4, 6 e 8) nas quatro camadas principais interceptadas por todas as sondagens estudadas.

Os lúmenes celulares dos tecidos encontram-se preponderantemente vazios. Quando preenchidos são-no mais frequentemente pela corpohuminite do que pela resinite. Além disso, na parte sul da bacia, os tecidos mostram-se mais gelificados do que na parte norte da mesma. Este facto pode ser devido, quer ao tipo de vegetação arbórea (pântano de *Nyssa-*

*Taxodium* segundo Mukhopadhyay 1989), quer a um maior grau de gelificação e de evolução da matéria orgânica nesta região da bacia (Stach *et al.* 1982). Os detritos raramente se encontram aglutinados por geles; contudo, nas camadas mais profundas, pode ocorrer um cimento de gelinite.

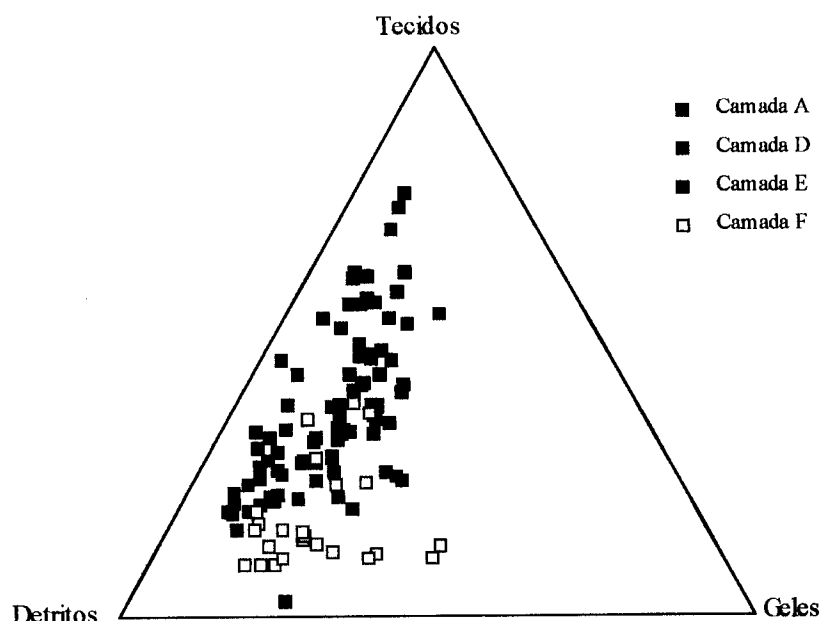


Figura 55. Diagrama triangular ilustrando a distribuição em Tecidos, Detritos e Geles (“sem matéria mineral”, tabelas 2, 4, 6 e 8) nas quatro camadas principais interceptadas por todas as sondagens estudadas.

Tecidos=textinite+ ulminite+fusinite+semi-fusinite  
 Detritos=atrinite+densinite+liptodetrinite+inertodetrinite  
 Geles=gelinite+corpohuminite+macrinite

A variação lateral dos tecidos, detritos e geles, assim como da liptinite total, é muito variável como já tivemos oportunidade de referir aquando da apresentação dos resultados. Considerando as sondagens que interceptaram as quatro camadas principais, a variação lateral destes constituintes orgânicos pode ser apreciada considerando dois perfis longitudinais de orientação NW-SE, um situado mais a oeste (fig. 56) e, outro, mais a leste (fig. 57). A observação destes dois perfis permite confirmar que, de facto, a variação lateral destes constituintes é muito grande embora, globalmente, se possa confirmar a composição das quatro camadas principais anteriormente apresentada. A comparação destes dois perfis permite, ainda, pôr em evidência que as camadas interceptadas pelas sondagens que fazem parte do perfil situado a este (fig. 57) apresentam um teor em geles mais elevado. Este facto é particularmente notório em todas as camadas da sondagem F-71 (fig. 57 e fig. 10) que se localiza na zona mais profunda da bacia atingindo o muro da mesma os 150m (ver Anexo I).

O teor de liptinite total é baixo, variando de camada para camada (figs 56 e 57). A alginite (*Botryococcus*) ocorre sempre na camada F, juntamente com a esporinite, a cutinite e a fluorinite, estando ausentes a resinite e a suberinite. Contudo, estes últimos dois macerais estão presentes, juntamente com a alginite, nas sondagens F-51, localizada na parte central e mais próximo do bordo ocidental da bacia, assim como nas sondagens F-72 e F-73 situadas também na parte central mas no bordo oriental da mesma (fig. 10).

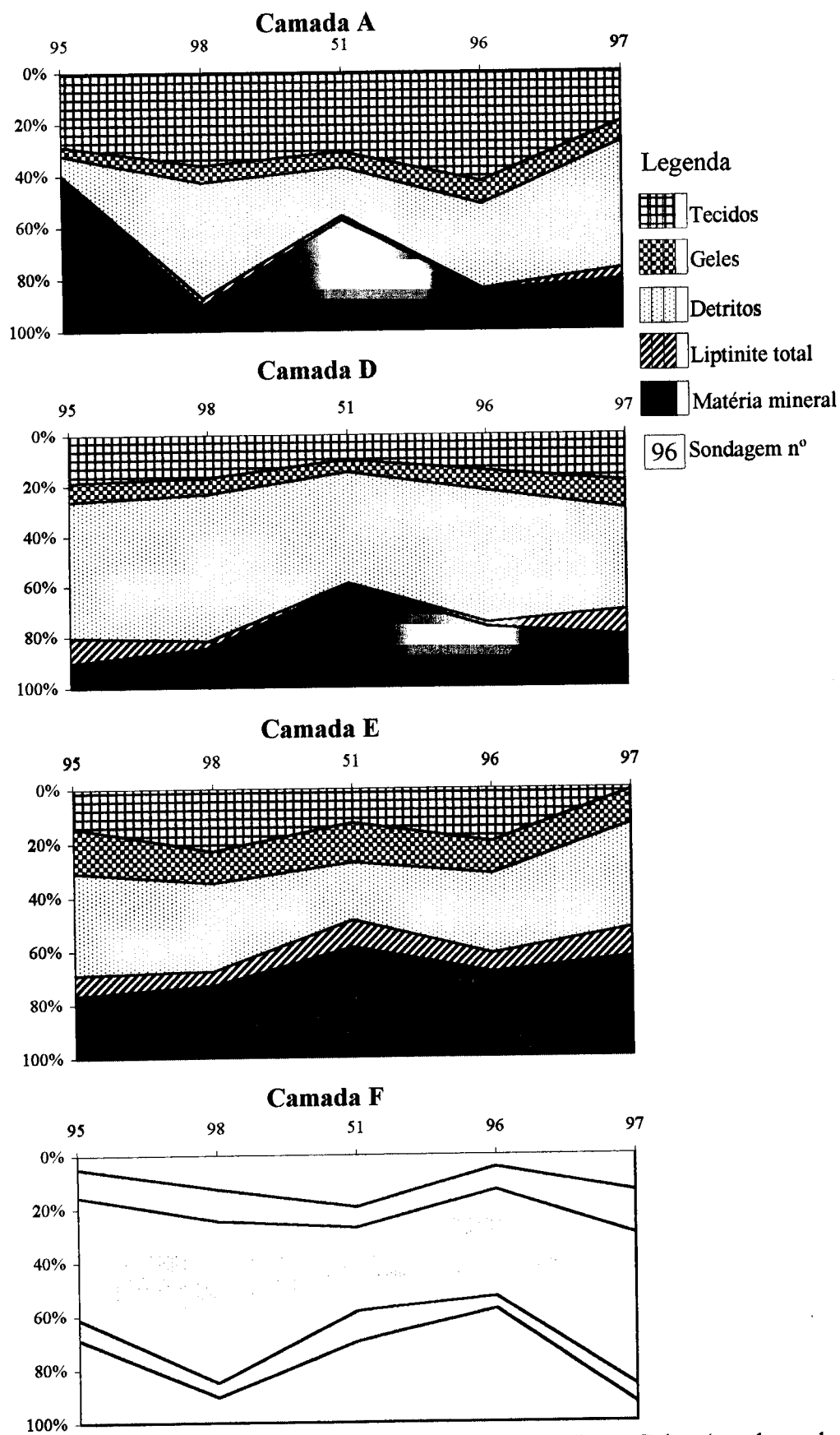


Figura 56. Variação lateral dos constituintes Tecidos, Detritos, Geles (ver legenda fig. 55), Liptinite total e Matéria mineral (tabela 1) ao longo de um perfil longitudinal de orientação NW-SE (perfil 1, fig. 10), que inclui as sondagens (F-95, F-98, F-51, F-96, F-97, ver fig. 10) que interceptaram as quatro camadas principais.

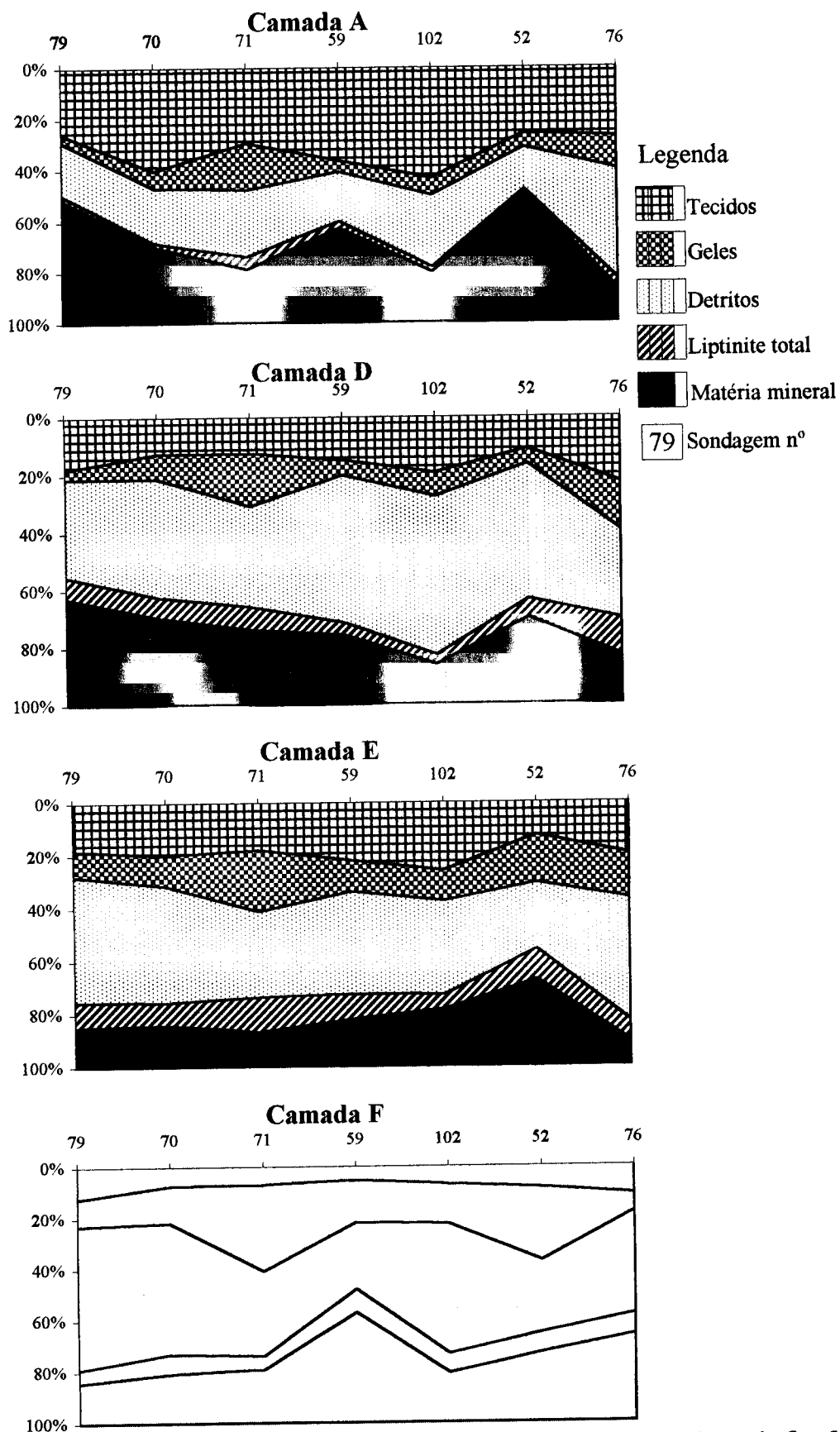


Figura 57. Variação lateral dos constituintes Tecidos, Detritos, Geles (ver legenda fig. 55), Liptinite total e Matéria mineral (tabela 1) ao longo de um perfil longitudinal de orientação NW-SE (perfil 2, fig. 10), que inclui as sondagens (F-79, F-70, F-71, F-59, F-102, F-52, F-76, ver fig. 10) que interceptaram as quatro camadas principais.

As camadas A, D e E contêm esporinite, cutinite, suberinite, resinite e, ocasionalmente, fluorinite e alginite. Na sondagem F-97, situada na parte sul da bacia, o teor de alginite na camada E é superior ao da camada F e o mais elevado de todas as amostras estudadas, sendo, além disso, a resinite e a suberinite raras.

A inertinite ocorre, sempre, em pequenas percentagens, representada essencialmente por inertodetrinite e fusinite. Nos bordos da bacia a inertodetrinite é normalmente mais frequente que a fusinite. A esclerotinite está sempre presente mas em pequenas percentagens.

Relativamente às camadas não principais ("a", B, C, C.1 e C.2) verifica-se que apresentam uma composição petrográfica algo diferenciada. A camada "a", identificada unicamente na parte sul da bacia e situada a tecto da camada principal A (figs 7 e 8) apresenta um predomínio de tecidos gelificados (humotelinite), com a textinite a ocorrer numa percentagem ligeiramente mais elevada que a ulminite (tabela 10). Refere-se também, o elevado teor de tecidos oxidados o que faz aumentar o teor de inertinite total desta amostra.

Na parte norte da bacia ocorrem entre as camadas principais D e A uma série de camadas (B, C, C.1 e C.2) com uma extensão lateral muito limitada (figs 7 e 8). A composição petrográfica destas camadas é muito variável apresentando, contudo, um predomínio de tecidos relativamente aos detritos. Há que referir que a camada C.2, interceptada pela sondagem F-52, evidencia condições ambientais de génese mais secas com a percentagem de inertinite total a apresentar o valor mais elevado de todas as amostras estudadas (tabela 10), o que se deve ao facto de apresentar um elevado teor de inertodetrinite (tabela 10). No entanto, as restantes camadas desta sondagem mostram terem sido preservadas em condições mais húmidas, particularmente devido aos elevados teores de tecidos gelificados e à ocorrência, ainda que muito ocasional, de colónias de *Botryococcus* e de baixos valores de inertinite (tabela 10).

O grau de gelificação da matéria orgânica foi quantificado pelo quociente de gelificação (QG) de von der Brellie & Wolf (1981), o qual quantifica a relação entre os macerais gelificados e não gelificados do grupo da huminite. Este parâmetro é utilizado como indicador das condições de humidade, das condições de pH que estiveram presentes na turfeira assim como do grau de diagénese sofrido pela matéria orgânica.

Os quocientes de gelificação QG foram calculados<sup>16</sup> para as camadas principais, e os valores obtidos apresentados nas tabelas 27 a 30<sup>17</sup>.

Os valores deste parâmetro são semelhantes àqueles que foram encontrados para outros carvões (Dehmer 1989) com o mesmo grau de evolução das lignites de Rio Maior. No entanto, a camada F das sondagens F-52, F-63, F-71 e F-99 apresenta valores muito elevados (>2) evidenciando o elevado grau de gelificação atingido pela matéria orgânica destas amostras. Relativamente à sondagem F-71, verifica-se ainda que as camadas D e E apresentam também elevados quocientes de gelificação, tal como já tinha sido observado anteriormente (fig. 57).

<sup>16</sup>  $QG = (\text{ulminite} + \text{densinite} + \text{gelinite}) / (\text{textinite} + \text{atrinite})$ .

<sup>17</sup> A organização das tabelas 26 a 29 segue a mesma ordem utilizada nas tabelas 1, 3, 5 e 7 relativas aos resultados da análise maceral.

Os valores mais baixos do quociente de gelificação foram encontrados na camada A das sondagens F-51, F-59, F-63 e F-95 (<0,2) o que está relacionado com a abundância de tecidos muito pouco gelificados, sob a forma de textinite A (Estampa 1), quase sempre contendo relíquias de celulose.

O parâmetro varia em profundidade (fig. 58) e, de uma maneira geral, os valores mais elevados foram encontrados na camada F e os valores mais baixos na camada A.

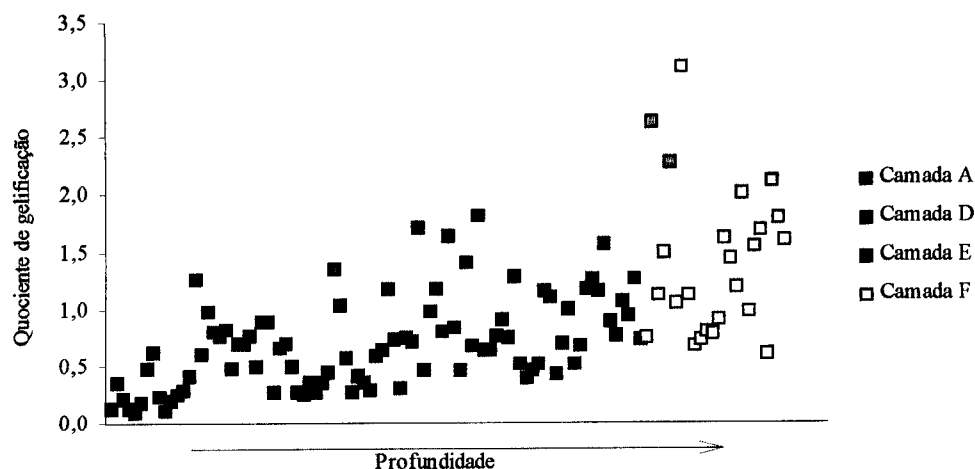


Figura 58. Variação do quociente de gelificação (QG, tabelas 27 a 30) de von der Brellie & Wolf (1981), em profundidade, nas quatro camadas principais interceptadas por todas as sondagens estudadas.

$$\text{Quociente de gelificação} = \frac{(\text{ulminite} + \text{densinite} + \text{gelinite})}{(\text{textinite} + \text{atrinite})}$$

Pode dizer-se que, globalmente, o quociente de gelificação aumenta em profundidade, ainda que a camada F mostre uma maior variação de valores do que as restantes camadas (tabela 31). Deste modo, pode também dizer-se que a matéria orgânica que deu origem a estas lignites foi preservada em condições húmidas que se tornam mais secas para o tecto da sequência sedimentar.

### 6.1.2. Fracção inorgânica

Os teores de matéria mineral das lignites de Rio Maior são muito variáveis (tabelas 1, 3, 5, 7, 9 e figs 56 e 57), sendo este constituinte essencialmente formado por minerais de argila conjuntamente com clastos de quartzo e de pirite (Estampas 42 a 45). Verifica-se, também, que as carbominerites (Estampas 39 a 41) são mais frequentes nas amostras provenientes das sondagens da parte central da bacia, sugerindo uma deposição simultânea da matéria mineral com a matéria orgânica. A minerite e, particularmente, os clastos de quartzo, são mais frequentes nos bordos, reflectindo a influência dos sedimentos transportados pelo regime hidrográfico. Relembramos ainda, a frequência de clastos de quartzo nos bordos da parte norte da bacia (tabela 12 fig. 19). A pirite ocorre em todas as camadas mas, especialmente, na camada F. No entanto, o teor de enxofre presente sob a forma de enxofre pirítico, é muito baixo não ultrapassando 0,09%.

As elevadas percentagens de enxofre sulfato nas amostras das camadas D, E e F estão relacionadas com os sulfatos presentes nestas amostras, identificados por espectroscopia de infravermelhos nas amostras provenientes da camada F das sondagens F-97 e F-98. Estamos, assim, convencidos que a razão pela qual os sulfatos não foram identificados, usando a mesma técnica analítica, nas outras amostras que apresentam elevados teores de enxofre sulfato, deve-se ao facto de a matéria mineral presente nessas amostras ser essencialmente constituída por minerais de argila cujas bandas de absorção se sobrepõem às bandas dos sulfatos mascarando-as.

A análise ao raios X das cinzas de baixa temperatura confirmaram a existência da bassanite, sulfato de cálcio semi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). Por sua vez, nas cinzas de alta temperatura foi identificada a anidrite a qual resultou da perda da humidade da bassanite, durante o aquecimento da amostra, para obtenção das cinzas de alta temperatura (Foscolos *et al.* 1989).

A bassanite é frequente em lignites (Foscolos *et al.* 1989) como mineral formado secundariamente quando o carvão é seco na natureza, ou no laboratório durante o tratamento das amostras (Störr *et al.* 1987).

Elevados teores de enxofre total são conhecidos em turfas actuais provenientes de pântanos com influência marinha (Casagrande *et al.* 1977, Casagrande 1987). O enxofre presente na água do mar sob a forma de sulfatos é reduzido, por efeito das bactérias sulfato redutoras, em condições de anaerobiose, para formar sulfureto de hidrogénio (Casagrande 1987). O sulfureto de hidrogénio assim formado pode ser assimilado pela matéria vegetal predominantemente sob a forma de ésteres sulfatos (Casagrande *et al.* 1980) ou pode associar-se ao ferro para formar sulfuretos, principalmente pirite (Price & Shieh 1979). Os restantes sulfatos não aproveitados podem ficar retidos nos interstícios da turfa e precipitar sob a forma de gesso que, por secagem, irá converter-se primeiro em bassanite e, posteriormente, a temperaturas mais elevadas, em anidrite (López-Buendía *et al.* 1995).

Se a turfeira é alimentada exclusivamente por água doce, o enxofre apresenta-se principalmente como enxofre orgânico, formado a partir da assimilação de sulfatos pela planta (Casagrande 1985, 1987). Se a turfeira tem influência marinha a actuação das bactérias sulfato redutoras em situação sinsedimentar têm maior preponderância (Casagrande *et al.* 1979), e o enxofre presente tende a apresentar-se sob a forma de enxofre orgânico, pirítico e sulfato (Price & Casagrande 1991).

O cálcio para a formação dos sulfatos presentes nas amostras estudadas pode ter uma origem meramente orgânica (Alpern *et al.* 1984) ou ainda poderá resultar da dissolução dos minerais carbonatados detriticos provenientes das rochas encaixantes (fig. 2), uma vez que, na zona de actuação das bactérias sulfato redutoras, além do sulfureto de hidrogénio também se produz  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{H}^+$  que provocam a dissolução desses carbonatos (Curtis 1987). Tal pode explicar o facto de não terem sido observados clastos carbonatados na matéria mineral das nossas lignites.

A eventual influência de água do mar nestes carvões, deve estar relacionada com a transgressão do Plasenciano que foi muito penetrativa, atingindo a região de Rio Maior, e responsável pela deposição, pelo menos de parte dos sedimentos na bacia (Cunha *et al.* 1993 e Cunha 1994). De facto, as camadas F, E e D apresentam teores de enxofre sulfato elevados cuja origem pode dever-se à presença de água do mar. No entanto, na camada D



e, ocasionalmente, na camada E, verificou-se a existência de carapaças siliciosas de espongiários (microscleras e megascleras, ver Estampas 36 e 37) de água doce (Delphy 1975 e comunicação pessoal do Dr. Joachim Reitner) o que é contraditório com a influência de água do mar. Os elevados teores de enxofre encontrados nestas camadas podem, assim, ser antes proveniente da infiltração de sais dos sedimentos evaporíticos do Reciano-Hetangiano do diapiro da Fonte da Bica, os quais afloram no bordo norte da bacia (fig. 2). Além disso, as camadas D, E e F das sondagens F-98 e F-51, situadas na parte norte da bacia, apresentam sempre teores de enxofre sulfato mais elevados (tabela 19 e fig. 29) evidenciando uma maior influência dessas infiltrações que, no caso da camada F, se irá eventualmente juntar a uma ligeira influência marinha. Estas infiltrações já foram observadas noutras bacias e descritas por Stach *et al.* (1982).

Nas lignites de Rio Maior a ocorrência de algas (*Botryococcus*) mostrou ser incompatível com a presença das estruturas siliciosas. Em lagos actuais, as condições mais propícias à proliferação das Botryococcaceas são águas salobras, com pH básicos, mostrando-se extremamente sensíveis às condições químicas do meio, verificando-se igualmente que o seu desenvolvimento é inibido pela presença dos ácidos húmicos (Robert 1985). Deste modo, pode dizer-se que a presença sistemática das algas na camada F e na camada E da parte sul da bacia poderão sugerir a presença de água do mar aquando da deposição destas camadas.

A matéria mineral das lignites de Rio Maior requer ainda um estudo geoquímico mais aprofundado, quer dos elementos maiores, quer dos elementos vestigiais, particularmente o B e Na uma vez que são elementos indicadores da paleosalinidade do ambiente deposicional (Swaine 1971, Couch 1971). Devem, também, ser quantificados o Sr, Mg e Fe, uma vez que estes elementos são, também, de grande valor para a identificação dos sedimentos com influência marinha (Clark & Swaine 1962).

## 6.2. Fácies e interpretação paleoambiental

**6.2.1.** A matéria orgânica presente, quer nas turfas, quer nos carvões de baixo grau, é facilmente reconhecível e, em muitos casos, pode ser identificada correctamente a parte da planta preservada. O estudo de turfas depositadas em pântanos actuais (Cohen & Spackman 1977, Cohen 1984, Styan & Bustin 1984, Christanis 1994) permitiu definir que a matéria orgânica depositada em cada tipo de pântano dá origem a uma fácies petrográfica específica caracterizada pela composição maceral, a textura e o tipo de matéria mineral presente (Stach *et al.* 1982). O estudo de pântanos actuais tem, por isso, contribuído grandemente para a compreensão de alguns dos muitos problemas da petrologia orgânica verificando-se a existência de uma relação entre o tipo de pântano, o regime hidrológico e, necessariamente, o tipo de vegetação (Moore 1987, McCabe 1987). Também a fracção inorgânica associada à matéria orgânica proporciona importantes indicações paleoambientais, como se referiu anteriormente.

O modelo idealizado por Teichmüller & Thomson (1958) para explicar a génese dos carvões de baixo grau de incarbonização da Alemanha, teve como base a composição petrográfica dos diferentes litótipos e microlitótipos presentes nesses carvões e a sua comparação com as turfas depositadas nos diferentes tipos de pântanos actuais. Este modelo foi posteriormente reinterpretado face a novos dados de geoquímica orgânica,

nomeadamente o estudo dos biomarcadores (Hagemann & Wolf 1987), e tem sido utilizado por diferentes autores como dado fundamental do trabalho na interpretação paleoambiental de bacias carboníferas (Diessel 1965, Hacquebard & Donaldson 1969 e Mukhopadhyay 1989).

A preservação e gelificação dos tecidos, o tipo e a quantidade de liptinite presente reflectem, geralmente, o ambiente deposicional de antigas turfas assim como a evolução diagenética sofrida pela matéria orgânica (Stach *et al.* 1982, Bustin *et al.* 1983). Deste modo, as proporções em que ocorrem os diferentes macerais nos carvões indicam, quer a fonte de material orgânico que contribuiu para a acumulação da turfa, quer as condições em que ocorreu essa acumulação, isto é, a altura da coluna de água, o pH, a degradação aeróbica ou anaeróbica, a acção bacteriana e a degradação sofrida pela matéria orgânica durante o seu transporte antes da deposição.

Os carvões que apresentam tecidos bem preservados sob a forma de humotelinite e, particularmente, a textinite, estão relacionados com pântanos de floresta (Stach *et al.* 1982). A ausência da textinite e a presença da ulminite sugere a existência de uma vegetação arbórea muito específica (pântano de *Nyssa-Taxodium*) podendo, também, ser interpretada como resultado da gelificação da textinite. Por outro lado, os carvões com um predomínio de humodetrinite, esporinite e minerais de argila, estão relacionados com turfas depositadas em pântanos de vegetação herbácea (tipo "marsh") em condições subaquáticas e com uma actividade bacteriana intensa. Outros macerais são indicadores da posição relativa da coluna de água presente durante a acumulação da turfa. A alginite indica sempre coluna de água relativamente elevada. Por sua vez, a presença de fusinite e de semifusinite indicam períodos de coluna de água menos elevada, a ocorrência de incêndios na superfície das turfeiras ou, ainda, material detrítico transportado para a bacia de sedimentação. O tipo de liptinite presente pode fornecer também indicações ambientais. Elevados teores de exinite de origem terrestre (cutinite, suberinite e alguma esporinite) e de resinite indicam a deposição num pântano de floresta, ao passo que a liptodetrinite e a esporinite são mais frequentes em pântanos de vegetação herbácea.

Neste contexto, a composição petrográfica dos carvões (análise maceral e de microlitótipos) permite a definição das fácies formadoras com vista à interpretação paleoambiental. Vários autores (Diessel 1986, Mukhopadhyay 1986, Calder *et al.* 1991), definiram índices petrográficos, calculados a partir da análise maceral, assim como diagramas que permitem definir e interpretar as fácies, o tipo de vegetação que deu origem à biomassa da turfa e prever o ambiente deposicional e as condições existentes no mesmo durante a acumulação da matéria orgânica. Outros autores (Hacquebard & Donaldson 1969, Smyth 1984 e Pradier *et al.* 1994) usaram associações de microlitótipos na definição de fácies e na interpretação paleoambiental de bacias.

**6.2.2.** Os índices petrográficos que consideramos foram os seguintes: **índice de preservação de tecidos (IPT)** e o **índice de gelificação (IG)** definidos por Diessel<sup>18</sup> (1986), o **índice de vegetação (IV)** e o **índice de influência da água (IA)** propostos por Calder *et al.*<sup>19</sup> (1991). Os parâmetros **a**, **b** e **c** definidos por Mukhopadhyay<sup>20</sup> (1986) foram também tidos em conta.

Os índices de Diessel (1986) e de Calder *et al.* (1991) correspondem a razões entre associações de macerais pertencentes a grupos diferentes que permitem definir fácies petrográficas dos carvões. Estes índices foram inspirados nas associações de macerais usadas na análise de fácies e, posteriormente, para relacionar essas fácies com ambientes de sedimentação previamente definidos.

O índice de gelificação (**IG**) relaciona os macerais do grupo da huminite (macerais mais ou menos gelificados) e a macrinite, considerada um gel ainda que oxidado, com os tecidos e os detritos oxidados. Deste modo pretende-se com este índice quantificar o grau de gelificação da matéria orgânica, intimamente relacionado com as condições de humidade em que foi preservada a biomassa da turfa.

O índice de preservação de tecidos (**IPT**) relaciona a ocorrência de tecidos com os detritos e os geles (gelificados e oxidados), quantificando, assim, a grau de preservação dos tecidos. De uma maneira geral, este índice está intimamente relacionado com as condições em que foi preservada a matéria orgânica e, necessariamente, com os ambientes de sedimentação.

Elevados valores dos dois índices de Diessel indicam condições húmidas e valores baixos condições secas. Além disso, em ambientes ácidos, a actuação das bactérias é reduzida e as estruturas das plantas ficarão preservadas, a menos que sejam atacadas por fungos. Ambientes redutores são propícios ao desenvolvimento de bactérias que, por sua vez, atacam a matéria orgânica destruindo-a, sendo os produtos resultantes da decomposição das bactérias incorporados na própria turfa.

Em 1991 Calder e co-autores modificaram ligeiramente os índices de Diessel dando um maior ênfase à influência do nível freático e ao tipo de vegetação. Deste modo, foram definidos o índice de influência da água (**IA**) e o índice de vegetação (**IV**) considerando que a importância da vegetação arbórea, rica em lignina, em relação à vegetação herbácea, rica em celulose, e a progressiva gelificação da huminite/vitrinite são um indicador das condições reentróficas do pântano. Assim, o **IA** relaciona os detritos gelificados, os geles não oxidados e a matéria mineral associada à matéria orgânica com os tecidos gelificados, considerando por isso que quanto maior for o teor em matéria mineral e de detritos

---

<sup>18</sup> Índices de Diessel (1986):

$$\text{IG} = (\text{Huminite} + \text{Macrinite}) / (\text{Fusinite} + \text{Semifusinite} + \text{Inertodetrinite})$$

$$\text{IPT} = (\text{Humotelinite} + \text{Fusinite} + \text{Semifusinite}) / (\text{Gelinite} + \text{Macrinite} + \text{Inertodetrinite} + \text{Humodetrinite})$$

<sup>19</sup> Índices de Calder *et al.* (1991):

$$\text{IA} = (\text{Humocolinite} + \text{Humodetrinite} + \text{cinzas[s]}) / (\text{Humotelinite})$$

$$\text{IV} = (\text{Humotelinite} + \text{Fusinite} + \text{Semifusinite} + \text{Resinite} + \text{Suberinite}) / (\text{Humocolinite} + \text{Humodetrinite} + \text{Inertodetrinite} + \text{Esporinite} + \text{Cutinite} + \text{Alginite} + \text{Liptodetrinite} + \text{Fluorinite})$$

<sup>20</sup> Parâmetros de Mukhopadhyay (1986):

$$\text{a} = \text{Humotelinite} + \text{Corpohuminite} + \text{Esporinite} + \text{Cutinite} + \text{Resinite} + \text{Suberinite} + \text{Fluorinite}$$

$$\text{b} = \text{Humodetrinite} + \text{Gelinite} + \text{Liptodetrinite} + \text{Alginite}$$

$$\text{c} = \text{Inertinite}$$

orgânicos gelificados maior será o nível freático que favorece a gelificação da matéria orgânica. Do mesmo modo, o IV relaciona os tecidos e a liptinite relacionada com plantas superiores com os detritos, os geles e a liptinite relacionada com ambientes mais aquáticos e necessariamente com vegetação mais herbácea.

Mukhopadhyay (1986) considerou três parâmetros que fazem parte dos três vértices de um diagrama triangular. No parâmetro **a**, este autor considera aos tecidos gelificados, a resinite e a exinite de origem terrestre; no parâmetro **b** os detritos gelificados, a gelinite e a liptinite relacionada com ambientes mais aquáticos e mais redutores. Por último, o parâmetro **c** inclui a inertinite que está necessariamente relacionada com ambientes mais ou menos oxidantes.

**6.2.3.** Neste contexto, considerando os resultados da análise maceral calculamos os índices petrográficos de Diessel (1986), Calder *et al.* (1991) e Mukhopadhyay (1986) com vista à sua projecção nos diagramas de fácies e paleoambientais definidos pelos mesmos autores.

Os índices de Diessel e de Mukhopadhyay são estabelecidos considerando os dados da análise maceral calculados “sem matéria mineral” (tabelas 2, 4, 6, 8 e 10) ou seja, tendo em conta unicamente a fracção orgânica. Por sua vez, Calder e co-autores consideram num dos seus índices, além da fracção orgânica (usando os dados calculados “sem matéria mineral”), o teor em matéria mineral. Este mesmo índice foi ligeiramente modificado por Hacquebard (1993), que considerou como matéria mineral a percentagem de cinzas, na base “seco”.

A utilização da matéria mineral (opticamente identificável na decurso da análise maceral) ou do teor de cinzas (obtido na análise imediata) para o cálculo do IA de Calder é, quanto a nós, algo controverso. De facto, o teor de cinzas nunca coincide com o teor de matéria mineral obtido numa análise maceral, uma vez que existe uma quantidade, por vezes muito grande, de matéria mineral sub-microscópica, logo não é identificável ao microscópio e que, contudo é contabilizada na percentagem de cinzas que decorre da análise imediata. Por sua vez, a matéria mineral epigenética, facilmente identificada ao microscópio, mas que é contabilizada no teor de cinzas determinado por análise imediata, não deve ser considerada no cálculo do índice de influência da água (IA), uma vez que a sua génese é sempre posterior à deposição da turfa.

No caso concreto na Bacia de Rio Maior, o problema da matéria mineral epigenética é menor, uma vez que não foi identificada ao microscópio. Também se verificou não existir uma correlação aceitável entre a matéria mineral obtida na análise maceral e o teor de cinzas determinado por análise imediata, nas amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (56 amostras). Contudo, para estas 56 amostras, foi calculado o IA considerando o teor de matéria mineral e o teor de cinzas. Os valores obtidos foram projectados no diagrama definido por Calder *et al.* (1991) verificando-se que, globalmente, as amostras ocupam os mesmos domínios, não havendo variações de fácies (fig. 59). Deste modo e, no caso da nossa bacia, o IA das amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais foi calculado utilizando o teor de cinzas (base [s]). Nas restantes amostras, e pelo facto de não dispormos de análises imediatas utilizamos a matéria mineral para calcular este índice petrográfico.

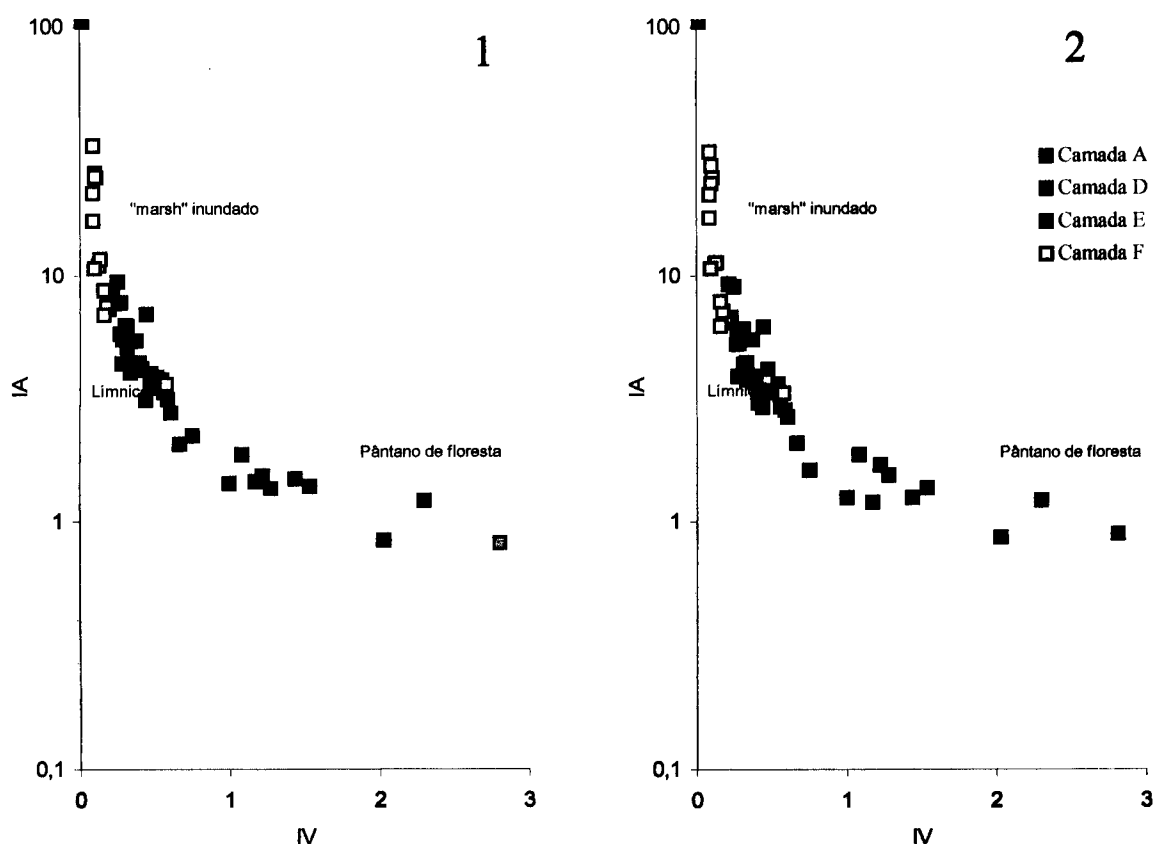


Figura 59. Diagrama de Calder et al. (1991) com projecção dos dados relativos às amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais.

1. O índice de influência da água (IA) foi calculado utilizando o teor de cinzas (base "seco") determinado na análise imediata.
2. O índice de influência da água (IA) foi calculado utilizando o teor de matéria mineral determinado na análise maceral.

Nas tabelas 27 a 30 (para as camadas principais) e 32 (para as camadas não principais) apresentam-se os valores dos índices petrográficos calculados. Estes valores foram projectados nos diagramas de fácies de Diessel (1986) e Mukhopadhyay (1986), e paleoambientais de Calder *et al.* (1991) (fig. 60 e 61).

A análise e discussão destes diagramas para as sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (tabela 27, fig. 60) já foi alvo de estudo anterior (Flores 1995) sendo aqui de novo, e com vista a uma síntese geral, apresentados (fig. 60) e analisados. Verifica-se que as amostras provenientes das camadas D, E e F apresentam sempre valores baixos de índice de preservação de tecidos ( $IPT < 1$ ) devido fundamentalmente ao tipo de vegetação que alimentou a turfeira, constituído essencialmente por plantas herbáceas, fonte da humodetrinite (Teichmüller 1989). Por sua vez, na camada A, os valores de IPT são geralmente superiores a 1, indicando a contribuição de vegetais superiores na formação da biomassa da turfa. Também o IV indica e confirma que a vegetação é mais herbácea nas camadas mais inferiores tornando-se mais arbórea na camada A.

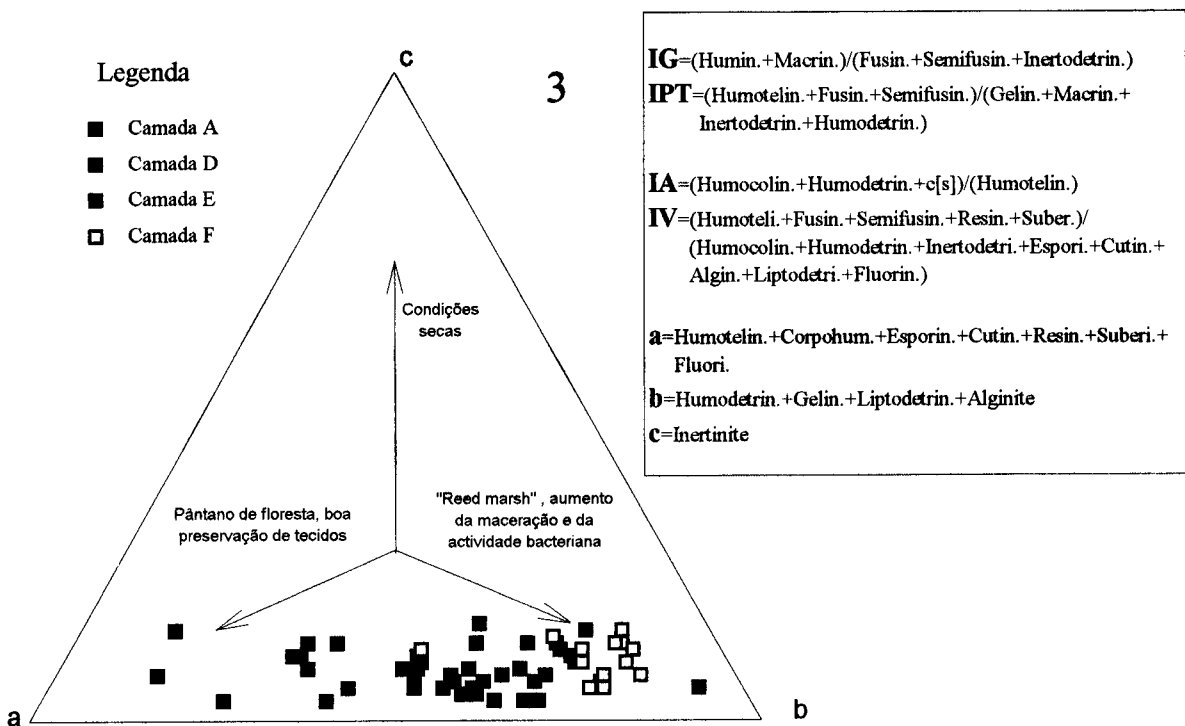
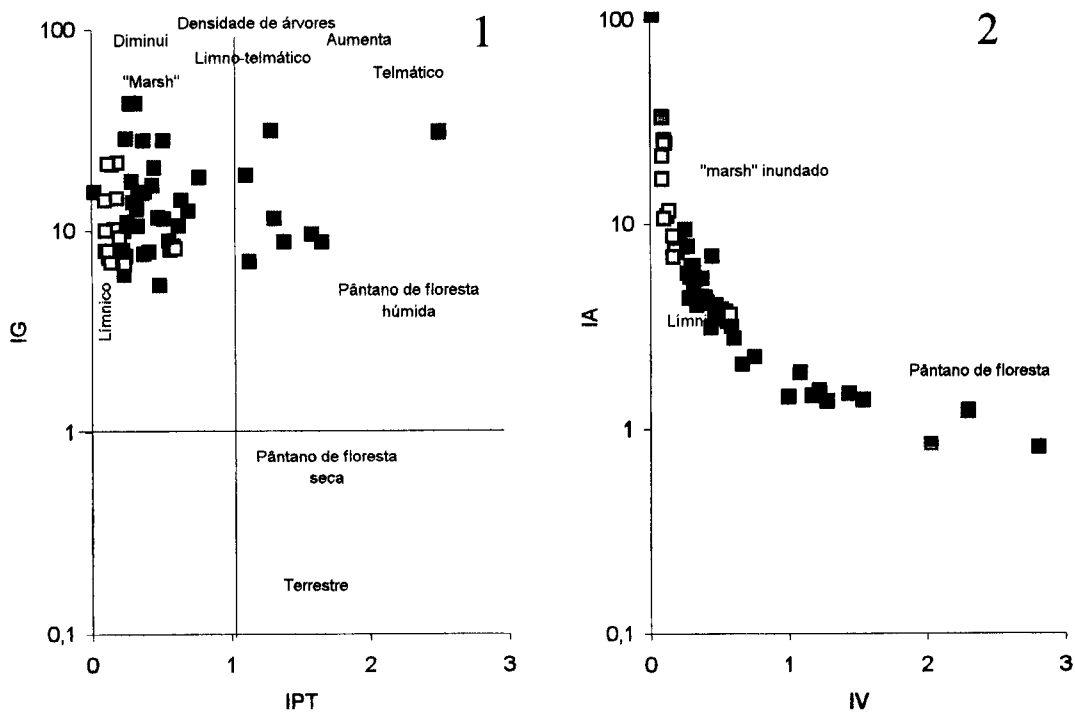


Figura 60. Diagramas de fácies e de paleoambientes baseados na análise de macerais com projecção dos dados relativos às amostras provenientes das sondagens que interceptaram as quatro camadas principais (A, D, E e F) (tabela 27).

1. Relação dos índices IPT e IG no diagrama de fácies de Diessel (1986).
2. Relação dos índices IV e IA no diagrama de paleoambientes de Calder *et al.* (1991).
3. Diagrama ternário ilustrando a associação de fácies proposta por Mukhopadhyay (1986).

Nota: Tal como explicado no texto os índices utilizados são calculados com base nos dados da análise maceral.

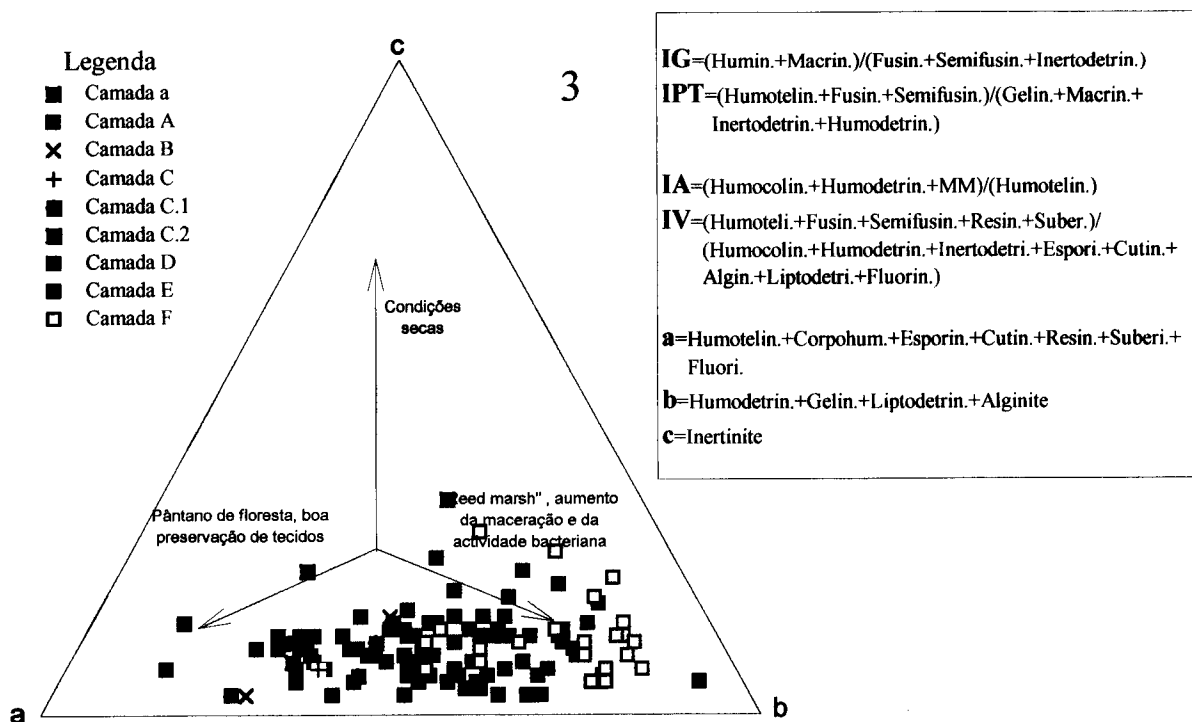
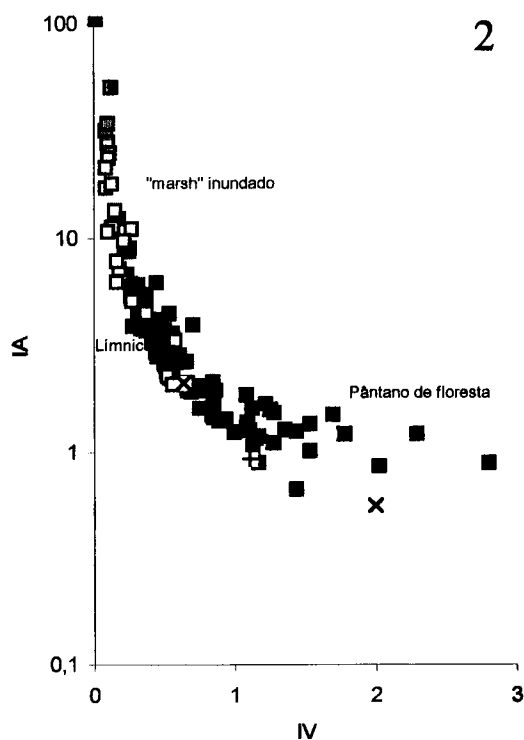
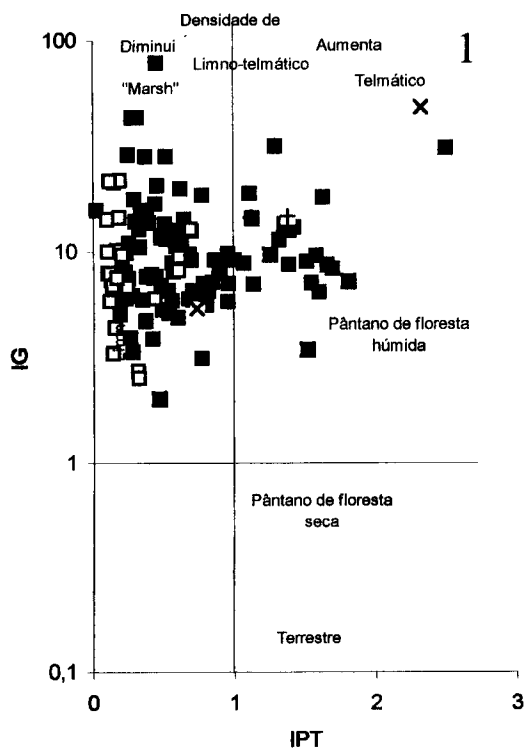


Figura 61. Diagramas de fácies e de paleoambientes baseados na análise de macerais, e projecção dos dados relativos a **todas** as amostras estudadas (tabelas 27 a 30 e 32).

1. Relação dos índices IPT e IG no diagrama de fácies de Diessel (1986).

2. Relação dos índices IV e IA no diagrama de paleoambientes de Calder *et al.* (1991).

3. Diagrama ternário ilustrando a associação de fácies proposta por Mukhopadhyay (1986).

Nota: Tal como explicado no texto os índices utilizados são calculados com base nos dados da análise maceral.

Os valores do índice de gelificação (IG) são muito variáveis tal como se depreende da observação da figura 60-1, mas sempre superiores a 6 (tabela 27) o que nos indica que a matéria orgânica foi preservada em condições húmidas devido ao facto de a lâmina de água cobrir permanentemente a turfeira. Os valores relativamente elevados do índice de influência da água ( $IA \geq 1$ , figura 60-2 e tabela 27) confirmam que a turfa que deu origem aos nossos carvões permaneceu sempre saturada de água, o que pode justificar as pequenas percentagens de inertinite encontradas. Mais ainda, a presença de alginite na camada F e nas camadas E e D de algumas sondagens é, realmente, indicador de condições subaquáticas (Hagemann & Wolf 1989). Verifica-se, ainda, que a coluna de água diminui da camada F para a camada A. Além disso, na camada F, as matrizes organo-minerais evidenciam uma laminação materializada pela própria matéria orgânica (Estampas 21, 22 e 41) e que reflectem o regime hidrodinâmico do meio. Por sua vez, na camada mais superior (A) e na parte norte da bacia (sondagens F-98 e F-51), a ocorrência de sesquiterpenóides juntamente com diterpenóides são indicadores da presença de gimnospermas e de uma menor coluna de água.

A observação dos diagramas de Diessel (1986) e de Calder *et al.* (1991) (fig. 60-1 e 2) permite dizer que, em geral, é bem evidente que os domínios ocupados pelas quatro camadas são sensivelmente os mesmos nos dois diagramas. O diagrama ternário de Mukhopadhyay (1986) (fig. 60-3) mostra esta mesma tendência e confirma, mais uma vez, as condições húmidas em que a turfa de origem permaneceu. Todas as camadas e, especialmente a camada F, mostram uma pronunciada actividade bacteriana em condições de anaerobiose demonstrado pelo elevado teor de hopanóides encontrados na fracção alifática. Também a presença de fluorinite nesta camada é um indicador de condições de anaerobiose (Dehmer 1989).

Considerando todas as amostras estudadas (fig. 61), os domínios ocupados pelas quatro camadas principais mantêm-se, ainda que mais alargados, sugerindo variações laterais de fácies para os bordos da bacia. Muito embora as condições húmidas se mantenham, algumas amostras apresentam valores mais elevados do parâmetro  $c$  de Mukhopadhyay (tabelas 28 a 30 e 32) indicando, por isso, condições menos húmidas nos bordos da bacia.

**6.2.4.** Estas características ambientais podem ainda ser confirmadas pelos resultados obtidos para a composição em microlitótipos. Assim, na tentativa de revalidar as interpretações efectuadas com base nos diagramas paleoambientais e de fácies definidos por Diessel (1986), Calder *et al.* (1991) e Mukhopadhyay (1986), projectaram-se as amostras em estudo nos diagramas de fácies de Marchioni 1980 (*in Pradier et al.* 1994) e paleoambientais de Smyth (1984). Para tal é necessário o cálculo dos parâmetros A, B, C e D de Marchioni 1980<sup>21</sup> (*in Pradier et al.* 1994) e A', B' e C' de Smyth<sup>22</sup> (1984). Dado que estes índices foram definidos para carvões de grau médio e superior tivemos necessidade de

---

<sup>21</sup> Parâmetros de Marchioni 1980 (*in Pradier et al.* 1994):

- A=Trimacerite+Liptite
- B=Inertite
- C=Vitrite+Clarite+Vitrinertite
- D=Durite+Carbominerite

<sup>22</sup> Parâmetros de Smyth (1984):

- A'=Vitrite+Clarite
- B'=Trimacerite+Vitrinertite+Liptite
- C'=Inertite+Durite



paralelizar, com base na lógica genética, a nomenclatura desta gama de carvões com a dos carvões de grau inferior mediante a proposta apresentada no quadro 12.

**Quadro 12.** Equivalência entre a nomenclatura dos microlitótipos dos carvões de grau inferior e os dos carvões de grau médio e superior utilizada no cálculo de parâmetros dos diagramas de fácies: parâmetros A, B, C e D de Marchioni 1980 (*in Pradier et al.* 1994) e parâmetros A', B' e C' de Smyth (1984).

Grau inferior	Grau médio e superior
vitro-textite	
vitro-ulmite	vitrite
corpo-vitro-telite	
gelite	
lipto-telite	liptite
inertite	inertite
inerto-detríte	
reso-vitro-telite	
colo-claro-telite	clarite
corpo-subero-telite	
claro-detríte	
colo-claro-detríte	
invitro-detríte	vitrinertite
colo-invitro-detríte	
duro-detríte	durite
vitro-detríte	
colo-vitro-detríte	trimacerite

Neste sentido, as designações vitro-detríte e colo-vitro-detríte, apesar de corresponderem a detritos húmicos, unidos ou não por um cimento de gelinite, não foram incluídos na vitrite, mas sim na trimacerite devido ao facto de estes microlitótipos corresponderem a atrinites e a densinites que possuem também liptinites e inertodetrinites que, após a diminuição da porosidade verificada nas primeiras fases da incarbonização geoquímica, terão como resultado trimacerites.

Os valores dos parâmetros de Marchioni e de Smyth são apresentados nas tabelas 33 e 34, e foram projectados nos diagramas definidos por estes autores (fig. 62).

Apesar das amostras seleccionadas apresentarem uma variação considerável na sua composição, globalmente, pode dizer-se que quase todas as amostras se distribuem nas áreas definidas para ambientes fluviais e/ou de planícies de inundação, lagunares e/ou de lago confinado e de delta superior (fig. 62-1): a camada F e D no domínio lagunar mais perto do delta superior; a camada A mais perto da área fluvial. Do mesmo modo, no diagrama de fácies de Marchioni (fig. 62-2), as amostras projectam-se predominantemente no domínio telmático: a camada F na área correspondente ao pântano de vegetação herbácea, as restantes camadas no domínio pântano de floresta verificando-se ainda, que a camada A tende a aproximar-se da área definida para pântano de floresta húmido.

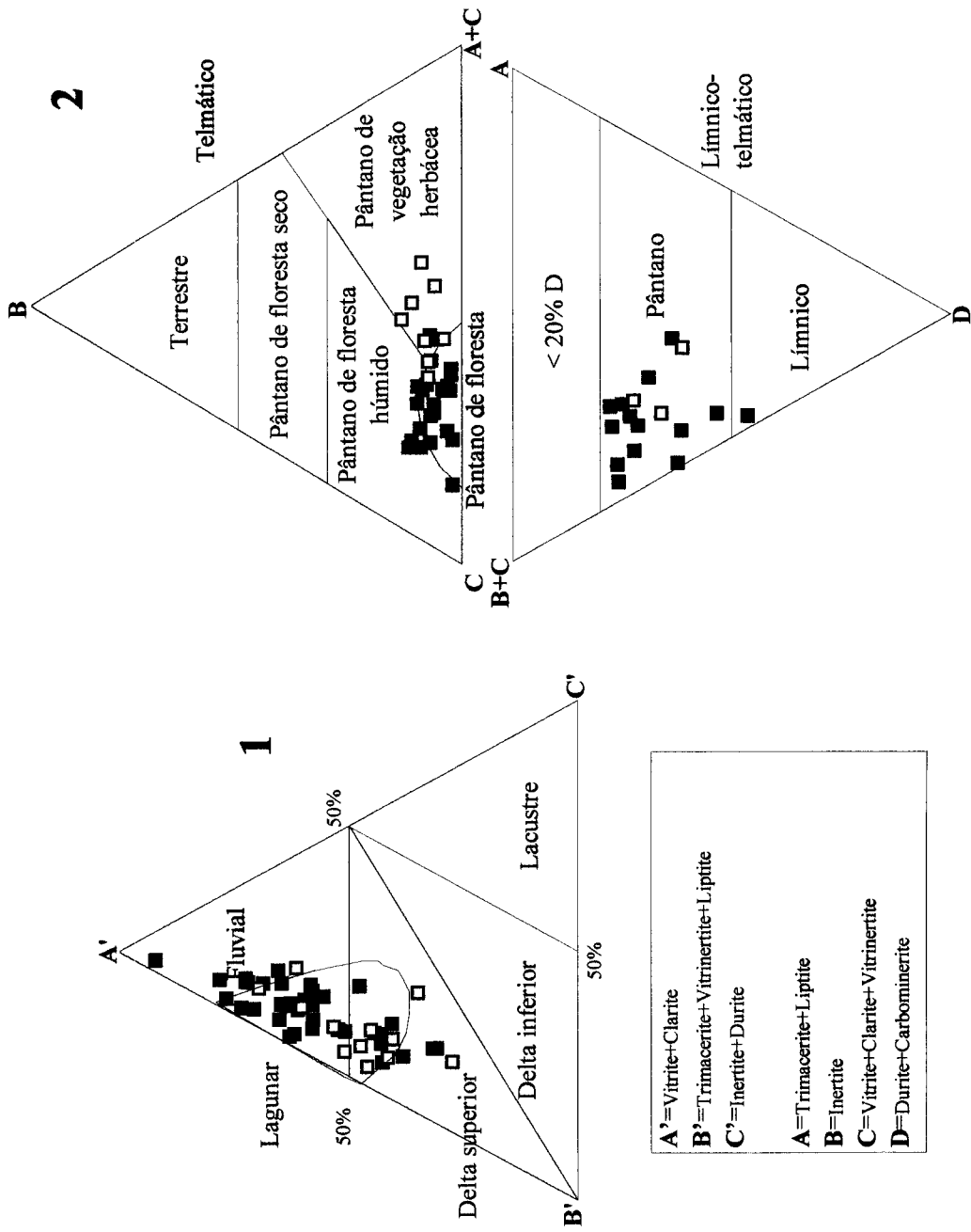


Figura 62. Diagramas de fácies e de paleoambientes baseados na composição em microlitótipos e carboninertes com projeção dos dados relativos às amostras em que se determinou a composição em microlitótipos e carboninertes (tabelas 33 e 34).

1. Diagrama ambiental de Smyth (1984).

2. Diagrama de fácies de Marchioni (1980 in Pradier *et al.* 1994).

Nota: Tal como explicado no texto os índices utilizados são calculados com base nos dados da análise de microlitótipos e carboninertes.

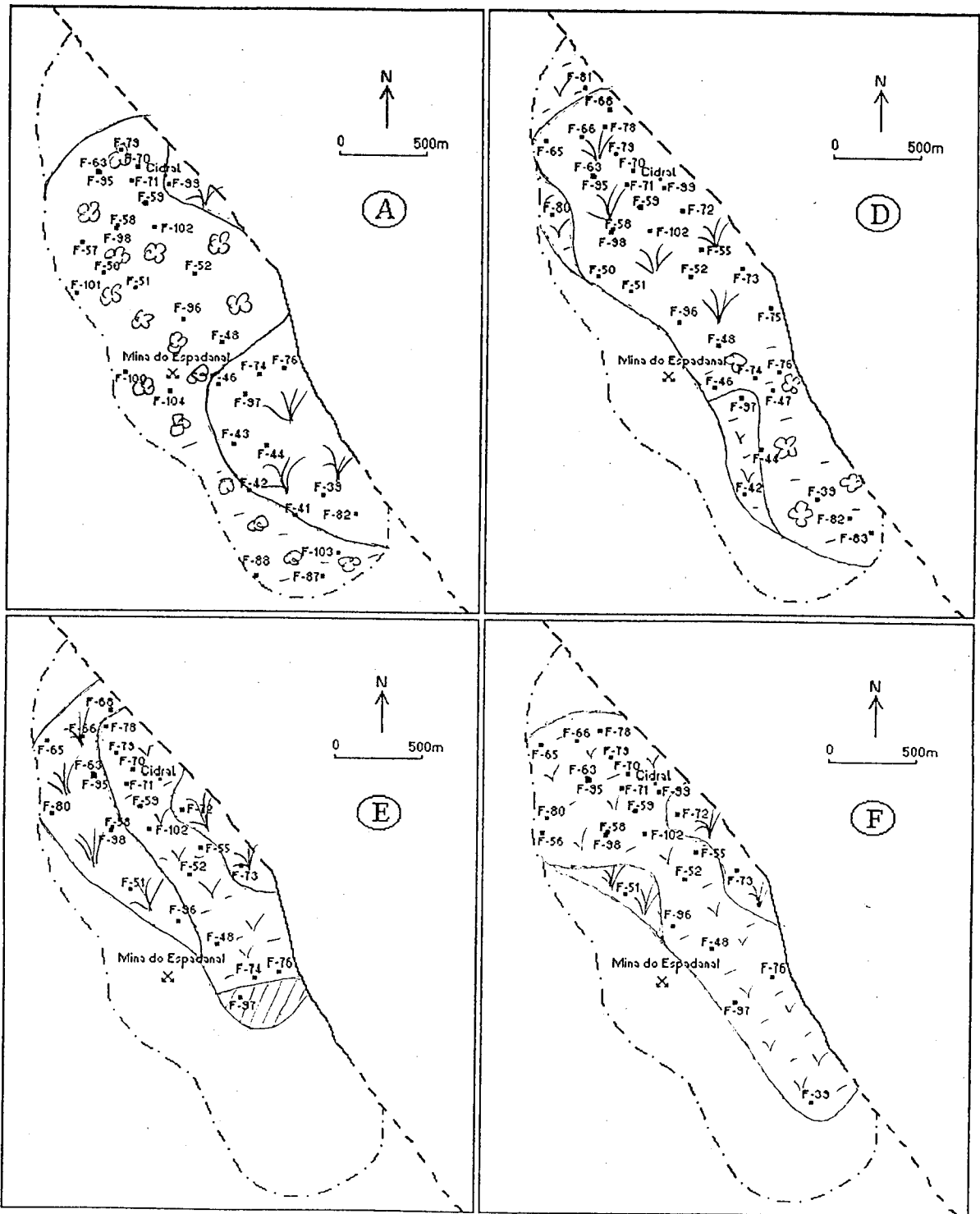
**6.2.5.** Com base no conjunto de resultados agora discutido, definimos para as lignites de Rio Maior um conjunto de cinco fácies, a saber: aquático, pântano de vegetação herbácea (“marsh”), pântano misto de vegetação herbácea e de floresta (“swamp-marsh complex”) e pântano de floresta (“swamp forest”) este último com duas fácies distintas, uma mais húmida e outra menos húmida. As principais características petrográficas assim como o regime hidrográfico de cada uma das fácies definidas, são apresentadas no quadro 13.

**Quadro 13.** Fácies definidas neste trabalho para as lignites de Rio Maior, suas características petrográficas e regime hidrográfico.

Pântano de floresta		Pântano misto de vegetação herbácea e de floresta	Pântano de vegetação herbácea	Aquático
menos húmido	mais húmido			
Humotelinite (textinite) abundante	Humotelinite (ulminite) abundante	Dominantemente humodetrinite; Humotelinite presente; resinite e suberinite presentes	Dominantemente humodetrinite; Humotelinite ocasional; ausência de resinite e suberinite; alginite presente	Ausência de humotelinite; predomínio de humodetrinite; alginite frequente
Nível freático ligeiramente abaixo da superfície topográfica da bacia	Nível freático acima da superfície topográfica da bacia	Nível freático acima da superfície topográfica da bacia	Totalmente inundada	Totalmente inundada

A distribuição espacial destas fácies, nas quatro camadas principais identificadas na Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior, é apresentada na figura 63. A camada mais profunda (F) é aquela que apresenta maior uniformidade de fácies, tendo sido depositada num pântano de vegetação herbácea. No entanto, nos bordos oriental e ocidental na parte central da bacia, o pântano apresentava características mistas (de vegetação herbácea e de floresta). Esta zona da bacia coincide com a ocorrência de uma falha orientada N 30°E (fig. 3) definida e interpretada por Carvalho & Pereira (1973) e que deve ter condicionado inicialmente a deposição das turfas, sobretudo aquelas que se encontram a norte deste acidente geológico, uma vez que a espessura de sedimentos nesta zona da bacia é maior (veja-se sondagem F-98, fig. 25). Na parte sul deste acidente, as sondagens que interceptaram as quatro camadas principais dispõem-se ao logo do bordo oriental e paralelamente à falha do Cidral, sugerindo que as movimentações desta falha produziram o abatimento relativo do lábio sudeste (Cabral 1995), controlando a sedimentação de toda a sequência sedimentar nesta zona.

A camada E é aquela que apresenta uma maior diversidade de fácies. Na parte sul o ambiente de deposição apresenta características mais aquáticas (F-97), verificando-se, na parte central, um pântano de vegetação herbácea e, nos bordos oriental e particularmente no bordo ocidental, um pântano com características mistas (de vegetação herbácea e de floresta).



**Legenda**






- |   |  |
|---|--|
|  Aquático  |  Pântano de floresta (mais húmido)  |
|  Pântano de vegetação herbácea                     |  Pântano de floresta (menos húmido) |
|  Pântano misto de vegetação herbácea e de floresta |  |

Figura 63. Distribuição espacial das fácies orgânicas definidas para as quatro camadas principais (A, D, E e F) de lignites de Rio Maior (ver quadro 13).

Na parte norte da bacia, a camada D apresenta características petrográficas correspondente a um pântano misto de vegetação herbácea e de floresta, apenas com duas pequenas zonas de pântano de vegetação herbácea. Nesta altura da deposição, a parte sul parece ser dominada por um pântano de floresta húmido passando a um pântano de vegetação herbácea no bordo ocidental.

Pelo contrário, durante a deposição da camada A, a zona sul da bacia era dominada por um pântano misto de vegetação herbácea e de floresta, ficando o pântano de floresta húmido limitado ao bordo ocidental. A parte norte era então dominada por um pântano de floresta, ainda que menos húmido dado que permitia o desenvolvimento de uma vegetação de coníferas particularmente a *Sequoia* (conjunto polínico F definido por Diniz 1984a). A variação de fácies observada na parte sul durante a deposição de toda a sequência sedimentar deve corresponder a impulsos da falha do Cidral que permitiram períodos de inundação do bordo oriental durante a deposição das camadas E e A, e períodos com menos água durante a deposição da camada D.

Na figura 64 estão esquematicamente representados os diferentes tipos de pântanos (Moore 1995). Em Rio Maior e, segundo a interpretação agora proposta, estiveram presentes os tipos A, B e C, com tendência evolutiva global de A para C, ainda que com as variações descritas. Estes pântanos são todos eles reotróficos.

Apesar de não existir uma correlação perfeita entre os conjuntos polínicos definidos por Diniz (1984a) e as diferentes camadas de lignite (fig. 5) parece existir uma correspondência entre esses conjuntos polínicos e as fácies por nós definidas. Deste modo, a presença de plantas herbáceas é relativamente constante com o máximo do conjunto polínico A. Este conjunto, que corresponde à camada F, é, de facto, constituído por vegetação herbácea na sua maior parte plantas aquáticas (*Typha*, *Potamogeton*, *Nuphar*, entre outras). Nos conjuntos polínicos B, D e F (Diniz 1984a) que correlacionam, grosso modo, com as camadas E, D e A respectivamente (fig. 5), os arbustos e as árvores tiveram um papel importante. No entanto, a importância relativa dos diferentes elementos não foi sempre a mesma: a *Myrica* e as *Cyrillaceae-Clethraceae* predominam no conjunto B; a *Myrica*, a *Nyssa* (próximo da *N. aquatica*) e o *Symplocos* no conjunto D; e a *Myrica* e as *Taxodiaceae* (*Taxodium* e *Sequoia*) no conjunto F.

**6.2.6.** Em síntese, as lignites de Rio Maior foram depositadas em ambientes de transição com passagem a um regime fluvial (Cunha *et al.* 1993) tal como sugerido pelo diagrama ambiental de Smyth (fig. 62-1). As condições paleoambientais são as seguintes:

- nível freático sempre acima da superfície topográfica da bacia; no entanto, durante a deposição da camada A na parte norte da mesma, o nível freático deveria estar ligeiramente abaixo da superfície topográfica da bacia. Os elevados teores de matéria mineral presentes nas lignites também confirmam a importância do nível freático na deposição destes sedimentos tal como se pode observar na figura 65. Na mesma figura podemos ainda apreciar a diminuição da coluna de água e, automaticamente, a menor influência do nível freático na passagem de um pântano de vegetação herbácea (“marsh”) para um pântano de floresta. A posição do nível freático relativamente elevado é compatível com o clima húmido que se fazia sentir (Diniz 1984a, Pais 1989, Barbosa & Reis 1991).

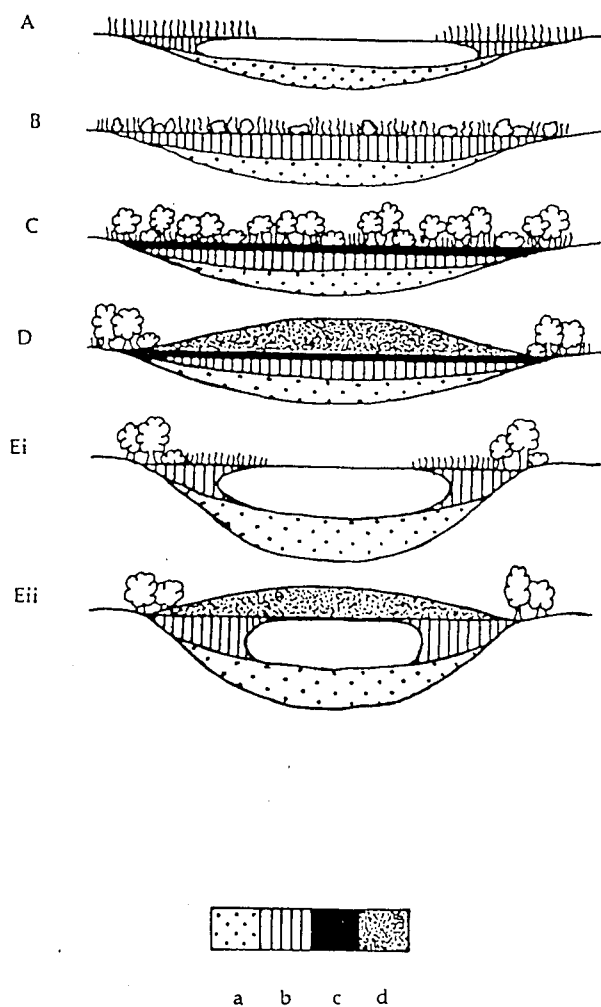


Figura 64. Representação esquemática dos diferentes tipos de pântanos (Moore 1995).

**A** - Pântano de vegetação herbácea (“marsh”);

**B** - Pântano de vegetação herbácea e de floresta (“swamp-marsh complex”);

**C** - Pântano de floresta (“swamp forest”);

**D** - Pântano elevado (“raised bog”);

**Ei** - Pântano de vegetação herbácea (“marsh”) a desenvolver uma plataforma flutuante;

**Eii** - Pântano elevado flutuante (“bog”).

Tipos de sedimentos: **a** - Sedimentos límnicos; **b** - turfa de vegetação herbácea; **c** - turfa xilóide; **d** - turfa proveniente de pântanos elevados.

Os pântanos de tipo D, Eii são ombrotróficos os restantes são reotróficos.

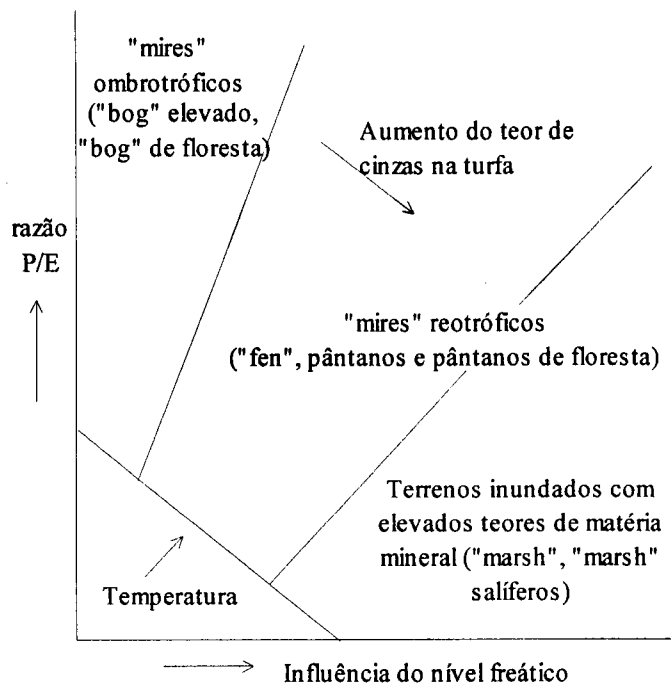


Figura 65. Relação entre a influência relativa do nível freático e da pluviosidade no desenvolvimento de um pântano (Moore 1987). P - Precipitação; E - Evaporação

• os elevados quocientes de gelificação de algumas amostras provenientes da camada F implicam ambientes mais alcalinos o que justificaria o facto de a fracção biogenética dos “diatomitos” das camadas mais inferiores e, particularmente da camada K4 (Monteiro 1980), ser praticamente nula. Além disso, a presença de alginite nesta camada sugere, de facto, estas condições de pH, já que ambientes ácidos enibem o desenvolvimento de colónias (Stach *et al.* 1982). É ainda possível, que a dimensão das colónias dependa do pH da água do pântano (Stach *et al.* 1982) e, sendo assim, as colónias de *Botryococcus* de grandes dimensões encontradas na camada E da sondagem F-97 (Estampa 26 fotos 1 e 2) sugerem ambientes alcalinos, uma vez que o teor de matéria mineral é muito elevado e, conseqüentemente, a percentagem de substâncias húmicas é baixa diminuindo, deste modo, a presença de ácidos húmicos que tornam a água do pântano mais ácida. Estas condições de alcalinidade podem estar relacionadas com a inundação da bacia com água marinha (Baas Becking *et al.* 1960) proveniente da transgressão do Plasenciano que atingiu a região de Rio Maior (Cunha *et al.* 1993, Cunha 1994), o que estaria de acordo com os elevados teores de enxofre total encontrados.

Porém, nas camadas superiores, particularmente D e A, a presença de espongiários de carapaça siliciosa e característicos de água doce (Estampas 36 e 37), a ocorrência de frústulos de diatomáceas (Estampa 35), assim como a ausência de alginite, indicam que a água do pântano seria mais ácida (Baas Becking *et al.* 1960). Apesar da camada D apresentar elevados teores de enxofre sulfato, estes poderão estar relacionados com infiltrações de sais provenientes dos sedimentos evaporíticos que afloram na parte norte da bacia.

• a presença de pirite em todas as camadas permite inferir condições de anaerobiose, particularmente evidentes na camada F. Também o elevado teor de hopanóides, os baixos valores encontrados para a razão pristano/fitano (tabela 23), bem como a ocorrência de

fluorinite nesta camada, confirmam as condições de anaerobiose e, conseqüentemente, a presença de ambientes redutores.

### 6.3. Grau de evolução da matéria orgânica

O grau de incarbonização traduz o estado final atingido pela matéria orgânica durante a evolução pós-deposição. As alterações sofridas pela matéria orgânica durante as primeiras fases diagenéticas são extremamente importantes e condicionam a composição petrográfica dos carvões, no entanto é a temperatura o principal factor que irá condicionar o grau de evolução. Do ponto de vista petrográfico verifica-se que a matéria orgânica que constitui as lignites de Rio Maior se encontra muito pouco evoluída e que, muito provavelmente, a temperatura a que estiveram sujeitas foi muito baixa, não ultrapassando os 50°C. Esta temperatura foi estimada tendo em conta o facto de a temperatura ideal para a destruição da celulose pelas bactérias ocorrer entre os 30 e os 40°C (Stach *et al.* 1982) e pelo facto de só terem sido encontradas relíquias de celulose em algumas amostras da camada A e da parte norte da bacia (Est. 1. foto 1 e 2).

Nesta gama de evolução da matéria orgânica, nenhum dos parâmetro clássicos de grau é um bom parâmetro para avaliar o grau de evolução, uma vez que se está em plena fase de incarbonização bioquímica coincidente com as primeiras fases da diagénese, onde as transformações que estão a decorrer são muito severas e estão condicionadas por vários factores nomeadamente químicos e, particularmente, biológicos. A variedade de aspectos petrográficos apresentados é, sem dúvida, prova disso mesmo. Relativamente aos constituintes ligno-celulósicos, foram observados todos os termos de transição resultantes das transformações sofridas por estes constituintes durante esta fase de incarbonização. Este facto é particularmente evidente no aspecto apresentado na Estampa 2 foto 1, onde se podem observar, no mesmo tecido, poderes reflectores diferentes, muito embora a intensidade e a cor de fluorescência seja a mesma em todo (Est. 2 foto 2). Também o elevado grau de porosidade observado, quer em microscopia óptica, quer em microscopia electrónica de varrimento, comprovam, mais uma vez, o grau de evolução precoce da matéria orgânica.

A observação da tabela 17 e das figuras 21 a 23 referidos em 5.1.2.6.3. permite dizer que em todas as camadas a corpohuminite é o maceral do grupo da huminite que possui poder reflector mais elevado. Dos macerais do subgrupo da humodetrinite (atrinite e densinite) a atrinite mostra, em todas as camadas, reflectância mais baixa. É, sem dúvida, nos macerais do subgrupo da humotelinite que se observam variações mais consideráveis. Na camada A, a textinite e a ulminite são os macerais que apresentam poder reflector mais baixo verificando-se uma tendência de aumento, em profundidade, para valores semelhantes ao da corpohuminite, aumento esse particularmente visível na ulminite. Esta variabilidade de reflectância nos diferentes macerais do grupo da huminite tinha sido já observada por Valceva (1979), Russel (1984) e por Mukhopadhyay (1989). O mesmo se passa em turfás (Cohen *et al.* 1987) em que as "humocolinites" apresentam, sempre, reflectâncias superiores às "humotelinites", sendo estas diferenças interpretadas como o resultado do ambiente em que se depositaram as turfás, bem como do tipo de vegetação que lhes deu origem.



Este facto mostra bem a precaução com que devem ser utilizados os valores de poder reflector da huminite, mesmo que se tenha o cuidado de seleccionar o maceral a medir, tal como foi sugerido por Marchioni (1985).

Apesar de todas estas condicionantes e sabendo, através das observações microscópicas, que a matéria orgânica das lignites de Rio Maior se encontra num grau de evolução muito precoce, procurou-se estimar este grau utilizando todos os parâmetros possíveis, quer petrográficos quer geoquímicos.

Os valores de poder reflector medidos nas amostras agora estudadas (0,18 a 0,31%) e os baixos valores do parâmetro microfluorimétrico  $Q(650/500)$  determinado em alguns macerais do grupo da liptinite confirmam este grau de evolução. Do mesmo modo, todos os parâmetros geoquímicos e ensaios fisico-químicos que avaliam o grau de evolução da matéria orgânica, tais como poder calorífico, Tmax, CPI, a razão  $\beta\beta/\alpha\beta$  homohopano apontam neste sentido. O facto de a razão que relaciona as concentrações relativas dos grupos carboxilo e carbonilo com os aromáticos (factor C, ver tabela 25) apresentar valores muito semelhantes, indica que todos os carvões de Rio Maior apresentam o mesmo grau de evolução (Ganz & Kalkreuth 1990).

Os valores elevados de CPI (tabela 23), os baixos valores da razão  $\beta\beta/\alpha\beta$  homohopano (tabela 23) e os valores encontrados para o parâmetro Tmax (entre 395 e 423°C), estão de acordo com os valores do poder reflector e do parâmetro microfluorimétrico  $Q(650/500)$  e, também, de acordo com os aspectos petrográficos (porosidade observada ao microscópio).

De todos os parâmetros petrográficos e geoquímicos estudados, o Tmax obtido na pirólise Rock-Eval parece ser, o mais sensível e o que melhor evidencia as variações, ainda que muito suaves, no grau de evolução da matéria orgânica das diferentes camadas. De uma maneira geral, este parâmetro aumenta em profundidade (fig. 48) sugerindo que o grau de evolução atingido se deve à subsidência normal. O elevado valor de Tmax encontrado na camada E da sondagem F-97 que, além do mais, é superior ao da camada F da mesma sondagem, contradiz o que se acabou de afirmar. No entanto, e como já foi anteriormente referido, este valor está influenciado pela composição petrográfica e é devido à elevada percentagem de alginite que ocorre nesta camada (tabela 2).

Procurou-se ainda correlacionar Tmax com a espessura de sedimentos. Verificou-se que existe correlação linear entre Tmax e a espessura de sedimentos<sup>23</sup> existentes a tecto de cada uma das camadas. Nas sondagens F-51 e F-98 (fig. 66) os coeficientes de correlação são elevados (0,91 e 0,94 respectivamente), apresentando a sondagem F-97 (fig. 66) um coeficiente de correlação baixo ( $r=0,63$ ) devido ao facto de a camada E apresentar um valor de Tmax superior aquele que foi encontrado na camada que se situa a muro (F).

Se se calcular a diferença entre Tmax da camada mais superior (A) e da camada mais profunda (F) (tabela 35) verifica-se que nas sondagens F-51 e F-98 o valor desta diferença (20 e 19°C respectivamente) corresponde à mesma espessura de sedimentos (59m). Para a sondagem F-97 o valor desta diferença é de apenas 4°C (embora, a camada E apresente um valor Tmax superior à camada F devido, como já foi referido, à elevada percentagem de alginite) o que equivale a uma menor espessura de sedimentos. A figura 67

---

<sup>23</sup> Os dados relativos à espessura de sedimentos devem ser consultados no Anexo I.

mostra a relação existente entre  $\Delta T_{max}$  e a espessura de sedimentos existente entre a camada A e a camada F.

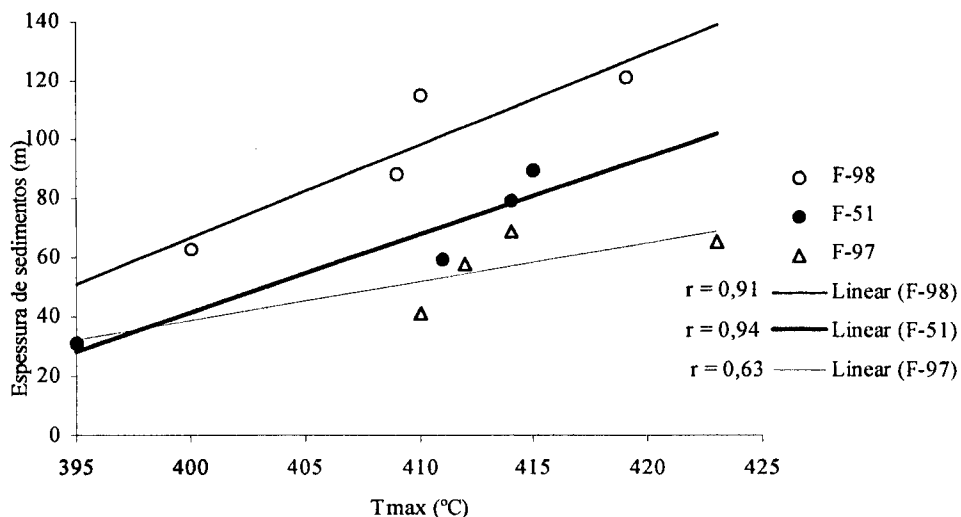


Figura 66. Correlação entre o parâmetro  $T_{max}$  (°C) obtido na pirólise Rock-Eval e a espessura de sedimentos (m) existente a tecto de cada camada nas sondagens F-51, F-97 e F-98.

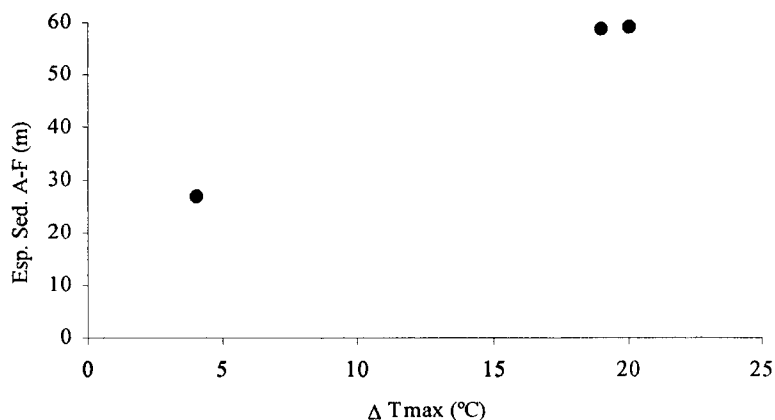


Figura 67. Relação entre  $\Delta T_{max}$  (°C) e a espessura de sedimentos (m) existente entre as camadas A e F.

Os valores de  $T_{max}$  encontrados para a camada A são sempre inferiores podendo dizer-se que não existe qualquer relação com a espessura de sedimentos acima desta camada. Isto pode ser devido ao facto de a espessura de sedimentos que permitiu atingir este grau de maturidade ser diferente da actual (erosão parcial). No entanto, verificou-se que a huminite, e muito especialmente a humotelinite, da camada A da sondagem F-97 se apresenta bem gelificada e exhibe o maior valor de  $T_{max}$  (410°C). Por sua vez a humotelinite da mesma camada nas outras sondagens é constituída, essencialmente, por restos lenhosos fósseis, muito pouco evoluídos, o que está de acordo com o facto de os valores de  $T_{max}$  serem inferiores.

## 6.4. Os carvões de Rio Maior como potenciais produtores de hidrocarbonetos (líquidos e gasosos)

Durante as duas últimas décadas foi admitido que alguns carvões e, especialmente, alguns macerais, podem ser considerados como fonte de hidrocarbonetos (Saxby & Shibaoka 1986). De uma maneira geral, os carvões apresentam melhores rendimentos na produção de gás do que de petróleo (Tissot & Welte 1984), no entanto, o teor de liptinite assim como o tipo de liptinite presente poderá aumentar o seu potencial petrolífero. Os carvões de grau inferior do Terciário, relativamente ricos em liptinite, especialmente resinite, e contendo huminite fluorescente, sugerem assim a possibilidade de apresentarem um maior potencial petrolífero do que o normalmente observado nos outros carvões (Mukhopadhyay 1989, Fowler *et al.* 1991, Hetényi & Sajgó 1990).

Ganz & Kalkreuth (1987) consideram num diagrama (fig. 68) os parâmetros que medem o potencial de uma rocha (incluindo os carvões) em hidrocarbonetos obtidos por pirólise Rock-Eval (S2 e S1) e por espectroscopia de infravermelhos (factor AxTOCx10), definindo uma zona propícia à produção de hidrocarbonetos líquidos e, outra, à produção de hidrocarbonetos gasosos.

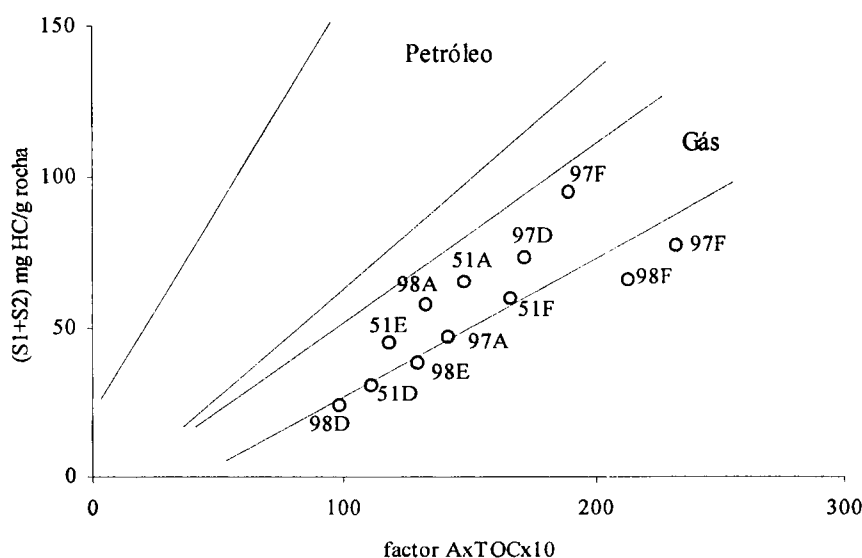


Figura 68. Projecção das lignites de Rio Maior no diagrama que relaciona os potenciais em hidrocarbonetos (líquidos e gasosos) estimados pelos parâmetros de pirólise Rock-Eval S1+S2 (mg HC/g rocha) com os parâmetros obtidos por espectroscopia de infravermelhos (Ganz & Kalkreuth 1987) (Exemplo: 51F=sondagem F-51, camada F).

As lignites de Rio Maior são carvões húmicos constituídos por matéria orgânica de origem terrestre e, por esta razão, ficam projectadas, nos diagramas de van Krevelen (fig. 32), de Ganz & Kalkreuth (fig. 46) e de Espitalié *et al.* (1985b) (fig. 53), na zona definida para o cerogénio tipo III, apresentando este tipo de cerogénio bons rendimentos na produção de gás. As amostras estudadas projectam-se no diagrama de Ganz & Kalkreuth (1987) na zona dos hidrocarbonetos gasosos o que, de facto, se apresenta de acordo com o tipo de matéria orgânica presente.

Como ficou anteriormente demonstrado, a matéria orgânica das nossas amostras encontra-se num estado de evolução muito precoce (imatura), correspondente à diagénese. Durante as primeiras fases diagenéticas libertam-se pequenas quantidades de hidrocarbonetos líquidos (primeira fonte de hidrocarbonetos) (fig. 13) que incluem essencialmente compostos NSO, de elevado peso molecular, que correspondem às resinas e aos asfaltenos (Tissot & Welte 1984). Estes hidrocarbonetos correspondem aos betumes<sup>24</sup> extraídos pelos solventes orgânicos. Nesta fase precoce pode também ser gerado algum gás, especialmente se a matéria orgânica é do tipo III. O hidrocarboneto gasoso gerado durante esta fase é o metano, neste caso particular designado por gás biogénico (fig. 13).

O gás biogénico resulta da actividade bacteriana (Tissot & Welte 1984). Em condições de anaerobiose, as bactérias utilizam o oxigénio existente na matéria orgânica oxidada, particularmente nos hidratos de carbono. A celulose é enzimaticamente degradada pelas bactérias produzindo acetato e bicarbonato, precursores do metano. Posteriormente ocorre a redução destes produtos pelas bactérias produtoras de metano. Em condições favoráveis, a formação de metano pode atingir níveis importantes.

Os valores do parâmetro S2 da pirólise Rock-Eval nas amostras provenientes da camada F de todas as sondagens e das camadas D e E da sondagem F-97 (tabela 26 e fig. 48) apresentam valores dentro dos limites esperados e propostos por Espitalié (1986) para a produção de hidrocarbonetos líquidos (entre 50 e 250mg HC/g de rocha) o que concorda com o facto de estas amostras se apresentarem mais perto do cerogénio tipo II nos diagramas de van Krevelen (fig. 32), de Ganz & Kalkreuth (fig. 46) e de Espitalié *et al.* (1985b) (fig. 53). Todas as outras amostras estudadas apresentam valores fora dos limites indicados. Contudo, se considerarmos o rendimento em hidrocarbonetos por unidade de carbono orgânico, os valores de S2 aumentam consideravelmente, sendo então o potencial petrolífero de todas as amostras e, particularmente, das camadas D e E da sondagem F-97, relativamente elevado (tabela 26 e fig. 48).

O parâmetro S2 depende do tipo de matéria orgânica presente na rocha e do seu grau de evolução. O estudo da relação entre este parâmetro e a composição petrográfica obtida a partir da análise maceral e da análise de microlitótipos das mesmas amostras é apresentada na figura 69 e permite fazer algumas considerações. De facto, as relações existentes não são lineares e as correlações, quando encontradas, são polinomiais de 2º grau.

A melhor correlação ( $r=0,91$ ) é a do parâmetro S2 com o teor em matrizes organominerais (fig. 69-2), tal como definidas por Robert (1985). De facto estas matrizes, muito ricas em liptinite e fortemente fluorescentes (Est. 40, foto 2) contribuem para a produção de hidrocarbonetos. Relativamente aos macerais do grupo da liptinite, produtores de hidrocarbonetos, verificou-se que não existe qualquer tendência definida quando se consideram individualmente, devido ao facto de ocorrerem em pequenas percentagens pelo que, pequenas variações de percentagem (1%) não traduzem variações no parâmetro S2. Contudo, observa-se que quanto maior é o teor de liptinite total (considerado "sem matéria mineral" [smm]) maior é o valor do parâmetro S2 (fig. 69-1), muito embora o coeficiente de correlação encontrado seja baixo ( $r=0,68$ ).

---

<sup>24</sup> Este é um conceito geoquímico e, não, petrográfico.

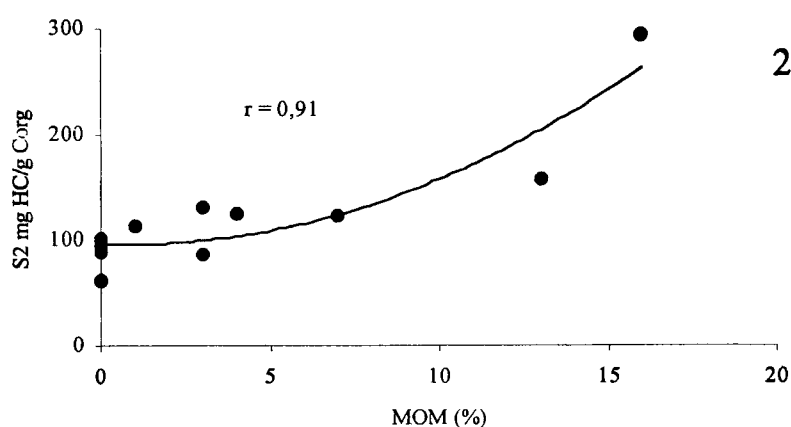
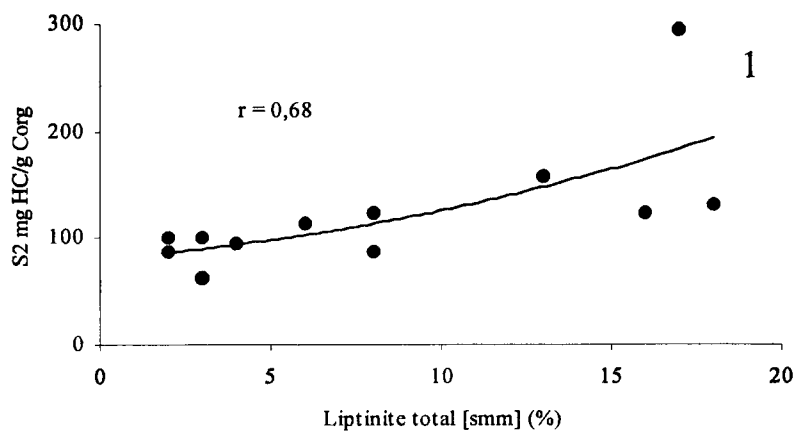


Figura 69. Correlações entre o parâmetro S2 (mg HC/g C org) obtido na pirólise Rock-Eval e (1) a composição em liptinite total (% de volume, [smm]) determinada na análise maceral e (2) Matriz organo-minerais (MOM) (% em volume) determinadas na análise de microlitótipos e carbominerites.

Relativamente ao grupo da huminite, não foi encontrada correlação com o parâmetro S2 (nas duas bases apresentadas). Existe no entanto uma relação entre S2 calculado na base mg HC/g de C org. e a huminite total (calculada na base “sem matéria mineral” [smm]), verificando-se que quanto maior é a percentagem de huminite maior é o valor do parâmetro S2.

Deste modo, pode dizer-se que nos carvões estudados, quer a liptinite (na sua totalidade e não um maceral em particular), quer a huminite, quer ainda especialmente as matrizes organo-minerais fluorescentes contribuem para a produção de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, aumentam o potencial de produção de hidrocarbonetos.

Sabendo que as matrizes organo-minerais, os macerais do grupo da liptinite em geral e, até mesmo, a huminite (Bertrand 1989) são muito ricos em constituintes hidrogenados que contribuem para a produção de hidrocarbonetos, observou-se a existência de uma relação entre o teor de liptinite total, na base “sem matéria mineral” ([smm]) e o índice de hidrogénio (fig. 70), relação esta que apresenta uma tendência igual à que foi encontrada por Mukhopadhyay & Hatcher (1993). Do mesmo modo, o teor de matrizes organo-minerais determinado na análise de microlitótipos, apresenta uma tendência semelhante que

corresponde a uma correlação polinomial de 2º grau com um coeficiente de correlação de 0,92 (fig. 71).

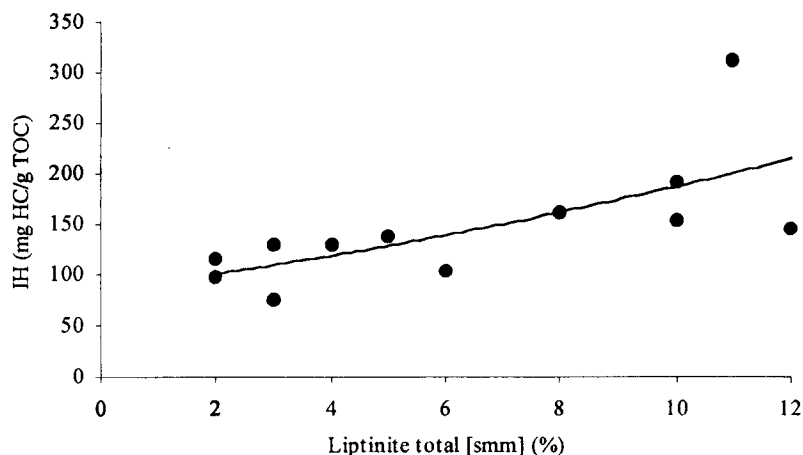


Figura 70. Relação entre o teor de liptinite total (% em volume, [smm]) e o índice de hidrogénio IH (mg HC/g de TOC) obtido a partir da pirólise Rock-Eval.

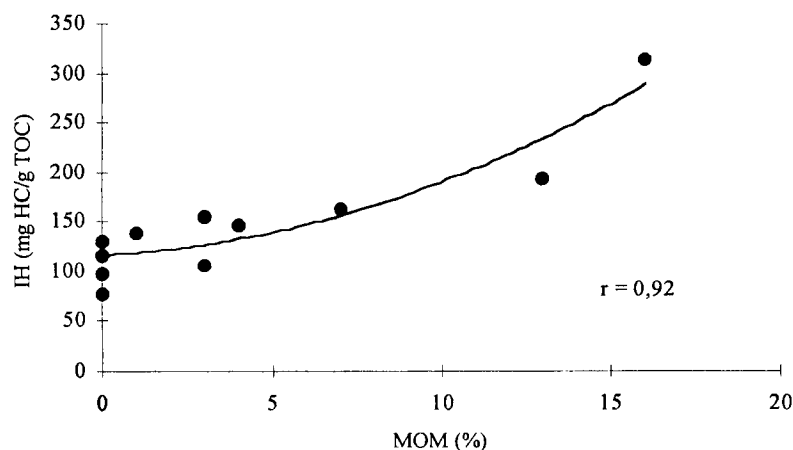


Figura 71. Correlação entre o teor de matrizes organo-minerais (MOM, % em volume) e o índice de hidrogénio IH (mg HC/g TOC) obtido a partir da pirólise Rock-Eval.

O hidrogénio está essencialmente sob a forma de hidrogénio alifático uma vez que o IH correlaciona linearmente ( $r=0,97$ ) com a concentração de hidrogénio alifático determinado por espectroscopia de infravermelhos (fig. 72). Isto é devido ao facto de ambos quantificarem ligações C-H, o primeiro por "craking", ainda que imposto por pirólise, o segundo por vibrações de tensão deste grupo funcional. Deste modo, pode ainda dizer-se que a comunidade de plantas de um pântano de vegetação herbácea ("marsh") tem maior teor de hidrogénio e, conseqüentemente, apresenta maior potencial petrolífero do que uma comunidade tipo pântano misto ("swamp-marsh complex") e de floresta (Mukhopadhyay 1989).

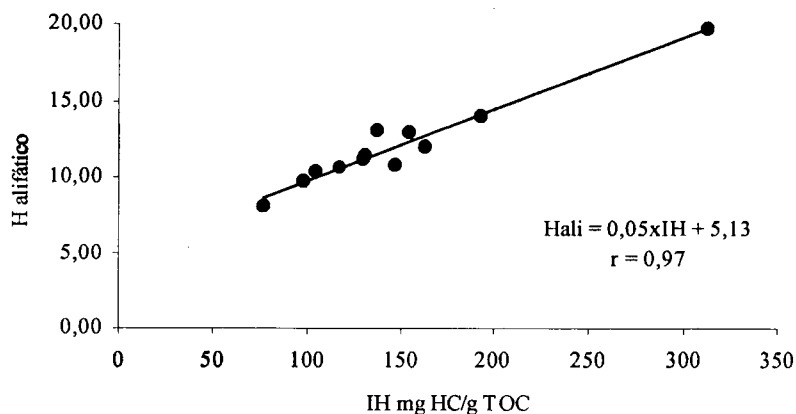


Figura 72. Correlação entre o índice de hidrogénio IH (mg HC/g TOC) obtido a partir da pirólise Rock-Eval e a concentração em hidrogénio alifático determinado por espectroscopia de infravermelhos.

O factor A definido por Ganz & Kalkreuth (1987, 1990), o qual relaciona as proporções relativas de alifáticos com os aromáticos, apresenta no nosso caso correlação linear com o parâmetro S2 sendo o coeficiente de correlação  $r=0,89$  (fig. 73). O parâmetro S2 apresenta ainda uma boa correlação ( $r=0,98$ ) com os rendimentos em hidrocarbonetos calculados utilizando a fórmula<sup>25</sup> proposta por Saxby & Shibaoka (1986) (tabela 36 e fig. 74) baseada nas razões atómicas H/C e O/C.

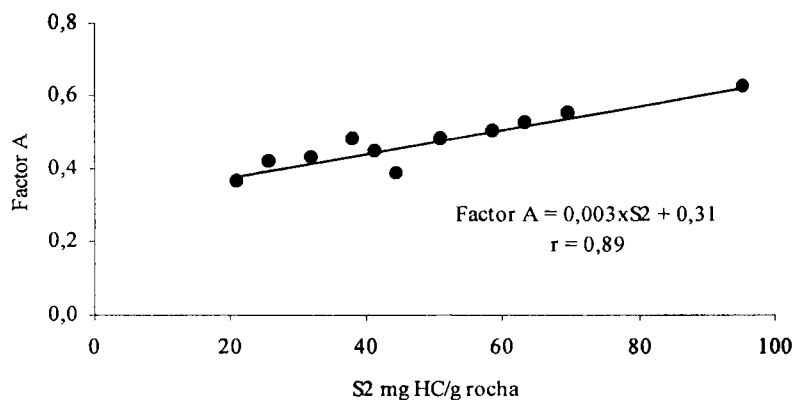


Figura 73. Correlação entre o parâmetro S2 (mg HC/g rocha) obtido na pirólise Rock-Eval e o factor  $A \times TOC \times 10$  de Ganz & Kalkreuth (1987, 1990).

Este facto sugere que o potencial em hidrocarbonetos das lignites de Rio Maior pode ser estimado, quer por ensaios de pirólise, quer por outras técnicas analíticas (análise elementar e espectroscopia de infravermelhos) que, no conjunto, apresentam resultados válidos e compatíveis.

<sup>25</sup> **Rendimento em HC** (% massa, ssc) =  $66,7 \times (H/C) - 57,0 \times (O/C) - 33,3$

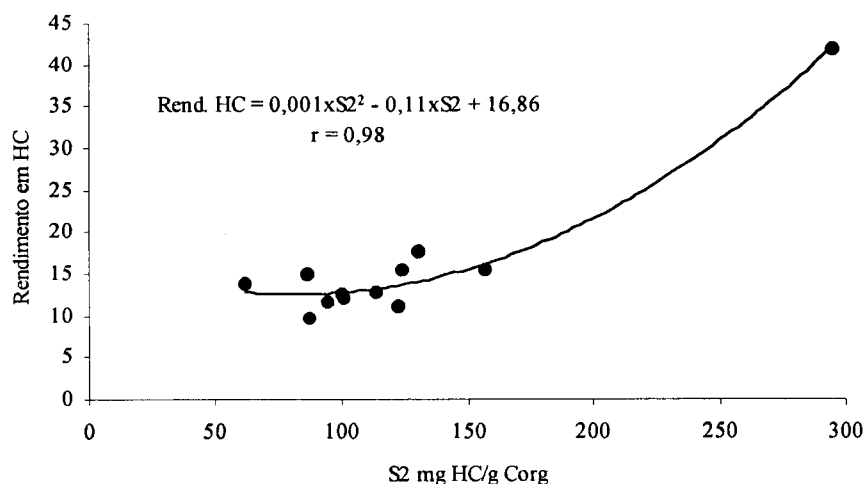


Figura 74. Correlação entre S2 (mg HC/g C org) obtido a partir da pirólise Rock-Eval e o rendimento em hidrocarbonetos (Rend. HC) calculado com base na fórmula proposta por Saxby & Shibaoka (1986).

Nestas amostras é visível ao microscópio a extracção e libertação de "hidrocarbonetos" durante a incidência da luz fluorescente azul (Estampas 47, 50 e 51). No entanto, os índices de produção (IP) são baixos como, aliás, seria de esperar para cerogénios imaturos. O índice de produção é calculado com base nos parâmetros S1 e S2 (4.3.4.), e os valores mais elevados foram encontrados na camada A nas sondagens F-51 e F-98 que correspondem também aos valores mais elevados de S1. Os sesquiterpenóides (figs 35 e 37), presentes nestas duas amostras são compostos altamente voláteis, que se libertam nas primeiras fases de aquecimento, contribuindo para aumentar o valor do parâmetro S1 (fig. 50). Ainda que exista uma maior quantidade de sesquiterpenóides na camada A da sondagem F-98 (fig. 37) e o valor de S1 seja mais elevado na sondagem F-51 (fig. 35), isto pode ser devido ao facto de os sesquiterpenóides serem altamente voláteis e se terem evaporado durante o processo de extracção.

A porosidade é outro parâmetro que parece influenciar os elevados valores de S1 encontrados em algumas das amostras estudadas. Para que os hidrocarbonetos livres fiquem aprisionados é necessário que existam espaços livres. O facto de a camada A das sondagens F-51 e F-98 apresentar elevados teores de textinite cujos lúmenes celulares se encontram abertos e não preenchidos, permite o armazenamento desses hidrocarbonetos livres. Além disso, a camada E da sondagem F-97 apresenta um valor de S1 excessivamente baixo, provavelmente devido ao facto de nesta camada a ocorrência de tecidos ser ocasional e não existirem espaços para a retenção dos hidrocarbonetos livres que contribuem para o parâmetro S1.

O facto de as camadas inferiores (a camada F de toda a bacia e as camadas E e D da parte sul da mesma) se apresentarem como bons níveis para a produção de hidrocarbonetos dada a composição da matéria orgânica presente, e atendendo a que os constituintes alifáticos e mais hidrogenados se encontram nos níveis com elevados teores de cinzas, justificaria o estudo dos níveis estéreis intercalares correspondentes, normalmente descritos como "diatomito lignitoso".



## 7. CLASSIFICAÇÃO DOS CARVÕES

Como parte integrante do estudo petrológico e geoquímico dos carvões da Bacia de Rio Maior procedemos à sua classificação de acordo com a Classificação Internacional dos Carvões em Camada da Comissão Económica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU) (Sousa & Pinheiro 1994)<sup>26</sup>.

A primeira referência à classificação destas lignites, tendo com base este sistema foi efectuado usando valores médios de algumas das amostras agora estudadas (Flores 1996). Neste trabalho apresenta-se a classificação das amostras que foram objecto de estudo geoquímico.

No que respeita ao **Grau** e atendendo à gama de incarbonização apresentada pelos nossos carvões, ou seja, “humidade do carvão em camada” (tabela 20) superior a 75% (limite definido para turfa/carvão de grau inferior C) e um poder reflector aleatório (tabelas 13 a 16) sempre inferior a 0,6% ( $\bar{R}_a < 0,6\%$ ), o parâmetro utilizado na classificação é o poder calorífico superior, em MJ/kg, calculado na base “húmido, sem cinzas” usando para o cálculo desta base a “humidade do carvão em camada”, isto é, a humidade total.

A **Categoria** é estabelecida de acordo com o teor de cinzas (alta temperatura) de amostras tal qual, calculado na base “seco”(c (AT) [s] % massa).

Quanto à **Composição Petrográfica**, este sistema considera as percentagens, em volume, dos três grupos de macerais determinados na base “sem matéria mineral” (análise maceral [smm] % volume). Para completar a nossa informação a este respeito representamos os carvões estudados também no diagrama correspondente a uma proposta submetida em 1990 à CEE-NU (Sousa *et al.* 1992).

As figuras 75 e 76 ilustram a versão actual da referida classificação. Tendo em consideração os valores do poder calorífico na base “húmido, sem cinzas” (tabela 20), das cinzas na base “seco” ([s]) (tabela 19) e da composição petrográfica calculada “sem matéria mineral” ([smm]) (tabela 2) dos carvões de Rio Maior, podemos destacar o seguinte:

- Quanto ao **Grau de incarbonização**, todos os carvões aparecem incluídos nas **Orto-lignites** (Carvões de Grau Inferior C).
- Relativamente à **Categoria**, os elevados teores em cinzas apresentados pela maioria dos carvões desta bacia levam a considerá-los desde **Carvões de Categoria Média** a **Carvões de Categoria Muito Inferior**.
- Quanto à **Composição Petrográfica** há, antes de mais que evidenciar que se trata de **Carvões Húmicos**, já que apresentam valores de liptinite inferiores a 25% e aspecto bandedo. Os macerais presentes evidenciam, igualmente, domínio de macerais do grupo da huminite em relação aos dos grupos da liptinite e da inertinite. Atendendo que a huminite é precursora provada da vitrinite não surpreende, pois, que os nossos carvões se projectem no campo vítrico da diagrama do sistema da CEE-NU (fig. 77).

<sup>26</sup> Este sistema de Classificação baseou-se na chamada Classificação de Alpern para os combustíveis sólidos (Alpern 1979, 1981, Alpern & Sousa 1991, Alpern *et al.* 1988, 1989, Sousa *et al.* 1992, Sousa & Pinheiro 1994).

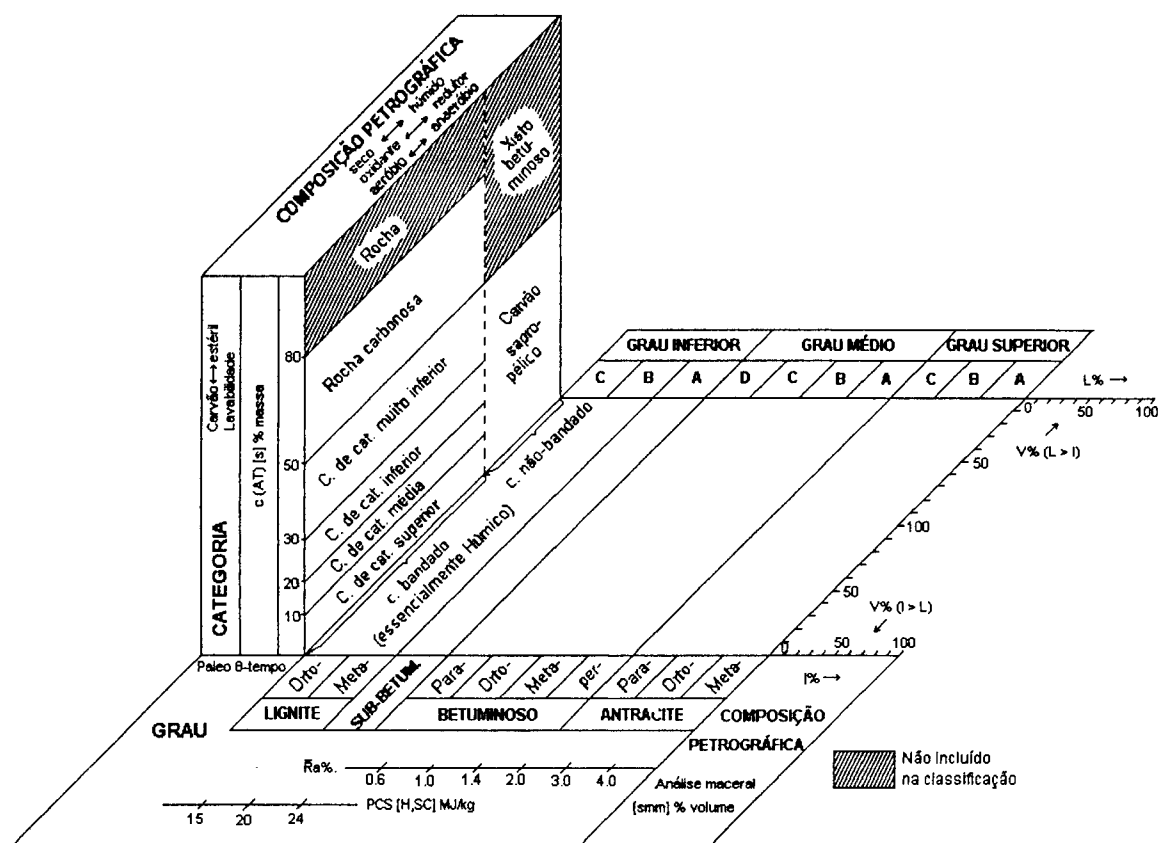


Figura 75. Classificação Internacional dos Carvões em Camada da CEE-NU (Sousa & Pinheiro 1994).

Significado das abreviaturas dos parâmetros e Normas a utilizar para a sua determinação:

$\bar{R}a$  % - Valor médio do poder reflector aleatório da vitrinite, em percentagem (NP 3606);

PCs[h,sc] MJ/kg - Poder calorífico superior calculado na base “húmido, sem cinzas”, em unidade megajoule por quilograma (NP 3859).

c(AT) [s] % - Teor de cinzas (alta temperatura) em percentagem de massa, calculado na base “seco” (NP 1019).

V%, L%, I%, - Percentagens, em volume, calculadas sem “matéria mineral” dos macerais dos grupos da vitrinite (V), liptinite (L) e inertinite (I), respectivamente (NP 3605).

Normas complementares para:

Determinação da humidade da amostra para a análise: NP 1011 ou NP 1014;

Determinação da humidade em equilíbrio higroscópico com o ar considerado a 30°C e com 96 a 97% de humidade relativa (Capacidade de retenção de humidade): NP 3845;

Determinação da humidade na camada (humidade total): NP 3844;

Cálculos relativos a diferentes bases: NP 3539.

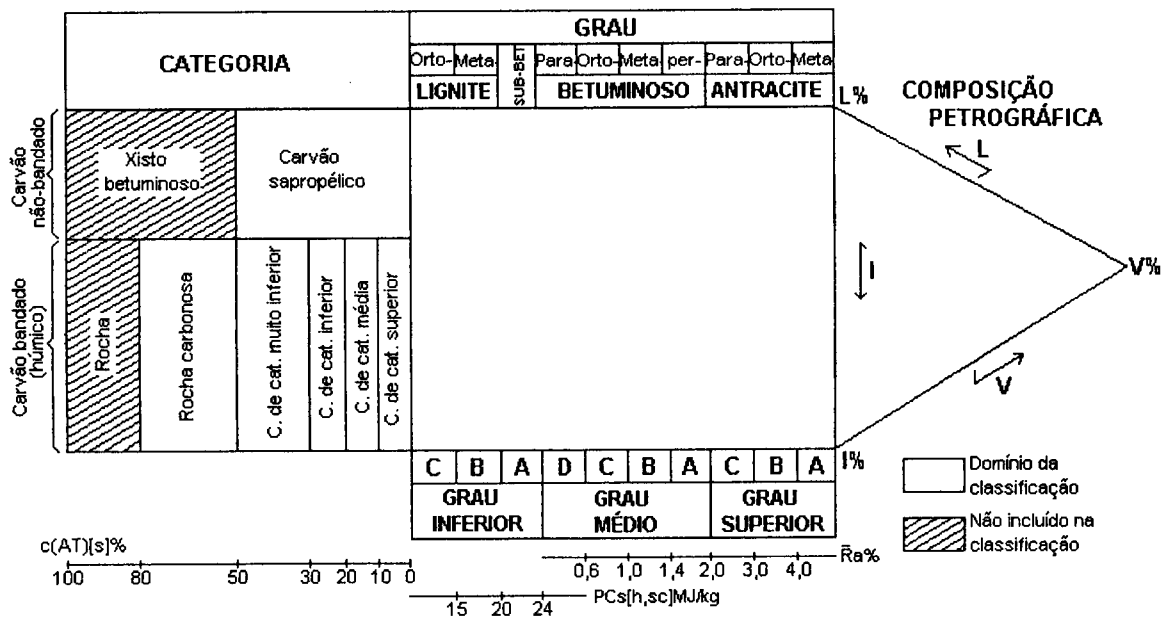


Figura 76. Classificação Internacional dos Carvões em Camada da CEE-NU (versão planificada) (Sousa & Pinheiro 1994).

Significado das abreviaturas dos parâmetros e Normas a utilizar para a sua determinação:

Ra % - Valor médio do poder reflector aleatório da vitrinite, em percentagem (NP 3606);

PCs[h,sc] MJ/kg - Poder calorífico superior calculado na base "húmido, sem cinzas", em unidade megajoule por quilograma (NP 3859).

c(AT) [s] % - Teor de cinzas (alta temperatura) em percentagem de massa, calculado na base "seco" (NP 1019).

V%, L%, I%, - Percentagens, em volume, calculadas sem "matéria mineral" dos macerais dos grupos da vitrinite (V), liptinite (L) e inertinite(I), respectivamente (NP 3605).

Normas complementares para:

Determinação da humidade da amostra para a análise: NP 1011 ou NP 1014;

Determinação da humidade em equilíbrio higroscópico com o ar considerado a 30°C e com 96 a 97% de humidade relativa (Capacidade de retenção de humidade): NP 3845;

Determinação da humidade na camada (humidade total): NP 3844;

Cálculos relativos a diferentes bases: NP 3539.

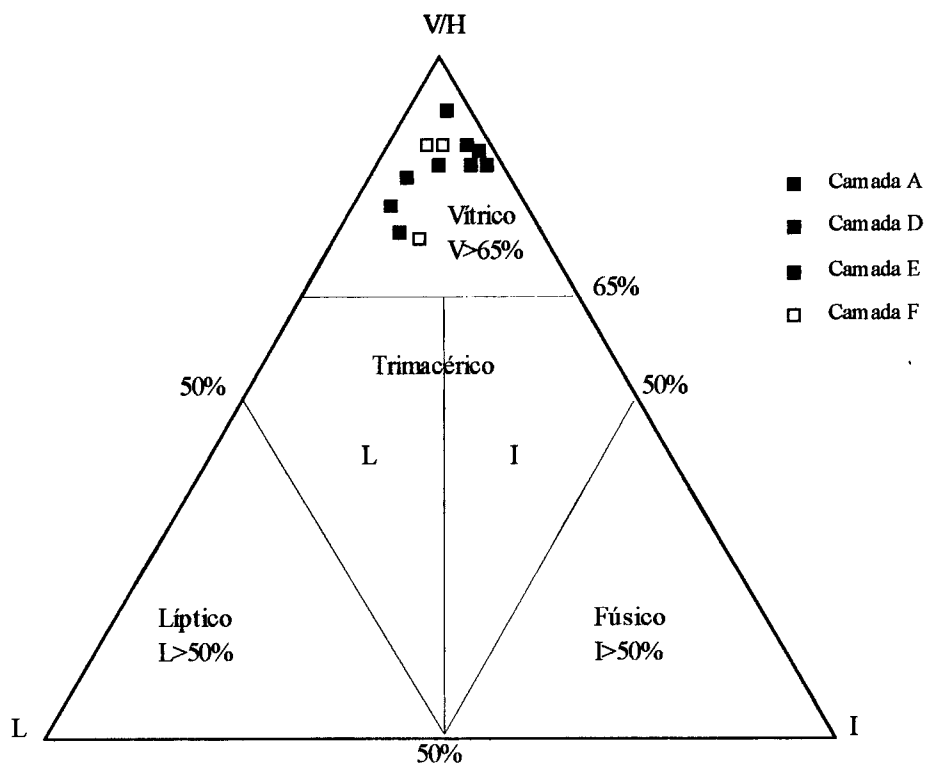


Figura 77. Classificação dos carvões de Rio Maior quanto à composição petrográfica (análise maceral [smm] % em volume) de acordo com a proposta CEE-NU-1990 (Sousa & Pinheiro 1994).

## 8. CONCLUSÕES

As lignites de Rio Maior depositaram-se numa pequena bacia (Bacia de Lignites e Diatomitos) localizada no bordo oriental da Bacia de Rio Maior. A Bacia de Lignites e Diatomitos apresenta uma orientação NNW-SSE e uma extensão de aproximadamente 3km de comprimento e cerca de 1km de largura máxima na parte central. Das dez camadas identificadas por Zbyszewski (1967) só quatro foram consideradas, por este autor, como principais. O presente estudo visou a caracterização petrográfica de todas as camadas, embora as quatro camadas principais tivessem, naturalmente, sido as seleccionadas para todos os estudos analíticos efectuados.

Deste modo, o estudo e a caracterização petrográfica e geoquímica do conjunto das lignites de Rio Maior permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

- As lignites de Rio Maior são **carvões húmicos** constituídos por material orgânico de origem terrestre. A biomassa da turfa que deu origem a estes carvões formou-se a partir de uma vegetação muito diversificada constituída por gimnospérmicas e angiospérmicas. Na camada F e, ocasionalmente, nas camadas E e D além desta vegetação contribuíram para a biomassa da turfa algas (*Botryococcus*).

- A fracção orgânica das lignites de Rio Maior é essencialmente constituída por macerais do grupo da huminite com pequenas percentagens de macerais do grupo da liptinite e da inertinite. No entanto, **a composição petrográfica de cada uma das camadas é distinta**, particularmente no que diz respeito aos macerais do grupo da huminite e da liptinite.

- **A camada F**, a mais profunda, é essencialmente constituída por detritos, observando-se ainda que as amostras provenientes das sondagens implantadas no bordo Este da bacia apresentam um maior teor de geles, o que **evidencia gelificação mais acentuada** da matéria orgânica. **A camada A**, a menos profunda, **apresenta** um predomínio de tecidos e **menor grau de gelificação**. Os lúmens celulares destes tecidos ocorrem normalmente vazios, no entanto, aqueles que se encontram preenchidos, são-no mais frequentemente por corpohuminite do que por resinite. Além disso, **na parte sul da bacia os tecidos encontram-se mais gelificados do que na parte norte da mesma**. As camadas D e E **apresentam composição muito variável** em constituintes detríticos e tecidos, embora na camada E se verifique um predomínio dos detritos.

- **O teor de liptinite total das várias camadas é baixo**, no entanto os macerais presentes variam de camada para camada. A alginite (*Botryococcus*) ocorre sempre na camada F, juntamente com a esporinite, a cutinite e a fluorinite, estando ausentes a resinite e a suberinite. Contudo, estes macerais estão presentes, juntamente com a alginite, nas amostras provenientes das sondagens situadas nos bordos da parte central da bacia. As camadas A, D e E contêm esporinite, cutinite, suberinite, resinite e, ocasionalmente, fluorinite e suberinite. Contudo, na sondagem F-97, situada na parte sul da bacia, o teor de alginite na camada E é superior ao da camada F e o mais elevado de todas as amostras estudadas, sendo, além disso, a resinite e a suberinite raras.

• A inertinite ocorre, sempre, em pequenas percentagens e está representada essencialmente por inertodetrinite e fusinite. Nos bordos da bacia a inertodetrinite é normalmente mais frequente que a fusinite. A esclerotinite está sempre presente mas em pequenas percentagens.

• O grau de gelificação varia em profundidade e, de uma maneira geral os valores mais elevados foram encontrados na camada mais profunda (F) e os mais baixos na camada A.

• As camadas ditas não principais apresentam uma composição petrográfica algo diferenciada. A camada "a", identificada unicamente na parte sul da bacia e situada a tecto da camada A apresenta um predomínio de tecidos gelificados e, também, um elevado teor de tecidos oxidados o que evidencia condições mais secas. As restantes camadas não principais (B, C, C.1 e C.2) ocorrem na parte norte da bacia entre as camadas D e A. A composição petrográfica destas camadas é muito variável evidenciando, contudo, um predomínio de tecidos relativamente aos detritos. Há que referir ainda, que a camada C.2, interceptada pela sondagem F-52, mostra um elevado teor de inertodetrinite. No entanto, as restantes camadas desta sondagem parecem ter sido preservadas em condições húmidas, particularmente devido à ocorrência, ainda que muito ocasional, de colónias de *Botryococcus* e baixos valores de inertinite.

• Os teores de matéria mineral das lignites de Rio Maior são muito variáveis. Este constituinte é essencialmente formado por minerais de argila conjuntamente com clastos de quartzo e pirite. Verifica-se, ainda, que as carbominerites são mais frequentes nas amostras provenientes das sondagens implantadas na parte central da bacia sugerindo uma deposição simultânea da matéria mineral com a matéria orgânica. A minerite e, particularmente, os clastos de quartzo, são mais frequentes nos bordos, reflectindo a influência dos sedimentos transportados pelo regime hidrográfico. Foram ainda identificados, por espectroscopia de infravermelhos, sulfatos que a análise das cinzas a baixa temperatura confirmou tratar-se de bassanite (sulfato de cálcio semi-hidratado).

• O conjunto dos índices petrográficos permitiu a projecção dos nossos carvões nos diagramas de fácies e paleoambientais verificando-se que os domínios ocupados pelas quatro camadas principais são os mesmos nos diferentes diagramas. O tipo de vegetação que deu origem a estes carvões era, inicialmente, constituído por plantas predominantemente herbáceas, passando a uma vegetação mais arbórea, particularmente evidente na camada A. A turfa que deu origem a estes carvões permaneceu sempre saturada de água, contudo a coluna de água diminui da camada F para a camada A.

• Para as lignites de Rio Maior foram definidas cinco fácies, a saber: aquático, pântano de vegetação herbácea, pântano misto de vegetação herbácea e de floresta e pântano de floresta este último com duas fácies distintas uma mais húmida outra menos húmida. As características petrográficas, assim como o regime hidrográfico de cada uma das fácies definidas são apresentadas no quadro 13 e a sua distribuição espacial, nas quatro camadas, apresentada na figura 59.

• A deposição da turfa que deu origem às lignites de Rio Maior correspondeu a um regime hidrológico reotrófico.

• Foi possível estabelecer uma **correspondência entre as fácies agora propostas e o tipo de vegetação estabelecido através dos conjuntos polínicos** definidos por Diniz (1984a).

• **Durante a deposição da turfa o nível freático manteve-se sempre acima da superfície topográfica da bacia.** No entanto, durante a deposição da camada A e na parte norte da mesma, o nível freático deveria estar ligeiramente abaixo da superfície topográfica da bacia. Este facto é compatível com o **clima húmido** que se fazia sentir.

• Durante a deposição da matéria orgânica que deu origem à camada F, o pH da água deveria ser mais alcalino do que nas outras camadas. Estas **condições de alcalinidade** podem estar **relacionadas com a inundação da bacia com água marinha proveniente da transgressão do Plasenciano que atingiu a região de Rio Maior**, o que estaria de acordo com os elevados teores de enxofre total encontrados. No entanto, os elevados teores de enxofre presentes nas camadas D e E poderão estar relacionados com infiltrações de sais provenientes dos sedimentos evaporíticos que afloram na parte norte da bacia.

• **A matéria orgânica foi preservada em condições de anaerobiose e, consequentemente, em ambientes redutores,** particularmente evidentes na camada F.

• Todos os parâmetros, a saber: petrográficos, geoquímicos e os ensaios físico-químicos indicam que estes carvões se encontram num **estado de evolução muito precoce** correspondente à **diagénese**, em plena fase de **incarbonização bioquímica**.

• **O parâmetro Tmax**, obtido na pirólise Rock-Eval, **é aquele que melhor evidencia as variações**, ainda que suaves, **no grau de evolução da matéria orgânica** das lignites de Rio Maior. Isso, apesar de o valor deste parâmetro depender da composição petrográfica e, particularmente, do teor em alginite.

• **O grau de evolução atingido pela matéria orgânica destes carvões deve-se à subsidência normal.**

• **Os carvões de Rio Maior apresentam-se como potenciais produtores de hidrocarbonetos gasosos e líquidos.**

• No diagrama de Ganz & Kalkreuth (1987) os carvões de Rio Maior ficam projectados na zona do **gás**, mostrando que o cerogénio tipo III apresenta bons rendimentos em hidrocarbonetos gasosos.

• **O potencial em hidrocarbonetos líquidos**, medido pelo parâmetro S2 obtido na pirólise Rock-Eval **varia consideravelmente**, verificando-se que a camada F de todas as sondagens e as camadas D e E da sondagem F-97 estão dentro dos limites esperados. As restantes amostras apresentam-se fora desses limites. Contudo, se considerarmos o rendimento em hidrocarbonetos por unidade de carbono orgânico, os valores de S2 aumentam consideravelmente sendo, então, o potencial petrolífero relativamente elevado.

• **O potencial petrolífero destes carvões depende da composição petrográfica** obtida a partir da análise maceral e da análise de microlitótipos, notando-se que os níveis que se formaram a partir de uma comunidade de plantas de um pântano de vegetação herbácea têm um maior teor de hidrogénio e, consequentemente, apresentam um maior potencial petrolífero do que os provenientes de uma comunidade do tipo pântano misto (de vegetação herbácea e de floresta) ou do tipo pântano de floresta.

• O potencial petrolífero estimado, quer por ensaios de pirólise, quer por outras técnicas analíticas (análise elementar e espectroscopia de infravermelhos), apresenta resultados compatíveis.

• No esquema adoptado pela CEE-Nações Unidas para a Classificação Internacional dos Carvões em Camada da Comissão Económica para a Europa das Nações Unidas (CEE-NU) **as lignites de Rio Maior classificam-se:**

- a) com base no **grau** de incarbonização como **Orto-lignites**;
- b) com base na **categoria** como **Carvões de Categoria Média a Carvões de Categoria Muito Inferior**;
- c) com base na **composição petrográfica** como **Vítricos**.



## 9. REFERÊNCIAS

- Afonso, R. S., 1981. Report of the preliminary project of Rio Maior lignite Opencast Mine. Vol. I - Mining geological study of the Rio Maior lignite basin. Engineering Consortium Reinbraun - Consulting GmbH/Profrabil.
- Alpern, B., 1979. Essai de classification des combustibles fossiles solides. *Publ.Tech.*, **3**: 195-210. (Publication CERCHAR N°. 2810).
- Alpern, B., 1981. Pour une classification synthétique universelle des combustibles solides. *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **5**, 2: 271-290. (Journ."La Géologie des Charbons, des Schistes bitumineux et des Kérogènes", Pau, 1981).
- Alpern, B., 1987. Applications de la pétrographie des organoclastes à l'histoire géologique et thermique des bassins sédimentaires carbonés. In: J. Trichet, Organisat., Géologie de la Matière Organique, Orléans, 1985. *Mém. Soc. géol. France*, N.S., **151**: 55-75.
- Alpern, B., Nahuys, J. & Martínez, L., 1984. Mineral matter in ashy and non-washable coals- Its influence on chemical properties. *Comun. Serv. geol. Portg.*, **70**, 2: 299-317.
- Alpern, B., Nahuys, J., Sousa, M.J.L., Pinheiro, H.J., Marques, M.M., Flores, D., Moreira, V. & Jorge, A., 1988. The application of the "Alpern Scientific Classification of Solid Fossil Fuels" to Qualify Gondwana Coals from different basins. *Publ.Mus. Labor. miner. geol.Fac.Ciênc. Porto*, N.S., **1**: 5-31.
- Alpern, B. & Sousa, M.J.L., 1991. Project of an International Scientific Classification of Solid Fossil Fuels. In: J.Yugan & L.Chun, Eds, *C.R. Congr. internat. Stratigr. Géol. Carbonif.*, 11<sup>e</sup>, Beijing, 1987. T.1. p. 157-168. Nanjing University Press. Nanjing, China.
- Alpern, B., Sousa, M.J.L. & Flores, D., 1989. A progress report on the Alpern Coal Classification. In: P.C.Lyons & B.Alpern, Eds, Coal: Classification, Coalification, Mineralogy, Trace-element Chemistry, and Oil and Gas Potential. *Internat. J. Coal Geol.*, **13**, 1/4: 1-19.
- Alpern, B., Sousa, M. J. L., Pinheiro, H. J. & Zhu, X., 1992. Optical Morphology of Hydrocarbons and Oil Progenitors in Sedimentary Rocks - Relations with Geochemical Parameters. *Publ. Mus. Labor. miner. geol. Fac. Ciênc. Porto*, N.S., **3**: 1-52.
- Andrade, M.M., 1944. Estudo polínico de algumas formações turfo-lignitosas portuguesas. *Publ. Mus. Labor. miner. geol. Fac. Ciênc. Porto*, N.S., 2<sup>a</sup> Sér., **37**: 5-11.
- Antunes, M.T., Azzaroli, A., Faure, M., Guérin, C. & Mein, P., 1986a. Mammifères Pleistocènes de Algoz, en Algarve: une révision. *Ciênc. Terra*, **8**: 73-86.
- Antunes, M.T. & Mein, P., 1979. Le gisement de Freiria de Rio Maior, Portugal, et sa faune de mammifères; nouvelle espèce de *Rotundomys*, conséquences stratigraphiques. *Geobios*, **12**, 6: 913-919.

- Antunes, M.T., Mein, P., Nascimento, A. & Pais, J., 1986b. Le gisement Pleistocène de Morgadinho, en Algarve. *Ciênc. Terra*, **8**: 9-22.
- Antunes, M.T., Mein, P. & Pais, J., 1986c. Depósitos messinianos do sul de Portugal, mamíferos (incluindo rodentia e lagomorpha) e idades K-Ar. *Ciênc. Terra*, **8**: 55-64.
- Antunes, M.T., Soulié-Märsche, I., Mein, P. & Pais, J., 1992. Le gisement de Asseiceira, Portugal (Miocène supérieur). Données complémentaires sur Freiria de Rio Maior. *Ciênc. Terra*, **11**: 219-253.
- Baas Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. & Moore, D., 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, **68**, 3: 243-284.
- Baranger, R., Martinez, L., Pittion, J.-L. & Pouleau, J., 1991. A new calibration procedure for fluorescence measurements of sedimentary organic matter. *Organ. Geochem.* **17**, 4: 467-475.
- Barbosa, B.A.P.S., 1995. Alostratigrafia e litostratigrafia das unidades continentais da Bacia Terciária do Baixo Tejo. Relações com o eustatismo e a tectónica. 253pp. Universidade de Lisboa. Lisboa. (Tese de doutoramento).
- Barbosa, B.P. & Reis, R.P.B.P., 1991. Um modelo aluvial húmido em depósitos pliocénicos da Bacia do Baixo Tejo (Portugal). Resumo. *I Congr. Grupo Español del Terciário, Comunicaciones, Vic (Barcelona)*, p.32-35.
- Belin, S., 1994. Backscattered electron imaging applied to source rock sedimentology: a comparison with conventional methods in organic petrology. *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **18**, Publ. Spéc.:165-187.
- Bellamy, L.J., 1975. The infrared spectra of complex molecules. 3th Ed. Vol. 1. 426pp. Chapman and Hall. London.
- Bertrand, P. 1989. Microfacies and petroleum properties of coals as revealed by a study of North Sea Jurassic coals. In: P.C.Lyons & B.Alpern, Eds, Coal: Classification, Coalification, Mineralogy, Trace-element Chemistry, and Oil and Gas Potential. *Internat. J. Coal Geol.*, **13**, 1/4: 575-595.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L. & Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biol.*, **8**, 3:183-189.
- Boureau, E., 1952. Contribution à l'étude paléoxylologique de la Peninsule Ibérique. II-Présence du *Juniperoxylon pachyderma* (GÖPPERT) KRAUSEL dans les lignites de divers gisements pliocènes du Portugal. *Comun.Serv.geol. Portg.*, **33**: 83-91.
- Brassel, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R. & Philp, R.P., 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. Aquatic pollutants, transformation and biological effects, (Hutzinger *et al.* Eds): 69-86.
- Bray, E.E. & Evans, E.D., 1961. Distribution of n-parafins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**: 2-15.
- von der Brelie, G. & Wolf, M., 1981. Zur Petrographie und Palynologie heller und dunkler Schichten im rheinischen Hauptbraunkohlenflöz. *Fortschr. Geol. Rhein. - Westf.*, **29**: 95-163.

- Brito, A.C., 1955. Estudo espectrográfico de cinzas de lignites portuguesas. *Estud.Notas Trab.Serv.Fom.min.*, **10**, 3/4: 251-262.
- Brooks, J.D., Gould, K. & Smith, J., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, **222**: 257-259.
- Brown, J.K., 1955. The infrared spectra of coals. *J.Chem.Soc.*, **5562**: 744-752.
- Bustin, R. M., Cameron, A. R., Grieve, D. A. & Kalkreuth, W. D., 1983. Coal petrology: Its principles, methods and applications. In: *Short Course Notes*. Vol. 3. 230pp. Geological Association of Canada. Victoria.
- Cabral, J., 1995. Neotectónica em Portugal Continental. 265pp. Instituto Geológico e Mineiro. Lisboa. (Memória nº 31).
- Cabrera, L., Hagemann, H.W., Pickel, W. & Sáez, A., 1995. The coal-bearing, Cenozoic As Pontes Basin (northwestern Spain): geological influence on coal characteristics. *Internat. J. Coal Geol.*, **27**, 2/4: 201-226.
- Calder, J.H., Gibling, M.R. & Mukhopadhyay, P., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bull.Soc.géol.France*, **162**, 2: 283-298.
- Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000. Folha 26D - Caldas da Rainha. Serviços Geológicos. Lisboa. 1959.
- Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000). Folha 30B - Bombarral. Serviços Geológicos. Lisboa. 1965.
- Carta Geológica de Portugal à escala 1/500 000. Edição 1992. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa. 1992.
- Carvalho, H., 1931. Ensaios de carbonização a baixa temperatura de algumas lenhites portuguesas. *Tecnica*, **34**: 72-79; **37**: 178.
- Carvalho, A.H., Torres, J.A., Santos, H. & Caldeira, C.A., 1946. Métodos de análise de carvão. II-A. 2ªEd. 100pp. Instituto Português de Combustíveis. Lisboa.
- Carvalho, A.M.G., 1968. Contribuição para o conhecimento geológico da Bacia Terciária do Tejo. 210pp. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa. (Memórias, N.S., nº15).
- Carvalho, A.M.G. & Pereira, V.B., 1973. Areias brancas de Rio Maior. Aspectos geológico-económicos. *Estud.Notas Trab.Serv.Fom.min.* **22**, 1/2: 5-87.
- Casagrande, D.J., 1985. Distribution of sulphur in progenitors of low-sulphur coal: origins of organic sulphur. In: A.T. Cross, Ed., *C.R. Congr. internat. Stratigr. Géol. Carbonif.*, 9<sup>o</sup>, Washington, D.C., Champaign-Urbana, 1979. Vol. 4 - *Economic Geology: Coal, Oil and Gas*. p. 193-204. Southern Illinois University Press. Carbondale, Ill., Edwardsville, Ill.
- Casagrande, D.J., 1987. Sulphur in peat and coal. In: A.C. Scott, Ed., *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*. p. 87-105. Geological Society. London. (Special Publication 32).

- Casagrande, D.J., Gronli, K. & Sutton, N., 1980. The distribution of sulphur and organic matter in various fractions of peat: origins of sulphur in coal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1: 25-32.
- Casagrande, D.J., Idowo, G., Friedman, A., Rickert, P. & Schlenz, D., 1979. H<sub>2</sub>S incorporation in coal precursors: origins of organic sulphur in coal. *Nature*, **282**: 599-600.
- Casagrande, D.J., Siefert, K., Berschinski, C. & Sutton, N., 1977. Sulphur in peat-forming systems of the Okefenokee Swamp and Florida Everglades: origins of sulphur in coal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 161-167.
- Christanis, K., 1994. The genesis of the Nissi peatland (northwestern Greece) as an example of peat and lignite deposits formation in Greece. *Internat. J. Coal Geol.*, **26**, 1/2: 63-77.
- Clark, M.C. & Swaine, D.J., 1962. Trace elements in coal. I. New South Wales Coals. 21pp. CSIRO Division of Coal Research. Chatswood. (Technical Communication 45).
- Clark, R.C. & Blumer, M., 1967. Distribution of n-parafins in marine organisms and sediments. *Limnol., Oceanogr.*, **12**: 79-87.
- Cohen, A.D., 1984. The Okefenokee Swamp: a low-sulphur end-member of a shoreline-related depositional model for coastal plain coals. In: R. A. Rahmani & R. M. Flores, Eds, *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences*. p. 231-240. Blackwell Scientific Publication. Oxford. (Special publication of the International Association of Sedimentologists n° 7).
- Cohen, A. D., Raymond, R., Archuleta Jr., L.M. & Mann, D. A., 1987. Preliminary study of the reflectance of "huminitic" macerals in recent surface peats. In: *Proc. Soc. Organic Petrology, November 1985*, p. 30-31.
- Cohen, A.D. & Spackman, W., 1977. Phytogenic organic sediments and sedimentary environments in the Everglades-mangrove complex, Part II. Origin, description and classification of the peats of South Florida. *Palaeontographica, Abt. B*, **162**: 1-61.
- Cooke, N.E., Fuller, O.M. & Gaikwad, R.P., 1986. FT-i.r. spectroscopic analysis of coals and coal extracts. *Fuel*, **65**: 1254-1260.
- Cortez, J.A.S., 1983. Recursos de lignito em Portugal. Perspectivas do seu aproveitamento. *Engenharia*, III Sér., **1**: 25-31.
- Couch, E.L., 1971. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data. *Amer. Assoc. Petr. Geolog. Bull.*, **55**, 10: 1829-1837.
- Cunha, P.P., 1992. Estratigrafia e sedimentologia dos depósitos do Cretácico Superior e Terciário de Portugal Central, a leste de Coimbra. 262pp. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra. (Tese de Doutoramento).
- Cunha, P.P., 1994. Registo estratigráfico e evolução paleogeográfica das Bacias Terciárias de Portugal Central. *II Congr. Grupo Español del Terciario, Comunicaciones, Jaca*, p. 93-96.

- Cunha, P.P., Barbosa, B. & Reis, R.P., 1992. Proposal of synthesis concerning the upper Pliocene infilling of the Lusitanian Basin, in the region between the parallels of Aveiro and Setúbal (Western Central Portugal). In: *Proc. Congr. R.C.A.N.S., 1<sup>st</sup>, Lisboa 1992*. p. 37-42.
- Cunha, P.P., Barbosa, B. & Reis, R.P., 1993. Synthesis of the Piacenzian onshore record between the Aveiro and Setúbal parallels (Western portuguese margin). *Ciênc. Terra*, **12**: 35-43. (Proc. of the 1st R.C.A.N.S. Congr., Lisboa, 1992).
- Cunha, P.P. & Reis, R.P., 1991. A etapa sedimentar Pliocénica na região de Coimbra - Góis (Bacia Ocidental Portuguesa - Portugal Central). *I Congr. Grupo Español del Terciario, Comunicaciones, Vic (Barcelona)*, p. 271-274.
- Cunha, P.P. & Reis, R.P., 1992. Establishment of unconformity-bounded sequences in the Cenozoic record of the Western Iberian Margin and Synthesis of the tectonic and sedimentary evolution in Central Portugal during Neogene. In: *Proc. Congr. R.C.A.N.S., 1<sup>st</sup>, Lisboa 1992*. p. 33-35.
- Curtis, C., 1987. Données récentes sur les réactions entre matières organiques et substances minérales dans les sédiments et sur leurs conséquences minéralogiques. In: J. Trichet, Organisat., Géologie de la Matière Organique, Orléans, 1985. *Mém. Soc. géol. France, N.S.*, **151**: 127-141.
- Dehmer, J., 1989. Petrographical and organic geochemical investigation of the Oberpfalz brown coal deposits, West Germany. *Internat. J. Coal Geol.*, **11**, 3/4: 273-290.
- Dehmer, J., 1993. Petrology and organic geochemistry of peat samples from a raised bog of Kalimantan (Borneo). *Organ. Geochem.* **20**, 3: 349-362.
- Delphy, J., 1975. La Faune de la France en tableaux synoptiques illustrés. Tome I A. Coelentérés, Spongiaires, Échinodermes. 118pp. Librairie Delagrave. Paris.
- Diessel, C.F.K., 1965. Correlation of macro-and micropetrography of some New South Wales coal. In: *Proc. 8th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress*, Vol. 6, p. 669-677.
- Diessel, C.F.K., 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. In: *Sympos. Advance in the Study of the Sydney Basin. Proceedings, 20th, Newcastle, 1986*. p. 19-22. The University of Newcastle, Department of Geology. Newcastle. (Publication n° 246).
- DIN 11540 - 1989 - Torfe und torfprodukte - Technische Lieferbedingungen, Eigenschaften, Prüfverfahren (Peats and peat products; specification, properties, test methods). 12pp. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin.
- Diniz, F., 1965. Note préliminaire sur la flore pollinique du gisement d'Espadanal à Rio Maior (Portugal). *Pollen et Spores*, **7**, 2: 373-380.
- Diniz, F., 1969. Ombellifères pliocènes de Rio Maior (Portugal). *Naturalia Monspeliensia, Sér. Botanique*, **20**: 77-88.

- Diniz, F., 1984a. Apports de la palynologie à la connaissance du Pliocène portugais. Rio Maior: un bassin de référence pour l'histoire de la flore, de la végétation et du climat de la façade atlantique de l'Europe méridionale. 230pp. Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Montpellier. (Thèse d'Etat).
- Diniz, F., 1984b. Etude palynologique du Bassin Pliocène de Rio Maior (Portugal). *Paléobiol. continent.* **14**, 2: 259-267.
- Diniz, F., 1985. A Bacia de Rio Maior. In: Glaciação da Serra da Estrela. Aspectos do Quaternário da Orla Atlântica. *Livro guia da Excursão da Pré-Reunião da I Reunião do Quaternário Ibérico.* p. 16-33. Lisboa.
- Durand, B., Parratte, M. & Bertrand, Ph., 1983. Le potentiel en huile des charbons: une approche géochimique. *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, **38**, 6: 709-721.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Besky, T., Burlingame, A.L. & Calvin, M., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, **145**: 263-264.
- Elofson, R.M., 1957. The infrared spectra of humic acids and related materials. *J. Canadian Chem.*, **35**: 926-931.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G. & Tissot, B., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris basin). In: R. Campos & J. Goñi, Eds, *Advances in Organic Geochemistry 1975, Actas Congr. internac. Geoquím. orgán., 7º, Madrid, 1975.* p. 45-52. Enadimsa. Madrid.
- Ensminger, A., van Dorsselaer A., Spyckerelle, Ch., Albrecht, P. & Ourisson, G., 1974. Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In: B. Tissot & F. Bienner, Eds, *Advances in Organic Geochemistry, 1973, Actas Congr. internat. Géochém. organ., 6º, Rueil-Malmaison, 1973.* p. 245-260. Technip. Paris.
- Espitalié, J., 1986. Use of Tmax as maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance. In: J. Burrus, Ed., *Thermal modelling in sedimentary basins.* p. 475-496. Technip. Paris.
- Espitalié, J. & Bordenave, M.L., 1993. Tools for source rock routine analyses. Rock-Eval pyrolysis. In: M.L. Bordenave, Ed., *Applied Petroleum Geochemistry*, p. 237-261. Technip. Paris.
- Espitalié, J., Deroo, G. & Marquis, F. 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première Partie. *Rev.Inst.Franç. Pétr.*, **40**, 5: 563-579.
- Espitalié, J., Deroo, G. & Marquis, F. 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième Partie. *Rev.Inst.Franç. Pétr.*, **40**, 6: 755-784.
- Espitalié, J., Deroo, G. & Marquis, F. 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième Partie. *Rev.Inst.Franç. Pétr.*, **41**, 1: 73-89.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. & Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev.Inst.Franç. Pétr.*, **32**: 23-45.
- Estep, P.A., Kovach, J.J. & Karr Jr, C., 1968. Quantitative Infrared Multicomponent Determination of Minerals Occurring in Coal. *Analyt. Chem.*, **40**, 2:358-363.

- Farmer, V.C., 1974. The layer silicates. In: V.C. Farmer, Ed., *The Infrared Spectra of Minerals*. p. 331-364. Adlard & Son Ltd. Dirking Surrey.
- Flaig, W., 1968. Biochemical factors in coal formation. In: D. Murchison & T. S. Westoll, Eds, *Coal and coal-bearing strata*. p. 197-227. Oliver & Boyd. Edinburg, London.
- Flores, D., 1987. Contribuição para o estudo petrológico das lignites de Rio Maior. 2 Vols. (Texto, 58pp; 26 Estampas). Porto. 1987. (Trabalho de síntese elaborado para as provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica na Faculdade de Ciências do Porto).
- Flores, D., 1991. Caracterização petrográfica e Classificação das Lignites de Rio Maior. In: *3º Congresso Nacional de Geologia, Resumos, Coimbra, 1991*. p.177.
- Flores, D., 1994. Organic Petrology and Palaeoenvironment Interpretation of the Lignites from Rio Maior Basin (Portugal). In: *46th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, ICCP. Abstracts. Oviedo, 1994; ICCPnews, Nº10, Aachen, 1994*.
- Flores, D., 1995. Petrografia das lignites de Rio Maior: Implicações na interpretação paleoambiental. In: F.Sodré Borges & M.M. Marques, Coords, IV Congresso Nacional de Geologia, Porto, 1995, Resumos Alargados. *Mem.Mus.Labor.miner.geol.Fac.Ciênc. Univ.Porto*, 4: 341-345.
- Flores, D., 1996. Primeiros estudos petrológicos e classificação das Lignites de Rio Maior. *Geologos*, 1, em publicação.
- Flores, D. & Pickel, W., 1995. Petrology and organic geochemistry of selected samples of the lignites from Rio Maior (Portugal). In: J.A. Pajares & J.M.D. Tascón, Eds, *Coal Science, Proc. Eight Internat. Conf. on Coal Science, Oviedo, 1995*. Vol. 1. p. 275-278. Elsevier. Amsterdam. (Coal Science and Technology 24).
- Foscolos, A.E., Goodarzi, F., Koukouzas, C.N. & Hatziyannis, G., 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chem. Geol.*, 79, 1/2: 107-130.
- Fourmont, P., 1981. Etude optique et géochimique d'algues unicellulaires fossiles et actuelles: morphologie, systématique, maturation et potentiel petroligène. 2 Vols (Vol. I, 177pp., Estampas, Vol. II, Anexos, Tabelas e Gráficos). Université d'Orléans. Orléans. (Thèse 3<sup>e</sup> cycle).
- Fourmont, P., Trichet, J. & Alpern, B., 1986. Contribution à la connaissance du charbon de Rapa. In: *Rapa*. p. 119-128. Direction des Centres d'Expérimentations Nucléaires, Service Mixte de Contrôle Biologique. Paris.
- Fowler, M.G., Gentzis, T., Goodarzi, F. & Foscolos, A.E., 1991. The petroleum potencial of some Tertiary lignites from northern Greece as determined using pyrolysis and organic petrological techniques. In: P.K. Mukhopadhyay, M.G. Fowler & W.G. Dow, Eds, Sympos. on Coal and Terrestrial Organic Matter as a Source Rock for Petroleum, 199th ACS National Meet., Boston, Mass., 1991. *Organ. Geochem.*, 17, 6: 805-826.
- Fujii, S., Osawa, Y. & Sugimura, H., 1970. Infra-red spectra of Japanese coal: the absorption bands at 3030, 2929 y 1600cm<sup>-1</sup>. *Fuel*, 49: 68-75.

- Ganz, H. & Kalkreuth, W., 1987. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evaluation of source rock and oil shale potentials. *Fuel*, **66**: 708-711.
- Ganz, H. & Kalkreuth, W., 1990. The potential of infrared spectroscopy for the classification of kerogen, coal and bitumen. *Sci. Technol.*, **43**: 116-117.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J. & Oró, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemical*, **9**: 603-612.
- George, W.O. & Mcintryre, P.S., 1987. Infrared Spectroscopy. In: D.J. Mowthorpe, Ed., *Analytical Chemistry by Open Learning*. John Wiley & Sons. New York, N.Y.
- Giger, W., Schaffner, C. & Wakeham, G., 1980. Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 119-129.
- van Gijzel P., 1967. Autofluorescence of fossil pollen and spores with special reference to age determination and coalification. *Leidse. Geol. Meded.*, **40**: 261-317.
- Gluskoter, H. J., Shimp, N. F. & Ruch, R. R., 1981. Coal analyses, trace elements and mineral matter. In: M.A. Elliot, Ed., *Chemistry of coal utilization*. p. 369-424. Wiley Interscience. New York, N.Y.
- Gómez Borrego, M.A., 1992. Relaciones entre la petrología y la geoquímica de la materia orgánica en pizarras bituminosas Españolas. 437pp. Universidad de Oviedo, Oviedo. (Tesis Doctoral).
- Guiliano, M., Mille, G., Kister, J. & Dou, H., 1985. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'analyse de charbons. *Spectra*, **103**, vol.13: 35-39.
- Guiliano, M., Mille, G., Kister, J. & Muller, J.F., 1988. Étude des spectres IRTF de charbons français déminéralisés et de leurs macéraux. *J. Chim. Phys.*, **85**, 10: 963-970.
- Hacquebard, P.A., 1993. Petrology and facies studies of the Carboniferous coals at Mabou Mines and Inverness in comparison with those of the Port Hood, St. Rose and Sidney coalfields of Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada. *Internat. J. Coal Geol.*, **24**, 1/4: 7-46.
- Hacquebard, P.A. & Donaldson, J.R., 1969. Carboniferous Coal Deposition Associated with Flood-Plain and Limnic Environments in Nova Scotia. In: E.D. Dapples & M.E. Hopkins, Eds, *Environments of Coal Deposition*. p. 143-191. Geological Society of America. Boulder, Colo. (Special Paper 114).
- Hagemann, H.W. & Wolf, M., 1987. New interpretations of the Facies of the Rhenish Brown Coal of West Germany. *Internat. J. Coal Geol.*, **7**: 335-348.
- Hagemann, H.W. & Wolf, M., 1989. Paleoenvironments of lacustrine coals - the occurrence of algae in humic coals. In: P.C. Lyons & B. Alpern, Eds, *Peat and Coal: Origin, Facies and Depositional Models*. *Internat. J. Coal Geol.*, **12**, 1/4: 511-522.
- Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.E., Smith, A.G. & Smith, D.G., 1989. A geological time scale 1989. 263 pp. Cambridge University Press.



- Hazai, I., Alexander, G., Essiger, B. & Szekely, T., 1988. Identification of aliphatic biological markers in brown coals. *Fuel*, **67**: 973-981.
- Hetényi, M. & Sajgó, Cs., 1990. Hydrocarbon generation potencial of some Hungarian low-rank coals. In: B. Durand & F. Behar, Eds, *Advances in organic Geochemistry 1989, Part II, Molecular Geochemistry (Proc. internat. Meet. Organ. Geochem., 14th, Paris, 1989)*. *Organ. Geochem.*, **16**, 4/6: 907-916.
- Hollerbach, A., 1985. *Grundlagen der organischen Geochemie*. 199pp. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- Hollerbach, A. & Dehmer, J., 1994. Diagenesis of organic matter. In: K.H. Wolf & G.V. Chilingarian, Eds, *Diagenesis, IV*. p. 309-359. Elsevier. Amsterdam. (Developments in Sedimentology 51).
- Hollerbach, A. & Hagemann, H.W., 1981. Organic geochemical and petrological investigations into a series of coals with increasing rank. In: *Proc. International Conference on Coal Science, Düsseldorf, 1981*. p. 80-85. Glückauf. Essen.
- Huard, J., 1966. Étude anatomique des Bois de Conifères des couches à lignite néogènes des Landes. *Mém.Soc.géol. France*, N.S. **105**: 1-85.
- Iglesias, M.J., Jiménez, A., Laggoun-Défarge, F. & Suárez-Ruiz, I., 1995. FTIR Study of Pure Vitrains and Associated Coals. *Energy & Fuels*, **9**: 458-466.
- International Handbook of Coal Petrography, 2nd Ed. International Committee for Coal Petrology (ICCP), Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow. 1963.
- International Handbook of Coal Petrography, Supplement to the 2nd Ed. International Committee for Coal Petrology (ICCP), Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow. 1971.
- International Handbook of Coal Petrography, 2nd Supplement to the 2nd Ed. International Committee for Coal Petrology (ICCP), Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow. 1976.
- International Handbook of Coal Petrography, 3rd Supplement to the 2nd Ed. International Committee for Coal Petrology (ICCP), Centre National de la Recherche Scientifique, Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow. 1993.
- ISO 157: 1975 - Hard coal - Determination of forms of sulphur. 10pp. International Organization for Standardization - ISO. Geneva. 1975.
- ISO 1928: 1976 - Solid mineral fuels - Determination of gross calorific value by the calorimeter bomb method, and calculation of net calorific value. 14pp. International Organization for Standardization - ISO. Geneva. 1976.
- ISO 5068: 1983 - Brown coals and lignites - Determination of moisture content - Indirect gravimetric method. 5pp. International Organization for Standardization - ISO. Geneva. 1983.
- ISO 5069/2: 1983 - Brown coals and lignites - Principles of sampling - Part 2: Sample preparation for determination of moisture content and for general analysis. 7pp. International Organization for Standardization - ISO. Geneva. 1983.

- Jacob, H., 1964. Neue erkenntnisse auf dem Gebiet der Lumineszenzmikroskopie fossiler Brennstoffe. *Fortschr. Geol. Rhein. - Westf.*, **12**: 569-588.
- Jenkins, R.G. & Walker Jr., P.L., 1978. Analysis of mineral matter in Coal. In: C. Karr Jr., Ed., *Analytical Methods for Coal and Coal Products*. Vol. 2. p. 265-291. Academic Press. London.
- Khorasani, G.K., 1987. Oil-prone coals of the Walloon Coal Measures, Surat Basin, Australia. In: A.C. Scott, Ed., *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*. p. 303-310. Geological Society. London. (Special Publication 32).
- Killops, S.D. & Killops, V.J., 1993. An introduction to Organic Geochemistry. 265pp. Longman Scientific & Technical. London.
- Kister, J., Guiliano, M., Largueau, C., Derenne, S. & Casadevall, E., 1990. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-IR spectroscopy. *Fuel*, **69**: 1356-1361.
- van Krevelen, D.W., 1993. Coal. Typology-Physics-Chemistry-Constitution. 3th Ed. 979pp. Elsevier. Amsterdam.
- Lefébure, P., 1938. Note sur un dépôt à Diatomées d'eau douce de Rio Maior (Portugal). *Bull.Soc.Franç.Microscop.*, **7**, 2: 53-56.
- Lin, R. & Davis, A. 1988. The chemistry of coal maceral fluorescence: with special reference to the huminite/vitrinite group. *Special Research Report, SR - 122*, 278pp.
- López-Buendía, A.M., Bastida, J., Querol, X. & Fernández-Turiel, J.L., 1995. Geoquímica comparada de depósitos de turberas altas (tremedales de los Montes Universales, Teruel) y de turberas bajas (Marjales de la depresión Valencia-Castellón). *Cuad. Labor. Xeol. Laxe*, **20**: 99-116.
- Mackowsky, M-Th., 1968. Mineral matter in coal. In: D. Murchison & T.S. Westoll, Eds, *Coal and Coal-bearing strata*. p. 309-321. Oliver & Boyd. Edinburg, London.
- Magalhães, F. & Carvalho, A.M.G., 1984. Sobre a possível origem éolica das areias brancas de Rio Maior. *Estud.Notas Trab.Serv.Fom.min.*, **26**, 1/4: 21-24.
- Malan, O., 1965. Zur Problematik der quantitativen Petrographischen Braunkohlenanalyse. *Freib. Forschungsh.*, **C 189**: 185-201.
- Marchioni, D. L., 1985. Reflectance studies of Brown Coals - An example from the Hat Creek Deposit of British Columbia. In: A.T. Cross, Ed., *C.R. Congr. internat. Stratigr. Géol. Carbonif. 9<sup>e</sup>, Washington, D.C., Champaign-Urbana, 1979. Vol. 4 - Economic Geology: Coal, Oil, and Gas*. p. 590-599. Southern Illinois University Press. Carbondale, Ill., Edwardsville, Ill.
- Mastalerz, M. & Bustin, R.M., 1994. Variation in reflectance and chemistry of vitrinite and vitrinite precursors in a series of Tertiary Coals, Artic Canada. *Organ. Geochem.*, **22**, 6: 921-933.
- McCabe, P.J., 1987. Facies studies of coal and coal-bearing strata. In: A.C. Scott, Ed., *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*. p. 51-66. Geological Society. London. (Special Publication 32).

- McCartney, J. T. & Teichmüller, M., 1972. Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite component. *Fuel*, **51**: 64-68.
- Misra, B. K., Sexana, R. & Prakash, A., 1990. Spectrofluorimetric study of some resinites from Indian coals and lignites. In: K.P. Jain, & R.S. Tiwari, Eds, Proc. Sympos. "Vistas in Palaeobotany". *Palaeobotanist*, **38**: 188-195.
- Moenke, H.H.W., 1974. Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: A.C. Scott, Ed., *The Infrared Spectra of Minerals*. p. 365-382. Adlard & Son Ltd. Dirking Surrey.
- Moinelo, S.R., Menéndez, R. & Bermejo, J., 1987. Utilization of flash chromatography for the fractionation of coal derived liquids. *Chromatographia*, **23**, 3:179-183.
- Monin, J.C., Pelet, R. & Fevrier, A., 1978. Analyse Géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. VI. Extraction des roches en faibles quantités. *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, **33**: 223-240.
- Monteiro, J.H., 1980. Resultados das análises de diatomites de Rio Maior efectuadas para a E.D.P. (Empresa Pública). 18pp.; Anexos 2 a 8. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.
- Moore, P.D., 1987. Ecological and hydrological aspects of peat formation. In: A.C. Scott, Ed., *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*. p. 7-15. Geological Society. London. (Special Publication 32).
- Moore, P.D., 1995. Biological processes controlling the development of modern peat-forming ecosystems. In: T.D. Demchuck, J. Shearer & T. Moore, Eds, Tertiary - Age Coals - CSA Symposium. *Internat. J. Coal Geol.*, **28**, 2/4: 99-110.
- Mukhopadhyay, P. K., 1986. Petrography of selected Wilcox and Jackson Group lignites from the Tertiary of Texas. In: R.B. Finkelman & D.J. Casagrande, Eds, *Geology of Gulf Coast Lignites, Field Trip Guide Book*. p. 140. Geological Society of America. Boulder, Colo.
- Mukhopadhyay, P., 1989. Organic petrography and organic geochemistry of Texas Tertiary Coals in relation to depositional environment and hydrocarbon generation. 118pp. Bureau of Economic Geology, The University of Texas at Austin, Austin, Texas. (Report of Investigation nº 188).
- Mukhopadhyay, P. K. & Hatcher, P. G., 1993. Composition of coal. In: B.E. Law & D.D. Rice, Eds, *Hydrocarbons from coal*. p. 79-118. American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Okla. (Series in Geology 38).
- Murchison, D.G., 1987. Recent advances in organic petrology and organic geochemistry: an overview with some references to "oil from coal". In: A.C. Scott, Ed., *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*. p. 257-302. Geological Society. London. (Special Publication 32).
- Navale, G. K. B. & Misra, B. K., 1980. Classification of composite microlithotypes of lignite. *Geophytology*, **10**, 1:54-57.
- NP 1011: 1989 - Combustíveis sólidos. Carvões. Determinação da humidade da amostra para análise. Método gravimétrico directo. Método ISO. 8pp. IPQ. Lisboa.

- NP 1014: 1987 - Combustíveis sólidos. Carvões. Determinação da humidade da amostra para análise. Método volumétrico directo. 8pp. IPQ. Lisboa.
- NP 1019: 1989 - Combustíveis sólidos. Carvões e coques. Determinação do teor em cinzas. Método ISO. 6pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3423: 1987 - Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior e coques. Determinação do teor em matérias voláteis. Método ISO. 13pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3539: 1987 - Combustíveis sólidos. Carvões e coques. Cálculos para as análises relativamente a diferentes bases. 11pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3605: 1992 - Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Análise petrográfica. Determinação da composição em grupos de macerais. 10pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3606: 1992 - Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Análise petrográfica. Determinação ao microscópio do poder reflector da vitrinite. 20pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3608: 1992 - Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Análise petrográfica. Preparação de amostras. 15pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3844: 1989 - Combustíveis sólidos. Carvões. Determinação da humidade total. Método ISO. 14pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3845: 1992 - Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Determinação da capacidade de retenção de humidade. Método ISO. 11pp. IPQ. Lisboa.
- NP 3859: em publicação - Combustíveis sólidos. Carvões e coques. Determinação do poder calorífico superior pelo método da bomba calorimétrica e cálculo do poder calorífico inferior. IPQ. Lisboa.
- NP 4218: 1992 - Combustíveis sólidos. Carvões de grau médio e superior. Análise petrográfica. Determinação da composição em microlitótipos, carbominerites e minerite. 15pp. IPQ. Lisboa.
- Ottenjann, K., Teichmüller, M. & Wolf, M., 1975. Spectral fluorescence measurements of sporinites in reflected light and their applicability for rank studies. In: B. Alpern, Ed., *Colloq. internat. "Pétrographie de la matière organique des sédiments, relations avec la paléotempérature et le potentiel pétroliers"*, Paris, 1967. p. 49-65. Centre National de la Recherche Scientifique. Paris.
- Otto, A., Walther, H. & Püttmann, W., 1995. Molecular composition of a leaf- and root-bearing Oligocene Oxbow Lake Clay in the Weissenhofer Basin, Germany. *Organ. Geochem.*, **22**, 2: 275-286.
- Ourisson, G., Albrecht, P. & Rohmer, M., 1979. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Applied Chem.*, **51**: 709-729.
- Painter, P., Rimmer, S.M., Snyder, R.W. & Davis, A., 1981a. A Fourier transform infrared study of mineral matter in coal: The application of least squares curve-fitting program. *Applied Spectrosc.*, **35**, 1: 102-106.

- Painter, P., Snyder, R.W., Starsinic, M., Coleman, M., Kuehn, D.W. & Davis, A., 1981b. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectrosc.*, **35**, 5: 475-485.
- Painter, P., Starsinic, M. & Coleman, M., 1985. Determination of Functional Groups in Coal by Fourier Transform Interferometry. In: J. R. Ferraro & L. Basile, Eds, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Vol. 4. p. 169-241. Academic Press. Orlando, Flo.
- Painter, P., Starsinic, M., Squires, E. & Davis, A., 1983. Concerning the 1600cm<sup>-1</sup> region in the ir spectrum of coal. *Fuel*, **62**: 742-744.
- Pais, J., 1987. Macrorrestos de gimnospérmicas dos diatomitos de Rio Maior (Portugal). In: *Da Pré-História à História. Homenagem a Octávio da Veiga Ferreira*. p. 51-66. Editorial Delta. Lisboa.
- Pais, J., 1989. Evolução do coberto florestal em Portugal no Neogénico e no Quaternário. *Comun.Serv.geol.Portg.*, **75**: 67-72.
- Penalva, C., 1984. Corrélation du Plio-Pleistocène du Portugal et du Maroc. In: *Volume d'hommage au géologue G. Zbyszewski*. p. 371-391. Ed. Recherche sur les Civilisations. Paris.
- Pereira, V.B., 1991. Recursos nacionais em areias: Panorâmica actual e perspectivas futuras. *Geonovas*, **2**: 46-60. (Seminário de Recursos Minerais não metálicos em Portugal).
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. 363pp. Prentice-Hall. London.
- Philippi, G.T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**: 1021-1049.
- Philp, R.P., Simoneit, B.R. & Gilbert, T.D., 1983. Diterpenoids in crude oils and coals of south-eastern Australia. In: M. Bjoroy et al., Eds, *Advances in Organic Geochemistry 1981*. p. 698-704. Pergamon. London.
- Pickel, W., Wolf, M. & Hagemann, H.W., 1993. Petrographical and geochemical investigations on coals of different liptinite content. *C.R. internat. Congr. Carbonif. - Permian Stratigr. Geol.*, 12th, Buenos Aires, Argentina, 1991, (XII ICC-P). Vol. I. p. 253-266. Division Paleobotanica, Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia". Buenos Aires.
- Powell, T. & McKirdy, D.M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environments in Australia. *Nature*, **243**: 37-39.
- Pradier, B., Nicolas, G. & Gérard, J., 1994. L'analyse des milieux de dépôt des charbons, outil de corrélation dans le Brent de Mer du Nord. *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **18**, Publ. Spéc.: 121-133.

- Price, F.T. & Casagrande, D.J., 1991. Sulphur distribution and isotopic composition in peats from the Okefenokee Swamp, Georgia and the Everglades, Florida. *Internat. J. Coal Geol.*, **17**, 1: 1-20.
- Price, F.T. & Shieh, Y.N., 1979. Fractionation of sulphur isotopes during laboratory synthesis of pyrite at low temperatures. *Chem. Geol.*, **27**: 245-253.
- Püttmann W., Wolf, M. & Wolff-Fischer, E., 1986. Chemical characteristics of liptinite macerals in humic and sapropelic coals. In: D. Leythaeuser & J. Rullkötter, Eds, *Advances in Organic Geochemistry 1985, Part I, Petroleum Geochemistry (Proc. internat. Meet. Organ. Geochem., 12th, Jülich, 1985)*. *Organ. Geochem.*, **10**, 1/3: 625-632.
- Radke, M., Leythaeuser, D. & Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organ. Geochem.*, **6**: 423-430.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D. & Teichmüller, M., 1982. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 10: 1831-1848.
- Radke, M., Willsch, H. & Teichmüller, M., 1990. Generation and distribution of aromatic hydrocarbons in coals of low rank. *Organ. Geochem.*, **15**: 539-563.
- Rashid, M.A., 1979. Pristane/Phytane ratios relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador Shelf. *Chem. Geol.*, **25**: 109-122.
- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Almeida, F.M., Carvalho, D. & Monteiro, J.H., 1979. Introduction à la Géologie générale de Portugal. 144pp. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa. (Congr. internat. Géol., 26<sup>e</sup>, Paris, 1980).
- Riesser, B., Starsinic, M., Squires, E., Davis, A. & Painter, P.C., 1984. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-IR. *Fuel*, **63**: 1253-1261.
- Robert, P., 1985. Histoire géothermique et diagenèse organique. 345pp. Elf - Aquitaine, Pau. (Mémoire 8, Thèse).
- Robin, P.L. & Rouxhet, P.G., 1976. Contribution of molecular water in infrared spectra of kerogens and coals. *Fuel*, **55**: 177-183.
- Robin, P.L. & Rouxhet, P.G., 1978. Characterization of kerogens and study of their evolution by infrared spectroscopy: carbonyl and carboxyl groups. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**: 1341-1349.
- Robin, P.L., Rouxhet, P.G. & Durand, B., 1977. Caractérisation des Kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge: Fonctions hydrocarbonées. In: R. Campos & J Goñi, Eds, *Advances in Organic Geochemistry 1975, Actas Congr. internac. Geoquím. orgán., 7<sup>o</sup>, Madrid, 1975*. p. 693-716. Enadimsa. Madrid.
- Rochdi, A., Landais, P. & Burneau, A., 1991. Analysis of coal by transmission FT-IR microspectroscopy: Methodological aspect. *Bull. Soc. géol. France*, **162**: 155-162.

- Rollins, M.S., Cohen, A.D. & Durig, J.R., 1993. Effects of fires on the chemical and petrographic composition of peat in the Snuggedy Swamp, South Carolina. *Internat. J. Coal Geol.*, **22**, 1/2: 101-117.
- Rouxhet, P.G. & Robin, P.L., 1978. Infrared study of the evolution of kerogens of different origins during catagenesis and pyrolysis. *Fuel*, **57**: 533-540.
- Rouxhet, P.G., Robin, P.L. & Nicaise, G., 1980. Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy. In: B. Durand, Ed., *Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. p. 163-190. Technip. Paris.
- Russell, N. J., 1984. Gelification of Victorian Tertiary soft brown coal wood. I. Relationship between chemical composition and microscopic appearance and variation in the degree of gelification. *Internat. J. Coal Geol.*, **4**, 2: 99-118.
- Russell N. J. & Barron, P. F., 1984. Gelification of Victorian Tertiary soft brown coal wood. II. Changes in chemical structure associated with variation in the degree of gelification. *Internat. J. Coal Geol.*, **4**, 2: 119-142.
- Saxby, J.D. & Shibaoka, M., 1986. Coal and coal macerals as a source rock for oil and gas. *Applied Geochem.*, **1**: 25-36.
- Schenk, H.J., Witte, E.G., Littke, R. & Schwochau, K., 1990. Structural modifications of vitrinite and alginite concentrates during pyrolytic maturation at different heating rates. A combined infrared, <sup>13</sup>C NMR and microscopical study. In: B. Durand & F. Behar, Eds, *Advances in Organic Geochemistry 1989, Part II, Molecular Geochemistry (Proc. internat. Meet. organ. Geochem., 14th, Paris, 1989)*. *Organ. Geochem.*, **16**, 4/6: 943-950.
- Schneider, W. 1993. Concept for a microlithotype system of coals. Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft. 5pp.
- Schneider, W. 1994. WG microlithotype. ICCP.
- Senfle, J. T. & Larter, S. R., 1988. The geochemistry of exinites - 1. Evaluation of spectral fluorescence of a series of modern resins and fossil resinites. *Organ. Geochem.*, **13**: 973-980.
- Silva, A.A., 1946. Diatomáceas fósseis de Portugal. Jazigos de Rio Maior, Óbidos e Alpiarça. *Bol.Soc.geol. Portg.*, **6**, 1/2: 1-166. (Tese de doutoramento).
- Smyth, M., 1984. Coal microlithotypes related to sedimentary environments in the Cooper Basin, Australia. In: R. A. Rahmani & R. M. Flores, Eds, *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences*. p. 333-347. Blackwell Scientific Publications. Oxford. (International Association of Sedimentologists Special publication N° 7).
- Snowdon, L.R., 1984. A comparison of Rock-Eval pyrolysis and solvent extract results from the Collingwood and Kettle Point Oil Shales, Ontario. *Bull. Canad. Petr. Geol.*, **32**: 327-334.
- Sobkowiak, M. & Painter, P., 1992. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coal by FT-i.r.: studies of coal extracts. *Fuel*, **71**: 1105-1125.
- Solomon, P.R. & Carangelo, R.M., 1982. FTIR analysis of coal. 1. Techniques and determination of hydroxyl concentrations. *Fuel*, **61**: 663-669.

- Solomon, P.R., Hamblen, D.G. & Carangelo, R.M., 1982. Applications of Fourier Transform infrared spectroscopy in Fuel Science. In: E.L. Fuller Jr., Ed., *Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques*. p. 77-131. American Chemical Society. Washington, DC. (ACS Symposium N°205).
- Sousa, M. J. L., 1985. Bases da classificação dos carvões fósseis. *Bol. Min.*, **22**, 3: 1-52.
- Sousa, M.J.L., Flores, D., Pinheiro, H.J. & Vasconcelos, L., 1992. Coal Classification and Codification. Up-date on the state of the art and a critical review. *Publ.Mus. Labor. miner. geol.Fac.Ciênc. Porto, N.S.*, **2**: 1-61.
- Sousa, M.J.L. & Pinheiro, H.J., 1994. Coal classification: Basic fundamental concepts and the state of the existing International Systems. *J. Coal Quality*, **13**, 2: 52-66.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. & Teichmüller, R., 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology. 3rd Ed. 535pp. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Störr, M., Adolphi, P. & Kasbaum, E., 1987. Clay minerals in low-temperature lignite ash. *Internat. Geol. Rev.* **29**, 11: 1360-1365.
- Stout, S. A. & Bensley, D. F., 1987. Fluorescing macerals from wood precursors. *Internat. J. Coal Geol.*, **7**: 119-133.
- Styan, W.B. & Bustin, R.M., 1984. Sedimentology of Fraser River delta peat deposits: a modern analogue for some deltaic coals. In: R. A. Rahmani & R. M. Flores, Eds, *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences*. p. 241-271. Blackwell Scientific Publications. Oxford. (International Association of Sedimentologists Special Publication N° 7).
- Swaine, D. J., 1971. Boron in coals of the Bowen Basin as an environmental indicator. In: A. Davis, Ed., *Proc. Bowen Basin Sympos., 2sd, Brisbane, 1970*. p. 41-48. Geological Survey of Queensland. Brisbane. (Report 62).
- Taylor, G. & Teichmüller, M., 1993. Observations on fluorinite and fluorescent vitrinite with the transmission electron microscope. *Internat. J. Coal Geol.*, **22**: 61-82.
- Teichmüller, M., 1974. Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit. *Fortschr. Geol. Rhein. - Westf.*, **24**: 37-64. (Sympos. "Inkohlung und Erdöl. Beiträge der Kohlenpetrologie zur Prospektion auf Erdöl und Erdgas"; trad. franc. In: "Houillification et Pétrole". Trad. BRGM n° 5477. Nouveaux macéraux du groupe des liptinites et genése de la micrinite. p. 47-78).
- Teichmüller, M., 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. In: P.C. Lyons & B. Alpern, Eds, *Peat and Coal: Origin, Facies and Depositional Models*. *Internat. J. Coal Geol.*, **12**, 1/4: 1-87.
- Teichmüller, M. & Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peats and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Internat. J. Coal Geol.*, **2**: 197-230.
- Teichmüller, M. & Thomson, P.W., 1958. Vergleichende mikroskopische und chemische Untersuchungen der wichtigsten Fazies-Typen im Hauptflöz der niederrheinischen Braunkohle. *Fortschr. Geol. Rhein. - Westf.* **2**: 573-598.



- Teixeira, C., 1943. Sobre a existência de palmeiras do género *Sabal* no Pliocénico português. *Bull.Soc.Port.Sci.Natur.*, **14**, 28: 135-138.
- Teixeira, C., 1944a. A expansão do *Pinus sylvestris* L. no sudoeste da Europa e a mudança climática dos fins do Pliocénico. *Publ.Mus.Labor.miner.geol.Fac. Ciênc. Porto*, 2ª Sér., **35**: 21-26.
- Teixeira, C., 1944b. O género *Smilax* na flora portuguesa. *An.Fac.Ciênc. Porto*, **29**, 2: 96-101.
- Teixeira, C., 1944c. Pinheiro fóssil do Pliocénico de Rio Maior. *Bol.Soc.Brot.*, 2ª Sér., **19**: 201-208.
- Teixeira, C., 1944d. Sequóia fóssil do Cenozóico português. *Publ.Mus.Labor.miner.geol.Fac.Ciênc. Porto*, 2ª Sér., **33**: 17-20.
- Teixeira, C., 1944e. Subsídios para a história evolutiva do pinheiro dentro da flora portuguesa. *Bol.Soc.Brot.*, 2ª Sér., **19**: 209-221.
- Teixeira, C., 1973. *Oreodaphne heeri* Gaud., une nouvelle espèce fossile du Pliocène de Rio Maior. *Bol.Soc.geol.Portg.*, **18**, 2/3: 147-149.
- Teixeira, C., 1973/74. Sur la présence de *Pittosporum* dans le Pliocène du Portugal. *Rev.Fac.Ciênc.*, Lisboa, 2ª Sér., C - *Ciências Naturais*, **17**, 2: 599-601.
- Teixeira, C., 1979. Plio-Plistocénico de Portugal. *Comun.Serv.geol. Portg.*, **65**: 35-46.
- Teixeira, C. & Pais, J., 1976. Introdução à Paleobotânica. As grandes fases de evolução dos vegetais. 210pp. Lisboa.
- Tissot, B., Oudin, J.L. & Pelet, R., 1972. Critères d'origine et d'évolution des pétroles. Application à l'étude géochimique des bassins sédimentaires. In: W.R. von Gaertner & H. Wehner, Eds, *Advances in Organic Geochemistry 1971* (Proc. internat. Meet. organ.Geochem., 5th, Hannover, 1971). p. 113-134. Pergamon. Oxford. (International Series of Monographs in Earth Sciences, vol. 33).
- Tissot, B., Pelet, R., Roucaché, J. & Combaz, A., 1977. Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques. In: R. Campos & J. Goñi, Eds, *Advances in Organic Geochemistry, 1975, Actas Congr. internac. Geoquím. orgán.*, 7º, Madrid, 1975. p. 117-154. Enadimsa. Madrid.
- Tissot, B. P. & Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. 2nd Ed. 699pp. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, N.Y.
- Valceva, S. P., 1979. Reflectance of macerals from bright brown coal, Pernik basin. *Fuel*, **58**: 55-58.
- Wang, S-H, & Griffiths, P.R., 1985. Resolution enhancement of diffuse reflectance i.r. spectra of coals by Fourier self-deconvolution. 1. C-H stretching and bending modes. *Fuel*, **64**: 229-236.

- Winkler, E., 1986. Organic geochemical investigations of brown coal lithotypes. A contribution to facies analysis of seam banding in the Helmstedt deposit. In: D. Leythaeuser & J. Rullkötter, Eds, Advances in Organic Geochemistry 1985, Part I, Petroleum Geochemistry (Proc. internat. Meet. organ. Geochem., 12th, Jülich, 1985). *Organ. Geochem.*, **10**, 1/3: 617-624.
- Wolff, G.A., Trendel, J.M. & Albrecht, P., 1989. Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron*, **45**, 21:6721-6728.
- Zbyszewski, G., 1943a. Eléments pour servir à l'étude du Pliocène marin au Sud du Tage: la faune des couches supérieures d'Alfeite. *Comun.Serv.geol.Portg.*, **24**: 125-156.
- Zbyszewski, G., 1943b. Une reconnaissance géologique dans la région de Rio Maior: l'âge des lignites du gisement de Espadanal. *Comun.Serv.geol.Portg.*, **24**: 3-21.
- Zbyszewski, G., 1959. Etude structurale de l'aire typhonique de Caldas da Rainha. 184pp. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa. (Memórias, N.S., nº3).
- Zbyszewski, G., 1967. Estudo geológico da Bacia dos lignitos de Rio Maior. *Estud. Notas Trab. Ser.Fom.min.*, **17**, 3/4: 5-105.
- Zbyszewski, G. & Almeida, F.M., 1960. Carta geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da folha 26D - Caldas da Rainha. 56pp. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa.

# **Anexos**

## **Anexo I**

- **Sondagens estudadas:** Listagem, coordenadas topográficas e cota de superfície
- **Camadas de Lignite:** Listagem, identificação, descrição litológica e profundidade

Tabela A I-1. Sondagens estudadas: Listagem, coordenadas topográficas e cota de superfície (em metros) (ver também fig. 10).

Sondagem	Longitude	Latitude	Cota de superfície
AC - F 39 (1)	-67415,39	-36317,24	98,75
AC - F 41 (1)	-67581,04	-36438,01	101,89
AC - F 42 (1)	-67838,10	-36278,44	91,94
AC - F 43 (1)	-67934,71	-36026,36	82,93
AC - F 44 (1)	-67742,77	-36027,99	91,37
AC - F 46 (1)	-68020,31	-35681,35	85,73
AC - F 47 (1)	-67664,67	-35683,21	92,47
AC - F 48 (1)	-68015,85	-35409,69	100,02
AC - F 50 (1)	-68714,25	-35011,04	92,05
AC - F 51 (1)	-68524,91	-35108,17	87,24
AC - F 52 (1)	-68166,06	-34998,11	104,06
F - 55	-68115,75	-34847,05	104,77
F - 56	-69033,28	-34688,92	79,17
F - 57	-68858,69	-34816,89	92,57
F - 58	-68625,55	-34731,80	104,10
F - 59	-68487,84	-34614,90	116,04
F - 63	-68754,93	-34421,71	103,45
F - 65	-69038,91	-34226,49	78,49
F - 66	-68829,45	-34203,75	94,95
F - 68	-68662,81	-34033,83	119,57
F - 70	-68525,26	-34401,86	110,31
F - 71	-68557,97	-34480,94	113,48
F - 72	-68218,33	-34632,08	122,44
F - 73	-67857,12	-34954,29	116,71
F - 74	-67781,65	-35617,86	91,76
F - 75	-67683,24	-35195,20	114,29
F - 76	-67643,33	-35575,23	87,30
F - 78	-68694,98	-34140,77	110,05
F - 79	-68625,50	-34307,16	104,22
F - 80	-68989,06	-34654,57	80,84
F - 81	-68797,44	-33921,60	116,87
F - 82	-67206,92	-36414,82	109,61
F - 83	-67074,86	-36493,70	109,86
F - 87	-67389,00	-36785,00	100,00
F - 88	-67802,00	-36784,00	84,50
F - 95	-68754,51	-34424,26	103,50
F - 96	-68253,50	-35292,50	95,38
F - 97	-67872,50	-35724,50	85,30
F - 98	-68639,50	-34744,50	102,82
F - 99	-68335,50	-34509,50	110,06
F - 100	-68580,00	-35616,00	84,83
F - 101	-68881,50	-35145,50	77,40
F - 102	-68387,00	-34749,50	106,27
F - 103	-67309,50	-36635,00	97,12
F - 104	-68313,50	-35707,50	81,61

(1) Por comodidade, ao longo de todo o texto referem-se estas sondagens sem o prefixo AC.

Tabela A I-2. Camadas de Lignite: Listagem, identificação, descrição litológica, profundidade (em metros) a que foram interceptadas e número de laboratório das amostras estudadas.

Sondagem	Camada	Descrição (1)	Profundidade (m)	Nº do Lab.	Obs	
1	2	3	4	5	6	
AC - F 39'	A	Lignite com algumas intercalações arenosas e de diatomito lignitoso Lignite	56,30-57,00	1574	(2)	
			57,00-58,50	1575		
			58,50-60,00	1576		
			60,00-61,50	1577		
				61,50-63,00	1578	
	D	Lignite	77,30-77,70	1579	(2)	
			77,70-79,60	1580		
	F	Lignite	92,15-92,90	1584	(2)	
	AC - F 41	a	Lignite negra	45,57-45,86	1585	(2)
		A	Lignite castanha escuro, por vezes negra	52,29-52,53	1587	(2)
52,53-52,76				1588		
52,76-54,00				1589	(3)	
54,00-54,74					(4)	
54,47-55,04				1590		
55,04-56,00				1591		
56,00-56,50				1592		
56,50-56,80				1593		
56,80-57,70		1594				
57,70-58,00	1595					
AC - F 42	A	Lignite	52,83-54,00	1597	(2)	
			54,00-54,43	1598		
			54,43-55,50	1599		
			55,50-55,85	1600		
	D	Lignite	57,00-57,75	1601	(2)	
			57,75-58,50	1602		
			58,50-59,30	1603		
AC - F 43	A	Lignite	47,30-48,50	1604	(2)	
			48,50-49,00	1605		
			49,00-49,90	1606		
			49,90-50,65	1607		
			50,65-51,40	1608		
			51,40-52,00	1609		
			52,00-52,90	1610		
			52,90-53,67	1611		
AC - F 44	A	Lignite com algumas intercalações de diatomito por vezes muito lignitoso	71,20-71,50	1612	(2)	
			71,50-72,20	1613		
			72,20-72,90	1614		
			72,90-74,00	1615		
			74,00-74,30	1616		
			74,30-75,00	1617		
			75,00-75,75	1618		

1	2	3	4	5	6
			75,75-76,40	1619	
			76,40-77,00	1620	
			77,00-77,15	1621	
			77,15-77,80	1622	
			77,80-78,45	1623	
	D	Lignite	93,05-93,40	1624	(2)
			93,40-94,15	1625	
			94,15-94,90	1626	
			94,90-96,00	1627	
			96,00-96,45	1628	
			96,45-97,20	1629	
AC - F 46	A	Lignite	44,54-45,24	1632	(2)
			45,24-45,84	1633	
			45,84-46,24	1634	
			46,24-47,00		(3)
		Entulho de galeria	47,00-49,20		
		Lignite	49,20-50,00	1635	
			50,00-50,60	1636	
		Diatomito lignitoso	50,60-51,50		(5)
		Lignite	51,50-52,37	1637	
	D	Lignite	59,05-60,00	1638	(2)
AC - F 47	D	Lignite	39,15-40,55	1648	(6)
			40,55-41,85	1649	
AC - F 48	D	Lignite com diatomito	67,78-68,00	1655	(6) (7)
			68,00-68,20	1656	
			68,20-69,35	1657	
		Lignite	69,35-69,80	1658	
			69,80-71,00	1659	
		Lignite com diatomito	71,00-71,25	1660	
			72,25-75,45	1661	
		Lignite	72,45-72,75	1662	
			72,75-74,00	1663	
			74,00-74,20	1664	
			74,20-74,94	1665	
AC - F 50	A	Lignite com madeira fóssil e inclusões de diatomito	23,15-23,50	1668	(8)
			23,50-24,00	1669	
		Lignite castanha com madeira fóssil	24,00-24,80	1670	
			24,80-25,70	1671	
		Lignite negra com madeira fóssil	25,70-26,00	1672	
			26,00-26,65	1673	
			26,65-27,70	1674	
			27,70-28,00	1675	
			28,00-28,29	1676	
			28,29-29,16	1677	
			29,16-29,76	1678	
			29,76-30,00		(9)
			30,00-30,30	1679	
			30,30-30,65	1680	

1	2	3	4	5	6
	D	Lignite com diatomito	50,00-50,30	1682	(8)
			50,30-50,60	1683	
			50,60-51,24	1684	
			51,24-52,00	1685	
			52,00-52,30	1686	
			52,30-52,98	1687	
			52,98-53,68	1688	
			53,68-53,80	1689	
AC - F 51	A	Madeira fóssil com intercalações de lignite	30,85-31,15	1691	(8)
			31,15-31,85	1692	
			31,85-32,35	1693	
			32,35-33,00		(9)
		Madeira fóssil com lignite	33,00-33,30	1694	
			33,30-33,80		(9)
			33,80-34,15	1695	
			34,15-34,60	1696	
			34,90-35,00	1697	
			35,00-35,30	1698	
			35,30-36,00	1699	
			36,00-36,60	1700	
			36,60-37,00	1701	
			37,00-37,30	1702	
			37,30-37,80		(9)
			38,00-38,25	1703	
	D	Lignite impura com diatomito	59,00-59,45	1707	(8)
		Lignite	59,45-60,02	1708	
			60,02-60,42	1709	
			60,42-61,16	1710	
			61,16-61,70	1711	
			61,70-63,30	1712	
			63,30-65,00	1713	
			65,00-66,00	1714	
			66,00-67,00	1715	
			67,00-68,00	1716	
			68,00-68,05	1717	
		Lignite	69,50-70,00	1718	
			70,00-70,74	1719	
	E	Lignite cinzento escura	79,95-80,72	1720	(8)
			80,72-81,17	1721	
			81,17-82,00	1722	
			82,00-82,52	1723	
			82,52-82,70	1724	
		Lignite	84,00-84,59	1725	
			84,59-85,33	1726	
			85,33-86,00	1727	
			86,00-86,28	1728	
	F	Lignite impura com inclusões de diatomito	90,00-90,54	1729	(8)
			90,54-91,12	1730	



1	2	3	4	5	6
AC - F 52	A	Lignite com muita madeira fóssil	64,00-64,70	1010	(2)
			64,70-65,28	1011	
			65,28-66,30	1012	
			66,30-67,20	1013	
	B	Lignite com madeira fóssil	70,53-71,00	1017	(2)
	C	Diatomito com lignite	81,50-81,80	1018	(2)
	C.2	Lignite com intercalações de diatomito lignitoso entre 92,90 e 93,10m	91,00-91,20	1020	(2)
			91,20-92,00	1021	
			92,00-92,50	1022	
			92,50-93,25	1023	
			93,50-94,00	1024	
	D	Lignite	97,00-97,75	1028	(2)
			97,75-98,50	1029	
			98,50-99,25	1030	
			99,25-100,00	1031	
			100,00-100,75	1032	
			100,75-101,50	1033	
			101,50-101,59	1034	
	E	Lignite	108,50-109,25	1037	(2)
			109,25-110,00	1038	
			110,00-110,75	1039	
110,75-111,30			1040		
Diatomito com lignite Lignite		111,30-111,50	1041	(3)	
		111,50-112,00			
		112,00-113,00	1042		
F	Lignite	113,00-113,60	1043	(2)	
		115,67-116,00	1044		
		116,00-116,80	1045		
		117,50-117,83	1046		
F 55	D	Lignite	69,18-69,53	1733	(2)
			69,53-70,28	1734	
			70,28-71,03	1735	
			71,03-72,20	1736	
			72,20-72,40	1737	
			72,40-73,15	1738	
			73,15-73,90	1739	
	E	Lignite com algumas zonas impuras, com inclusões de diatomito	83,71-83,96	1740	(2)
			83,96-84,61	1741	
			84,61-85,25	1742	
			85,25-86,00	1743	
			86,00-86,75	1744	
			86,75-87,50	1745	
			87,50-88,25	1746	
88,25-88,96	1747				
F	Lignite impura com diatomito	90,11-91,17	1748	(2)	
F 56	F	Diatomito lignitoso	38,30-39,19	1757	(2)
			39,19-39,75	1758	
			39,75-40,75	1759	

1	2	3	4	5	6		
F 57	A	Lignite impura com madeira fóssil	18,25-18,37	1760	(8)		
			18,37-19,00	1761			
			19,00-19,95	1762			
		Lignite impura com madeira fóssil e inclusões de diatomito	22,78-23,43	1763			
			23,43-24,39	1764			
			24,39-25,20	1765			
			25,20-26,10	1766			
F 58	A	Lignite com madeira fóssil	67,46-67,76	2405	(2)		
			67,76-68,46	2406			
			68,46-69,00	2407			
			69,00-69,50	2408			
			69,50-69,80	2409			
			69,80-70,80	2410			
			70,80-71,30	2411			
			71,30-71,60	2412			
			71,60-71,91	2413			
			71,91-73,00	2414			
			73,00-74,29	2415			
				74,29-74,59	2416		
	D	Lignite com algumas inclusões de diatomito		93,77-93,97	2682	(2)	
				93,97-94,62	2683		
				94,62-95,17	2684		
				95,17-95,70	2685		
				95,70-96,00	2686		
				Lignite	96,38-96,98		2687
				Lignite impura com inclusões de diatomito	97,14-97,60		2688
				Diatomito muito lignitoso, negro, com inclusões de madeira fóssil e lignite	97,60-98,04		2689
				Lignite impura com diatomito	98,04-99,04		2690
					99,04-100,04		2691
				100,04-100,60			(5)
			100,60-100,90	2692			
			100,90-101,90	2693			
			101,90-102,60	2694			
			102,60-102,90	2695			
			102,90-103,10	2696			
			104,65-105,20	2697			
			105,20-105,50	2698			
E	Lignite castanho escura com intercalações de diatomito lignitoso		119,78-120,28	2699	(2)		
			120,28-121,00	2700			
			121,00-121,40	2701			
			121,40-121,75	2702			
			Lignite castanho escura	121,75-122,25		2703	
				122,25-122,55		2704	
			Lignite castanho escura	123,25-124,16		2705	
				124,16-124,38		2706	

1	2	3	4	5	6
	F	Lignite castanho escura	128,12-128,42	2707	(2)
			128,42-128,92	2708	
			128,92-129,33	2709	
			129,33-129,63	2710	
F 59	A	Lignite com madeira fóssil e com inclusões arenosas e argilosas na parte superior (intercalação de diatomito lignitoso entre 70,18 e 70,63m)	69,28-70,18		(2)(9)
			70,63-70,73	1779	
			70,73-72,29	1780	
			72,29-72,79	1781	
			72,79-73,54	1782	
			73,54-74,29	1783	
			74,29-75,27	1784	
			75,27-76,27	1785	
			76,27-77,27	1786	
			77,27-78,31	1787	
			78,31-79,31	1788	
			79,31-80,31	1789	
			80,31-81,32	1790	
			81,32-81,82	1791	
	D	Lignite impura	110,71-111,46	1794	(2)
		Lignite castanho escura	111,46-111,80	1795	
			111,80-112,55	1796	
			112,55-113,30	1797	
			113,30-114,47	1798	
			114,47-114,77	1799	
			114,77-115,52	1800	
		Lignite castanho escura	116,27-117,49	1801	
			117,49-117,71		(3)
			117,71-118,46	1802	
			118,46-119,21	1803	
			119,21-120,52	1804	
			120,52-120,67	1805	
			120,67-121,42	1806	
			121,42-122,17	1807	
			122,17-122,49	1808	
	E	Lignite	133,02-133,77	1809	(2)
			133,77-134,50	1810	
			134,50-135,43	1811	
			135,43-136,43	1812	
			136,43-137,18	1813	
			137,18-137,69	1814	
			137,69-138,04	1815	
		Lignite	138,04-138,64	1816	
	F	Lignite impura com diatomito	141,28-141,98	1817	(2)
			141,98-142,73	1818	
			142,73-143,48	1819	
			143,48-144,30	1820	
F 63	A	Madeira fóssil com algumas inclusões de diatomito	68,57-69,40	1829	(2)
			69,40-70,00	1830	

1	2	3	4	5	6
	D	Lignite	90,95-91,50	1841	(2)
			91,50-91,96	1842	
			91,96-92,80	1843	
			92,80-93,50	1844	
			93,50-94,20	1845	
			94,20-95,03	1846	
			95,03-95,50	1847	
			95,50-96,25	1848	
			96,25-96,95	1849	
			96,95-98,14	1850	
			98,14-98,30	1851	
			98,30-99,00	1852	
			99,00-99,75	1853	
			99,75-101,15	1854	
	E	Lignite	114,29-115,40	1855	(2)
			115,40-116,00	1856	
			116,00-116,70	1857	
			116,70-117,30	1858	
	F	Lignite impura com inclusões de diatomito	121,90-122,35	1861	(2)
			122,35-123,32	1862	
		Diatomito lignitoso com inclusões lignitosas na parte superior	123,32-123,75	1863	
			123,75-124,50	1864	
F 65	D	Lignite	27,55-28,05	1872	(8)
	E	Lignite com algumas inclusões de diatomito	36,28-36,90	1873	(8)
			36,90-37,65	1874	
			37,65-38,40	1875	
			38,40-38,99	1876	
	F	Lignite	44,36-44,54	1878	(8)
			44,54-45,01	1879	
F 66	D	Lignite	78,04-78,84	2293	(2)
			78,84-79,64	2294	
			79,64-80,30	2295	
			80,30-81,03	2296	(3)
			81,03-81,78	2297	
			81,78-82,53	2298	
			82,53-83,41	2299	
			83,41-84,06	2300	
			84,06-84,81	2301	
			84,81-85,56	2302	
			85,56-86,42	2303	
	E	Lignite	101,32-101,97	2304	(2)
			101,97-102,62	2305	
			102,62-103,27	2306	
			103,27-103,92	2307	
			103,92-104,33	2308	
			104,33-105,38	2309	

1	2	3	4	5	6
	F	Lignite	108,15-108,95	2310	(2)
			108,95-109,60	2311	
			109,60-110,05	2312	
F 68	D	Lignite	61,84-62,07	1881	(2)
	E	Lignite	72,15-72,75	1882	(2)(3)
			72,75-73,62	1883	(3)
F 70	A	Madeira fóssil com algumas inclusões de lignite	69,40-72,12		(8)(9)
			72,12-75,20	2316	
			75,20-76,25		(9)
			76,25-76,50		(9)
		Lignite impura	76,50-77,25	2317	
		Lignite impura com algumas intercalações diatomíticas e arenosas	78,40-79,45	2318	
			79,45-81,22	2319	
			81,22-82,25	2320	
	D	Lignite impura com algumas intercalações de diatomito lignitoso e de diatomito cinzento	103,50-105,30	2321	(8)
			105,30-106,75	2322	
			106,75-108,15	2323	
			108,15-108,31	2324	
			108,35-109,50	2325	
			109,50-111,32	2326	
			111,32-112,60	2327	
	E	Lignite impura	123,10-123,36	2328	(8)
			123,36-124,36	2329	
			124,36-125,80	2330	
			125,80-126,37	2331	
			126,37-126,75	2332	
	F	Lignite impura, passando a diatomito lignitoso com algumas intercalações de areia	127,70-128,15	2333	(8)
			128,15-129,38	2334	
			129,38-129,90	2335	
F 71	A	Lignite impura com intercalações de madeira fóssil	85,34-85,59		(8)(3)
			85,59-85,80	2337	
			85,80-86,59	2338	
			86,59-87,00	2339	
			87,00-87,60	2340	
			87,60-88,60	2341	
			88,60-89,60	2342	
			89,60-90,10	2343	
			90,10-90,61	2344	
			90,61-91,30	2345	
			91,30-91,61	2346	
			91,61-92,61	2347	
			92,61-93,62	2348	
			93,62-93,90	2349	
	D	Lignite impura com delgadas intercalações de diatomito lignitoso e diatomito cinzento	117,45-118,00		(8)(5)
			118,00-118,30		(5)
			118,30-119,30	2361	
			119,30-120,31	2362	

1	2	3	4	5	6
			120,31-120,60	2363	
			120,60-121,32	2364	
			121,32-122,00	2365	
			122,00-122,32	2366	
			122,32-123,32	2367	
			123,32-124,33	2368	
			124,33-124,65	2369	
			124,65-125,33	2370	
			125,33-126,00	2371	
			126,00-126,33	2372	
			126,33-127,34	2373	
			127,34-128,34	2374	
			128,34-128,64	2375	
	E	Lignite impura	140,38-141,18	2376	(8)
			141,18-141,78	2377	
			141,78-142,53	2378	
			142,53-142,79	2379	
			142,79-143,79	2380	
		Lignite impura	143,79-144,34	2381	
	F	Lignite impura	147,40-147,55	2382	(8)
			147,55-147,90	2383	
			147,90-149,00	2384	
			149,00-149,66	2385	
			149,66-149,75	2386	
F 72	D	Lignite impura	86,21-86,62	1885	(8)
			86,62-86,82	1886	
		Diatomito muito arenoso e lignitoso	86,82-87,75	1887	
		Lignite impura	87,75-88,10	1888	(3)
			88,10-88,52		(3)
			88,52-90,02	1889	(3)
	E	Lignite	102,26-102,87	1892	(8)
	F	Lignite	106,58-107,32	1893	(8)
F 73	D	Lignite com inclusões de diatomito, Pendor 30°	52,00-53,42	1894	(8)
			53,42-54,92	1895	
			54,92-55,83	1896	
	E	Lignite impura com diatomito	66,72-68,17	1899	(8)
			68,17-68,47	1900	
	F	Lignite impura com diatomito	73,47-74,49	1901	(8)
F 74	A	Lignite impura com diatomito	37,65-38,25	1910	(6)
	D	Lignite com inclusões de diatomito	46,89-47,84	1914	(6)
			47,84-48,08	1915	
		Diatomito muito lignitoso com inclusões de lignito	48,08-49,18	1916	
			49,18-49,38	1917	
	E	Lignite impura com diatomito	57,55-58,20	1918	(6)
F 75	D	Lignite	55,28-56,38	1919	(6)
			56,38-56,58		(4)
		Diatomito lignitoso e arenoso negro	56,58-57,07		(4)

1	2	3	4	5	6
			57,07-57,87	1920	
		Lignite tornando-se impura na base	57,87-58,53	1921	
		Diatomito lignitoso e arenoso	58,53-59,25	1922	
			59,25-60,08	1923	
F 76	A	Lignite	20,67-21,23	1924	(6)
			21,23-22,73	1925	
			22,73-24,24	1926	
			24,24-25,74	1927	
			25,74-27,25	1928	
			27,25-27,80	1929	
	D	Lignite	37,97-38,67	1930	(6)
			38,67-40,05	1931	
			40,05-41,50	1932	
	E	Lignite	44,40-45,31	1933	(6)
	F	Lignite impura	51,95-52,82	1944	(6)
F 78	D	Lignite impura com algumas intercalações de diatomito cinzento	87,45-87,80	1936	(2)
			87,80-89,20	1937	
			89,20-89,36	1938	
			89,36-90,46	1939	
			90,46-91,47	1940	
			91,47-91,75	1941	
			91,75-92,47	1942	
	E	Lignite	104,85-105,85	1948	(2)
			105,85-106,86	1949	
			106,86-107,00	1950	
			107,00-107,88	1951	
	F	Lignite	108,88-109,48	1952	(2)
F 79	A	Lignite com algumas intercalações de diatomito cinzento e madeira fóssil	66,00-66,27		(2)(5)
			66,27-66,90	1955	
			66,90-67,28	1956	
			67,28-68,10	1957	
			68,10-68,28		(5)
			68,28-69,29	1958	
			69,29-70,29	1959	
			70,29-71,29	1960	
			71,29-72,29	1961	
			72,29-72,70	1962	
	D	Lignite com intercalações de diatomito cinzento entre 97,30 e 97,50m e entre 103,00 e 103,10m	95,20-96,22	1966	(2)
			96,22-96,50	1967	
			96,50-97,28	1968	
			97,28-97,90	1969	
			97,90-98,28	1970	
			98,28-99,08	1971	
			99,08-99,35	1972	
			99,38-100,08	1973	
			100,08-101,08	1974	
			101,08-102,09	1975	

1	2	3	4	5	6
			102,09-103,10	1976	
			103,10-103,60	1977	
			103,60-104,10	1978	
			104,10-104,70	1979	
	E	Lignite com uma intercalações de diatomito cinzento entre 115,00-115,20m	114,53-115,00	1981	(2)
			115,00-115,54	1982	
			115,54-116,54	1983	
			116,54-117,44	1984	
			117,44-117,67	1985	
	F	Lignite	120,56-121,41	1986	(2)
			121,41-121,70	1987	
			121,70-122,15	1988	
F 80	D	Lignite impura	22,68-23,45	2391	(2)
	E	Lignite impura	44,60-45,01	2392	(2)
			45,01-45,30	2393	
			45,30-46,52	2394	
			46,52-46,80	2395	
			46,80-47,42	2396	
	F	Lignite com inclusões arenosas e uma delgada intercalação de diatomito cinzento	50,00-50,33	2397	(2)
			50,33-50,78	2398	
F 81	D	Lignite com passagem a diatomito lignitoso	81,71-83,20	1995	(8)
			83,20-84,24	1996	
F 82	A	Lignite	57,20-57,90	2399	(2)
			57,90-58,81	2400	
			58,81-59,20	2401	
			59,20-60,21	2402	
	D	Lignite tornando-se impura na base	81,93-83,10	2403	(2)
			83,10-84,29		(5)
			84,29-85,04	2404	
F 83	D	Lignite impura ligeiramente diatomítica na parte superior (inclinação 25°)	56,35-57,55	1998	(2)
		Diatomito lignitoso (pendor 25°)	57,55-57,75	1999	
F 87	A	Lignite	41,80-42,13	2000	(8)
			42,13-42,53	2001	
F 88	A	Lignite ligeiramente diatomítica na parte superior	19,15-20,15	2002	(8)
			20,15-21,06	2003	
F 95	A	Diatomito lignitoso com madeira fóssil	66,97-67,39	774	(10)
			67,39-67,79		(5)
		Diatomito lignitoso com madeira fóssil	67,79-68,12	775	
			68,12-68,34		(5)
		Diatomito lignitoso com madeira fóssil	68,34-68,82	776	
			68,82-70,38		(3)



1	2	3	4	5	6
	C.1	Diatomito lignitoso com delgadas intercalações de lignite	82,00-82,54	783	(10)
		Lignite, por vezes impura	82,54-83,30	784	
			83,30-83,47	785	
			83,47-83,57	786	
	C.2	Lignite com diatomito lignitoso na parte superior	84,78-86,28	787	(10)
	D	Lignite intensamente fracturada dos 91,65m aos 92,15m; dos 92,90m aos 93,10m; dos 93,57m aos 93,82m; dos 94,11m aos 94,38m; dos 94,83m aos 95,11m e dos 96,85m aos 97,52m	91,65-91,85 91,85-91,95 91,95-93,10 93,10-93,57 93,57-93,82 93,82-94,11 94,11-94,38 94,38-95,11 95,11-95,78 95,78-96,85 96,85-97,52 97,52-98,47 98,47-98,90 98,90-99,05 99,05-100,30 100,30-100,53 100,53-100,63	789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805	(10)
	E	Lignite com intercalação de diatomito lignitoso dos 115,58-115,68m	115,26-117,03		(10)
		Diatomito lignitoso com inclusões de lignite e com uma intercalação de diatomito cinzento dos 117,35m aos 117,65m	117,03-118,21	806	(4)
		Lignite com uma intercalação de diatomito cinzento dos 118,89m aos 119,03m	118,21-118,89 118,89-119,50	807 808	
	F	Lignite por vezes impura, passando a diatomito lignitoso na base	121,79-121,84 121,84-123,50 123,50-123,69	809 810 811	(10)
F 96	A	Lignite com delgadas intercalações de madeira fóssil	44,62-45,30 45,30-45,80	812 813	(10)
		Madeira fóssil	45,80-47,12	814	
		Lignite com delgadas intercalações de madeira fóssil e diatomito lignitoso	47,12-47,62 47,62-48,27	815 816	
	D	Lignite impura com delgadas intercalações de diatomito castanho aos 69,80 e aos 76,54m	69,54-70,32 70,32-71,68 71,68-72,30 72,30-72,86 72,86-73,54 73,54-74,24 74,24-75,36	821 822 823 824 825 826 827	(10)

1	2	3	4	5	6
			75,36-75,58	828	
			75,58-76,88	829	
			76,88-77,58	830	
			77,58-78,18	831	
			78,18-78,48	832	
			78,48-79,50	833	
	E	Diatomito lignitoso com restos de vegetais fósseis	86,45-86,75	835	(10)
		Lignite	86,75-87,93	836	
		Lignite com delgadas intercalações de diatomito cinzento e de diatomito lignitoso na parte superior	87,93-89,40	837	
	F	Diatomito muito lignitoso	102,00-102,30	838	(10)
			102,30-102,74	839	
F 97	A	Lignite impura com delgadas intercalações diatomíticas	41,65-42,30	840	(10)
			42,30-42,93	841	
			42,96-44,26	842	
			44,26-45,36	843	
			45,36-45,80	844	
			45,80-46,52	845	
			45,52-46,87	846	
		Diatomito lignitoso com inclusões de lignite e delgadas intercalações de madeira fóssil	46,87-47,15		(5)
			47,15-48,00	847	
	D	Lignite impura	58,24-58,40	848	(10)
			58,40-58,90	849	
		Diatomito lignitoso com inclusões de lignite	58,90-59,51	850	
			59,51-59,76		(5)
		Lignite impura	59,76-60,44	851	
		Lignite	60,44-61,16	852	
			61,16-61,29	853	
		Lignite impura com intercalações de diatomito cinzento dos 62,40 aos 62,58m	61,29-62,52	854	
			62,52-62,82	855	
	E	Diatomito lignitoso e arenoso com zonas de lignito intercalado	65,33-65,73	856	(10)
	F	Lignite	68,74-68,97	857	(10)
			68,97-69,27	858	
F 98	A	Lignite com inclusões de madeira fóssil	62,50-63,35	911	(10)
		Madeira fóssil com intercalações de lignite	63,35-64,47	912	
			64,47-64,83	913	
			64,83-66,59	914	
			66,59-67,59	915	
			67,59-68,59	916	
		Lignite com delgada intercalação de madeira fóssil	68,59-69,19	917	

1	2	3	4	5	6
	B	Lignite com algumas inclusões de diatomito castanho	73,50-74,83 74,83-75,00	918 919	(10)
	C.1	Lignite	79,90-80,20 80,20-80,60	920 921	(10)
	C.2	Lignite impura na base	82,65-82,69 82,69-83,54	922 923	(10)
	D	Diatomito lignitoso, passando a lignite (0,15m) na parte superior	88,40-88,70 88,70-89,16	925	(10) (5)
		Lignite com intercalações de diatomito dos 91,33 aos 91,43m	89,19-90,53 90,53-90,73 90,73-91,88 91,88-92,07 92,07-92,30	926 927 928 929 930	
		Diatomito lignitoso	92,30-92,70		(5)
		Lignite com intercalação de diatomito lignitoso dos 94,25 aos 94,45m	92,70-93,28 93,28-94,25 94,25-94,90 94,90-95,28 95,28-95,80	931 932 933 934	
		Diatomito lignitoso com inclusões de lignite	95,80-96,80	935	
		Lignite	96,80-97,80 97,80-98,49 98,49-99,27 99,27-99,79	936 937 938 939	
		Diatomito lignitoso com restos de vegetais inacarbonizados	99,79-100,21		(5)
		Lignite com delgadas intercalações de diatomito lignitoso aos 100,80m	100,21-100,66 100,66-101,55 101,55-101,95 101,95-102,17	940 941 942 943	
		Diatomito lignitoso com alguns restos de vegetais incarbonizados	102,17-103,02		(5)
		Diatomito lignitoso com inclusões de lignite	103,02-103,37 103,37-104,13		(5)
	E	Lignite com delgadas intercalações de madeira fóssil e diatomito lignitoso	114,90-116,85 115,86-116,75	946 947	(10)
		Lignite	116,75-117,25 117,25-118,00	948 949	
	F	Lignite com delgadas intercalações de diatomito dos 122,28-122,64m, dos 124,67-125,07m e dos 125,52-125,72m	121,43-122,28 122,28-122,84 122,84-123,17 123,17-124,27 124,27-124,67 124,67-125,07 125,07-125,72	950 951 952 953	(10) (5) (5)
F 99	A	Lignite impura com delgada intercalação de diatomito lignitoso	60,90-61,40	955	(10)

1	2	3	4	5	6
	D	Lignite passando a diatomito lignitoso no topo	88,41-88,94	956	(10)
	F	Lignite	113,54-114,24	957	(10)
F 100	A	Lignite macia com delgada intercalação de diatomito cinzento	20,53-21,33	958	(6)
		Entulho de galeria	21,33-23,94		
		Lignite macia	23,94-24,34	959	
		Lignite com inclusões piritosas na base	24,34-25,10	960	
			25,10-25,20	961	
			25,72-26,34	962	
F 101	A	Lignite, por vezes impura, com algumas inclusões de diatomito cinzento	6,00-6,23	963	(6)
			6,23-9,24	964	
			9,24-9,39	965	
			9,39-11,80	966	
			11,80-14,00	967	
			14,00-14,81	968	
F 102	A	Lignite muito fragmentada na base, com intercalações de madeira fóssil dos 65,93m aos 66,03m	65,58-66,89	970	(10)
		Lignite com madeira fóssil e uma intercalação de diatomito lignitoso das 67,20-67,35m passando a madeira fóssil intensamente fragmentada	66,89-69,19	971	
		Lignite com intercalações de 0,17m de madeira fóssil no topo	69,19-70,24	972	
		Madeira fóssil muito fragmentada na base	70,24-72,10		(9)
		Lignite com inclusões de madeira fóssil passando a diatomito lignitoso no topo (0,10m) e na base (0,15m)	72,10-75,10	973	
	D	Lignite com zonas impuras dos 99,25-100,40m e uma delgada intercalação de diatomito aos 101,30m	96,14-96,54	975	(10)
			96,54-98,25	976	
			98,25-99,25	977	
			99,25-100,40	978	
			100,40-100,75	979	
			100,75-101,41		(5)
			101,41-102,10	980	
			102,10-102,55	981	
			102,55-103,62	982	
			103,62-104,67	983	
	E	Diatomito lignitoso com inclusões de lignite	116,30-116,80	984	(10)
		Lignite com intercalações de diatomito lignitoso dos 120,22-120,42m	116,80-117,00	985	
			117,00-117,21	986	
			117,21-118,35	987	

1	2	3	4	5	6
			118,35-118,98	988	
			118,98-119,77	989	
			119,77-120,42	990	
			120,42-121,07	991	
			121,07-121,17	992	
	F	Lignite com intercalações de diatomito cinzento dos 124,90-125,18m	123,43-124,18	993	(10)
		Diatomito lignitoso e arenoso com delgadas intercalações de lignite na base	124,18-125,63	994	
			125,63-126,13	995	
F 103	A	Lignite passando a diatomito lignitoso no topo	36,51-37,29	996	(10)
			37,29-38,07	997	
			38,07-38,80	998	
			38,80-39,52	999	
			39,52-39,75	1000	
F 104	A	Lignite com delgada intercalação de diatomito castanho aos 29,60m e areia aos 31,53m	29,50-30,20	1002	(6)
			30,20-30,48	1003	
			30,48-31,33	1004	
			31,33-31,80	1005	
			31,80-33,21	1006	
			33,21-34,60	1007	
			34,60-34,98	1008	

- (1) A “descrição” corresponde à que é apresentada nos logs das sondagens.
- (2) Camadas indentificadas com base nos perfis transversais (PT) e longitudinais (PL) que constam no relatório da EDP intitulado “Aproveitamento das lignites de Rio Maior - Anteprojecto da exploração da mina a céu aberto”.
- As sondagens por nós estudadas e que constam nos perfis interpretativos são as seguintes:
- PT 2: F 62; F 66; F 78; F 68;  
PT 3: F 56; F 80; F 63; F 79; F 67;  
PT 4: F 58; F 59; F 64;  
PT 5: F 52; F 55; F 61;  
PT 7: F 46; F 75;  
PT 8A: F 43;  
PT 10A: F 42; F 39’;  
PT 11: F 41; F 39’;  
PL A-B: F 69; F 66; F 63; F 58;  
PL B-C: F 48; F 46  
PL C-D: F 44; F 39’
- (3) Amostra completamente esmagada.
- (4) Não existia amostra na caixa.
- (5) Diatomito cinzento e, por isso, não amostrado.
- (6) Camadas identificadas com base em perfis interpretativos, bem como em dados petrográficos apresentados no anexo II, por se discordar com a identificação apresentada por Afonso (1981).
- (7) Apesar de a sondagem F 48 ter interseptado os quatro níveis de lignite, só estudamos o nível D uma vez que as restantes amostras nas caixas, não possuíam qualquer tipo de identificação.
- (8) Camadas identificadas pelo geólogo Dr. R. Afonso (Afonso 1981).
- (9) Dificuldades de amostragem visto tratar-se exclusivamente de madeira fóssil.
- (10) Camadas identificadas pelos geólogos dos Serviços Geológicos de Portugal e do Fomento Mineiro, respectivamente, Prof. Doutor G. Zbyszewski e Dr. V. Pereira (comunicação pessoal).

## **Anexo II**

**Nova proposta de identificação das camadas de lignite  
de algumas sondagens estudadas**

## 1. Introdução

O estudo petrográfico das lignites de Rio Maior permitiu questionar a identificação das camadas de lignite tal como considerada, quer por Afonso (1981) nas sondagens F-47, F-48, F-74, F-75 e F-76, quer por V. Pereira (comunicação pessoal) nas sondagens F-100 e F-104. Neste trabalho é apresentada uma nova proposta de identificação que será discutida de seguida.

Os argumentos em que nos baseamos para fundamentar a nossa interpretação são essencialmente de natureza petrográfica. Nas tabelas A II-1 e A II-2 apresentam-se as composições petrográficas, definidas com base na análise maceral, das amostras provenientes das sondagens cuja identificação das camadas suscitou dúvidas, assim como de outras sondagens implantadas no mesmo sector da bacia.

Foram, também, efectuados perfis interpretativos (figs AII-1b - f), longitudinais (AII-1 e AII-2) e transversais (AII-3, AII-4 e AII-5), seleccionados de modo a incluir todas, isto é, as sondagens cuja identificação das camadas foi questionada e aquelas em que a interpretação dada pelos diferentes autores não suscitou qualquer dúvida.

Os perfis interpretativos incluem as seguintes sondagens (figs AII-1a - f):

Perfis longitudinais:

**AII-1** (fig. AII-1b): F-51, F-96, F-48, F-74 e F-47 (representa a parte central da bacia);

**AII-2** (fig. AII-1c): F-72, F-55, F-73 e F-76 (acompanha o bordo leste da bacia).

Perfis transversais:

**AII-3** (fig. AII-1d): F-104, F-46, F-97 e F-47;

**AII-4** (fig. AII-1e): F-100, F-104, F-46, F-74 e F-76;

**AII-5** (fig. AII-1f): F-97, F-74 e F-76.

## 2. Identificação das camadas - Discussão

### 2.1. V. Pereira (comunicação pessoal)

#### a) Problema

Os níveis de lignite interceptados pelas sondagens F-100 e F-104 foram identificados por V. Pereira como sendo a camada D.

#### b) Nova proposta

Neste trabalho assume-se que os níveis de lignite interceptados por estas sondagens correspondem à **camada A**, com base nos seguintes argumentos:

- As sondagens F-100 e F-104 estão implantadas muito perto da Mina do Espadanal (fig. 10). A camada explorada nesta mina e interceptada no Poço Mestre e no Poço de Entrada foi a camada A (Zbyszewski 1967);
- No nível de lignite interceptado pela sondagem F-104 e na camada A da sondagem F-46 (situada mais a E, fig. 10) foram encontrados vestígios de "entulho de galeria" (Anexo I);

- As correlações sugeridas nos nossos perfis AII-4 (fig. AII-1e) e AII-5 (fig. AII-1f), indicam que as camadas de lignite interceptadas por estas sondagens correspondem à camada A;
- As composições petrográficas destes níveis de lignite (tabelas A II-1 e A II-2), nas duas sondagens em questão, apresentam um elevado teor de humotelinite (textinite e ulminite) que é característico da camada A.

## 2.2. Afonso (1981)

### a) Problema

A interpretação dada por Afonso (1981) na identificação das camadas de lignite interceptadas pelas sondagens F-47, F-48, F-74, F-75 e F-76, situadas no bordo oriental da parte sul da bacia (ver fig. 10), suscitou algumas dúvidas.

### b) Nova proposta

No quadro AII-1 estão representadas as interpretações dadas por este autor e a interpretação assumida neste trabalho.

**Quadro A II-1.** Identificação das camadas de lignite interceptadas por algumas sondagens tal como interpretadas por Afonso (1981) e na nova proposta.

	F-47	F-48 <sup>(1)</sup>	F-74			F-75	F-76			
Afonso (1981)	E	A	a	A	E	A	A	E	F	
Nova proposta	D	D	A	D	E	D	A	D	E	F

(1) Esta sondagem interceptou outros níveis de lignite; no entanto, a falta de identificação dos testemunhos não permitiu a amostragem.

A observação atenta das tabelas A II-1 e A II-2 permite dizer que a composição das diferentes camadas é diversificada. Esta diversidade é devida a variações laterais de fácies, para além da multiplicidade de aspectos petrográficos comuns nos carvões de grau inferior. Apesar disso, foi possível definir as características gerais da composição petrográfica das quatro camadas principais. Assim:

- O nível de lignite interceptado pela **sondagem F-47** não poderá corresponder à camada E atendendo a que, no sector da bacia onde está implantada esta sondagem, a composição petrográfica da camada E é distinta da do nível de lignite interceptado pela sondagem em consideração, quer a nível da frequência de tecidos (nomeadamente humotelinite - textinite e ulminite), quer a nível da presença e/ou ausência de alguns macerais do grupo da liptinite.

Na camada E a humotelinite ocorre em pequenas percentagens, a resinite e a suberinite são ocasionais e a alginite está presente. Todas estas características não foram observadas no nível em discussão, interceptado pela sondagem F-47, cuja composição petrográfica se assemelha, antes, à camada D neste sector da bacia.



As correlações propostas nos perfis AII-1 (fig. AII-1b) e AII-3 (fig. AII-1d) apontam, também, no sentido de o nível de lignite corresponder à camada D

- Dos três níveis de lignite cortados pela **sondagem F-74** só dois deles levantaram dúvidas. Com efeito, a camada E apresenta, de facto, as características gerais desta camada na parte sul da bacia. Os restantes níveis "a" e A parecem-nos, contudo, corresponder às camadas A e D respectivamente. A comparação da composição petrográfica das camadas A e D com as mesmas camadas das sondagens F-46, F-97 e F-76, permite encontrar semelhanças, nomeadamente na composição em humotelinite, no teor em liptinite total e, ainda, no facto de nesta zona da bacia o teor de resinite ser relativamente elevado na camada D.

Nos perfis AII-1 (fig. AII-1b) e AII-4 (fig. AII-1e) apresentamos as correlações que consideramos ser mais adequadas e que estão de acordo com a nossa interpretação.

- No que se refere à **sondagem F-76**, situada no mesmo sector da bacia, a camada que foi identificada como sendo a camada F corresponde, quanto a nós, à camada E, quer pelas correlações apresentadas nos perfis AII-4 (fig. AII-1e) e AII-5 (fig. AII-1f), quer pelo facto de esta sondagem ter interceptado um nível de lignite numa posição estratigraficamente inferior e que nós consideramos ser a camada F. A composição petrográfica desta última (tabelas AII-1 e 2) assim como da camada que assumimos ser a E, mostram as principais características petrográficas definidas para cada caso neste sector da bacia. Também a composição petrográfica da camada D é em tudo semelhante aquela que apresenta nas sondagens F-74 e F-47 (tabelas AII- 1 e 2).
- A **sondagem F-48** interceptou os quatro níveis de lignite, contudo, só foi possível fazer a amostragem de um deles (ver Anexo 1). O nível de lignite amostrado foi inicialmente identificado como sendo a camada A. As correlações apresentadas no perfil AII-1 (fig. AII-1b) parecem, antes, indicar que se trata da camada D. Ora, embora este nível de lignite apresente composição petrográfica diferente da camada D das sondagens anteriormente discutidas, o facto é que é muito semelhante à da camada D da sondagem F-96, situada mais a norte, sendo esta diferença composicional por nós interpretada como uma mera variação de fácies (pântano de vegetação herbácea para esta sondagem e pântano de floresta para as anteriores).
- A **sondagem F-75** situa-se no bordo oriental da bacia nela tendo sido assinalada, de início, uma camada designada por A.

Foi efectuado um perfil longitudinal, perfil AII-2 (fig. AII-1c), ao longo deste bordo de modo a incluir esta sondagem. No entanto, no perfil em questão, não se apresenta qualquer correlação para a camada considerada, uma vez que a sondagem, apesar de profunda, não atingiu as areias caulíníferas.

Contudo, a composição desta camada é semelhante à da camada D das sondagens F-48 e F-73, apresentando uma pequena percentagem de textinite. Como é sabido, a camada A é caracterizada por apresentar elevados teores deste maceral. Deste modo e não obstante as dificuldades descritas, consideramos que o nível de lignite em discussão deve, com maior probabilidade, corresponder à camada D.

Tabela A II-1. Análise maceral (% vol.) das amostras provenientes das sondagens cuja identificação das camadas suscitou dúvidas, assim como das sondagens implantadas no mesmo sector da bacia.

Sondagem Camada	F-100		F-104		F-47		F-48		F-75		F-74		F-76			F-96			F-97			F-73			F-46				
	A*	A*	A*	D*	D*	D*	A*	D*	E	A	D*	E*	F*	A	D	E	F	A	D	E	F	A	D	E	F	A	D		
Textinite	23	23	6	2	1	13	5	3	9	4	5	3	3	37	3	3	2	2	10	10	<1	7	1	2	1	2	1	14	8
Ulminite	4	14	29	14	15	14	14	22	12	15	12	6	6	5	9	14	2	2	5	8	1	6	13	10	11	13	15	15	
Gelinite	7	8	8	3	2	6	9	11	9	12	13	5	5	5	5	6	7	7	4	4	12	13	5	6	6	11	7	7	
Corpohuminite	5	8	6	2	4	7	5	2	4	5	4	2	3	3	3	5	1	3	4	7	<1	3	3	5	3	1	4	4	
Atrinite	26	24	15	30	28	28	19	29	32	25	29	19	25	27	43	22	25	40	33	32	32	35	28	24	14	18	18	18	
Densinite	1	1	1	3	1	5	<1	7	4	2	13	14	12	2	5	5	12	4	4	3	16	4	3	8	3	1	1	1	
<b>Huminite total</b>	<b>66</b>	<b>78</b>	<b>65</b>	<b>54</b>	<b>51</b>	<b>73</b>	<b>52</b>	<b>74</b>	<b>70</b>	<b>63</b>	<b>76</b>	<b>49</b>	<b>55</b>	<b>79</b>	<b>68</b>	<b>55</b>	<b>49</b>	<b>67</b>	<b>66</b>	<b>48</b>	<b>80</b>	<b>54</b>	<b>50</b>	<b>43</b>	<b>60</b>	<b>53</b>	<b>60</b>	<b>53</b>	
Esporinite	1	<1	2	2	1	4	2	1	1	3	2	3	2	1	1	2	1	2	2	1	2	2	1	4	3	1	4	4	
Cutinite	1	<1	1	<1	0	2	1	1	1	2	3	1	1	0	1	1	1	1	1	2	1	2	<1	1	3	<1	1	1	
Resinite	1	1	3	1	0	1	4	0	2	7	0	0	0	<1	0	3	0	<1	3	0	0	0	2	1	<1	4	4	4	
Suberinite	<1	<1	1	0	0	<1	1	0	<1	<1	0	0	0	0	0	1	0	<1	1	0	0	0	<1	1	1	0	1	1	
Alginite	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	3	0	0	0	0	2	0	1	8	1	0	0	0	0	0	0	0	
Liptodetrinite	0	1	2	<1	1	1	1	1	<1	1	1	1	0	0	0	0	0	1	2	<1	2	1	1	2	0	2	2	2	
Fluorinite	0	0	0	0	0	0	0	<1	0	<1	1	0	<1	0	0	0	<1	0	<1	<1	1	0	0	0	0	0	0	0	
Terpenite	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<1	0	0	<1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<1	<1	
<b>Liptinite total</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>13</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>12</b>	<b>1</b>	<b>12</b>	
Fusinite	6	4	2	4	3	4	2	4	6	4	3	2	2	1	3	2	1	4	1	1	1	1	3	5	2	4	4	4	
Semi-fusinite	0	<1	0	0	0	<1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	<1	<1	<1	<1	0	<1	<1	<1	
Esclerotinite	<1	0	0	<1	0	<1	0	1	0	<1	0	1	1	<1	0	1	1	1	1	1	0	1	<1	<1	<1	0	1	1	
Macrinite	<1	0	<1	0	0	0	0	0	0	<1	0	0	0	<1	0	0	0	<1	<1	<1	0	0	0	1	1	0	<1	<1	
Inertodetrinite	5	5	3	4	5	3	3	2	7	3	4	6	3	3	4	3	3	4	2	3	3	3	8	8	5	5	2	2	
<b>Inertinite total</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>13</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	
MM	20	11	20	33	39	11	34	15	12	17	9	34	42	15	22	31	42	18	20	37	7	7	32	28	39	28	28	28	
ES	0	<1	0	2	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	
<b>MM total</b>	<b>20</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	<b>35</b>	<b>39</b>	<b>12</b>	<b>34</b>	<b>15</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>9</b>	<b>34</b>	<b>42</b>	<b>16</b>	<b>23</b>	<b>31</b>	<b>42</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>37</b>	<b>7</b>	<b>32</b>	<b>28</b>	<b>39</b>	<b>30</b>	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>28</b>	

\* Nova proposta (veja-se quadro A II-1).

Tabela A II-2. Análise maceral (% vol. calculada "sem matéria mineral" [smm]) das amostras provenientes das sondagens cuja identificação das camadas suscitou dúvidas, assim como das sondagens implantadas no mesmo sector da bacia.

Sondagem Camada	F-100		F-104		F-47		F-48		F-75		F-74		F-76			F-96			F-97			F-73			F-46				
	A*	A*	D*	D*	D*	D*	A*	D*	E	A	D*	E	A	D*	E*	F*	A	D	E	F	A	D	E	F	A	D	E	F	A
Textinite	29	26	8	3	2	14	7	4	10	5	6	5	43	4	4	3	13	13	<1	7	1	2	2	20	11				
Ultimite	5	15	36	21	25	15	22	27	13	19	13	9	6	11	20	4	6	10	1	6	19	14	18	19	21				
Gelinite	9	9	10	5	4	7	13	13	11	14	14	8	6	7	9	12	5	5	20	14	7	8	9	15	9				
Corpohuminite	6	9	7	3	6	8	7	2	4	6	4	3	4	4	8	2	4	9	1	3	5	7	5	2	5				
Atrinite	33	27	18	46	46	32	29	34	37	29	32	29	32	56	32	43	51	41	51	40	42	33	24	26	26				
Densinite	2	2	1	5	2	6	<1	8	5	2	15	21	3	7	7	21	5	4	5	17	6	5	13	4	1				
<b>Huminite total</b>	<b>84</b>	<b>88</b>	<b>80</b>	<b>83</b>	<b>85</b>	<b>82</b>	<b>78</b>	<b>88</b>	<b>80</b>	<b>75</b>	<b>84</b>	<b>75</b>	<b>94</b>	<b>89</b>	<b>80</b>	<b>85</b>	<b>84</b>	<b>82</b>	<b>78</b>	<b>87</b>	<b>80</b>	<b>69</b>	<b>71</b>	<b>86</b>	<b>73</b>				
Esporinite	1	<1	3	2	1	5	4	1	1	4	2	4	1	1	3	2	2	1	3	2	1	6	5	1	6				
Cutinite	1	<1	1	1	0	2	2	1	1	3	3	1	0	1	1	1	1	3	1	2	<1	1	5	<1	2				
Resinite	1	1	4	1	0	1	5	0	2	8	0	0	<1	0	4	0	<1	4	0	0	0	3	2	1	6				
Suberinite	<1	<1	1	0	0	<1	1	0	<1	<1	0	0	0	0	1	0	<1	1	0	0	0	<1	1	0	1				
Alginite	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	5	0	0	0	4	0	1	12	1	0	0	0	0	0				
Liptodetrinite	0	1	3	1	1	1	2	1	1	1	1	2	0	0	0	0	1	3	1	2	1	2	3	0	2				
Fluorinite	0	0	0	0	0	0	0	<1	0	<1	1	0	0	0	0	1	0	<1	<1	1	0	0	0	0	0				
Terpenite	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<1				
<b>Liptinite total</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>13</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>9</b>	<b>14</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>16</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>8</b>	<b>2</b>	<b>12</b>	<b>16</b>	<b>2</b>	<b>17</b>				
Fusinite	7	5	2	6	5	5	3	4	7	5	3	2	1	3	3	1	5	1	1	1	5	7	4	5	6				
Semi-fusinite	0	<1	0	0	0	<1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	<1	<1	<1	1	0	0	<1				
Esclerotinite	<1	0	0	<1	0	<1	0	1	0	<1	0	2	<1	0	1	1	1	1	0	1	1	<1	<1	0	2				
Macrinite	<1	0	1	0	0	0	0	0	0	<1	0	0	<1	0	0	0	<1	<1	0	0	0	1	1	0	<1				
Inertodetrinite	6	5	4	6	8	4	5	3	8	4	5	9	4	6	4	5	5	3	4	3	12	10	8	7	2				
<b>Inertinite total</b>	<b>13</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>15</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>13</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>13</b>	<b>12</b>	<b>10</b>				

\* Nova proposta (veja-se quadro A II-1).

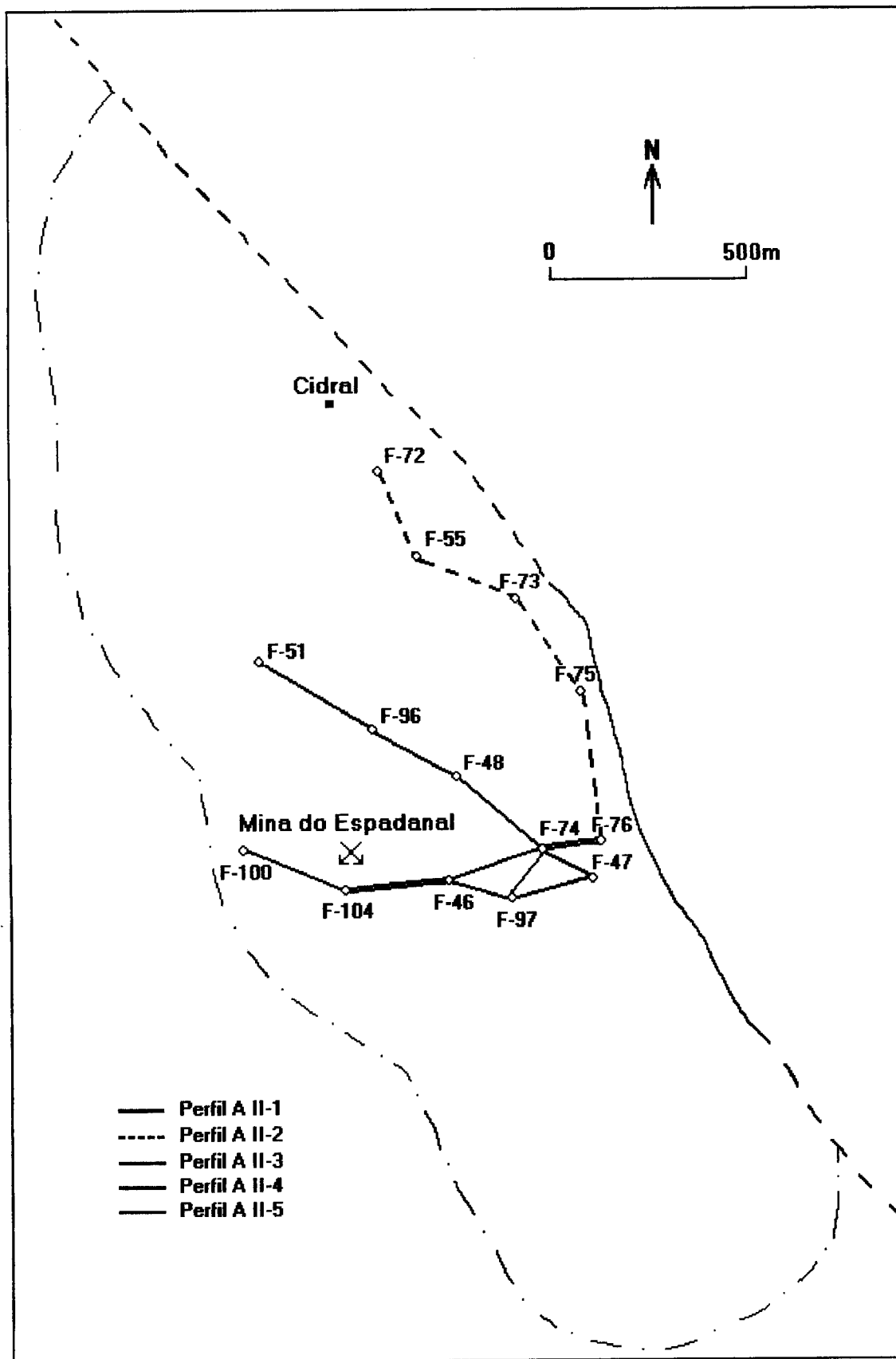


Figura AII-1a. “Bacia de Lignites e Diatomitos” de Rio Maior: localização dos perfis interpretativos.

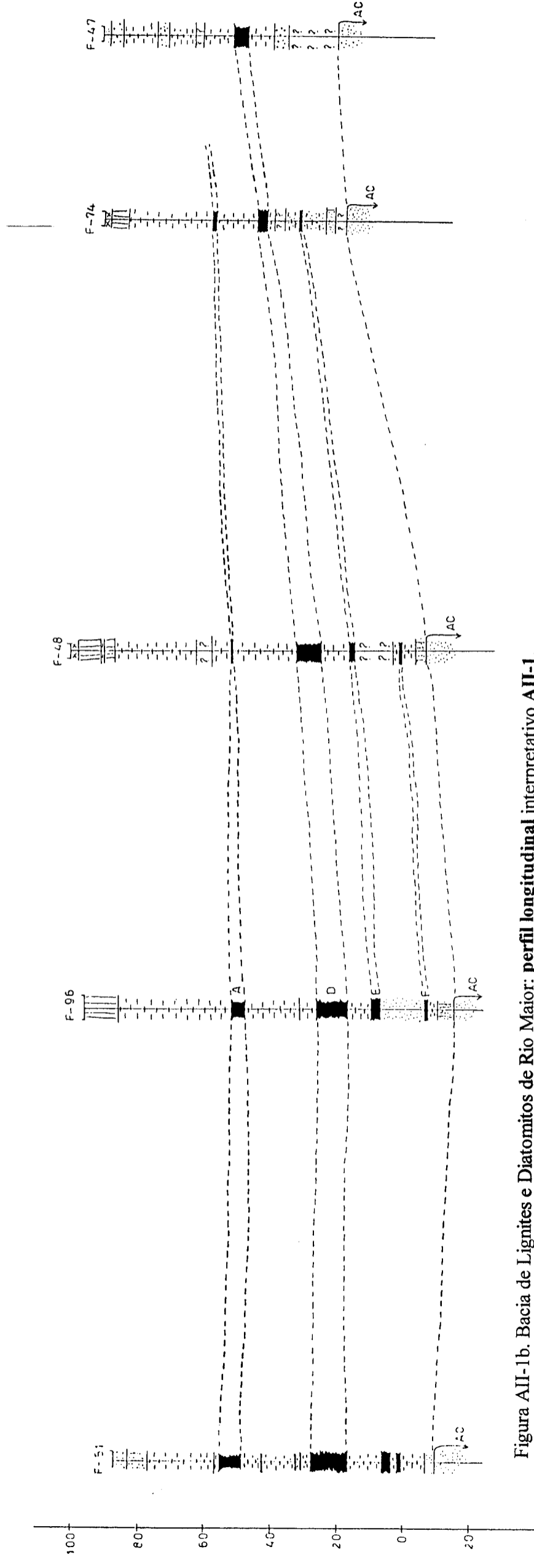


Figura AII-1b. Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior: perfil longitudinal interpretativo AII-1.  
Ver legenda figura AII-1f.

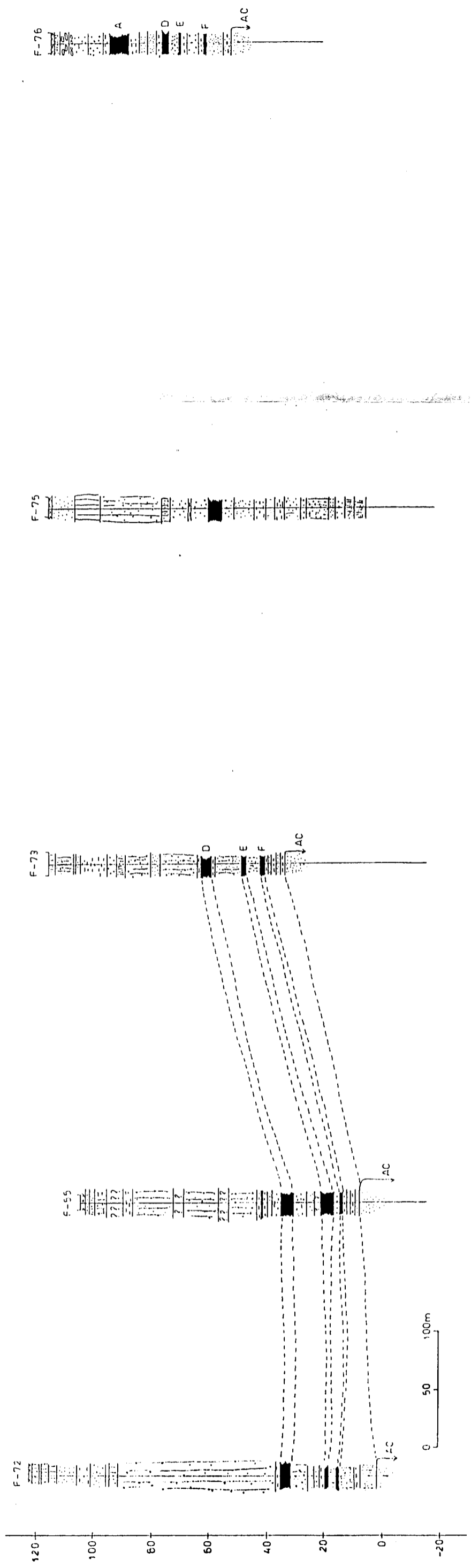


Figura AII-1c. Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior: perfil longitudinal interpretativo AII-2.  
Ver legenda figura AII-1f.

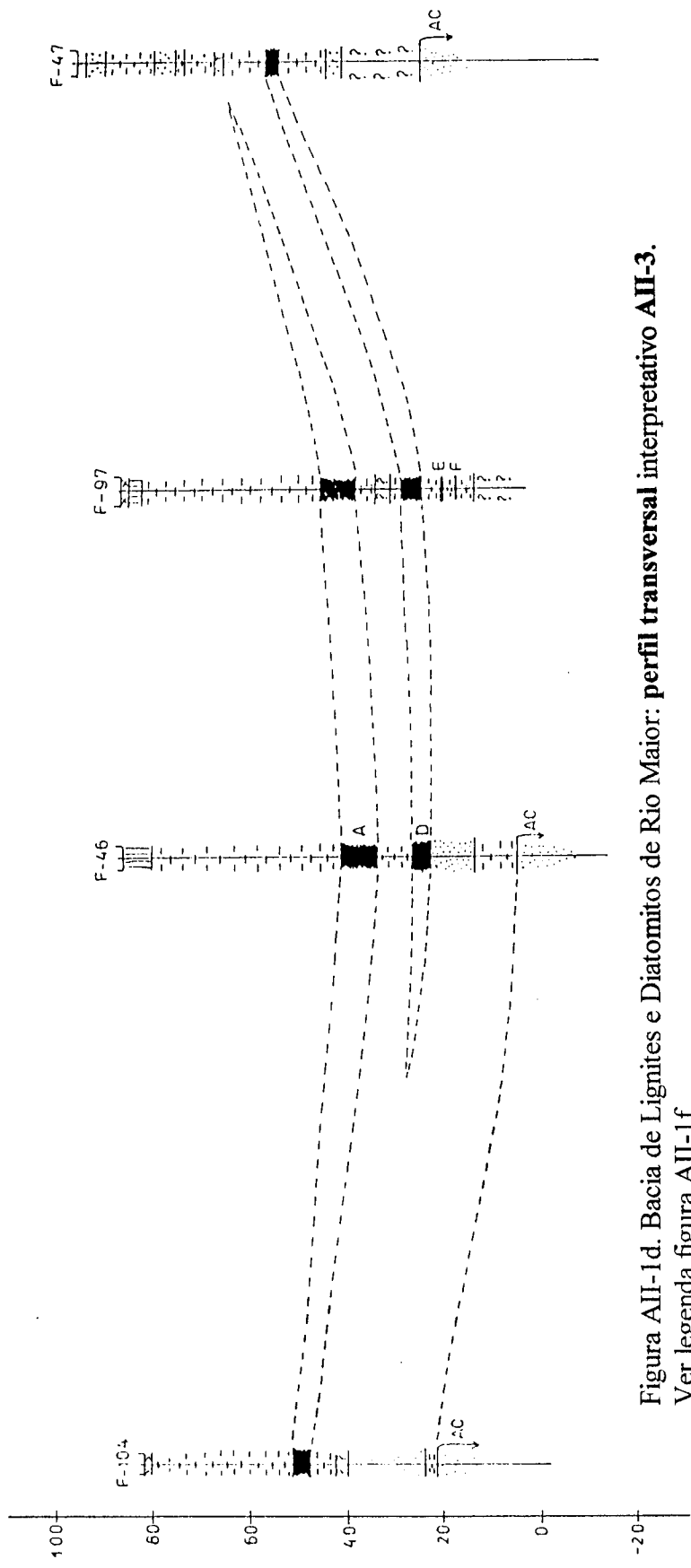


Figura AII-1d. Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior: perfil transversal interpretativo AII-3.  
Ver legenda figura AII-1f.

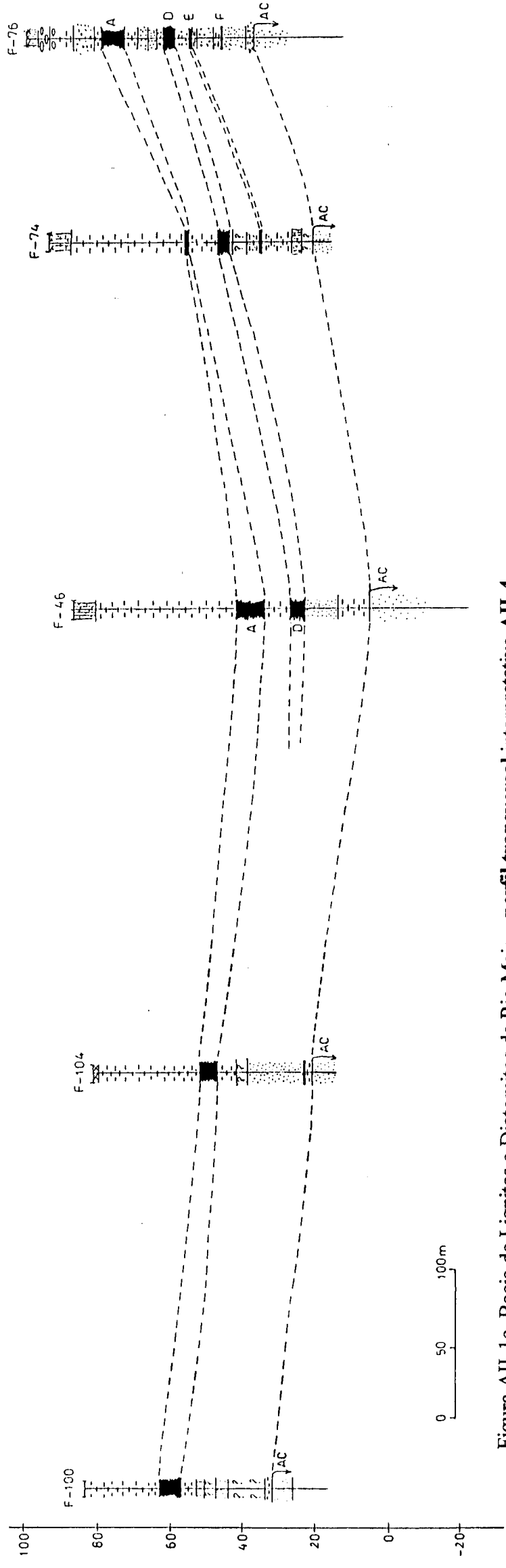


Figura AII-1e. Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior: perfil transversal interpretativo AII-4.  
Ver legenda figura AII-1f.

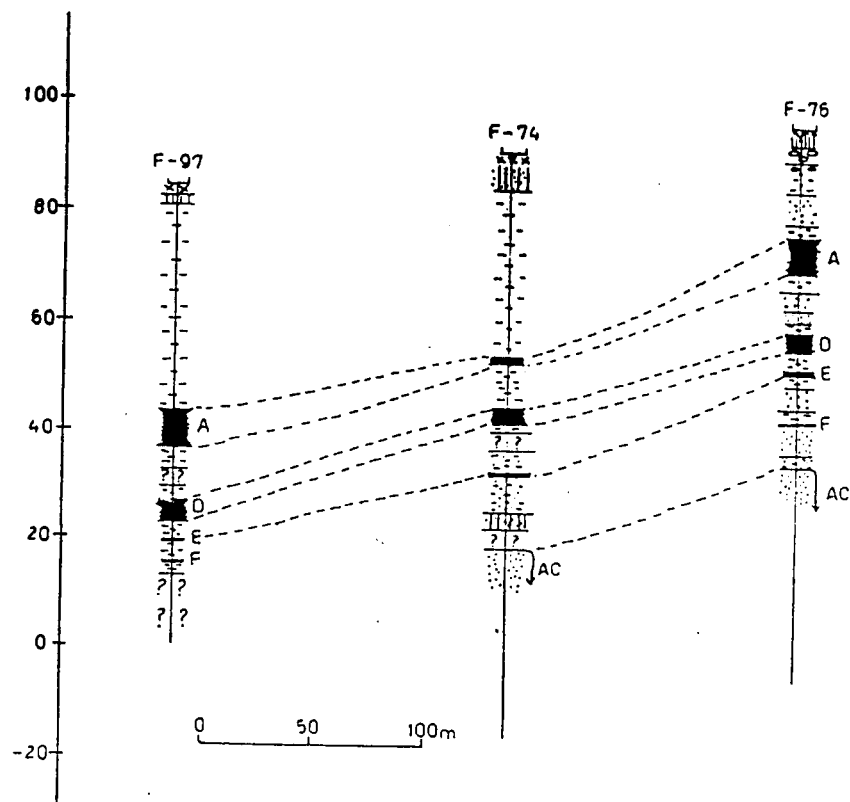
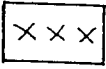

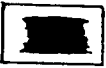
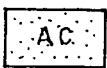

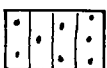
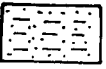






Figura AII-1f. Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior: perfil transversal interpretativo AII-5.

### LEGENDA

	Terra vegetal		Areias
	Lignite		Areias caulíferas
	Diatomito		Grés argiloso
	Diatomito arenoso		Grés
	Argila		Conglomerado
	Areia argilosa		

UNIVERSIDADE DO PORTO  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
BIBLIOTECA