

# Elementos químicos leves nos minerais de granitos Variscos de Portugal – Implicações Metalogénicas

Isabel Patrícia Pereira Martins

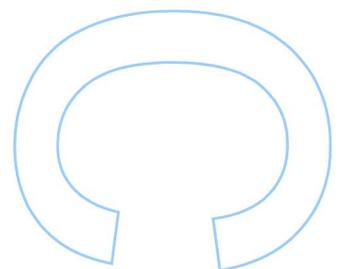
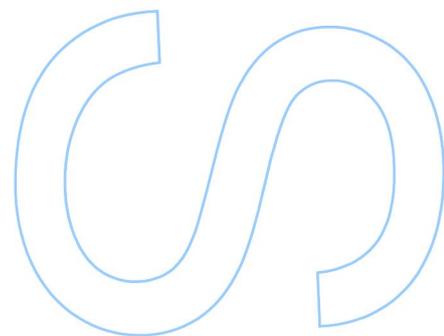
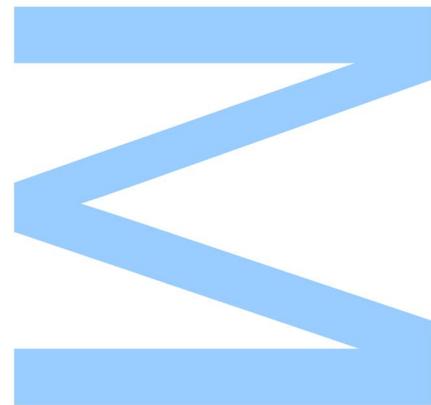
Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos  
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território  
2021

## Orientador

Iuliu Bobos Radu, Professor Associado com Agregação, Faculdade de  
Ciências da Universidade do Porto

## Coorientador

Paula Cristina Simões de Carvalho, Doutorada, Universidade de Coimbra



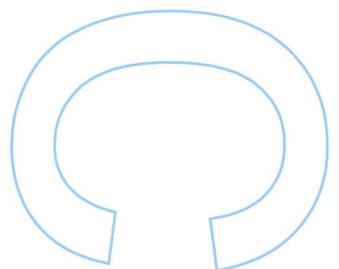
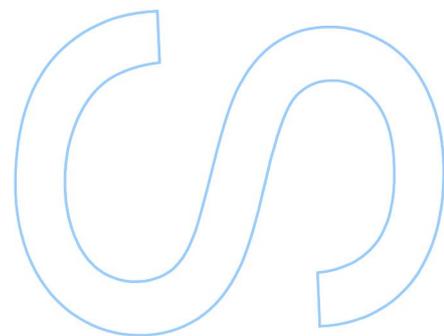
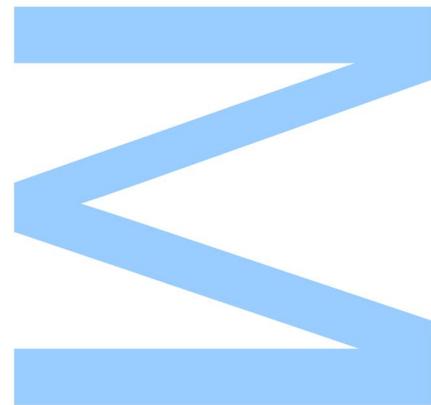




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_





## Agradecimentos

Este trabalho representa o fim de uma etapa no meu percurso académico, que teve o contributo de algumas pessoas que, tanto a nível pessoal como profissional, tornaram possível a sua elaboração.

Primeiramente, agradecer ao Professor Iuliu Bobos Radu, por me propor o tema deste projeto, que tem tanto de complexo como de desafiante. O meu muito obrigada por todo o acompanhamento e partilha de conhecimento desde a Licenciatura, e por todos os momentos de motivação e encorajamento.

Agradecer à Doutora Paula Cristina Simões de Carvalho, pela generosidade e tempo que dedicou ao meu projeto.

Ao Mestre Luís Lima que, mais uma vez, se mostrou disponível para me auxiliar na realização do trabalho laboratorial.

A todos os docentes e não docentes do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro que me acompanharam ao longo do meu percurso académico. Agradeço pela passagem de conhecimento, testemunho e disponibilidade que tanto me enriqueceu a nível profissional como pessoal.

A todos os meus amigos, que são como família, que desde o início me acompanham e incentivam a ser mais, fazer mais, crescer mais. Sem a vossa ajuda e suporte nada teria sido o mesmo. Obrigada pelos sermões, rizadas, aventuras e, acima de tudo, pela vossa amizade e companheirismo. Convosco aprendi e defini muito daquilo que sou hoje enquanto pessoa.

Agradecer à pessoa que está sempre do meu lado, seja qual for o desafio ou adversidade. Durante todo o meu percurso académico e pessoal não hesitou em auxiliar-me, encorajar-me e encaminhar-me para o rumo certo. A ti João, o meu muito obrigada por todos os conselhos, aventuras e sermões com os quais muito aprendi.

À minha família, a minha enorme gratidão pelo investimento na minha formação profissional e, acima de tudo, por se dedicarem formidavelmente na minha educação. Obrigada aos meus pais, Berta e Rui e aos meus irmãos, Filipa, Rosa e Joaquim, por terem acreditado sempre em mim, por todos os conselhos dados ao longo desta jornada e pelo suporte que me deram para encarar as adversidades de cabeça erguida e procurar a melhor solução para o problema.



## Resumo

O azoto (N) é o elemento mais abundante na atmosfera terrestre enquanto, na litosfera, ocorre em quantidades vestigiais. Quer na biosfera, litosfera e mesmo na hidrosfera, o N sofre uma dinâmica biogeoquímica através de um conjunto de reações como nitrificação, desnitrificação e hidrólise. A biota deposita N nos sedimentos marinhos e continentais, e estes acompanham completamente o ciclo geológico de N permitindo, através da tectónica global, que este N seja transferido de um ambiente sedimentar para um ambiente metamórfico ou magmático. Em algumas rochas graníticas, o N ocorre numa quantidade inferior a 0.001 %. Contudo, o ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) pode substituir isomorficamente o ião potássio ( $\text{K}^+$ ) em feldspatos e micas (Honma e Iihara, 1981), sendo que os fluidos hidrotermais têm um papel fundamental no transporte de metais, mas também no transporte de complexos químicos de C e N.

O trabalho desenvolvido pretende identificar os elementos leves, como o azoto, em granitos Variscos da Zona Centro Ibérica. Das 35 amostras de feldspatos analisadas, foi possível identificar 5 amostras com vestígios de  $\text{NH}_4^+$  proveniente de granitos sin-D3 e pós-D3 (Viana do Castelo, Ervedosa, Oliveira de Azeméis, Mangualde), assim como de uma amostra de *black shales* de Albergaria-a-Velha. As amostras foram analisadas em microscopia ótica em luz transmitida, difração de raios-X, espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier e espectrometria de massa de razão isotópica.

O estudo petrográfico dos granitos Variscos revelou uma sequência de alteração hidrotermal (cloritização, sericitização e albitização).

A análise de difração de raios-X mostrou um conjunto de resultados acerca dos aspetos estruturais de ordem-desordem na estrutura dos feldspatos estudados. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier identificou o plano de vibração molecular de  $\text{NH}_4^+$  na estrutura dos feldspatos. Por último, a espectrometria de massa de razão isotópica quantificou os valores positivos da razão  $\delta^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ .

Os resultados permitiram concluir que os *black shales* apresentaram teores em  $\text{NH}_4^+$  superiores aos dos feldspatos. A presença de N em granitos e fluidos hidrotermais sugere uma ligação com as mineralizações de Sn, W, Au e U.

**Palavras-chave:** Azoto, Amónio, Granitos, Feldspatos, Fluidos Hidrotermais, Mineralizações.

## Abstract

Nitrogen (N) is the most abundant element in the Earth's atmosphere while trace amounts occur in the lithosphere. The N undergoes a dynamic biogeochemical cycle described by a set of chemical reactions (nitrification, denitrification and hydrolysis) in the biosphere, lithosphere and even the hydrosphere. The marine and continental sediments are supplied with N by biota, and then N followed a complete geological cycle through global tectonic mechanisms, where it is transferred from a sedimentary to a metamorphic or magmatic environment. In some granitic rocks, the N occurs in an amount less than 0.001%. However, the ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) may be isomorphically replaced by ion potassium ( $\text{K}^+$ ) in feldspars and micas (Honma and Itihara, 1981), where the hydrothermal fluids played a fundamental role in the transport of metals, but also in the transport of chemical complexes from C and N.

The main goal of this work is to identify the light elements (i.e., N), nitrogen, in Variscan granites from the Central Iberian Zone.

Only five samples with  $\text{NH}_4^+$  traces were identified from 35 feldspar samples analyzed from sin-D3 and post-D3 granites (Viana do Castelo, Ervedosa, Oliveira de Azeméis, Mangualde), as well as from a sample of black shales from Albergaria-a-Velha. The samples were analyzed by optical microscopy in transmitted light, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrometry and isotope ratio mass spectrometry.

The petrographic study of the Variscan granites revealed a sequence of hydrothermal alteration (chloritization, sericitization and albitization).

The X-ray diffraction analysis showed a set of results of structural aspects of order-disorder in the structure of the studied feldspars. Fourier transform infrared spectroscopy identified the molecular vibration plane of  $\text{NH}_4^+$  in the structure of feldspars. Isotope ratio mass spectrometry quantified the positive values of the ratio  $\delta^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ .

The black shales show higher  $\text{NH}_4^+$  amounts than feldspars from granite. The N found in feldspars from granites reflect the hydrothermal fluid compositions, suggesting a link with the Sn, W, Au and U mineralizations.

**Keywords:** Nitrogen, Ammonium, Granites, Feldspars, Hydrothermal Fluids, Mineralizations.

# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	iv
Índice de Figuras .....	vii
Índice de Tabelas .....	ix
Lista de Abreviaturas .....	x
I. Introdução.....	1
II. Caracterização geológica e metalogénica da Zona Centro Ibérica .....	3
2.1. Introdução .....	3
2.2. Enquadramento Geotectónico .....	3
2.3. Fases de deformação Varisca, distribuição e classificação dos granitos .....	4
2.4. Mineralizações associadas (W, Sn, Au, U).....	8
III. Dinâmica do Azoto nos reservatórios da Terra .....	13
3.1. Introdução .....	13
3.2. Azoto na Biosfera.....	13
3.3. Azoto na Litosfera .....	15
3.4. Ciclo Biogeoquímico - Um modelo dinâmico do Azoto na Litosfera .....	18
3.5. Importância dos isótopos estáveis de azoto .....	19
3.6. Dinâmica do Azoto à Escala Geológica .....	20
IV. Azoto em rochas graníticas – Estado de Arte .....	23
4.1. Introdução .....	23
4.2. Ocorrências de amónio em rochas graníticas .....	23
4.3. Amónio em granitos Variscos de Portugal.....	24
4.4. Quantificação de Azoto em Feldspatos e Micas .....	25
V. Materiais e Técnicas Analíticas.....	27
5.1. Seleção e Localização de Amostras .....	27
5.2. Técnicas Analíticas .....	28
5.2.1. Microscopia ótica em luz polarizada transmitida.....	28
5.2.2. Difração de Raios-X .....	29
5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier.....	33
5.2.4. Espectrometria de massa de razão isotópica .....	38
VI. Resultados .....	41

6.1. Microscopia Ótica em luz transmitida .....	41
Lâmina LM1 (amostra 19) .....	41
Lâmina LM2 (amostra 20) .....	43
6.2. Difração de raios-X .....	44
6.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier .....	48
6.4. Espectrometria de massa de razão isotópica .....	52
VII. Discussão.....	53
7.1. Introdução .....	53
7.2. Reações biogeoquímicas de azoto na Litosfera .....	53
7.3. Características geoquímicas dos fluidos hidrotermais no Maciço Central Ibérico .....	56
7.4. Fixação de amónio nos aluminossilicatos.....	58
7.5. Interpretação dos dados isotópicos de Azoto .....	59
7.6. Implicações metalogénicas.....	59
VIII. Conclusões .....	61
IX. Referências Bibliográficas.....	63
Anexos.....	70
Anexo I – Amostras seleccionadas para análise de FTIR.....	70

## Índice de Figuras

Figura 1 - Zonamento do Maciço Ibérico (adaptado de Shaw <i>et al.</i> , 2012). ZCPT – Zona de cisalhamento Porto-Tomar; ZCCBC – Zona de cisalhamento Coimbra-Badajoz-Córdoba.....	4
Figura 2 - Evolução tectónica-metamórfica-magmática da ZCI. C1, C2, C3 – estruturas contracionais; M1, M2, M3 – processos metamórficos; I1, I2, I3 – processos ígneos (adaptado de Hildenbrand <i>et al.</i> , 2021). .....	5
Figura 3 - Posição paleogeográfica estimada e interpretação da evolução do Noroeste da Península Ibérica durante o Paleozóico. Do Ordovícico ao Devónico Médio, o NW da Península Ibérica fazia parte de uma margem passiva do Norte de Gondwana e recebia sedimentos provenientes de áreas cratónicas. No limite do Carbonífero com o Pérmico, a ascensão do manto litosférico produziu um pico térmico na astenosfera, que causou fusão magmática e elevação da temperatura (adaptado de Pastor-Galán <i>et al.</i> , 2013).7	7
Figura 4 - Carta geológica simplificada com a distribuição dos granitos Variscos na Zona Centro Ibérica (adaptado de Hildenbrand <i>et al.</i> , 2021). Pontos de amostragem: 9 – Barroelas (Viana do Castelo); 14 – Albergaria-a-Velha; 19 – Mangualde (Viseu); 20 – Ervedosa (Vinhais); 21 – Oliveira de Azeméis. ....	8
Figura 5 - Distribuição de ocorrências de Sn, W e Au no norte de Portugal (Noronha <i>et al.</i> , 2013).....	9
Figura 6 - Ocorrências de mineralizações de W (Sn), Sn e W no Norte e Centro de Portugal (Martins, 2012). ....	10
Figura 7 - Esquema do Ciclo Biológico do Azoto. ....	14
Figura 8 - Síntese da maturação da matéria orgânica nos sedimentos. ....	16
Figura 9 - Ciclo Biogeoquímico do Azoto (Adaptado de Boyd, 2001). ....	18
Figura 10 - Fracionamento teórico de isótopos de azoto para os vários pares de moléculas, entre uma espécie A e uma espécie B segundo Hanschmann (1981) (adaptado de (Busigny e Bebout, 2013). ....	20
Figura 11 - Ciclo do azoto na Terra Prebiótica, com sistema atmosfera-oceano anóxicos e oceanos ferruginosos (Adaptado de Thomazo e Papineau, 2013). ....	22
Figura 12 - Carta Geológica simplificada da região Norte e Centro de Portugal (Neiva, 2002). ....	25
Figura 13 - Microscópio petrográfico de luz polarizada transmitida utilizado no estudo petrográfico.....	28
Figura 14 - Difração de RX ao longo dos planos reticulares de um cristal. $d$ = equidistância entre os planos atómicos da mesma natureza, pertencentes a uma mesma	

família de planos com índices de Miller do tipo (hkl). $\theta$ = ângulo de difração ou de Bragg. .....	31
Figura 15 - Equipamento utilizado na difração de raios-X - Rigaku Miniflex. ....	32
Figura 16 - Esquema de funcionamento de um interferómetro de Michelson. A seta azul indica radiação refletida em fase diferente da incidente (vermelha). As setas a verde indicam o feixe resultante da interferência das radiações vermelha e azul. ....	34
Figura 17 - Balança de alta precisão utilizada na preparação para análise de FTIR... 35	35
Figura 18 - Exsicador de vidro utilizado para armazenar e preservar o Brometo de Potássio (KBr) para preparação de amostras para análise de FTIR.....	35
Figura 19 - Prensa SPECAC utilizada na análise FTIR. ....	36
Figura 20 - Cápsula e Pastilhador utilizados na análise FTIR.....	36
Figura 21 - Equipamento FTIR utilizado (Bruker Tensor 27).....	37
Figura 22 - Isótopos de azoto (Lopes <i>et al.</i> , 2016).....	38
Figura 23 - Espectrómetro de massa Delva V Advantage utilizado na análise de espectrometria de massa de razão isotópica. ....	39
Figura 24 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nícois paralelos (A) e em nicóis cruzados (B) representativas da moscovite primária (Ms), biotite (Bt) cloritizada (Chl) e sericitização (Ser) dos feldspatos.....	41
Figura 25 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nícois paralelos (A) e (C); e em nicóis cruzados (B) e (D) representativas do feldspato potássico presente na lâmina em estudo. ....	42
Figura 26 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nícois paralelos (A) e em nicóis cruzados (B) representativas da cloritização (Chl) da biotite (Bt), sericitização (Ser) das plagioclases. ....	42
Figura 27 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nícois paralelos (A) e (C); e em nicóis cruzados (B) e (D) representativas do processo de albitização (Ab) dos feldspatos e da presença de um silicato de titânio – esfena (Spn). ....	43
Figura 28 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nícois paralelos (A) e em nicóis cruzados (B) representativas dos processos de albitização (Ab) dos feldspatos (Or).....	44
Figura 29 - Espectro de DRX obtido para a amostra 9 (Albite_Arg). ....	44
Figura 30 - Espectro de DRX obtido para a amostra 21 (Albite_MM). ....	45
Figura 31 - Espectro de DRX obtido para a amostra 19 (Feldspatos 3) e ampliação do intervalo 2-Theta (25° a 30°). ....	46
Figura 32 - Espectro de DRX obtido para a amostra 20 (FpAd) e ampliação do intervalo 2-Theta (25° a 31°). ....	47

Figura 33 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 9 (Albite_Arg).....	48
Figura 34 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 19 (Feldspatos 3).....	49
Figura 35 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 20 (Fd_Ap).....	50
Figura 36 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 21 (Albite_MM).....	51
Figura 37 - Sobreposição dos espectros de FTIR obtidos. ....	51
Figura 38 - Molécula diatómica de azoto em Notação de Lewis. ....	54
Figura 39 - Processos de nitrificação, desnitrificação e de mineralização de N nos diversos reservatórios da Terra (Hoefs, 1997). ....	55
Figura 40 - Estrutura de um tetraedro de sílica. ....	58
Figura 41 - Estrutura cristaloquímica dos feldspatos. ....	58
Figura 42 - Valores de $\delta^{15}\text{N}$ nos diversos reservatórios da Terra relativamente ao $\text{N}_2$ atmosférico (Hoefs, 1997). ....	59

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Localização e análises das amostras recolhidas .....	27
Tabela 2 - Resultados obtidos da análise de espectrometria de massa de razão isotópica. ....	52

## Lista de Abreviaturas

Anammox	Oxidação Anaeróbia de Amónio
DGAOT	Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GOE	Grande Evento de Oxidação
IRMS	Espectrometria de Massa de Razão Isotópica
LCT	Lítio, Césio e Tântalo
MO	Matéria Orgânica
P	Pressão
T	Temperatura
ZC	Zona Cantábrica
ZCI	Zona Centro Ibérica
ZGTM	Zona Galiza Trás-os-Montes
ZOAL	Zona Ocidental Astúrico Leonesa
ZOM	Zona Ossa Morena
ZSP	Zona Sul Portuguesa

### Abreviaturas de Elementos

Al	Alumínio
Au	Ouro
B	Boro
C	Carbono
Ca	Cálcio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
Cl	Cloro
Cu	Cobre
F	Flúor
Fe	Ferro
H	Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	Água
K	Potássio
KBr	Brometo de Potássio
Li	Lítio

Mo	Molibdénio
N	Azoto
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NH <sub>3</sub>	Amoníaco
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amónio
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
Ni	Níquel
O	Oxigénio
S	Enxofre
Si	Silício
SiO <sub>4</sub>	Sílica
Sn	Estanho
Ti	Titânio
U	Urânio
W	Tungsténio

### Abreviaturas de Minerais

Ms	Moscovite
Bt	Biotite
Chl	Clorite/Cloritização
Ser	Sericite/Sericitização
Qz	Quartzo
Or	Ortoclase
Spn	Esfena
Ab	Albite/Albitização

De acordo com Whitney e Evans (2010)



# I. Introdução

O presente trabalho insere-se no âmbito da unidade curricular de Dissertação (G/GEO5001), do Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e da Universidade de Aveiro.

Nas rochas graníticas, o azoto comporta-se como um elemento traço, apresentando uma concentração média de cerca de 30 ppm (Hall e Alderton, 1994).

Ocorre sobretudo sob a forma de  $\text{NH}_4^+$ , fixado na estrutura dos feldspatos e micas e, a substituição isomórfica de potássio e a interação fluido hidrotermal vs. minerais permitiram o transporte de azoto entre os reservatórios geológicos.

O objetivo principal deste trabalho consiste na identificação de elementos químicos leves numa seleção de granitos Variscos do Maciço Central Ibérico, da Zona Centro Ibérica, fixados na estrutura dos feldspatos, durante o processo de cristalização dos minerais primários e secundários dos granitos selecionados (Viana do Castelo, Ervedosa, Oliveira de Azeméis e Mangualde).

Em termos gerais, a instalação destes granitos remobilizou grandes quantidades de elementos metálicos (Thadeu 1965) cujas mineralizações, como Sn, W, Au e U, se encontram intimamente ligadas ao magmatismo ácido Varisco (Mateus e Noronha, 2010; Noronha 2017).

Analisou-se, também, a presença de elementos leves numa amostra de *black shales* de Albergaria-a-Velha, uma vez que esta litologia é altamente rica em matéria orgânica que, por sua vez, contém elevados teores de carbono (que lhe atribui a cor negra) e a sua maturação está intimamente relacionada com a entrada de azoto na litosfera.

Na planificação do trabalho desenvolvido foram propostas as técnicas e metodologias a implementar para que os resultados fossem os mais representativos possíveis. Inicialmente, procedeu-se a uma seleção de 35 amostras de feldspatos e micas da região Norte e Centro de Portugal que, seguidamente, foram analisadas em espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, de forma a selecionar as amostras de interesse para o trabalho científico, isto é, as que apresentaram o plano de vibração molecular de  $\text{NH}_4^+$ . Posteriormente, procedeu-se à análise de difração de raios-X para obter informações estruturais de ordem-desordem na estrutura dos feldspatos selecionados. A desordem na sua estrutura, provoca um défice de carga elétrica comum na natureza, permitindo a entrada de outros elementos como o potássio para neutralizar este défice. O  $\text{K}^+$  é substituído isomorficamente por  $\text{NH}_4^+$ , devido à semelhança química entre si, permitindo que o  $\text{NH}_4^+$  se fixe na estrutura dos feldspatos. Para quantificar o

teor de  $\text{NH}_4^+$  nas 5 amostras selecionadas procedeu-se à análise de espectrometria de massa de razão isotópica. Através da microscopia em luz transmitida fez-se uma análise pormenorizada dos feldspatos, de forma a avaliar os processos de alteração hidrotermal dos mesmos, com a finalidade de confirmar o sistema de ordem-desordem que ocorre nas suas estruturas.

Tendo isto em consideração, os objetivos deste trabalho consistiram em:

1. Identificar o  $\text{NH}_4^+$  fixado na estrutura dos feldspatos;
2. Interpretar a proveniência do  $\text{NH}_4^+$  presente nas amostras;
3. Interpretar o papel geoquímico dos elementos leves no transporte dos metais;
4. Avaliar as implicações metalogénicas dos processos geoquímicos.

Assim, foi possível identificar áreas com potencialidade de elementos leves na estrutura dos silicatos, presentes nas rochas graníticas, cuja instalação se relaciona com as mineralizações de Sn, W, Au e U.

Este trabalho permitiu a interação direta com técnicas analíticas que, até então, nunca foram utilizadas e a relação com novas temáticas. Posto isto, a nível pessoal, o objetivo fundamental centrou-se na aprendizagem e na consolidação de conhecimentos.

## II. Caracterização geológica e metalogénica da Zona Centro Ibérica

### 2.1. Introdução

A geologia dos terrenos afetados pela Orogenia Varisca apresenta extrema importância para compreender a evolução estrutural e geotectónica desta região da Europa Ocidental, com a finalidade de interpretar processos metalogénicos.

Lotze (1945) estabeleceu uma zonalidade do orógeno varisco, tendo em conta o carácter paleogeográfico, tectónico, magmático e metamórfico no contexto do Maciço Ibérico, onde se definiram estruturas NW-SE.

Um dos primeiros modelos geodinâmicos da Zona Centro Ibérica com a classificação e instalação de maciços graníticos durante a última fase da Orogenia Varisca foi proposto por Ferreira *et al.* (1987). Este zonamento já sofreu várias alterações, sendo importante realçar que Matte (1968) foi o primeiro a definir a Zona Galiza Trás-os-Montes como uma subzona da Zona Centro Ibérica. Farias *et al.* (1987) e Arenas *et al.* (1988) individualizaram a Zona Galiza Trás-os-Montes da Zona Centro Ibérica tendo em conta as características estratigráficas e estruturais que caracterizam as mesmas, contudo, vários autores foram adaptando este modelo (Matte, 1991; Quesada, 1991; Murphy *et al.*, 2016). A instalação destes maciços graníticos deu-se em zonas de colisão continente-continente.

### 2.2. Enquadramento Geotectónico

A cadeia Varisca Europeia formou-se como resultado da colisão de dois continentes, Laurussia e Gondwana, no Paleozóico Superior, após o fecho do oceano Rheic, que ocorreu entre o Devónico e o Pérmico. Esta colisão iniciou-se a cerca de 365 Ma (Dallmeyer *et al.*, 1997) e produziu espessamento crustal, com metamorfismo de alta pressão, instalação de complexos alóctones e parautóctones; baixo a alto grau de metamorfismo e magmatismo granítico (Pérez-Estaun e Bea, 2004). O colapso extensional terá ocorrido há 320 Ma (Martínez Catalán *et al.*, 2009). O espessamento da litosfera teria causado o deslocamento e a remoção da crosta inferior tendo resultado na ressurgência da astenosfera, desencadeando grandes eventos magmáticos durante o Carbónico-Pérmico (Pastor-Galán *et al.*, 2013 e as referências aí mencionadas). A cadeia Varisca é composta por diferentes zonas geotectónicas com direção aproximada E-W, que se distinguem por possuírem características específicas, tais como plutonismo, metamorfismo, tectónica e paleogeografia (Fig. 1) (Lotze, 1945; Matte, 1991; Quesada, 1991; Murphy *et al.*, 2016). Essas zonas são: Cantábrica (ZC), Astúrico-

Leonesa (ZOAL), Centro Ibérica (ZCI), Galiza-Trás-os-Montes (ZGTM), Ossa-Morena (ZOM) e Sul Portuguesa (ZSP) (Fig. 1). A parte interior da cadeia Varisca da Península Ibérica é representada pela Zona Centro Ibérica (ZCI) (Farias *et al.*, 1987; Julivert *et al.*, 1979). A ZCI caracteriza-se pela presença de uma desconformidade no Paleozóico Inferior que coloca o Ordovício Inferior sobre rochas Pré-Câmbricas a Câmbricas. A Zona Centro Ibérica está delimitada por zonas de cisalhamento que têm um papel fundamental no desenvolvimento e exumação da Orogenia Varisca na Península Ibérica. A zona de cisalhamento Coimbra-Badajoz-Córdoba, com direção WNW-ESE, representa o limite da Zona Centro-Ibérica e Ossa-Morena (Hildenbrand *et al.*, 2021); a NE, a falha de Vivero e o sinclinal de Sil-Trucha que a separa da ZOAL (Martínez Catalán, 1985); a W, a zona de cisalhamento Porto-Tomar e a S o alinhamento tectonomagmático de Los Pedroches-Vegas-Altos-Albuquerque-Nisa (Julivert *et al.*, 1974).

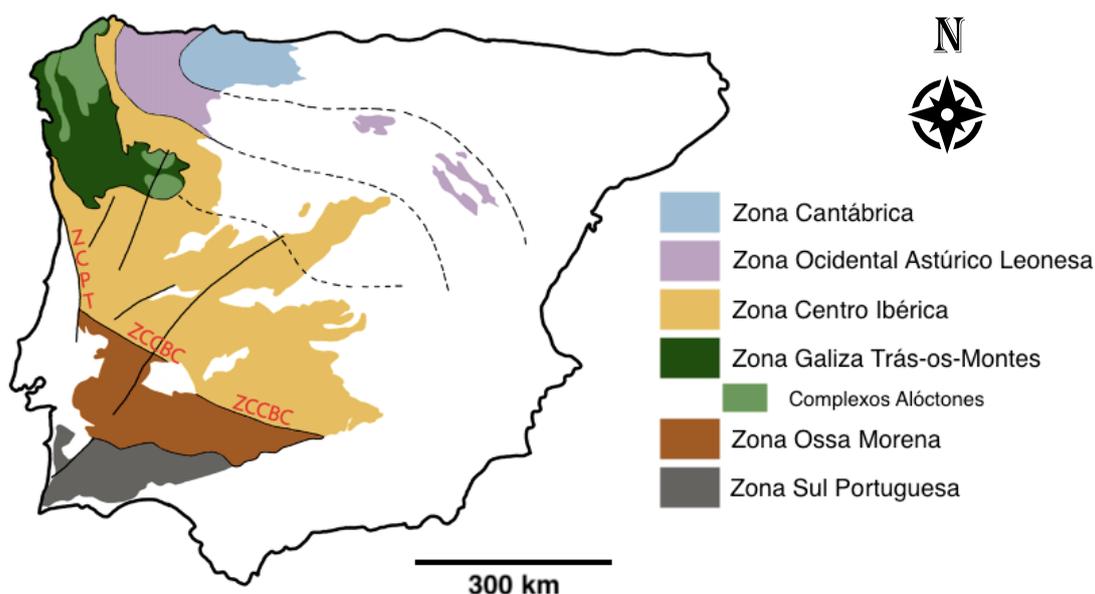


Figura 1 - Zonamento do Maciço Ibérico (adaptado de Shaw *et al.*, 2012). ZCPT – Zona de cisalhamento Porto-Tomar; ZCCBC – Zona de cisalhamento Coimbra-Badajoz-Córdoba.

### 2.3. Fases de deformação Varisca, distribuição e classificação dos granitos

A deformação destas zonas geotectónicas ocorreu como consequência da colisão continental que é considerada Varisca, e envolveu três fases de deformação (D1, D2 e D3). Esta incluiu espessamento crustal com a geração de estruturas agrupadas em contracionais (C1, C2 e C3) e extensionais (E1 e E2) (Martínez Catalán *et al.*, 2014; Hildenbrand *et al.*, 2021) que ocorreram em determinadas condições

metamórficas (M1, M2 e M3) e ígneas (I1, I2, I3) responsáveis pelas estruturas atualmente observadas (Fig. 2, adaptada de Hildenbrand *et al.*, 2021).

A fase de deformação (D1) foi datada de 360 a 355 Ma (Valle Aguado *et al.*, 2017). Nos domínios centrais e meridionais da ZCI, a fase de deformação Varisca (D2) é caracterizada por largas zonas de cisalhamento dúcteis sub-horizontais, dobras menores assimétricas e dobras em bainha (Díez Balda *et al.*, 1990). Esta segunda fase de deformação produziu dobras deitadas nas unidades alóctones e parautoctones, bem como deu origem ao espessamento crustal, metamorfismo regional e à produção de magmas graníticos (Ribeiro *et al.*, 1990). O contínuo regime compressivo leva à fase de deformação D3 (que decorreu entre 317 e 308 Ma), sendo que as estruturas NW-SE e NNW-SSE foram reativadas produzindo grandes dobramentos de plano axial subverticais e zonas de cisalhamento dúctil (Valle Aguado *et al.*, 2017; Ferreira *et al.*, 2019). Por fim a fracturação tardia da Orogenia Varisca permitiu a subida e instalação de granitos de origem mais profunda.

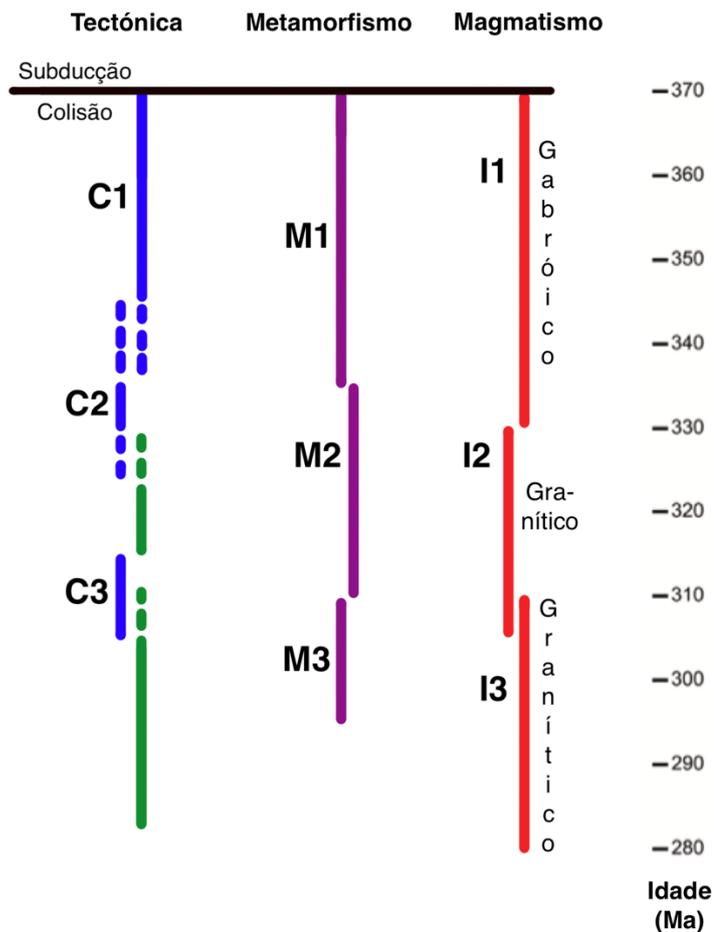


Figura 2 - Evolução tectónica-metamórfica-magmática da ZCI. C1, C2, C3 – estruturas contracionais; M1, M2, M3 – processos metamórficos; I1, I2, I3 – processos ígneos (adaptado de Hildenbrand *et al.*, 2021).

A ZCI tem as suas formações essencialmente marcadas pelas fases D1 e D3 da orogenia; a fase D1 conferiu uma orientação preferencial NNW-SSE nas grandes dobras no litoral Norte e NW-SE/ E-W nas restantes regiões do autóctone (Ribeiro *et al.*, 1990); e a fase D3 permitiu a formação de cisalhamentos e dobramentos que controlaram a instalação de maciços graníticos (Noronha *et al.*, 1981). No entanto, a instalação de corpos magmáticos terá ocorrido também nas primeiras fases de deformação Varisca e antes da fase de deformação D1 (Martínez Catalán *et al.*, 2004).

As zonas de estudo localizam-se na ZCI, parte da margem norte do continente Gondwana (Fig. 3), constituída, sobretudo, por rochas metassedimentares e metavulcânicas (Neoproterozóico a Carbónico Inferior), intruídas por granitos peraluminosos afetados pela Orogenia Varisca (Ribeiro *et al.*, 2007; Roda-Robles *et al.*, 2018). Nestas sequências incluem-se os terrenos autóctones, isto é, a mega-sequência ante-Ordovícica constituída pelo Grupo do Douro e Grupo das Beiras (anteriormente designado por Complexo Xisto Grauváquico). Esta forma uma sequência do tipo flysch afetada por metamorfismo Varisco de baixo a alto grau e espessas alternâncias de metapelitos e metagrauvaques, intercaladas pontualmente por quartzitos, metaconglomerados e carbonatos (Julivert *et al.*, 1974); e a mega-sequência constituída pelo Ordovícico, Silúrico, Devónico e Carbónico (que se deposita em discordância angular sobre o Super Grupo Dúrico-Beirão), uma sequência siliciclástica onde se incluem os quartzitos Armorianos. Sobre o autóctone da ZCI assentam os terrenos parautóctones e alóctones da ZGTM. Tanto a ZCI como a ZGTM apresentam magmatismo sin-orogénico paralelamente a zonas de médio a alto grau de metamorfismo (Noronha *et al.*, 2013).

A ZCI representa a parte interior da Cadeia Varisca Ibérica e é caracterizada por grandes extensões de rochas graníticas com grande diversidade de tipos petrológicos. A maioria destes granitos instalaram-se na etapa pós-colisional da Orogenia Varisca (pós-D3), entre 321 Ma e 290 Ma (Dias *et al.*, 2010), no entanto, já foi descrita a ocorrência de granitos Ordovícicos na ZCI como o granito de Oledo (Antunes *et al.*, 2010) e o granodiorito de Manteigas (Neiva *et al.*, 2009).

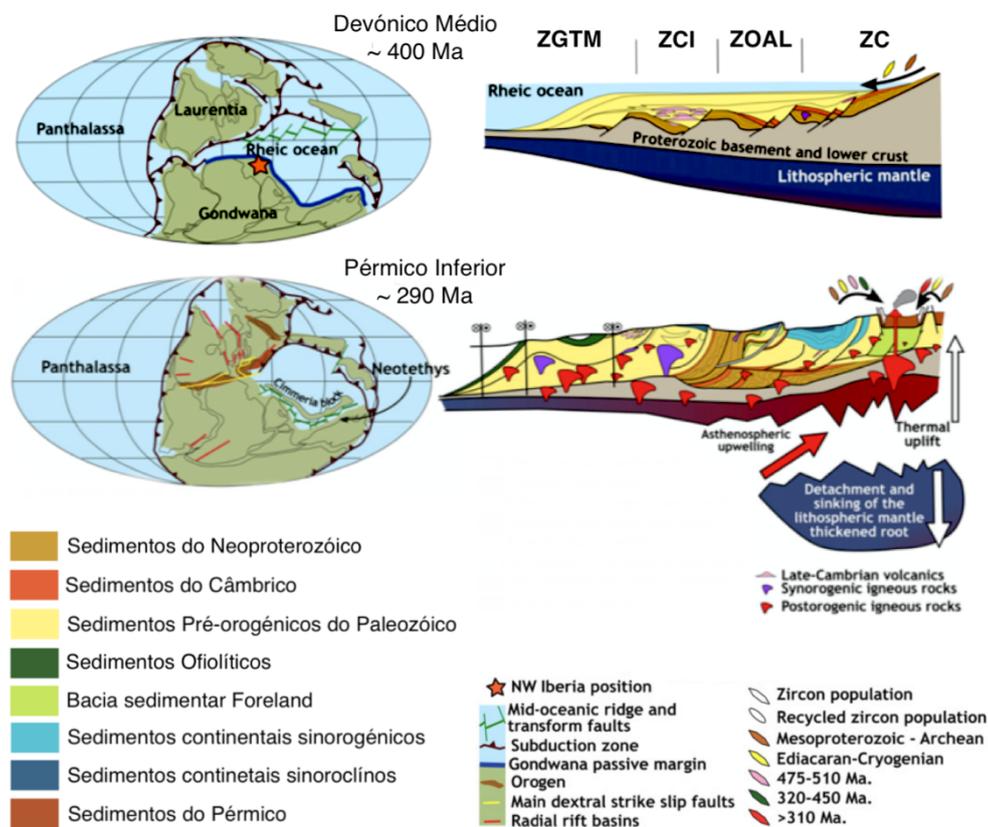


Figura 3 - Posição paleogeográfica estimada e interpretação da evolução do Noroeste da Península Ibérica durante o Paleozóico. Do Ordovícico ao Devónico Médio, o NW da Península Ibérica fazia parte de uma margem passiva do Norte de Gondwana e recebia sedimentos provenientes de áreas cratónicas. No limite do Carbonífero com o Pérmico, a ascensão do manto litosférico produziu um pico térmico na astenosfera, que causou fusão magmática e elevação da temperatura (adaptado de Pastor-Galán *et al.*, 2013).

A caracterização petrográfica, geoquímica, isotópica e estrutural destes granitóides contribui para a identificação de processos e mecanismos responsáveis pela génese e diversificação de magmas graníticos em contexto colisional (continente-continente) (Azevedo e Aguado, 2006). Várias têm sido as classificações dos granitóides elaboradas por diversos autores, tendo em conta critérios petrográficos, geoquímicos e geocronológicos (Ferreira *et al.*, 1987).

A classificação genética divide os granitos em dois grupos principais (Ferreira *et al.*, 1987; Dias *et al.*, 2002; Noronha, 2017; Hildenbrand *et al.*, 2021) (Fig. 4). O primeiro grupo consiste nos granitos de duas micas peraluminosos, do tipo S, com origem na crosta média e relacionados com o metamorfismo orogénico. O segundo grupo, por sua vez, consiste em granitos ricos em biotite que resultam da fusão da crosta inferior com possível mistura de magmas derivados do manto (Dias *et al.*, 1998; Villaseca *et al.*, 2011; Noronha, 2017).

Adicionalmente, têm surgido outras classificações de granitos no que diz respeito à sua instalação relativamente às fases de deformação Varisca. Os granitos do tipo S têm sido divididos em três grupos: 331-321 Ma, 317-315 Ma e 311-310 Ma. Os granitos do tipo I são divididos em quatro grupos: tardi-E1 (320-315 Ma), sin-D3 (310-305 Ma), e tardi-D3 e E2 (305-280 Ma) (Dias *et al.*, 1998; Valle Aguado *et al.*, 2005; Neiva *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2018).

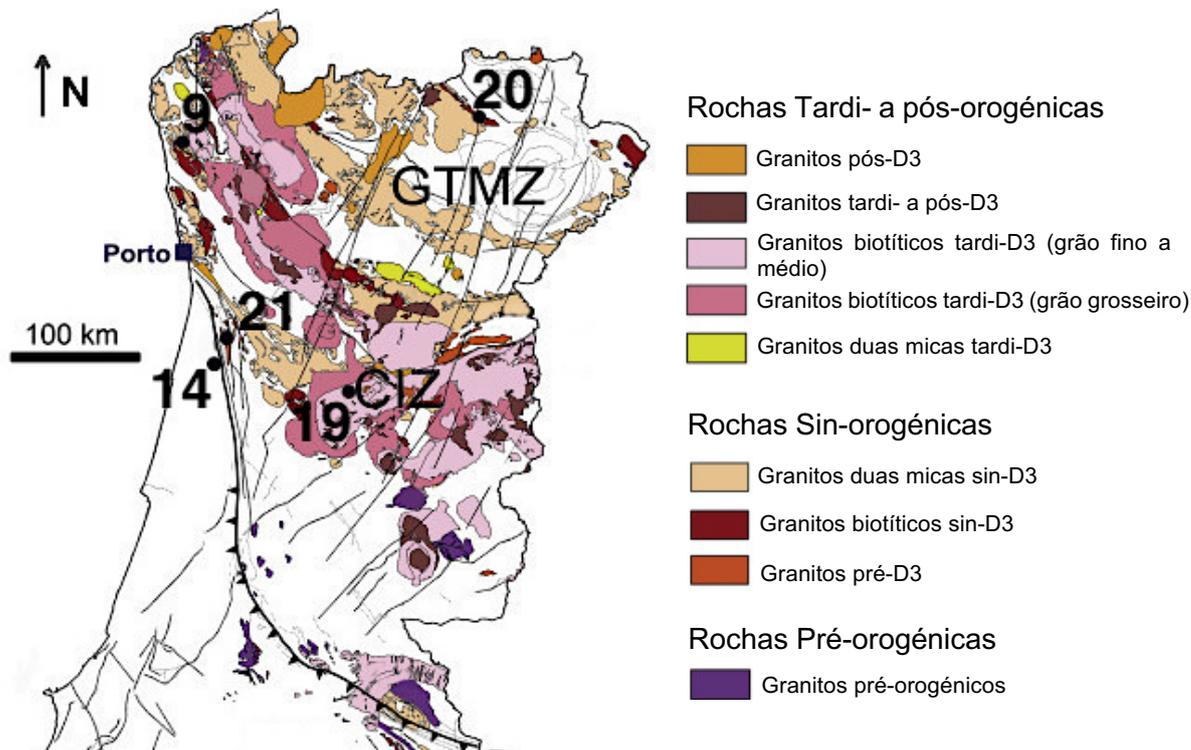


Figura 4 - Carta geológica simplificada com a distribuição dos granitos Variscos na Zona Centro Ibérica (adaptado de Hildenbrand *et al.*, 2021). Pontos de amostragem: 9 – Barroelas (Viana do Castelo); 14 – Albergaria-a-Velha; 19 – Mangualde (Viseu); 20 – Ervedosa (Vinhais); 21 – Oliveira de Azeméis.

## 2.4. Mineralizações associadas (W, Sn, Au, U)

Vários eventos metalogénicos associados a granitos, tais como as relações genéticas entre o magmatismo ácido Varisco e os depósitos de W-Sn, W-As-Au e U, foram reconhecidos (Pereira *et al.*, 1993; Mateus e Noronha, 2010). As mineralizações definem alinhamentos subparalelos tanto às zonas de cisalhamento como às estruturas tardi-Variscas NNE-SSW (Fig. 5) como, por exemplo, falha Régua-Verin (Dias *et al.*, 2010).

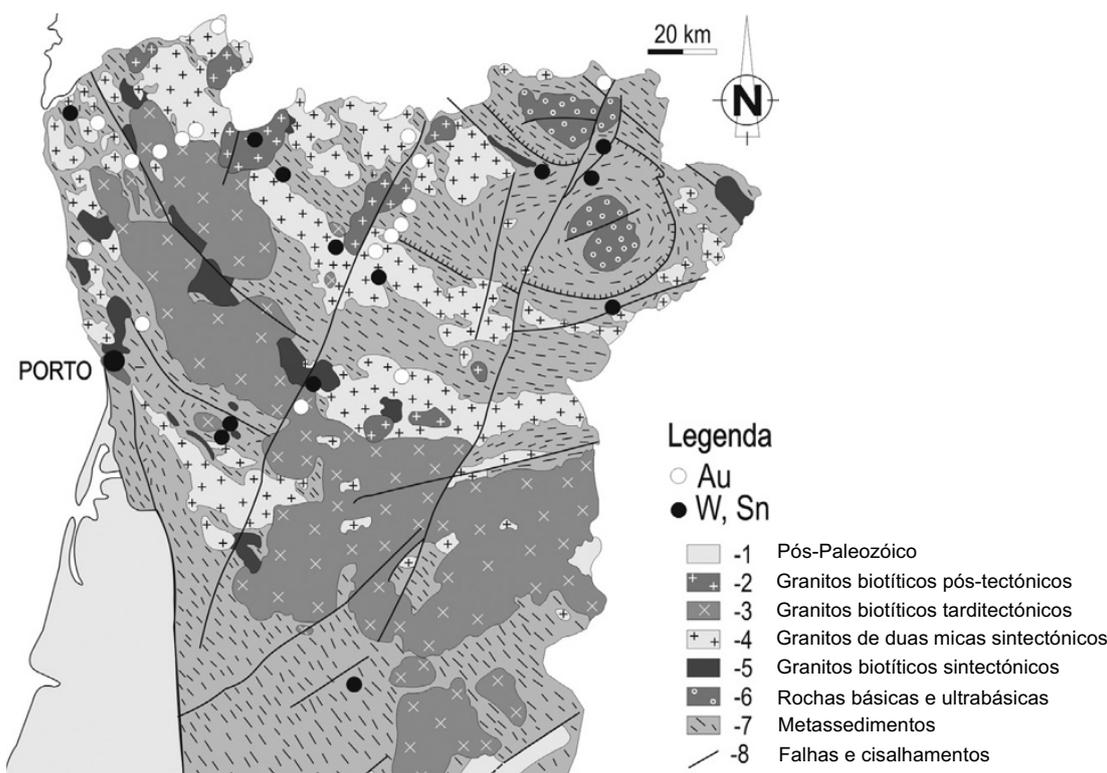


Figura 5 - Distribuição de ocorrências de Sn, W e Au no norte de Portugal (Noronha *et al.*, 2013).

Os jazigos filonianos de quartzo W (Sn) e W (Mo) são, geralmente, espacialmente associados a granitos biotíticos pós-D3 que intruíram e metamorfizaram o encaixante metassedimentar em níveis crustais altos (Mateus e Noronha, 2010; Noronha *et al.*, 2013; Noronha, 2017) onde a volframite é o mineral principal e em seguida os sulfuretos como a calcopirite, molibdenite, bismutinite. Segundo Conde *et al.*, (1971) estas mineralizações podem ocorrer quer na zona de contacto de granitos intrusivos e metassedimentos, quer em zonas onde o granito intrusivo está em contacto com granitos mais antigos. O mesmo autor subdividiu estes jazigos tendo em conta a sua paragénese: tungstíferos como o da Borralha, com mineralização de volframite, scheelite e molibdenite com abundância de sulfuretos; estaníferos como o de Montesinho, com diferenciação de greisen mineralizado com cassiterite, com presença rara de sulfuretos; tungstíferos-cassiteríticos como o de Panasqueira, onde ocorre mineralização de volframite, cassiterite com sulfuretos e carbonatos.

Segundo Neiva (2002), a cassiterite (Sn) ocorre maioritariamente em pegmatitos graníticos (Alijó-Sanfins), filões de quartzo (Argozelo) e granitos greisenizados (S. Mamede de Ribatua), sendo, também, encontrada em aplitos (Alijó-Sanfins) e, localmente, em granitos. A volframite e a scheelite ocorrem principalmente em filões de quartzo, mas a scheelite também foi encontrada em depósitos do tipo skarn, produzidos por metassomatismo de um granito.

Góis W (Sn), Panasqueira W (Sn), Argemela Sn-Li, Mata da Rainha W(Sn), Segura W-Sn-Pb-Zn (Ba) formam um alinhamento tectónico W-E, sugerindo uma possível instabilidade estrutural, caracterizado pela fraturação regional E-W durante o período pós-tectónico Varisco (Inverno *et al.*, 2019, e referências aí mencionadas) (Fig. 6).

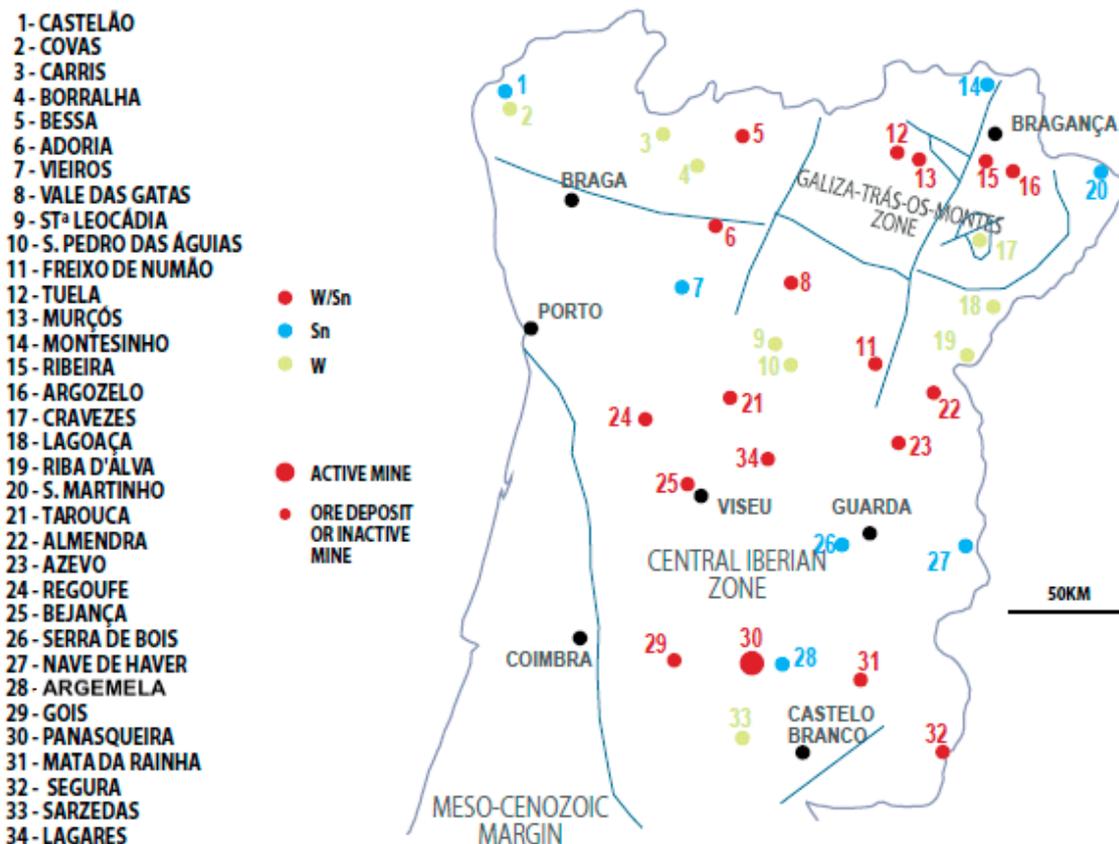


Figura 6 - Ocorrências de mineralizações de W (Sn), Sn e W no Norte e Centro de Portugal (Martins, 2012).

Os depósitos de Au são predominantemente filonianos podendo, também, ocorrer em zonas silicificadas. O essencial destas mineralizações ocorre em filões quartzosos encaixados em rochas metassedimentares e em rochas graníticas, sin- e tardi-D3, podendo considerar estas mineralizações como anteriores aos granitos pós-D3 (Noronha *et al.*, 2013). Em Jales, as mineralizações de Au ocorrem em filões de quartzo com uma estrutura lenticular alongada, que preenchem falhas associadas à fase D3, com sulfuretos, sulfossais, ouro, electrum e prata. Os filões de quartzo mineralizados em Au ocorrem, principalmente, em granitos de duas micas de granulometria média a grosseira, e intruem os micaxistos ante-Ordovícicos e Ordovícios (Neiva, 2002).

Também os depósitos de urânio do Norte e Centro de Portugal, mostram estar relacionados com a presença de minerais de U e de elementos radioativos nos granitos

(Cabral Pinto *et al.*, 2009). A interpretação genética avançada por alguns autores é a de que estes jazigos de urânio ter-se-ão formado pela mistura de fluidos libertados aquando da solidificação do granito e da água meteórica infiltrada que iria dissolver o urânio presente nos granitos e depositá-lo em fraturas, brechas, e diques máficos (Matos Dias e Soares de Andrade, 1970; Coteló Neiva, 2003). Estas mineralizações localizam-se sobretudo na região centro do país, como Pinhal do Souto, Urgeiriça, Cunha Baixa, Quinta do Bispo, mais concretamente na região uranífera das Beiras e ocorrem em filões hidrotermais em granitos tardi- a pós-D3, que intruem os metassedimentos da ZCI (Coteló Neiva, 2003).

Dado o acima exposto, rapidamente se entende o predomínio de processos de reciclagem crustal na génese de rochas granitóides Meso- a tardi-Variscas, independentemente da sua idade relativa, facto que enaltece a compreensão da natureza composicional das mineralizações magmático-hidrotermais que lhes estão associadas (Mateus e Noronha, 2010). A relação de vários tipos de mineralizações na Zona Centro Ibérica com as rochas graníticas está, por isso, bem documentada na literatura, sendo importante o seu estudo detalhado para relacionar o tipo de granito e as mineralizações associadas.



# III. Dinâmica do Azoto nos reservatórios da Terra

## 3.1. Introdução

O principal reservatório de azoto é a atmosfera onde se apresenta sob a forma de gás ( $N_2$ ) numa proporção de 78%, sendo que pode também ser encontrado na litosfera, biosfera e hidrosfera. O azoto é geralmente considerado um elemento volátil com um comportamento semelhante ao dos gases nobres. A sua compreensão faz parte integrante da dinâmica de um ciclo biogeoquímico complexo, cuja finalidade se centra sobretudo no realce da importância dos processos e mecanismos responsáveis pelo desenvolvimento da vida no nosso planeta.

## 3.2. Azoto na Biosfera

O azoto molecular ( $N_2$ ) fixado na atmosfera pode ser transferido e fixado na biosfera através de procariontes que convertem o gás inerte em biomoléculas (Zerkle e Mikhail, 2017). A fixação atmosférica de azoto ocorre através de relâmpagos, cuja elevada energia separa as moléculas de azoto e permite que os seus átomos se liguem com as moléculas de oxigénio existentes no ar, formando monóxido de azoto (NO). Posteriormente, é dissolvido na água da chuva e, conseqüentemente, se depositar-se-á na biosfera, hidrosfera ou pedosfera. Após a sua deposição nos solos, os organismos fixadores de  $N_2$  (denominados diazotróficos) utilizam uma metaloenzima designada por nitrogenase (enzima que contém um ião metálico como parte integrante da sua estrutura ativa) que contém ferro e molibdénio na sua forma mais eficiente para fixar  $N_2$  (Zerkle e Mikhail, 2017). Alguns grupos do domínio Bacteria e Archea assimilam as moléculas de  $N_2$  e fixam-nas nos nódulos das raízes das leguminosas (Ward, 2012). Estas bactérias vão converter o amoníaco ( $NH_3$ ) em nitrito ( $NO_2^-$ ) e, seguidamente, bactérias nitrificantes que se encontram na biomassa, convertem o nitrito em nitrato ( $NO_3^-$ ) que fica dissolvido na água do solo, permanecendo assim disponível para ser assimilado pelas raízes das plantas (Zerkle e Mikhail, 2017). O nitrato é utilizado na formação de moléculas de proteínas, aminoácidos e ácidos nucleicos que ocorrem em todas as células vivas (responsáveis pelo armazenamento e transmissão da informação genética). Os animais, ao alimentarem-se destas plantas, assimilam o azoto e introduzem-no na cadeia alimentar. Finalmente, quando estes animais e plantas morrem, a matéria orgânica morta é transformada no ião amónio ( $NH_4^+$ ) por intermédio

de bactérias aeróbias, anaeróbias e alguns fungos num processo designado por mineralização.

O azoto fixo na biomassa pode ser devolvido à atmosfera sob a forma de gás  $N_2$  através de processos como a desnitrificação e a oxidação anaeróbica de amónio (anammox). A desnitrificação realiza-se em ambiente anaeróbio através de bactérias que utilizam nitratos para respirar (alternativamente ao oxigénio) e libertam o azoto no estado gasoso; a anammox consiste na oxidação do  $NH_4^+$  para  $N_2$  utilizando nitritos. Estes processos que resultam na perda de azoto fixo na biosfera ocorrem em solos, sedimentos marinhos e em zonas mínimas de oxigénio, completando assim o que se designa por ciclo biológico do azoto (Fig. 7). Uma vez assimilado na biomassa, o N orgânico é reciclado através da libertação e re-assimilação de N orgânico no oceano ou regenerado durante a remineralização da matéria orgânica em sedimentos (Zerkle e Mikhail, 2017).

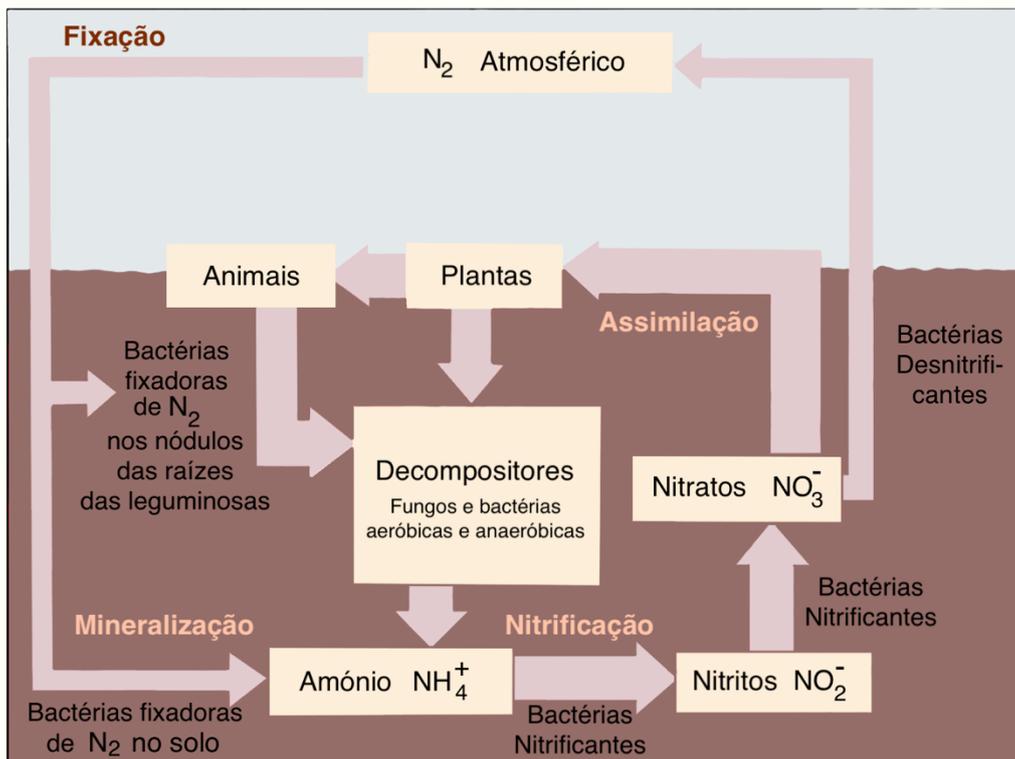


Figura 7 - Esquema do Ciclo Biológico do Azoto.

### 3.3. Azoto na Litosfera

O azoto presente na crosta continental e oceânica é proveniente da biosfera. Mais de 90 % do azoto inicialmente presente na matéria orgânica é fixado durante os processos de sedimentação e diagénese, ou mesmo metamórficos, na estrutura de alguns minerais (Busigny e Bebout, 2013). O processo de fixação de azoto por parte dos minerais envolve a maturação de matéria orgânica (MO).

A MO presente nas rochas sedimentares é constituída por moléculas orgânicas compostas essencialmente por carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S), provenientes da componente orgânica dos seres vivos (Tissot e Welte, 1978). A incorporação de material orgânico nos sedimentos é controlada através de condições geológicas específicas. Durante o processo de diagénese, a componente orgânica vai formar compostos simples:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ .

O processo de maturação da matéria orgânica nos sedimentos (Fig. 8) envolve essencialmente três estádios: diagénese, catagénese e metagénese (Tissot e Welte, 1978):

1. A diagénese inicia-se em sedimentos depositados recentemente, onde a atividade microbiana foi um dos principais agentes de transformação. Os rearranjos químicos ocorrem à superfície e, no fim da diagénese, a matéria orgânica consiste essencialmente em cerogénio.
2. A catagénese resulta do aumento da temperatura durante a subsidência da bacia sedimentar. A degradação térmica do cerogénio é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos como o gás e o petróleo.
3. A metagénese dá-se apenas a elevadas profundidades, a temperaturas e pressões baixas, onde as rochas ficam expostas à influência do magma e dos efeitos hidrotermais, onde sofrem metamorfismo de baixo grau, designado por anquimetamorfismo. Neste estádio, a matéria orgânica é composta quimicamente por metano e um resíduo de carbono, onde se começam a desenvolver estruturas cristalinas. O carvão é transformado em antracite e os constituintes do cerogénio residual são convertidos em grafite.

Portanto, uma grande parte do azoto presente nos sedimentos e rochas metassedimentares foi provavelmente preservado na matéria orgânica afetada pelos vários graus de metamorfismo (Ader *et al.* 2006 em Busigny e Bebout, 2013).

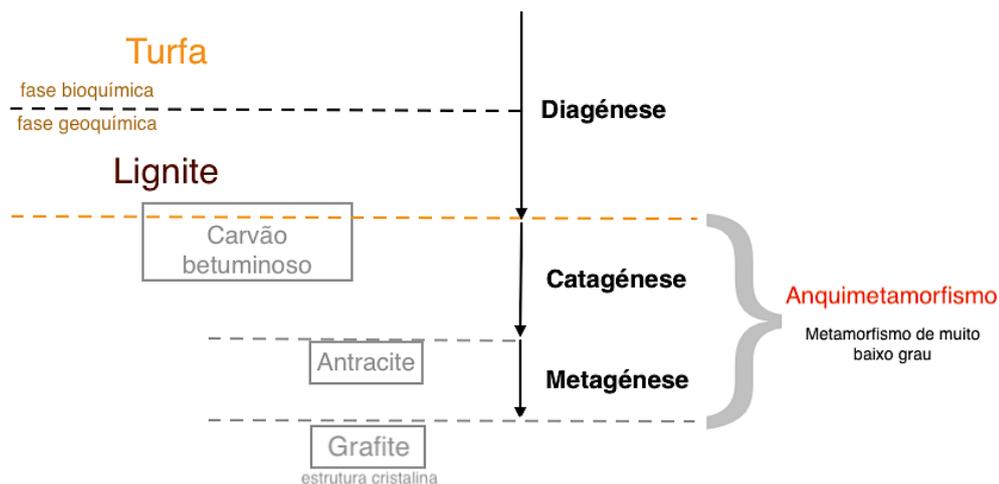


Figura 8 - Síntese da maturação da matéria orgânica nos sedimentos.

Nos sedimentos marinhos ou continentais ocorre processo de nitrificação com produção de  $\text{NH}_4^+$ , sendo libertado e fixado nos minerais de argila durante a diagénese ou metamorfismo. Os sedimentos marinhos também podem transportar o azoto para a litosfera oceânica ou continental através de processos geotectónicos que ocorrem à mega escala (como as zonas de colisão continente-continente) (Zerkle e Mikhail, 2017).

Neste ambiente geotectónico e dinâmica, o azoto sofre reações de hidrólise formando o  $\text{NH}_4^+$ , que pode ser libertado através de um conjunto de reações metamórficas, como a decomposição térmica (degradação completa de minerais hospedeiros como as micas) e trocas catiónicas. Num ambiente suficientemente oxidante, o  $\text{NH}_4^+$  presente nas micas pode ser disponibilizado sob a forma de  $\text{N}_2$  em fluidos hidrotermais ou metamórficos. Num metamorfismo de alto grau, a alteração das micas pode libertar o  $\text{NH}_4^+$  para um ambiente eventual magmático (Busigny e Bebout, 2013). No caso de uma crosta continental menos espessa, um fundido magmático pode ser contaminado com metassedimentos, onde uma quantidade do azoto é transferida desta vez para um ambiente magmático. Também podemos encontrar casos onde o  $\text{NH}_4^+$  é fixado durante a cristalização magmática nas micas ou nos feldspatos e, então, o fundido magmático derivado de rochas metassedimentares, em condições de alta pressão (P) e temperatura (T) pode conter uma grande quantidade de azoto que é incorporado em minerais, como as micas e os feldspatos, durante o processo de cristalização (Busigny e Bebout, 2013).

O azoto pode ser estabilizado em fundidos magmáticos em condições redutoras, particularmente se o fundido proveniente de rochas metassedimentares conter grafite. Honma e Itihara (1981) demonstraram que o  $\text{NH}_4^+$  está presente em todas as fases minerais dos granitos, à exceção do quartzo, e entra preferencialmente na biotite, e em

seguida na moscovite, feldspato potássico e plagioclase (Busigny e Bebout, 2013). Busigny e Bebout (2013) afirmaram que o valor das concentrações totais de azoto em granitos é relativamente baixo quando comparado a rochas sedimentares e a granitos peraluminosos (granitos do tipo-S, resultantes da fusão de rochas metassedimentares), assim como, que os granitos peraluminosos são significativamente mais ricos em azoto do que granitos peralcalinos (cristalizados a partir de fundidos magmáticos provenientes do manto evoluído).

Assim como em sedimentos e rochas metassedimentares da crosta continental, o azoto em sedimentos oceânicos é inicialmente assimilado pela matéria orgânica e, em seguida, libertado sob a forma de  $\text{NH}_4^+$ , que pode substituir o catião de potássio ( $\text{K}^+$ ) em minerais portadores de potássio (K), como os feldspatos potássicos e algumas argilas como a ilite (Busigny e Bebout, 2013), visto que  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  têm raio iónico semelhante, 1.44 Å e 1.34 Å respetivamente.

Cartigny e Marty (2013) tentaram decifrar o rumo que o azoto leva até ao manto, e sugerem que a reciclagem do azoto no manto, ultrapassa o fluxo de azoto que é libertado sob a forma de  $\text{N}_2$ , isto é, o manto terrestre armazena mais azoto do que aquele que perde. Este facto poderia implicar que o manto poderá estar a acumular azoto, mas, as rochas ígneas e os diamantes derivados do manto têm valores de azoto bastante uniformes, o que significa que estes valores poderão ter sido herdados pelas rochas através de processos que se deram à superfície e não no manto (Bebout *et al.*, 2013).

### 3.4. Ciclo Biogeoquímico - Um modelo dinâmico do Azoto na Litosfera

O surgimento e a evolução do ciclo biogeoquímico do azoto sobre a história da Terra continua a ser uma grande incerteza no campo da Geobiologia (Zerkle e Mikhail, 2017), em parte devido à dificuldade na interpretação do registo de rochas mais antigas (Thomazo e Papineau, 2013).

Boyd (2001) sintetizou este ciclo (Fig. 9) destacando a importância da fixação biológica na incorporação de azoto no manto terrestre. Definiu três grandes reservatórios de  $N_2$ : atmosfera/biosfera, sedimentos e metassedimentos, rochas graníticas. Na atmosfera/biosfera dá-se o ciclo biológico do azoto (sintetizado no capítulo 4.2) onde apenas as espécies inorgânicas e a fixação atmosférica de  $N_2$ , contribuem para a síntese da matéria orgânica. Resulta então desde ciclo matéria orgânica que contém amónio e nitrato que é incorporada nos sedimentos e minerais durante o processo de diagénese da maturação da matéria orgânica. Com o continuar do metamorfismo, o amónio é fixado na estrutura de silicatos, como os feldspatos e micas, que num ambiente suficientemente oxidante, parte desta matéria orgânica não é preservada, e ocorre perda parcial de amónio para fluidos hidrotermais meteóricos que circulam na crosta. Em condições de metamorfismo de alto grau, o amónio é assimilado por fluidos hidrotermais meteóricos, que entram na câmara magmática, que por sua vez, vai permitir a instalação de rochas graníticas, cujos feldspatos e micas contêm amónio.

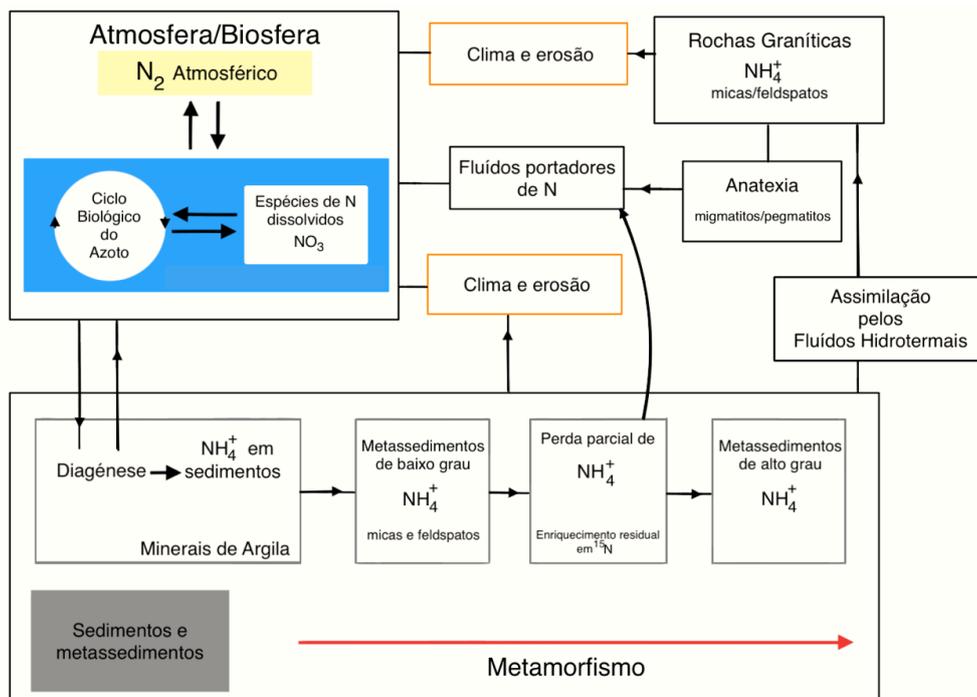


Figura 9 - Ciclo Biogeoquímico do Azoto (Adaptado de Boyd, 2001).

### 3.5. Importância dos isótopos estáveis de azoto

Os isótopos são átomos do mesmo elemento químico, constituídos pelo mesmo número de prótons (mesmo número atómico) e eletrões, mas que diferem no número de neutrões, e por consequência, do número de massa (prótons + neutrões). Por isso, os isótopos apresentam números atómicos iguais, mas diferentes valores de massa atómica.

O fracionamento isotópico diz respeito ao fenómeno onde ocorre separação parcial de isótopos leves e pesados entre duas ou mais fases coexistentes. Isótopos de elementos químicos leves têm tendência a fracionarem-se mais do que os elementos químicos pesados. Os isótopos pesados têm menor energia vibracional que os leves do mesmo elemento químico e formaram, por isso, moléculas mais estáveis. As análises de razões de isótopos estáveis estão relacionadas a padrões de referência e a magnitude das variações isotópicas é expressa pela letra grega  $\delta$ , que representa o valor da razão isotópica medida de uma amostra de estudo comparada com a razão isotópica de um gás referência.

O azoto tem dois isótopos naturais estáveis,  $^{14}\text{N}$  (99,636 % de abundância) e  $^{15}\text{N}$  (0,364 % de abundância), e as suas composições são expressas em razões  $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$  em relação a um padrão, normalmente o  $\text{N}_2$  atmosférico.

A grande mobilidade do azoto torna-o num marcador útil da troca de massa entre a superfície e os reservatórios mais profundos como o manto terrestre, e das interações fluido vs. rocha na crosta e manto terrestre (Busigny e Bebout, 2013). Hanschmann (1981) previu que o fracionamento entre  $\text{N}_2$  e  $\text{NH}_4^+$  rondaria temperaturas de cristalização entre o 550 °C e, a partir da Figura 10 podemos concluir que o fracionamento isotópico entre  $\text{N}_2$  e  $\text{NH}_4^+$  é uma função inversa ( $1000 \ln \alpha$ ) à temperatura ( $T$  °C), onde é possível afirmar que o fracionamento decresce com o aumento da temperatura (Busigny e Bebout, 2013).

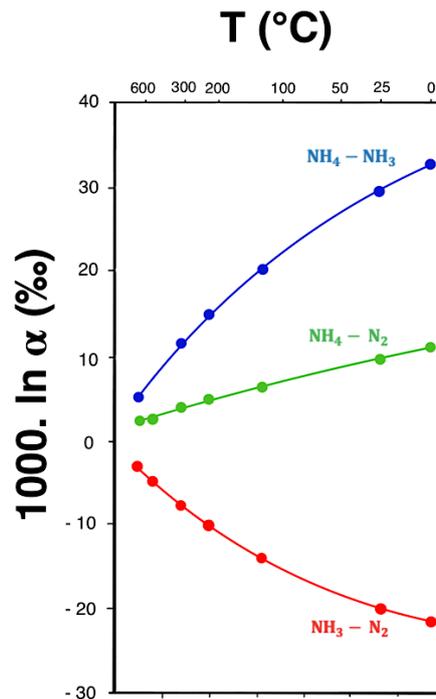


Figura 10 - Fracionamento teórico de isótopos de azoto para os vários pares de moléculas, entre uma espécie A e uma espécie B segundo Hanschmann (1981) (adaptado de (Busigny e Bebout, 2013).

Através da Figura 10, também é notório que dado as várias magnitudes e direções do fracionamento dos isótopos de azoto entre as espécies fluidas de azoto, as mudanças das condições redox podem exercer uma forte influência na assinatura isotópica do azoto em qualquer sistema. Em graus elevados de metamorfismo (ultrametamorfismo) dos sistemas magmáticos, onde a mineralogia e a química do fundido magmático/fluido evoluem durante as alterações de temperatura e condições redox, o fracionamento de isótopos de azoto pode ocorrer entre fluidos, fundidos e minerais (Busigny e Bebout, 2013).

Estudos realizados em basaltos e diamantes da crista médio oceânica revelam que o valor de  $\delta^{15}\text{N}$  no manto varia entre  $-5 \pm 2$  ‰ (Cartigny e Marty, 2013)

### 3.6. Dinâmica do Azoto à Escala Geológica

Os eventos a nível global, como a oxigenação prolongada da atmosfera terrestre na transição do Arcaico para o Proterozóico (Fig. 11) ou os eventos anóxicos oceânicos do Mesozóico estão associados a variações no valor de  $\delta^{15}\text{N}$  sedimentar, possibilitando de certa forma a compreensão do passado terrestre.

O principal desafio é sem dúvida o omnipresente metamorfismo das rochas do Pré-Câmbrico. Como os isótopos de azoto são sensíveis aos efeitos térmicos durante os processos geológicos após a deposição, os sinais herdados de ambientes antigos podem estar mascarados. Estudos de amostras de rocha do Arcaico (4000 a 2500 Ma),

e do Proterozóico (2500 a 542 Ma), requerem uma atenção e análise cuidadosa antes de assumir que os isótopos de azoto sejam biomarcadores viáveis das vias metabólicas e diagnóstico dos paleoambientes. As razões de isótopos de azoto medidas a partir de rochas sedimentares ancestrais, têm de ser avaliadas para frações de isótopos transmitidas durante o metamorfismo, antes de se retirarem interpretações e conclusões sobre as bioassinaturas primárias (Thomazo e Papineau, 2013).

A falta de oxigénio durante o Arcaico até ao Grande Evento de Oxidação (GOE), impactou a evolução a longo prazo do ciclo biogeoquímico do azoto. A atmosfera anóxica do Arcaico, inibiu a oxigenação dos oceanos, exceto em alguns oásis de cianobactérias produtoras de oxigénio, impedindo a evolução de bactérias nitrificantes uma vez que necessitam de oxigénio molecular para converter nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) em nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Consequentemente, o crescimento da desnitrificação do domínio Bacteria e Archaea, que “respiram” o nitrato, foi sufocado, deixando a fixação de azoto, a oxidação anóxica de amónio a nitrito, a oxidação anaeróbia de amónio (anammox) e a assimilação de amónio como processos microbiologicamente dominantes no ciclo do azoto na Terra primitiva (Thomazo e Papineau, 2013). A abundância de formações ferríferas bandadas (BIFs) supracrustais no Arcaico deram suporte à hipótese de que os oceanos na Terra primitiva seriam geralmente anóxicos e ricos em ferro (Fe). Estas condições teriam favorecido uma evolução precoce das enzimas portadoras de Fe, como a nitrogenase que atua na fixação biológica de  $\text{N}_2$ . Uma vez que os metais de transição são necessários em todas as vias metabólicas de azoto, o surgimento de microorganismos nitrogenados específicos deve ter sido modulado pela evolução química dos oceanos, que por sua vez, podem conter informações fundamentais sobre a história evolutiva do ciclo biogeoquímico do azoto (Thomazo e Papineau, 2013).

A formação dos cratões começou no Pré-Câmbrico. Depósitos em plataformas de águas pouco profundas ao longo das margens dos cratões, como plataformas de carbonatos e arenitos, são relativamente poucos até ao final do Arcaico (à volta de 2500 Ma) quando cerca de 2 – 3 % da superfície da Terra consistia em crusta continental emergida. Os terrenos Arcaicos e Proterozóicos representam apenas cerca de 10 % da crusta continental exposta (Thomazo e Papineau, 2013).

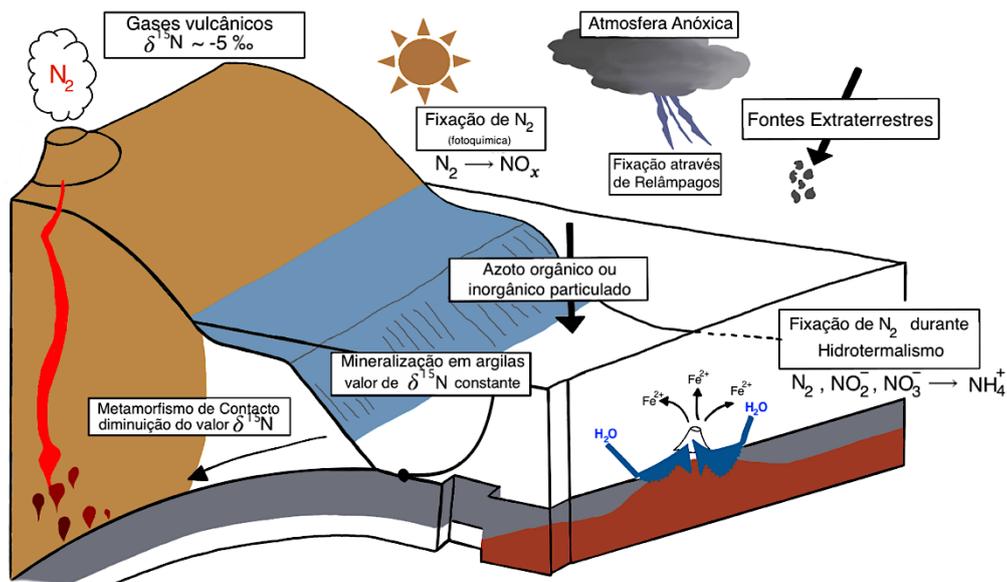


Figura 11 - Ciclo do azoto na Terra Prebiótica, com sistema atmosfera-oceano anóxicos e oceanos ferruginosos (Adaptado de Thomazo e Papineau, 2013).

Até hoje, não foi possível obter amostras de terrenos do Arcaico que não estejam metamorfizadas, uma vez que todos sofreram metamorfismo sistemático acima dos 200 °C (Thomazo e Papineau, 2013). Como a fixação de azoto nos sedimentos está intimamente ligada à biodisponibilidade de azoto na biosfera, depende das condições redox e de outros parâmetros físico-químicos (Zerkle e Mikhail, 2017). A estabilidade dos óxidos de azoto requer condições altamente oxigenadas e, portanto, estas espécies são principalmente limitadas a ambientes superficiais/próximos à superfície (Busigny e Bebout, 2013).

## IV. Azoto em rochas graníticas – Estado de Arte

### 4.1. Introdução

O azoto é o elemento mais abundante na atmosfera terrestre, mas nas rochas da crosta terrestre, comporta-se maioritariamente como um elemento traço, com uma concentração média de 30 ppm em rochas ígneas (Hall e Alderton, 1994). Em rochas graníticas apresenta-se sob a forma de ião de amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) (Hall, 1999), e substitui isomorficamente o potássio (K) em feldspatos e micas (Vedder, 1965; Honma e Itihara, 1981; Hall, 1999; Hall e Neiva, 1990), uma consequência natural da semelhança química entre o ião de amónio e o ião de potássio (Honma e Itihara, 1981).

### 4.2. Ocorrências de amónio em rochas graníticas

Vários autores descreveram casos de enriquecimento de amónio em rochas ígneas (Honma e Itihara, 1981; Hall e Neiva, 1990; Hall e Alderton, 1994; Hall *et al.*, 1996) e mostraram que praticamente o amónio presente em rochas graníticas é fixado em feldspato potássico e micas.

Hall e Alderton (1994) realizaram um estudo para verificar se o comportamento do  $\text{NH}_4^+$  varia com os diferentes tipos de alteração hidrotermal em granitos da Cornualha. Como nenhum dos granitos alterou o seu conteúdo em  $\text{NH}_4^+$  através das alterações hidrotermais, é pouco provável que o  $\text{NH}_4^+$  tenha entrado no granito no momento de cristalização, mas sim através de uma fonte externa, como um fluido hidrotermal, de origem meteórica, onde o  $\text{NH}_4^+$  terá origem orgânica.

Gaweda *et al.*, (1996) estudaram um complexo metamórfico na Polónia, que representa rochas do plutão granodiorítico Varisco, sobretudo gnaisses, migmatitos, micaxistos e anfibolitos, cuja origem se deve a fusão parcial de rochas metassedimentares, cujas características geoquímicas primárias estão conservadas, com o objetivo de realçar a utilidade e importância da avaliação da concentração de amónio em granitos e em algumas rochas metamórficas, na discussão da sua origem e processos de alteração. Consideraram que o conteúdo em  $\text{NH}_4^+$  pode ser um indicador da origem das rochas ígneas e metamórficas, desde que a circulação de fluidos não tenha alterado a sua composição química; e confirmaram que um teor elevado de  $\text{NH}_4^+$  é herdado pelas rochas formadas através de fusão parcial de material metassedimentar.

Busigny *et al.*, (2004) verificaram a presença de  $\text{NH}_4^+$  em biotite de algumas rochas ígneas da Noruega, Nepal e França, para mais tarde comparar os valores obtidos de biotite com valores obtidos para moscovite de outros autores (como por exemplo,

Honma e Itihara, 1981), que permitiu afirmar que o  $\text{NH}_4^+$  é assimilado mais facilmente pela biotite do que pela moscovite (Honma e Itihara, 1981).

### 4.3. Amónio em granitos Variscos de Portugal

Estudos em granitos Variscos de Portugal revelaram que granitos moscovíticos são menos ricos em  $\text{NH}_4^+$  do que granitos de duas micas, e que a influência dos processos secundários como a greisenização, albitização e a influência hidrotermal dos fluidos serão a chave para o estudo da presença de amónio em rochas graníticas realçando que a presença de  $\text{NH}_4^+$  em granitos em algumas rochas metamórficas é uma ferramenta útil para descobrir a sua origem e os processos de alteração (Hall e Neiva, 1990; Hall *et al.*, 1996).

Hall e Neiva (1990) estudaram a distribuição do ião amónio em pegmatitos e aplitos e nos respetivos minerais que os compõe, na região Norte, nomeadamente de Alijó-Sanfins (Fig. 12), onde ocorrem pegmatitos e aplitos abundantemente associados a um batólito Varisco.

Em Alijó-Sanfins existem muitos aplitos graníticos e veios pegmatíticos que atravessam diferentes fácies petrográficas do batólito granítico Varisco e também micaxistos que correspondem ao seu encaixante (Neiva, 1995). Os granitos, aplitos graníticos e pegmatitos de Alijó-Sanfins são rochas graníticas que contêm estanho, que se diferenciaram tardiamente às rochas graníticas resultantes de um fundido magmático anatótico.

Segundo Neiva (1995) os feldspatos potássicos e a albite controlam a distribuição dos elementos traço nestas rochas, que resultaram de cristalização fracionada. Foram identificadas 13 fácies petrográficas diferentes no batólito granítico cuja origem se deve a pulsos de magmas graníticos formados através da fusão parcial de material metassedimentar; e um extenso grupo de aplito-pegmatitos graníticos, cuja localização se encontra controlada por estruturas de cisalhamento (Hall e Neiva, 1990), que ocorrem maioritariamente alinhados com os veios intrusivos.

Hall e Neiva (1990) chegaram à conclusão de que os pegmatitos têm concentração em  $\text{NH}_4^+$  ligeiramente superior à dos granitos que, por sua vez, têm concentração consideravelmente superior à dos aplitos e, também que tanto os pegmatitos, granitos e aplitos revelaram maior concentração em  $\text{NH}_4^+$  nos feldspatos do que nas micas. O elevado teor de  $\text{NH}_4^+$  nos pegmatitos portugueses deve-se ao facto destes estarem associados a granitos ricos em  $\text{NH}_4^+$ , normalmente do tipo-S (Hall e Neiva, 1990).

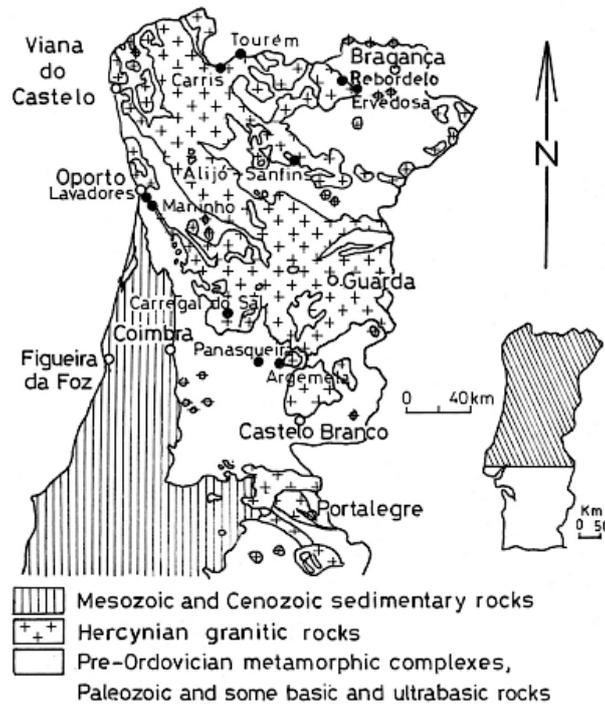


Figura 12 - Carta Geológica simplificada da região Norte e Centro de Portugal (Neiva, 2002).

#### 4.4. Quantificação de Azoto em Feldspatos e Micas

Na literatura internacional, o feldspato de amónio é conhecido como *buddingtonite*, enriquecido em  $^{15}\text{N}$  e, pensa-se que a sua precipitação tenha resultado da circulação de fluidos metamórficos, do manto para a crosta superior, durante a diagénese.

Voncken *et al.*, (1987) analisaram uma mica rica em  $\text{NH}_4^+$ , tobelite, através da difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Concluíram que esta se forma a baixas temperaturas e pressões na presença de um excesso em  $\text{NH}_3$  e que é facilmente identificada nas técnicas analíticas que utilizaram.

A coexistência de silicatos ricos em  $\text{NH}_4^+$  e de fluidos ricos em  $\text{N}_2$  foi previamente documentada para condições metamórfica de baixo grau (Svensen *et al.*, 2008 e referências aí mencionadas) mas os detalhes acerca da natureza isotópica entre os silicatos e fluidos, durante processos como a desvolatilização e alteração metassomática permanecem incertos.

Svensen *et al.*, (2008) quantificaram o azoto presente em rochas metassedimentares no Sul de África. Os arenitos e a brecha estudada continham *buddingtonite* e *shales* ricos em matéria orgânica. Os *shales* com uma refletância da vitrinite superior a 4 % são ricos em  $^{15}\text{N}$ , devido à presença de matéria orgânica, com valores de  $\delta^{15}\text{N}$  que variam entre +6 ‰ e +14 ‰, que implica a libertação de N em

fluidos metamórficos sob a forma de  $N_2$ . Como foram obtidos valores relativamente altos de  $\delta^{15}N$  para a *buddingtonite*, os autores sugerem que estes refletem a interação do feldspato de amónio com fluidos ricos em N, que ascendem de grandes profundidades, após a sua libertação durante o metamorfismo de contacto. A perda de N e  $N_2$  durante a desvolatilização metamórfica pode resultar num aumento da concentração de  $\delta^{15}N$ , sendo que os fluidos libertados por este processo também se vão tornar cada vez mais ricos em  $^{15}N$ , à medida que a desvolatilização progride. A composição isotópica de N em fases de silicatos ricas em  $NH_4^+$ , estabilizadas ao longo da circulação dos fluidos ascendentes seria controlada pelos valores em  $\delta^{15}N$  destes fluidos e pelo fator de fracionamento isotópico  $NH_4 - N_2$  (Svensen *et al.*, 2008).

Cedeño *et al.*, (2019) realizaram análises de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho em montmorillonites do Uruguai (mineral argiloso, pertencente à classe dos filossilicatos) rica em  $NH_4^+$ , em altas pressões e temperaturas, para analisar as alterações hidrotermais e morfologia, e a proveniência de amónio na sua composição. Concluíram que a esmectite pode facilmente transportar azoto, sob a forma de  $NH_4^+$  em ambientes redutores, até níveis mais profundos da Terra, através de zonas de subducção, com gradiente geotérmico relativamente frio. A esmectite rica em amónio pode alterar-se para uma mica rica em  $NH_4^+$  (tobelite), a pressões e temperaturas relativamente baixas.

## V. Materiais e Técnicas Analíticas

### 5.1. Seleção e Localização de Amostras

Foram selecionadas cerca de 35 amostras (Anexo I) das quais 5, através da análise FTIR, revelaram ser de interesse para este estudo: amostra 9 (Albite Argilizada (Arg)), amostra 14 (030\_grafite), amostra 19 (Feldspatos 3), amostra 20 (FpAd) e amostra 21 (Albite\_MM). As amostras podem conter uma mistura de minerais, especialmente de feldspatos e micas, uma vez que não se procedeu a nenhuma separação. Na Tabela 1 encontra-se indicada a localização das amostras selecionadas, assim como do tipo de litologia a que se referem e as técnicas analíticas a que estas foram submetidas.

Tabela 1 - Localização e análises das amostras recolhidas

Amostra	Localização	Litologia	Técnica Analítica			
			Análise Petrográfica em luz transmitida	FTIR	DRX	Espectrometria de massa de razão isotópica
9	Viana do Castelo	Granito sin - D3 (Tipo-S)	-	x	x	x
14	Albergaria-a-Velha	<i>black shales</i>	-	-	-	x
19	Mangualde	Granito tardi – D3	x LM1	x	x	x
20	Ervedosa	Granito sin-D3	x LM2	x	x	x
21	Oliveira de Azeméis	Granito sin-D3	-	x	x	x

## 5.2. Técnicas Analíticas

### 5.2.1. Microscopia ótica em luz polarizada transmitida

A microscopia ótica em luz transmitida estuda os minerais transparentes, assim como as alterações hidrotermais presentes. Tem-se em conta as propriedades óticas, físicas e morfológicas dos minerais, que nos permitem observar texturas e intercrescimentos, que nos facilita a identificação da espécie mineral, uma vez que cada uma delas apresenta propriedades de intercrescimentos específicos. Neste caso, procedeu-se ao estudo das propriedades através de dois tipos de observação: observação em luz polarizada plana (nicóis paralelos //) ou em luz polarizada cruzada (nicóis cruzados XX). Teve-se em conta as **propriedades morfológicas** (dimensão, forma e simetria dos grãos, clivagem, maclas, fenómenos de inclusão, intercrescimentos, alteração); e as **óticas** (cor, pleocroísmo, índice de refração e birrefringência).

O objetivo consistiu na análise geral de lâminas de rochas granitóides para proceder à identificação dos minerais, especialmente micas e feldspatos, eventualmente relacionados com a circulação de fluidos hidrotermais que proporcionaram trocas físico-químicas com a rocha, originando alterações.

Para esta análise foram utilizados equipamentos do DGAOT da Faculdade de Ciência da Universidade do Porto, nomeadamente dos laboratórios de Geologia, incluindo o microscópico petrográfico de luz polarizada transmitida Leica DM LSP (Fig. 13), com uma câmara fotográfica Leica ICC50HD com recurso ao software de captura de imagem LAZ EZ V2.0.0.



Figura 13 - Microscópio petrográfico de luz polarizada transmitida utilizado no estudo petrográfico.

### 5.2.2. Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite a identificação e quantificação das fases minerais presentes nas rochas em estudo. Corresponde a uma técnica de análise estrutural pois analisa a estrutura cristalográfica dos minerais presentes na amostra, permitindo a sua identificação.

Os raios-X (RX) foram descobertos pela primeira vez no séc. XIX, em 1895, por Röntgen, que estudou as propriedades da nova radiação, contudo, sem determinar o seu comprimento de onda. Em 1912, Max Von Laue determinou o comprimento de onda e o fenómeno de difração dos RX, resultante da excitação dos átomos do cristal pela radiação primária. O mérito incontestável é atribuído a Bragg e Bragg (1914) que determinaram pela primeira vez a estrutura cristalina de um mineral e corrigiram as ideias de Laue sobre as radiações secundárias.

#### **Fundamentos físicos:**

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que apresentam um comprimento de onda entre  $0.01 \text{ \AA}$  ( $10^{-12} \text{ m}$ ) e  $100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8} \text{ m}$ ). Para determinar a estrutura interna de cada espécie cristalina recorre-se à propagação das radiações eletromagnéticas. Todas as radiações eletromagnéticas têm propriedades semelhantes: propagam-se em linha reta no vazio e têm possibilidade de se refletirem, refratarem e difratarem.

A difração por um cristal é uma propriedade das radiações eletromagnéticas que ocorre de modo descontínuo, segundo direções bem definidas das distâncias reticulares do cristal e do comprimento de onda da radiação usada.

A produção dos RX ocorre quando os eletrões de alta energia se deslocam a elevada velocidade e embatem nos átomos da matéria. Os RX atuam de duas formas distintas:

- ✓ Um eletrão altamente energético pode embater e deslocar um eletrão localizado nas camadas profundas da estrutura de um átomo, ionizando o átomo.
- ✓ Um eletrão de alta energia e velocidade, em vez de colidir com um eletrão interno do átomo, é desacelerado ao passar pelo forte campo elétrico existente junto ao núcleo do átomo.

A radiação produzida é independente da natureza do átomo bombardeado e aparece como uma banda de comprimentos de onda variando continuamente.

A DRX permite identificar o posicionamento de todos os planos cristalográficos de várias faces de um poliedro, que teoricamente é obtido através da Lei da Racionalidade dos Índices de Miller. O preparado pode representar uma rocha (alterada ou não alterada), um solo ou um mineral.

**Equação de Bragg:** Uma rede cristalina é uma distribuição regular tridimensional (cúbica, trigonal, etc.) de átomos no espaço, dispostos numa série de planos paralelos entre si, separados por uma distância  $d$ , a qual varia conforme a estrutura de cada mineral. Para cada mineral, existem planos com diferentes orientações, cada um, com uma distância bem definida. As redes cristalinas atuam como redes de difração de RX, dado que os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dos RX são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas. Como a cada espécie mineral corresponde uma estrutura cristalina específica, então, cada espécie mineral tem um modelo de difração específico, quando bombardeada por um feixe de RX com determinado comprimento de onda, dependendo da natureza do tubo de RX usado (cobre, ferro, tungsténio, molibdénio, cobalto).

As diferenças de comprimento de trajetórias conduzem a uma diferença de fase. A introdução de diferenças de fase conduz a variações de amplitude das ondas refletidas. Quanto maior for a diferença de trajetórias, maior será a diferença de fase, uma vez que se a primeira for medida em comprimento de onda, corresponde exatamente à diferença de fase (também medida em comprimento de onda).

Existem igualmente duas considerações geométricas importantes:

- ✓ O feixe incidente, a normal do plano refletor, e o feixe difratado, os quais são sempre coplanares;
- ✓ O ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido é sempre  $2\theta$ , sendo este conhecido como *ângulo de difração* e que (ao contrário de  $\theta$ ) é normalmente o ângulo medido experimentalmente.

Assumindo que um feixe perfeitamente paralelo e monocromático (de comprimento de onda definido,  $\lambda$ ), incide com um determinado ângulo num cristal, sendo  $\theta$  correspondente ao ângulo medido entre o feixe incidente e um plano particular do cristal em estudo, define-se *feixe difratado* como sendo um grande número de raios difratados, que se reforçam mutuamente uns aos outros (Fig. 14).

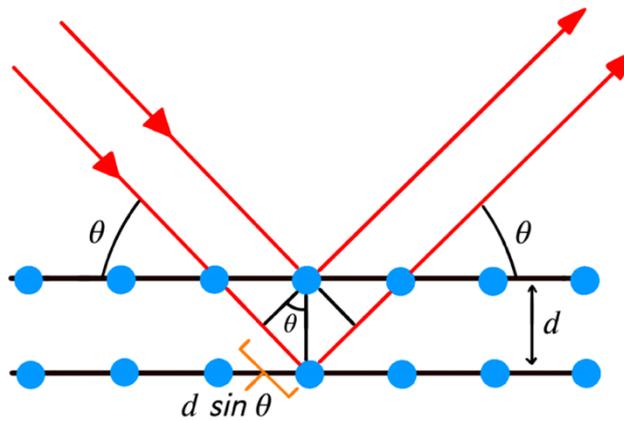


Figura 14 - Difração de RX ao longo dos planos reticulares de um cristal.  $d$  = equidistância entre os planos atômicos da mesma natureza, pertencentes a uma mesma família de planos com índices de Miller do tipo  $(hkl)$ .  $\theta$  = ângulo de difração ou de Bragg.

A equação de Bragg expressa a geometria do efeito da difração ou difusão de RX numa estrutura cristalina:

$$2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) = n\lambda \Leftrightarrow d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)}$$

$d_{hkl}$  - Equidistância entre planos atômicos da mesma natureza, isto é, pertencentes à mesma família de planos com índices gerais  $(hkl)$ .

$\theta$  - Ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos  $(hkl)$  refletoras do cristal.

$n$  - Ordem dos feixes de RX difratados.

$\lambda$  - Comprimento de onda do feixe de RX incidente, que é o mesmo do feixe de RX difratado.

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza da distância entre os centros de dispersão, e uma vez que o **sen  $\theta$**  nunca excede a unidade, podemos escrever:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \leq 1$$

Assim,  $n\lambda$  terá que ser inferior a  $2d$ . Para a difração, o valor mínimo de  $n$  é 1 ( $n = 0$  corresponderia à difração do feixe segundo a direção do feixe transmitido) logo, a condição de difração para qualquer ângulo observável  $2\theta$  é:

$$\lambda \leq 2d$$

### 5.2.2.1. Preparação e Análise das Amostras

As amostras foram analisadas recorrendo ao difractómetro de raios X Rigaku Miniflex (Fig. 15), utilizando uma ampola de cobre com radiação de  $\text{Cu } \alpha$ , monocromatizada por filtro de Ni. A intensidade de radiação utilizada foi de 40 nA e uma tensão de 20 kV, com uma velocidade de rotação do goniómetro de 5seg. p/minuto.

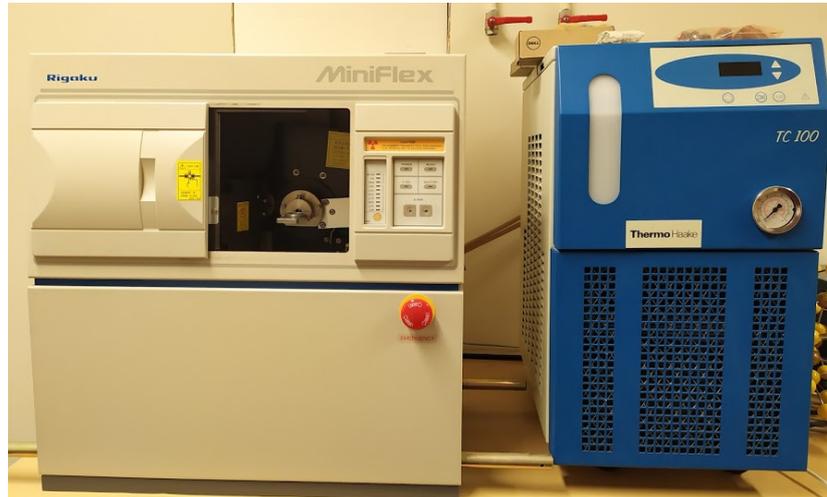


Figura 15 - Equipamento utilizado na difração de raios-X - Rigaku Miniflex.

### 5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier

#### Fundamentos físicos:

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, e o seu principal objetivo é a análise dos níveis de energia de átomos ou moléculas. As transições vibracionais situam-se, normalmente, na região do infravermelho, sendo que a região do espectro eletromagnético de infravermelho se pode dividir em 3 secções principais:

- Infravermelho próximo (região de harmónicos):  
De 0.8 a 2.5  $\mu\text{m}$  (12.500 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Infravermelho médio (região de vibração-rotação):  
De 2.5 a 50  $\mu\text{m}$  (4.000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Infravermelho remoto (região de rotação):  
De 50 a 1.000  $\mu\text{m}$  (200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Para fins analíticos a região com principal interesse situa-se entre 2.5 e 25  $\mu\text{m}$ , isto é, comprimentos de onda entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais da molécula. Os espectros de infravermelho são produzidos por diferentes modos de vibração e de rotação de uma molécula.

Esta técnica identifica o arranjo de átomos que forma a estrutura interna dos poliedros ou mesmo fora da estrutura. O FTIR vai verificar o posicionamento dos átomos dentro do poliedro através da vibração molecular. A principal função desta última é averiguar se o poliedro em causa é perfeito ou deformado.

No caso dos silicatos, o poliedro em questão trata-se de um tetraedro. Num tetraedro perfeito temos no centro um equilíbrio de carga elétrica catiónica  $\text{Si}^{4+}$  com os O nos vértices apicais. Mas como sabemos, na natureza é muito raro encontramos casos perfeitos.

Para que um modo vibracional apareça no espectro do infravermelho e, portanto, para que haja absorção de energia incidente, é essencial que ocorra modificação no momento do dipolo durante a vibração. A vibração de dois átomos semelhantes, um contra o outro, como por exemplo os átomos de oxigénio ou de azoto nas respetivas moléculas, não provoca alteração da simetria elétrica, ou do momento de dipolo, da molécula; estas moléculas não absorvem na região do infravermelho.

Em muitos modos normais de vibração de uma molécula os principais participantes da vibração serão dois átomos reunidos por uma ligação química. Estas vibrações têm frequências que dependem primordialmente das massas dos átomos que

vibram e da constante de força da ligação entre eles. As frequências também são ligeiramente afetadas por outros átomos ligados aos dois átomos vibrantes.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano.

O componente de maior relevância em FTIR é o interferómetro de Michelson que é o responsável pela geração do padrão de interferência. Na figura 16 está ilustrado o modo de operação do interferómetro.

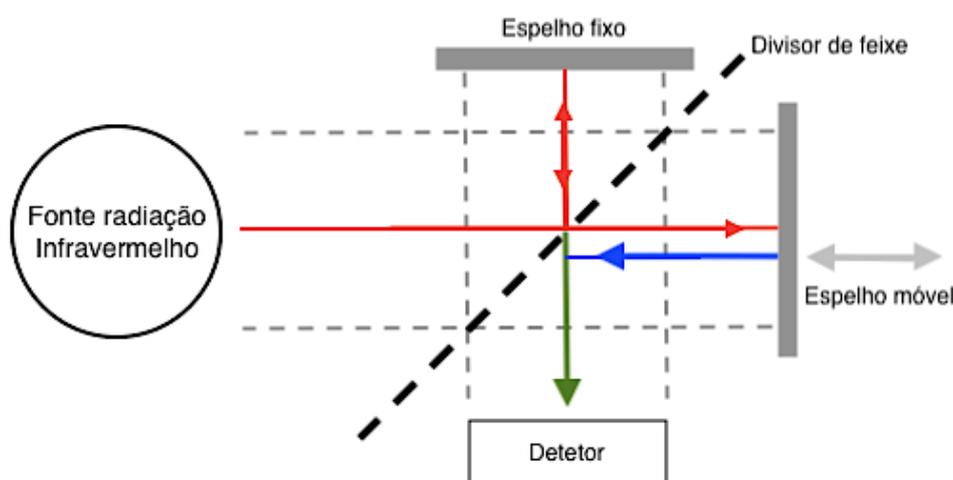


Figura 16 - Esquema de funcionamento de um interferómetro de Michelson. A seta azul indica radiação refletida em fase diferente da incidente (vermelha). As setas a verde indicam o feixe resultante da interferência das radiações vermelha e azul.

### 5.2.3.1. Preparação e Análise das Amostras

As amostras de feldspatos foram analisadas por espectroscopia de infravermelho. Para a utilização desta técnica as amostras foram moídas de forma a obter uma granulometria muito fina. Após a sua moagem, pesou-se 1 mg de cada uma das amostras e 200 mg de Brometo de potássio (KBr) utilizando uma balança de alta precisão (Fig. 17) e procedeu-se à sua homogeneização através de um almofariz sobre uma folha de papel, de forma a evitar a perda de material. Todos os instrumentos foram devidamente limpos entre a homogeneização das amostras para evitar possíveis contaminações. O KBr deve ser preservado num exsiccador de vidro (Fig. 18) de forma a evitar processos de hidratação.



Figura 17 - Balança de alta precisão utilizada na preparação para análise de FTIR.



Figura 18 - Exsicador de vidro utilizado para armazenar e preservar o Brometo de Potássio (KBr) para preparação de amostras para análise de FTIR.

A mistura obtida foi submetida à preparação de pastilhas que foram utilizadas na análise FTIR. As pastilhas foram preparadas recorrendo a uma prensa Specac (Fig. 19) onde a mistura foi colocada dentro de uma cápsula (Fig. 20) e submetida a uma pressão de  $10 \text{ t/cm}^2$  por forma a eliminar o ar existente na amostra e minimizar possíveis interferências na análise. Assim obteve-se um disco fino e transparente que foi colocado num pastilhador com o auxílio de uma espátula (Fig. 20) para se proceder à análise.



Figura 19 - Prensa SPECAC utilizada na análise FTIR.



Figura 20 - Cápsula e Pastilhador utilizados na análise FTIR.

Esta análise foi realizada com recurso a um equipamento Bruker Tensor 27 (Fig. 21) com o auxílio do software Opus, para a obtenção de espectros de infravermelho.



Figura 21 - Equipamento FTIR utilizado (Bruker Tensor 27).

### 5.2.4. Espectrometria de massa de razão isotópica

A espectrometria de massa de razão isotópica (IRMS) determina a razão isotópica  $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$  presente na estrutura dos minerais selecionados para análise. O primeiro espectrómetro de massa para obtenção de razões isotópicas de C, N e O foi contruído por A. O. Nier em 1950.

#### Fundamentos físicos:

Os isótopos são definidos como elementos com diferentes massas atómicas, mas que ocupam a mesma posição na Tabela periódica por apresentarem o mesmo número de eletrões e protões, diferindo apenas no número de neutrões. A massa atómica representada para cada elemento conhecido na Tabela é calculada a partir da média ponderada de cada isótopo do mesmo elemento, de acordo com sua abundância na natureza. Essa abundância é pré-fixada no meio ambiente com a formação do planeta a partir de processos de fusão nuclear nas estrelas de origem do sistema planetário, entretanto, a composição inicial de isótopos não-estáveis (radioativos) varia com os processos de decaimento radioativo que dão origem a elementos distintos, ao passo que os isótopos estáveis mantêm as suas quantidades indefinidamente, porém passando por variações de abundância relativas devido a fracionamentos isotópicos desencadeados em processos físicos, químicos e bioquímicos (Urey, 1947), ou seja, nesses processos há um enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo em relação ao outro, variabilidade que só é possível devido a diferenças das propriedades físicas e químicas do isótopo mais leve, geralmente mais abundante. Moléculas com isótopos mais leves são favorecidas em reações químicas em detrimento as mais pesadas que, além de geralmente apresentarem maiores energias de ligação, também se movem mais lentamente, dificultando a colisão com outras moléculas. Os isótopos naturais de azoto são o  $^{15}\text{N}$  (estável) e  $^{14}\text{N}$  (estável) representados na figura 22 (Lopes *et al.*, 2016).

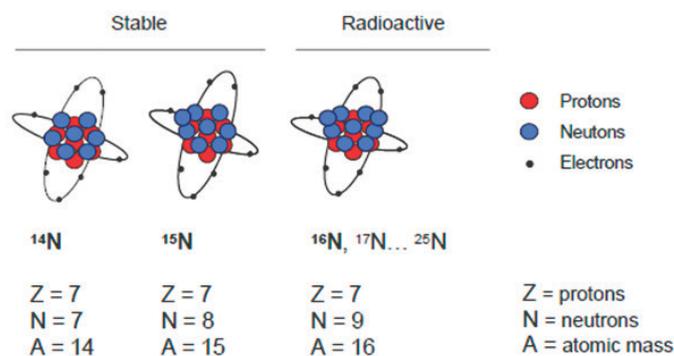


Figura 22 - Isótopos de azoto (Lopes *et al.*, 2016).

#### 5.2.4.1 Preparação e Análise das Amostras

A análise de isótopos estáveis pelo espectrómetro de massa de razão isotópica (IRMS), foi utilizada na discriminação da proveniência de azoto nas amostras selecionadas. As amostras foram analisadas no Centro de Investigacion Científica da Universidad de Málaga, Espanha.

Um espectrómetro de massa Delta V Advantage (Bremen, Alemanha, Thermo Fisher Scientific) acoplado a uma interface ConFlo IV e conectado a um GasBench II com um amostrador automático CTC (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) foi utilizado para esta análise de isótopos de azoto (Fig. 23).



Figura 23 - Espectrómetro de massa Delva V Advantage utilizado na análise de espectrometria de massa de razão isotópica.

Uma alíquota da amostra de água é injetada em frascos de borossilicato de 12 mL (Labco, High Wycombe, Reino Unido), tampados com septos de borracha butílica Labco. Os frascos de amostra foram carregados na prateleira com temperatura controlada. As amostras são registadas com 5 a 8 gotículas de ácido orto-fosfórico a 104 % ( $H_3PO_4$ ) em gás  $CO_2$ , que é então amostrado com um loop de amostragem de 100  $\mu L$  e transportado num fluxo de hélio de 2 mL/min para o espectrómetro de massa. A reação ácido-água começa imediatamente após a injeção.

As amostras foram submetidas à alta temperatura em tubo de combustão e em presença de oxigénio e de óxido de cobre são transformadas em compostos de carbono e azoto ( $CO_2$  e  $NO_x$ ), sendo que o  $NO_x$  é reduzido a  $N_2$  na presença de cobre.

O IRMS determina a razão isotópica das amostras. O equipamento pode determinar a quantidade de cada isótopo presente nas moléculas ionizadas e definir o valor da razão isotópica requisitada, através da equação seguinte, onde R representa a proporção do isótopo mais pesado em relação ao mais leve, tanto na amostra

propriamente dita, quanto no padrão internacional utilizado, que apresenta valor próximo de zero:

$$\delta (\text{‰}) = \left[ \frac{(R \text{ amostra} - R \text{ padrão})}{(R \text{ padrão})} - 1 \right] \times 1000$$

No caso do azoto a equação que determina a razão isotópica, em ‰, pode ser escrita da seguinte forma, onde  $N_2$  atmosférico ( $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N} = 0.003676466$ ) corresponde ao padrão standard:

$$\delta^{15}\text{N} = \left[ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}) \text{ amostra}}{(^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}) N_2 \text{ atmosférico}} - 1 \right] \times 1000$$

Um valor positivo de  $\delta^{15}\text{N}$  significa que a razão do isótopo mais pesado relativamente ao mais leve é maior na amostra do que no padrão, um valor negativo de  $\delta^{15}\text{N}$  significa que a razão do isótopo mais pesado relativamente ao mais leve é menor do que na amostra padrão.

## VI. Resultados

### 6.1. Microscopia Ótica em luz transmitida

A análise microscópica das lâminas delgadas permitiu caracterizar a textura e mineralogia das amostras selecionadas (Tabela 1), de forma a compreender os processos de alteração envolvidos com a circulação de fluidos, que provocam a alteração da composição química dos minerais pela interação fluido vs. rocha.

As lâminas utilizadas para estudar as zonas de alteração da fácies granítica foram analisadas recorrendo à microscopia ótica em luz transmitida, possibilitando assim a caracterização das fases minerais primárias presentes nos granitos, essencialmente nos feldspatos e micas. Para isso procedeu-se ao estudo de duas lâminas delgadas (LM1 e LM2).

#### Lâmina LM1 (amostra 19)

Podemos observar moscovite (Ms) primária cujos planos de clivagem foram preenchidos por biotite (Bt) primária que sofreu um processo secundário de cloritização (Chl) (Fig. 24 A e B). Note-se também que o feldspato ou mesmo a moscovite sofreram um processo de sericitização (Ser).

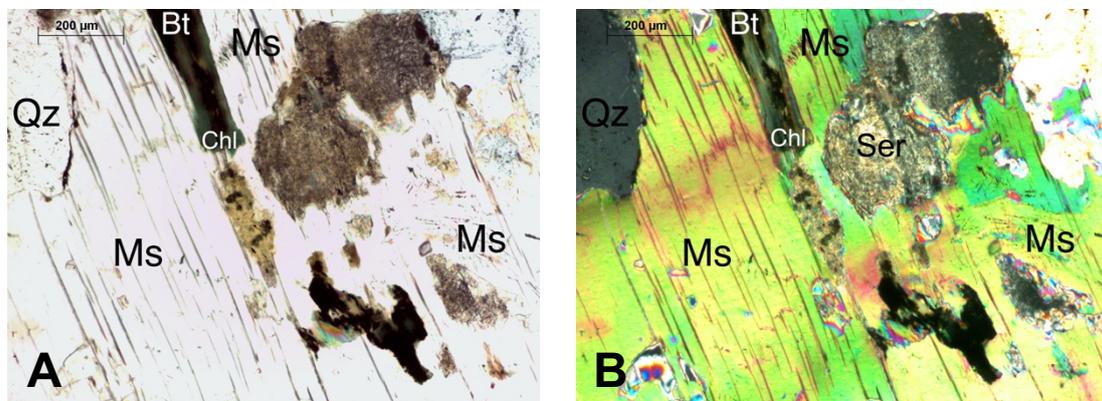


Figura 24 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nicois paralelos (A) e em nicois cruzados (B) representativas da moscovite primária (Ms), biotite (Bt) cloritizada (Chl) e sericitização (Ser) dos feldspatos.

Foram identificados também cristais de feldspato potássico, ortoclase (Or), não alterado com a macla de Carlsbad que lhe é característica (Fig. 25 A, B, C e D). Na figura 25 D nota-se a extinção ondulante do quartzo (Qz).

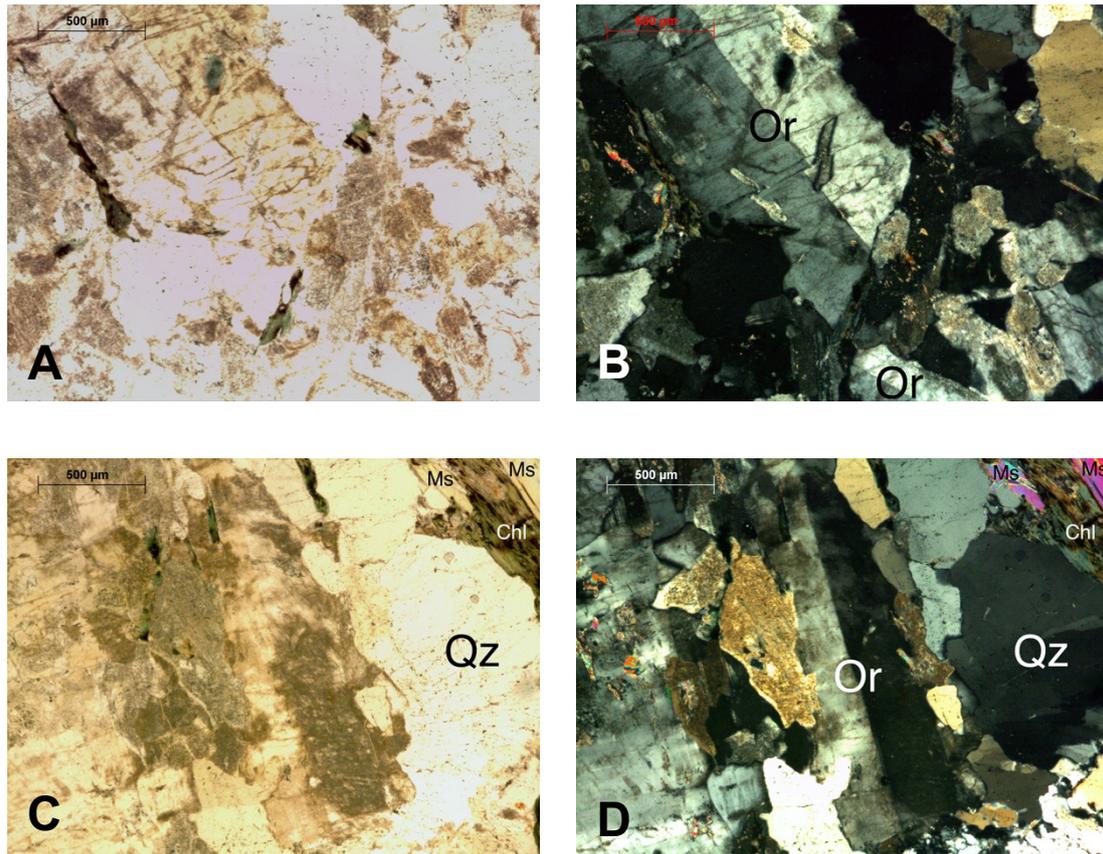


Figura 25 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nicóis paralelos (A) e (C); e em nicóis cruzados (B) e (D) representativas do feldspato potássico presente na lâmina em estudo.

A plagioclase apresenta sericitização (Ser), enquanto a biotite (Bt) é cloritizada (Chl) (Fig. 26 A e B).

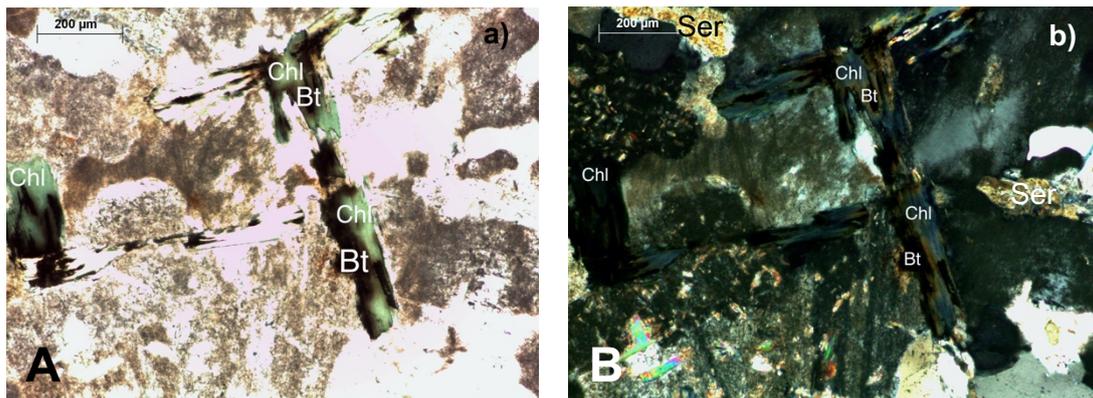


Figura 26 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nicóis paralelos (A) e em nicóis cruzados (B) representativas da cloritização (Chl) da biotite (Bt), sericitização (Ser) das plagioclases.

### Lâmina LM2 (amostra 20)

Na lâmina LM2 é possível observar a albitização dos feldspatos (Fig. 27 A, B, C e D), a presença de cristais euédricos bem definidos de um silicato de titânio (Ti) - esfena (Spn) que ocorre incluso nos cristais de quartzo.

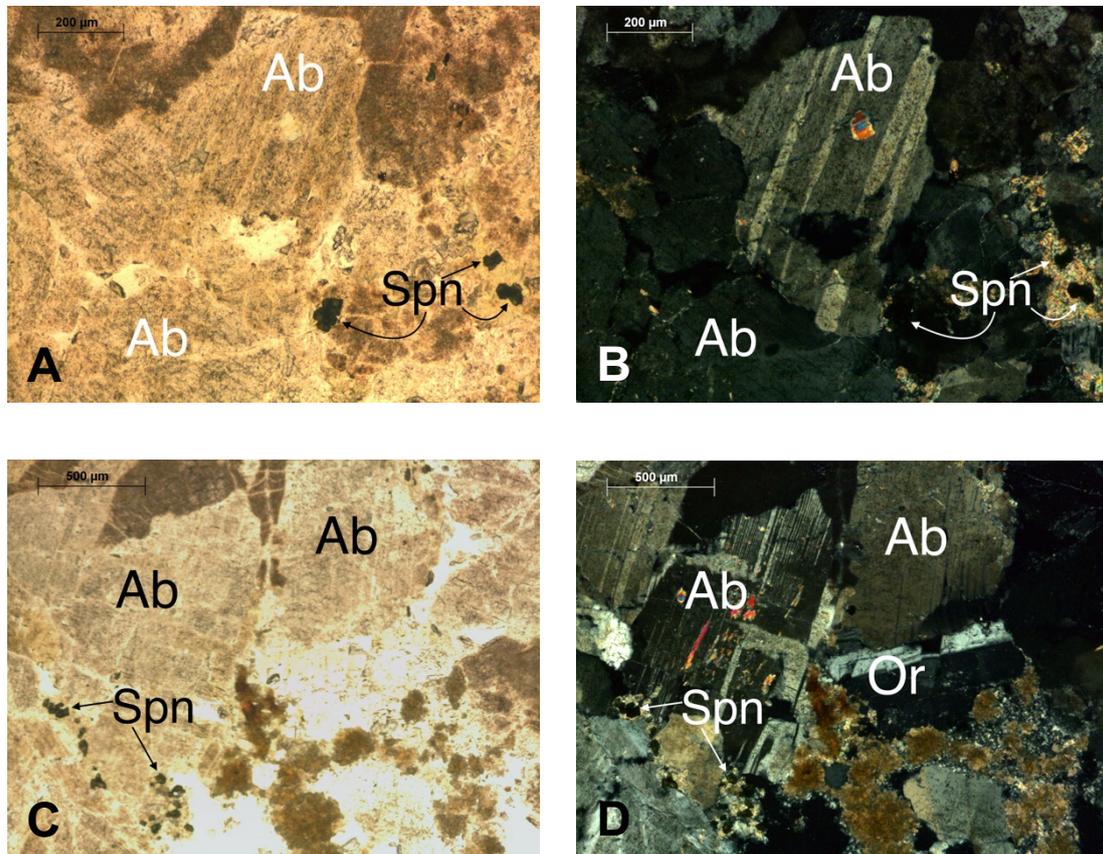


Figura 27 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nicóis paralelos (A) e (C); e em nicóis cruzados (B) e (D) representativas do processo de albitização (Ab) dos feldspatos e da presença de um silicato de titânio – esfena (Spn).

Na figura 28 A e B observa-se feldspato potássico – ortoclase (Or) com a sua macla característica com sobreposição de uma macla polissintética característica das plagioclases. Isto sugere que a ortoclase sofreu albitização promovendo assim a sua alteração para albite (Ab).

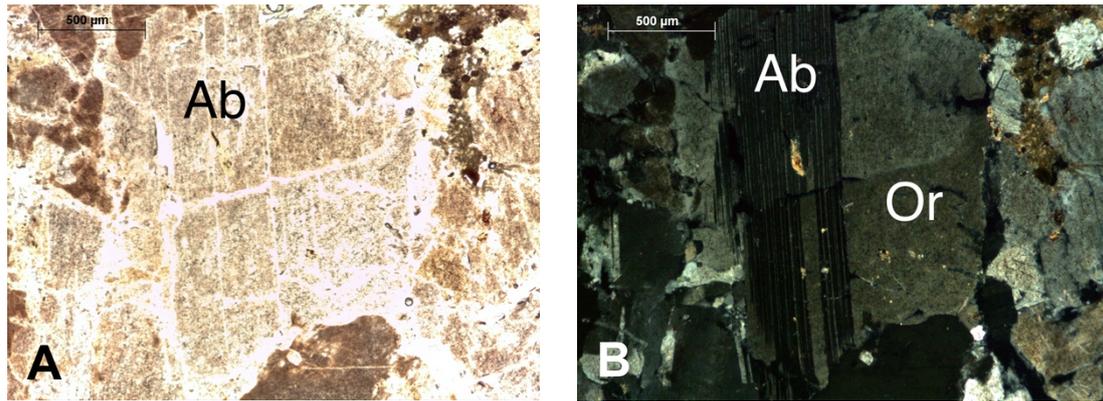


Figura 28 - Imagens ao microscópio petrográfico de luz transmitida em nicos paralelos (A) e em nicos cruzados (B) representativas dos processos de albitização (Ab) dos feldspatos (Or).

## 6.2. Difração de raios-X

Foram analisadas as amostras de feldspatos 9, 19, 20 e 21 (Tabela 1) com a finalidade de obter um conjunto de dados estruturais dos mesmos. Os espectros de difração de raios-X (DRX) de feldspato potássico (FK), apresentam planos de difração do tipo  $d_{hkl}$  bem resolvidas. Os dois padrões de DRX do feldspato potássico mostram diferenças na intensidade das linhas de reflexão 131 (3.03 Å) e 131 (2.95 Å). Além disso, a intensidade diminui para as linhas de reflexão 241 (2.61Å) e 241 (2.52 Å). Isso significa que alguma transformação estrutural de ordem - desordem ocorreu na estrutura do feldspato potássico (*K-feldspar*).

Quartzo e pequenas quantidades de mica (<10%) foram encontrados associados ao feldspato potássico. Os espectros de difração de raios-X obtidos encontram-se nas figuras 29, 30, 31 e 32.

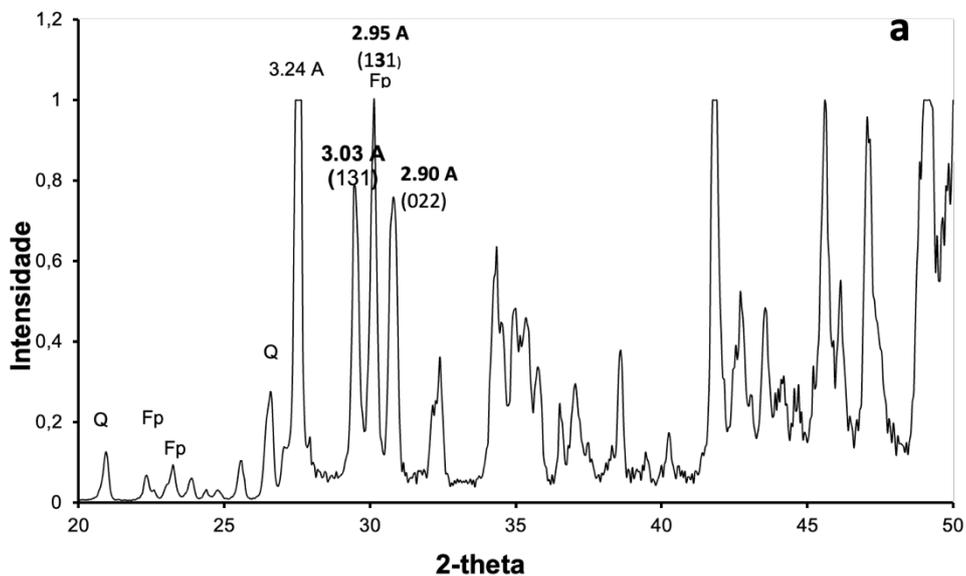


Figura 29 - Espectro de DRX obtido para a amostra 9 (Albite\_Arg).

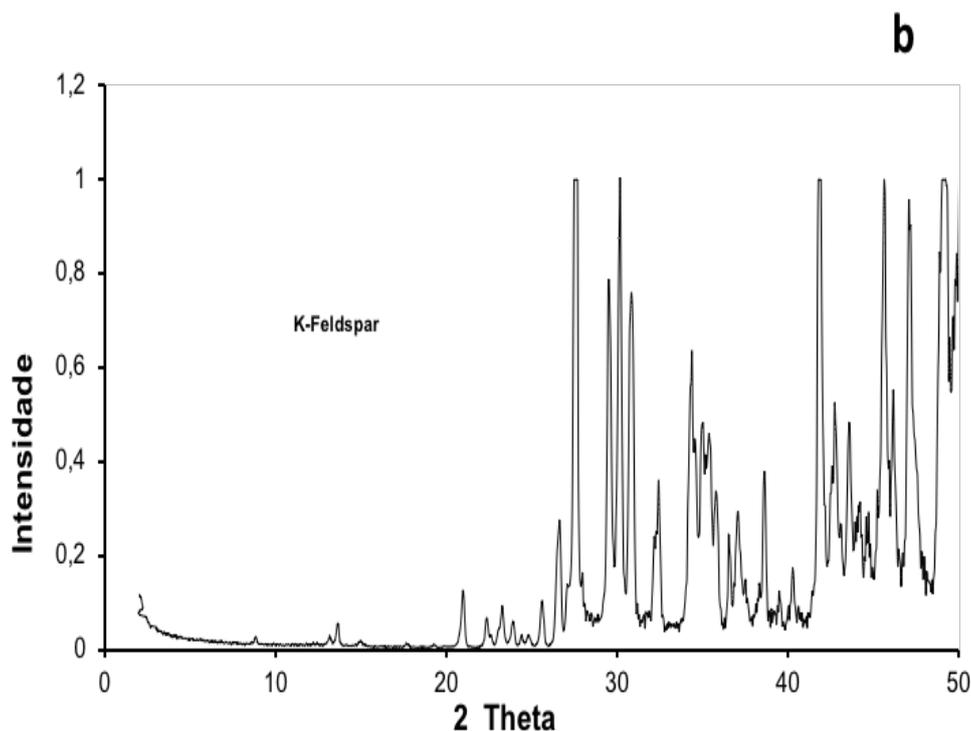


Figura 30 - Espectro de DRX obtido para a amostra 21 (Albite\_MM).

Numa breve análise dos espectros de DRX apresentados nas Figuras 31 e 32, é possível observar no intervalo  $27^\circ - 32^\circ$  2 theta, um *triplet* de planos de difração, isto é, planos de difração do tipo  $(hkl)$ , cujas intensidades diferem para cada plano de difração. Na Figura 31 observam-se os três planos de difração:  $3.29\text{\AA}$  (202),  $3.24\text{\AA}$  (202) e  $3.20\text{\AA}$  (220, 040) bem definidos, enquanto na Figura 32 apresentam-se apenas dois planos (202 e 220). Em termos estruturais estamos a definir um conjunto de defeitos na composição dos feldspatos analisados, com  $\text{NH}_4^+$  fixado na própria estrutura.

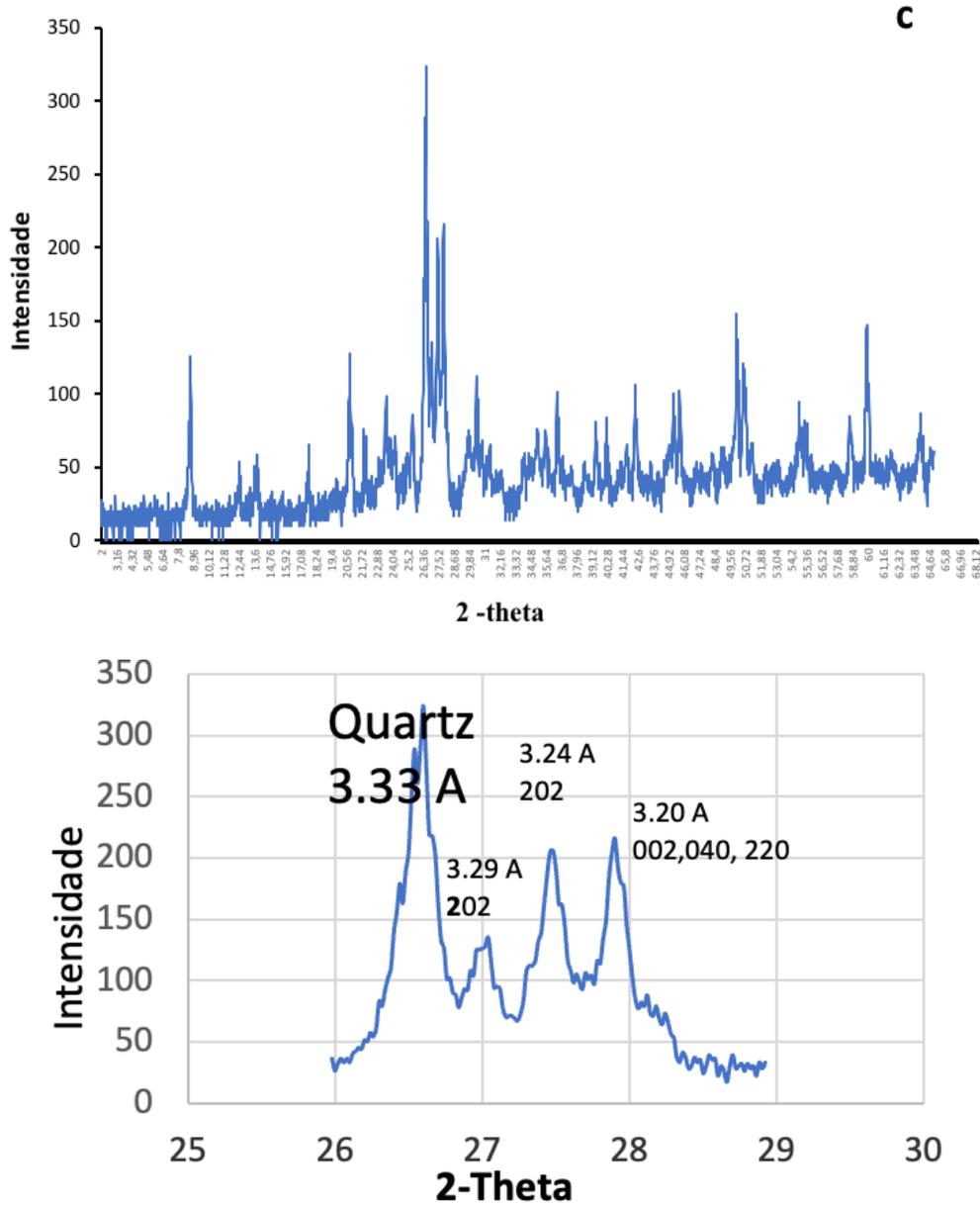


Figura 31 - Espectro de DRX obtido para a amostra 19 (Feldspatos 3) e ampliação do intervalo 2-Theta (25° a 30°).

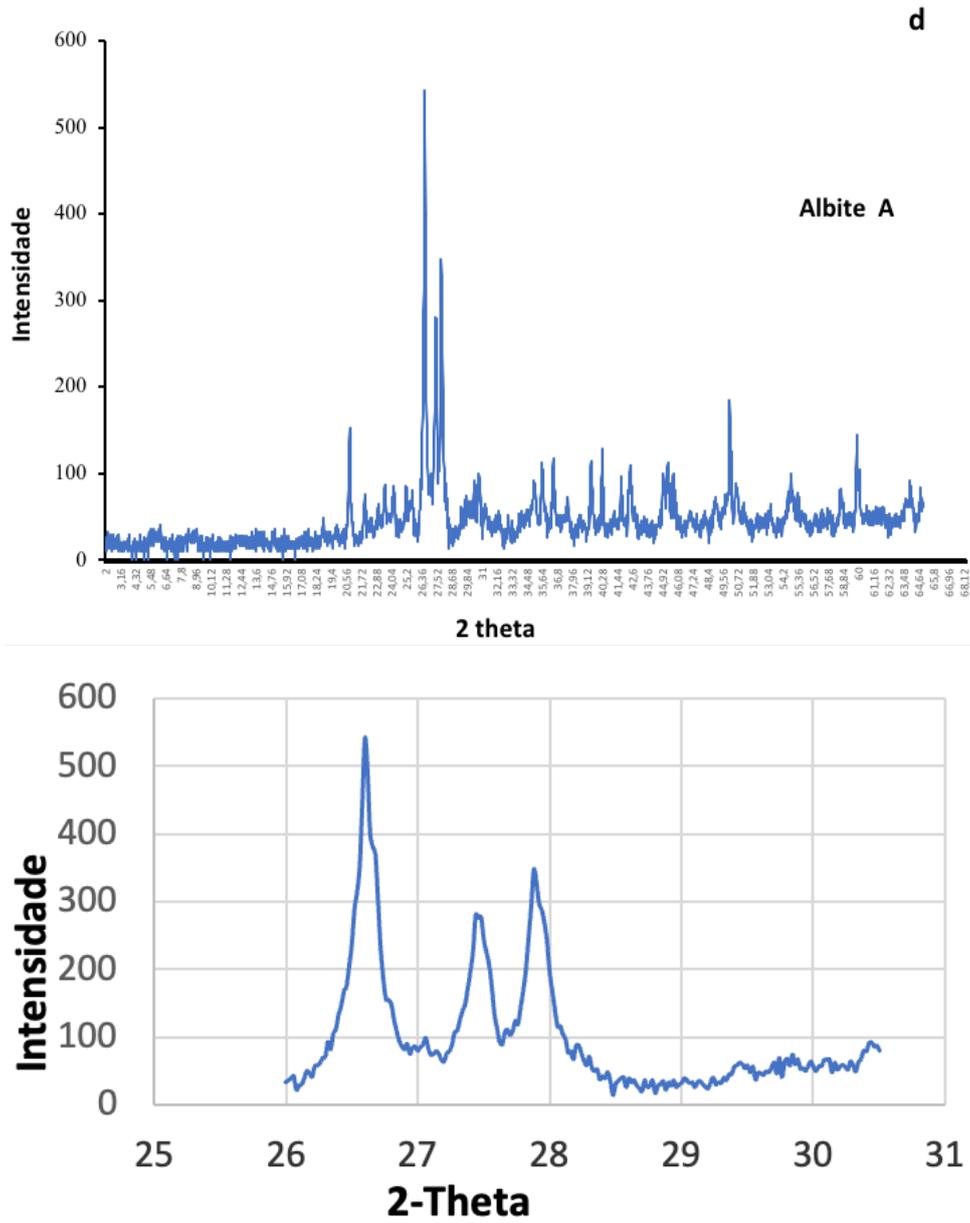


Figura 32 - Espectro de DRX obtido para a amostra 20 (FpAd) e ampliação do intervalo 2-Theta (25° a 31°).

### 6.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada Fourier

Para analisar a possível presença de  $\text{NH}_4^+$  nos feldspatos selecionados (Tabela 1), procedeu-se à análise de FTIR e obteve-se um espectro de infravermelho para cada uma das amostras, na região compreendida entre os  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . As frequências de vibração da ligação N-H correspondem aos  $1430\text{ cm}^{-1}$  (Povnnennykh, 1978; Busigny *et al.*, 2004).

O espectro de infravermelho obtido para a amostra 9 (Fig. 33) revelou um plano de vibração O-H entre  $\approx 3700\text{ - }3000\text{ cm}^{-1}$ . O plano de vibração molecular entre  $\approx 2900\text{ - }2800\text{ cm}^{-1}$  representa o  $\text{CO}_2$  contido na amostra, proveniente da sua exposição à atmosfera. O pico que apresenta aos  $\approx 1627\text{ cm}^{-1}$  corresponde à absorção de água por parte do KBr utilizado para a elaboração da pastilha para análise, por ter estado exposto à atmosfera, daí a importância de ser preservado num exsiccador de vidro. No pico  $1431\text{ cm}^{-1}$  revela a presença de  $\text{NH}_4^+$ , uma vez que é este o plano de vibração molecular que corresponde à ligação N-H. As vibrações de estiramento que caracterizam as ligações Si-O-Si foram registadas no intervalo  $\approx 1300\text{ - }920\text{ cm}^{-1}$  e as que caracterizam as ligações Si-O-Al foram registadas no intervalo  $\approx 900\text{ - }400\text{ cm}^{-1}$  (Povnnennykh, 1978).

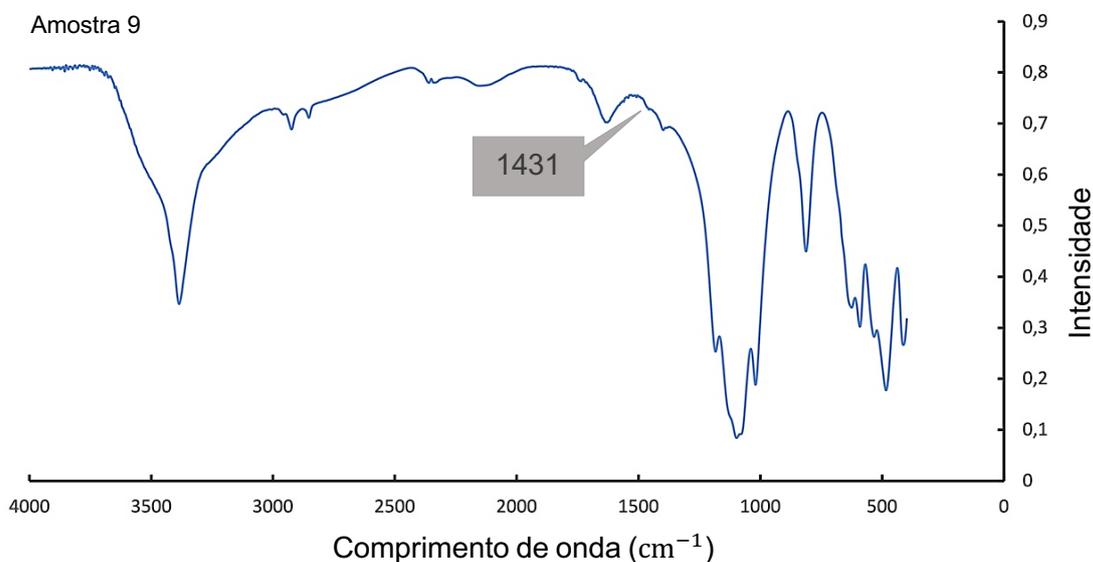


Figura 33 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 9 (Albite\_Arg).

O espectro de infravermelho obtido para a amostra 19 (Fig. 34) revelou um plano de vibração O-H entre  $\approx 3750 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ . O plano de vibração molecular entre  $\approx 2970 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  representa o  $\text{CO}_2$  contido na amostra, proveniente da sua exposição à atmosfera. O pico que apresenta aos  $\approx 1616 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à absorção de água por parte do Kbr utilizado para a elaboração da pastilha para análise. No pico  $1431 \text{ cm}^{-1}$  revela a presença de  $\text{NH}_4^+$ , uma vez que é este o plano de vibração molecular que corresponde à ligação N-H. As vibrações de estiramento que caracterizam as ligações Si-O-Si foram registadas no intervalo  $\approx 1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$  e as que caracterizam as ligações Si-O-Al foram registadas no intervalo  $\approx 850 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (Povnnennykh, 1978).

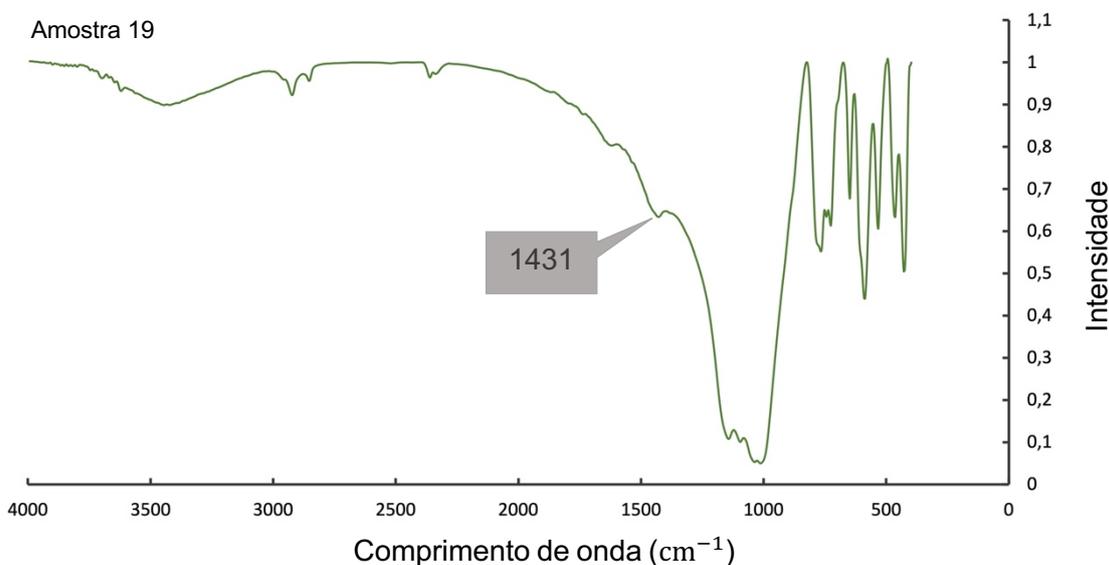


Figura 34 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 19 (Feldspatos 3).

O espectro de infravermelho obtido para a amostra 20 (Fig. 35) revelou um plano de vibração O-H entre  $\approx 3600 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ . O plano de vibração molecular entre  $\approx 2960 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  representa o  $\text{CO}_2$  contido na amostra proveniente da sua exposição à atmosfera. O pico que apresenta aos  $\approx 1631 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à absorção de água por parte do Kbr utilizado para a elaboração da pastilha para análise. No pico  $1428 \text{ cm}^{-1}$  revela a presença de  $\text{NH}_4^+$ , uma vez que é este o plano de vibração molecular correspondente à ligação N-H. As vibrações de estiramento que caracterizam as ligações Si-O-Si foram registadas no intervalo  $\approx 1350 - 900 \text{ cm}^{-1}$  e as que caracterizam as ligações Si-O-Al foram registadas no intervalo  $\approx 800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (Povnnennykh, 1978).

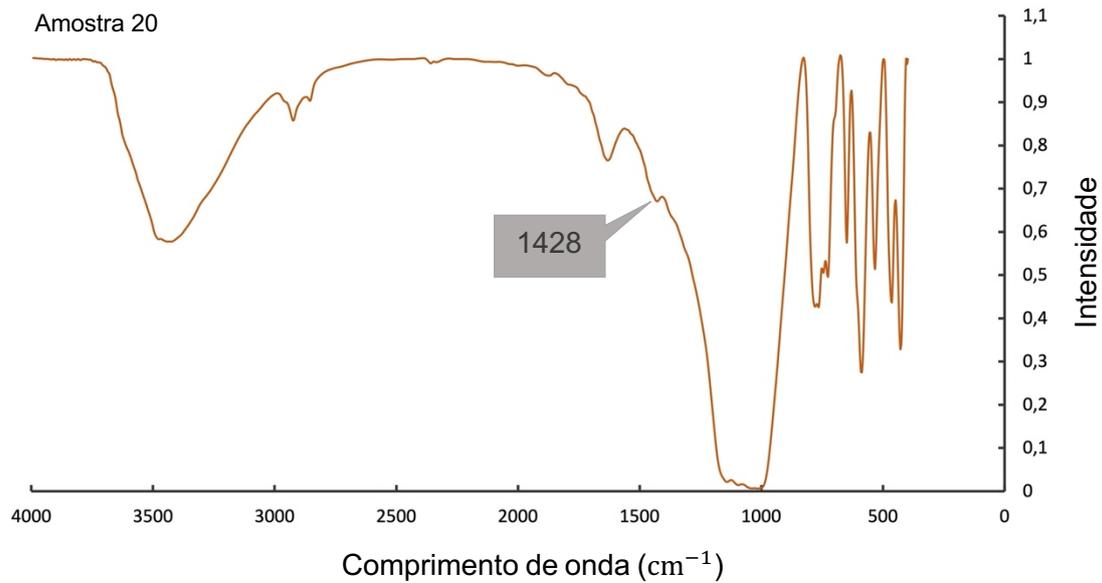


Figura 35 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 20 (Fd\_Ap).

O espectro de infravermelho obtido para a amostra 21 (Fig. 36) revelou um plano de vibração O-H entre  $\approx 3700 - 2970 \text{ cm}^{-1}$ . O plano de vibração molecular entre  $\approx 2960 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  representa o  $\text{CO}_2$  contido na amostra proveniente da sua exposição à atmosfera. O pico que apresenta aos  $\approx 1627 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à absorção de água por parte do Kbr utilizado para a elaboração da pastilha para análise. No pico  $1438 \text{ cm}^{-1}$  revela a presença de  $\text{NH}_4^+$ , uma vez que é este o plano de vibração molecular correspondente à ligação N-H. As vibrações de estiramento que caracterizam as ligações Si-O-Si foram registadas no intervalo  $\approx 1340 - 900 \text{ cm}^{-1}$  e as que caracterizam as ligações Si-O-Al foram registadas no intervalo  $\approx 800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (Povnnennykh, 1978).

Na figura 37 temos a sobreposição de todos os espectros obtidos para a diferenciação e comparação de toda a informação.

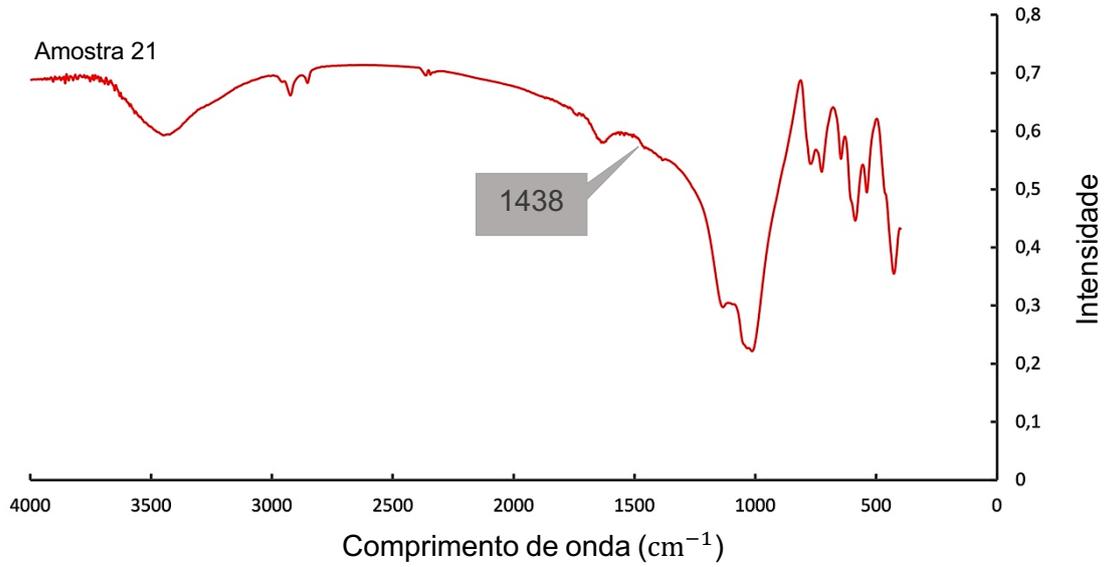


Figura 36 - Espectro de FTIR obtido para a amostra 21 (Albite\_MM).

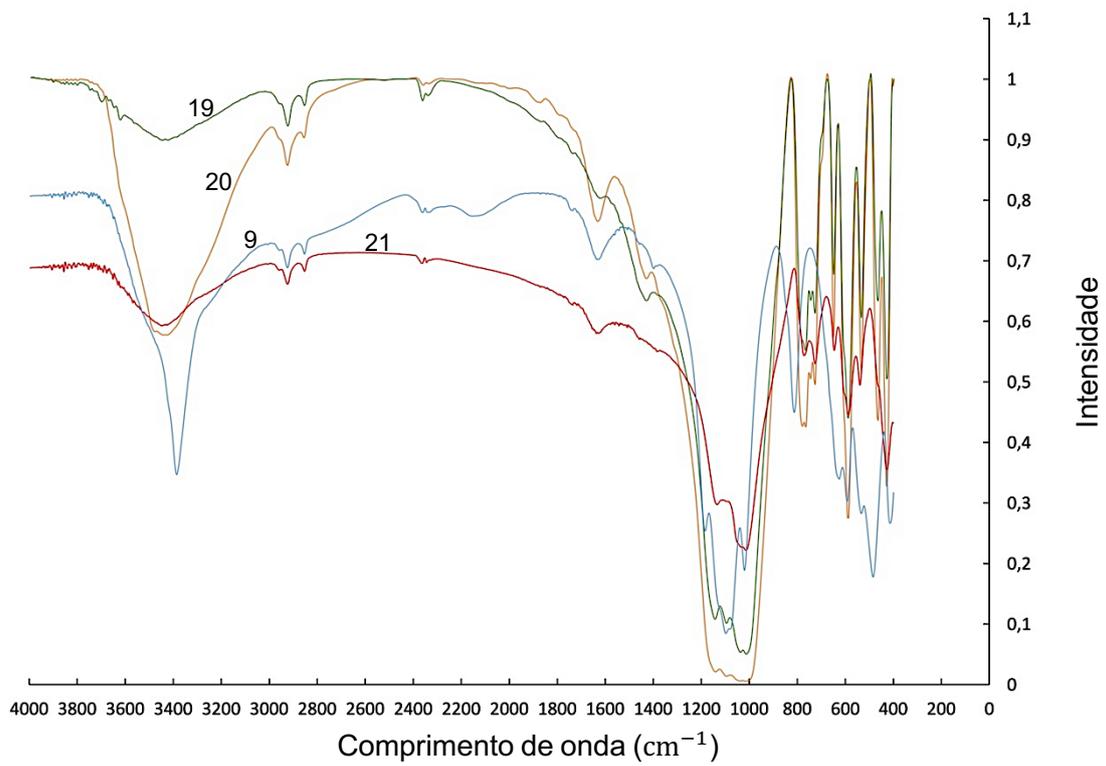


Figura 37 - Sobreposição dos espectros de FTIR obtidos.

#### 6.4. Espectrometria de massa de razão isotópica

Os resultados obtidos relativamente às amostras seleccionadas (Tabela 1) para análise de espectrometria de razão isotópica encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos da análise de espectrometria de massa de razão isotópica.

Amostra	Quantidade (mg)	Wt (%)	$\delta^{15}\text{N}$ vs Ar (‰)	Erro (‰)
9	39.85	0.026	+3.4	0.8
14	39.80	0.780	+9.4	0.8
19	40.44	0.018	+2.9	0.8
20	39.90	0.034	+4.1	0.8
21	40.33	0.009	+3.7	0.8

Tanto os feldspatos como a amostra de *black shales* obtiveram resultados positivos de  $\delta^{15}\text{N}$ . A amostra proveniente dos *black shales* de Albergaria-a-Velha apresenta um valor mais elevado de +9.4 ‰. As amostras de feldspatos apresentam valores entre +2.9 e +4.1 ‰.

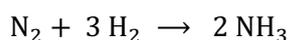
## VII. Discussão

### 7.1. Introdução

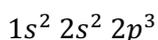
O processo da transferência do  $N_2$  da biosfera para a litosfera, implica a fixação do  $N_2$  nos minerais presentes nos sedimentos, metassedimentos ou nas rochas magmáticas ou pós-magmáticas. A interação água vs. rocha através da circulação dos fluidos meteóricos, hidrotermais ou metamórficos na crosta continental ou oceânica, permitiu a lixiviação dos minerais das rochas, transportando os elementos vestigiais, metais ou elementos leves (B e N) para um novo ambiente sedimentar, metamórfico ou magmático. A circulação dos fluidos hidrotermais ou metamórficos implica, na maioria dos casos, um transporte por parte da água de vários complexos químicos (como  $OH^-$ ,  $CO_2$ ,  $PO_4^{3-}$ ) que complexaram metais, metalóides e actínídeos, em função do próprio ambiente geológico regional. De forma geral, proceder-se-á a uma explicação sucinta tendo em conta as características físico-químicas dos fluidos hidrotermais, que circularam no Maciço Central Ibérico, durante a Orogenia Varisca.

### 7.2. Reações biogeoquímicas de azoto na Litosfera

O  $N_2$  é incorporado na litosfera através da fixação biológica, que representa o principal elo de ligação entre o  $N_2$  atmosférico e o  $N_2$  proveniente da biosfera (Boyd, 2001). A fixação biológica ocorre através de um processo enzimático nos solos e sedimentos marinhos, onde  $N_2$  é reduzido a  $NH_3$  por intermédio de microorganismos simbióticos associados a biota (como vegetais, bactérias, plâncton marinho) cuja reação química simplificada é a seguinte:



Para que esta reação ocorra é necessário o transporte de eletrões que se dá pela ação de moléculas aptas para produzir a nitrogenase, que por sua vez é formada por duas unidades proteicas (proteína de Fe e proteína de Mo-Fe) ambas capazes de realizar este transporte (Boyd, 2001). Como o N tem número atómico sete, isto é, sete prótons e sete eletrões, a sua distribuição eletrónica é a seguinte, com cinco eletrões de valência:



Para se tornar estável e adquirir um comportamento semelhante ao dos gases nobres, une-se a outro átomo de N através de uma ligação covalente tripla, formando a molécula diatómica  $N_2$  com oito eletrões de valência (Fig. 38):

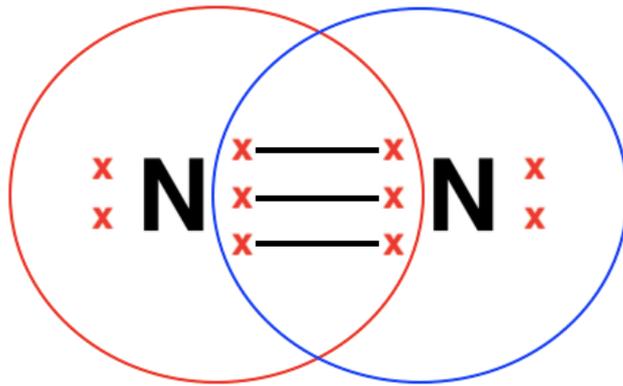
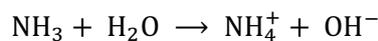


Figura 38 - Molécula diatómica de azoto em Notação de Lewis.

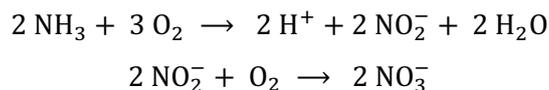
Então, como é necessário transporte e reduzir oito eletrões, e como para cada eletrão as unidades proteicas utilizam 2 ATPs, há um gasto de energia de 16 ATPs na reação (Boyd, 2001):



O  $\text{NH}_3$  sofre hidrólise e forma  $\text{NH}_4^+$  através da ação de microorganismos aeróbios e anaeróbios na presença de água, que utilizam a matéria orgânica como fonte de energia:



Depois, embora o  $\text{NH}_4^+$  seja produzido pelo processo de mineralização, o nitrato é a principal forma inorgânica de azoto no oceano, e através do processo de nitrificação por parte de bactérias aeróbias, dá-se a oxidação de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  onde as bactérias utilizam o  $\text{NH}_4^+$  como fonte de energia (Boyd, 2001):



Através da ação de microorganismos anaeróbios no solo que utilizam o nitrato no seu processo de respiração, os compostos de oxigénio são retirados da estrutura dos nitratos e estas bactérias libertam  $\text{N}_2$  de volta a atmosfera, realizando assim o processo que se designa por desnitrificação (Bebout *et al.*, 2013). O restante nitrato presente no solo é assimilado pelas plantas e, com a sua morte e a dos animais que as consomem ao longo da cadeia alimentar, fica disponível na biomassa sob a forma de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  (Thomazo e Papineau, 2013). Estes são incorporados nos sedimentos ao longo da diagénese durante o processo de maturação da matéria orgânica, onde acabam fixados nos feldspatos e micas (Bebout *et al.*, 2013). A matéria orgânica

presente no solo também pode sofrer humificação, onde esta liberta óleos húmicos (húmus) e ocorre libertação de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  que ficam dissolvidos na água meteórica.

O N é aprisionado nos minerais da crosta terrestre como  $\text{NH}_4^+$ , através de um conjunto de processos de mineralização. Como já foi referido, a formação de  $\text{NH}_4^+$  ocorre durante a hidrólise de  $\text{NH}_3$ . O processo de mineralização implica a fixação de  $\text{NH}_4^+$  nos silicatos e sulfatos dos minerais das rochas graníticas, rochas metamórficas ou rochas alteradas em condições hidrotermais, devido à circulação de fluidos metamórficos na crosta terrestre.

Os processos de nitrificação, desnitrificação e mineralização de N nos diversos reservatórios da Terra, está apresentado na Figura 39. Salienta-se que o processo de mineralização de N ocorre também nos solos argilosos, quando existe um excesso de nitratos.

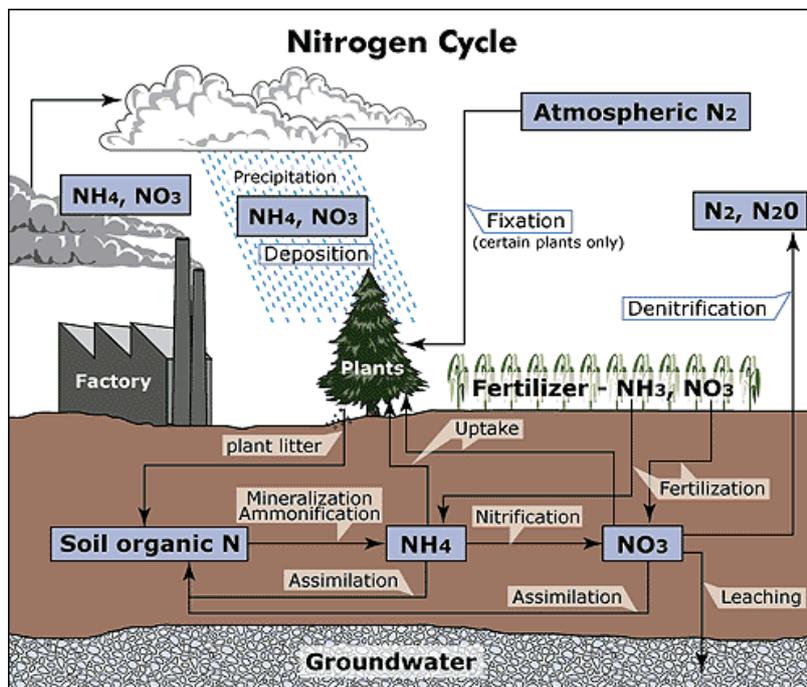


Figura 39 - Processos de nitrificação, desnitrificação e de mineralização de N nos diversos reservatórios da Terra (Hoefs, 1997).

### 7.3. Características geoquímicas dos fluidos hidrotermais no Maciço Central Ibérico

A circulação de fluidos hidrotermais tem um papel fundamental naquilo que é a entrada ou saída de azoto nas rochas da crosta terrestre. Os processos hidrotermais são responsáveis pelo transporte e deposição de elementos químicos, onde o principal agente é a água. A interação fluido vs. rocha tem um papel importante na química dos fluidos que circulam na crosta. A química destes fluidos depende, na maioria dos casos, do tipo de litologia encaixante ou das fontes primárias de produção destes fluidos associados ao desenvolvimento de um sistema magmático-hidrotermal, hidrotermal-meteórico ou metamórfico.

Noronha *et al.*, (2013) distinguiram dois grandes ciclos de circulação e deposição de metais e identificaram uma variedade de fluidos hidrotermais caracterizados como fluidos aquosos ( $H_2O$ , NaCl) de baixa salinidade com vestígios de  $CH_4$  e  $CO_2$  na fase volátil provenientes de uma influência externa ao sistema magmático no Maciço Central Ibérico (Mateus e Noronha, 2010; Noronha, 2017). Os fluidos foram resultado de processos complexos de origem metamórfica.

Durante a interação fluido vs. rocha, estes fluidos sofrem alterações na sua composição química, nomeadamente devido ao enriquecimento em  $CH_4$  e  $CO_2$ , originando então fluidos aquo-carbónicos. Esta fase volátil pode ser dominada por  $CO_2$ , mas no caso de a rocha encaixante conter matéria orgânica, esta fase é dominada por  $CH_4$  e o  $CO_2$  é praticamente ausente (envolvimento de fluidos aquosos superficiais meteóricos (Mateus e Noronha, 2010).

Os fluidos aprisionados em quartzo leitoso presentes em estruturas de cisalhamento sin-D3 representam um exemplo de fluidos do tipo aquo-carbónico. Depositam-se primeiro os tungstatos e os sulfuretos mais precoces como a arsenopirite e pirite. Os últimos fluidos são aquosos, oxidantes e de baixa salinidade e resultam de um influxo de fluidos meteóricos associados à **deposição de Au Varisco** (Noronha *et al.*, 2013).

O segundo ciclo está intimamente associado à ascensão e instalação dos granitos biotíticos pós-tectónicos. A sua instalação em níveis crustais altos implicou metamorfismo de contacto e reativou o sistema convectivo que provocou a mineralização do desenvolvimento de **mineralizações de W do tipo skarn** (Noronha *et al.*, 2013). Os primeiros fluidos são aquosos e salinos, de origem predominantemente magmática presentes em minerais como quartzo e topázio nas fases mais precoces. Estes fluidos misturam-se com fluidos meteóricos, que com a interação das rochas envolventes, ficam enriquecidos em compostos como  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $N_2$ . Como resultado

destes processos, ocorre a deposição dos principais óxidos e tungstatos (cassiterite, volframite e/ou scheelite) e na sequência do enriquecimento em  $\text{CH}_4$  na fase volátil e aumento da densidade dos fluidos, a deposição dos principais sulfuretos como a calcopirite e esfalerite. Segundo Noronha (2017), associadas a granitos biotíticos sin-, tardi- a pós-D3 ocorrem **mineralizações de W(Sn) e W (Mo-Cu-Sn) em filões de quartzo**. Com a entrada de fluidos superficiais (água de mar) no sistema, os compostos voláteis deram lugar sucessivamente a sais e, por arrefecimento, os fluidos tornam-se cada vez mais salinos e densos (associada a estes fluidos temos as mineralizações de Pb) (Noronha *et al.*, 2013).

Portanto, a maior parte dos fluidos que migram para a crosta superior no final da Orogenia Varisca, eram fluidos aquosos modificados, caracterizados pela presença de uma componente volátil ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ ) dominados por águas ricas em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , que circulam e interagem com as rochas metamórficas onde adquirem as suas características químicas. Nos depósitos associados aos granitos Variscos, há evidências de uma série de eventos de fraturação que permitiu a circulação de fluidos aquosos tardios em níveis crustais relativamente rasos sob condições de P e T baixas (Noronha, 2017).

O  $\text{N}_2$  presente na composição química dos fluidos na fase volátil, deriva dos fluidos meteóricos que, advém do processo de humificação da matéria orgânica onde o  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  que ficam dissolvidos na água meteórica, mas também da interação fluido vs. rocha que contêm o  $\text{NH}_4^+$  fixado essencialmente nos feldspatos (Honma e Itihara, 1981; Busigny e Bebout, 2013).

## 7.4. Fixação de amónio nos aluminossilicatos

Como foi referido anteriormente, o  $\text{NH}_4^+$  encontra-se essencialmente nos feldspatos e micas dos granitos (Honma e Itihara, 1981; Busigny e Bebout, 2013). Neste caso, as amostras seleccionadas como representativas para este estudo são, essencialmente, feldspatos. No que respeita a classe química dos minerais, os feldspatos pertencem ao grupo dos silicatos, mais concretamente dos aluminossilicatos (tectossilicatos), grupo de elevada importância em ser estudado visto que nele se encontram a maioria dos minerais presentes na crosta terrestre e, por isso, os minerais principalmente envolvidos na formação das rochas. Os feldspatos são aluminossilicatos de Na, K e Ca e mais raramente de Ba, constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ), na qual o poliedro perfeito (Fig. 40) teria o catião de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) que se encontra no centro ligado a vértices apicais onde se encontram os iões de oxigénio ( $\text{O}^{2-}$ ), sendo que um oxigénio é comum a dois tetraedros (Powers e Steinour, 1995):

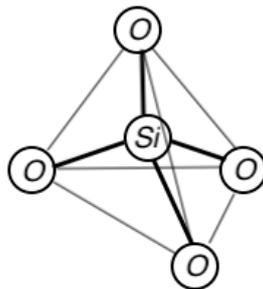


Figura 40 - Estrutura de um tetraedro de sílica.

Como se trata de um aluminossilicato, isto é, é constituído por alumínio, silício e oxigénio, pode ocorrer substituição isomórfica de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) provocando uma deficiência de carga elétrica que é compensada pela introdução de um catião metálico como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em espaços existentes entre as cadeias de grupos  $\text{SiO}_4$  (Fig. 41). Visto que o  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{K}^+$  têm um raio iónico muito semelhante, o  $\text{NH}_4^+$  tem tendência a substituir isomorficamente o  $\text{K}^+$  entrando assim na estrutura dos feldspatos.

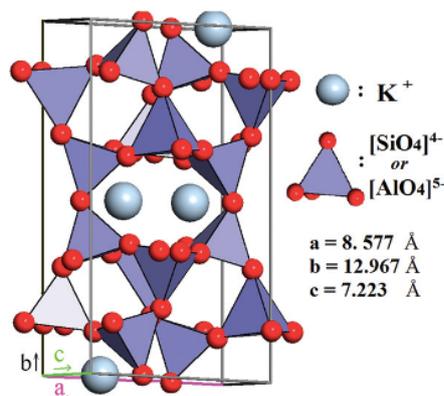


Figura 41 - Estrutura cristalocquímica dos feldspatos.

## 7.5. Interpretação dos dados isotópicos de Azoto

Os resultados obtidos (Tabela 2) refletem valores de  $\delta^{15}\text{N}$  nos feldspatos entre +2.9 ‰ e +4.1 ‰, e +9.4 ‰ para a amostra proveniente do *black shale*. Salienta-se que o  $\text{N}_2$  atmosférico apresenta valores de  $\delta^{15}\text{N}$  próximos de 0. Na Figura 42 é possível observar os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  nos diversos reservatórios da Terra. Neste caso, estamos a lidar com o N orgânico (*Soil and Subsurface*) onde os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  podem variar de +3 ‰ a +9 ‰, de acordo com os dados apresentados por Hoefs (1997).

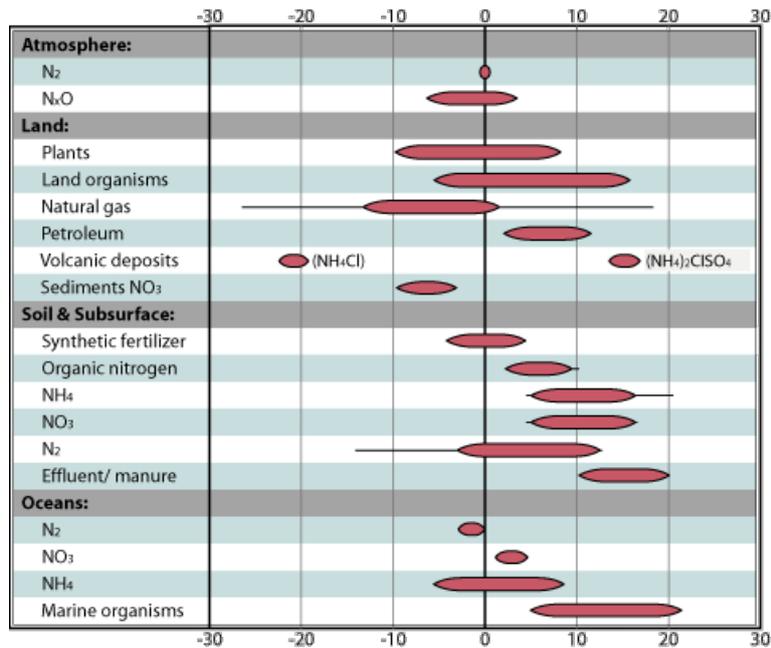


Figura 42 - Valores de  $\delta^{15}\text{N}$  nos diversos reservatórios da Terra relativamente ao  $\text{N}_2$  atmosférico (Hoefs, 1997).

## 7.6. Implicações metalogénicas

As mineralizações de Sn, W, Au e U ocorrem na sua maioria em jazigos filonianos quartzosos hidrotermais, em granitos Variscos, que intruíram o encaixante metassedimentar da ZCI. Os minerais portadores de metais terão sido cristalizados a partir de fluidos hidrotermais.

A definição de sistema hidrotermal implica que o próprio metal se encontre dissolvido num fluido aquoso com um conjunto de características físico-químicas. Um sistema hidrotermal inclui a existência de uma fonte de calor, neste caso a câmara magmática, assegurada pelo contexto geotectónico de colisão de placas continentais. No topo da câmara magmática ocorre um fundido cristalizado que sofre diferenciação magmática. Com o evoluir da diferenciação ocorre entrada de  $\text{H}_2\text{O}$  no sistema, assim como de F, B, Cl, que formam uma componente volátil com a função de separar os metais do próprio fundido magmático, permitindo que estes se acumulem na câmara

magmática. A componente volátil, é ainda responsável por reduzir a viscosidade do fundido, que através da redução de densidade, ascende ao longo das falhas presentes no metassedimentar da ZCI. Durante o processo de ascensão do magma, este mistura-se com um fluido meteórico que circula na região mais superficial do sistema, rico em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  provenientes do contacto da água do mar com a atmosfera, mas, também, da interação do próprio magma com o encaixante metassedimentar.

Por fim, o magma ascende para instalar rochas graníticas onde ocorrem mineralizações de Sn, W, Au e U, cujos feldspatos e micas são ricos em  $\text{NH}_4^+$ . Isto é, a circulação de fluidos hidrotermais tem um papel fundamental nos processos metalogénicos, mas também no transporte de  $\text{N}_2$  e formação de feldspatos e micas ricos em  $\text{NH}_4^+$ .

## VIII. Conclusões

Este trabalho seguiu uma ordem de apresentação dos temas abordados, de forma a facilitar a sua elaboração e a compreensão dos processos e dinâmicas envolvidas, enriquecendo e cimentando assim o conhecimento adquirido ao longo do meu percurso académico. Por outro lado, adquiri capacidades para desenvolver um trabalho científico como este, mesmo com todas as limitações envolvidas, onde os objetivos propostos para o mesmo foram cumpridos.

É de referir a importância de azoto na existência de vida terrestre, assim como, do seu rastreio no passado do nosso planeta. Quem sabe, no Arcaico aquando da composição anóxica da atmosfera, e conseqüente inibição da oxigenação dos oceanos, tenha sido o lento processo de maturação da matéria orgânica, que incorporou o azoto antes deste período, o único mecanismo de incorporação de  $N_2$  e  $NH_4^+$  na litosfera, permitindo a permanência deste elemento leve no planeta e que a dinâmica biogeoquímica do azoto persistisse até aos dias de hoje.

O azoto é um elemento leve presente em todos os reservatórios da Terra. Mesmo assim, é um elemento químico exótico numa rocha granítica. Tanto o azoto como o amónio podem ser incorporados na litosfera tendo em conta a dinâmica das placas tectónicas ao longo das épocas geológicas. Inicialmente, ocorre fixação biológica de  $N_2$  por parte da biota, que após a sua morte e dos animais que as consomem, resultam em matéria orgânica apta a fixar o  $N_2$  e  $NH_4^+$ , que sofre maturação junto com os sedimentos durante os processos de diagénese ou metamorfismo. Como a diagénese ou metamorfismo dos sedimentos se dá num ambiente redutor, a componente orgânica não é oxidada. A circulação de fluidos meteóricos ao longo destes sedimentos, permite que estes enriqueçam  $N_2$  e  $NH_4^+$ , que por sua vez tendem a estabilizar na presença destes fluidos.

Na ZCl, os fluidos ricos em voláteis como  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $N_2$ , estão associados às mineralizações de Sn, W, Au e U que permitiram a precipitação de metais em filões quartzosos hidrotermais. Por sua vez, estes fluidos permitiram o transporte de  $N_2$  e o enriquecimento de  $NH_4^+$  por parte dos feldspatos.

Através da microscopia em luz transmitida, notou-se que na estrutura dos feldspatos ocorreram processos de alteração hidrotermal, como cloritização, sericitização e albitização.

Na caracterização estrutural dos feldspatos por espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X, detetou-se uma ordem-desordem estrutural e encontrou-se o

plano de vibração molecular de  $\text{NH}_4^+$  nas 4 amostras de feldspatos selecionadas para análise.

Nos resultados de espectrometria de massa de razão isotópica, todas as amostras obtiveram um valor positivo de  $\delta^{15}\text{N}$ , revelando serem mais ricas no isótopo pesado  $^{15}\text{N}$ , do que no isótopo mais leve  $^{14}\text{N}$ . Como já era de esperar, obteve-se um valor de  $\delta^{15}\text{N}$  na amostra de *black shales* de Albergaria-a-Velha maior do que nas amostras de feldspatos, uma vez que é amostra mais rica em matéria orgânica, a única capaz de fixar  $^{15}\text{N}$ . Os valores positivos de  $\delta^{15}\text{N}$  nas amostras dos feldspatos confirmam a interação dos feldspatos ricos em  $\text{NH}_4^+$ , com um fluido metamórfico rico em N, fixado inicialmente pela matéria orgânica que o disponibilizou na água meteórica, onde provavelmente ocorreu fracionamento isotópico  $\text{NH}_4 - \text{N}_2$ .

Espera-se que este trabalho sirva de gatilho para o início de um estudo complexo e aprofundado no futuro, com mais tempo, com contribuição da determinação de maior variedade de elementos em amostras, utilização de técnicas analíticas avançadas, e quem sabe, permita encontrar novas abordagens para o conceito de dinâmica biogeoquímica de azoto no nosso planeta assim como, da sua relação com as mineralizações existentes no Maciço Ibérico Central.

## IX. Referências Bibliográficas

- Antunes, I. M. H. ., Neiva, A. M. R., Silva, M. M. V. G., & Corfu, F. (2010). Magmatismo Ordovícico e Varisco na Zona Centro Ibérica de Portugal: Evidências Isotópicas. X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa - XVI Semana da Geoquímica, 761 – 770.
- Arenas, R., Farias, P., Gallastegui, G., Gil Ibarguchi, J. I., González Lodeiro, F., Klein, E., Marquínez, J., Martín Parra, L. M., Martínez Catalán, J. R., Ortega, E., Pablo Maciá, J. G. De Peinado, M. & Rodríguez-Fernández, L. R. (1988). Características geológicas y significado de los dominios que componen la Zona de Galicia – Tras-os-Montes. II Congr. Geol. España, Simpósios, 75-84.
- Azevedo, M. do R., & Aguado, B. V. (2006). Origem E Instalação De Granitóides Variscos Na Zona Centro-Ibérica. Geologia de Portugal No Contexto Da Ibéria, 1 – 15.
- Bebout, G. E., Fogel, M. L., & Cartigny, P. (2013). Nitrogen: Highly Volatile yet Surprisingly Compatible. *Elements*, 9(5), 333–338.
- Boyd, S. R. (2001). Nitrogen in future biosphere studies. *Chemical Geology*, 176(1–4), 1–30.
- Busigny, V., & Bebout, G. E. (2013). Nitrogen in the Silicate Earth: Speciation and Isotopic Behavior during Mineral-Fluid Interactions. *Elements*, 9(5), 353–358.
- Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P., & Javoy, M. (2004). Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 89 (11–12).
- Cabral Pinto, M. M. S., Silva, M. M. V. G., Neiva, A. M. R., Guimarães, F. M., & Silva, P. B. (2009). Uranium minerals from a Portuguese variscan peraluminous granite, its alteration, and related uranium-quartz veins. *Uranium: Compounds, Isotopes and Applications*, 287–318.
- Cartigny, P., & Marty, B. (2013). Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere-crust-mantle connection. *Elements*, 9(5), 359–366.
- Cedeño, D. G., Conceicao, R. V., de Souza, M. R. W., Quinteiro, R. V. S., Carniel, L. C., Ketzner, J. M. M., Rodrigues, F., & Bruzza, E. do C. (2019). An experimental study on smectites as nitrogen conveyors in subduction zones. *Applied Clay Science* (2019) 168 (1–6), 409 – 420.
- Conde, L., Pereira, V., Ribeiro, & Thadeu, D. (1971). Jazigos hipogénicos de estanho e volfrâmio. I Chilage, Madrid – Lisboa, 1 – 81.
- Cotelo Neiva, J. M. (2003). Jazigos portugueses de minérios de urânio e sua génese. A

- Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos, (15–76).
- Dallmeyer, R. D., Martínez Catalán, J. R., Arenas, R., Gil Ibarguchi, J. I., Gutiérrez Alonso, G., Farias, P., Bastida, F., & Aller, J. (1997). Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian Massif: Evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of regional fabrics. *Tectonophysics*, 277(4), 307–337.
- Dias, G., Leterrier, J., Mendes, A., Simões, P. P., & Bertrand, J. M. (1998). U-Pb zircon and monazite geochronology of post-collisional Hercynian granitoids from the Central Iberian Zone (Northern Portugal). *Lithos*, 45(1–4), 349–369.
- Dias, G., Noronha, F., Almeida, A., Simões, P. P., Martins, H. C. B., & Ferreira, N. (2010). Geocronologia e petrogénese do plutonismo tardi-varisco (NW de Portugal): síntese e interferências sobre processos de acreção e reciclagem crustal na zona centro-ibérica. *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História*. Vol. I - Petrologia e Geoquímica, 143–160.
- Dias, G., Simões, P. P., Ferreira, N., & Leterrier, J. (2002). Mantle and Crustal Sources in the Genesis of Late-Hercynian Granitoids (NW Portugal): Geochemical and Sr-Nd Isotopic Constraints. *Gondwana Research*, 5(2), 287–305.
- Díez Balda, M., Vegas, R., González Lodeiro, F. (1990). Structure of the autochthonous sequences of Central Iberian Zone. Dallmeyer, R. D., Martínez García, E. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, New York, 172–188.
- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín Parra, L. M., Martínez Catalán, J. R., de Pablo Maciá, J. G., & Rodríguez Fernández, L. R. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia central. IX reunião sobre a Geologia do Oeste Peninsular; actas e comunicações. *Memórias - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Faculdade de Ciências, Universidade Do Porto*, 411–431.
- Ferreira, J. A., Bento dos Santos, T., Pereira, I., & Mata, J. (2019). Tectonically assisted exhumation and cooling of Variscan granites in an anatexic complex of the Central Iberian Zone, Portugal: constraints from LA-ICP-MS zircon and apatite U–Pb ages. *International Journal of Earth Sciences*, 108(7), 2153–2175.
- Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A., Ribeiro, M. L. (1987). Granitoides da Zona Centro Iberica e seu enquadramento geodinamica. *Geologia de los Granitoides y Rocas asociadas del Macizo Hesperico* Bea, et al. (Eds.) Editorial Rueda, Madrid (Libro Homenaje a L.C. Garcia de Figuerola), 37- 51.
- Gaweda, A., Pieczka, A., & Zabinski, W. (1996). Origin of some crystalline rocks from the western trata Mts. in the light of ammonium ions content. *Mineralogia Polonica*, 27(2), 83–89.

- Hall, A. (1999). Ammonium in granites and its petrogenetic significance. *Earth Science Reviews*, 45(3–4), 145–165.
- Hall, A., & Alderton, D. H. M. (1994). Ammonium enrichment associated with hydrothermal activity in the granites of South-West England. *Geoscience in South-West England*, 8(3).
- Hall, A., & Neiva, A. M. R. (1990). Distribution of the ammonium ion in pegmatites, aplites and their minerals from central northern Portugal. *Mineralogical Magazine*, 54(376), 455–461.
- Hall, A., Pereira, M. D., & Bea, F. (1996). The abundance of ammonium in the granites of central Spain, and the behaviour of the ammonium ion during anatexis and fractional crystallization. *Mineralogy and Petrology*, 56(1), 105–123.
- Hanschmann G. (1981). Berechnung von Isotopieeffekten auf quantenchemischer Grundlage am Beispiel stick-stoffhaltiger Moleküle. *ZfI-Mitteilungen* 41, 19–39.
- Hildenbrand, A., Marques, F. O., Quidelleur, X., & Noronha, F. (2021). Exhumation history of the Variscan orogen in western Iberia as inferred from new K Ar and  $40\text{Ar}/39\text{Ar}$  data on granites from Portugal. *Tectonophysics*, 812(April), 1 – 16.
- Hoefs, J., (1997). *Stable Isotope Geochemistry*, 4th ed., Springer, Berlin.
- Honma, H., & Itihara, Y. (1981). Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granitic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), 983 – 988.
- Inverno, C. M. C., Ferraz, P. J. V., Moreira, M. E., F. Guimarães, F., & Filipe, A. (2019). The granite-related, high-tonnage Sn-Li deposit of Argemela, Central Portugal. *Cadernos Do Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 41, 201–256.
- Julivert, M., (1979). A cross-section through the northern part of the Iberian Massif: Its position with the Hercynian Fold Belt. *Krystalinikum*, 14, 51 – 67.
- Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A. & Conde, L. (1974). *Memória Explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Inst. Geol. Min. España, 1 – 113.
- Lopes, É. C. P., Moraes, A. de, & Lang, C. R. (2016). Study of isotopic fractionation of nitrogen applied to grasses and forage legumes. *Brazilian Journal of Applied Technology for Agricultural Science*, 9, 121–130.
- Lotze, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forschungen*, 6, 78 – 92.
- Martínez Catalán, J. (1985). Estratigrafía y estructura del Domo de Lugo (sector W da zona AsturoccidentalLeonesa). *Corpus Geol. Gallaeciae* (2ª serie), 2, 1 – 291.
- Martínez Catalán, J. R., Arenas, R., Abati, J., Martínez, S. S., García, F. D., Suárez, J. F., Cuadra, P. G., Castiñeiras, P., Barreiro, J. G., Montes, A. D., Clavijo, E. G.,

- Pascual, F. J. R., Andonaegui, P., Jeffries, T. E., Alcock, J. E., Fernández, R. D., & Carmona, A. L. (2009). A rootless suture and the loss of the roots of a mountain chain: The Variscan belt of NW Iberia. *Comptes Rendus - Geoscience*, 341(2–3), 114 – 126.
- Martínez Catalán, J. R., Fernández-Suárez, J., Jenner, G. A., Belousova, E., & Montes, A. D. (2004). Provenance constraints from detrital zircon U-Pb ages in the NW Iberian Massif: Implications for Palaeozoic plate configuration and Variscan evolution. *Journal of the Geological Society*, 161(3), 463 – 476.
- Martínez Catalán, J. R., Pascual, F. J. R., Montes, A. D., Fernández, R., Barreiro, J. G., Da Silva, Í. D., Clavijo, E. G., Ayarza, P., & Alcock, J. E. (2014). The late variscan HT/LP metamorphic event in NW and Central Iberia: Relationships to crustal thickening, extension, orocline development and crustal evolution. *Geological Society Special Publication*, 405(1), 225 – 247.
- Martins, L. P. (2012). Mineral Resources of Portugal. *Direção Geral de Energia e Geologia*, 1 – 71.
- Mateus, A., & Noronha, F. (2010). Sistemas mineralizantes epigenéticos na Zona Centro-Ibérica; expressão da estruturação orogénica meso- a tardi-Varisca. *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e Sua História*. Vol. II, *Geologia Aplicada*, II, 46 – 61.
- Matos Dias, J. M., Soares de Andrade, A. A. (1970). Uranium deposits in Portugal. *Uranium Exploration Geology*, Int. Atomic Energy Agency, Vienna, 129 – 142.
- Matte, P. (1968). La structure de la virgation hercynienne de Galice (Espagne). *Extrait Trav. Lab. Fac. Sc. Grenoble*, 44, 157 – 280.
- Matte, P. (1991). Accretionary history and crustal evolution of the Variscan belt in Western Europe. *Tectonophysics*, 196 (3–4).
- Mookherjee, M., Welch, M. D., Le Pollès, L., Redfern, S. A. T., & Harlov, D. E. (2005). Ammonium ion behaviour in feldspar: Variable-temperature infrared and <sup>2</sup>H NMR studies of synthetic buddingtonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(2), 126–131.
- Murphy, J. B., Quesada, C., Gutiérrez-Alonso, G., Johnston, S. T., & Weil, A. (2016). Reconciling competing models for the tectono-stratigraphic zonation of the Variscan orogen in Western Europe. *Tectonophysics*, 681, 209 – 219.
- Neiva, A. M. R. (1995). Distribution of trace elements in feldspars of granitic aplites and pegmatites from Alijó-Sanfins, northern Portugal. *Mineralogical Magazine*, 59(394), 35 – 45.
- Neiva, A. M. R., Williams, I. S., Ramos, J. M. F., Gomes, M. E. P., Silva, M. M. V. G.,

- Antunes, I. M. H. R. (2009). Geochemical and isotopic constraints on the petrogenesis of Early Ordovician granodiorite and Variscan two-mica granites from the Gouveia area, central Portugal. *Lithos*, 111, 186 – 202.
- Neiva, A. M.R., Williams, I. S., Lima, S. M., & Teixeira, R. J. S. (2012). U-Pb and  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  data constraining the ages of the source, emplacement and recrystallization/cooling events from late- to post-D 3 Variscan granites of the Gouveia area, central Portugal. *Lithos*, 153, 72 – 83.
- Neiva, Ana M.R. (2002). Portuguese granites associated with Sn-W and Au mineralizations. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 74(1–2), 79 – 101.
- Noronha, F., Ramos, J. M. F., Rebelo, J. A., Ribeiro, A., & Ribeiro, M. L. (1981). Essai de corrélation des phases de déformation hercynienne dans le Nord-Ouest Péninsulaire. *Leidse Geologische Mededelingen*, 52(1), 87 – 91.
- Noronha, F., Ribeiro, M. A., Almeida, A., Dória, A., Guedes, A., Lima, A., Martins, H. C., Sant’Ovaia, H., Nogueira, P., Martins, T., Ramos, R., & Vieira, R. (2013). Jazigos Filonianos Hidrotermais e Aplitopegmatíticos Espacialmente Associados a Granitos (Norte de Portugal). *Geologia de Portugal*, I, 403 – 438.
- Noronha, Fernando. (2017). Fluids and Variscan Metallogenesis in Granite Related Systems in Portugal. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 1–4.
- Pastor-Galán, D., Gutiérrez-Alonso, G., Murphy, J. B., Fernández-Suárez, J., Hofmann, M., & Linnemann, U. (2013). Provenance analysis of the Paleozoic sequences of the northern Gondwana margin in NW Iberia: Passive margin to Variscan collision and orocline development. *Gondwana Research*, 23(3), 1089–1103.
- Pereira, E., Ribeiro, A., & Meireles, C. (1993). Cisalhamentos hercynicos e controlo das mineralizações de Sn-W, Au e U na Zona Centro-Iberica, em Portugal. *Cuadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 89 – 119.
- Pereira, M. F., Díez Fernández, R., Gama, C., Hofmann, M., Gärtner, A., & Linnemann, U. (2018). S-type granite generation and emplacement during a regional switch from extensional to contractional deformation (Central Iberian Zone, Iberian autochthonous domain, Variscan Orogeny). *International Journal of Earth Sciences*, 107(1), 251–267.
- Pérez-Estaun, A., Bea F. (2004). Macizo Iberico. Vera, J.A. (Ed.). *Geologia de España*. Sociedad Geológica de España, Geologia de España. SGE-IGME, Madrid, 19–230.
- Povnnennykh, A. S. (1978). The use of infrared spectra for the determination of minerals. *American Mineralogist*, 63(2), 956–959.
- Powers, T.C., Steinour, H.H., (1955). An interpretation of some published researches on the alkali- aggregate reaction. Part 2 – A hypothesis concerning safe and unsafe

- reactions with reactive silica in concrete. *Journal of American Concrete Institute*, Title no 51-40, 758 – 811.
- Quesada, C. (1991). Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in the Iberian Massif. *Tectonophysics*, 185, 225 – 245.
- Ribeiro, A, Dallmeyer, R. D., & Quesada, C. (1990). Geodynamic evolution of the Iberian Massif. *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Berlin, 398 – 409.
- Ribeiro, António, 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 the SW Europe Variscides. *Tectonics*, 26(6), 1–24.
- Roda-Robles, E., Villaseca, C., Pesquera, A., Gil-Crespo, P. P., Vieira, R., Lima, A., & Garate-Olave, I. (2018). Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geology Reviews*, 95(February), 408–430.
- Shaw, J., Johnston, S.T., Gutiérrez-Alonso, G., Weil, A.B. (2012). Oroclines of the Variscan orogen of Iberia: paleocurrent analysis and paleogeographic implications. *Earth and Planetary Science Letters* 329–330, 60 – 70.
- Svensen, H., Bebout, G., Kronz, A., Li, L., Planke, S., Chevallier, L., & Jamtveit, B. (2008). Nitrogen geochemistry as a tracer of fluid flow in a hydrothermal vent complex in the Karoo Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20), 4929–4947.
- Thadeu, D., (1965) - Características da mineralização hipogénica estano-volframítica portuguesa. *Boletim da Ordem dos Engenheiros*, 10, 1:61-81.
- Thomazo, C., & Papineau, D. (2013). Biogeochemical Cycling of Nitrogen on the Early Earth. *Elements*, 9(5), 345 – 351.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1978). Sedimentary Processes and the Accumulation of Organic Matter. *Petroleum Formation and Occurrence*, 55 – 63.
- Urey, H.C., 1947. An Alternative Course for the Control of Atomic Energy. *Bulletin of the Atomic Scientists* 12, 139 – 140.
- Valle Aguado, B., Azevedo, M. R., Nolan, J., Medina, J., Costa, M. M., Corfu, F., & Martínez Catalán, J. R. (2017). Granite emplacement at the termination of a major Variscan transcurrent shear zone: The late collisional Viseu batholith. *Journal of Structural Geology*, 98, 15 – 37.
- Valle Aguado, B., Azevedo, M. R., Schaltegger, U., Martínez Catalán, J. R., & Nolan, J. (2005). U-Pb zircon and monazite geochronology of Variscan magmatism related to syn-convergence extension in Central Northern Portugal. *Lithos*, 82(1-2 SPEC.

- ISS.), 169 – 184.
- Vedder, W. (1965) Ammonium muscovite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 221 – 228.
- Villaseca, C., Orejana, D., Belousova, E., Armstrong, R. A., Pérez-Soba, C., & Jeffries, T. E. (2011). U-Pb isotopic ages and Hf isotope composition of zircons in Variscan gabbros from central Spain: Evidence of variable crustal contamination. *Mineralogy and Petrology*, 101(3–4), 151–167.
- Voncken, J.H.L., Wevers, J.M.A.R., Van der Eerden, A.M.J., Bos A., Jansen, J.B.H. (1987). Hydrothermal synthesis of tobelite, from various starting materials and implications for its occurrence in nature. *Geologica ultraiectina* 65, 6 – 16.
- Ward, B. (2012). The global nitrogen cycle. *Fundamentals of Geobiology*, 36 – 48.
- Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95(1), 185 – 187.
- Zerle, A. L., & Mikhail, S. (2017). The geobiological nitrogen cycle: From microbes to the mantle. *Geobiology*, 15(3), 343 – 352.

## Anexos

### Anexo I – Amostras selecionadas para análise de FTIR

Amostra	Nome	Localização	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
1	785 Greisen	Bustelo	ND
2	Fp Bustelo	Bustelo	ND
3	5 VA UM	Bustelo	ND
4	GA - 24	Poiares	ND
5	GA - 5	Poiares	ND
6	Greisen+Qz	Bustelo	ND
7	G79 SUP	Poiares	ND
8	AO Moscovite	Viana do Castelo	ND
9	Albite Arg	Viana do Castelo	D
10	Cemento Brechas	Ervedosa	ND
11	SPB	Oliveira de Azeméis	ND
12	370	Outeiro	ND
13	PG	Outeiro	ND
14	030 grafite	Albergaria-a-Velha	D
15	MicaM	Ervedosa	ND
16	DRX	Ervedosa	ND
17	17 DRX	Ervedosa	ND
18	Feldspato 1	Mangualde	ND
19	Feldspato 3	Mangualde	D
20	Fp	Ervedosa	D
21	Albite MM	Oliveira de Azeméis	D
22	124 - 8 Moscovite	Penafiel	ND
23	FK Microclina	Viana do Castelo	ND
24	Albite V	Viseu	ND
25	6C - 73	Cabeceiras de Basto	ND
26	6C - 41	Cabeceiras de Basto	ND
27	BJ 852	Bejanca	ND
28	6C - 13	Cabeceiras de Basto	ND
29	6C - 79	Cabeceiras de Basto	ND
30	6C - 84	Cabeceiras de Basto	ND
31	6C - 2 I	Cabeceiras de Basto	ND
32	6C - 2 II	Cabeceiras de Basto	ND
33	6C - 5	Cabeceiras de Basto	ND
34	124 - 1	Penafiel	ND
35	124 - 7	Penafiel	ND

D – Detetado; ND – Não Detetado