



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Carlos Rafael Nunes Correia

**ESTUDO DA FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA  
DE ROCHAS COM MATÉRIA ORGÂNICA:  
CORRELAÇÃO COM PARÂMETROS  
RADIOLÓGICOS**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Geociências com Área de Especialização em Recursos Geológicos, orientada pela Professora Doutora Joana Paula Machado Ribeiro e pelo Professor Doutor Alcides José Sousa Castilho Pereira e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra.

Fevereiro de 2021



**ESTUDO DA FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA  
DE ROCHAS COM MATÉRIA ORGÂNICA:  
CORRELAÇÃO COM PARÂMETROS  
RADIOLÓGICOS**

Carlos Rafael Nunes Correia

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Geociências com Área de Especialização em Recursos Geológicos, orientada pela Professora Doutora Joana Paula Machado Ribeiro e pelo Professor Doutor Alcides José Sousa Castilho Pereira e apresentada ao Departamento de Ciências da Terra.**

Fevereiro de 2021



## Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

À minha orientadora, Professora Doutora Joana Machado Ribeiro, pela orientação académica e pelos valiosos ensinamentos, em especial na área da petrografia e geoquímica. Pela exigência, acompanhamento e atenção que dedicou a esta dissertação desde o primeiro momento.

Ao meu orientador, Professor Doutor Alcides Castilho Pereira, que, enquanto especialista na área da radioatividade, sempre se mostrou disponível para me ajudar no que fosse necessário. Agradeço ainda a oportunidade que me deu em colaborar com Laboratório de Radioatividade Natural.

Ao Laboratório de Radioatividade Natural, pela oportunidade única para colaborar nas atividades laboratoriais e nas investigações em curso, o que me permitiu evoluir tanto a nível de conhecimentos científicos, como a nível profissional e pessoal. Aproveitei também para expressar o meu agradecimento aos meus colegas de laboratório Gustavo Santiago e José Carvalho, pela sintonia, debate de ideias e sobretudo amizade.

Ao Laboratório de Petrologia Orgânica do Instituto de Ciências de Terra - Polo do Porto, pela possibilidade de utilização do microscópio petrográfico.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia do Carbono (Oviedo, Espanha), através da Doutora Isabel Suárez-Ruiz, pela especial colaboração nesta dissertação, realizando as análises de geoquímica orgânica.

Ao Departamento de Ciências da Terra, pela disponibilização dos recursos necessários para a realização do trabalho.

Um agradecimento especial ao Dr. Sérgio Sêco, que se mostrou sempre disponível para me ajudar no laboratório e ainda pelas dicas dadas ao longo do trabalho realizado para esta dissertação.

Aos meus colegas de curso, em especial o Carlos, David, Gustavo, José e Ricardo, pelo apoio e companheirismo ao longo de todo o meu percurso académico e a quem desejo imensa sorte na vida pessoal e profissional.

Ao Pedro, meu colega de casa e amigo desde que me lembro, e aos meus amigos de sempre. Um sincero obrigado por toda a paciência, ajuda e sobretudo estarem sempre presentes.

Um agradecimento muito especial para a Carolina e para a Mariazinha que, apesar de todas as dúvidas em relação à minha ida para a universidade, me fizeram perceber que era um desafio importante para a minha vida futura. Um muito obrigado por todas as palavras importantes, apoio e carinho.

Por último, mas não menos importante, agradecer aos meus pais, irmãos, tios, tias e avó, por todo o apoio e carinho.



## Resumo

No território português ocorrem vários materiais geológicos que se diferenciam por conterem concentrações elevadas de K, U e Th, sendo por isso acumuladores e emissores de radiação. A importância de granitóides neste contexto é muito conhecida. Embora reconhecida, a relação entre rochas com matéria orgânica (MO) e a radioatividade natural necessita de investigação mais detalhada. Este trabalho teve como principal objetivo estudar a relação entre MO em diferentes tipos de rochas (carvões e xistos) e a concentração em elementos radioativos. Foram estudadas rochas com MO de diferentes idades ocorrentes na região centro de Portugal, nomeadamente: do Silúrico (Fm. de Sazes - Espinheira), do Devónico (Unidades de Albergaria-a-Velha e da Portela do Ceira) e do Carbónico (Bacia do Buçaco). As amostras foram analisadas através de técnicas de petrografia (microscopia ótica de reflexão), geoquímica orgânica e inorgânica para determinação da composição química (analisador elementar, fluorescência de raios-X e espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo) e radiológicas (espectrometria de radiação gama).

As observações petrográficas permitiram identificar MO em todas as amostras, bem como associações distintas entre os constituintes orgânicos e a matéria mineral. Os teores em C variam de 0,29 % a 2,43 %, exceto em duas amostras de carvão, que apresentam valores de 14,58 % e 46,15 %, respetivamente, que são significativamente mais elevados que nas restantes amostras. Os dados de refletância da MO, que permitem avaliar o grau de maturação/incarbonização, evidenciam uma consistência nos valores nas litologias de cada setor. Nas amostras do Devónico (Unidades de Albergaria-a-Velha e Portela do Ceira) a refletância é muito semelhante, embora as amostras da Unidade da Portela do Ceira (mais recente) apresentem valores ligeiramente mais elevados, sugerindo uma maior maturação que pode ser devida ao contexto geodinâmico associado à zona de cisalhamento Porto-Tomar e/ou ao decaimento radioativo associado à maior concentração de U. Com base nos resultados da análise imediata e elementar, verifica-se que o teor em cinzas das amostras é superior a 90 %, exceto nas amostras de carvão da Bacia do Buçaco. Destacam-se ainda os teores em S mais elevados no carvão, assim como nas amostras do Silúrico, onde a identificação de pirite foi possível em afloramento e ao microscópio. A composição

química inorgânica das amostras evidencia padrões semelhantes nas concentrações e distribuição de elementos maiores e menores, sendo os elementos Si, Al, Fe e K os mais abundantes. Considerando os elementos traço, verifica-se uma maior variabilidade composicional nas amostras, quando comparadas dentro e entre setores. Os resultados obtidos evidenciam a afinidade do K com a matéria mineral detrítica, e uma associação mista entre a matéria mineral e a MO do U e Th, menos significativa para o Th. A associação preferencial do K, U e Th com a matéria mineral explica as correlações muito incipientes entre a MO e os parâmetros radiológicos.

**Palavras-chave:** *radiação natural, matéria orgânica, concentração de radioisótopos, refletância da matéria orgânica, afinidades geoquímicas.*

## Abstract

In the Portuguese territory there are several geological materials that differ from other due to by their high concentrations of K, U e Th, being therefore radiation accumulators and emitters. The importance of granitoids in this context is very well known. Although recognized, the relation between rocks with organic matter (OM) and natural radioactivity lacks further and detailed research. The main purpose of this work is to study the relation between OM in different types of rocks (coals and shales) and the concentration of radioactive elements. Rocks with OM of different ages occurring on the central region of Portugal were studied, namely: from Silurian (Formation of Sazes - Espinheira), from Devonian (Albergaria-a-Velha and Portela do Ceira Units) and from Carboniferous (Buçaco Basin). The samples were analyzed through petrographic techniques (optical reflection microscopy), organic and inorganic geochemistry to determine the chemical composition (elemental analyzer, X-ray fluorescence and mass spectrometry coupled to inductive plasma) and radiological techniques (gamma radiation spectrometry).

Through petrographic observations, it was possible to identify OM in all samples, as well as distinct associations between the organic constituents and the mineral matter. The C content varies between 0.29 % and 2.43 %, except in the two samples of coal, which present values of 14.58 % and 46.15 %. The OM reflectance data, that allow the evaluation of the maturation/incarbonization, show a consistency of the values in the lithologies of each sector. In the samples from Devonian (Albergaria-a-Velha and Portela do Ceira Units), the reflectance is very similar, although the samples of the Portela do Ceira Unit (more recent) show slightly higher values, suggesting a greater maturation, that may be the result of the geodynamic context associated with the Porto-Tomar shear zone and/or of the radioactive decay associated with the higher concentration of U. Based on the results of the proximate and ultimate analysis, it is verified that the ash yield of the samples is higher than 90 %, except on the samples of coal from the Buçaco Basin. Also noteworthy are the levels of S, higher in the coal, as well as in the Silurian samples, where the identification of pyrite was possible in outcrop and under microscope. The inorganic composition of the samples shows similar patterns in the concentration and distribution of major and minor elements, in which the Si, Al, Fe and K elements are the most abundant. Considering the trace elements there is a greater compositional variability in the samples

when compared within and between sectors. The obtained results show the affinity of K with the detrital mineral matter, and a mixed association between the mineral matter and the OM of U and Th, less significant for the Th. The preferential association of K, U and Th with the mineral matter explains the very incipient correlations between the OM and the radiological parameters.

**Keywords** *Natural radiation, organic matter, radioisotopes concentration, organic matter reflectance, geochemical affinities.*



---

## ÍNDICE

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xii
ABREVIATURAS .....	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	15
1.1. Tema de estudo.....	15
1.2. Objetivos .....	16
1.3. Estrutura da dissertação.....	17
2. CONCEITOS GERAIS .....	18
2.1. A radioatividade natural .....	18
2.1.1. Tipos de radiação .....	19
2.1.2. A radioatividade nos materiais geológicos .....	21
2.1.3. Distribuição dos elementos radioativos.....	25
2.2. Matéria orgânica.....	27
2.2.1. Génese.....	27
2.2.2. Sedimentação, acumulação e preservação .....	28
2.2.3. Maturação térmica.....	29
2.2.4. Os macerais .....	31
3. ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO .....	34
3.1. Contexto geológico e evolução geodinâmica.....	34
3.2. Enquadramento geográfico e geológico.....	36
3.2.1. Zona de cisalhamento Porto-Tomar.....	38
3.2.2. Sinclinal do Buçaco .....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
4.1. Amostragem e preparação das amostras .....	45
4.2. Metodologias .....	49
4.2.1. Radiometria de superfície.....	50
4.2.2. Petrografia Orgânica.....	51
4.2.3. Geoquímica .....	52

---

4.2.4. Espectrometria de radiação gama .....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Petrografia orgânica .....	56
5.1.1. Descrição petrográfica da MO .....	56
5.1.2. Refletância da vitrinite .....	68
5.2. Geoquímica .....	70
5.2.1. Geoquímica orgânica.....	70
5.2.2. Composição química elementar.....	71
5.3. Parâmetros Radiológicos.....	77
5.3.1. Espectrometria de radiação gama .....	77
5.3.2. Comparação das concentrações de K, U e Th - Espectrómetro de bancada ORTEC vs ICP-MS .....	80
5.4. Correlação entre a fração orgânica e inorgânica com parâmetros radiológicos .	82
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	85
7. REFERÊNCIAS .....	87
ANEXOS.....	98

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Radioatividade natural nas rochas - tendência geral (adaptado de Schön, 2015).....	21
Figura 2.2 - Série de decaimento radioativo natural do isótopo $^{238}\text{U}$ (adaptado de: UNESCO, 2000; Cinelli <i>et al.</i> , 2019). .....	23
Figura 2.3 - Série de decaimento radioativo natural do isótopo $^{232}\text{Th}$ (adaptado de: UNESCO, 2000; Cinelli <i>et al.</i> , 2019). .....	24
Figura 3.1 - Identificação das Zonas geotectónicas consideradas na atualidade (adaptado de Julivert <i>et al.</i> , 1974; A. Ribeiro, 1979; Farias <i>et al.</i> , 1987; Quesada, 1992). ..	36
Figura 3.2 - Localização geográfica das zonas e das amostras em estudo (A1 a A12). Foram utilizadas as cartas militares à escala 1:25 000 que cobrem as regiões em estudo (de N para S: Folha 175 - Albergaria-a-Velha; Folhas 208 e 219 - Anadia). .....	40
Figura 3.3 - Enquadramento geológico dos setores estudados e localização das amostras recolhidas (A1 a A12). Utilização da cartografia de Portugal na escala 1:50 000 disponível (19-D Coimbra-Lousã), a carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000 Folha Norte (última edição, publicada pelos serviços geológicos, 1992). ....	41
Figura 3.4 - a) Representação das unidades estratigráficas da estrutura da Bacia do Buçaco, no setor norte (Sinclinal de Algeriz). b) estrutura e limites da bacia de “pull-apart” onde se depositam os sedimentos da bacia Carbónica do Buçaco (adaptado de Pereira <i>et al.</i> , 2008b).....	44
Figura 4.1 - Imagens dos locais amostrados e respetiva divisão cronostratigráfica. ....	47
Figura 4.2 - Fluxograma da preparação laboratorial das amostras. ....	48
Figura 4.3 - a) equipamento rotativo, utilizado para o polimento das amostras; b) blocos polidos de amostras moídas e de pedaços de rocha intacta. ....	49
Figura 4.4 - Fluxograma representativo das técnicas utilizadas <i>in situ</i> e em laboratório. .	49

---

Figura 4.5 - Espectrômetro portátil RS-230 super-SPEC utilizado nos trabalhos radiométricos de campo.....	50
Figura 4.6 - Microscópio ótico de reflexão Leica DM4000M, com o sistema Discus-Fossil integrado.....	51
Figura 4.7 - Equipamento de análise de composição química por FRX. ....	53
Figura 4.8 - Crivagem das amostras e respectivo enchimento dos recipientes para posterior análise no espectrômetro de bancada.....	54
Figura 5.1 - Mosaicos para representação do aspeto geral de cada amostra. ....	57
Figura 5.2 - Partículas de MO intercalada na matéria mineral na amostra A1.....	58
Figura 5.3 - Restos de zoomorfos que aparentam ser de graptólitos na amostra A1. ....	59
Figura 5.4 - Partículas de MO nas amostras A2 e A3. ....	60
Figura 5.5 - Betumes (b) observados nas amostras A2 e A3. ....	60
Figura 5.6 - Pirite framboidal (pi) observada nas amostras A2 e A3.....	61
Figura 5.7 - Partículas de MO de dimensões inferiores a 40 µm na amostra A4.....	61
Figura 5.8 - Partículas orgânicas que aparentam ser restos de zoomorfos na amostra A4. ....	62
Figura 5.9 - Partículas de MO nas amostras A9 e A10. ....	62
Figura 5.10 - Partículas de MO de maiores dimensões em matéria mineral mais silicatada nas amostras A9 e A10.....	63
Figura 5.11 - Partículas de MO nas amostras A7 e A8. ....	63
Figura 5.12 - Partículas de MO de maiores dimensões na amostra A7 e óxidos de ferro (oxf) na amostra A8.....	64
Figura 5.13 - MO (Vi - vitrinite) com evidências de oxidação (fraturas). ....	64
Figura 5.14 - MO (Vi - vitrinite; In - inertinite) ocorrendo em associação com a MM (a - argilas; oxf - óxidos de ferro). ....	65
Figura 5.15 - Partículas de MO na amostra A11, onde se podem identificar partículas com vitrinite (Vi) e inertinite (In), incluindo funginite (fg). ....	65
Figura 5.16 - Pirite (pi) associada à MO na amostra A11, evidenciando sinais de oxidação. ....	66

---

Figura 5.17 - Identificação de esporinite (esp) pertence ao grupo da liptinite (em luz azul incidente na figura da direita) na amostra A11. ....	66
Figura 5.18 - MO (Vi- vitrinite; In- inertinite) associada a pirite (pi) framboidal oxidada e outros óxidos de ferro.....	67
Figura 5.19 - Variação da concentração de elementos maiores e menores (%) nas amostras nos diferentes setores estudados.....	74
Figura 5.20 – Variação da concentração de elementos traço (ppm) nas amostras nos diferentes setores estudados. Dados da composição química de referência de <i>black shales</i> (RBS) e de carvões mundiais (RCM) foram adicionados para comparação (Ketrís & Yudovich, 2009). ....	75
Figura 5.21 - Representação gráfica dos teores de elementos radioativos (U, Th e K) nas diferentes amostras.....	78
Figura 5.22 - Representação gráfica das concentrações de K, U e Th obtidas através do espectrómetro de radiação gama ORTEC e através de ICP-MS.....	80
Figura 5.23 - Diagramas de dispersão da concentração de K, U e Th obtidas através espectrometria de radiação gama e por ICP-MS nas mesmas amostras. ORTEC .....	81
Figura 5.23 - Diagramas de dispersão da concentração de K, U e Th obtidas através espectrometria de radiação gama e por ICP-MS nas mesmas amostras. ....	81

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Concentrações médias de K, U e Th em vários tipos de rochas (adaptado de Schön, 2015).....	26
Tabela 2.2 - Classificação de MO (ICCP, 1998, 2001; Sykorova <i>et al.</i> , 2005; Flores & Suárez-Ruiz, 2017; Pickel <i>et al.</i> , 2017). ....	33
Tabela 4.1 - Localização das amostras no sistema de coordenadas UTM e respectivas idades cronostratigráficas. ....	46
Tabela 5.1 - Sistematização das amostras estudadas considerando a disposição estratigráfica. ....	56
Tabela 5.2 - Resultados de refletância da MO (N - número de medições; %R <sub>r</sub> - refletância; $\sigma$ - desvio padrão). ....	68
Tabela 5.3 - Resultados das análises imediata e elementar. ....	70
Tabela 5.4 - Composição geoquímica inorgânica em elementos maiores e menores (%) e em elementos traço (ppm) das amostras estudadas (Si determinado por FRX e os restantes elementos por ICP-MS) . Dados de referência da composição química de <i>black shales</i> (RBS) e de carvões mundiais (RCM) foram adicionados para comparação (Ketrís & Yudovich, 2009). ....	72
Tabela 5.5 - Resultados obtidos por espectrometria de radiação gama a partir do equipamento portátil (RGT) e do espectrômetro de bancada (concentrações de atividade de K, U e Th) e valores de referência para comparação. ....	77
Tabela 5.6 - Teor em C, refletância da MO (R <sub>r</sub> ) e parâmetros radiológicos (RGT, K, U e Th) determinados nas amostras estudadas. ....	82

## ABREVIATURAS

- CXG – Complexo Xisto-Grauváquico  
FRX – Fluorescência de Raios-X  
IAEA – International Atomic Energy Agency  
ICP-MS – Espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo  
ICCP – International Committee for Coal and Organic Petrology  
INCAR – Instituto de Ciência e Tecnologia do Carbono  
ISO – International Organization for Standardization  
MO – Matéria Orgânica  
RGT – Radiação Gama Total  
REE – Elementos de Terras Raras  
RBS – Referência de *Black Sales*  
RCM – Referência de Carvões Mundiais  
UNEP – United Nations Environment Programme  
UNESCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation  
ZCI – Zona Centro-Ibérica  
zcPTFA – Zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo  
ZOM – Zona de Ossa-Morena



# 1. INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1. Tema de estudo

Na natureza ocorrem vários processos naturais responsáveis pela emissão de radiações. A estas fontes estão associados os materiais geológicos, em particular alguns tipos específicos de rochas, como os granitos, uma vez que concentram elementos químicos radioativos (Neves *et al.*, 1996; UNESCEAR, 2000; Alves *et al.*, 2016).

É também reconhecida, embora não tão estudada, a correlação entre rochas com matéria orgânica (MO) e elementos químicos radioativos, principalmente U e Th (Lüning & Kolonic, 2003; Correia *et al.*, 2012, 2013; Cumberland *et al.*, 2016; Sêco *et al.*, 2018). Esta correlação evidencia a importância que as rochas com MO, como por exemplo carvão e xistos com MO (e.g. xistos carbonosos, xistos negros), podem ter enquanto fonte natural de radioatividade.

Considerando o exposto nos parágrafos anteriores, torna-se clara a necessidade, sob o ponto de vista da proteção radiológica e também de evolução do conhecimento científico, de se conseguir estabelecer e compreender a relação entre concentração de radioisótopos e a presença de MO em rochas.

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, formada essencialmente por restos de vegetais. Quimicamente é composto, na sua maioria, por carbono sendo que a quantidade deste elemento é indicativa do tipo de carvão (Ward & Suárez-Ruiz, 2008). O xisto é uma rocha compacta, resultante da metamorfização de sedimentos de grão fino. A sua constituição apresenta uma mistura de sedimentos de diferentes tamanhos, nomeadamente, partículas do calibre da argila (<0,002 mm), partículas siltíticas (0,063 mm), e muitas vezes, a presença de partículas do tamanho das areias (<2 mm) (Jorden & Campbell, 1984; Schön, 2015). Este tipo de rochas pode ter origem em diferentes ambientes de sedimentação: marinhos, de transição (marinho-terrestre) e, ainda, de natureza continental. Para a génese de argilitos negros (carbono orgânico > 0.5%) é necessária alta produtividade do plâncton na superfície da água e condições favoráveis para a deposição da MO de modo a que ocorra preservação, acumulação e transformação (ambientes anóxicos, de circulação restrita e de baixa energia) (Zou, 2017).

Em períodos anteriores ao Silúrico e Devónico o fornecimento da MO a partir de plantas terrestres era pouco ou nenhum, derivando maioritariamente de fontes marinhas,

---

incluindo restos de organismos marinhos incluindo plantas, algas, bactérias, animais e produtos de decomposição (Leventhal, 1993).

Dado que a componente argilosa e a presença de MO são responsáveis pela adsorção e conseqüente concentração de elementos radioativos (especialmente o U e o Th) (Cumberland *et al.*, 2016), este trabalho inclui o estudo de rochas com MO com o intuito de se compreender a relação com parâmetros radiológicos. Foram estudadas rochas com MO (xistos, xistos carbonosos e carvões) de diferentes idades (Silúrico, Devónico e o Carbónico).

## 1.2. Objetivos

A investigação apresentada nesta dissertação teve como principal objetivo identificar e compreender a relação entre os radioisótopos e a matéria orgânica presente em rochas de diferentes idades, ocorrentes na região centro de Portugal (Sinclinal do Buçaco e setor entre Albergaria-a-Velha e Coimbra). Neste contexto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- (i) Identificação do tipo, quantidade e modo de ocorrência da MO através de microscopia ótica de reflexão;
- (ii) Determinação do grau de maturação/incarbonização da MO através da medição da refletância da MO;
- (iii) Determinação do teor em cinzas e concentração de C, H, N e S através da análise imediata e elementar;
- (iv) Determinação da composição química inorgânica através de fluorescência de raios-X (FRX) e espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo (ICP-MS);
- (v) Determinação da concentração de elementos radioativos naturais através de espectrometria de radiação gama;
- (vi) Identificar uma possível correlação entre a fração orgânica (tipo, quantidade e maturação/incarbonização) e inorgânica das rochas com MO e a concentração em elementos radiogénicos (K, U, Th).

### **1.3. Estrutura da dissertação**

Esta dissertação está estruturada em 6 capítulos, nos quais se incluem um primeiro capítulo introdutório, que apresenta a temática investigada e os objetivos do trabalho. No capítulo 2 são descritos, de forma sucinta, conceitos básicos fundamentais que tiveram de ser assimilados para a concretização deste estudo, sendo o subcapítulo 2.1 referente à radioatividade natural e respetiva concentração e distribuição nos materiais geológicos, e o subcapítulo 2.2 referente à MO e sua génese, juntamente com a importância do seu estudo. No capítulo 3 apresenta-se o enquadramento geográfico e geológico, tanto a nível mais regional como a nível mais local, dos setores em estudo. No capítulo 4 são descritos os materiais estudados e as metodologias utilizadas. No capítulo 5 apresentam-se os resultados obtidos e a discussão dos mesmos, procurando dar resposta aos objetivos definidos para o trabalho. Por fim, o capítulo 6 inclui as conclusões do trabalho realizado.

## 2. CONCEITOS GERAIS

### 2.1. A radioatividade natural

O conceito de radioatividade abrange toda a emissão de energia na forma de partículas de alta velocidade e/ou sob a forma de ondas eletromagnéticas.

A capacidade de certos elementos químicos emitirem radiação de forma natural e espontânea foi descoberta por Henry Becquerel em 1896, na sequência da investigação das propriedades fluorescentes de certos materiais (sais de urânio). No final de 1897, a polaca Marie Sklodowska Curie interessou-se pelo fenómeno descoberto por Becquerel e, em abril de 1898, percebeu que o tório, para além do urânio, também emitia radiação (Curie & Curie, 1898). A suspeita da existência de elementos radioativos desconhecidos levou Marie Curie e muitos outros a interessarem-se pela sua descoberta, fazendo diversas investigações ao longo dos anos seguintes (Rutherford, 1899,1900; Abbé, 1904; Curie, 1911,1912).

Na natureza, os elementos químicos presentes na atmosfera e em substâncias minerais são compostos de vários isótopos. Um elemento químico pode ser definido por isótopos distintos, todos com o mesmo número de prótons, mas com diferente número de neutrões. Muitos destes isótopos mostram-se instáveis devido às dimensões do núcleo atómico e da relação entre a quantidade de prótons e neutrões, sofrendo um processo de decaimento radioativo. O processo consiste na desintegração espontânea dos núcleos atómicos para gerar núcleos de novos elementos químicos (descendentes), promovendo assim um aumento de estabilidade nuclear do elemento descendente em virtude da emissão de radiação sob a forma de partículas e/ou por radiação eletromagnética (Kearey, *et al.*, 2009).

A exposição à radiação, proveniente de diferentes fontes, é uma realidade e a sua evolução acompanha a do planeta Terra. Atualmente podem distinguir-se dois grandes grupos de fontes radioativas a que os seres humanos e outros organismos estão expostos: as fontes naturais, de origem cósmica e terrestre (cerca de 80 % de toda a radiação a que estamos expostos) e as fontes artificiais (restantes 20%), estas mais recentes, nas quais a radiação tem várias aplicações nomeadamente, médicas, para o diagnóstico e tratamento de certas doenças, produção de eletricidade a partir de reatores nucleares, entre outras

---

(UNEP, 2016). Desta forma, o estudo dos radionuclídeos naturais presentes nas rochas e a sua distribuição na crosta têm uma importância acrescida. Estes elementos são usualmente designados por radioisótopos primitivos, dado que possuem uma meia-vida próxima da origem do planeta.

### 2.1.1. Tipos de radiação

Antes de fazer referência aos tipos de radiação é necessário explicar os princípios básicos da estrutura de um átomo. Tudo o que envolve matéria é constituído por átomos, sendo estas as menores estruturas atualmente conhecidas. Um átomo consiste num núcleo rodeado por uma nuvem de eletrões. É nesse núcleo que se concentra a maior parte da massa, apesar deste ocupar uma porção muito pequena do volume total do átomo. O núcleo é composto por protões, partículas de carga positiva, e por neutrões, partículas de tamanho semelhante, mas sem carga. As diferentes combinações destas partículas elementares, juntamente com os eletrões, originam elementos químicos com propriedades químicas que são características a cada elemento (Chang, 2009). Uma forma convencional para descrever um elemento X com um determinado número atómico (Z) e uma determinada massa (A) é da seguinte forma —  ${}^A_ZX$ .

Relativamente ao tipo de radiação, esta pode ser ionizante, se tiver energia suficiente para retirar um eletrão da estrutura de um átomo, ou não ionizante se não possuir energia suficiente para alterar a estrutura, como são os casos das ondas de rádio, micro-ondas, entre outras.

Em resumo, a radiação pode ter a forma de partículas  $\alpha$  (núcleos de  $\text{He}^{2+}$ ); partículas  $\beta$  (eletrões ou positrões); ou de ondas eletromagnéticas como os raios  $\gamma$ , todas com quantidades diferentes de energia (Lao, 1990; Cinelli *et al.*, 2019).

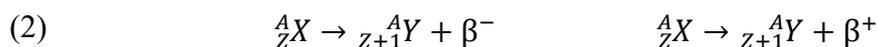
- Emissão de radiação do tipo alfa ( $\alpha$ )

A emissão de radiação por partículas alfa, não é mais do que a libertação de núcleos de Hélio (contendo 2 protões e 2 neutrões):



- Emissão de radiação do tipo beta ( $\beta$ )

Um outro processo de estabilização de um núcleo com excesso de energia é através da emissão de um elétron (partícula  $B^-$ ), no caso de o núcleo ter excesso de nêutrons em relação aos prótons, ou através da emissão de um pósitron (partícula  $\beta^+$ ), no caso de o núcleo ter um excesso de prótons em relação aos nêutrons (menos frequente).



- Emissão de radiação do tipo gama ( $\gamma$ )

Geralmente, em ambos os decaimentos,  $\alpha$  e  $\beta$ , o núcleo do isótopo descendente permanece num estado de excitação promovendo a dissipação de energia através da emissão de radiação gama. Este tipo de onda, sem massa nem carga, possui muito pouco poder ionizante, mas é fortemente penetrativa devido ao seu comprimento de onda curto (0,1 nm a  $10^{-4}$  nm).

Por conseguinte, diferentes tipos de radiação apresentam diferente poder de penetração (inversamente proporcional à quantidade de energia). As partículas alfa são muito pouco penetrativas, mas altamente ionizantes, percorrendo apenas alguns centímetros através do ar, sendo blindadas facilmente por uma folha de papel. Já as partículas beta, menos ionizantes, são um pouco mais penetrativas que as anteriores, conseguindo penetrar cerca de oito metros no ar e cerca de um centímetro nas rochas (IAEA, 2013). Alguns radioisótopos têm a particularidade de poder decair quer por emissão de radiação  $\alpha$ , quer por radiação  $\beta$ . Neste caso, um mesmo radioisótopo origina descendência distinta. Exemplo disso mesmo pode ser verificado na cadeia de decaimento do  ${}^{232}\text{Th}$ , na qual, o isótopo  ${}^{212}\text{Bi}$  possui dois descendentes, em que 37% dos átomos decaem por emissão de radiação  $\alpha$ , originando o  ${}^{208}\text{Tl}$ , e 63% dos átomos decaem por emissão da radiação  $\beta$ , originando  ${}^{212}\text{Po}$  (Appleton & Ball, 1995). Por outro lado, radiação gama, não é mais do que uma radiação eletromagnética, de natureza ondulatória, com um comprimento de onda muito curto e, como tal, altamente penetrativa. O poder penetrativo dos raios gama permite-lhe atravessar 700 metros no ar ou meio metro nas rochas, isto para radiação gama emitida nos decaimentos naturais (IAEA, 2013).

É importante salientar que não é possível prever o momento em que um isótopo específico irá decair por desintegração radioativa. Contudo, é possível medir a velocidade a que tal processo decorre, sendo esta uma característica de cada isótopo, exprimindo-se sob a forma de constante de decaimento ( $\lambda$ ) (Neves & Pereira, 2004). Essa velocidade de decaimento é medida com base no conceito de meia-vida de um isótopo radioativo, que determina o tempo necessário para que metade dos átomos de uma amostra constituída inicialmente por um único radionuclídeo se transforme num outro isótopo.

### 2.1.2. A radioatividade nos materiais geológicos

Os principais elementos químicos associados à radiação gama presente nos materiais geológicos são o K, o U e o Th. A desintegração destes isótopos radioativos nas rochas, promove a emissão de radiações ionizantes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , com uma intensidade proporcional às concentrações relativas dos isótopos. É claro que, a intensidade da radiação produzida, varia com o tipo de litologia (ígnea, sedimentar ou metamórfica) dada a sua heterogeneidade composicional. A figura 2.1 mostra a tendência geral da radioatividade presente nas rochas, resultante da contribuição dos elementos radiogénicos.

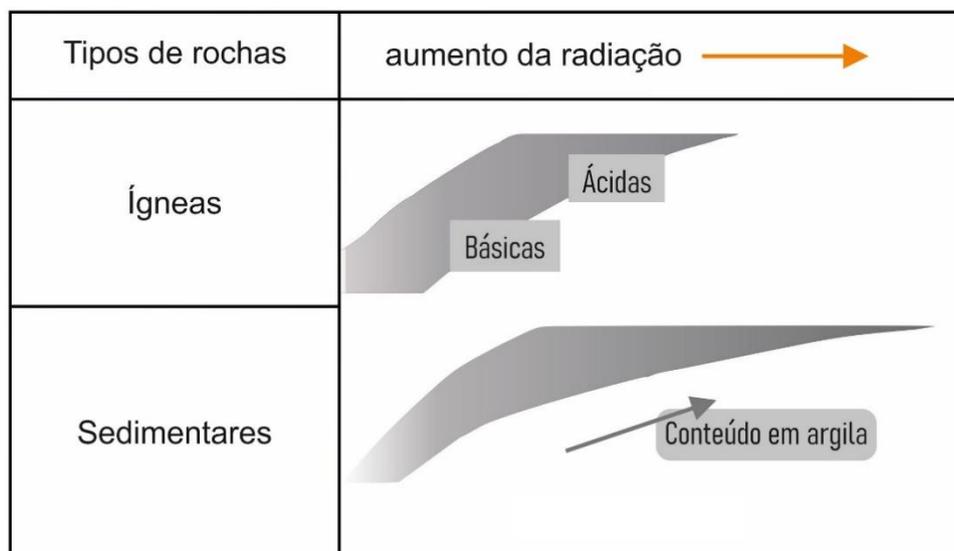


Figura 2.1 - Radioatividade natural nas rochas - tendência geral (adaptado de Schön, 2015).

Como tal, a radioatividade nas rochas ígneas aumenta das rochas máficas para félsicas, enquanto que nas formações sedimentares os níveis de radioatividade aumentam tendencialmente quanto maior for o seu conteúdo de argilas, dando uma maior importância à componente terrígena.

O U ocorre em quase todos os tipos de contexto geológico. Na natureza podem-se considerar apenas três isótopos deste elemento. Os dois principais isótopos de urânio são o  $^{235}\text{U}$  e o  $^{238}\text{U}$ , sendo que o  $^{235}\text{U}$  representa apenas 0,72% do U total. O isótopo mais abundante é o  $^{238}\text{U}$ , com uma concentração média na crosta terrestre de 2,8 ppm (partes por milhão) (Appleton & Ball, 1995). Um outro isótopo é o  $^{234}\text{U}$ , que provém do  $^{238}\text{U}$  por decaimento radioativo, representa apenas 0,006% do urânio total.

Algumas das litologias que tendem a apresentar as concentrações mais elevadas de U são os materiais sedimentares silto-argilosos, rochas graníticas e xistos negros (Neves & Pereira, 2004). Importa assim, ter em atenção a cadeia de decaimento do  $^{238}\text{U}$  apresentada na figura 2.2.

Como resultado da meteorização, o U, ao contrário do K e do Th, forma sais solúveis, que são depois transportados pelas águas marinhas e dos rios. Estes sais são instáveis e incorporam-se, durante a sua deposição, nos sedimentos. Existem três formas de o U ser transferido para os sedimentos (Serra, 1984, 2004; Schön, 2015):

1. Precipitação química em ambiente de oxidação-redução. O U é relativamente móvel em condições oxidantes, pelo que a sua precipitação implica processos de redução que são favorecidos pela presença de MO, sulfuretos como a pirite, minerais ferromagnesianos como a clorite, entre outros (ambientes típicos para a produção de xistos negros);
2. Adsorção pela matéria orgânica ou seres vivos. A MO tem um papel importante na fixação do urânio;
3. Reações químicas em fosforites.

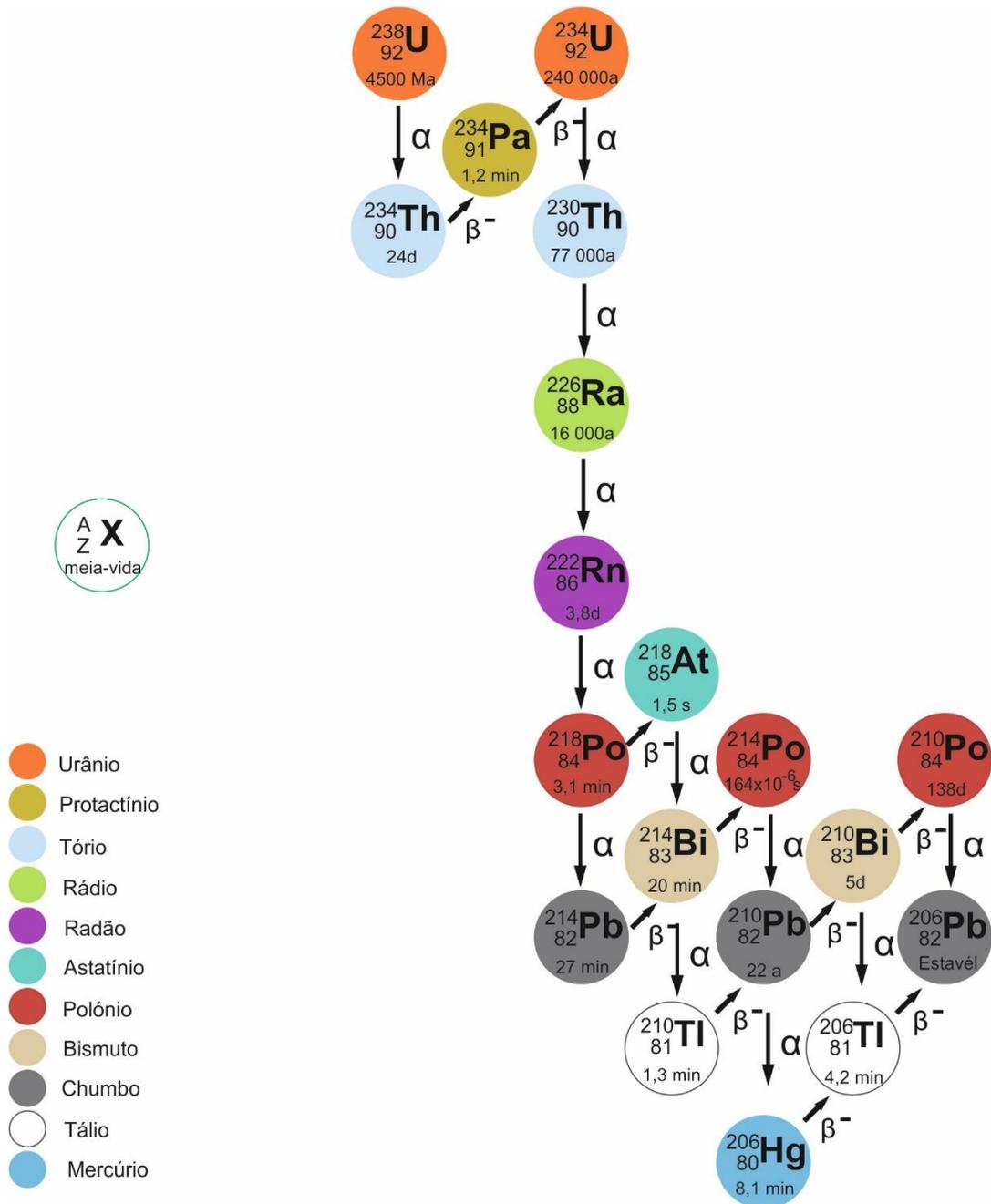


Figura 2.2 - Série de decaimento radioativo natural do isótopo  $^{238}\text{U}$  (adaptado de: UNESCO, 2000; Cinelli *et al.*, 2019).

O Th é muitas vezes associado ao U, dadas as suas semelhanças atômicas e iônicas. Aparece normalmente na natureza sob a forma de  $\text{Th}^{4+}$ . É um elemento traço normalmente associado a argilas, minerais pesados, feldspatos e fosfatos (Ruffell & Worden, 2000).

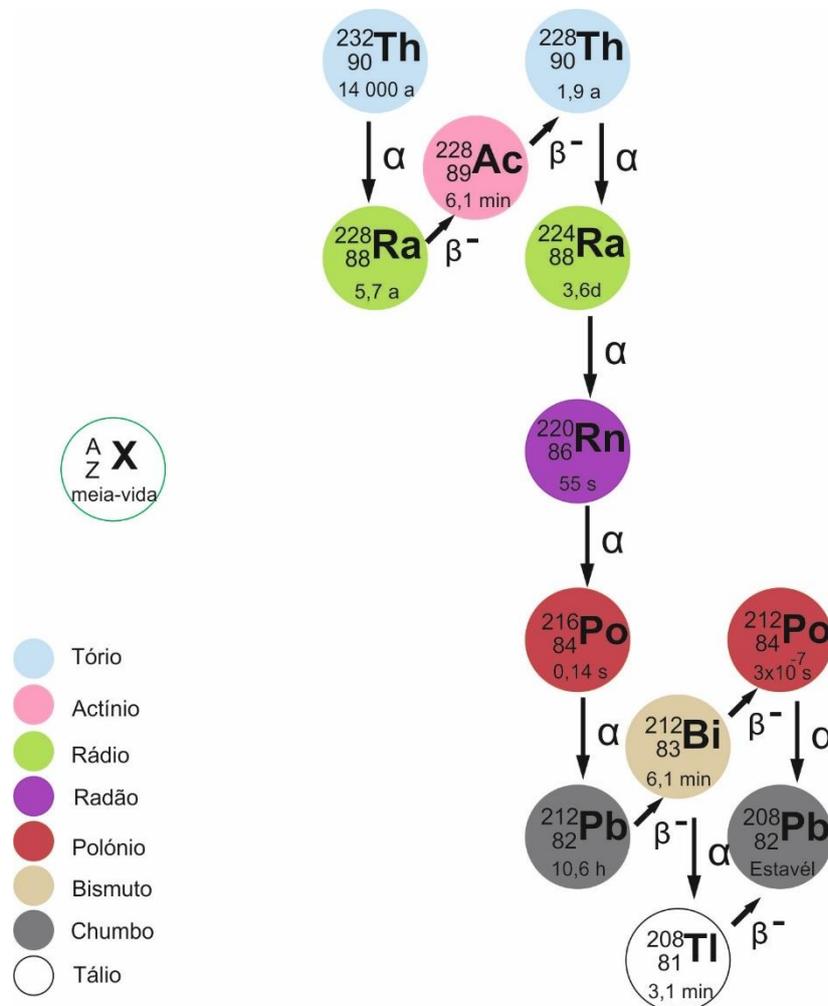


Figura 2.3 - Série de decaimento radioativo natural do isótopo  $^{232}\text{Th}$  (adaptado de: UNESCO, 2000; Cinelli *et al*, 2019).

A sua baixa mobilidade confere-lhe alguma estabilidade nas rochas e sedimentos ao longo do tempo. Contém seis isótopos, sendo o mais abundante o  $^{232}\text{Th}$ , com uma concentração média na crosta de 10,7 ppm (Boyle, 1982; Neves *et al.*, 1995). A cadeia de decaimento do  $^{232}\text{Th}$  é apresentada na figura 2.3.

O K é, de entre os três, a maior fonte de radioatividade natural, com uma concentração média de 2,8% ( $\text{K}_2\text{O}$ ) na crosta superior. É um elemento que também ocorre em todas as rochas da litosfera, atingindo valores de concentração maiores em rochas

magmáticas e metamórficas que contenham feldspatos potássicos, biotite, moscovite, entre outros. No seu estado natural, o potássio pode ser encontrado em três diferentes estados isotópicos: o isótopo  $^{39}\text{K}$  que inclui aproximadamente 93% do K total, o  $^{41}\text{K}$  com cerca de 7% e o  $^{40}\text{K}$  com a concentração mais baixa, de apenas 0,0012%. Contudo, é este último que se encontra no estado instável, com um período de meia-vida bastante longo,  $1,25 \times 10^9$  anos, aproximadamente. Sofre decaimento *beta*, dando origem ao  $^{40}\text{Ca}$  (89% de todo o decaimento do Potássio) e ao  $^{40}\text{Ar}$  que acaba por ter uma expressão de cerca de 11% do decaimento do  $^{40}\text{K}$ .

Enquanto muitos elementos que ocorrem naturalmente possuem isótopos radioativos, apenas o K, e as séries de decaimento do U e do Th, possuem radioisótopos capazes de produzir raios gama com energia e intensidade suficientes, de forma a serem medidos pela espectrometria de radiação gama (IAEA, 2013).

### **2.1.3. Distribuição dos elementos radioativos**

É importante conhecer e definir os contextos geológicos em que os elementos químicos radioativos estão presentes. Por conseguinte, para que essa análise seja possível, é preciso conhecer os valores de background geológico. A distribuição destes elementos na crosta é fortemente heterogénea, consoante o tipo de solo ou rocha. No quadro 2.1 são apresentados os valores de concentração médios para os vários tipos de rocha (Schön, 2015).

Os níveis de radioatividade nas rochas magmáticas tendem a aumentar com o teor de sílica. Usualmente, os granitos (rochas félsicas) concentram grandes quantidades de radioativos, enquanto que as rochas máficas (básicas e ultrabásicas) são caracterizadas por conterem menores concentrações dos mesmos elementos. Nas formações sedimentares, a radioatividade está diretamente relacionada com a composição da rocha e, conseqüentemente com o seu ambiente deposicional (Schön, 2015) .

Tabela 2.1 - Concentrações médias de K, U e Th em vários tipos de rochas (adaptado de Schön, 2015).

<b>Litologia</b>	<b>K (%)</b>	<b>U (ppm)</b>	<b>Th (ppm)</b>
Média Crustal <sup>a</sup>	2,8	2,8	10,7
Granito	4,11	4,35	15,2
Gabro	0,52	0,87	2,77
Granodiorito	2,3	2,1	8,3
Basalto	0,61	0,99	4,6
Quartzito	0,9	0,6	1,8
Calcário	0,0-2,0	2,5-2,8	0,1-7
Arenito	1,1	0,5	1,7
Xisto	2,7	3,7	12
Xisto Negro	2,6	20,2	10,9

(a) Rudnick & Gao, 2014

Nas rochas metamórficas, a concentração dos elementos radioativos é um resultado do conteúdo original do material original (ígneo ou sedimentar) e que pode ter sido alterado pelos processos metamórficos. A distribuição dos elementos radioativos varia consoante o grau de transformação metamórfico sofrido pela rocha. Usualmente, o incremento de concentração de K, U e Th decorre com o aumento do grau de metamorfismo.

## 2.2. Matéria orgânica

O estudo da MO preservada em rochas permite compreender a interação entre a biosfera e a geosfera. Neste contexto são fundamentais alguns fatores, tais como: 1) controlos ambientais que condicionam a produção da MO na biosfera; 2) processos ecológicos e sedimentológicos que controlam a sua deposição e distribuição; 3) fatores bioquímicos e microbiológicos que permitem a sua preservação; e 4) processos químicos e físicos que determinam a sua transformação durante a incorporação na geosfera ( Tissot & Welte, 1984; Tyson, 1995; Peters *et al.*, 2004; Mendonça Filho *et al.*, 2012; Mendonça Filho & Gonçalves, 2017).

Organismos autotróficos primitivos, como bactérias fotossintéticas e algas verdes-azuis, foram os primeiros seres vivos responsáveis pela produção em massa da MO, tendo estes constituído a principal fonte de produção do Pré-Câmbrico ao Devónico (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017). A partir do Devónico, as plantas terrestres contribuíram significativamente para a produção massiva da MO. Quantitativamente, os quatro contribuidores mais relevantes para a produção de MO incorporada nos sedimentos são: fitoplâncton, zooplâncton, plantas superiores e bactérias. Formas de vida mais complexas, como os organismos multicelulares, contribuem pouco para a produção de MO contida nos sedimentos (Tissot & Welte, 1984).

### 2.2.1. Génese

A MO presente nas rochas é constituída por moléculas orgânicas (sob a forma de monómeros ou polímeros), derivadas direta ou indiretamente da parte orgânica dos seres vivos (animais e/ou vegetais). Essas moléculas são compostas pelos elementos C, H, O, N e S ( Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2004).

A fotossíntese é o principal processo autotrófico para a produção em massa da MO na Terra. Para além dos organismos autotróficos, produtores de MO que utilizam a energia solar como fonte de energia, existem também organismos que utilizam a energia química para sintetizarem a MO a partir da matéria mineral. Estes organismos, representados por algumas bactérias, intervêm num processo de autotrofia designado por quimiossíntese (Peters *et al.*, 2004).

O processo fotossintético converte a energia solar em energia química, ocorrendo a reação do hidrogénio, a partir da água, com o dióxido de carbono, produzindo assim a

MO na forma de hidratos de carbono (glicose) e oxigénio (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2004). A produção de biomassa por organismos fotossintéticos (seres autotróficos) é referida globalmente como sendo a produção primária. Para manutenção e desenvolvimento dos organismos produtores, os compostos orgânicos são sintetizados e o oxigénio é libertado, criando assim as condições para a produção da MO. Como a energia da luz é necessária para que ocorra este processo, é natural que os organismos estejam restritos a ambientes terrestres (plantas superiores) e à zona fótica de ambientes lacustres e marinhos (zooplâncton, fitoplâncton e bactérias).

Uma vez que existe um vasto leque de organismos produtores em diferentes ambientes, também o tipo de MO será diferente. Além da energia solar, a principal limitação da produção primária de MO é a contribuição de nutrientes minerais, particularmente nitratos e fosfatos, sendo que este fator depende da escorrência superficial continental para os lagos e oceanos (Peters *et al.*, 2004).

A MO é, normalmente, uma combinação de matéria derivada de organismos (vegetais ou animais) provenientes de ambientes marinhos, de transição e/ou terrestres. Esses organismos são compostos por constituintes químicos, transversais a todos, como: proteínas, hidratos de carbono, lípidos e lignina. O tipo, a origem e a quantidade de cada um destes elementos que são incorporados nos sedimentos, irão refletir o tipo de MO gerada, após as transformações termoquímicas durante o soterramento.

### **2.2.2. Sedimentação, acumulação e preservação**

A presença de material orgânico nos sedimentos é controlada por condições geológicas específicas e a sua ocorrência varia de finas partículas disseminadas a material orgânico concentrado (dando origem ao carvão). Normalmente a fácies orgânica incorporada nos sedimentos é uma mistura complexa e heterogénea de materiais orgânicos. Essa mistura depende da origem e da associação de vários grupos de organismos (bactérias, plantas superiores e organismos planctónicos) (Suárez-Ruiz *et al.*, 2012).

A quantidade e qualidade da MO acumulada é o resultado da influência combinada da produtividade de biomassa, que depende da quantidade de MO primária disponível, da degradação bioquímica e dos processos de transporte e deposição (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017). De um modo geral, a acumulação da MO pode ocorrer numa vasta

variedade de ambientes, dividida em dois grupos principais: ambientes continentais (terrestres ou lacustres) e ambientes marinhos.

De acordo com (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017), elevados teores orgânicos estão associados a sequências não marinhas, nomeadamente a carvões e a sedimentos depositados em ambientes lacustres. A sua preservação é fortemente condicionada pelo ambiente deposicional, estando concentrada sobretudo em áreas onde a circulação de água é restrita. Deposita-se em sedimentos finos, claramente associados a ambientes pouco energéticos, onde o acesso ao oxigénio é limitado, assim como também, a ação das bactérias aeróbicas tende a diminuir. O fornecimento da MO é significativamente maior nas margens continentais, sendo as áreas onde ocorre maior volume de produção primária. Em ambientes terrestres, a oxidação química e a atividade microbiana são fatores que condicionam de forma negativa para a preservação da MO (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017).

### **2.2.3. Maturação térmica**

Depois de depositada nos sedimentos, a MO vai passando por alterações na sua composição, inicialmente pela ação biológica (microbiana) e, com o tempo, pelo soterramento e conseqüente aumento de pressão e temperatura. Durante estes processos, os tecidos vivos, que são constituídos por um conjunto de biomoléculas termodinamicamente instáveis, tendem a perder a sua estrutura, transformando-se em componentes estáveis mais simples (e.g. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O) (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017). Este processo de degradação pode ocorrer devido a processos físico-químicos (e.g. oxidação, termólise, fotólise). O material orgânico presente nos sedimentos é composto por duas frações distintas: cerogénio (MO particulada disseminada nas rochas e insolúvel em solventes orgânicos) e betume (produto orgânico secundário derivado da transformação do cerogénio, devido a mudanças de P e T, correspondendo à fração solúvel em solventes orgânicos).

Com a continuação da subsidência da bacia sedimentar, as condições de pressão e temperatura a que os sedimentos e conteúdo orgânico estão sujeitos ao longo do tempo geológico são mais elevadas, e com isso atingir um estado de degradação térmica. Esta série de processos lentos e contínuos, designada por maturação térmica, atua ao nível do ciclo de carbono causando mudanças progressivas, e por outro lado irreversíveis, na composição química da MO depositada.

O processo de maturação térmica é dividido em três estágios evolutivos sucessivos: diagénese, catagénese e metagénese, caracterizadas por diferentes processos químicos.

A diagénese é o primeiro estágio de alteração, em que os restos orgânicos são alterados e/ou degradados por processos de transformação físico-químicos e microbiológicos. Durante a fase inicial da diagénese, a atividade microbiana é responsável pela destruição de uma grande porção da MO. As transformações ocorrem durante a deposição da MO e não ultrapassam profundidades superiores a uma centena de metros (Mendonça Filho & Gonçalves, 2017). Durante esta fase, o sistema tende a aproximar-se do equilíbrio sob condições de baixa profundidade de soterramento e por conseguinte de baixas temperaturas, onde o sedimento normalmente se torna consolidado. No fim deste estágio, a potencial rocha geradora encontra-se ainda imatura e a MO é transformada maioritariamente em cerogénio, perdendo grandes quantidades de O das formas moleculares de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, causando assim um aumento de H e C elementares livres (Baker Hughes, 1999). Na catagénese, a deposição contínua dos sedimentos na bacia resulta no progressivo soterramento do material orgânico e inorgânico para profundidades que podem alcançar vários quilómetros. A composição e textura da fácies mineral é conservada, com algumas mudanças sobretudo na fração argilosa. A grande transformação inorgânica nesta fase, a par com a fase anterior, continua a ser a compactação dos sedimentos. Os sedimentos ficam desidratados (a água é expulsa devido à pressão exercida) e a porosidade e permeabilidade diminui (Tissot & Welte, 1984).

Relativamente à fácies orgânica, o cerogénio formado durante a diagénese é exposto a temperaturas (50 a 150 °C) e pressões (300 a 1500 bar) cada vez mais elevadas (Tissot & Welte, 1984; Baker Hughes, 1999; Mendonça Filho & Gonçalves, 2017). Estas variações perturbam o equilíbrio do sistema favorecendo novas mudanças na composição da matéria, sobretudo a quebra de ligações químicas (C-C) dos compostos moleculares (degradação térmica do cerogénio), formando o óleo líquido e, logo depois o gás (Baker Hughes, 1999). É nesta fase que se gera a maior produção de hidrocarbonetos.

A metagénese, última fase de alteração térmica da MO sedimentar, ocorre a grandes profundidades e numa gama de temperaturas entre os 150 °C e os 200 °C, sendo atingido numa fase precursora do metamorfismo da fase mineral (Tissot & Welte, 1984). O cerogénio com alto conteúdo de C, continua a ser alvo de transformações termoquímicas severas ocorrendo uma diminuição dos hidrocarbonetos líquidos favorecendo a formação de hidrocarbonetos gasosos (maioritariamente metano) (Tissot & Welte, 1984; Mendonça Filho & Gonçalves, 2017).

---

#### 2.2.4. Os macerais

A MO é, na sua generalidade, constituída por macerais, zooclastos e produtos secundários. Estes constituintes da MO podem ser reconhecidos através da microscopia ótica de reflexão. A primeira aplicação do microscópio tendo como objeto de estudo carvão terá ocorrido no século XIX, na qual, Hutton afirmou que o carvão se formara a partir de matéria vegetal (Stopes & Wheeler, 2005). Hoje sabe-se que a MO nas rochas pode ter outras origens. Para um entendimento claro, os macerais estão para os carvões como os minerais estão para as rochas.

Como já referido anteriormente, existem vários fatores que condicionam o tipo de MO e subsequentemente o tipo e quantidade de macerais que são observados num carvão ou noutras rochas. Esses fatores condicionantes para a génese dos macerais são: a vegetação original; decomposição sofrida pela MO antes e durante a acumulação; e o grau de maturação/incarbonização da MO.

A nomenclatura internacionalmente aceite e usada na identificação petrográfica da MO em carvões e da MO dispersa noutras rochas é a classificação do ICCP (*Internacional Committee for Coal and Organic Petrology*). Esta classificação inclui os três principais grupos de macerais, a huminite/vitrinite, a liptinite e a inertinite, e ainda os zooclastos e os produtos secundários. A tabela 2.2 sistematiza a classificação da MO.

O grupo da vitrinite é o mais abundante e inclui os macerais lignocelulósicos - tecidos, geles ou detritos - derivados de paredes celulares de plantas (ICCP, 1998). Estes macerais evoluem por gelificação em condições anaeróbicas, tornando-se no grupo com maior teor em oxigénio. A huminite só se identifica nos carvões de baixo grau, evoluindo para vitrinite nos carvões de médio e alto grau (Sýkorova *et al.*, 2005).

O grupo da liptinite inclui todos os constituintes derivados de restos de plantas enriquecidos em hidrogénio: algas, esporos, pólen e cutículas ou até secreções vegetais como gorduras, óleos, ceras e resinas (Pickel *et al.*, 2017).

O grupo da inertinite inclui também constituintes lignocelulósicos - tecidos, geles ou detritos - derivados de paredes celulares de plantas, mas que evoluíram por fusinização em condições oxidantes (aeróbicas) (ICCP, 2001).

O grupo dos zooclastos compreende os restos de partículas orgânicas de origem animal com características morfológicas específicas. Durante a diagénese e/ou catagénese podem ser gerados produtos que tendem a preencher os espaços vazios disponíveis na MO e na matéria mineral, sendo mais frequentemente encontrados em

rochas sedimentares (Curiale, 1986; Flores & Suárez-Ruiz, 2017). Estes produtos, resultantes da maturação térmica sofrida são denominados por produtos secundários.

A vitrinite é geralmente o grupo de macerais mais abundante e o seu poder refletor varia mais uniformemente do que o dos outros grupos na mudança do grau de incarbonização. Por estas razões o poder refletor da vitrinite é o parâmetro que nos permite inferir o grau de maturação/incarbonização da MO (Taylor *et al.*, 1998). Os diferentes grupos de macerais, dependendo do grau de alteração, encontram-se parcialmente preservados no carvão e noutras rochas (MO dispersa). Os minerais microscopicamente visíveis não devem ser considerados como constituintes macerais e, por isso, devem ser designados como matéria mineral (Taylor *et al.*, 1998).

Tabela 2.2 - Classificação de MO (ICCP, 1998, 2001; Sykorova *et al.*, 2005; Flores & Suárez-Ruiz, 2017; Pickel *et al.*, 2017).

Grupos	Subgrupos	Macerais
Huminite/Vitrinite	Humotelinite/ Telovitrinite	Textinite/Telinite
		Ulminite/Colotelinite
	Humocolinite/ Gelovitrinite	Gelinite
		Corpohuminite/Corpogelinite
	Humodetrinite/ Detrovitrinite	Atrinite/Vitrodetrinite
	Densinite/Colodetrinite	
Liptinite		Esporinite
		Cutinite
		Resinite
		Suberinite
		Alginite
		Exudatinite
		Clorofilinite
		Betuminite
		Liptodetrinite
Inertinite		Fusinite
		Semifusinite
		Macrinite
		Micrinite
		Funginite
		Secretinite
		Inertodetrinite
Zooclastos		Graptólitos
		Quitinozoários
		Escolecodontes
		Foraminíferos
Produtos Secundários		Óleos
		Betumes Sólidos
		Pirobetumes

### 3. ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

Considerando que as amostras estudadas neste trabalho têm origem na zona centro de Portugal, mais concretamente no Sinclinal do Buçaco e na zona de cisalhamento Porto-Tomar (sector entre Albergaria-a-Velha e Coimbra). De seguida serão apresentados o enquadramento geológico e geográfico, incluindo uma breve referência à evolução geodinâmica da zona Centro-Ibérica (ZCI) e da Zona de Ossa Morena (ZOM).

#### 3.1. Contexto geológico e evolução geodinâmica

Para a análise da geologia regional dos setores considerados neste trabalho, segue-se uma breve descrição da evolução geodinâmica da região centro de Portugal.

Os elementos litostratigráficos e tectónicos das regiões estudadas evidenciam a existência de dois ciclos orogénicos: o ciclo Cadomiano (800-550 Ma) e o ciclo Varisco (550-250 Ma) (Romão, 2000).

O ciclo Cadomiano terá tido início num episódio de *rift* continental (do qual se formou uma bacia oceânica) e que continuou com o desenvolvimento de uma margem passiva que sofreu um processo de subducção/obducção (Quesada, 1991). Segundo Ribeiro *et al.*, (1990), a evolução geodinâmica prosseguiu com a colisão continente/arco e com a origem do supercontinente Laurentia-Gondwana (orogenia Cadomiana).

O ciclo Varisco iniciou-se próximo do limite Ediacariano-Câmbrico ( $\approx 540$  Ma), pela abertura dos oceanos Rheic e Paleotétis (ou oceano do Maciço Central-Galiza; Matte, 1986) que, com a evolução geodinâmica, fecharam progressivamente por processos de convergência e colisão tectónica. A sua evolução envolveu uma fase de *rift* intracontinental ou intraplaca (550-500 Ma) e subsequente deriva da margem passiva (550-415? Ma), seguida de convergência acrecionária de placas, que originou o orógeno Varisco (380-280 Ma).

No limite Câmbrico superior – Ordovícico inferior, o supercontinente formado pela orogenia Cadomiana sofre inversão tectónica, associada ao levantamento do flanco sul de uma das margens de *rift*, causando uma variação brusca e acentuada no ambiente de deposição do Terreno Ibérico (Romão, 2000).

O Maciço Ibérico apresenta-se como sendo o maior fragmento do soco, pertencente ao ciclo Varisco (560-245 Ma), da Ibéria central e ocidental e constitui a microplaca Ibérica,

que se admite ter-se individualizado nos tempos pós-hercínicos ou, mais seguramente, depois da abertura do Golfo da Gasconha (Ribeiro *et al.*, 1979).

O Maciço Ibérico é atravessado pela Cordilheira Central, alongada na direção ENE-WSW, dividindo o Maciço em dois grandes blocos: A Meseta Norte, com altitude média de 800 m, é drenada pelo Rio Douro e compreende a Bacia do Douro. A Meseta Sul, com altitude de 900 a 200 m, é drenada pelo Tejo, de E para W e pelo Guadiana, primeiro de E para W e depois de N para S e compreende a Bacia do Tejo Superior, a E, e a Bacia do Baixo Tejo – Sado a W (Ribeiro, 2013).

O soco Varisco é constituído por unidades com idades que variam desde o Proterozoico superior até ao Carbónico, variavelmente deformado e metamorfozido pela orogenia Varisca, e recortado por intrusões graníticas.

É Lotze (1945) o primeiro geólogo a reconhecer a zonalidade da Cadeia Varisca da Península Ibérica, tendo individualizado o orógeno em várias manchas com base em critérios distintos: paleogeográficos, estratigráficos, tectónicos, magmáticos e metamórficos. Na sua divisão, Lotze considerou seis zonas, todas elas unidades (zonas geotectónicas) alongadas e sub-paralelas à direção das estruturas Variscas. Posteriormente seguiram-se algumas modificações (Julivert *et al.*, 1972, 1974; Ribeiro *et al.*, 1979; Farias *et al.*, 1987; Quesada, 1992) estabelecendo assim a zonalidade do Maciço Ibérico atualmente aceite (figura 3.1).

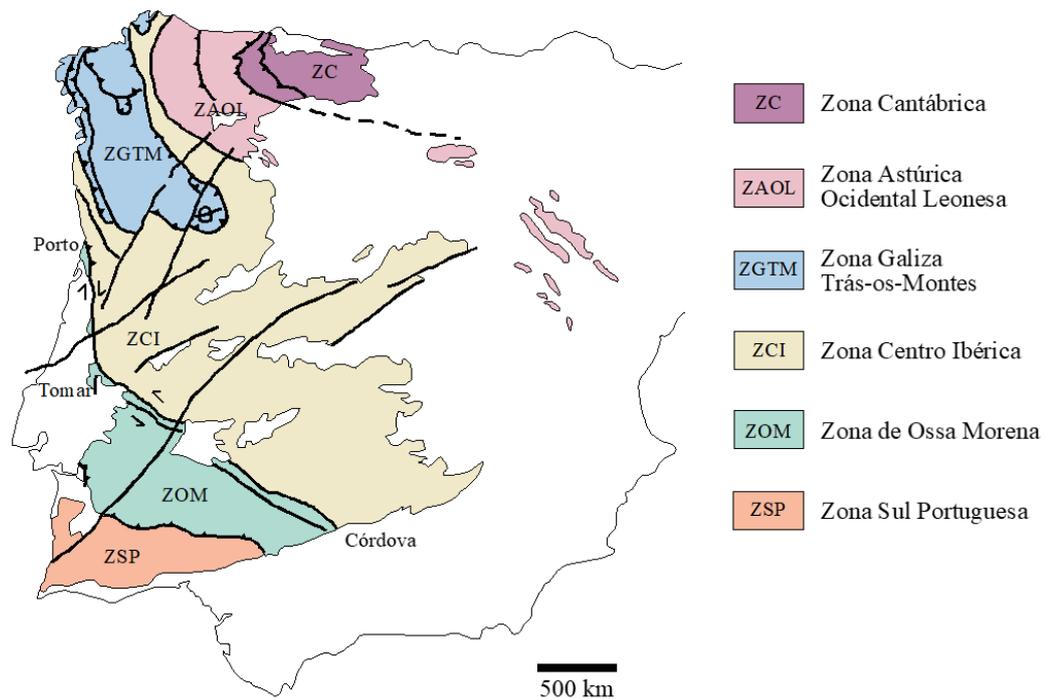


Figura 3.1 - Identificação das Zonas geotectónicas consideradas na atualidade (adaptado de Julivert *et al.*, 1974; A. Ribeiro, 1979; Farias *et al.*, 1987; Quesada, 1992).

### 3.2. Enquadramento geográfico e geológico

Nos setores em estudo neste trabalho, no sinclinal do Buçaco (ZCI) e no sector entre Albergaria-a-Velha e Coimbra, da faixa de cisalhamento Porto-Tomar (ZOM), podem distinguir-se diferentes conjuntos litológicos. As figuras 3.2 e 3.3 ilustram o enquadramento geográfico e geológico, respetivamente, dos sectores alvo de estudo neste trabalho, com indicação dos locais amostrados.

A ZCI apresenta grande heterogeneidade e abarca áreas com um grau de metamorfismo médio a alto e formações graníticas abundantes, contrastando com áreas de baixo ou nenhum grau de metamorfismo (Dias, 1986). Por outro lado, a ZOM, embora seja constituída maioritariamente por rochas eruptivas e metassedimentos, distingue-se essencialmente da ZCI, pela presença de materiais carbonatados. Pereira *et al.* (2012) admite que a ZOM e a ZCI estariam coalescidas desde o Neo-proterozóico e que se encontram diretamente relacionadas com o ciclo Cadomiano.

Na ZCI o registo sedimentar inicia-se com a deposição de uma mega sequência monótona, do tipo “*flysch*”, composta por alternâncias de xistos e metagrauwaques, intercaladas pontualmente por quartzitos, metaconglomerados e carbonatos, à qual é atribuída a designação por Carrington da Costa (1950) de “Complexo Xisto-Grauwáquico ante-Ordovícico”. Atualmente, é consensual a designação de “Supergrupo Dúrico-Beirão” (Sousa & Sequeira, 1987) para este conjunto. Nesta grande bacia metassedimentar estão divididos o Grupo do Douro e o Grupo das Beiras, em que o Grupo do Douro está mais bem representado a norte, ao longo do rio Douro e o Grupo das Beiras mais bem definido a sul do alinhamento S. João da Madeira, Viseu e Serra da Malcata (Oliveira *et al.*, 1992).

A ZOM é caracterizada por uma grande diversidade litológica, influenciada não só pelos ambientes de deposição, mas também pela complexa tectónica que influenciou a região. As rochas aflorantes mais antigas apresentam um grau metamórfico elevado, como gnaisses, anfíbolitos e migmatitos (Ribeiro *et al.*, 2010). O Neo-proterozoico é representado pela Série Negra (Teixeira & Gonçalves, 1980; Ribeiro *et al.*, 1979), datada do Ediacariano, sendo esta uma sequência com características mais constantes ao longo da ZOM e de menor grau metamórfico que as rochas anteriores. É caracterizada por uma sequência onde predominam micaxistos, frequentemente biotíticos, com intercalações de metachertes e quartzitos negros, alguns grauwaques e anfíbolitos, e ainda raras intercalações de rochas carbonatadas (Araújo *et al.*, 2006). O Câmbrico é marcado por uma discordância sobre a Série Negra, na qual se deposita o conglomerado da base do Câmbrico e sobre esta a sucessão carbonatada. O Ordovícico está representado, apenas em alguns setores, por um conglomerado basal seguido da deposição de xistos e psamitos, pontualmente com elevado conteúdo fóssilífero (Ribeiro *et al.*, 2010).

Na ZCI os pelitos negros com chertes surgem limitados ao Landoveriano (Formação de Vale de Ursa) - Venloquiano (Formação Foz da Sertã, Formação Aboboreira e Formação Sazes) que passam, a topo, a sequências espessas com alternâncias de arenitos e siltitos (Formação Vale de Serrão e Formação do Castelo) já respeitantes ao Silúrico superior (limite Ludloviano-Pridoliano) (Oliveira *et al.*, 1992). Na ZOM, pelo contrário, a sequência silúrica apresenta-se condensada a pelitos e chertes negros com graptólitos do Landoveriano-Ludloviano (Formação de Xistos com nódulos) (Piçarra, 2000).

Relativamente às rochas do Devónico pertencentes à ZCI, os materiais estão geralmente mal representados, com preservação apenas em núcleos de algumas dobras sinclinais. Esta fraca representação é devida aos movimentos orogénicos associados à Orogenia Varisca. Para a ZOM, neste mesmo período, ocorre a deposição de uma

sequência turbidítica (Formação de Terena), com a ocorrência de olistólitos, interpretada como resultado da instabilidade crustal que terá levado a escorregamentos gravitacionais.

Por outro lado, o Carbónico aflora em vários locais na Península Ibérica. Contudo, apenas apresenta sequências de fácies marinha nas zonas externas do Maciço (Zona Cantábrica e Zona Sul Portuguesa). Nas zonas internas (áreas emersas), formaram-se algumas bacias intramontanhas durante o Carbónico Superior que foram preenchidas por sedimentos de fácies fluviais e límnicas, como por exemplo, a Bacia do Buçaco. Estas séries continentais são constituídas por sequências compostas por conglomerados, arenitos e pelitos, com presença abundante de fósseis vegetais e intercalações de carvão acumulados durante uma fase avançada da erosão da cadeia varisca (Ribeiro *et al.*, 1979).

Vários trabalhos de correlação entre a ZCI e a ZOM têm sido realizados, e tanto López Guijarro *et al.* (2008) como Pereira *et al.* (2012) concordam que Supergrupo Dúrico-Beirão (ZCI) e a Série Negra (ZOM) tiveram uma evolução contemporânea, apoiando-se em dados de proveniências de zircões e em sistemas de datações isotópicas de Sm-Nd.

### **3.2.1. Zona de cisalhamento Porto-Tomar**

A zona de cisalhamento Porto-Tomar, com direção preferencial NNW-SSE, define o contacto entre a ZOM e a ZCI (ramo setentrional). O desligamento referido faz parte do mega domínio da zona de cisalhamento Porto-Tomar-Ferreira do Alentejo (zcPTFA) (Chaminé *et al.*, 2003a, b; Ribeiro, 2013). A largura desta zona de cisalhamento é variável ao longo do seu comprimento, sendo inferior a 4 km nos sectores intermédios mais frágeis, a Sul de Albergaria-a-Velha, mas alargando-se para cerca de 5 a 20 km, quer para Norte quer para Sul onde adquire carácter mais dúctil. No domínio meridional o contacto entre as duas zonas é marcado por uma outra sutura que conecta a sutura NW Ibérica na região de Tomar e se prolonga até Córdova (Espanha), denominada usualmente como zona de cisalhamento Tomar-Badajoz-Córdova. A sua estrutura corresponde a um regime transpressivo intracontinental com inclinação para NE, responsável pela sobreposição dos terrenos da ZOM sobre os da ZCI.

Atualmente, não existe um consenso no que diz respeito à evolução e significado geodinâmico da zcPTFA. Pereira *et al.* (2010) considera que esta zona se desenvolveu durante o término do Carbónico (Pensilvaniano) como uma zona de intensa deformação cisalhante direita. Outros autores consideram que esta zona de cisalhamento

paleotransformante se encontra ativa pelo menos desde o início das fases convergentes do Ciclo Varisco, mas que poderá ser herdada pelo menos desde as fases precoces deste Ciclo Orogénico (Dias & Ribeiro, 1993; Chaminé, 2000; Ribeiro *et al.*, 2007; 2013). Por outras palavras, esta faixa terá sido o resultado da reativação, durante a Orogenia Varisca, de uma sutura anterior ao Ciclo Varisco, possivelmente de idade Cadomiana, como um mega-cisalhamento dúctil esquerdo.

Na região de Albergaria-a-Velha afloram, numa área restrita, rochas metassedimentares pelíticas, de cor negra e de grão fino, com alternâncias de níveis psamíticos milimétricos, de cor cinza. Regista-se ainda a presença de elementos quartzosos na sua constituição. Estas rochas metapelíticas negras datadas palinologicamente do Devónico médio-superior caracterizam, do ponto de vista tectonoestratigráfico, a designada Unidade de Albergaria-a-Velha (Chaminé *et al.*, 2003a).

Na região do Ceira aflora uma unidade tectonoestratigráfica equivalente à unidade anterior, denominada de Unidade de Portela do Ceira, formada, genericamente, por metapelitos negros. Esta unidade aflora em áreas restritas, entre a região de Coimbra e o Espinhal (Serra de Penela) (Chaminé *et al.*, 2003a).

De acordo com Chaminé *et al.* (2003b), a sucessão devónica que aflora na região de Coimbra (Ceira) pertence ao Devónico Superior, enquanto que os afloramentos da região de Albergaria-a-Velha, respeitantes ao mesmo período, são datados do Devónico médio, portanto mais antigos. As datações das sucessões anteriores tiveram como base o estudo palinológico de amostras das respetivas regiões. Ambas as sucessões devónicas apresentam afinidades com a ZOM (Chaminé *et al.*, 2003b).

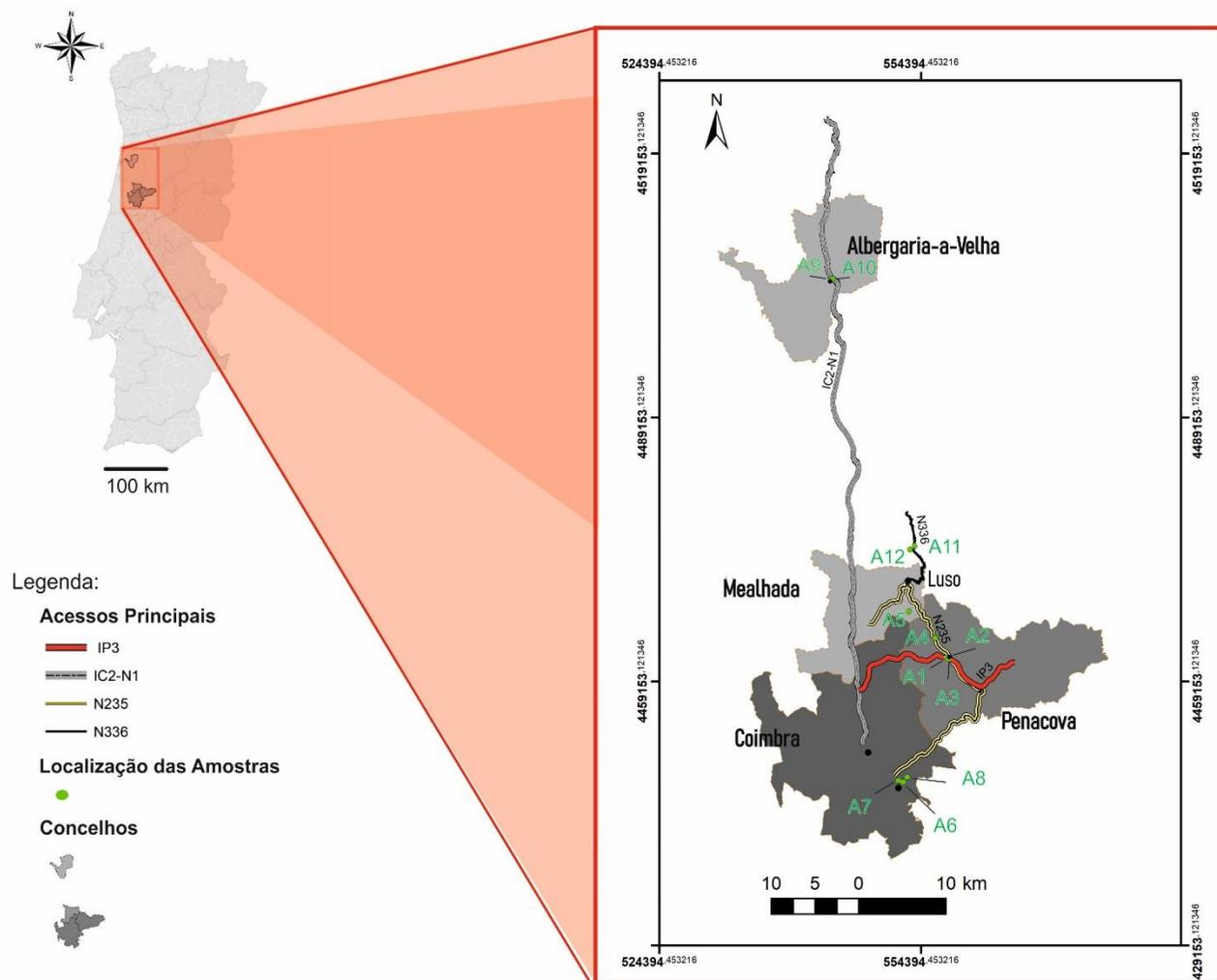


Figura 3.2 - Localização geográfica das zonas e das amostras em estudo (A1 a A12). Foram utilizadas as cartas militares à escala 1:25 000 que cobrem as regiões em estudo (de N para S: Folha 175 - Albergaria-a-Velha; Folhas 208 e 219 - Anadia).

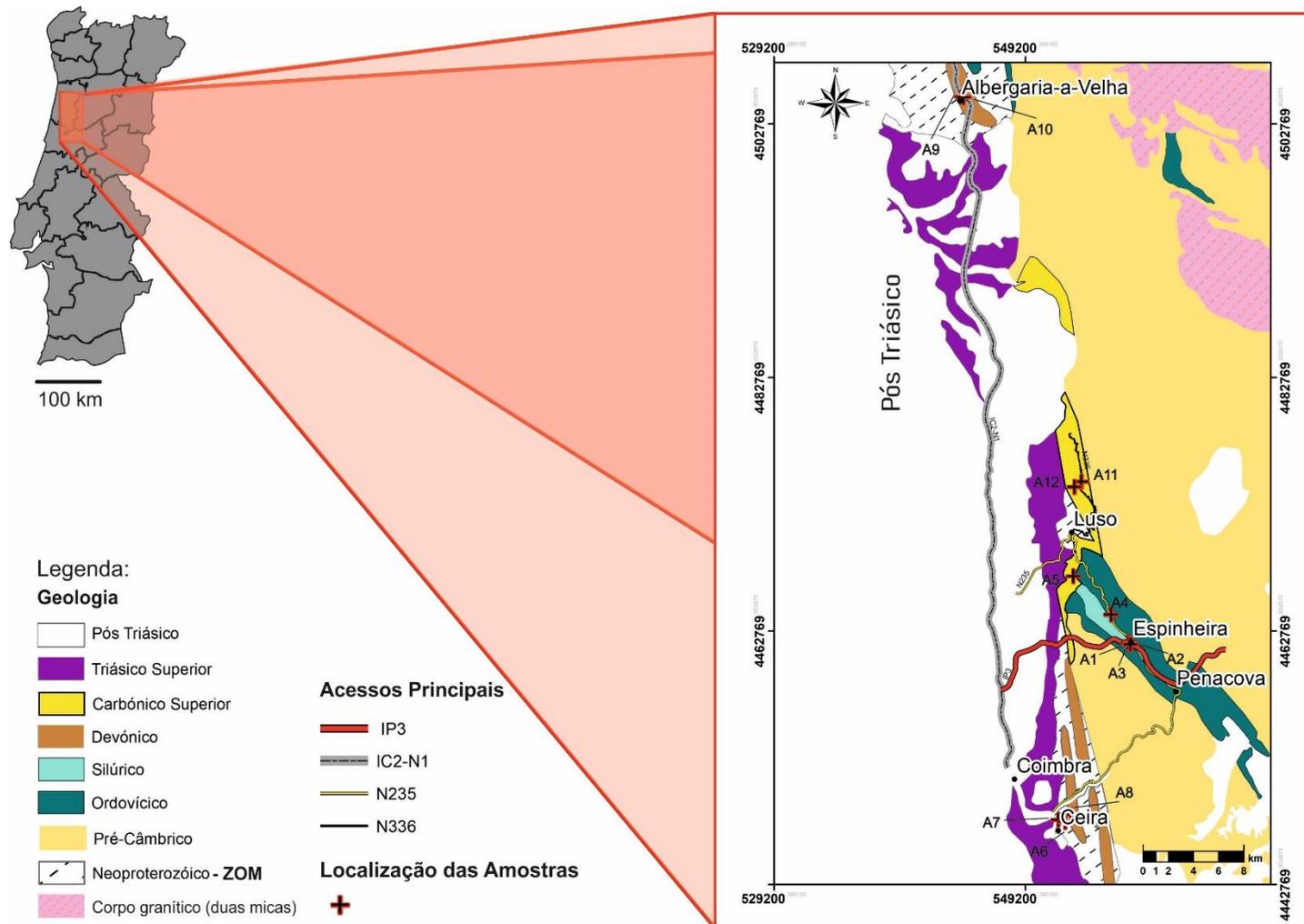


Figura 3.3 - Enquadramento geológico dos setores estudados e localização das amostras recolhidas (A1 a A12). Utilização da cartografia de Portugal na escala 1:50 000 disponível (19-D Coimbra-Lousã), a carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000 Folha Norte (última edição, publicada pelos serviços geológicos, 1992).

### 3.2.2. Sinclinal do Buçaco

O sinclinal do Buçaco, que aflora entre a região do Buçaco e Penedos de Góis, é uma das estruturas paleozoicas mais bem estudadas da ZCI devido à continuidade da sua sequência estratigráfica, que se estende desde o Ordovícico Inferior até ao Silúrico (Lopes *et al.*, 2010).

Entre as regiões de Penacova e Luso está situada a região de Espinheira, sendo no Setor Espinheira-Luso que se encontram afloramentos datados do Silúrico.

Na cartografia efetuada por Nery Delgado (1908), foi definida uma estratigrafia para o sinclinal, que incluía no Silúrico os “*Schistes à nodules*”. Atualmente estão estabelecidas as designações “Formação Vale da Ursa” e “Formação de Sazes” para as litologias silúricas (Sequeira & Piçarra, 2012):

- A Fm. de Vale da Ursa (VU) marca a base do Silúrico. É composta por 10-20 metros de quartzitos e arenitos micáceos, intercalados pontualmente por camadas pelíticas centimétricas. Esta formação corresponde à parte superior da unidade definida no Buçaco por Nery Delgado (1908), denominada “*Couches Culminantes*”. No que diz respeito ao conteúdo paleontológico, não foram identificados graptólitos nesta formação na área de Sazes (Sequeira & Piçarra, 2012).
- A Fm. de Sazes (S) é atualmente dividida em dois membros litológicos, ambos fossilíferos. Um “membro inferior” constituído por pelitos negros carbonosos, micáceos, de espessura estimada entre 15 e 20 metros. Os graptólitos identificados neste membro permitem situá-lo no intervalo Telychiano (Llandovery) – Homeriano (Wenlock). Um “membro superior” representado por finas camada pelíticas cinzentas, intercaladas por quartzitos, que se vão tornando mais predominantes e de maior espessura (até aos 20 cm), para o topo da sucessão. Com base nos graptólitos identificados, coloca-se este membro no intervalo Homeriano (Wenlock) – Ludfordiano (Ludlow) (Sequeira & Piçarra, 2012).

A Bacia do Buçaco tem uma extensão de aproximadamente 30 km, alinhada proeminentemente NNW-SSE com a zcPTFA, situando-se geograficamente a nordeste de Coimbra e a sudeste de Aveiro.

Os primeiros estudos desta bacia carbónica continental terão sido efetuados por Carlos Ribeiro (1853) ainda no século XIX. Em 1908, surgiram os trabalhos

pormenorizados de Nery Delgado, com a elaboração da cartografia da bacia, à escala 1:50 000, publicada por Carrington da Costa em 1950.

A sucessão carbónica do Buçaco é caracterizada estratigraficamente pela sequência datada do Carbónico/Pérmico (Estefaniano C Superior – Autuniano) por Wagner (2004). A primeira divisão aceite foi reportada em Wagner *et al.* (1983), que divide a sequência em três formações principais, denominadas da base para o topo, Formação de Algeriz, Formação de Vale da Mó e Formação de Monsarros (Ribeiro *et al.*, 2007; Machado *et al.*, 2018):

- A Fm. de Algeriz (A) ( $\approx 200$  m) é a unidade basal, constituída desde a base por depósitos de brecha e com uma gradação para a unidade seguinte com intercalações xistosas progressivamente mais comuns.
- A Fm. de Vale da Mó (VM) ( $\approx 40$  m) possui um pacote litológico com cerca de 50 a 100 metros. Corresponde a depósitos lacustres constituídos, da base para o topo, por camadas arenoso-siltíticas, intercaladas pontualmente por níveis argilosos finos. É na parte superior desta formação que se concentram as camadas argilo-siltíticas. Regista-se também a presença de uma camada de carvão com espessura variável.
- A Fm. de Monsarros (VNM) ( $> 600$  m) é formada por grandes sequências conglomeráticas, associadas a ambientes fluviais, com elementos quartzosos na sua constituição. Esta sequência é também, geralmente, intercalada por camadas siltíticas e/ou argilíticas, progressivamente mais avermelhadas para o topo.

As três formações são apresentadas na figura 3.4a.

A estrutura geral do Bacia é apresentada por Domingos *et al.*, (1983), e descrita com mais pormenor por Pereira *et al.* (2008b), onde é interpretada como sendo uma bacia de *pull-apart*, com movimento direito, formada muito possivelmente no final da 3ª fase orogénica varisca (figura 3.4b). Tendo ainda em conta a sua estrutura, verifica-se que a Bacia, a Norte, segue o alinhamento preferencial da faixa de cisalhamento Porto-Tomar, sendo na região do Luso-Buçaco interrompida por fraturação com uma direção aproximada de N 50° W, deslocando assim a parte Sul da bacia mais para ocidente. A bacia é limitada por um complexo sistema de falhas, que condicionou a deposição dos sedimentos permo-carbónicos, posteriormente afetados pela dinâmica compressiva da faixa de cisalhamento.

---

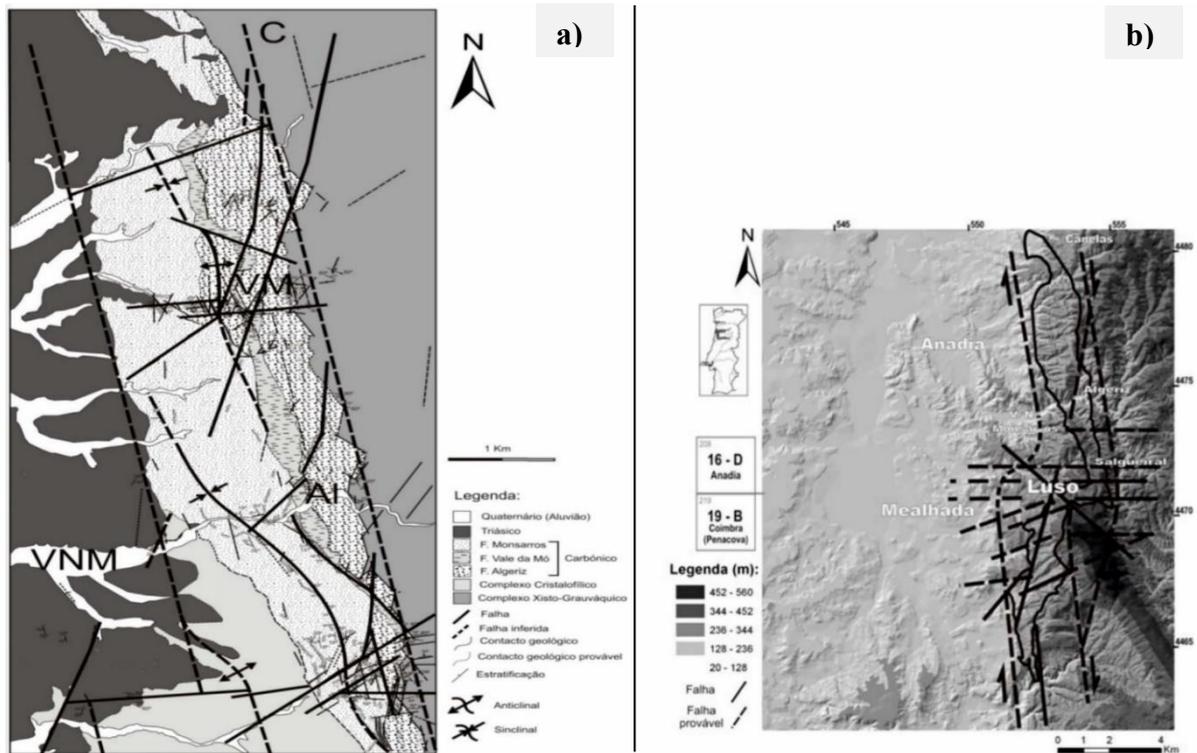


Figura 3.4 - a) Representação das unidades estratigráficas da estrutura da Bacia do Buçaco, no setor norte (Sinclinal de Algeriz). b) estrutura e limites da bacia de "pull-apart" onde se depositam os sedimentos da bacia Carbónica do Buçaco (adaptado de Pereira *et al.*, 2008b).

Morfologicamente, esta bacia continental constitui uma faixa estreita com uma largura que varia entre 0,5 e 2 km, apresentando-se dobrada em sinclinal assimétrico de eixo N-S. Dividem-se então dois sinclinais, o sinclinal de Algeriz no setor Norte e o sinclinal de Santa Cristina na zona Sul (Pereira *et al.*, 2008b).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as diferentes técnicas utilizadas para atingir os objetivos propostos. A metodologia de trabalho incluiu, numa primeira fase, trabalho de gabinete para pesquisa bibliográfica e, posteriormente, foram desenvolvidos trabalhos de campo para amostragem e medições *in situ*, e trabalhos de laboratório para preparação e análise das amostras.

Através de pesquisa bibliográfica procurou-se definir as áreas alvo de estudo e potenciais locais de amostragem com base na ocorrência de formações litológicas ricas em MO e de diferentes idades. Considerando estes critérios, foi decidido incluir neste estudo as litologias com MO do Silúrico e do Carbónico, pertencentes à região do Sinclinal do Buçaco e do Devónico, referentes à zona de cisalhamento Porto-Tomar (sector entre Albergaria-a-Velha e Coimbra).

### 4.1. Amostragem e preparação das amostras

Nas diferentes áreas de estudo foi recolhido um total de 12 amostras (com cerca de 3 kg cada) de acordo com o descrito na Tabela 4.1 e localizadas na figura 3.3. Em cada local de amostragem foram registadas coordenadas GPS. Na tabela 4.1 regista-se o local em que cada amostra foi recolhida.

**Tabela 4.1 - Localização das amostras no sistema de coordenadas UTM e respetivas idades cronostratigráficas.**

Amostras	x	y	Idades	
A5	553019,29	4467085,11	Carbónico	
A11	Bacia do Buçaco	553657,00		4474537,00
A12	553101,00	4474128,00		
A6	552812,92	4448268,56	Devónico	
A7	Unidade da Portela do Ceira	551810,05		4447859,98
A8	552358,94	4447710,53		
A9	544161,00	4504879,00	Devónico	
A10	Unidade de Albergaria-a-Velha	544267,00		4504870,00
A1	557375,00	4461848,00	Silúrico	
A2	Fm. de Sazes	557534,95		4461776,31
A3	Espinheira	557567,50		4461694,68
A4	556020,99	4464060,97		

A identificação das litologias com MO foi feita através de trabalho de campo, devidamente apoiado pela cartografia geológica de Portugal (à escala 1:500 000) publicada em 1992 pelos serviços geológicos e ainda pela carta geológica de pormenor de Nery delgado (1908) publicada por Costa (1950) para o setor Espinheira-Luso (Anexo I). Na figura 4.1 apresenta-se uma visão geral de campo de cada local amostrado.

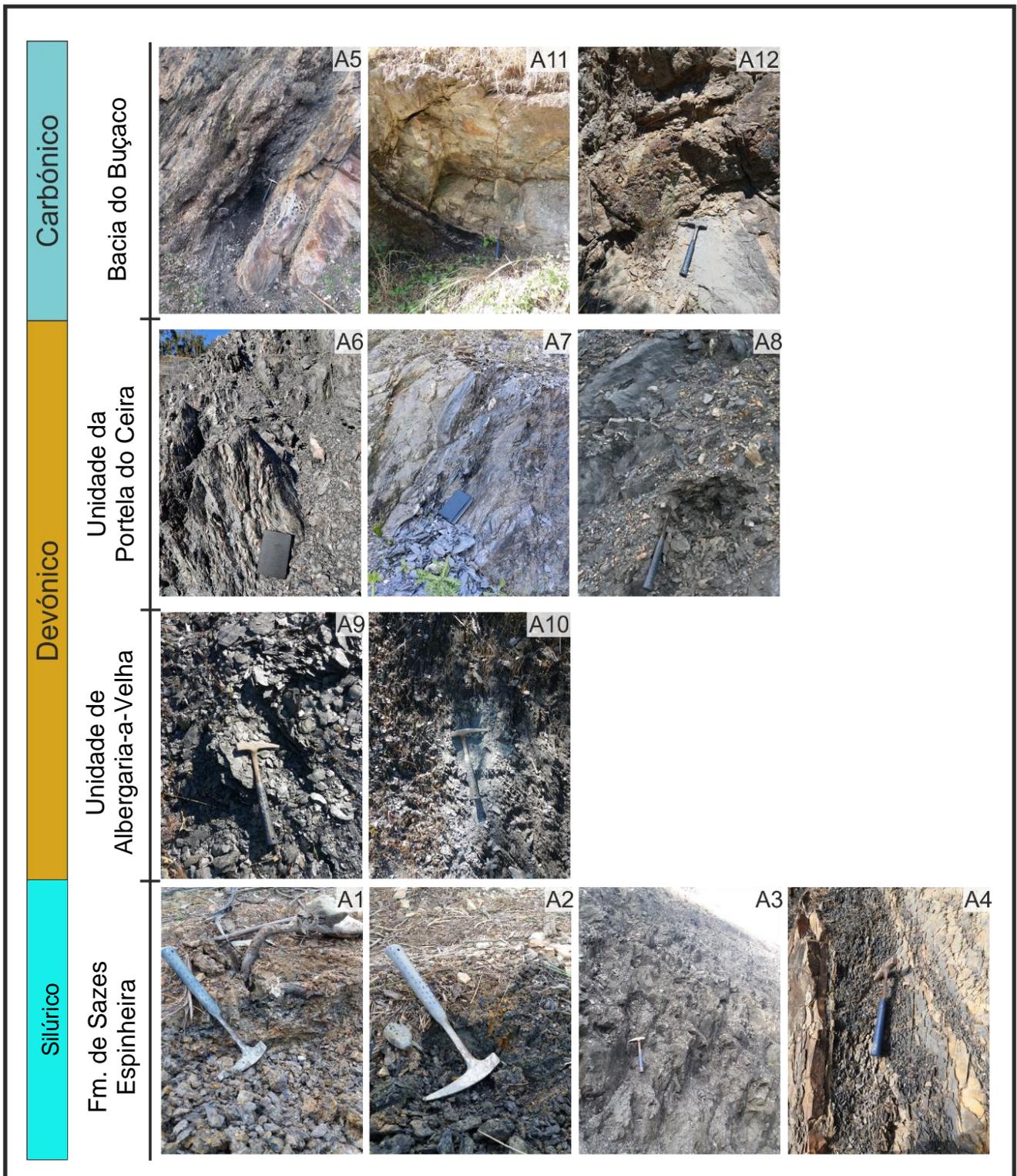


Figura 4.1 - Imagens dos locais amostrados e respetiva divisão cronostratigráfica.

A preparação das amostras teve lugar no Laboratório de Moagem e Preparação de Amostras do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. A figura 4.2 mostra o fluxograma de preparação das amostras. Após a secagem e quarteamento das amostras, procedeu-se à moagem, com o recurso a vários equipamentos, consoante o destino de análise das amostras. As porções de amostra para os estudos petrográficos e de geoquímica foram moídas em almofariz de ágata manual para obtenção das frações <1 mm (petrografia) e <180 µm (geoquímica). As porções destinadas à análise dos parâmetros radiológicos foram moídas com recurso a um moinho de maxilas (<1 mm).

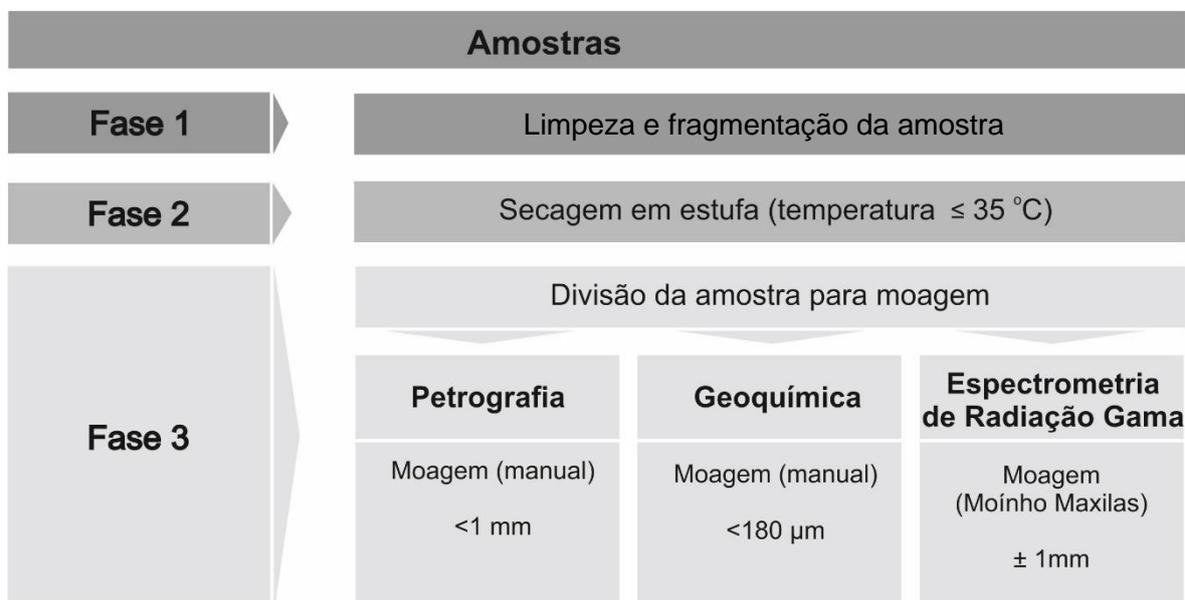


Figura 4.2 - Fluxograma da preparação laboratorial das amostras.

Para as observações petrográficas prepararam-se blocos polidos de rocha total intacta e rocha total moída (<1 mm) (figura 4.3). A preparação de blocos polidos para análise ao microscópio petrográfico seguiu o procedimento descrito na norma ISO 7404-2 (2009). Resumidamente, cerca de 3 g de amostra moída é colocada num molde com 3 cm de diâmetro, ao qual se adiciona uma mistura de resina e endurecedor. Após secagem durante 24h os blocos são retirados do molde, é gravado o código de cada amostra para a devida identificação e procede-se ao polimento.

O polimento faz-se em duas etapas principais: pré-polimento e polimento final. O pré-polimento faz-se com lixas abrasivas sucessivamente mais finais e água e o polimento final faz-se com dois panos e utilizando alumina como abrasivo. Para o polimento foi

utilizado uma máquina rotativa da marca *Struers*, modelo *RotoPol-35* (figura 4.3a). Com o polimento concluído, as amostras (figura 4.3b) são lavadas com água e deixadas num exsiccador pelo menos durante 24h antes da análise ao microscópio petrográfico

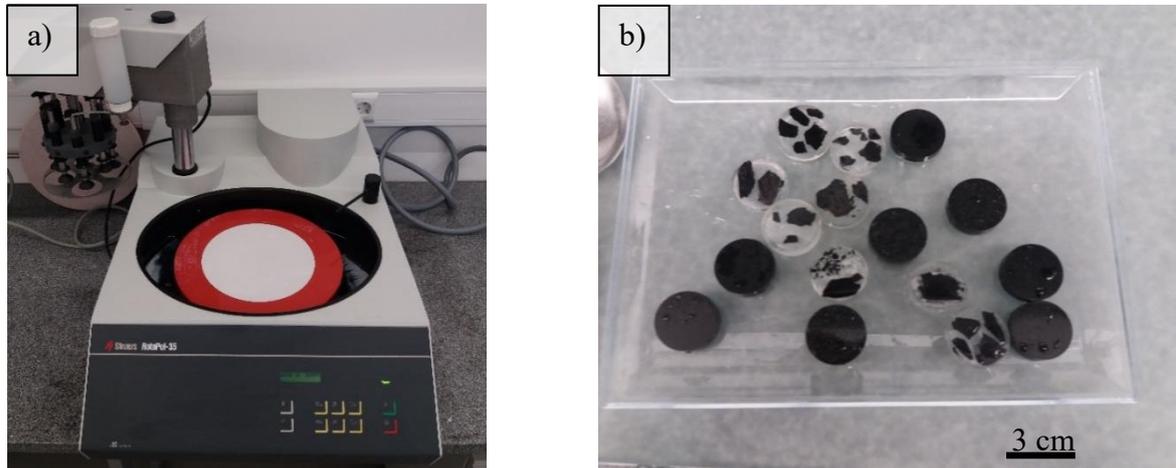


Figura 4.3 - a) equipamento rotativo, utilizado para o polimento das amostras; b) blocos polidos de amostras moídas e de pedaços de rocha intacta.

## 4.2. Metodologias

As amostras estudadas neste trabalho foram analisadas para determinação de parâmetros petrográficos, geoquímicos e radiológicos. Na figura 4.4 apresenta-se, de forma sistematizada, as metodologias de análise *in situ* e de laboratório que foram utilizadas neste trabalho.

Parâmetros	Petrográficos	Geoquímicos	Radiológicos
Campo			Espectrometria de radiação Gama - RGT- Radiação Gama Total
Laboratório	Microscopia ótica de reflexão - Tipo de MO - Refletância da MO	Análise Geoquímica - Analisador elementar (cinzas, C, S, N, H) - Análise multielementar FRX (elementos maiores) ICP-MS (elementos maiores, menores e traço)	Espectrometria de radiação Gama - Concentrações de atividade de K, U e Th

Figura 4.4 - Fluxograma representativo das técnicas utilizadas *in situ* e em laboratório.

#### 4.2.1. Radiometria de superfície

Após seleção do local de amostragem e antes da recolha das amostras propriamente dita, procedeu-se à medição da radiação gama total - RGT (em choques por segundo - cps com um espectrómetro de raios gama portátil. Em cada local amostrado foram efetuadas cinco medições e calculada a média. O equipamento utilizado foi um espectrómetro portátil RS-230 *super-SPEC* (Figura 4.5), com detetor de óxido de germanato de bismuto, do Laboratório de Radioatividade Natural do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (LRN-UC).



Figura 4.5 - Espectrómetro portátil RS-230 *super-SPEC* utilizado nos trabalhos radiométricos de campo.

Para a aquisição das medições representativas da amostra, procuraram-se superfícies frescas, perpendicularmente aos planos de estratificação e o mais regulares possíveis, O intervalo de tempo de foi de 60 segundos, repetindo a medição cinco vezes para cada amostra para minimização do erro analítico. A metodologia utilizada encontra-se descrita em pormenor por vários autores (e.g. Correia *et al.*, 2012; Martins *et al.* 2013).

#### 4.2.2. Petrografia Orgânica

A observação petrográfica das amostras permite identificar o tipo de MO presente, a quantidade relativa de MO e o modo de ocorrência, incluindo a forma de associação com a matéria mineral.

A análise petrográfica das amostras em estudo foi realizada no Laboratório de Petrologia Orgânica do Instituto de Ciências de Terra (Polo do Porto), com recurso ao microscópio ótico de reflexão *Leica DM4000M*, equipado com um sistema *Discus-Fossil* (figura 4.6). As observações microscópicas foram realizadas em luz branca e luz azul incidentes, com objetivas de imersão em óleo de 20x e de 50x.

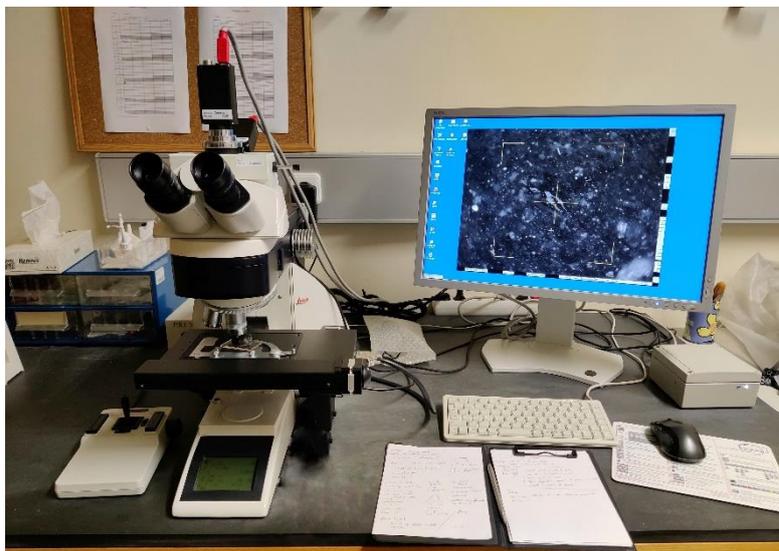


Figura 4.6 - Microscópio ótico de reflexão *Leica DM4000M*, com o sistema *Discus-Fossil* integrado.

A identificação e caracterização da MO seguiu a nomenclatura proposta pelo ICCP (*International Committee for Coal and Organic Petrology*) (ICCP 1998, 2001; Pickel *et al*, 2017). A refletância da vitrinite é um dos parâmetros mais importantes para determinar ou estimar a evolução térmica da MO (grau de incarbonização/maturação) contida nos sedimentos (Tissot & Welte, 1984). A medição da refletância da MO, que permite a determinação do grau de incarbonização/maturação da MO nas amostras em estudo, foi efetuada de acordo com a norma ISO 7404-5 (2009), medindo-se em cada amostra cerca de 100 partículas. Para determinação da refletância o microscópio foi calibrado com um padrão de referência (YAG com refletância em óleo de 0,905%).

### **4.2.3. Geoquímica**

#### **4.2.3.1. Composição química orgânica por análise imediata e análise elementar**

A análise imediata, para determinação do teor em cinzas, e a análise elementar, para determinação da concentração de C, H, N e S foram realizadas no Instituto de Ciência e Tecnologia do Carbono (INCAR), em Oviedo, Espanha.

A determinação do teor em cinzas foi realizada de acordo com a norma ISO 1171 (2010). A análise elementar para determinação do C, H, N e S foi realizada através dos analisadores elementares por combustão LECO CNH-2000 e LECO SC-632.

#### **4.2.3.2. Composição química elementar por fluorescência de raios-X**

A análise por fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica não destrutiva, rápida e de baixo custo, que permite a análise elementar de rochas, solos e sedimentos. De forma muito sucinta, este método consiste na emissão de um feixe de raio-X que, ao interagir com os átomos da amostra, provoca a ionização dos seus núcleos atômicos promovendo a emissão de radiações características dos elementos químicos presentes na amostra.

A análise por FRX das amostras foi efetuada para determinação da concentração em Si. A preparação final de amostras e respetiva análise por FRX foi efetuada no Laboratório de Geofísica, Geotecnia e Tratamento de Minérios do DCT-UC, recorrendo a um analisador por FRX *Nito XL3* portátil. Sendo um equipamento portátil, para a leitura em laboratório, este é acoplado a um suporte de bancada (*Thermo Scientific*), e conectado a um computador com o *software* NDT<sub>r</sub> Niton XL3t GOLDD<sup>+</sup> integrado, permitindo a visualização da amostra em tempo real bem como os seus resultados analíticos (figura 4.7).



Figura 4.7 - Equipamento de análise de composição química por FRX.

A amostra, previamente moída, foi colocada num porta-amostras apropriado, sobre uma película de polipropileno e levemente compactada. O intervalo de medição foi de 120 segundos, repetindo-se a medição três vezes em cada amostra, a partir dos quais se calcular valor médio para minimização do erro. Concluída a análise, os dados foram exportados para *Excel* para o seu posterior tratamento.

#### 4.2.3.3. Composição química elementar por espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo

Para determinação da composição química inorgânica em elementos maiores, menores e traço, as amostras foram também analisadas através de espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo (ICP-MS). As análises de ICP-MS foram realizadas no laboratório *Bureau Veritas Mineral Laboratories* (Canadá). Para esta análise, após moagem, as amostras foram enviadas para o laboratório. A preparação das amostras para análise incluiu ignição a 550°C e digestão ácida com uma solução ácida de H<sub>2</sub>O-HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> (2:2:1:1).

Esta técnica analítica foi utilizada para análise das amostras de forma a complementar a análise de FRX, cujas limitações são conhecidas. Procurou-se assim obter dados mais robustos e detalhados da composição química em elementos maiores, menores e traço, que não é possível com a técnica de FRX.

#### 4.2.4. Espectrometria de radiação gama

Para a quantificação dos elementos emissores (K, U e Th) de cada amostra, procedeu-se ao enchimento de recipientes do tipo *Marinelli*, com uma granulometria inferior a 1 mm e anotado o peso da associação amostra + recipiente (figura 4.8). Os materiais devem ocupar o volume total do recipiente de forma a que não existam espaços vazios. As atividades dos radioisótopos foram determinadas num espectrómetro de raios gama de bancada Ortec®, com um detetor 3x3" NaI(Tl), após ser atingido o equilíbrio isotópico na cadeia de decaimento do U-238 e entre o Ra-226 o gás radão (mínimo de 21 dias). Após esta fase, a amostra foi colocada num castelo de chumbo, cuja função é minimizar a radiação de fundo. Foi utilizado o mesmo período de aquisição de dados para cada amostra, correspondente a 86 400 segundos (24h). Para análise do espectro obtido foi utilizado *software GammaVision* da Ortec®. O K foi estimado de forma direta pela atividade de  $^{40}\text{K}$ , enquanto que o U e o Th a medição foi indireta. O U mediu-se a partir da atividade do  $^{214}\text{Bi}$ , enquanto que no caso do Th, foi usada a atividade do isótopo  $^{208}\text{Tl}$ . Como tal, foram analisados os picos de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{208}\text{Tl}$  que ocorrem nas energias de 1460 keV, 1764 keV e 2614 keV, respetivamente.

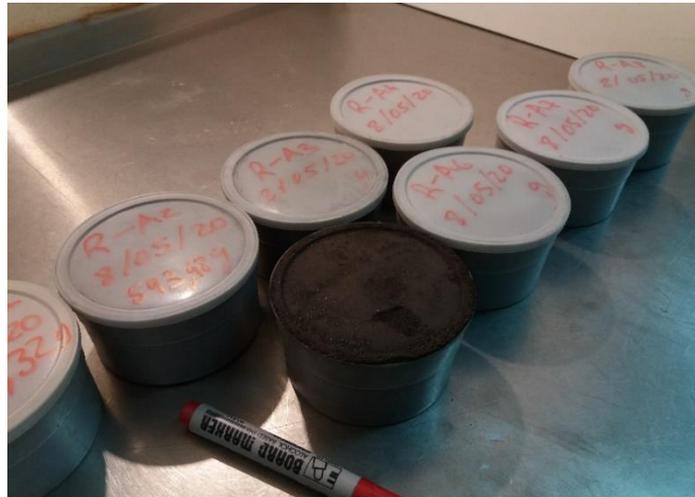


Figura 4.8 - Crivagem das amostras e respetivo enchimento dos recipientes para posterior análise no espectrómetro de bancada.

A principal vantagem do uso do espectrómetro de bancada para determinação da concentração de atividade de elementos radioativos tem que ver com o menor erro analítico dos resultados. Com os equipamentos de campo é possível estimar a concentração de K, U e Th, mas sempre com incerteza elevada. Um espectrómetro portátil mede a radiação gama de cada elemento (e radiação total) mas não se restringe à camada em estudo. É neste aspeto que o espectrómetro de bancada apresenta vantagem, uma vez que a amostra analisada pertence unicamente à camada que se pretende estudar, sendo a quantificação de U, Th e K mais precisa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas de análise utilizadas. Os dados de petrografia, geoquímica e radioisótopos são apresentados por áreas e setores estudados de acordo a sistematização das amostras apresentada na tabela 5.1.

**Tabela 5.1 - Sistematização das amostras estudadas considerando a disposição estratigráfica.**

Idades	Amostras	
Carbónico	A5	Bacia do Buçaco
	A11	
	A12	
Devónico	A6	Unidade da Portela do Ceira
	A7	
	A8	
	A9	Unidade de Albergaria- a-Velha
A10		
Silúrico	A1	Fm. de Sazes Espinheira
	A2	
	A3	
	A4	

### 5.1. Petrografia orgânica

#### 5.1.1. Descrição petrográfica da MO

Esta análise resulta da observação microscópica dos blocos polidos através de microscópio ótico de reflexão com luz branca e luz azul incidente (fluorescência). Com base nesta observação, identificaram-se diferentes tipos de partículas orgânicas pertencentes aos grupos de macerais vitrinite, inertinite e liptinite, assim como zooclastos e produtos secundários. Foi também possível identificar a associação entre os constituintes orgânicos e a matéria mineral presente nas amostras. A figura seguinte mostra o aspeto geral de

cada amostra através de mosaicos construídos a partir da aquisição sistemática de imagens petrográficas (figura 5.1).

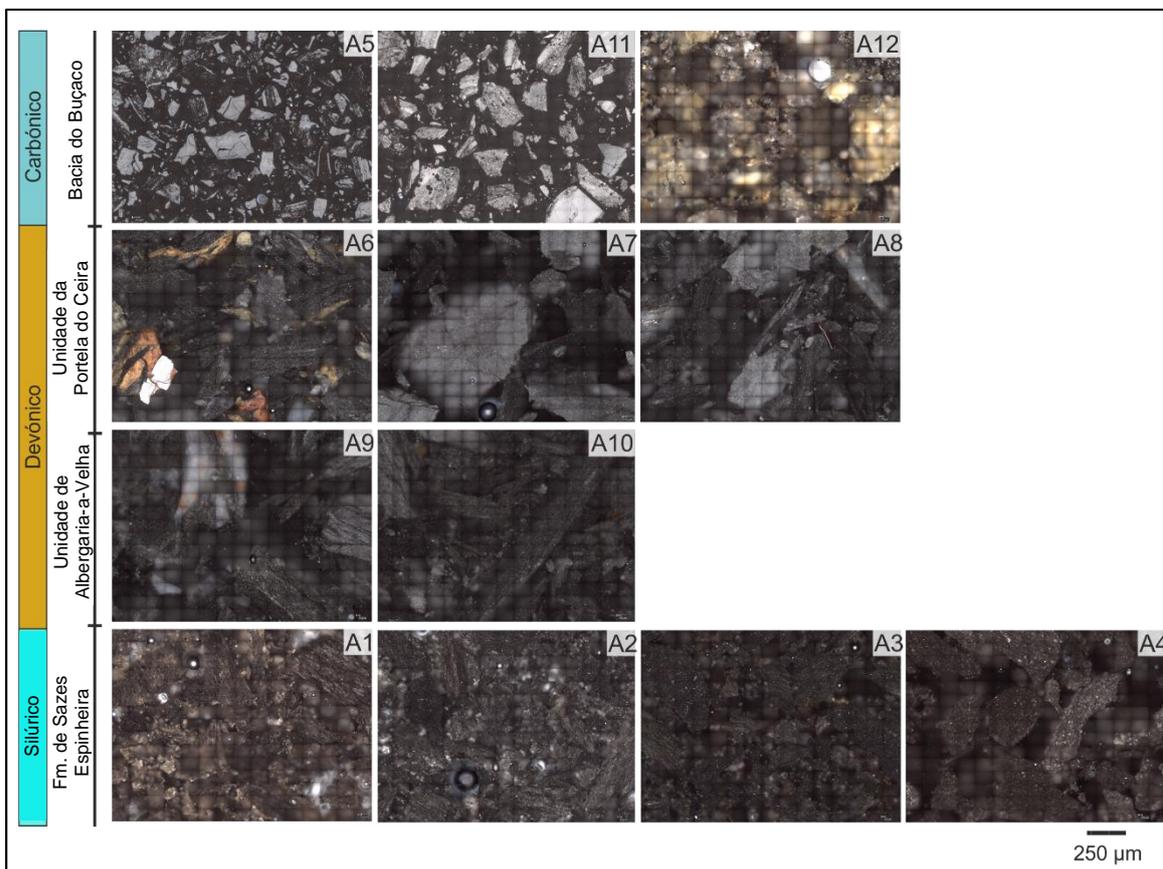


Figura 5.1 - Mosaicos para representação do aspeto geral de cada amostra.

A observação dos mosaicos permite ter uma perceção geral das amostras, nomeadamente no que diz respeito à tipologia de fragmentos líticos, isto é, se as amostras têm um carácter mais argiloso (como, por exemplo, as amostras A3, A4) ou um carácter mais silicioso (por exemplo, as amostras A7 e A9), ou se têm mais óxidos de ferro (por exemplo amostra A12 e A6). As descrições anteriores corroboram algumas observações de campo, nas quais foi possível identificar o carácter mais argiloso ou mais silicioso das amostras. Por outro lado, as amostras A5 e A11, identificadas como carvões, apresentam um aspeto claramente distinto e a MO é claramente identificável nos mosaicos. Nas restantes amostras, a esta escala, não é possível identificar a MO. Nas subsecções seguintes apresenta-se a descrição petrográfica mais detalhada das amostras.

## I. Amostras da Formação de Sazes (Silúrico)

As amostras A1 a A4, pertencentes à Fm. de Sazes e datadas do Silúrico, foram recolhidas na zona de Espinheira. Nas amostras A1, A2 e A3, partículas de MO foram facilmente identificáveis, com dimensões que variam entre 2  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ . Na amostra A4 a MO é menos abundante.

Não sendo expectável encontrar MO de origem vegetal no Silúrico, é comum a ocorrência de graptólitos em rochas desta idade. Os fósseis de graptólitos correspondem a animais coloniais marinhos que surgiram no Câmbrico e que persistiram até ao Carbónico. O registo deste tipo de fósseis, possui uma distribuição a nível global, sendo uma ferramenta importante na área da biostratigrafia, bem como em estudos da petrologia orgânica (Gonçalves *et al.*, 2020).

As figuras 5.2 a 5.8 mostram imagens petrográficas destas amostras, evidenciando os aspetos mais característicos e mais relevantes. Na amostra A1 destaca-se a ocorrência de MO intercalada em matéria mineral predominantemente argilosa (figura 5.2). Nesta amostra também se identificam fragmentos de rocha mais siliciosos, embora estes não apresentem MO. Por vezes observam-se partículas maiores de MO, cuja morfologia indica serem restos de zoomorfos (figura 5.3).

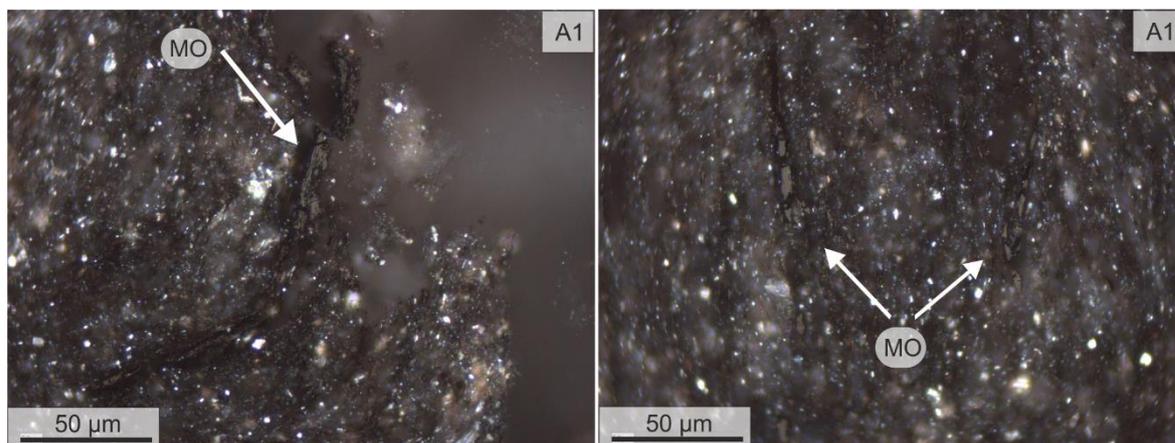
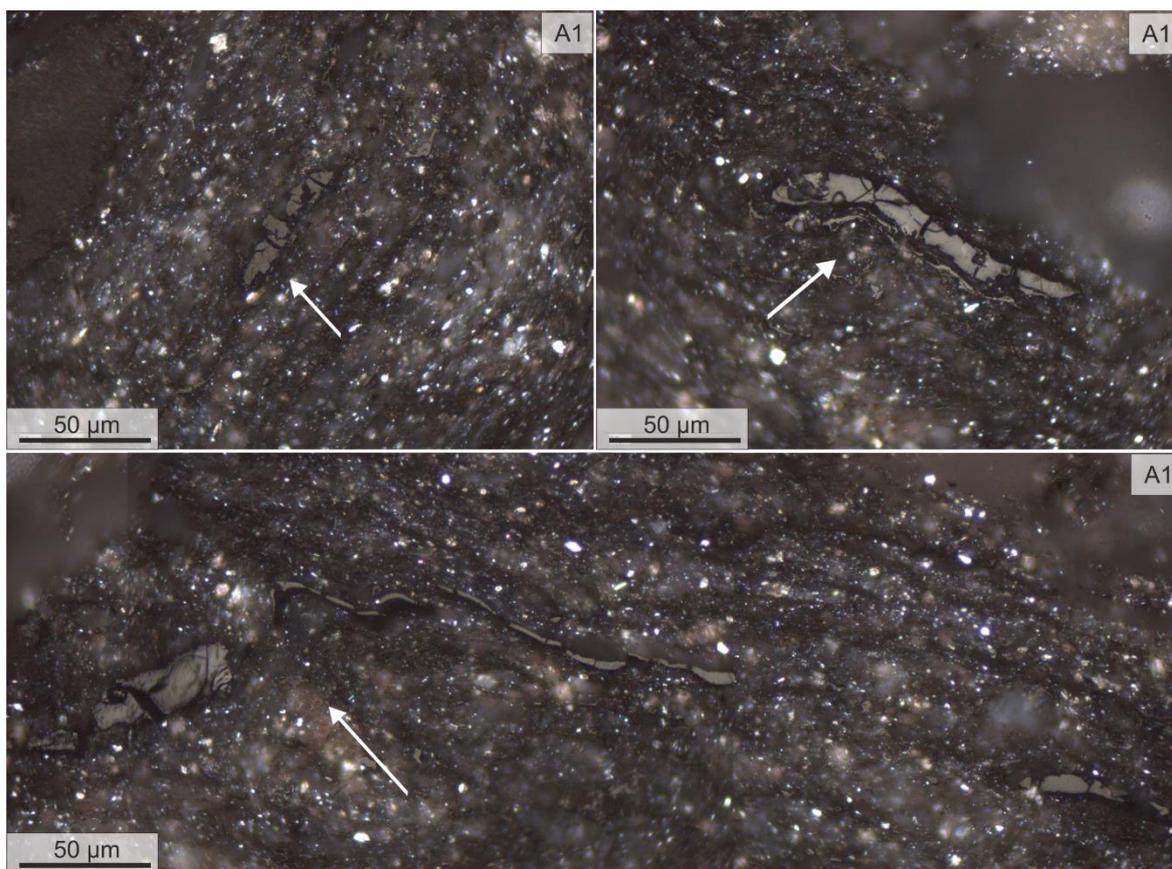
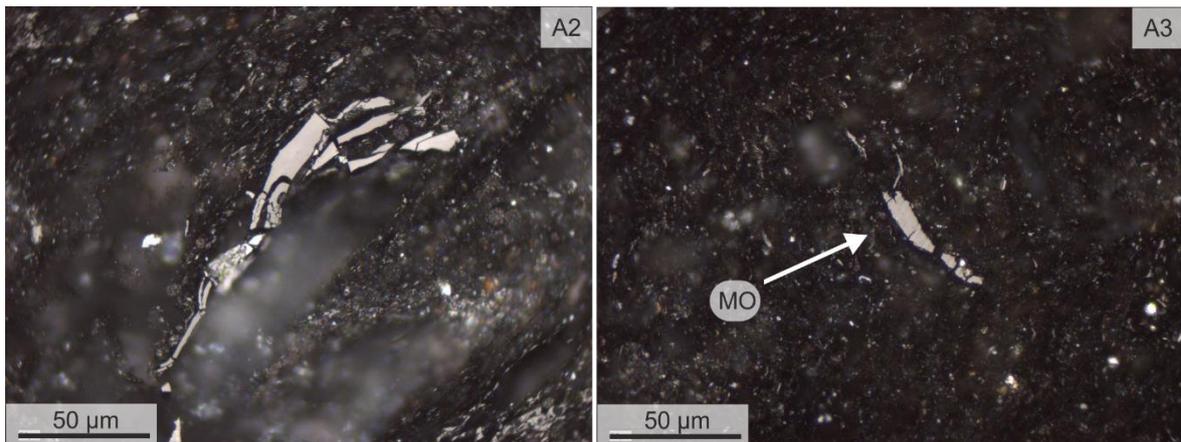


Figura 5.2 - Partículas de MO intercalada na matéria mineral na amostra A1.



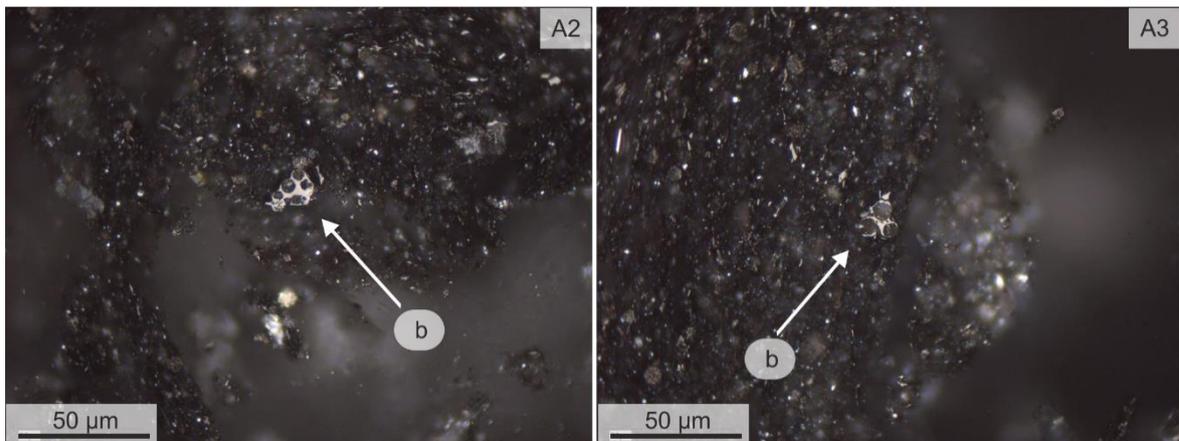
**Figura 5.3 - Restos de zoomorfos que aparentam ser de graptólitos na amostra A1.**

As amostras A2 e A3 são muito semelhantes entre si, apresentando uma matriz bastante escura e argilosa. O tamanho médio das partículas visíveis de MO varia de 10 µm a 50 µm, embora por vezes se observem partículas de maiores dimensões (figura 5.4). A morfologia de algumas destas partículas mostra que podem ser restos de graptólitos.



**Figura 5.4 - Partículas de MO nas amostras A2 e A3.**

Nestas amostras foram também, raramente, observados betumes (classificados como produtos secundários) que ocorrem a preencher espaços vazios entre a matéria mineral, por vezes em torno de pirite framboidal (figura 5.5).



**Figura 5.5 - Betumes (b) observados nas amostras A2 e A3.**

A observação de pirite é constante nestas amostras, sendo esta uma característica também visível em afloramento. Em alguns casos, observa-se que a pirite ocorre associada à MO (figura 5.6).

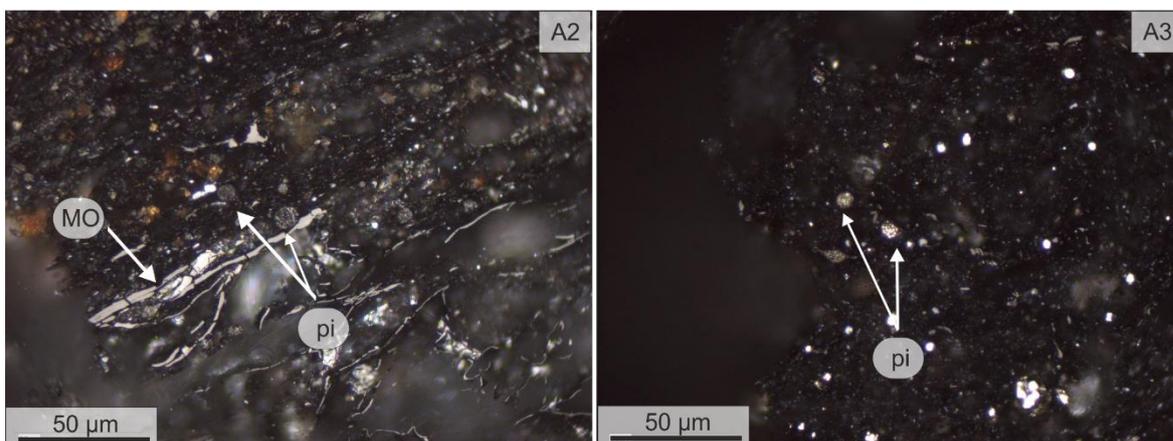


Figura 5.6 - Pirite framboidal (pi) observada nas amostras A2 e A3.

Na amostra A4, comparando com as amostras anteriores, a matéria mineral é de natureza mais siliciosa, observando-se também a presença de óxidos de ferro. Nesta amostra identificam-se poucas partículas de MO (associadas sempre à matéria mineral mais argilosa), e com dimensões inferiores a 40 µm (figura 5.7). Contudo, em raros casos, observam-se partículas de MO com dimensões superiores a 50 µm, que parecem ser restos de zoomorfos (figura 5.8).

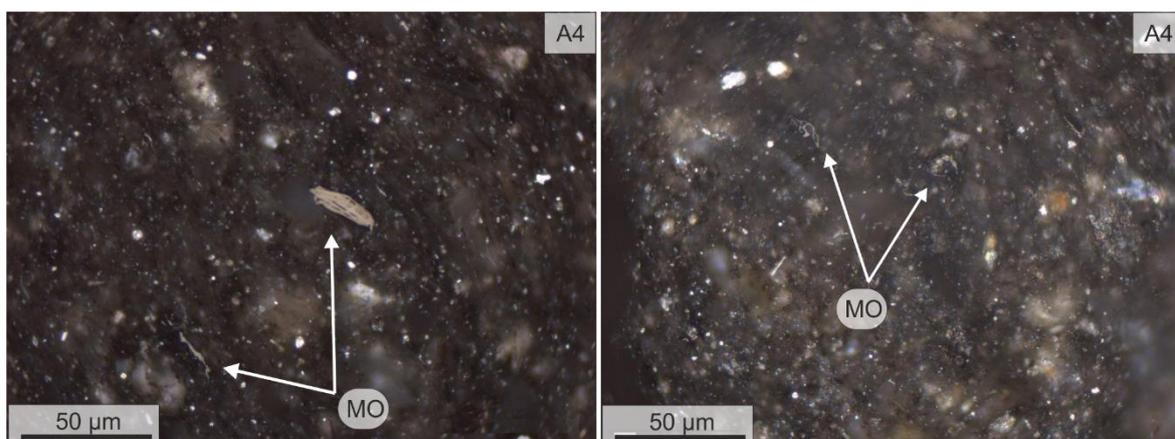


Figura 5.7 - Partículas de MO de dimensões inferiores a 40 µm na amostra A4.

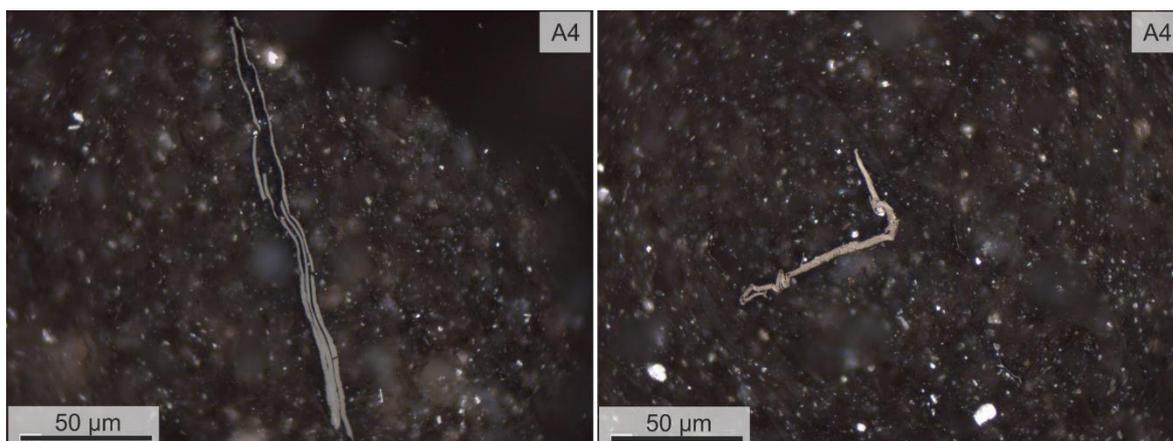


Figura 5.8 - Partículas orgânicas que aparentam ser restos de zoomorfos na amostra A4.

## II. Amostras da Unidade de Albergaria-a-Velha (Devónico)

Na zona de cisalhamento Porto-Tomar, mais concretamente na Unidade de Albergaria-a-Velha foram colhidas as amostras A9 e A10. Estas amostras são muito semelhantes entre si, apresentando uma matriz predominantemente siliciosa. A MO ocorre em fragmentos mais argilosos, sendo a maioria das partículas finas e alongadas (figura 5.9). Pontualmente verificam-se partículas com dimensões superiores ( $> 50 \mu\text{m}$ ), que parecem ocorrer em associação com matéria mineral mais silicatada (figura 5.10).

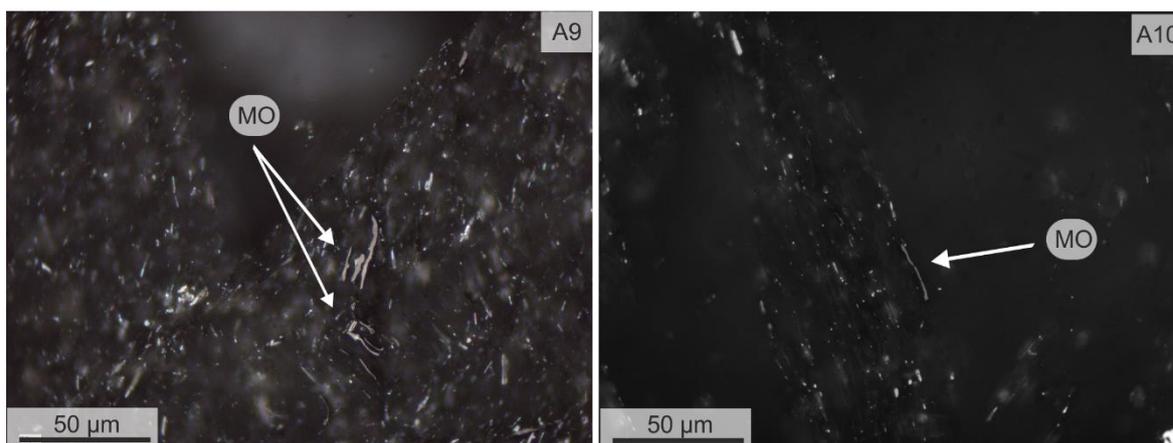


Figura 5.9 - Partículas de MO nas amostras A9 e A10.

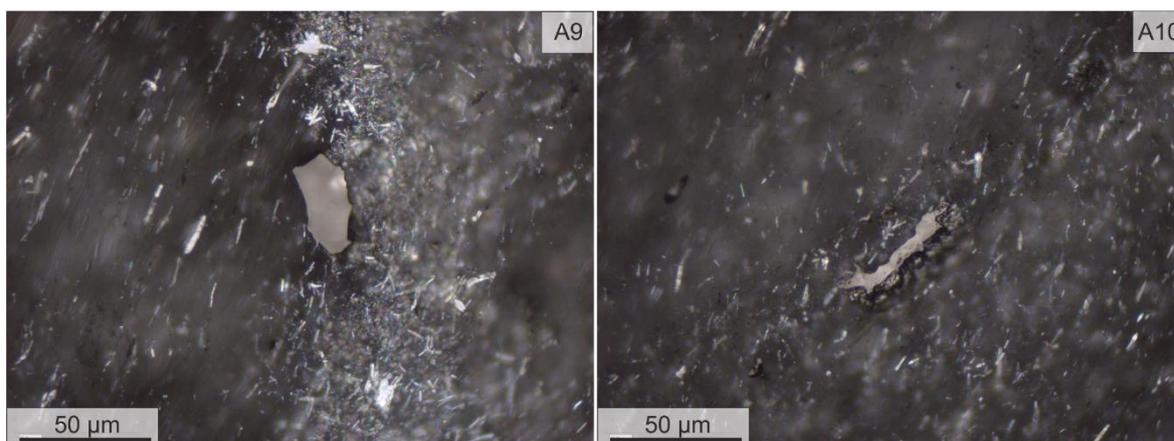


Figura 5.10 - Partículas de MO de maiores dimensões em matéria mineral mais silicatada nas amostras A9 e A10.

### III. Amostras da Unidade da Portela do Ceira (Devónico)

Na zona de cisalhamento Porto-Tomar, mais a sul, na Unidade da Portela do Ceira (sector de Coimbra) foram colhidas e estudadas as amostras A6, A7 e A8. As observações petrográficas evidenciam uma grande semelhança com as amostras A9 e A10 da Unidade de Albergaria-a-Velha, tal como o aspeto *in situ*. Identificam-se partículas de MO de pequena dimensão, finas e alongadas em fragmentos de matéria mineral mais argilosa (figura 5.11) e, menos abundantes, partículas associadas a uma morfologia mais irregular em matéria mineral mais silicatada (figura 5.12). São também observados óxidos de ferro em todas as amostras (figura 5.12).

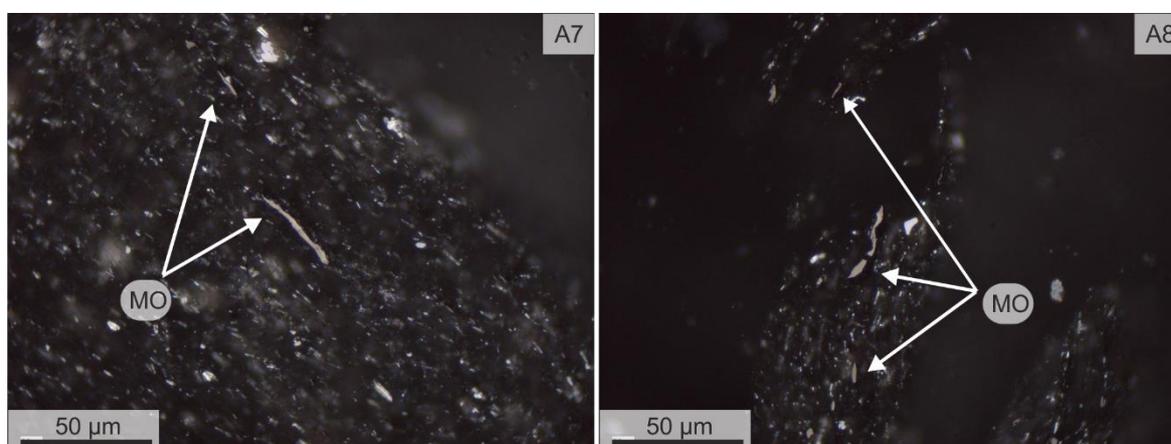


Figura 5.11 - Partículas de MO nas amostras A7 e A8.

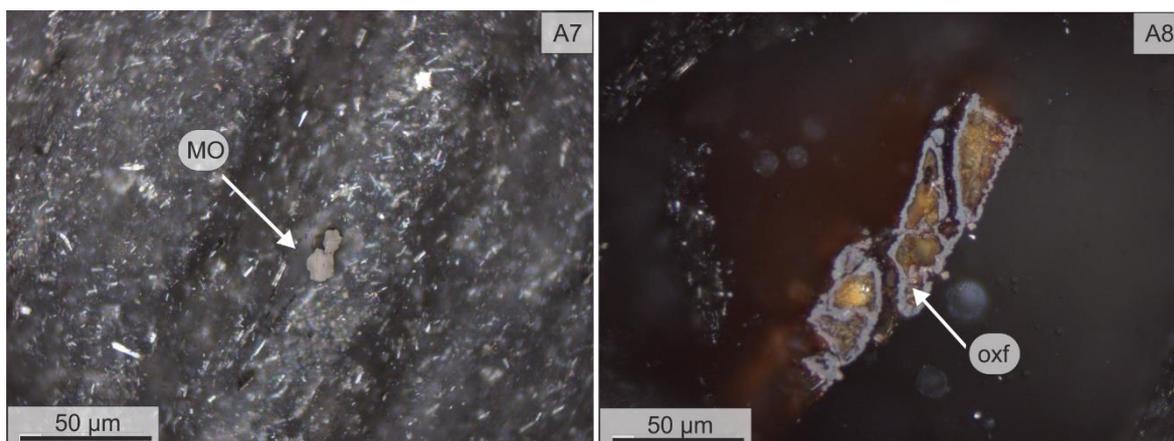


Figura 5.12 - Partículas de MO de maiores dimensões na amostra A7 e óxidos de ferro (oxf) na amostra A8.

#### IV. Amostras da Bacia do Buçaco (Carbônico)

Das amostras recolhidas na região da Bacia do Buçaco, as amostras A5 e A11 correspondem a camadas de carvão, conhecidas como os carvões de Santa Cristina e Algeriz, respetivamente. A observação microscópica permitiu verificar a existência de MO pertencente a todos os grupos de macerais, embora a vitrinite seja mais abundante.

Na amostra A5 a MO apresenta evidências de oxidação materializada pelas fraturas visíveis nos macerais, um pouco por toda a amostra (figura 5.13). A oxidação muito evidente pode dever-se à meteorização em afloramento. Apesar da ocorrência de alguma inertinite (inertodetrinite), a vitrinite assume-se como sendo o grupo maceral mais abundante (figura 5.13), principalmente sob a forma de colotelinite e detrovitrinite. Nesta amostra é também possível observar bastante matéria mineral, incluindo argilas e óxidos de ferro, que ocorre em associação com a MO (figura 5.14).

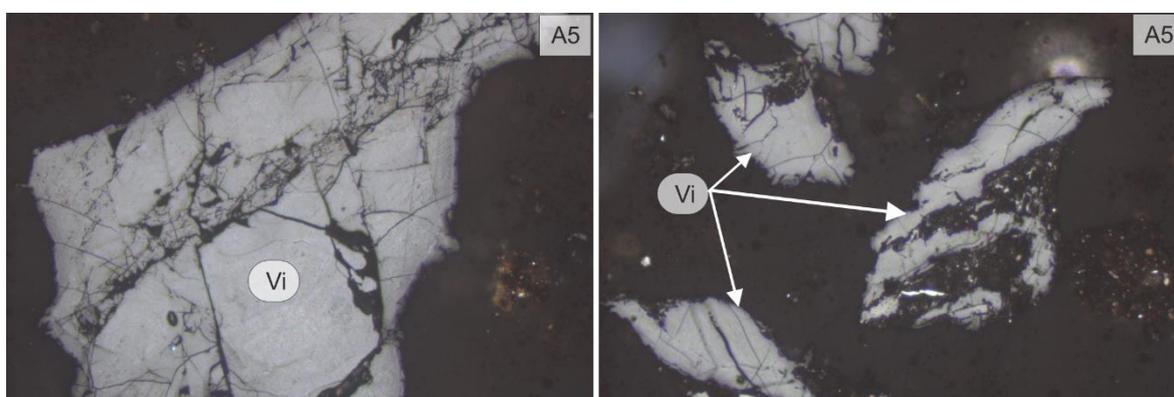


Figura 5.13 - MO (Vi - vitrinite) com evidências de oxidação (fraturas).

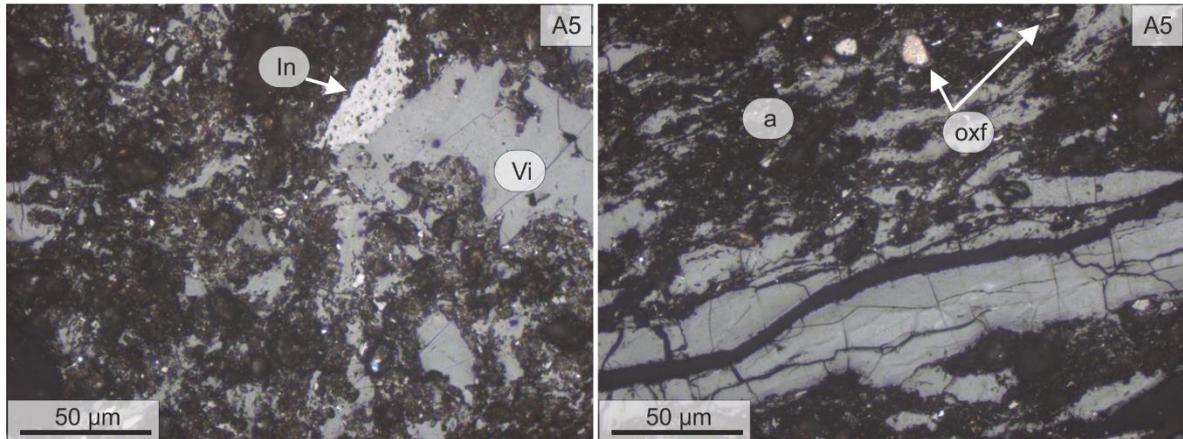


Figura 5.14 - MO (Vi - vitrinite; In - inertinite) ocorrendo em associação com a MM (a - argilas; oxf - óxidos de ferro).

Na amostra A11 o domínio do grupo maceral da vitrinite esbate-se com a presença de uma maior quantidade de partículas do grupo da inertinite (figura 5.15), comparativamente com a amostra anterior (A5), refletindo diferenças algo distintas na MO acumulada (tipo e preservação). Relativamente ao grupo da inertinite, este ocorre essencialmente sobre a forma de inertodetrinite em associação com vitrinite; menos frequentemente observaram-se partículas de funginite, fusinite, semifusinite, macrinite e secretinite.

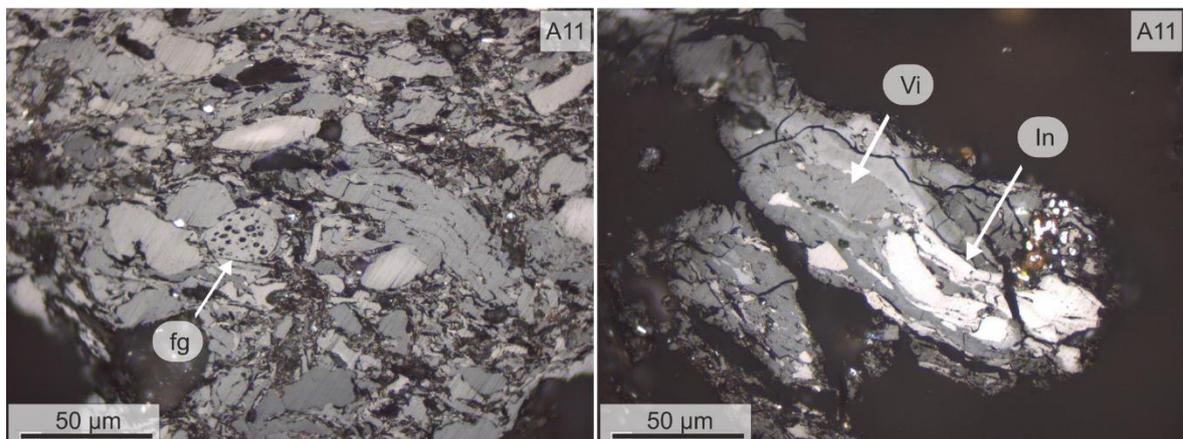


Figura 5.15 - Partículas de MO na amostra A11, onde se podem identificar partículas com vitrinite (Vi) e inertinite (In), incluindo funginite (fg).

É também observada pirite associada à MO, incluindo pirite framboidal, por vezes já evidenciando alguns sinais de oxidação (figura 5.16). Partículas macerais do grupo da liptinite foram observados muito raramente, tendo sido identificada a esporinite (figura 5.17).

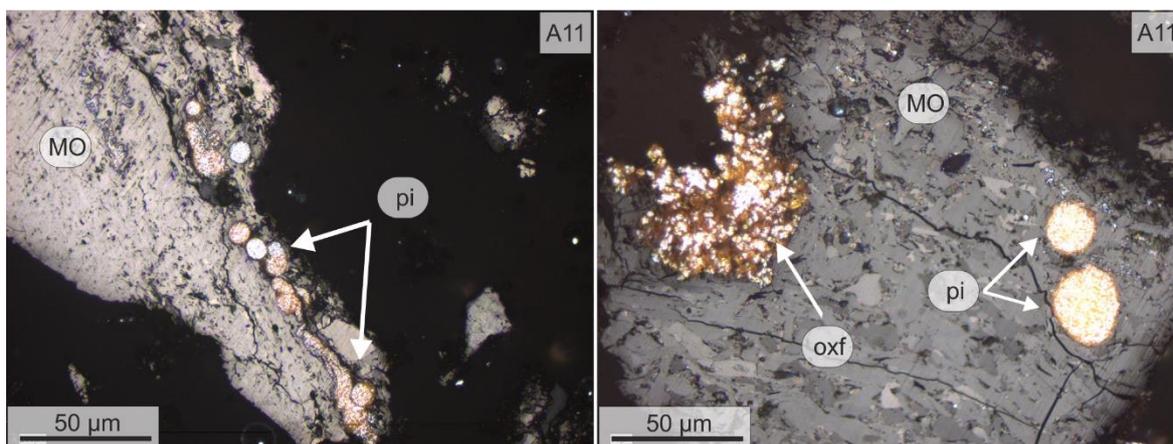


Figura 5.16 - Pirite (pi) associada à MO na amostra A11, evidenciando sinais de oxidação.

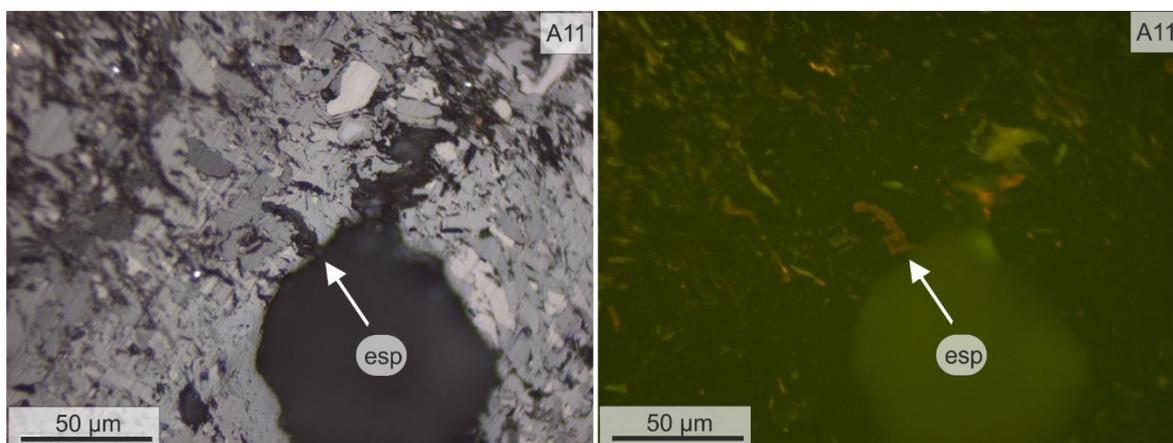


Figura 5.17 - Identificação de esporinite (esp) pertence ao grupo da liptinite (em luz azul incidente na figura da direita) na amostra A11.

A amostra A12, ao contrário das anteriores, não é um carvão. Comparativamente com as amostras anteriores, esta apresenta uma quantidade de matéria mineral significativamente mais elevada. Contudo, a MO é abundante, observando-se partículas de dimensões superiores a 50 µm, sob a forma de vitrinite e inertinite (figura 5.18).

Associados a MO, observa-se pirite framboidal e óxidos de ferro abundantes, numa matriz mineral bastante silicatada (figura 5.18).

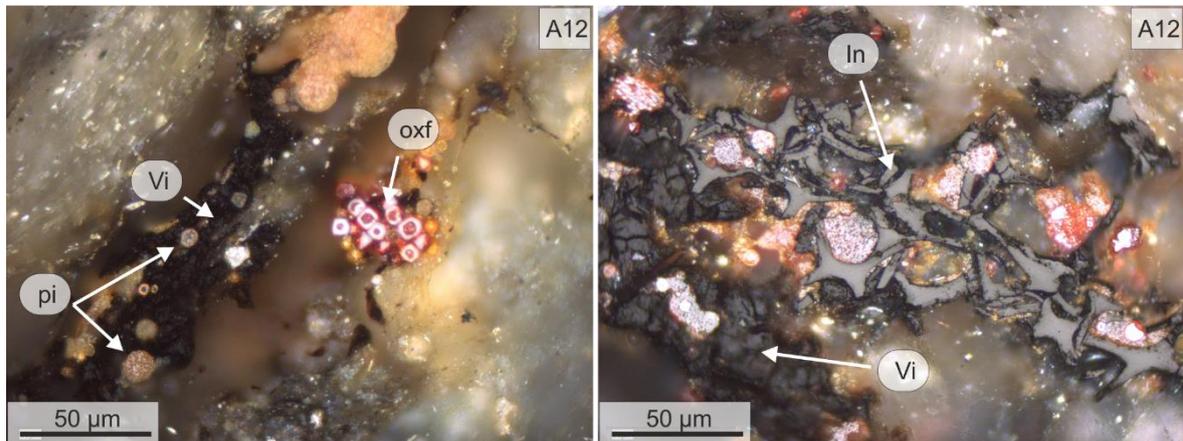


Figura 5.18 - MO (Vi- vitrinite; In- inertinite) associada a pirite (pi) framboidal oxidada e outros óxidos de ferro.

As observações petrográficas das amostras A5, A11 e A12 permitem verificar que a MO é de origem continental, corroborando o conhecimento que já existe relativamente ao Carbónico da Bacia do Buçaco (Flores *et al.*, 2010).

### 5.1.2. Refletância da vitrinite

A avaliação da maturação/incarbonização da MO foi realizada com base na medição da refletância da MO. A refletância de cada amostra foi medida em cerca de 100 partículas. Os resultados das medições encontram-se discriminados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados de refletância da MO (N - número de medições; %R<sub>r</sub> - refletância;  $\sigma$  - desvio padrão).

Idades	Amostras	N	% R <sub>r</sub>	$\sigma$	
Carbónico	Bacia do Buçaco	A5	111	0,76	0,064
		A11	132	0,74	0,094
		A12	99	0,72	0,104
Devónico	Unidade da Portela do Ceira	A6	102	4,20	0,802
		A7	102	3,86	0,840
		A8	106	3,75	0,706
	Unidade de Albergaria-a-Velha	A9	97	3,63	0,911
		A10	99	3,53	0,763
Silúrico	Fm. de Sazes Espinheira	A1	114	0,62	0,110
		A2	145	4,11	0,329
		A3	133	3,90	0,419
		A4	101	3,52	0,369

As amostras do Silúrico, recolhidas na zona de Espinheira, revelam relativa homogeneidade com exceção da amostra A1 com percentual de refletância (0,62%), um valor significativamente mais baixo, comparativamente com as restantes amostras (que variam de 3,52%, na amostra A4, a 4,11% na amostra A2). Com base nas condições de campo e na dimensão do material aflorante, acredita-se que o valor mais baixo na amostra A1 esteja relacionado com a meteorização de amostra, uma vez que não foi possível recolher uma amostra tão fresca quanto o desejável.

Para as amostras do Devónico, é constatada uma semelhança evidente entre as amostras das Unidades de Albergaria-a-Velha e Portela do Ceira, à exceção da amostra A6 que possui uma refletância de 4,20%, ligeiramente mais elevado que as restantes, que por sua vez variam de 3,53% na amostra A10 a 3,86% na amostra A7. Contudo, verifica-se também que as amostras da Unidade da Portela de Ceira têm maturação ligeiramente superior às amostras da Unidade de Albergaria-a-Velha. De acordo com Chaminé *et al.* (2003b), considerando dados de palinologia, a Unidade da Portela do Ceira é mais recente relativamente à Unidade de Albergaria-a-Velha, o que faria esperar maior maturação nesta

última. A maturação da MO maior nas amostras da Portela do Ceira pode dever-se a mecanismos de geodinâmica diferenciados associados à zona de cisalhamento Porto-Tomar.

Em relação às amostras do Carbónico, o valor de refletância é semelhante nas três amostras (variando entre 0,72% e 0,76%). De acordo com a norma ISO 11760 (2005) relativa à classificação de carvões, com base na refletância da vitrinite, os carvões A5 e A11 são do tipo betuminoso C. A maturação da MO na amostra A12 é semelhante ao grau de incarbonização dos carvões.

## 5.2. Geoquímica

### 5.2.1. Geoquímica orgânica

Os resultados relativos às análises imediata e elementar são apresentados na tabela 5.3. As amostras exibem, em geral, uma grande homogeneidade, no que diz respeito a amostras posicionadas no mesmo nível cronoestratigráfico. O mesmo não se verifica quando se relacionam as amostras de idades diferentes.

**Tabela 5.3 - Resultados das análises imediata e elementar.**

Idade	Amostras	Cinzas	C	H	N	S	
		%, (bs)					
Carbónico	Bacia do Buçaco	A5	76,66	14,58	1,11	0,37	0,18
		A11	37,42	46,15	1,81	0,94	0,22
		A12	95,70	0,42	0,44	0,08	0,01
Devónico	Unidade de Portela do Ceira	A6	90,42	1,90	0,47	0,11	0,76
		A7	94,92	0,30	0,61	0,14	0,03
		A8	95,19	0,43	0,54	0,13	0,57
	Unidade de Albergaria-a-Velha	A9	95,63	0,29	0,51	0,09	0,02
		A10	95,04	0,64	0,54	0,12	0,00
Silúrico	Fm. de Sazes Espinheira	A1	93,01	0,65	0,67	0,23	0,00
		A2	89,84	2,43	0,73	0,30	1,73
		A3	89,58	1,94	0,79	0,28	1,42
		A4	94,32	0,56	0,60	0,12	0,00

(bs) base seco.

Em relação às amostras da Fm. de Sazes (Espinheira), de idade silúrica, são evidentes as semelhanças entre as amostras A1 e A4 e entre as amostras A2 e A3. As primeiras são caracterizadas por um teor em cinzas superior a 90% (93,01% na A1 e 94,32% na A4) e C inferior a 1%. Nas amostras A2 e A3, o conteúdo em cinzas é inferior a 90%, e o teor em C é próximo de 2%. Em relação ao S, as amostras A2 e A3 revelam valores semelhantes e bastante mais elevados que A1 e A4, que estarão associados à presença de pirite nestas amostras, inclusivamente visível em escala de afloramento na amostra A3.

As amostras do Devónico da faixa de cisalhamento Porto-Tomar (Unidades de Albergaria-a-Velha e Portela do Ceira) são relativamente semelhantes entre si, sendo que o teor em cinzas varia entre 90,42% e 95,63% e o teor em C varia entre 0,29% e 1,90%, destacando-se a amostra A6 com 1,90% de C. Para o H, N e S não se registam diferenças

significativas, destacando-se apenas o S nas amostras A6 e A8 com valores mais elevados.

Relativamente ao teor em cinzas nas amostras da Bacia da Buçaco (Carbónico), as amostras de carvão A5 e A11, revelam valores de 76,66 % e 37,42%, respetivamente. Apesar da amostra A5 ser localmente e visualmente reconhecida como uma camada de carvão (carvão de Santa Cristina), o valor de 76,66% em cinzas revela que a amostra não deve ser classificada como um carvão (ISO 11760, 2005). A presença muito significativa de matéria mineral foi qualitativamente identificada através das observações petrográficas. O teor em cinzas e em C da amostra A12 evidencia que esta amostra tem bastante menos MO. O conteúdo em H, N e S é maior nas amostras mais ricas em MO (amostras A5 e A11), comparativamente com a amostra A12, naturalmente por serem elementos associados à MO.

### **5.2.2. Composição química elementar**

A geoquímica de rocha total foi determinada por FRX (para determinação do Si) e por ICP-MS (para determinação de elementos maiores, menores e traço). Na tabela 5.4 são apresentados os dados obtidos. Valores de referência da bibliografia relativos à composição química de *black shales* e de carvões mundiais são também apresentados na tabela para comparação (Ketrís & Yudovich, 2009). As figuras 5.19 e 5.20 ilustram a variação da concentração dos elementos nas amostras estudadas.

A concentração em Si varia entre 10,5% na amostra de carvão A11 e 28,8% na amostra A1. Dentro de cada sector, a concentração em Si nas amostras é muito semelhante variando entre 16,7% e 19,6% nas amostras do Devónico; nestas, as amostras da Unidade de Albergaria-a-Velha apresentam concentração em Si ligeiramente superior à das amostras da Unidade da Portela do Ceira. Nas amostras do Silúrico, a A2, A3 e A4 também apresentam valores semelhantes.

Tabela 5.4 - Composição geoquímica inorgânica em elementos maiores e menores (%) e em elementos traço (ppm) das amostras estudadas (Si determinado por FRX e os restantes elementos por ICP-MS) . Dados de referência da composição química de *black shales* (RBS) e de carvões mundiais (RCM) foram adicionados para comparação (Ketris & Yudovich, 2009).

	Carbónico			Devónico						Silúrico				RBS	RCM
	Bacia do Buçaco			Unidades						Fm. de Sazes					
	A5	A11	A12	Portela do Ceira			Albergaria-a-Velha			A1	A2	A3	A4		
<b>Si</b>	20,1	10,5	19,4	17,7	16,7	17,8	19,2	19,6	28,8	17,1	19,8	18,9	n.d	n.d	
<b>Al</b>	7,02	2,83	7,81	11,50	12,43	12,32	10,57	9,70	11,79	11,05	11,18	9,82	n.d.	n.d.	
<b>Ca</b>	<0,01	<0,01	0,02	0,12	0,07	0,08	0,12	0,12	<0,01	0,01	<0,01	0,23	n.d.	n.d.	
<b>Fe</b>	0,46	2,65	0,66	4,94	5,79	4,56	6,13	5,56	0,63	1,58	1,97	4,20	n.d.	n.d.	
<b>K</b>	1,34	0,45	2,37	3,89	4,62	4,90	4,24	3,86	2,74	2,75	2,49	5,23	n.d.	n.d.	
<b>Mg</b>	0,15	0,12	0,29	0,91	1,03	0,88	1,16	1,07	0,38	0,38	0,34	1,53	n.d.	n.d.	
<b>Na</b>	0,06	0,03	0,16	0,62	0,45	0,79	0,61	0,71	0,56	0,47	0,38	0,08	n.d.	n.d.	
<b>P</b>	0,01	0,01	0,02	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,02	0,03	0,02	0,12	0,93-2,2	0,25	
<b>S</b>	0,17	0,04	<0,04	0,96	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,55	0,94	<0,04	n.d.	n.d.	
<b>Ti</b>	0,29	0,09	0,48	0,33	0,33	0,40	0,24	0,19	0,58	0,55	0,60	0,59	1,5-4,6	0,89	
<b>Ag</b>	138	1093	110	<20	<20	<20	<20	<20	58	588	205	25	0,4-2,4	0,1	
<b>As</b>	27,1	31,0	16,1	24,8	34,2	25,8	18,8	12,5	3,6	29,4	17,3	9,4	10-80	9,0	
<b>Ba</b>	279	80	375	502	754	710	615	551	851	716	378	424	270-800	150	
<b>Be</b>	2,00	2,00	4,00	3,00	5,00	5,00	5,00	3,00	3,00	2,00	3,00	3,00	1-3	2,0	
<b>Bi</b>	1,19	0,14	1,55	0,44	<0,04	<0,04	0,24	0,31	0,45	0,33	0,28	0,37	0-4	1,1	
<b>Cd</b>	0,15	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,08	0,65	0,14	2-12	0,2	
<b>Co</b>	3,8	14,2	20,7	26,5	24,2	17,9	27,5	22,3	1,10	1,10	8,00	13,0	10-30	6,0	
<b>Cr</b>	88	54	58	118	133	156	115	94,0	113	98	114	119	50-160	17,0	
<b>Cs</b>	39,3	10,0	15,2	10,6	12,1	10,6	8,90	8,30	14,1	11,9	10,1	9,90	2-7	1,10	
<b>Cu</b>	31,5	32,6	151,3	32,0	1,5	25,9	36,7	36,9	34,5	10,1	20,7	38,0	35-150	16,0	
<b>Ga</b>	19,6	9,02	24,2	31,6	36,4	38,4	32,6	28,6	33,2	34,4	32,7	32,7	9-25	6,0	
<b>Hf</b>	3,59	1,03	3,94	3,58	4,02	5,15	3,86	2,90	2,30	2,88	2,54	3,32	2,5-6,0	1,0	
<b>In</b>	0,04	0,05	0,07	0,08	0,11	0,08	0,10	0,12	0,07	0,04	0,07	0,11	n.d.	0,04	
<b>Li</b>	142	46,6	91,3	72,5	114	124	129	97,5	186	222	196	42,4	15-50	14,0	
<b>Mn</b>	7,00	7,00	251	424	617	252	734	884	26,0	18,0	28,0	385	200-800	71,0	
<b>Mo</b>	9,37	0,61	0,76	0,72	0,08	0,54	1,52	0,10	11,79	43,52	20,67	0,51	6-60	2,1	
<b>Nb</b>	7,13	2,75	13,0	8,67	8,57	10,3	5,67	4,38	16,6	20,0	17,4	17,4	7-15	4,0	
<b>Ni</b>	23,3	29,9	23,9	64,6	74,1	71,0	64,1	58,1	18,4	23,6	52,7	44,6	40-140	17,0	
<b>Pb</b>	15,7	22,3	8,70	13,0	4,50	9,54	11,9	21,1	40,5	38,3	22,2	5,72	10-40	9,0	
<b>Rb</b>	69,2	26,2	107	201	214	230	166	154	144	148	119	117	40-120	18,0	
<b>Re</b>	0,076	0,004	0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,054	0,020	0,002	n.d.	n.d.	
<b>Sb</b>	5,89	2,20	1,66	0,94	0,65	1,15	1,85	0,65	2,34	14,19	4,92	1,32	0,2-11	1,0	
<b>Sc</b>	13,5	5,8	12,0	22,6	25,0	25,0	21,3	17,7	23,4	15,5	15,2	20,5	7-20	3,7	
<b>Se</b>	2,10	1,20	0,40	0,50	<0,30	<0,30	0,40	0,30	<0,30	13,3	3,90	<0,3	3,0-30	1,6	
<b>Sn</b>	2,40	0,50	4,30	3,10	4,40	3,90	3,20	2,60	4,10	4,20	3,40	4,40	2-10	1,4	
<b>Sr</b>	51,0	26,0	92,0	159	117	146	120	91,0	103	97,0	73,0	24,0	100-300	100	
<b>Ta</b>	0,50	0,20	1,00	0,60	0,60	0,70	0,40	0,30	1,10	1,40	1,10	1,40	0,5-1,0	0,3	
<b>Te</b>	<0,05	<0,05	0,05	0,16	<0,05	<0,05	0,07	0,08	0,11	0,13	<0,05	<0,05	1,3-3,0	n.d.	
<b>Th</b>	15,7	4,70	12,1	15,9	12,9	14,1	10,0	9,30	11,5	9,5	7,7	12,1	4-11	3,2	
<b>Tl</b>	0,98	0,24	0,64	1,14	1,29	1,38	1,00	0,89	3,45	6,27	2,96	1,03	0,5-10	0,6	
<b>U</b>	6,50	1,40	5,10	4,10	4,50	4,10	2,90	2,30	15,2	15,8	8,20	3,10	4-25	1,9	
<b>V</b>	101	59,0	107	187	239	249	163	135	888	1031	483	166	100-400	28,0	
<b>W</b>	2,10	0,40	1,80	1,00	1,40	1,00	0,70	0,50	1,40	1,50	1,40	2,00	0-15	0,99	
<b>Y</b>	20,2	7,6	14,2	7,60	6,50	6,60	5,30	5,00	11,2	9,30	5,60	15,6	15-40	8,2	
<b>Zn</b>	10,3	24,5	11,4	64,4	120	95,4	126	115	13,0	22,9	63,3	123	60-300	28,0	
<b>Zr</b>	131	38,8	141	127	142	183	130	100	80,7	102	93,3	102	60-190	36,0	
<b>REE</b>	154	67,4	152	207	122	148	109	113	134	94,7	64,7	132	84-198	60,2	

REE - somatório dos elementos de terras raras; n.d.- dados não disponíveis.

A análise da figura 5.19 permite observar que a composição química das amostras, em elementos maiores e menores, dos diferentes setores e idades, apresenta o mesmo padrão. Considerando os dados obtidos, verifica-se que o Si, Al, Fe e K são os elementos mais abundantes, seguidos de concentrações menores de Ca, Mg, Na, P, S e Ti. De acordo com a figura 5.19, as composições químicas das amostras da Bacia do Buçaco (A5, A11, A12) são semelhantes entre si, verificando-se alguma diferenciação da amostra A11, que apresenta concentrações inferiores, exceto de Fe e S. Tal deverá ser atribuído ao facto de se tratar de um carvão, com uma quantidade de matéria mineral bastante inferior às amostras A5 e A12. As amostras do Devónico (Portela do Ceira - A6, A7, A8 e Albergaria-a-Velha - A9, 10) são também muito semelhantes entre si, destacando-se apenas o S na amostra A6. As amostras do Silúrico (A1, A2, A3, A4) são as que apresentam maior variação entre si, verificando-se uma diferenciação mais evidente da amostra A4, o que corrobora as observações de campo, petrográficas e os dados de geoquímica orgânica. As amostras A1, A2 e A3 são muito semelhantes entre si.

Relativamente à concentração de elementos traço, as amostras apresentam variações mais significativas entre si, assim como variações mais evidentes dentro de cada sector. Os dados da tabela 5.4 e os gráficos da figura 5.20 permitem observar essa variação composicional das amostras nos diferentes sectores estudados. Nestes destaca-se a concentração de Ag elevada nas amostras do Silúrico (A1, A2, A3, A4) e do Carbónico (A5, A11, A12), comparadas quer com as amostras de xistos negros do Devónico (A6 a A10), quer com os valores de referência de *black shales* e de carvões mundiais

Nas amostras da Bacia do Buçaco destaca-se a baixa concentração, principalmente nas amostras A5 e A11, dos elementos Cr, Ga, Mn, Ni, Rb, Sr, Tl, Zn e Ba (apenas na amostra A11). Estes elementos caracterizam-se pela associação preferencial com a matéria mineral em carvões (Finkelman et al., 2018), que nas amostras A5 e A11 é bastante menor que nas restantes amostras (tal como indica o teor em cinzas). Na amostra de carvão, A11, destaca-se ainda a concentração elevada de Ag.

As amostras das Unidades da Portela do Ceira e de Albergaria-a-Velha apresentam valores elevados de Co, quando comparados com as amostras dos outros setores; estas amostras apresentam também as maiores concentrações de Fe, o que pode indicar a associação destes dois elementos. As mesmas amostras destacam-se pela concentração baixa de Mo. As amostras do Silúrico A1, A2 e A3 destacam-se das restantes pelas concentrações mais elevadas de Nb, U e V e mais baixas de Mn.

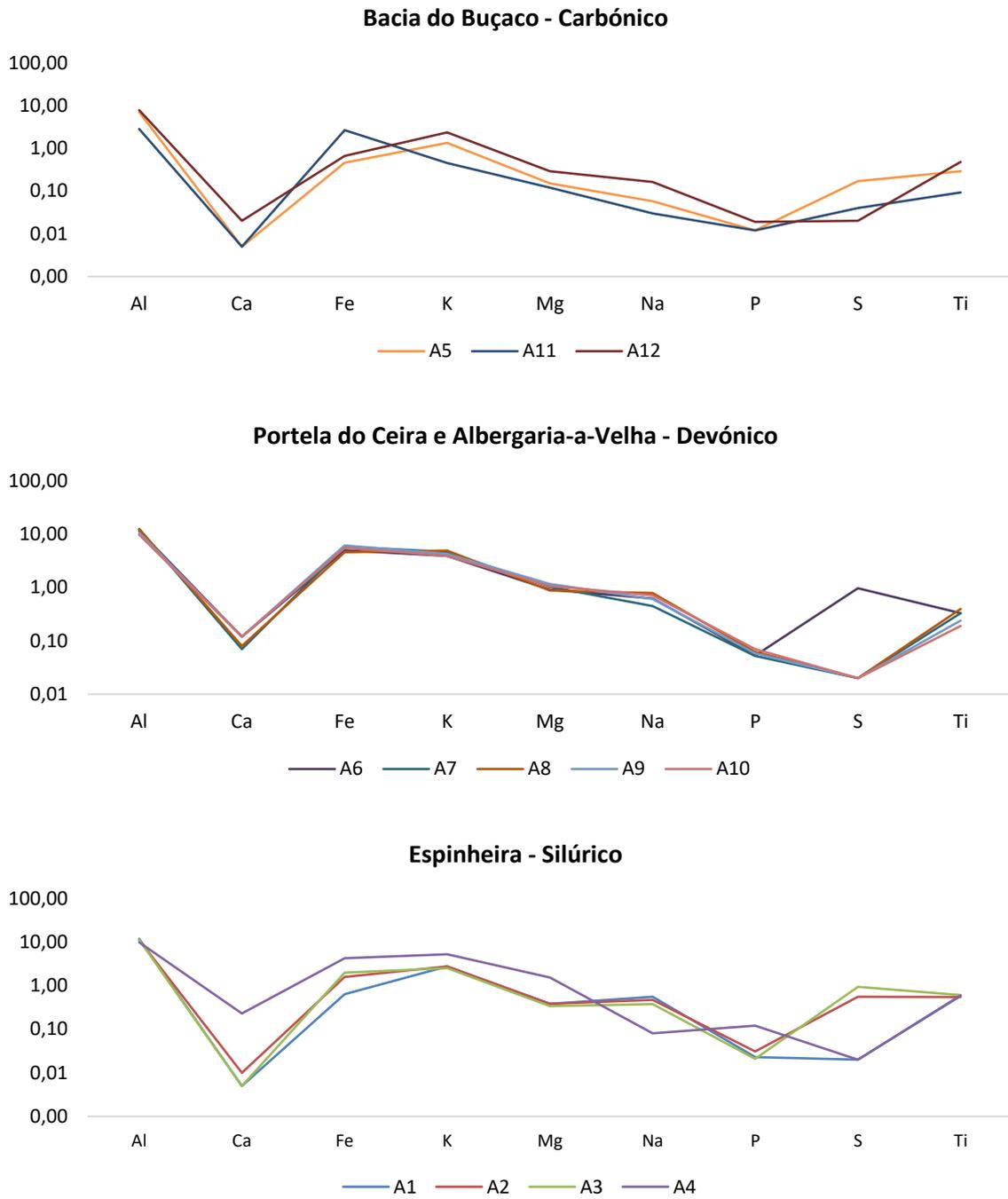


Figura 5.19 - Variação da concentração de elementos maiores e menores (%) nas amostras nos diferentes setores estudados.

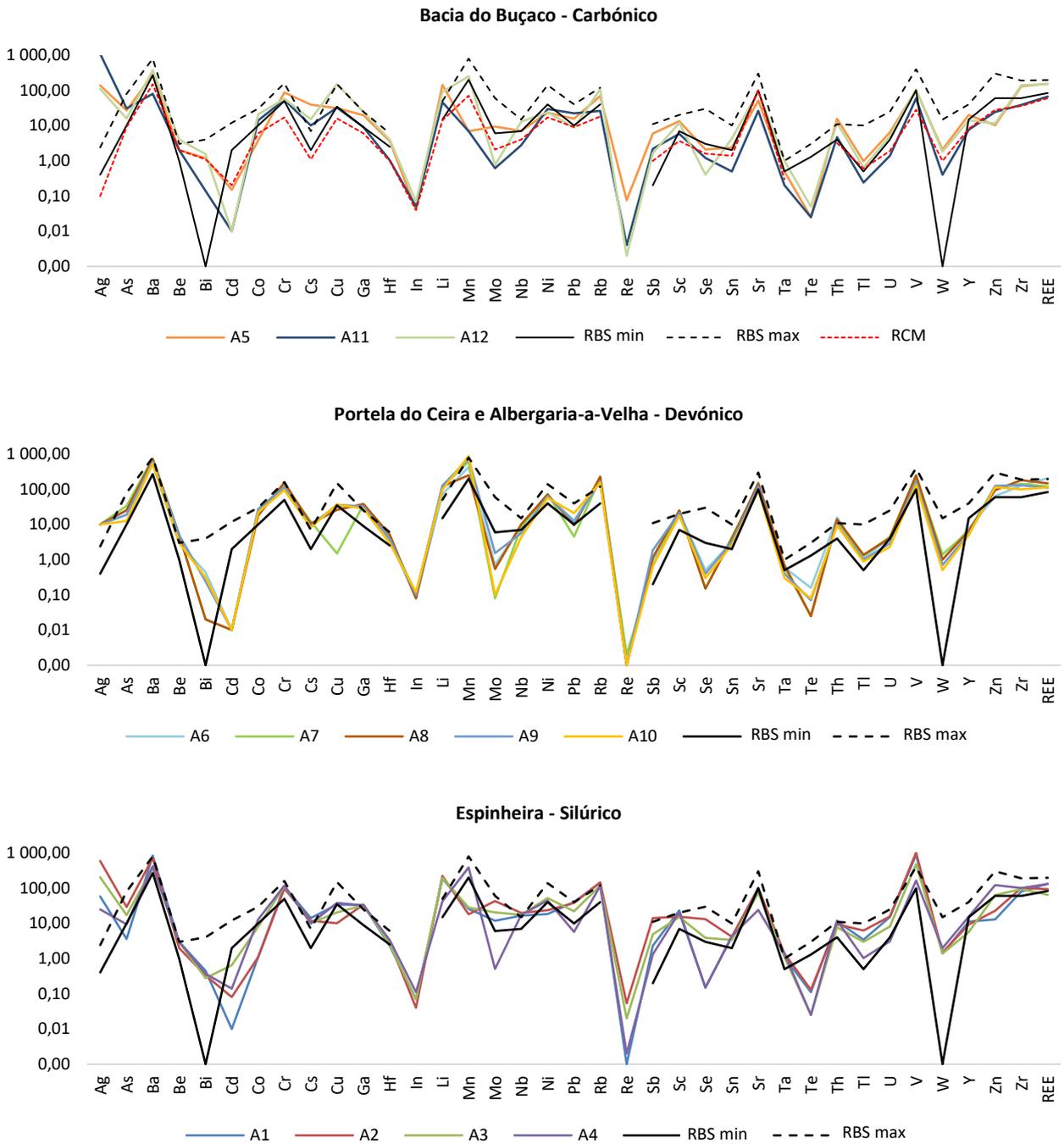


Figura 5.20 – Variação da concentração de elementos traço (ppm) nas amostras nos diferentes setores estudados. Dados da composição química de referência de *black shales* (RBS) e de carvões mundiais (RCM) foram adicionados para comparação (Ketrís & Yudovich, 2009).

Relativamente à comparação com os valores de referência de *black shales*, propostos por Ketris & Yudovich (2009), verifica-se que nas amostras estudadas a maioria dos elementos traço apresenta concentração abaixo dos valores mínimos ou entre o intervalo de valores máximos e mínimos. Os elementos Ag, Cs e Ga apresentam concentrações superiores aos valores máximos propostos para os *black shales* de referência em todas as amostras. Além destes, os elementos Ba, Bi, Li, Mn, Nb, Rb, Sc, Th e V apresentam concentrações superiores ao máximo apenas em algumas amostras.

Para as amostras do Carbónico, principalmente para as amostras A5 e A11, a composição química foi comparada com valores de referência de carvões mundiais (Ketris & Yudovich, 2009). O gráfico da figura 5.20, relativo a estas amostras, mostra que o padrão de distribuição da concentração química de elementos traço apresenta bastante similitude com os carvões mundiais, em concentrações, no geral, relativamente próximos. São exceção mais distinta os elementos Ag e Cd.

Para investigar o modo de ocorrência dos elementos, complementando as observações petrográficas, foram calculados os coeficientes de correlação de *Pearson* entre os elementos, considerando todo o conjunto de amostras. A determinação dos coeficientes de correlação das amostras por setores não foi efetuada devido ao número limitado de amostras em cada setor. Nesta correlação consideraram-se ainda os dados das análises imediata e elementar. A matriz com os coeficientes de correlação é apresentada no Anexo II. A maioria dos elementos apresenta correlação positiva com as cinzas, sendo que o Al, Fe, Ba, Cr, Ga, Hf, Cs, Sn e Zr apresentam correlação positiva significativa (significância  $p < 0.05$ ); estes dados indicam a associação preferencial destes elementos com a matéria mineral. Por outro lado, o H, N, e Ag, apresentam correlação significativa negativa com as cinzas e significativa positiva com o C, apontando a associação preferencial destes elementos com a MO.

## 5.3. Parâmetros Radiológicos

### 5.3.1. Espectrometria de radiação gama

Através da espectrometria de radiação gama foram determinadas as concentrações de atividade dos isótopos radioativos de K, U e Th em laboratório, bem como de RGT *in situ*. Na tabela 5.5 são apresentados os respetivos resultados.

**Tabela 5.5 - Resultados obtidos por espectrometria de radiação gama a partir do equipamento portátil (RGT) e do espectrómetro de bancada (concentrações de atividade de K, U e Th) e valores de referência para comparação.**

Idades	Amostras	RGT	K	U	Th	
		(cps)	(%)	(ppm)	(ppm)	
Carbónico	Bacia do Buçaco	A5	342	1,64	4,23	18,01
		A11	370	0,79	0,87	5,35
		A12	228	2,32	4,10	12,36
Devónico	Unidade da Portela do Ceira	A6	380	3,11	2,75	13,82
		A7	333	4,01	2,46	16,61
		A8	344	2,95	1,54	12,06
	Unidade de Albergaria-a-Velha	A9	320	3,50	1,41	12,26
		A10	313	3,76	1,55	13,14
Silúrico	Fm. de Sazes Espinheira	A1	251	2,70	6,75	15,33
		A2	306	2,40	5,03	11,43
		A3	484	2,64	6,42	11,55
		A4	357	4,66	1,96	20,31
			<b>K (%)</b>	<b>U (ppm)</b>	<b>Th (ppm)</b>	
Média crusta superior <sup>a</sup>			2,8	2,7	10,5	
Xistos <sup>b</sup>			2,7	3	11	
<i>Black shales</i> <sup>c</sup>			-	4 - 25	4 - 11	
Carvões mundiais <sup>c</sup>			-	2,9	3,3	
Metassedimentos (Coimbra) <sup>d</sup>			-	4,6	16,3	

(a) Rudnick & Gao, 2014; (b) Neves *et al.*, 1996; (c) Ketris & Yudovich, 2009; (d) Pereira *et al.*, 2008a.

Os valores de RGT apresentam uma grande variabilidade, apresentando valores mais consistentes nas amostras das Unidades da Portela do Ceira e de Albergaria-a-Velha.

Na figura 5.21 são projetados os resultados obtidos com base nas análises efetuadas a partir do espectrómetro de bancada (ORTEC).

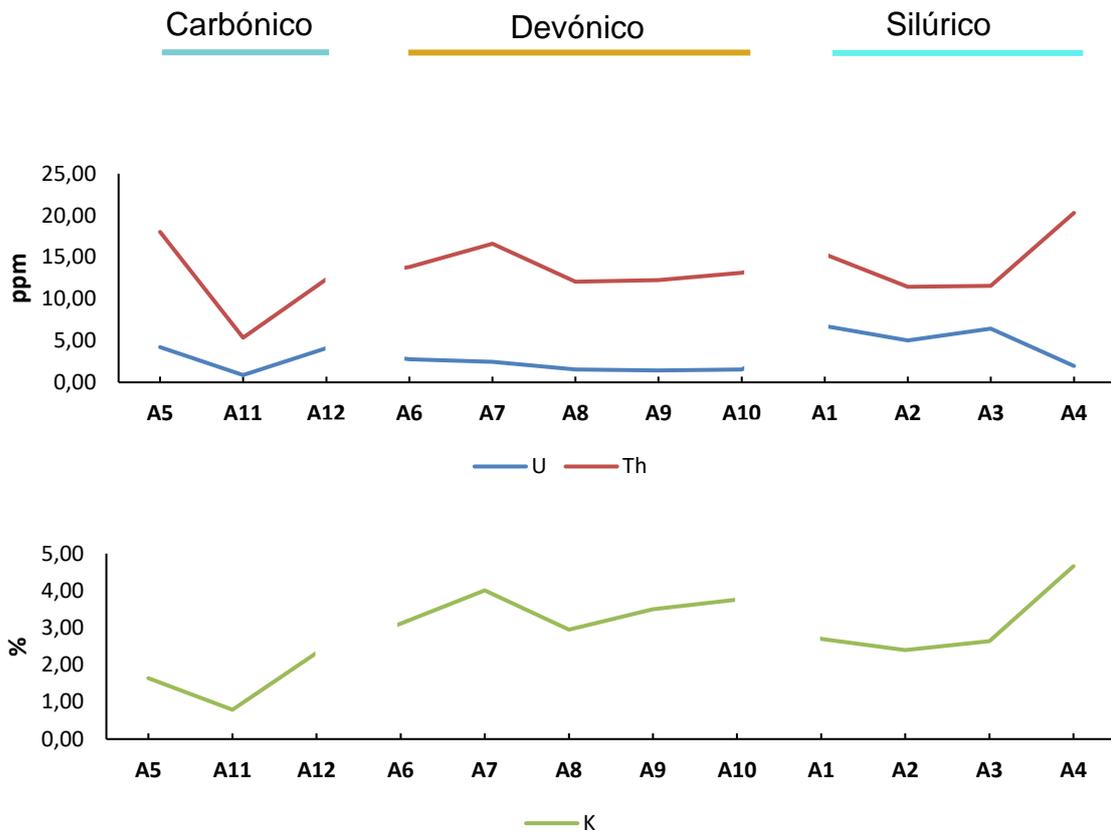


Figura 5.21 - Representação gráfica dos teores de elementos radioativos (U, Th e K) nas diferentes amostras.

Em relação às concentrações de elementos radioativos verifica-se que, para o K, os valores são bastante aproximados dos valores de referência de xistos para as amostras de Espinheira, mais elevados, entre 3% e 4%, para as amostras de Albergaria-a-Velha e Portela do Ceira, e relativamente mais baixos para as amostras da região da Bacia do Buçaco.

As amostras do Silúrico (Espinheira) revelam resultados relativamente semelhantes para o U e Th, à exceção da amostra A4. As amostras A1, A2 e A3 apresentam os valores mais elevados de U (> 5ppm); são também estas amostras, principalmente a A2 e A3, que apresentam pirite visível a olho nú e ao microscópio e C próximo de 2% (superior a todas as restantes amostras, à exceção das amostras A5 e A11). Por outro lado, a amostra A4 apresenta U inferior a 2 ppm e o maior valor de Th em relação às restantes amostras, o que pode indicar a maior percentagem de material detrítico nesta amostra. Outros dados, incluindo a composição química total desta amostra também já tinham revelado que a mesma é mais distinta.

Para os mesmos elementos, as amostras do Devónico (Unidades de Albergaria-a-Velha e Portela do Ceira) apresentam valores consistentes. O U varia de 1,41 ppm a 2,75 ppm e o Th de 12,06 ppm a 16,61 ppm, sendo os valores das amostras da Unidade da Portela do Ceira, no geral, ligeiramente mais elevados.

Para a Bacia do Buçaco, as amostras A5 e A11 exibem concentrações de U e Th mais distintas entre si. A concentração destes elementos é mais elevada na A5, com 4,23 ppm de U e 18,01 ppm de Th. A amostra A11 revela uma concentração de U inferior a 1 ppm e pouco acima dos 5 ppm para o Th, valores relativamente baixos do que seria expectável em carvões.

Considerando os valores de referência (tabela 5.5), os resultados obtidos para as amostras estudadas estão relativamente próximos dos teores médios da crosta superior e dos xistos em geral, havendo, no entanto, algumas exceções.

Para as amostras do Silúrico (Espinheira), com exceção da amostra A4, as concentrações de U são significativamente superiores à média da crosta, mas mais próximas dos valores de referência de *black shales* referidos em Ketris & Yudovich (2009). Para o Th, as amostras A1, A2 e A3, apresenta concentrações ligeiramente superiores à dos *black shales* de referência (4-11 ppm). Na amostra A4, comparando os valores de U e Th obtidos com os valores espectáveis para os xistos em geral, o U revela uma concentração bastante mais baixa e o Th uma concentração mais elevada.

Tendo em conta as concentrações obtidas para as amostras do Devónico, verifica-se que os valores de U se encontram dentro dos valores de referência de *black shales* propostos por Ketris & Yudovich (2009); nestas amostras o Th apresenta concentrações ligeiramente mais elevadas.

Relativamente ao Carbónico, a amostra A12 tem concentração em U dentro dos valores típicos de *black shales*, embora apresente concentração de Th um pouco mais elevada (Ketris & Yudovich, 2009). Comparando os valores obtidos nas amostras A5 e A11 com os valores de referência de carvões mundiais referidos em Ketris & Yudovich (2009), observam-se algumas diferenças. No que diz respeito à amostra A5, as concentrações de U e Th são significativamente mais elevadas que as registadas para os carvões mundiais. Ainda considerando a comparação com carvões mundiais, na amostra A11 a concentração de U é inferior e a de Th ligeiramente superior.

Macro e microscopicamente, as rochas amostradas apresentam na sua constituição diferentes proporções de matéria detrítica. De acordo com a bibliografia, a fração detrítica está bastante associada a uma maior ou menor concentração de elementos radioativos, em especial de K e Th (Schön, 2015). A observação da figura 5.21 evidencia um padrão

---

de similar entre estes dois elementos, o que pode indicar que ocorrem em associação na fração detrítica, tal como identificado na análise dos dados de composição química inorgânica.

### 5.3.2. Comparação das concentrações de K, U e Th - Espectrómetro de bancada ORTEC vs ICP-MS

Considerando os resultados obtidos para as concentrações dos elementos radioativos através de diferentes técnicas de análise (espectrómetro de bancada ORTEC vs ICP-MS), verificam-se algumas diferenças, mas padrões semelhantes (figura 5.22). As diferenças observadas podem, desde logo, ser explicadas pelo facto de se tratar de análise em equipamentos distintos, consequentemente com limitações também elas distintas.

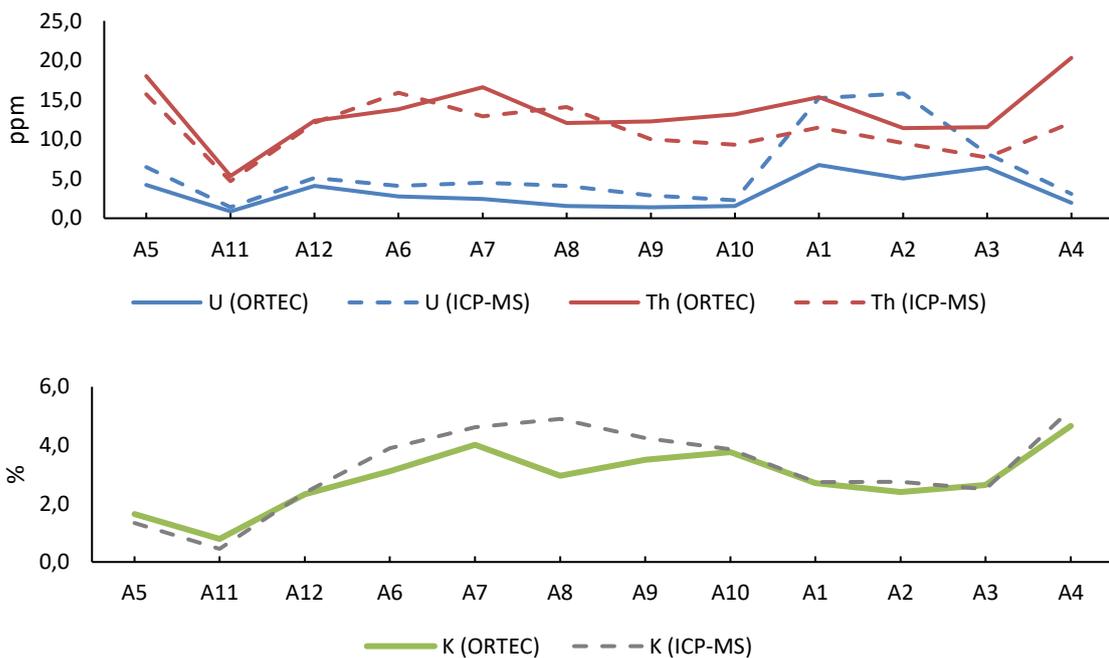
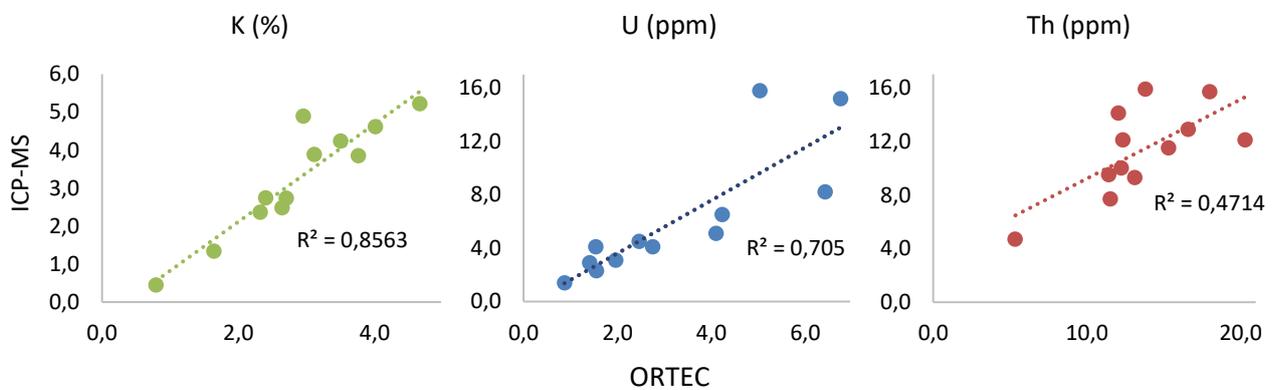


Figura 5.22 - Representação gráfica das concentrações de K, U e Th obtidas através do espectrómetro de radiação gama ORTEC e através de ICP-MS.

Acresce ainda que, apesar dos procedimentos rigorosos na obtenção de amostras representativas, a porção analisada em cada uma das técnicas foi necessariamente diferente. Além disso, o espectrômetro de radiação gama permite a determinação das concentrações de atividade do K, U e Th, e o volume de material analisado é superior.

Os gráficos apresentados na figura 5.23 mostram os diagramas de dispersão relacionando a concentração de K, U e Th obtidas através das duas técnicas distintas nas mesmas amostras. A regressão linear simples obtida para os dados obtidos evidencia uma correlação positiva forte para o K e U, e correlação positiva mais fraca para o Th (maior dispersão dos dados).



**Figura 5.24 - Diagramas de dispersão da concentração de K, U e Th obtidas através espectrometria de radiação gama e por ICP-MS nas mesmas amostras.**

## 5.4. Correlação entre a fração orgânica e inorgânica com parâmetros radiológicos

Os resultados obtidos através das diferentes técnicas utilizadas foram analisados e integrados de forma a se identificarem correlações entre a fração orgânica e inorgânica de rochas ricas em MO com parâmetros radiológicos. Na tabela 5.6 são sistematizados alguns dos dados obtidos neste trabalho e já apresentados anteriormente.

**Tabela 5.6 - Teor em C, refletância da MO ( $R_r$ ) e parâmetros radiológicos (RGT, K, U e Th) determinados nas amostras estudadas.**

Idades	Amostras		C	$R_r$	RGT	K	U	Th
			%, (bs)	%	cps	%	ppm	ppm
Carbónico	Bacia do Buçaco	A5	14,58	0,76	342	1,64	4,23	18,01
		A11	46,15	0,74	370	0,79	0,87	5,35
		A12	0,42	0,72	228	2,32	4,10	12,36
Devónico	Unidade da Portela do Ceira	A6	1,90	4,20	380	3,11	2,75	13,82
		A7	0,30	3,86	333	4,01	2,46	16,61
		A8	0,43	3,75	344	2,95	1,54	12,06
	Unidade de Albergaria-a-Velha	A9	0,29	3,63	320	3,50	1,41	12,26
A10		0,64	3,53	313	3,76	1,55	13,14	
Silúrico	Fm. de Sazes Espinheira	A1	0,65	0,62	251	2,70	6,75	15,33
		A2	2,43	4,11	306	2,40	5,03	11,43
		A3	1,94	3,90	484	2,64	6,42	11,55
		A4	0,56	3,52	357	4,66	1,96	20,31

(bs) - base seco; cps - choques/segundo.

A heterogeneidade observada nas amostras, comprovada tanto pela petrografia, como pela composição geoquímica (orgânica e inorgânica) das mesmas, não permitiu a identificação de aspetos correlacionáveis muito evidentes entre a MO e os parâmetros radiológicos. Esta heterogeneidade é devido à própria natureza das amostras (diferentes litologias), mas também pelo facto de estarem associadas a contextos geodinâmicos distintos. No entanto, podem-se destacar alguns aspetos que são descritos de seguida.

As observações petrográficas mostram que apesar da ocorrência de partículas de MO em todas as amostras, a mesmas representam MO de diferentes tipos, e evidenciam associações e morfologias características para as amostras das mesmas idades. Recentemente, Liu *et. al* (2020) investigaram a possível relação entre o tipo de MO e a sua associação com a concentração de U em xistos negros de ambientes marinhos, tendo-se

concluído que diferentes tipos de macerais apresentam diferentes contribuições para a concentração de U na MO, estando este maioritariamente associado a partículas de MO amorfas (derivadas de bactérias, fitoplâncton ou agregados orgânicos decompostos) e pouco associado a MO de origem terrestre. Assim, considerando que as amostras estudadas têm diferentes tipos de MO, cuja origem exata não é possível de determinar em todos os casos, torna-se difícil o estabelecimento de correlação. Sabe-se apenas que as amostras da Bacia do Buçaco têm MO de origem continental, que as amostras do Silúrico incluem restos de zoomorfos incluindo graptólitos e que as amostras do Devónico incluem MO cuja origem não é identificável.

Considerando os dados obtidos neste trabalho, não se verifica uma ligação entre as concentrações de K, U e Th com os valores de refletância da MO das amostras. Contudo, nas amostras do Devónico, os valores de refletância e U (ppm) seguem a mesma tendência, e as amostras da Portela do Ceira (A6, A7, A8), que apresentam refletância ligeiramente superior às amostras de Albergaria-a-Velha (A9, A10), apresentam também concentração de U ligeiramente superior. Isto pode indicar que uma maior concentração de U pode induzir a maturação da MO devido ao decaimento radioativo.

Considerando os valores de radiação de fundo (RGT), as amostras das Unidades de Albergaria-a-Velha e da Portela do Ceira, são as que apresentam valores mais consistentes, o que se deve à própria natureza dos afloramentos, que são bastante homogêneos, não havendo influência de outras litologias na contagem da RGT. Relacionando os valores de refletância da MO com os valores de RGT para estas amostras (A6 a A10), verifica-se uma boa correlação ( $R^2 = 0,9109$ ). O mesmo não se verifica para as amostras de Espinheira (Silúrico) nem para as amostras da Bacia do Buçaco (Carbónico), que evidenciam uma correlação pouco significativa ( $R^2 = 0,4082$  e  $R^2 = 0,5743$ , respetivamente), que pode ser explicada quer pela heterogeneidade das litologias, como pela perturbação das litologias encaixantes na contagem de RGT.

Com base na análise geoquímica inorgânica elementar, foram analisados mais detalhadamente os coeficientes de correlação de *Pearson* com os elementos K, U e Th:

- Os elementos com correlação significativa positiva com o K são: Al, Ca, Fe, Mg, P, Ba, Be, Cr, Ga, Hf, In, Mn, Ni, Rb, Sc, Sn e Zn. Com correlação significativa negativa: H, N e Ag.
- Os elementos com correlação significativa positiva com o U são: Ti, Li, Mo, Nb, Pb, Sb, Se, Ta, Tl e V. Com correlação significativa negativa: Fe e Co.
- Os elementos com correlação significativa positiva com o Th são: Hf, Zr e terras raras. Com correlação significativa negativa: H e Ag.

Considerando a classificação de *Goldschmidt* dos elementos (Brownlow, 1996), a correlação do K, U e Th com os elementos descritos anteriormente, principalmente para o K e Th, indica a sua associação preferencial com elementos litófilos, que têm maior afinidade com os silicatos. O U evidencia ainda afinidade com alguns elementos calcófilos (mais associados a sulfuretos) e correlação negativa com elementos siderófilos (mais associados a metais).

Além do descrito anteriormente verifica-se que o K apresenta correlação significativa positiva com as cinzas e correlação significativa negativa com o C, apontando a expectável associação com a matéria mineral. O U e Th apresentam correlações positivas com as cinzas e negativas com o C, apesar de pouco significativas, principalmente para o U, o que pode indicar uma associação mista destes entre a matéria mineral e a MO. Estudos acerca do modo de ocorrência de elementos em carvões apontam a associação mista de U com a MO e com aluminossilicatos, principalmente argilas, e a associação do K com a fração detrítica (Finkelman *et al.*, 2018).

Comparando o teor de C com as concentrações dos elementos radioativos, verifica-se que as amostras do Silúrico (A1 a A4) e do Devónico (A6 a A10) não evidenciam nenhuma relação. No entanto, para o Carbónico, a amostra A11 da Bacia do Buçaco, por se tratar de um carvão, destaca-se das restantes. Apesar de revelar uma maior concentração de C comparativamente com as outras amostras, apresenta também concentrações de K, U e Th significativamente mais baixas. O facto de esta amostra ter uma grande quantidade de C reflete o contributo muito menor da matéria mineral nesta amostra, explicando a menor concentração do K, U e Th.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A investigação apresentada nesta dissertação teve como principal objetivo identificar e compreender a relação entre os radioisótopos e a fração orgânica e inorgânica de rochas com MO. Neste contexto, estudaram-se rochas com MO, de diferentes idades, ocorrentes na região centro de Portugal. Para este estudo utilizaram-se técnicas de petrografia, geoquímica e espectrometria de radiação gama.

Com base nas observações petrográficas foi possível identificar diferentes tipologias de MO, bem como associações distintas entre os constituintes orgânicos e a matéria mineral nas amostras estudadas. A refletância da MO permitiu avaliar o grau de maturação/incarbonização associado às amostras dos diferentes setores. A exceção da amostra A1 do Silúrico (Espinheira), as amostras apresentam valores de refletância muito consistentes dentro de cada setor. A variação da maturação de MO identificada nas amostras da Unidade da Portela do Ceira vs Unidade de Albergaria-a-Velha sugere influência de mecanismos geodinâmicos, possivelmente associados à zona de cisalhamento Porto-Tomar, e/ou maturação induzida pelo decaimento radioativo devido à maior concentração de U.

Nos dados referentes à composição química orgânica destacam-se os teores em C nas amostras A5 e A11, que permite a sua classificação como xisto carbonoso e carvão, respetivamente. Destaca-se ainda teores em S mais elevados nas amostras onde a identificação de pirite foi possível em afloramento e ao microscópio.

O modo de ocorrência dos elementos foi investigado através da determinação dos coeficientes de correlação de *Pearson*. Destaca-se a correlação positiva da Ag com a matéria orgânica; este elemento apresenta concentração muito elevada em todas as amostras. Os resultados obtidos evidenciam a afinidade do K com a matéria mineral detrítica, e uma associação mista entre a matéria mineral e a MO do U e Th, menos significativa para o Th. A associação preferencial do K, U e Th com a matéria mineral explica as correlações muito incipientes entre a MO e os parâmetros radiológicos.

Apesar de, ao contrário do esperado, não terem sido reconhecidas correlações evidentes entre a MO e os parâmetros radiológicos, acredita-se que este trabalho possa ser contributo nesta área. Acredita-se também que este trabalho representa um importante contributo para o aumento do conhecimento sobre as litologias estudadas, tendo sido

obtidos dados inéditos sobre as mesmas (e.g., petrografia da MO, composição química de rocha total).

Reconhecesse que a incipiência nas correlações entre a MO e parâmetros radiológicos possa ser devido ao limitado número de amostras dentro de cada setor, apesar da análise das mesmas utilizando diferentes metodologias. Assim, como trabalhos futuros, sugere-se o estudo de um maior número de amostras, primeiramente dentro de cada sector, de forma a se obter um maior número de dados que possibilitem melhores correlações. Há ainda a considerar um controlo mais rigoroso da fração detrítica das amostras, que tem um papel preponderante na concentração de K e Th. Ainda para trabalhos futuros, considera-se que os dados das Unidades da Portela do Ceira e de Albergaria-a-Velha revelaram-se especialmente interessantes pela influência dos processos geodinâmicos diferenciais associados à zona de cisalhamento.

---

## 7. REFERÊNCIAS

- ABBÉ, R., 1904. THE SUBTLE POWER OF RADIUM. MED RECORD, NEW YORK. No. 66, 321p.
- ALVES, C., SANJURJO-SÁNCHEZ, J., LIMA, M., & DIAS, F., 2016. MATERIAIS GEOLÓGICOS E RADIAÇÃO GAMA EXTERNA / GEOLOGIC MATERIALS AND EXTERNAL GAMMA RADIATION. EM: GRANDES PROBLEMÁTICAS DO ESPAÇO EUROPEU, PP. 188-202. UNIVERSIDADE DO PORTO - FACULDADE DE LETRAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO.
- APPLETON, J.D. & BALL, T.K., 1995. RADON AND BACKGROUND RADIOACTIVITY FROM NATURAL SOURCES: CHARACTERISTICS, EXTENT, AND THE RELEVANCE TO PLANNING AND DEVELOPMENT IN GREAT BRITAIN. BRITISH GEOLOGICAL SURVEY TECHNICAL REPORT.
- ARAÚJO, A., PIÇARRA, J., BORREGO, J., PEDRO, J., OLIVEIRA, T., 2006. AS REGIÕES CENTRAL E SUL DA ZONA DE OSSA-MORENA. IN R. DIAS, A. ARAÚJO, P. TERRINHA, J. C. KULLBERG, (EDS.), GEOLOGIA DE PORTUGAL NO CONTEXTO DA IBÉRIA, 1.<sup>a</sup> EDIÇÃO, PP. 151-172, ÉVORA.
- BAKER HUGHES (1999). PETROLEUM GEOLOGY. BAKER HUGHES INTEQ, THORNE HOUSTON, UNITED STATES OF AMERICA. 255p..
- BOYLE, R. W., 1982. GEOCHEMICAL PROSPECTING FOR THORIUM AND URANIUM DEPOSITS. VOL. 16, 491p. ELSEVIER. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/HTTPS://DOI.ORG/10.1016/B978-0-444-42070-1.50016-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42070-1.50016-8).
- BROWNLOW A.H., 1996. GEOCHEMISTRY (2ND EDITION). 580 P. ISBN: 0-13-398272-6.
- CHAMINÉ, H. I., GAMA PEREIRA, L. C., FONSECA, P. E., MOÇO, L. P., FERNANDES, J. P., ROCHA, F. T., FLORES, D., PINTO DE JESUS, A., GOMES, C., SOARES DE ANDRADE, A. A., & ARAÚJO, A., 2003B. TECTONOSTRATIGRAPHY OF MIDDLE AND UPPER PALAEOZOIC BLACK SHALES FROM THE PORTO-TOMAR-FERREIRA DO ALENTEJO SHEAR ZONE (W PORTUGAL): NEW PERSPECTIVES ON THE IBERIAN MASSIF. GEOBIOS, VOL.36, No.6, PP. 649-663. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.GEOBIOS.2003.03.002](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geobios.2003.03.002).

- 
- CHAMINÉ, H., 2000. ESTRATIGRAFIA E ESTRUTURA DA FAIXA METAMÓRFICA DE ESPINHO – ALBERGARIA-A-VELHA (ZONA DE OSSA MORENA: IMPLICAÇÕES GEODINÂMICAS). TESE DE DOUTORAMENTO, UNIVERSIDADE DO PORTO, 497P., PORTUGAL.
- CHAMINÉ, H., PEREIRA, L., FONSECA, P., NORONHA, F., & SOUSA, M. J., 2003A. TECNOESTRATIGRAFIA DA FAIXA DE CISALHAMENTO DE PORTO-ALBERGARIA-A-VELHA-COIMBRA-TOMAR, ENTRE AS ZONAS CENTRO-IBÉRICA E DE OSSA-MORENA (MACIÇO IBÉRICO, W DE PORTUGAL). CADERNOS DO LABORATORIO XEOLÓXICO DE LAXE: REVISTA DE XEOLOXÍA GALEGA E DO HERCÍNICO PENINSULAR, 2003. No. 28, pp. 37-78. ISSN 0213-4497.
- CHANG, R., 2009. QUÍMICA GERAL- CONCEITOS ESSENCIAIS. 4A EDIÇÃO, 777P. ISBN 9788563308047.
- CINELLI, G., DE CORT, M. & TOLLEFSEN, T. (EDS.), 2019. EUROPEAN ATLAS OF NATURAL RADIATION. LUXEMBOURG: PUBLICATIONS OFFICE OF THE EUROPEAN UNION. ISBN 978-92-76-3004 08258-3. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://REMON.JRC.EC.EUROPA.EU/ABOUT/ATLAS-OF-NATURAL-RADIATION](https://remon.jrc.ec.europa.eu/about/atlas-of-natural-radiation).
- CORREIA, G. G., DUARTE, L. V., PEREIRA, A., SILVA, R. L., 2012. OUTCROP GAMMA-RAY SPECTROMETRY: APPLICATIONS TO THE SINEMURIAN-PLIENSBAQUIAN ORGANIC-RICH FACIES OF THE LUSITANIAN BASIN (PORTUGAL). JOURNAL OF IBERIAN GEOLOGY, VOL.38, PP. 373-388.
- CORREIA, G. G., DUARTE, L. V., PEREIRA, A. C., SILVA, R. L., & FILHO, J. G. M., 2013. UTILIZAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA NA CARACTERIZAÇÃO DAS FÁCIES RICAS EM MATÉRIA ORGÂNICA DO SINEMURIANO- PLIENSBAQUIANO DA BACIA LUSITÂNICA (PORTUGAL) OUTCROP GAMMA-RAY SPECTROMETRY APPLICATIONS TO THE SINEMURIAN- PLIENSBAQUIAN ORGANIC-RICH FACIES. PP. 77–82.
- COSTA, J. C., 1950. NOTÍCIA SOBRE UMA CARTA GEOLÓGICA DO BUÇACO, DE NERY DELGADO. DIREÇÃO GERAL DE MINAS E SERVIÇOS GEOLÓGICOS, SERVIÇOS GEOLÓGICOS DE PORTUGAL.
- CUMBERLAND, S. A., DOUGLAS, G., GRICE, K., & MOREAU, J. W., 2016. URANIUM MOBILITY IN ORGANIC MATTER-RICH SEDIMENTS: A REVIEW OF GEOLOGICAL AND GEOCHEMICAL PROCESSES. EARTH SCIENCE REVIEWS. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.EARSCIREV.2016.05.010](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.05.010).
- CURIE P. & CURIE M., 1898. SUR UNE SUBSTANCE NOUVELLE RADIO-ACTIVE CONTENUE DANS LA PECHBLENDE. COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES. VOL. 127, No. 3, PP. 175–178. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.ACADEMIE-SCIENCES.FR/PDF/DOSSIERS/CURIE/CURIE\\_PDF/CR1898\\_p175\\_178.PDF](https://www.academie-sciences.fr/pdf/DOSSIERS/CURIE/CURIE_PDF/CR1898_p175_178.pdf).
-

- 
- CURIE M., 1911. RADIUM AND THE NEW CONCEPTS OF CHEMISTRY. NOBEL CONFERENCE LECTURE, STOCKHOLM. 11P.
- CURIE M., 1912. LES MÉSURES EN RADIOACTIVITÉ ET L'ÉTALON DU RADIUM. J. PHYS VOL. 5, PP. 795–798.
- CURIALE, J. A., 1986. ORIGIN OF SOLID BITUMENS, WITH EMPHASIS ON BIOLOGICAL MARKER RESULTS. PERGAMON JOURNALS LTD, VOL 10, PP. 559–580. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/0146-6380\(86\)90054-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90054-9).
- DELGADO, N., 1908. "SYSTÈME SILURIQUE DU PORTUGAL. ÉTUDE DE STRATIGRAPHIE PALÉONTOLOGIQUE". MEMÓRIAS DA COMISSÃO DOS SERVIÇOS GEOLÓGICOS DE PORTUGAL, 245P..
- DIAS, R. & RIBEIRO, A., 1993. PORTO – TOMAR SHEAR ZONE, A MAJOR STRUCTURE SINCE THE BEGINNING OF THE VARISCAN OROGENY. COMUNICAÇÕES DO INSITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO. VOL. 79, PP. 31-40.
- DIAS, R., & RIBEIRO, A., 2013. O VARISCO DO SECTOR NORTE DE PORTUGAL. IN J. C. K. R. DIAS, A. ARAÚJO, P. TERRINHA (EDS.), GEOLOGIA DE PORTUGAL, GEOLOGIA PRÉ-MESOZÓICA DE PORTUGAL, VOL. 1, PP. 69–144. ESCOLAR EDITORA.
- DIAS, R., 1986. ESTUDO DE UM SECTOR DO AUTÓCTONE DE TRÁS-OS-MONTES ORIENTAL A ENE DE MONCORVO. TESE DE MESTRADO, 153P. UNIVERSIDADE DE LISBOA, PORTUGAL.
- DINIS, P. A. & REIS, R., 2010. SISTEMAS LACUSTRES NO CARBÓNICO DA BACIA DO BUÇACO (PORTUGAL). NOVA INTERPRETAÇÃO DE FÁCIES LAKE SYSTEMS IN THE CARBONIFEROUS OF BUÇACO BASIN (PORTUGAL). NEW FACIES INTERPRETATIONS. VOL. 21, NO. 11, 4P. E – TERRA. DISPONÍVEL EM: [HTTP://E-TERRA.GEOPOR.PT](http://E-TERRA.GEOPOR.PT), ISSN 1645-0388.
- DOMINGOS, L.C.G., FREIRE, J.L.S., SILVA, F.G., GONÇALVES, F., PEREIRA, E. & RIBEIRO, A., 1983. THE STRUCTURE OF THE INTRAMONTANE UPPER CARBONIFEROUS BASINS IN PORTUGAL. IN: M. J. & OLIVEIRA, J. T. (EDS), THE CARBONIFEROUS OF PORTUGAL. MEMÓRIAS DOS SERVIÇOS GEOLÓGICOS DE PORTUGAL, LISBOA. NO. 29, PP. 187-194. ESCOLAR EDITORA.
- FARIAS, P., GALLASTEGUI, G., GONZÁLEZ, LODEIRO F., MARQUÍNEZ, J., MARTÍN PARRA, L.M., MARTÍNEZ CATALÁN, J.R., PABLO MACIÁ, J.G. & RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L.R., 1987. APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DE LA LITOESTRATIGRAFIA Y ESTRUCTURA DE GALICIA CENTRAL, MUSEU LABORATÓRIO MINERALÓGICO E GEOLÓGICO, FACULDADE DE CIÊNCIAS UNIVERSIDADE DO PORTO. NO. 1, PP. 411-431.
-

- 
- FINKELMAN, R.B., PALMER, C.A., WANG, P., 2018. QUANTIFICATION OF THE MODES OF OCCURRENCE OF 42 ELEMENTS IN COAL. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, No.185, PP. 138-160. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2019.103251](https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103251).
- FLORES, D., GAMA PEREIRA, L.C., RIBEIRO, J., PINA, B., MARQUES, M.M., RIBEIRO, M.A., BOBOS, I., PINTO DE JESUS, A., 2010. THE BUÇACO BASIN (PORTUGAL): ORGANIC PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY STUDY. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY 81, PP. 281-286.
- FLORES, D., & SUÁREZ-RUIZ, I., 2017. ORGANIC PETROLOGY IN THE STUDY OF DISPERSED ORGANIC MATTER. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, VOL. 1, PP. 34-76. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2009.07.004](https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.07.004).
- GONÇALVES, P. A., PINHEIRO, S., MENDONÇA FILHO, J. G., MENDONÇA, J. O., & FLORES, D., 2020. STUDY OF A SILURIAN SEQUENCE OF DORNES REGION (CENTRAL IBERIAN ZONE, PORTUGAL): THE CONTRIBUTION OF ORGANIC PETROLOGY AND PALYNOFACIES. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, No. 225. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2020.103501](https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103501).
- ICCP.,1998. THE NEW VITRINITE CLASSIFICATION (ICCP SYSTEM 1994). FUEL, VOL. 77, PP. 349-358.
- ICCP.,2001. NEW INERTINITE CLASSIFICATION (ICCP SYSTEM 1994). FUEL, VOL. 80, PP. 459-471. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/S0016-2361\(00\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00102-2).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA), 2013. ADVANCES IN AIRBORNE AND GROUND GEOPHYSICAL METHODS FOR URANIUM EXPLORATION. VIENNA: IAEA, 2013. ISBN 978-92-0-129010-6.
- ISO 1171, 2010. SOLID MINERAL FUELS – DETERMINATION OF ASH. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, GENEVA, SWITZERLAND 4P.
- ISO 11760, 2005. CLASSIFICATION OF COALS. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, GENEVA, SWITZERLAND 9P.
- ISO 7404-2, 2009. METHODS FOR THE PETROGRAPHIC ANALYSIS OF BITUMINOUS COAL AND ANTHRACITE – PART 2: METHODS FOR PREPARING COAL SAMPLES. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, GENEVA, SWITZERLAND 12P.
- ISO 7404-5, 2009. METHODS FOR THE PETROGRAPHIC ANALYSIS OF COALS – PART 5: METHOD OF DETERMINING MICROSCOPICALLY THE REFLECTANCE OF VITRINITE. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, GENEVA, SWITZERLAND 14P.
-

- 
- JORDEN, J. R., & CAMPBELL, F. L., 1984. WELL LOGGING: ROCK PROPERTIES, BOREHOLE ENVIRONMENT, MUD AND TEMPERATURE LOGGING. SPE PETROLEUM TECHNOLOGY RESOURCES, DALLAS, TX. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.OSTI.GOV/BIBLIO/5866046](https://www.osti.gov/biblio/5866046).
- JULIVERT, M., FONTBOTÉ, J., RIBEIRO, A. & CONDE, L., 1972. "MAPA TECTÓNICO DE LA PENÍNSULA IBÉRICA Y BALEARES, 1:1.000.000". INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA.
- JULIVERT, M., FONTBOTÉ, J., RIBEIRO, A. & CONDE, L., 1974. "MEMÓRIA EXPLICATIVA DEL MAPA TECTÓNICO DE LA PENÍNSULA IBÉRICA Y BALEARES, ESCALA 1:1.000.000". INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO, MADRID DE ESPAÑA, 113P.
- KEAREY, P., BROOKS, M. & HILL, I., 2009. GEOFÍSICA DE EXPLORAÇÃO. [TRAD.] MARIA CRISTINA MOREIRA COELHO. SÃO PAULO : OFICINA DE TEXTOS, 422P. ISBN 978-85-86238-91-8.
- KETRIS, M.P., YUDOVICH, Y.E., 2009. ESTIMATIONS OF CLARKES FOR CARBONACEOUS BIOLITHES: WORLD AVERAGES FOR TRACE ELEMENTS IN BLACK SHALES AND COALS. INTERNATIONAL JOURNAL COAL GEOLOGY. No. 78, pp. 135–148.
- LAMAS, R., MIRANDA, M. M., PEREIRA, A. J. S. C., FERREIRA, N., & NEVES, L. J. P. F., 2015. DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS RADIOGÉNICOS NAS ROCHAS GRANITÓIDES AFLORANTES NA ZONA CENTRO IBÉRICA (CENTRO E NORTE DE PORTUGAL). DISTRIBUTION OF RADIOGENIC ELEMENTS OF THE GRANITIC ROCKS OUTCROPPING IN THE CENTRAL IBERIAN ZONE (CENTRAL AND NORTHERN PORTUGAL). PP. 1–4.
- LAO, K. Q., 1990. CONTROLLING INDOOR RADON – MEASUREMENT, MITIGATION AND PREVENTION. VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 272 P.
- LEVENTHAL, J., 1993. METALS IN BLACK SHALES. IN ACTA GEOLOGICA SINICA - ENGLISH EDITION. VOL. 88, PP. 258–259. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1111/1755-6724.12370\\_6](https://doi.org/10.1111/1755-6724.12370_6).
- LIU, B., MASTALERZ, M., SCHIEBER, J., & TENG, J., 2020. ASSOCIATION OF URANIUM WITH MACERALS IN MARINE BLACK SHALES: INSIGHTS FROM THE UPPER DEVONIAN NEW ALBANY SHALE, ILLINOIS BASIN. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, VOL. 217, 11P. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2019.103351](https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103351).
- LOPES, G., VAZ, N., SEQUEIRA, A. J. D., PIÇARRA, J. M., FERNADES, P. & PEREIRA, Z., 2010. DADOS PALINOESTRATIGRÁFICOS PRELIMINARES DO GORSTIANO (SILÚRICO) DA FORMAÇÃO DE SAZES (SINCLINAL DO BUÇACO). VIII CONGRESSO NACIONAL DE GEOLOGIA. SOCIEDADE
-

- 
- GEOLÓGICA DE PORTUGAL, VOL. 17, No. 14, 4p. E-TERRA. ISSN 1645-0388. DISPONÍVEL EM: [HTTP://E-TERRA.GEOPOR.PT](http://E-TERRA.GEOPOR.PT).
- LÓPEZ GUIJARRO, R., ARMENDÁRIZ, M., QUESADA, C., FERNÁNDEZ-SUÁREZ, J., MURPHY, J., PIN, C., & BELLIDO, F., 2008. EDIACARAN–PALAEOZOIC TECTONIC EVOLUTION OF THE OSSA MORENA AND CENTRAL IBERIAN ZONES (SW IBERIA) AS REVEALED BY SM–ND ISOTOPE SYSTEMATICS. TECTONOPHYSICS, No. 461, pp. 202–214. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.TECTO.2008.06.006](https://doi.org/10.1016/j.tecto.2008.06.006).
- LOTZE, F., 1945. ZUR GLIEDERUNG DER VARISZIDEN DER IBERISCHEN MESETA. GEOTEKTONISCHE FORSCHUNGEN, No. 6, pp. 78-92 (TRADUÇÃO ESPANHOLA DE JOSÉ MARIA RIOS EM 1950; EDIÇÃO DO CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS).
- LÜNING, S., & KOLONIC, S., 2003. URANIUM SPECTRAL GAMMA-RAY RESPONSE AS A PROXY FOR ORGANIC RICHNESS IN BLACK SHALES: APPLICABILITY AND LIMITATIONS. JOURNAL OF PETROLEUM GEOLOGY, VOL. 26, pp. 153–174. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1111/J.1747-5457.2003.TB00023.X](https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2003.tb00023.x).
- MACHADO, G., VAVRDOVÁ, M., FONSECA, M., FONSECA, P. E., & ROCHA, F., 2018. STRATIGRAPHY AND PALYNOLOGY OF THE PENNSYLVANIAN CONTINENTAL BUÇACO BASIN (NW IBERIA). GEOBIOS, VOL. 51, No. 6, pp. 507–516. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.GEOBIOS.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/j.geobios.2018.07.001).
- MARTINS, L., TEIXEIRA, R., PEREIRA, A., NEVES, L., GOMES M.E.P., 2013. DADOS RADIOMÉTRICOS EM ROCHAS E SOLOS DAS REGIÕES DE AMARANTE E VILA REAL (NORTE DE PORTUGAL). IN: III CJIG, LEG 2013 E 6TH PGUE, ESTREMOZ, pp. 85-88.
- MATTE, P., 1986. TECTONICS AND PLATE TECTONICS MODEL FOR THE VARISCAN BELT OF EUROPE. TECTONOPHYSICS, No. 126, pp. 329-374.
- MENDONÇA FILHO, J. G., & GONÇALVES, P. A., 2017. ORGANIC MATTER: CONCEPTS AND DEFINITIONS. VOL. 1, pp. 1–33.
- MENDONÇA FILHO, J. G., MENEZES, T. R, MENDONÇA, O. J., OLIVEIRA, A. D., SILVA, T. F., FRANCO, N., & SILVA, F. S., 2012. ORGANIC FACIES: PALYNOFACIES AND ORGANIC GEOCHEMISTRY APPROACHES. IN GEOCHEMISTRY - EARTH'S SYSTEM PROCESSES. MAIO 2012, pp. 211–248. INTech. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.5772/47126](https://doi.org/10.5772/47126).
- MIRANDA, M. M., LAMAS, R., PEREIRA, A. J. S. C., FERREIRA, N. E NEVES, L. J. P. F., 2015. POTENCIAL TÉRMICO DAS ROCHAS GRANITÓIDES AFLORANTES NA ZONA CENTRO-IBÉRICA (PORTUGAL) HEAT PRODUCTION OF THE GRANITIC ROCKS OUTCROPPING IN THE CENTRAL
-

- 
- IBERIAN ZONE (PORTUGAL). ESPECIAL I [ONLINE]. 2015. VOL. 102, NO. JULY 2017, P. 133–136. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.LNEG.PT/IEDT/UNIDADES/16/PAGINAS/26/30/208](http://www.lneg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/208). EM: DISPONÍVEL EM:
- NEVES, L. J. P. F., PEREIRA, A. J. S. C., GODINHO, M. M., & DIAS, J. M. M., 1996. A RADIOATIVIDADE DAS ROCHAS COMO UM FATOR DE RISCO AMBIENTAL NO TERRITÓRIO CONTINENTAL PORTUGUÊS: UMA SÍNTESE. V CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE, VOL. 1, 9P.
- NEVES, LUÍS J P F, & PEREIRA, A. J. S. C., 2004. RADIOATIVIDADE NATURAL E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO: O CONTRIBUTO DAS CIÊNCIAS DA TERRA. GEONOVAS, VOL. 18, PP. 103–114.
- NEVES, LUÍS. J. P. F., PEREIRA, A. J. S. C., GODINHO, M. M., DIAS, J. M., & STEPHENS, W. E., 1995. A HETEROGENEIDADE DO FUNDO RADIOATIVO.
- OLIVEIRA, J., PEREIRA, E., PIÇARRA, J., YOUNG, T., & ROMANO, M., 1992. O PALEOZÓICO INFERIOR DE PORTUGAL: SÍNTESE DA ESTRATIGRAFIA E DA EVOLUÇÃO PALEOGEOGRÁFICA. PALEOZOICO INFERIOR DE IBERO-AMÉRICA, PP. 359–375.
- PEREIRA, A. J. S. C., NEVES, LUÍS. J. P. F. & GODINHO, M. M., 2008A. AVALIAÇÃO DO RISCO DE RADIOATIVIDADE NATURAL NA REGIÃO URBANA E PERI-URBANA DE COIMBRA (PORTUGAL CENTRAL). IN: A TERRA- CONFLITOS E ORDEM, 10P.
- PEREIRA, L. C. G., PINA, B., FLORES, D., & RIBEIRO, M., 2008B. BACIA PERMO-CARBÓNICA DO BUÇACO: UM MODELO DE PULL-APART. 8ª CONFERÊNCIA ANUAL DO CGET: RESUMOS ALARGADOS. FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO. DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA. PP. 110–113.
- PEREIRA, M. F. C., SILVA, J. B., CHICHORRO, M., MEDINA, J., & SOLÁ, A. R., 2010. EVOLUÇÃO ESTRATIGRÁFICA DO SUDOESTE DO MACIÇO IBÉRICO DO EDIACARIANO AO DEVÓNICO INFERIOR. CIÊNCIAS GEOLÓGICAS: ENSINO, INVESTIGAÇÃO E SUA HISTÓRIA.
- PEREIRA, M. F., LINNEMANN, U., HOFMANN, M., CHICHORRO, M., SOLÁ, A. R., MEDINA, J., & SILVA, J. B., 2012. THE PROVENANCE OF LATE EDIACARAN AND EARLY ORDOVICIAN SILICICLASTIC ROCKS IN THE SOUTHWEST CENTRAL IBERIAN ZONE: CONSTRAINTS FROM DETRITAL ZIRCON DATA ON NORTHERN GONDWANA MARGIN EVOLUTION DURING THE LATE NEOPROTEROZOIC. PRECAMBRIAN RESEARCH, VOL. 192–195, PP. 166–189. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.PRECAMRES.2011.10.019](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.10.019).
- PETERS, K. E., WALTERS, C. C., & MOLDOWAN, J. M., 2004. THE BIOMARKER GUIDE. IN THE BIOMARKER GUIDE. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1017/CBO9781107326040](https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040).
-

- 
- PIÇARRA, J., 2000. ESTUDO ESTRATIGRÁFICO DO SECTOR DE ESTREMOZ-BARRANCOS, ZONA DE OSSA MORENA, PORTUGAL (VOL. I – LITOESTRATIGRAFIA DO INTERVALO CÂMBRICO MÉDIO? – DEVÓNICO INFERIOR. UNIVERSIDADE DE ÉVORA, DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS. DISPONÍVEL EM: [HTTP://HDL.HANDLE.NET/10174/11076](http://hdl.handle.net/10174/11076).
- PICKEL, W., KUS, J., FLORES, D., KALAITZIDIS, S., CHRISTANIS, K., CARDOTT, B. J., MISZKENNAN, M., RODRIGUES, S., HENTSCHEL, A., HAMOR-VIDO, M., CROSDALE, P., & WAGNER, N., 2017. CLASSIFICATION OF LIPTINITE – ICCP SYSTEM 1994. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, VOL. 169, PP. 40–61. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2016.11.004](https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.11.004).
- QUESADA, C., 1991. "GEOLOGICAL CONSTRAINTS ON THE PALEOZOIC TECTONIC EVOLUTION OF TECTONOSTRATIGRAPHIC TERRANES IN THE IBERIAN MASSIF". TECTONOPHYSICS, VOL. 185, PP. 225– 241.
- QUESADA, C., 1992. "EVOLUCIÓN TECTÓNICA DEL MACIZO IBÉRICO (UNA HISTORIA DE CRECIMIENTO POR ACRECENCIA SUCESIVA DE TERRENOS DURANTE EL PROTEROZOICO SUPERIOR Y EL PALEOZOICO)" IN: GUTIÉRREZ-MARCO, J.C., SAAVEDRA, J., RÁBANO, I. (EDS.), PALEOZOICO INFERIOR DE IBERO-AMÉRICA, UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA, EXTREMADURA, PP. 173-190.
- RIBEIRO, A., 2013. EVOLUÇÃO GEODINÂMICA DE PORTUGAL: OS CICLOS ANTE-MESOZÓICOS. IN: R. DIAS, A. ARAÚJO, P. TERRINHA E J. KULLBERG (EDS.), GEOLOGIA DE PORTUGAL. VOL. 1, PP. 11–54.
- RIBEIRO, A., ANTUNES, M. T., FERREIRA, M. P., ROCHA, R. B., SOARES A. F., ZBYSZEWSKI, G., ALMEIDA, F. M., CARVALHO, D. & MONTEIRO, J. H., 1979. "INTRODUCTION À LA GÉOLOGIE GÉNÉRALE DU PORTUGAL". SERVIÇOS GEOLÓGICOS DE PORTUGAL, LISBOA. 114PP.
- RIBEIRO, A., MUNHÁ, J., DIAS, R., MATEUS, A., PEREIRA, E., RIBEIRO, L., FONSECA, P., ARAÚJO, A., OLIVEIRA T., ROMÃO J., CHAMINÉ, H., COKE, C. & PEDRO, J., 2007. GEODYNAMIC EVOLUTION OF SW EUROPE VARISCIDES. TECTONICS, VOL. 26, PP. 1-24.
- RIBEIRO, A., QUESADA, C. & DALLMEYER, R. D., 1990. GEODYNAMIC EVOLUTION OF THE IBERIAN MASSIF. IN: DALLMEYER, R. D. & MARTINEZ GARCIA, E. (EDS.), PRE-MESOZOIC GEOLOGY OF IBERIA. SPRINGER-VERLAG, BERLIN HEIDELBERG NEW YORK, PP. 334–347.
- RIBEIRO, A., ROMÃO, J., MUNHÁ, J., RODRIGUES, J. F., PEREIRA, E., MATEUS, A., ARAÚJO, A., DIAS, R., 2010. RELAÇÕES TECTONOSTRATIGRÁFICAS E FRONTEIRAS ENTRE A ZONA CENTRO-IBÉRICA E AZONA OSSA MORENA DO TERRENO IBÉRICO E O TERRENO FINISTERRA. IN
-

- 
- R. DIAS, A. ARAÚJO, P. TERRINHA E J. KULLBERG (EDS.), GEOLOGIA DE PORTUGAL, LIVRARIA ESCOLAR EDITORA.
- RIBEIRO, C., 1853. ESTUDOS GEOLÓGICOS DO BUSSACO. O INSTITUTO: JORNAL SIENTIFICO E LITTERARIO, COIMBRA, VOL 1, PP. 162-164.
- RIBEIRO, J., RIBEIRO, M. A., PINA, B., FLORES, D., GAMA PEREIRA, L. C., MARQUES, M. M., BOBOS, I. & PINTO DE JESUS, A., 2007. CARACTERIZAÇÃO LITOGEOQUÍMICA DA BACIA DO BUÇACO: PRIMEIROS RESULTADOS. IN: VI CONGRESSO IBÉRICO DE GEOQUÍMICA, XV SEMANA DE GEOQUÍMICA, VILA REAL, PORTUGAL. PP. 182-185.
- ROMÃO, J. M. C., 2000. "ESTUDO TECTONO-ESTRATIGRÁFICO DE UM SEGMENTO DO BORDO SW DA ZONA CENTRO-IBÉRICA, E AS SUAS RELAÇÕES COM A ZONA DE OSSA-MORENA". TESE DE DOUTORAMENTO, FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE LISBOA, 322P., PORTUGAL.
- RUDNICK, R. L. & GAO, S., 2014. CHAPTER 4.1 - COMPOSITION OF THE CONTINENTAL CRUST. IN: HOLLAND, H. D. & TUREKIAN, K. K. (EDS), TREATISE ON GEOCHEMISTRY, VOL. 4, PP. 1-51.
- RUFFELL, A., & WORDEN, R., 2000. PALEOCLIMATE ANALYSIS USING SPECTRAL GAMMA-RAY DATA FROM THE APTIAN (CRETACEOUS) OF SOUTHERN ENGLAND AND SOUTHERN FRANCE. PALAEOGEOGRAPHY, PALAEOCLIMATOLOGY, PALAEOECOLOGY, No. 155, PP. 265-283. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/S0031-0182\(99\)00119-4](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00119-4)
- RUTHERFORD, E. M. A., 1899. URANIUM RADIATION AND THE ELECTRICAL CONDUCTION. PHILOSOPHICAL MAGAZINE. VOL. 5, PP. 109-163
- RUTHERFORD, E. M. A., 1900. A RADIOACTIVE SUBSTANCE EMITTED FROM THORIUM COMPOUNDS. PHILOSOPHICAL MAGAZINE. VOL. 49, PP. 1-14.
- SALGADO, A. L. V., PEREIRA, A. J. S. C., NEVES, L. J. P. F., & GODINHO, M. M., 1998. DISTRIBUIÇÃO DE U E TH EM ROCHAS DA REGIÃO DE TONDELA (PORTUGAL CENTRAL). V CONGRESSO NACIONAL DE GEOLOGIA, PP. 7-10.
- SCHÖN, J. H., 2015. NUCLEAR/RADIOACTIVE PROPERTIES. IN DEVELOPMENTS IN PETROLEUM SCIENCE, VOL. 65. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/B978-0-08-100404-3.00005-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100404-3.00005-6).
- SÊCO, S. L. R., DUARTE, L. V., PEREIRA, A. J. S. C., & SILVA, R. L., 2018. FIELD GAMMA-RAY PATTERNS AND STRATIGRAPHIC REINTERPRETATION OF OFFSHORE WELL-LOG DATA FROM LOWER JURASSIC ORGANIC-RICH UNITS OF THE LUSITANIAN BASIN (PORTUGAL). MARINE AND PETROLEUM GEOLOGY, VOL. 98, PP. 860-872. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.MARPETGEO.2018.07.036](https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.07.036).
-

- 
- SEQUEIRA, A. J., & PIÇARRA, J., 2012. ESTRATIGRAFIA E PALEONTOLOGIA DO SILÚRICO DO SINCLINAL DE BUÇACO (SETOR N, PORTUGAL).
- SERRA, O., 1984. FUNDAMENTALS OF WELL-LOG INTERPRETATION. ELSEVIER, AMSTERDAM.
- SOUSA, M.B., SEQUEIRA, A. D. J., 1987. NOTÍCIA EXPLICATIVA DA FOLHA 10D (ALIJÓ) DA CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL NA ESCALA 1/50 000. SERVIÇOS GEOLÓGICOS DE PORTUGAL, LISBOA, No. 59.
- STOPES, M.C. AND WHEELER, R. V. (2005). MONOGRAPH ON THE CONSTITUTION OF COAL. ORGANIC PETROLOGY IN THE 19TH, 20TH, AND 21ST CENTURIES: THE NEWCASTLE CONTRIBUTION. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, 1918. VOL 31.
- SUÁREZ-RUIZ, I., FLORES, D., MENDONÇA FILHO, J. G., & HACKLEY, P. C., 2012. REVIEW AND UPDATE OF THE APPLICATIONS OF ORGANIC PETROLOGY: PART 1, GEOLOGICAL APPLICATIONS. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, VOL. 99, PP. 54–112. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2012.02.004](https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.02.004).
- SÝKOROVÁ, I., PICKEL, W., CHRISTANIS, K., WOLF, M., TAYLOR, G. H., & FLORES, D., 2005. CLASSIFICATION OF HUMINITE - ICCP SYSTEM 1994. INTERNATIONAL JOURNAL OF COAL GEOLOGY, 62(1-2 SPEC. ISS.), PP. 85–106. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.COAL.2004.06.006](https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.06.006).
- TAYLOR, G. H., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A., DIESEL, C. F. K., LITTKE, R., & ROBERT, P., 1998. ORGANIC PETROLOGY. BERLIN. GEBRÜDER BORNTAEGER, PP. 1–704.
- TEIXEIRA, C. & GONÇALVES, F., 1980. INTRODUÇÃO À GEOLOGIA DE PORTUGAL. INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA, LISBOA, 478 P.
- TISSOT, B. P., & WELTE, D. H., 1984. PETROLEUM FORMATION AND OCCURRENCE, SECOND REVISED AND ENLARGED EDITION. SPRINGER-VERLAG BERLIN.
- TYSON RV., 1995. SEDIMENTARY ORGANIC MATTER ORGANIC FACIES AND PALYNOFACIES. (1ST EDIÇÃO.). LONDON: CHAPMAN AND HALL.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP), 2016. RADIATION: EFFECTS AND SOURCES, 58p. ISBN: 978-92-807-3604-5. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.UNEP.ORG/RESOURCES/REPORT/RADIATION-EFFECTS-AND-SOURCES](https://www.unep.org/resources/report/radiation-effects-and-sources).
- UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR), 2000. SOURCES AND EFFECTS UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION: VOL. 1.
-

- 
- WAGNER, R. H., 2004. "THE IBERIAN MASSIF: A CARBONIFEROUS ASSEMBLY". JOURNAL OF IBERIAN GEOLOGY, No. 30, PP. 93-108.
- WAGNER, R. H., SOUSA, M. J. L. & SILVA, F. G., 1983. "STRATIGRAPHY AND FOSSIL FLORA OF THE UPPER STEPHANIAN C OF BUÇACO, NORTH OF COIMBRA (PORTUGAL)". IN: M. J. L. SOUSA (ED), CONTRIBUTIONS TO THE CARBONIFEROUS GEOLOGY AND PALAEONTOLOGY OF THE IBERIAN PENINSULA, UNIVERSIDADE DO PORTO, FACULDADE DE CIÊNCIAS, PORTO, PP. 127-156.
- WARD, C. R., & SUÁREZ-RUIZ, I., 2008. CHAPTER 1 - INTRODUCTION TO APPLIED COAL PETROLOGY. IN: SUÁREZ-RUIZ, I., CRELLING, J.C. (EDS.), APPLIED COAL PETROLOGY, PP. 1-18. ELSEVIER. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/HTTPS://DOI.ORG/10.1016/B978-0-08-045051-3.00001-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045051-3.00001-4).
- ZOU, C., 2017. CHAPTER 10 - SHALE OIL AND GAS. IN: UNCONVENTIONAL PETROLEUM GEOLOGY (2ND ED), PP. 275-321. ELSEVIER. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/HTTPS://DOI.ORG/10.1016/B978-0-12-812234-1.00010-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812234-1.00010-8).

ANEXOS

ANEXO I - Cartografia Geológica do Sinclinal do Buçaco (adaptado de Costa (1950); escala 1:50 000).

