

Estudo geoquímico dos coques naturais da Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (Espanha)

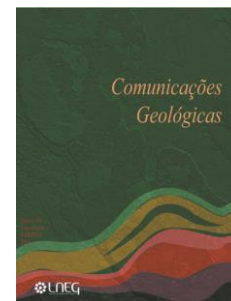
Geochemical study of the natural coques from the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain)

H. Moura^{1,2,3,†}, M. M. Marques², I. Suárez-Ruiz⁴, J. Ribeiro^{1,5}, P. P. Cunha^{3,5}, D. Flores^{1,2*}

Recebido em 31/10/2019 / Aceite em 26/11/2019

Publicado online em julho de 2020

© 2020 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: Os coques naturais que ocorrem no sector leste do Depocentro I da Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel resultaram de metamorfismo de contacto induzido nos carvões aquando da implantação de uma soleira dolerítica paralelamente à estratificação. Neste trabalho apresentam-se dados petrográficos e geoquímicos de três amostras de coques. As partículas orgânicas apresentam poros de desvolatilização circulares ou elípticos, textura isotrópica e, ocasionalmente, textura anisotrópica incipiente ou mosaico fino, indicando que a reflectância da vitrinite era de 0,70% a 0,85% aquando do aquecimento. A reflectância máxima das partículas de coque permite inferir uma paleotemperatura para a soleira > 390 °C. Por sua vez, o alinhamento e dobramento dos poros sugerem que a implantação da soleira dolerítica foi simultânea ao dobramento da sucessão sedimentar. O rendimento em cinzas é variável, o teor em C elevado e o St muito baixo. O enriquecimento em Hg parece estar associado à circulação dos fluidos magmáticos e, ainda, a processos secundários.

Palavras-chave: Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel, coque natural, aspectos petrográficos, composição geoquímica, mercúrio.

Abstract: The natural coques that occur in the eastern sector of the depocentre I of the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain) resulted from the contact metamorphism induced in coals by the emplacement of a doleritic sill parallel to the stratification. In this study, geochemical data of three coke samples are presented and complemented with petrographic data. Organic particles exhibit circular and elliptical devolatilization pores, isotropic and, occasionally incipient anisotropic to fine mosaic texture pointing out that, at the time of carbonization, these coals should have reached a rank equivalent to a vitrinite random reflectance between 0.70% and 0.85%. The maximum reflectance for the coke particles close to the dolerite sill contact suggested a paleotemperature for the intrusion > 390 °C. The alignment and folding of the devolatilization pores indicate that the emplacement of the doleritic sill was simultaneous to the folding of the sedimentary sequence. The ash yield is variable, the C content high and total sulfur content low. The composition in major and trace elements revealed that two of the samples are very enriched. The enrichment in Hg can be related to magmatic fluids and also to a secondary enrichment after volatilization of the original coal. The occurrence of the REE seems to be linked to the sedimentary mineralogical composition.

Keywords: Peñarroya-Belmez-Espiel Basin, natural coke, petrographic features, geochemistry composition, mercury.

⁴Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), Ap. Co. 73, 33080 Oviedo, Espanha.

⁵Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal.

† 26.05.1991 – 16.05.2019

*Autor correspondente/Corresponding author: dflores@fc.up.pt

1. Introdução

A Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (BPBE) desenvolve-se por uma estreita faixa (50 km de comprimento e 1 km de largura) de direcção NNW-SSE, orientada paralelamente às estruturas do Precâmbrico e do Paleozóico Inferior das Zonas Centro-Ibérica e Ossa-Morena. Corresponde a uma bacia tectónica intramontanhosa com uma sequência sedimentar com camadas de carvão datadas do Langsettiano tardio-Duckmantiano precoce (Wagner, 2004).

Wagner (2004) reconheceu, de NW para SE, dois depocentros sucessivos, um localizado na região de Peñarroya (Depocentro I) e outro na região de Belmez-Espiel (Depocentro II). Estes dois depocentros formaram-se com cerca de meio milhão de anos de diferença, o que significa que a deformação tectónica do Depocentro I (contendo as unidades litostratigráficas San Rafael, Santa Rosa, Mellizo, Pardo, Maria e Cervantes) ocorreu antes do desenvolvimento do Depocentro II (contendo as unidades Aurora e Cabeza de Vaca). Este padrão estrutural é consistente com grau de incarbonização dos carvões que varia de carvão betuminoso no Depocentro II a antracite no Depocentro I, bem como com a ocorrência de coque natural na parte leste do Depocentro I (Marques, 1993).

Estratigraficamente, as sequências sedimentares dos depocentros são diferentes e não apresentam correlação. No entanto, a distribuição de fácies sedimentar é similar em ambos os depocentros, já que o bordo SSW da bacia é considerada coincidente com a falha transformante responsável pelo controle da subsidência e das variações sedimentares entre os depocentros.

O grau de incarbonização dos carvões do Depocentro I (antracites), assim como a ocorrência de coques naturais associados à Camada Cervantes, no sector leste deste depocentro, foram condicionados pela circulação de fluidos resultantes da atividade magmática (Suárez-Ruiz *et al.*, 2006) associada à implantação de doleritos (Marques, 1993). Assim, a Camada Cervantes foi intruída paralelamente à estratificação por uma soleira dolerítica com cerca de 1 m de possança que, no contacto

¹Instituto Ciências da Terra – Pólo da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto, Portugal.

²Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.

³MARE – Marine and Environmental Sciences Centre, Universidade de Coimbra, 3030-790 Coimbra, Portugal.

com o carvão, induziu à formação de uma estreita banda de coques naturais com uma espessura média de 50 cm. O conjunto apresenta-se dobrado em sinclinal como resultado do arrasto em relação a uma falha inversa de extensão regional (falha S. Rafael) (Marques, 1993).

Neste contexto, o presente estudo tem como objectivo a caracterização geoquímica dos coques naturais que ocorrem na Camada Cervantes da BPBE.

2. Amostras e metodologia

Para este estudo foram seleccionadas duas amostras de coque natural colhidas na Corta Cervantes (amostras 323 e 318), onde aflorava a Camada Cervantes metamorfizada, e uma amostra de uma sondagem que interceptou o nível de coque (amostra 1049) da mesma camada. A caracterização geoquímica destas amostras foi realizada através das análises imediata e elementar. A análise imediata foi obtida recorrendo a procedimentos estandardizados (ISO 589, 2008; ISO 562, 2010; ISO 1171, 2010). Os teores em C, H e N e o St foram determinados usando equipamentos LECO CHN-2000 e LECO S-144DR, respectivamente. O teor em O foi obtido por diferença. Os cálculos nas diferentes bases seguiram o procedimento indicado na norma ISO 1170 (2013). Foi, ainda, determinada a composição em elementos maiores e traço por ICP-MS.

3. Resultados e discussão

Os coques naturais que resultaram do contacto da soleira dolerítica com as camadas de carvão evidenciam, macroscopicamente, estrutura colunar característica.

3.1 Aspetos petrográficos

Microscopicamente, as partículas orgânicas mostram, sistematicamente, numerosos poros de desvolatilização circulares ou elípticos com dimensões variáveis, normalmente alinhados (Fig. 1) ou mesmo dobrados. Estas estruturas devem estar relacionadas com a deformação tectónica (Marques, 1993), até porque, tal como referido anteriormente, a sequência se encontra dobrada. As partículas orgânicas apresentam textura essencialmente isotrópica embora, pontualmente, se tenham observado partículas com textura anisotrópica incipiente e mosaico fino. Estas estruturas indicam que o metamorfismo de contacto induzido pelos doleritos ocorreu quando os carvões que deram origem a estes coques apresentavam uma reflectância da vitrinite entre 0,70% e 0,85% (Marques, 1993), por comparação com o processo industrial de fabrico do coque. A reflectância máxima medida nas partículas de coque é de 6,39%, o que permite inferir uma paleotemperatura para a soleira de dolerito de > 390 °C utilizando a equação de Barker e Pawlewicz (1994) para metamorfismo hidrotermal. A fracção inorgânica é constituída por pseudomorfoses de hematite depois de pirite tanto singenética como epigenética que, frequentemente, preenchem os poros de desvolatilização, assim como silicatos e aluminosilicatos.

3.2. Caracterização geoquímica

Na tabela 1 são apresentados os dados das análises imediata e elementar considerados relevantes para este estudo. Para os elementos traço foram calculados os coeficientes de concentração (CC) através da razão entre a concentração do elemento de cada

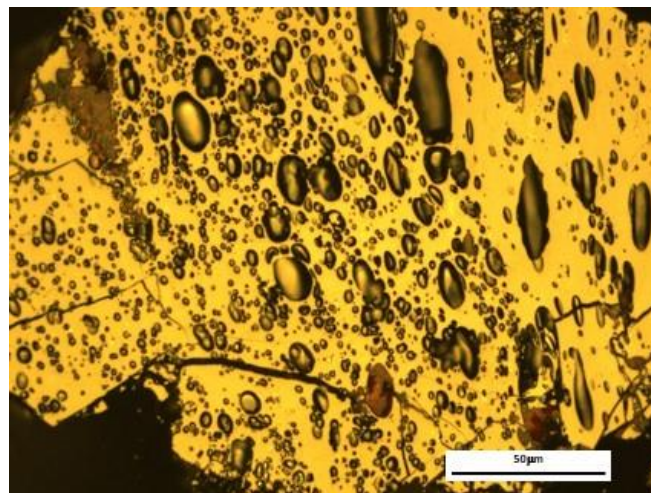


Figura 1. Partícula orgânica afetada termicamente evidenciando poros de desvolatilização elípticos e alinhados. Óxidos de ferro a preencher alguns poros.

Figure 1. Thermally affected organic particles showing circular to elliptical devolatilization pores. Iron oxides filling some pores.

uma das amostras estudadas e os valores de referência para carvões de grau médio e superior propostos por Ketris e Yudovich (2009). Na tabela 1 foram apenas listados os elementos com CC que, em pelo menos numa das amostras, apresentavam valores superiores a 2 que, de acordo com a classificação de Dai *et al.* (2016), são elementos ligeiramente enriquecidos ($2 < CC < 5$), enriquecidos ($5 < CC < 10$) ou significativamente enriquecidos ($10 < CC < 100$).

As amostras estudadas apresentam rendimento em cinzas (base seco) entre 11,60% e 39,14%, teor em carbono (base seco sem cinzas) entre 93,33% e 96,27%, sendo o teor em enxofre total (base seco) inferior a 0,12%.

Os teores em SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Tab. 1) justificam as fases inorgânicas presentes nas amostras estudadas.

Relativamente à composição em elementos traço, verifica-se que a amostra 323 se encontra menos enriquecida do que as outras duas amostras e que a amostra 1049 é a que evidencia um enriquecimento num maior número de elementos, particularmente em Cs e Nb. A maioria dos elementos traço destas amostras apresentam uma afinidade inorgânica essencialmente aluminosilicatada.

Porém, as três amostras estudadas apresentam um enriquecimento em Hg, significativo na amostra 323 ($CC = 41,50$) comparativamente com as outras duas amostras, que se encontram apenas ligeiramente enriquecidas (Tab. 1), mostrando ter afinidade orgânica. O enriquecimento encontrado nos coques não foi observado para os carvões betuminosos e as antracites ($CC < 2,5$) desta bacia. Assim, este poderá estar possivelmente associado aos fluidos magmáticos que deram origem a estes coques naturais. O Hg possivelmente volatilizou, ficando aprisionado nos poros do coque, tendo precipitado posteriormente.

Deste modo, a associação do Hg com a matéria orgânica é de origem epigenética, o que está de acordo com o mencionado por Khairtdinov (1971 em Yudovich e Ketris, 2005), provando que o Hg pode ser capturado pela matéria orgânica a temperaturas elevadas. Além disso, os principais mecanismos de enriquecimento de Hg em carvões estão relacionados com intrusões magmáticas e processos de alteração devido à circulação de fluidos hidrotermais de baixa temperatura

(Yudovich e Ketris, 2005; Zheng *et al.*, 2008; Dai *et al.*, 2012), podendo, ainda, estar associado a processos secundários de enriquecimento após a volatilização do carvão original (Finkelman *et al.*, 1998; Dai *et al.*, 2012). No caso da BPBE, os dois processos podem ter existido no enriquecimento sobretudo da amostra 323.

Tabela 1. Alguns dados das análises imediata e elementar (% massa) das amostras de coque estudadas, teores em elementos maiores (% massa) e os valores dos CC dos elementos traço que, em pelo menos uma amostra, apresentam valores superiores a 2.

Table 1. Some data from the proximate and ultimate analyses (% wt) of the studied coke samples, composition of selected major elements (% wt) and the CC values of the trace elements which, in at least one sample, show values higher than 2.

Amostras	323	318	1049
Cz[s]	11,60	21,48	39,14
C[ssc]	95,00	96,27	93,33
St[s]	0,06	0,12	0,09
SiO ₂	41,83	58,89	53,34
Al ₂ O ₃	24,56	24,80	24,66
Fe ₂ O ₃	25,28	24,80	24,66
Be	0,25	3,50	0,25
Cr	0,00	1,61	4,02
Cs	0,45	2,09	7,09
Hg	41,50	2,30	2,10
Nb	0,01	4,55	5,18
Rb	0,16	1,86	2,47
Sc	0,54	1,35	2,70
Th	0,16	1,44	3,06
V	1,14	1,61	3,18
La	0,27	1,74	2,71
Ce	0,22	1,88	2,90
Nd	0,18	1,59	2,20
Sm	0,09	2,04	2,61
Eu	0,40	2,50	3,05

Cz: rendimento em cinzas; C: carbono; St: enxofre total; [s] base seco; [ssc] base seco sem cinzas

Relativamente aos elementos terras raras (ETR), as ETR leves (ETRL) estão ligeiramente enriquecidas (Tab. 1), apresentando as ETR pesadas (ETRP) CC menores do que 2. A ocorrência das ETR nos coques parece estar associada aos aluminossilicatos, zircão e minerais de TiO₂, todos relacionadas

com o aporte sedimentar na bacia, uma vez que também não se verifica variação dos seus teores com os dos carvões betuminosos e antracites desta bacia.

4. Conclusões

A implantação de soleira dolerítica nos carvões do sector leste do Depocentro I da BPBE promoveu a gênese de coques naturais no seu contacto. As características petrográficas dos coques indicam que a implantação ocorreu aquando do dobramento da sequência, que os carvões apresentavam uma reflectância da vitrinite entre 0,70% e 0,85%, e que a paleotemperatura para a soleira de dolerito foi de, pelo menos, 390 °C.

A composição em elementos maiores e traço mostrou que duas das amostras estão muito enriquecidas, particularmente uma delas (1049), com um maior número de elementos, nomeadamente o Cs e Nb.

O enriquecimento em Hg, particularmente evidente numa das amostras (323), parece estar associado à circulação dos fluidos magmáticos e, ainda, a processos secundários de enriquecimento após a volatilização do carvão original.

As ETRL estão ligeiramente enriquecidas nos coques. A ocorrência das ETR parece relacionada com o aporte sedimentar na bacia.

Agradecimentos

Helena Moura beneficiou de bolsa de doutoramento concedida pela FCT (SFRH/BD/134109/2017). Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito do projecto Ref^a UIDB/04683/2020.

Referências

- Barker, C. E., Pawlewicz, M. J., 1994. Calculation of vitrinite-reflectance from thermal histories and peak temperature: a comparison of methods. *In: Mukhopadhyay, P. K., Dow, W. G. (Eds.), Vitrinite-Reflectance as a Maturity Parameter. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 570: 216-229. DOI: 10.1021/bk-1994-0570.ch014.*
- Dai, S., Chekryzhov, I. Y., Seredin, V. V., Nechaev, V. P., Graham, I. T., Hower, J. C., Ward, C. R., Ren, D., Wang, X., 2016. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization. *Gondwana Res., 29: 60-82. DOI: 10.1016/j.gr.2015.07.001.*
- Dai, S., Ren, D., Chou, C. -L., Finkelman, R. B., Seredin, V. V., Zhou, Y., 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int. J. Coal Geol., 94: 3-21. DOI: 10.1016/j.coal.2011.02.003.*
- Finkelman, R. B., Bostick, N. H., Dulong, F. T., Senftle, F. E., Thorpe, A. N., 1998. Influence of an igneous intrusion on the inorganic geochemistry of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado. *Int. J. Coal Geol., 36: 223-241. DOI: 10.1016/S0166-5162(98)00005-6.*
- ISO 1170, 2013. *Coal and Coke - Calculation of analyses to different bases.* International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 7.
- ISO 1171, 2010. *Solid mineral fuels - Determination of ash.* International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 4.
- ISO 562, 2010. *Hard coal and coke - determination of volatile matter.* International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 7.
- ISO 589, 2008. *Hard Coal - Determination of total moisture.* International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 9.
- Ketris, M. P., Yudovich, Y. E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol., 78: 135-148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002.*
- Marques, M., 1993. *Contribuição para o conhecimento da petrologia dos carvões da Bacia de Peñarroya-Belmez-Espiel (Córdova-Espanha).* Unpublished PhD Thesis, Universidade do Porto, Porto, 157.

- Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Marques, M. M., Martínez-Tarazona, M. R., Pis, J., Rubiera, F., 2006. *Geochemistry, mineralogy and technological properties of coals from Rio Maior (Portugal) and Peñarroya (Spain) basins*. *Int. J. Coal Geol.*, **67**: 171-190. DOI: 10.1016/j.coal.2005.11.004.
- Wagner, R. H., 2004. The Iberian Massif: a carboniferous assembly. *J. Iber. Geol.*, **30**: 93-108.
- Yudovich, Y. E., Ketris, M. P., 2005. Mercury in coal: a review: Part 1. *Geochemistry Int. J. Coal Geol.*, **62**, 107-134.
- Zheng, L., Liu, G., Chou, C. L., 2008. Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China. *Int. J. Coal Geol.*, **73**: 19-26. DOI: 10.1016/j.coal.2007.05.002.