



**UNIVERSIDADE  
EDUARDO MONDLANE**



**FACULDADE DE CIÊNCIAS  
CURSO DE QUÍMICA**

**Trabalho de Licenciatura**



*Determinação de elementos menores e -traço em berilos e turmalinas de pegmatitos da Zambézia, Nampula e Tete como contribuição da componente química para a sua classificação petrogenética*

**Autor:** Cumbane; Alexandre Mauricio

*Maputo, Junho de 2010*



**UNIVERSIDADE  
EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS  
CURSO DE QUÍMICA**



### **Trabalho de Licenciatura**



***Determinação de elementos menores e -traço em berilos e turmalinas de pegmatitos da Zambézia, Nampula e Tete como contribuição da componente química para a sua classificação petrogenética***

**Autor:** Cumbane; Alexandre Maurício

**Supervisora:** Prof<sup>ª</sup>. Doutora Fung Dai Kin

*Maputo, Junho de 2010*



---

## **Declaração sob palavra de honra**

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do relatório.

Maputo, Junho de 2010

-----  
**(Alexandre Maurício Cumbane)**



## **Dedicatória**

*O presente trabalho é dedicado primeiramente a Deus,  
provedor de todas as coisas: vida, saúde, equilíbrio,  
condições e paz.*

*Aos meus Pais, incansáveis lutadores e incentivadores,  
Maurício Alexandre Laquene e Celina Albino Cumbe e  
aos meus irmãos pela confiança, apoio e carinho ao longo  
desta vida.*



### **Agradecimentos**

Gostaria de manifestar os meus agradecimentos a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial agradeço:

À Prof<sup>ª</sup>. Doutora Fung Dai Kin, orientadora do trabalho, pela atenção, paciência e valorosos ensinamentos;

Ao Prof. Doutor Amadeu dos Muchangos, pela disposição em ceder material bibliográfico;

À dra. Noor Jehan Gulamussen, à dra. Eulália Uaila e ao dr. Jaime Mandlate pelo acompanhamento durante a realização dos trabalhos experimentais realizados no departamento de Química da UEM;

À dr. Filipina da Conceição pelas grandes discussões sobre o método de XRF, e a todos os funcionários do LNG, pelo acompanhamento durante o trabalho experimental realizado no LNG;

À Sra. Clarisse Ngomane, técnica do laboratório da MOZAL, pelo acompanhamento dos trabalhos experimentais realizados na MOZAL;

A todos os funcionários do laboratório do departamento de Geologia da UEM, pela companhia e acompanhamento durante a realização dos trabalhos experimentais realizados;

Ao dr. Moisés Mabui e a Sra. Amina, do LEM, pelo acompanhamento dos trabalhos experimentais realizados no LEM;

Ao dr. Vicente Manjate, da DNG, pela paciência que teve de produzir o mapa geológico da área estudada;

Agradeço a todos os Professores que participaram na minha formação académica e pessoal durante o período em que estive sob as suas orientações;



Os meus agradecimentos vão também a todos os funcionários do departamento de Química da UEM que sempre estiveram disponíveis em ajudar em tudo;

Aos meus colegas que me acompanharam e ajudaram durante o tempo de estudos nesta universidade, são eles: Julaya, Fugão, Solange, Cavele, Edna, Pascoal, Arsénio, Casal, Nilza, Hipólito, Silvestre, e todos aqueles, não menos importantes e que não foram mencionados.

Registo também a minha eterna gratidão aos meus familiares que vieram viabilizar pelo incentivo diário, os meus estudos:

Os meus pais Maurício Alexandre Laquene e Celina Albino Cumbe, meus irmãos Marcília, Ester, Rosta, Ana, Arsénio, Fatima, Maurício, Benedito, Afonso e a todos os meus primos, tios e cunhados; em especial ao meu avô paterno Alexandre Laquene (*in memoriam*), e ao meu avô materno Albino Cumbe (*in memoriam*);

Agradeço a todos os colegas do Laboratório da Cimentos de Moçambique que sempre me deram força para continuar com este trabalho, são eles: dra. Elsa, Sr. Luís, Sr. Nhanala, Sr. Macuacua, Sr. Malene, Sr. Posse, Sr. Fernando (Rungo), Sra. Crisalda, Sra. Fernanda, Sra. Teresa, e todos os colegas de outros departamentos, em especial ao Sr. Nelson que sempre esteve disposto em ajudar;

Não me esqueço de todos os meus amigos do grupo juvenil paz e bem pela força, carinho e acompanhamento durante os bons e maus momentos que passamos juntos;

Também endereço os meus maiores agradecimentos aos amigos da vida, em especial ao Acácio, Rogério, Nelson, Azarías, Hortêncio e todos os outros que não foram aqui mencionados.



---

## **Glossário**

B – Berilo

Cf – Concentração final

Ci – Concentração inicial

Conc. – Concentração

DG – Departamento de Geologia

DNG – Direcção Nacional de Geologia

DQ – Departamento de Química

Er – Erro Relativo

ETRL – Elementos terras raras leves

FAAS – Flame Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção Atómica com atomização por chama)

FC – Fotometria de Chama

I – Intensidade

IC – Intervalo de confiança

Kpcs – kilocontagens por segundo

LNG – Laboratório Nacional de Geologia

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação



MR – Material de Referência

MOZAL – Indústria Moçambicana de Alumínio

nm – Nanometros

ppm – Partes por milhão

r – Coeficiente de correlação

RSD – Relative Standard Deviation (desvio-padrão relativo)

T – Turmalina

UEM – Universidade Eduardo Mondlane

V – Volume

VC – Valor certificado

Vf – Volume final

Vi – Volume inicial

X – valor médio

XRF – X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios-X)

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\mu$  - Valor certificado



## **Resumo**

Amostras de berilos e turmalinas provenientes de diferentes pegmatitos representativos das províncias da Zambézia, Nampula e Tete, em Moçambique, foram estudadas por várias técnicas analíticas: “XRF” para a determinação do La, Nb, Nd, Sm e Ti; “FAAS” para a determinação do Rb; e FC para a determinação do Li.

Dois materiais de referência geoquímica internacional, SARM1 e GH, ambos de natureza granítica, foram usados para o controlo dos resultados experimentais da técnica de “XRF”. No SARM1, a exactidão foi boa para todos os elementos (La, Nb, Nd, Sm e Ti), com %Er variando de 0.92% a 5.7%, a precisão foi boa com % RSD variando de 0% a 13%. Resultados obtidos no GH também foram bons, com %Er variando de 10% a 21% e %RSD que variaram de 0% a 20%, com excepção do La que apresentou valores elevados (%Er de 40% e %RSD de 47%).

Rb foi determinado por “FAAS”; o resultado foi controlado usando o GH que apresentou boa exactidão e boa precisão, %Er de 8.0% e %RSD de 1.2%. Usou-se ainda o GH para o controlo dos resultados do Li determinado por FC que apresentou %Er de 14% e %RSD de 0%.

Resultados obtidos nas amostras de berilos foram bons com %RSD variando de 0% a 22% para todos os elementos determinados pelas três técnicas com excepção do Sm, determinado por “XRF”, na amostra B3 e B10, que teve o valor de 47%.

Para as amostras de turmalinas, analisadas apenas por “XRF”, os resultados foram bons, com as %RSD variando de 0% a 13%, com excepção da amostra T1 que apresentou %RSD de 47% para o Sm e 53% para o Nb.

Foram determinados, além do La, Nb, Nd, Sm, Ti, Li e Rb, como teores da assinatura geoquímica dos pegmatitos o Al, Ca, K e Na, que foram plotados no diagrama de Maniar e Piccoli (1989) para a classificação dos pegmatitos quanto ao índice de aluminosidade.

Petrogeneticamente, os pegmatitos em estudo foram classificados segundo a classificação de ČERNÝ & ERCIT, 2005 como pertencentes à família LCT, que são pegmatitos que possuem uma composição enriquecida em Li, Cs e Ta ao lado de Rb, Be, Sn, B, P e F e com  $Ta > Nb$  enquanto que os teores em Ti e ETR são muito baixos.



## **ÍNDICE DE CONTEÚDOS**

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA .....	I
DEDICATÓRIA.....	II
AGRADECIMENTOS .....	III
GLOSSÁRIO .....	V
RESUMO .....	VII
1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1.ORIGEM DOS PEGMATITOS E SUA CLASSIFICAÇÃO .....	2
1.2.MINERAIS DE BERILOS E TURMALINAS.....	4
1.3.MÉTODOS ANALÍTICOS .....	5
2.OBJECTIVOS DO TRABALHO.....	7
3.ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO .....	8
3.1.ZAMBÉZIA.....	8
3.2.TETE .....	10
3.3.NAMPULA .....	10
4.METODOLOGIA DO TRABALHO .....	12
5.PARTE EXPERIMENTAL .....	14
5.1.EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES .....	14
5.2.PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	15
5.3.PREPARAÇÃO DE DISCOS PENSADOS PARA ANÁLISES POR “XRF” .....	16
5.4.ESCOLHA DO MÉTODO DE SOLUBILIZAÇÃO PARA ANÁLISES EM “FAAS” E FC.....	17
5.5.DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	17
5.6.ANÁLISES POR “XRF” .....	18
5.7.ANÁLISES POR “FAAS” E FC .....	21
5.7.1.PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES-PADRÃO.....	21
6.APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....	27
7.DISSCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	34
7.1.PARTE QUÍMICA .....	34
7.1.1.AMOSTRAS DE BERILOS .....	38



---

7.1.2.AMOSTRAS DE TURMALINAS .....	39
7.2.PARTE GEOQUÍMICA .....	40
7.2.1.AMOSTRAS DE BERILOS .....	40
7.2.2.AMOSTRAS DE TURMALINAS .....	40
7.3.CLASSIFICAÇÃO PETROGENÉTICA.....	41
8.CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	46
BIBLIOGRAFIA .....	48
ANEXOS .....	56



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Experiências feitas para a solubilização das amostras de berilos.....	18
<b>Tabela 2-</b> Valores certificados dos materiais de referência usados na calibração do espectrómetro de "XRF". .....	19
<b>Tabela 3-</b> Parâmetros usados nas análises por "XRF".....	20
<b>Tabela 4-</b> Resumo da preparação das soluções-padrão de Li.....	23
<b>Tabela 5-</b> Resumo da preparação das soluções-padrão de Rb.....	24
<b>Tabela 6-</b> Condições instrumentais para a determinação do Rb por "FAAS" e do Li por FC.....	24
<b>Tabela 7-</b> Valores de LOD e LOQ na determinação dos elementos em estudo.....	28
<b>Tabela 8-</b> Materiais de Referência usados para avaliar os resultados das análises feitas por "XRF". .....	30
<b>Tabela 9-</b> Material de Referência usado para avaliar os resultados das análises feitas por "FAAS" para o Rb e FC para o Li.....	30
<b>Tabela 10-</b> Resultados experimentais das amostras de berilos para os elementos terras raras, determinados por "XRF". .....	31
<b>Tabela 11-</b> Resultados experimentais da determinação do Nb por "XRF" .....	31
<b>Tabela 12-</b> Resultados experimentais das amostras de berilos para o elemento Rb determinado por "FAAS" e Li determinado por FC.....	32
<b>Tabela 13-</b> Resultados experimentais das amostras de turmalinas para os elementos terras raras.....	33
<b>Tabela 14-</b> Resultados experimentais do Nb e TiO <sub>2</sub> nas amostras de turmalinas .....	33



## **ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1-</b> Mapa geológico dos pegmatitos da Zambézia. O mapa inclui a zona de Lalaua (Nampula).....	11
<b>Figura 2-</b> Curva de calibração usada para a determinação do Rb por “FAAS” .....	25
<b>Figura 3-</b> Curva de calibração usada na determinação do Li por FC .....	26
<b>Figura 4-</b> Diagrama de Maniar e Piccoli (1989) para a caracterização das amostras de berilo das áreas em estudo. ....	44
<b>Figura 5-</b> Diagrama de Maniar e Piccoli(1989) para a caracterização das amostras de turmalinas das áreas em estudo. ....	45



## **ANEXOS**

<b>Anexo A :</b> Valores das leituras po “XRF” nos materiais de referência SARM1 e GH .....	A
<b>Anexo B :</b> Valores certificados, lidos, Er e %RSD dos elementos maiores determinados por “XRF” nos materiais de referência GH e SARM 1 .....	B
<b>Anexo C-1:</b> Valores dos elementos terras raras (La, Nd e Sm) analisados por “XRF” nas amostras de berilos. ....	C
<b>Anexo C-2:</b> Valores do Nb e TiO <sub>2</sub> analisados por “XRF” nas amostras de berilos. ....	C
<b>Anexo D-1:</b> Valores dos elementos terras raras (La, Nd e Sm) nas amostras de turmalinas. ....	D
<b>Anexo D-2:</b> Valores do Nb e TiO <sub>2</sub> nas amostras de turmalinas.....	D
<b>Anexo E:</b> Valores das concentrações do Rb determinados por “FAAS” nas amostras de berilos .....	E
<b>Anexo F:</b> Valores das concentrações e intensidades das leituras do Li nas amostras de berilos determinado por FC. ....	F
<b>Anexo G:</b> Valores obtidos para os elementos maiores e os respectivos valores de %RSD nas amostras de berilos determinadas por “XRF” .....	G
<b>Anexo H:</b> Valores obtidos para os elementos maiores e os respectivos valores de %RSD nas amostras de turmalinas determinadas por “XRF” .....	H
<b>Anexo I:</b> Identificação das amostras e o seu local de proveniência.....	I



## 1.INTRODUÇÃO

---

Genericamente falando, pegmatitos são corpos de rochas de composição basicamente granítica (quartzo – feldspato - mica), de granulação geralmente grossa, muitas vezes exibindo cristais gigantes, encaixados em estruturas lineares desenvolvidas em terrenos metamórficos, geralmente de idade pré-cambriana, como veios ou lentes, de formas e tamanhos variados (MARQUES, 1989).

Um pegmatito de composição granítica é constituído essencialmente por elementos como Si, Al, K, Na e Ca. Entretanto, certos elementos que estão dispersos nas rochas graníticas podem concentrar-se nos pegmatitos sob a forma de minerais particulares, tais como berilo (Be), amblygonite e espodumena (Li), tantalite-columbite (Ta-Nb), apatite e monazite (P, terras raras, Zr, Th, U, etc.). A possibilidade de tais concentrações torna os pegmatitos fontes naturais importantes de elementos químicos aplicáveis à vários processos de beneficiamento industrial (VIDAL e NETO, 2005).

Minerais acessórios podem ser utilizados para definir assembleias minerais para um ponto de vista regional. Como eles foram formados por extrema fraccionação da fusão granítica, eles constituem uma característica do produto final da cristalização (SMEDS, 1994). Cada tipo de rocha tende a apresentar uma assembleia distinta de minerais que lhe é característica (Pottijhon, 1975 *in* ENNES, 2005).

O conhecimento da composição química dos minerais é de grande importância para áreas como petrologia, gemologia e geoquímica, pois fornece informações sobre processos geológicos, tais como histórias petrogenéticas, gemológicas e metalogenéticas dos minerais de rochas hospedeiras e encaixantes (ROLLINSON, 1993).

Em Moçambique os pegmatitos encontram-se em diversos campos, dispersos em seis das dez províncias. A mais conhecida região pegmatítica de Moçambique localiza-se na parte centro-nordeste do País, e a maior parte dos campos pegmatíticos importantes situam-se no interior de um triângulo com os vértices nas cidades de Quelimane, Nampula e Cuamba (MARQUES, 1989).



Inúmeros trabalhos tratam da mineralogia e de aspectos geoquímicos de vários pegmatitos de Moçambique, em particular os campos pegmatíticos do Alto Ligonha na província da Zambézia, destacando-se os de (MARQUES, 1989; MARQUES e AFONSO, 1998; VICENTE e BARROS, 1963; KIN *et al*, 1990; NUNES, 1973).

Os pegmatitos estudados neste trabalho pertencem aos campos pegmatíticos das províncias da Zambézia, Nampula e Tete.

Amostras de variedades de berilos e turmalinas foram cedidas pelo Departamento de Geologia da UEM. Os fragmentos no estado bruto foram agrupados com base na localização dos depósitos, identificados por um código numérico (Anexo I). Foram analisadas onze amostras de berilos das variedades azul, negra, amarela e azul-esverdeada; e oito amostras de turmalinas das variedades verde e preta.

### **1.1. Origem dos pegmatitos e sua classificação**

Pegmatitos são produtos de cristalização fraccionada de magmas graníticos. O fenómeno de cristalização fraccionada envolve o isolamento de um líquido ou fluido magmático, quimicamente mais evoluído, dos cristais já formados (ROLLINSON, 1993; NETO *et al*, 2008; SIMMONS, 2007).

Um dos problemas sempre abordados no estudo dos pegmatitos é a questão da origem dos zoneamentos. A evolução dos pegmatitos complexos envolveria uma sequência de estádios metassomáticos com enriquecimento gradual no teor de álcalis, encerrando-se com um processo metassomático tardio graças à circulação de soluções aquosas ao longo das fissuras (Ginzburg, 1960 *in* NETO *et al*, 2008).

Os pegmatitos começaram a ocupar um lugar de crescente significado desde que passaram a constituir a principal fonte de elementos menores e elementos-traço extremamente usados pela tecnologia contemporânea, como por exemplo o Li, Sc, ETR, Zr, Nb, Ta, Be, Cs e outros (MARQUES, 1998).



Os pegmatitos economicamente importantes estão geneticamente relacionados com um grupo de intrusões graníticas equigranulares, estando os pegmatitos instalados em rochas xistentas que rodeiam as intrusões (Bettencourt, 1961 *in* MARQUES, 1998).

Em Moçambique, embora os pegmatitos férteis ocorram episódicamente, em todas as formações Pré-câmblicas, existem áreas onde eles predominam, além da região do Alto Ligonha. São as áreas de M'Sawize (Niassa), Mazomboè (Tete), Inchope (Manica) e Mueda (Cabo Delgado) (Lachelt, 1985, 1993 *in* AFONSO *et al*, 1998).

No tocante à relação genética entre granitos e pegmatitos, o esquema de classificação que combina a profundidade de formação, grau metamórfico e conteúdo de elementos menores é largamente usado (Černý, 1991 *in* PEZZOTTA, 2001). Contudo, a descrição de pegmatitos recentes classifica-os de acordo com as suas assinaturas geoquímicas. A classificação relaciona o grau de fraccionação e a origem do fundido (SIMMONS, 2007).

Assim, a nova classificação petrogenética distingue três famílias pegmatíticas: uma família pegmatítica NYF com progressiva acumulação de Nb, Y e F (ao lado de Be, ETR, Sc, Ti, Zr, Th e U), fraccionada, quanto ao índice de aluminosidade, de subaluminosa a metaluminosa, derivada de granitos tipo A e I que são gerados por uma variedade de processos; uma família pegmatítica LCT de carácter peraluminoso marcada por uma proeminente acumulação de Li, Cs, Ta (ao lado de Rb, Be, Sn, B, P e F) derivada principalmente de granitos tipo S, pouco comumente de granitos tipo I; e uma mistura das famílias pegmatíticas NYF e LCT de diversas origens (ČERNÝ e ERCIT, 2005). Em todos os exemplos com essa assinatura, a assembleia LCT é negligenciável em relação à assinatura NYF (NETO *et al*, 2008)



## **1.2. Minerais de berilos e turmalinas**

### ***Berilo***

As variedades minerais do grupo do berilo são silicatos de berílio e alumínio, representados pela fórmula cristaloquímica geral  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , onde BeO 14%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19% e  $\text{SiO}_2$  67% (Deer *et al*, 1966 in POLLI *et al*, 2006) ou  $\text{R}^{1+}\text{Be}_3\text{R}^{3+}\text{R}^{2+}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , onde  $\text{R}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Cr}$  e  $\text{R}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$  (Schaller *et al*, 1962 in POLLI *et al*, 2006).

O berilo é quase sempre considerado resultante de cristalização a partir de diferenciados graníticos residuais, ocorrendo como mineral acessório de pegmatitos (GOMES, 1994).

O berilo é encontrado nos pegmatitos na zona dos grandes feldspatos e minerais líticos, em conexão com albite, columbotantalite e microlite. Os berilos diferem em cor e volume. As cores podem ser branco, verde, azul, castanho e preto (VÁCLAV, 1989).

Em Moçambique, os pegmatitos enriquecidos de berilos ocorrem nos campos pegmatíticos de Alto Ligonha, por exemplo na província de Tete. Os pegmatitos do Zumbo e Changara, contêm berilos e turmalinas (Steiner, 1992 in LACHELT, 2004).

### ***Turmalinas***

O grupo das turmalinas figura como uma série de soluções sólidas de silicatos de boro complexos, normalmente descritos pelas proporções dos membros finais constituintes e fórmula geral (Fonseca-Zang *et al*, 2002 in GARDA *et al*, 2006; CASTANEDA *et al*, 2003):



Onde:

X = Na, Ca, K, Bi, podendo ocorrer vacância nesta posição;

Y = Al, Li, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , Cr, V, Cu;



Z = Al, Fe<sup>3+</sup>, Cr, V, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ti;

B = B

T = Si, Al, B.

A turmalina pode incorporar grandes variedades de catiões e registar a assinatura geoquímica do meio em que se formou. Isto levou vários autores a usar este mineral como indicador petrogenético (Staatz *et al*, 1955, Henry e Guidotti, 1985, Jolliff *et al*, 1986, Arranz Yagüe *et al*, 1995, Selway *et al*, 1999, entre outros in SOARES *et al*, 2004).

Em Moçambique, turmalinas com qualidades gemológicas são predominantemente associadas aos campos pegmatíticos de Alto Ligonha (Província da Zambézia) e na área de Monapo-Nacala (Província de Nampula).

Mineralizações de turmalinas em Alto Ligonha estão associadas ao quartzo, feldspato, berilo, lepidolite, espodumena e moscovite (AFONSO *et al*, 1998).

### **1.3.Métodos analíticos**

Muitas técnicas analíticas têm sido usadas para análise de materiais geológicos, de entre as quais está a análise por “XRF” devido à sua fácil manipulação e não requerer solubilização das amostras (GOVETT, 1988; GOVETT, 1992; HALL *et al*, 1990; GILL, 1997; ADAMS e ALLEN, 1998; ENZWEILER e VENDEMIATTO, 2004).

Esta técnica baseia-se na medição da radiação secundária emitida por átomos quando estes são irradiados por uma radiação primária (tubo de raio-X) causando transições nas camadas electrónicas internas dos átomos. A radiação emitida é característica de cada átomo (OLIVEIRA, 2000).

Portanto, as radiações emitidas pelas amostras são detectadas, processadas e contadas e, desta forma podemos conhecer quais os elementos estão presentes, e pela intensidade de cada radiação característica, saber a quantidade do elemento na amostra (EWING, 1985; JENKINS, 1988; GILL, 1997; OLIVEIRA, 2000; AMETEK, 2000; ROUESSAC e ROUESSAC, 2004).



Uma das grandes vantagens da técnica de “XRF” é a fácil preparação das amostras, boa precisão e longevidade das calibrações (ENZWEILER e VENDEMIATTO, 2004).

Na análise do material de referência SARM1, um granito, aplicando o método de “XRF” para a determinação do Sr, Rb, Th, Zr, Nb, e Y, foram obtidas as percentagens de erro relativo variando de 0.93% a 8.0% e as %RSD que variaram de 1.0% a 7.9% (TEMBE, 2009).

E, na análise do material de referência “MA-N”, um granito, pelo método de “XRF” para a determinação do Rb, Zr, Nb, Hf, Ti e P, foram obtidas as percentagens de erro relativo que variaram de 0% a 16% e a %RSD esteve entre 0.70% e 17.9% (COMAR, 2009).

Sendo que em “XRF”, a exactidão varia de 10% a 20%, e a precisão pode ir até 20% (AMETEK, 2000), pode-se afirmar que o método é aplicável à análise de granitos.

Outra técnica comumente usada em análises químicas é a espectroscopia de absorção atómica “AAS”, cujo princípio se baseia na medição da quantidade de radiação electromagnética absorvida por átomos no estado gasoso.

Esta técnica envolve a conversão de compostos nos seus constituintes atómicos seguida pela excitação dos átomos pela absorção da energia radiante (GONÇALVES, 2001; BUTCHER e SNEDDON, 1998; HARRIS, 2003; MENDHAM *et al*, 2002; CHRISTIAN, 2004). Essa radiação é característica para cada átomo e é directamente proporcional à concentração segundo a lei de Lambert-Beer (SKOOG *et al*, 2006).

O material de referência GA, um granito, foi analisado usando o método de “FAAS” e se obteve para o Rb uma percentagem de erro relativo de 0.57% e %RSD de 1.9% (DONDO, 2008).

Quando se trata da determinação dos metais alcalinos, o método recomendado é a fotometria de chama (FC). Este método baseia-se na medição da radiação emitida por átomos quando estes são excitados na chama e ao regressarem ao estado fundamental emitem a energia que absorveram (KIN, 2005).



## **2.OBJECTIVOS DO TRABALHO**

---

### *Geral*

- ❖ Determinação de elementos menores e -traço em 11 amostras de berilos e 8 amostras de turmalinas dos pegmatitos da Zambézia, Nampula e Tete, e sua classificação petrogenética.

### *Específicos*

- Determinação dos elementos La, Sm, Nb, Nd e Ti usando o método de “XRF”;
- Determinação do Rb por “FAAS”;
- Determinação do Li por “FC”;
- Classificação petrogenética dos pegmatitos usando a assinatura geoquímica dos minerais berilos e turmalinas aplicando o programa MINPET.



### **3.ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO**

---

As amostras de berilos e turmalinas são provenientes de pegmatitos de Zambézia (12 amostras), Nampula (6 amostras) e Tete (1 amostra). As amostras foram cedidas pelo departamento de Geologia da UEM e foram usadas para a classificação petrogenética dos respectivos pegmatitos.

#### **3.1.Zambézia**

Os campos pegmatíticos da Zambézia têm por centro uma área sensivelmente circular encaixada entre os cursos superiores dos rios Ligonha e Molócuè, estendendo-se para NE e SW, em especial neste último sentido, e de forma um pouco dispersa, também para NW. Os jazígos ocorrem em metassedimentos pré-câmbricos constituídos por gnaisses finos, xistos, quartzitos, por vezes em granulitos e migmatitos e ainda em rochas de características básicas e ultrabásicas (AFONSO, 1974).

##### ***Pegmatito de Morrua***

O pegmatito de Morrua está localizado no campo pegmatítico de Morrua, pertence aos campos pegmatíticos de Melele, cerca de 5 Km a NW do monte Morrua. O acesso à mina faz-se por estrada, a partir do Alto Molócuè, do Gilé e do Mulevale (VICENTE e BARROS, 1963).

O pegmatito está encaixado em rochas de natureza sedimentar e vulcânica do período Mesoproterozóico, pertencente ao grupo de Molócuè (HARTZER, 2008) que é caracterizado por uma grande heterogeneidade litológica (AFONSO *et al*, 1998) e apresenta em geral um elevado grau de metamorfismo: faces anfibólicas de alta pressão e alta temperatura (LACHELT, 2004). As dimensões do pegmatito são difíceis de determinar por estar em grande parte recoberto por solos residuais (AFONSO *et al*, 1998).



A mineralogia do pegmatito é constituída por gnaisses biotíticos bandados e migmatitos, gnaisse quartzo-feldspático portador de silimanite e gnaisses anfibolíticos. O pegmatito é muito rico em variedades, sobretudo tantalatos, berilos de diversas cores formando grandes massas e incluindo a variedade morganite e água-marinha, rútilo, ilmenite, microlite, tantalite, zircão, petalite e espondumena (VICENTE e BARROS, 1963).

### ***Pegmatito de Nuaparra***

O pegmatito localiza-se na província da Zambézia nas margens esquerda e direita do rio Namirroi. A área do jazigo compõe-se de rochas metamórficas pré-câmbricas, essencialmente xistos anfibolotíticos e anfibólicos. Ocorre aí também uma série de filões pegmatíticos com comprimentos variando de 300 a 1500 m. A mineralogia é constituída por berilo esverdeado, topázio, torite, zircão, xenotimo, columbite, bismuto-columbotantalite, bismuto e bismutite (INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA, 1986).

### ***Pegmatito de Muhano***

Este pegmatito localiza-se próximo do rio Namirroi, distando do monte Muiane, por picada, cerca de 25 Km. Os xistos anfibólicos são as rochas predominantes. Na bifurcação da travessia com a principal galeria os xistos contêm turmalinas abundantes incluindo a variedade verdelite. A mineralogia é constituída por berilo verde, de coloração muito suja, intimamente associado ao quartzo e ao feldspato, columbotantalite, tantalite e manganotantalite, zircão, monazite, apatite, bismutite, granada, rútilo e verdelite (VICENTE e BARROS, 1963).

### ***Pegmatito do Alto Molócuè***

O campo pegmatítico do Alto Molócuè está localizado na província da Zambézia. Este campo pegmatítico está assente em rochas de natureza intrusiva do período mesoproterozóico e pertence ao



complexo de Nampula. A geologia deste campo é composta por gnaisses assentados em charnoquito, gnaisse granítico leucocrático e gnaisse granítico com megacristais (HARTZER, 2008).

### ***Pegmatito de Muiane***

O jazigo de Muiane é um dos mais conhecidos na região e o maior da província da Zambézia. O corpo principal é um filão de forma lenticular de direcção NE-SW, inclinando-se cerca de 25° para o SE e cuja possança varia de 50 a 110 metros. Este corpo identifica-se geograficamente pelo núcleo de quartzo que constitui a crista do monte Muiane. O dique pegmatítico que aflora a oeste do monte Muiane caracteriza-se por uma elevada resistência à meteorização e possui a seguinte composição mineralógica: microclina, quartzo, albite, moscovite, biotite, granada e turmalina (VICENTE e BARROS, 1963).

### **3.2.Tete**

A província de Tete é preenchida por rochas metamórficas do complexo pré-câmbrico e intrusivas nomeadamente granitos e outras rochas ígneas; é também preenchida por rochas sedimentares fanerozóicas no vale do Zambeze. Sendo assim, pode-se considerar que as formações geológicas desta província podem ser divididas em três unidades estratigráficas:

Formação de idade pré-câmbrica;

Formações do Super grupo do Karroo;

Formações Pós-Karroo (Zaron, 1983 *in* DONDO, 2008).

### **3.3.Nampula**

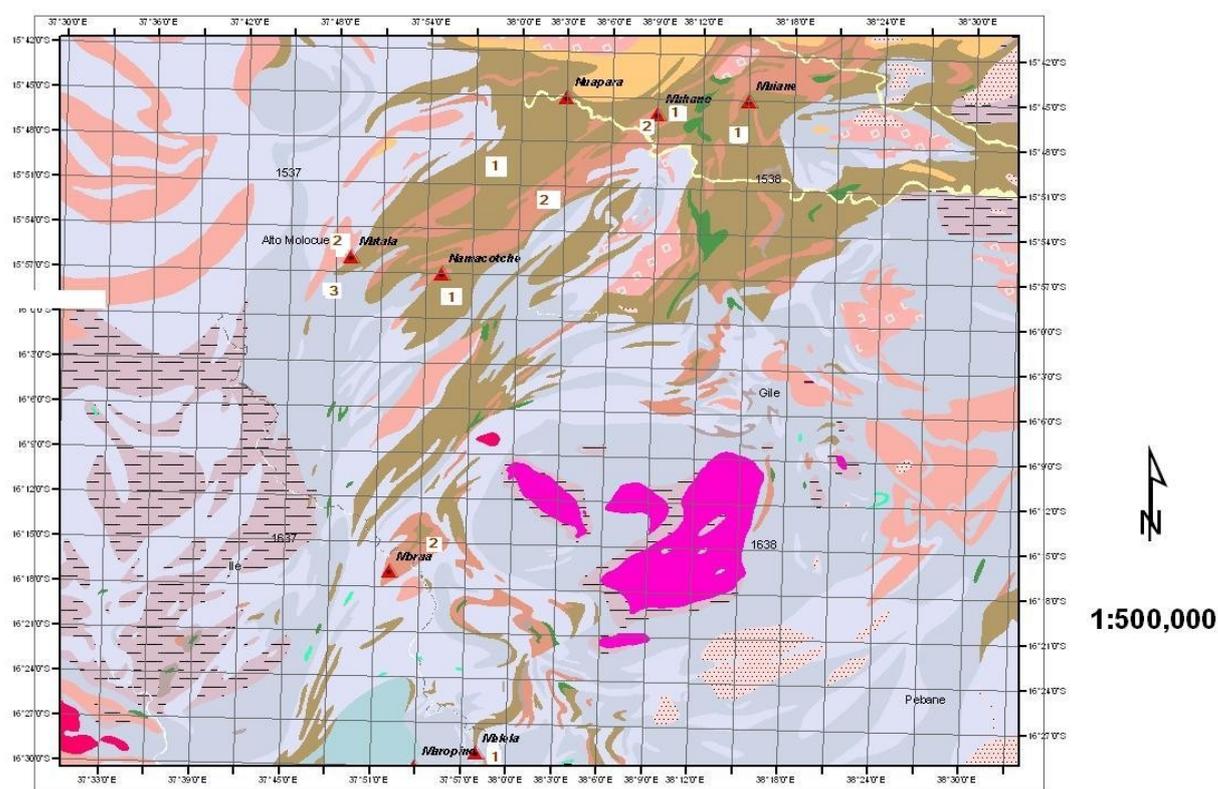


### *Pegmatito de Lalaua*

Lalaua está localizado no distrito de Ribauè na Província de Nampula.

O pegmatito está instalado em rochas de natureza sedimentar e vulcânica do período proterozóico, pertencente ao complexo de Marrupa (HARTZER, 2008) que é constituído por migmatitos bandados com foliação tectónica de composição calco-alcalina representada por tonalitos (AFONSO, 1998; MARQUES, 1998). O pegmatito é constituído por gnaiss tonalítico rico em biotite, bandado com alguns leucognaisses (HARTZER, 2008).

A figura 1 apresenta o mapa geológico da zona em estudo.



**Figura 1-**Mapa geológico dos pegmatitos da Zambézia. O mapa inclui a zona de Lalaua (Nampula).

#### **Legenda:**

- 1- Gnaiss granítico com megacristais
- 2- Granito gnaissico com feldspato potássico
- 3- Gnaiss biotítico bandado e migmatito



#### **4.METODOLOGIA DO TRABALHO**

---

A realização do presente trabalho foi seguindo a seguinte metodologia:

✓ *Pesquisa bibliográfica*

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de informação com vista à familiarização com os berilos e turmalinas, com o método de “XRF”, “FAAS” e FC, em várias fontes tais como: consulta de livros, artigos e revistas científicas, trabalhos de licenciatura anteriores realizados no departamento de química da UEM, manuais de instrução dos aparelhos e a internet.

✓ *Parte experimental*

A parte experimental obedeceu as seguintes etapas:

Moagem das amostras no departamento de Geologia da UEM;

Preparação dos *pellets*, para a análise em “XRF”, no LNG;

Calibração do aparelho de “XRF” para a leitura das amostras no laboratório da MOZAL;

Solubilização das amostras para a análise por “FAAS” e FC no laboratório do departamento de Química da UEM.

Leitura das amostras para a determinação do Rb por “FAAS” no LEM;

Leitura das amostras para a determinação do Li por FC no laboratório do Departamento de Química da UEM.



✓ *Tratamento dos resultados*

O tratamento dos resultados obedeceu à seguinte sequência:

Tratamento estatístico dos dados;

Discussão e interpretação dos resultados.

Classificação petrogenética dos pegmatitos;

✓ *Compilação do relatório final*

O relatório foi elaborado tomando em consideração o regulamento de realização de trabalhos de licenciatura em vigor na Faculdade de Ciências da UEM.



## **5. PARTE EXPERIMENTAL**

---

A parte experimental deste trabalho foi realizada no laboratório do departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane (UEM), Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM), Indústria Moçambicana de Alumínio (MOZAL), Laboratório Nacional de Geologia (LNG) e no laboratório do Departamento de Química da UEM. As actividades realizadas em cada laboratório vêm descritas ao longo do relatório. O trabalho consistiu na moagem das amostras, preparação dos discos prensados “*pellets*”, solubilização das amostras e leituras das amostras usando o método de “XRF”, “FAAS” e FC. Para a obtenção dos resultados analíticos usou-se o método de calibração normal.

### **5.1. Equipamentos, materiais e reagentes**

#### *Equipamentos*

- Aparelho de FAAS Shimadzu AA 6800
- Fotómetro de chama Sherwood, Modelo 410
- Espectrómetro de XRF ARL 9800XP, Modelo 6410KSQ463
- Balança técnica Shinko Max 300g e  $\varepsilon = 0.001$ g
- Balança analítica Mettler AE 200,  $\varepsilon = 0.0001$ g
- Estufa, Nabertherm P 320
- Estufa, Scientific 9000,  $t_{\max} 250^{\circ}\text{C}$
- Prensa hidráulica Specac-21-15011
- Placa de aquecimento
- Moinho de Ágata

#### *Materiais*

- Cadinhos de teflon



- Balões de 25mL; 50mL e 100mL
- Frasco porta-amostras
- Papel de alumínio e filtro Whatman nº42
- Pipetas, Funís, Varetas e Provetas
- Crivo de 230mesh (63 µm)
- Almofariz de ágata

#### *Reagentes*

- HNO<sub>3</sub> 55%, AAR da SMM Chemicals
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, AAR da SMM Chemicals
- HF 40% AAR da SMM Chemicals
- Solução-padrão de Rb 1000ppm da SMM instruments
- Solução-padrão de Li 1000ppm para fotometria de chama
- Licowax C micropowder PM (N, N'-Bisestearoiletilenodiamida)

## **5.2.Preparação das amostras**

Para uma boa preparação de amostras geológicas no estado bruto é necessário, primeiramente, conhecer a sua composição, para a escolha do tipo de moíno e tempo de moagem. Durante o processo de moagem é de primordial importância o controlo da granulometria para evitar interferências causadas pelo efeito de tamanho do grão. Este efeito é devido ao fenómeno superficial; a diferença de dureza dos minerais origina diferentes tamanhos de grão após a moagem. Em particular, berilos e turmalinas não são minerais fáceis de moer.

Estes efeitos são verificados tanto em análises por via húmida, pois dificultam o processo de solubilização, quanto em análises por via seca (exemplo, XRF) porque durante a confecção das pastilhas, as partículas maiores podem quebrar a uniformidade da superfície de incidência dos raios-



X causando diminuição da intensidade da radiação emitida pela amostra (que é tanto mais agravada, quanto menor for a uniformidade e perfeição da superfície da amostra).

Para o presente trabalho foram usadas 11 amostras de berilos e 8 amostras de turmalinas provenientes de diversos pegmatitos de Moçambique (Anexo I). Fragmentos de berilos e turmalinas foram moídos a uma granulometria de 63  $\mu\text{m}$  utilizando-se moinho de ágata, no laboratório do Departamento de Geologia da UEM. Moagem em recipiente que contém carbureto de tungsténio não foi usada evitando a possibilidade da contaminação com W, Co e Ta (POLLI *et al*, 2006; JOHNSON *et al*, 1999; TOUR, 1989). Os materiais de referência foram cedidos pelo LNG.

### **5.3.Preparação de discos prensados para análise por “XRF”**

Optou-se pelo método de preparação de amostras por pastilhagem porque este método pode fazer determinações com baixos limites de detecção (na ordem de ppm), visto que o presente trabalho propõe-se a determinar elementos menores e elementos-traço. Para além desta grande vantagem, o método é de baixo custo, fácil e rápido, e usa maior quantidade de amostra evitando assim erros de amostragem. Contudo, o método apresenta como desvantagens elevados efeitos de matriz e maior interferência inter-elementos.

As amostras, de berilos e turmalinas, depois de moídas foram levadas à estufa e secas à temperatura de 110°C, por duas horas; após a secagem foram homogeneizadas e prensadas como *pellets* (discos prensados com 32 mm de diâmetro) pela mistura de 4.000gr de amostra e 0.900gr de Licowax. O Licowax é uma cera branca que serve de aglutinante com finalidade de ajudar a compactação da amostra. Não ocorre nenhuma reacção entre a cera e a amostra, simplesmente faz com que a amostra se torne mais consistente.

A amostra e a cera foram colocadas em um frasco de polietileno contendo bolinhas de vidro, para ajudar na homogeneização da amostra e a cera, que foi feita agitando manualmente por 5 minutos. Depois da homogeneização, a mistura foi colocada no molde de pastilhagem e prensada a 10 toneladas em uma prensa hidráulica. A aplicação de uma pressão baixa durante a prensagem do



*pellet*, e também o uso de um curto tempo de prensagem, pode produzir um *pellet* incoerente (TOUR, 1989).

Os materiais de referência foram preparados pelos técnicos do LNG, segundo a mesma metodologia seguida por trabalho.

#### **5.4. Escolha do método de solubilização para análises em “FAAS” e FC**

Durante o processo de cristalização magmática, os elementos químicos são incorporados no retículo cristalino, segundo as suas propriedades (raio iónico e carga iónica), formando cristais bem definidos (KRAUSKOPF e BIRD, 1995). Os elementos que não entram no retículo cristalino, ficam ligados a superfície dos minerais por adsorção, resultando em acessórios de elementos menores e -traço na superfície de minerais silicatados (MANSON, 1962). Assim, o processo de decomposição varia consideravelmente, desde simples extracção com água, solventes orgânicos ou ácidos minerais, a técnicas mais elaboradas ou fusão (JEFFERY e HUSTCHISON, 1981; MAXWELL, 1968; EASTON, 1972).

Para as amostras de berilos em estudo, o método de decomposição proposto pela literatura foi o método de fusão (VARIAN, 1989; AZNAREZ *et al*, 1983; TERASHIMA, 1983; ZHU e SHAO, 1989). Visto que este método de decomposição cria um aumento de sais na solução, devido à adição de um fundente em quantidades maiores que a amostra, que podem causar interferências na determinação dos elementos de interesse, optou-se pelo método de digestão ácida proposto por SAIED *et al*, 2009, com substituição do ácido clorídrico pelo ácido nítrico na fase da solubilização. Esta substituição foi feita porque se observou que a solubilização com o ácido clorídrico não foi efectiva, isto é, permaneciam resíduos na solução mesmo depois do aquecimento na placa.



### 5.5. Decomposição das amostras e materiais de referência

Depois de se decidir pelo método de decomposição por digestão ácida, as amostras de berilo finamente moídas foram digeridas seguindo o seguinte procedimento:

Pesou-se 250 mg de amostra de berilo usando-se papel de alumínio. Levou-se a amostra para copos de teflon e numa placa de aquecimento fez-se a decomposição das amostras usando-se o  $H_2SO_4$ , HF e o  $HNO_3$ , todos concentrados. As quantidades de ácidos usados são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1**-Experiências feitas para a solubilização das amostras de berilos

Massa	Vol. $H_2SO_4$ conc.(mL)	Vol. HF conc. (mL)	Evap.	Vol. $HNO_3$ conc.(mL)	Observação
250 mg	2	15	2	1	Não solubiliza
	3	15	3	1	Não solubiliza
	5	15	3	1	Não solubiliza
	5	15	5	1	Solubiliza

*Adaptado de SAIED et al, 2009; Evap. - Evaporações*

Após a solubilização das amostras, para evitar qualquer partícula contaminante em solução, as soluções foram filtradas com papel de filtro nº 42, para um balão volumétrico de 100 mL, usando-se água desionizada para completar o volume.

O material de referência (GH) foi solubilizado do mesmo modo que as amostras para evitar diferenças nas matrizes.

### 5.6. Análises por “XRF”

As análises por “XRF” foram realizadas no laboratório da MOZAL usando o espectrómetro ARL 9800. O espectrómetro ARL 9800 é um espectrómetro de comprimento de onda dispersivo multicanal. Comporta 98 *cassetes* (compartimentos para as amostras). Este espectrómetro está



equipado com um goniómetro, um sistema de leitura automática de 98 amostras e um *software* para análises qualitativas e quantitativas. O detector consiste de um contador proporcional de fluxo de árgon/metano (para elementos leves) e um contador de cintilação (para elementos pesados). Depois de programado, o aparelho analisa automaticamente as amostras e os resultados são processados automaticamente por um computador acoplado ao sistema.

Os elementos-traço foram determinados em pastilhas de pó prensado. Para a construção das curvas de calibração foram utilizadas 10 amostras de materiais de referência geoquímica internacional com valores certificados e cobrindo a amplitude de teores de determinações e composições das amostras à analisar. A tabela 2 mostra os valores certificados dos materiais de referência usados na calibração.

**Tabela 2-** Valores certificados dos materiais de referência usados na calibração do espectrómetro de "XRF".

<b>M.R</b>	<b>Natureza</b>	<b>Origem<sup>#</sup></b>	<b>La(ppm)</b>	<b>Nb(ppm)</b>	<b>Nd(ppm)</b>	<b>Sm(ppm)</b>	<b>TiO<sub>2</sub>%</b>
<b>AN-G</b>	Anortosito	CNRS	2.20	0.70	2.40	0.70	0.22
<b>MA-N</b>	Granito	CRPG	0.40	173	0.50	0.09	0.01
<b>GH</b>	Granito	CRPG	25	85	29	9	0.08
<b>UB-N</b>	Serpentina	ANRT	0.35	0.05	0.30	0.20	0.11
<b>BX-N</b>	Bauxite	ANRT	355	52	163	22	2.37
<b>MRG-1</b>	Gabro	USGS	9.80	20	19.2	4.50	3.77
<b>SARM6</b>	Dunito	MINTEK	0.20	-	-	-	0.02
<b>SARM1</b>	Granito	MINTEK	109	53	72	15.8	0.08
<b>MY-3</b>	Orblendite	USGS	-	-	-	-	1.19
<b>GXR-3</b>	Depósito	USGS	8.80	44	-	-	0.17

<sup>#</sup> *USGS – United States Geological Survey, Reston; MINTEK - Council for Mineral Technology, South Africa; ANRT - Association Nationale de la Recherche Technique, Paris; CRPG - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, França.*

A escolha destes materiais de referência para a calibração do espectrómetro teve em conta a minimização do efeito de matriz, pois a variação da composição da matriz da amostra afecta a



intensidade da radiação emitida pelo elemento a analisar. Por um lado, tanto a radiação de excitação como a radiação de fluorescência podem ser absorvidas em menor ou maior proporção, segundo os coeficientes de absorção mássica dos elementos da matriz. As radiações emitidas por estes elementos, além disso, excitam adicionalmente os átomos do elemento a analisar, contribuindo para reforçar a intensidade da sua radiação (AMETEK, 2000).

Segundo o programa analítico criado, foi possível determinar os elementos La, Sm, Nd, Nb, Ti.

A tabela 3 apresenta os parâmetros analíticos usados para cada elemento.

**Tabela 3-**Parâmetros usados nas análises por “XRF”

<b>Elemento</b>	<b>Linha espectral</b>	<b>Cristal</b>	<b>Contador</b>
La	L $\alpha$	LiF200	FPC
Nb	K $\alpha$	LiF220	SC
Nd	L $\alpha$	LiF200	FPC
Sm	L $\alpha$	LiF200	FPC
Ti	K $\alpha$	LiF200	FPC

Onde: FPC – contador proporcional de fluxo; SC – contador de cintilação

As análises foram seguidas por materiais de referência certificados visando a garantia da qualidade dos resultados. Materiais de referência geoquímica são usados em análises de amostras geoquímicas como um teste de exactidão e precisão analítica (CHAZEY III *et al*, 2003). Neste trabalho foram usados para a validação dos resultados analíticos de materiais geológicos os padrões geoquímicos internacionais GH e o SARM1 (NIM-G) ambos granitos.

As amostras em forma de discos prensados *pellets* foram colocadas nos porta-amostras e lidas no espectrómetro ARL 9800 sob as condições:

Corrente da lâmpada – 50 mA

Voltagem – 50 kV

Tempo de contagem – 300 segundos



As análises foram feitas num sistema de vacuum para evitar a atenuação da intensidade emitida pelos elementos nas amostras por absorção pelo ar.

### **5.7. Análises por “FAAS” e FC**

As análises por “FAAS” foram realizadas no LEM com o objectivo de determinar o Rb, Cs e o Be. Destes elementos objectivados, somente foi possível a determinação do Rb. O Cs e o Be não foram determinados porque não se conseguiu obter uma lâmpada de Cs compatível com o aparelho; e o Be não foi determinado porque o fluxo do gás nitroso não era suficiente para acender a chama do aparelho.

As análises por FC foram realizadas no departamento de Química da Faculdade de Ciências da UEM. Aqui foi possível fazer-se a determinação do Li.

Para as análises em “FAAS” e FC obedeceu-se à seguinte metodologia:

- Preparação das soluções-padrão para a calibração do aparelho;
- Definição dos parâmetros instrumentais;
- Construção das curvas de calibração;
- Leitura do material de referência;
- Leitura das amostras.

#### **5.7.1. Preparação das soluções-padrão**

Os padrões de calibração foram preparados a partir de uma solução padrão de Rb a 1000ppm e para o Li a partir de uma solução-padrão de Li a 1000ppm, das quais se tomou um volume de 10 mL para um balão de 100 mL para se obter um padrão intermediário de 100 ppm.

$$C_i = 1000 \text{ ppm}$$

$$C_i * V_i = C_f * V_f$$

$$C_f = 100 \text{ ppm}$$

$$1000\text{ppm} * V_i = 100\text{ppm} * 100 \text{ mL}$$



$$V_f = 100 \text{ mL}$$

$$V_i = 10 \text{ mL}$$

Onde:

$C_i$  – concentração inicial;

$C_f$  – concentração final;

$V_i$  – volume inicial;

$V_f$  – volume final.

Assim, pipetou-se 10 mL da solução-padrão de 1000ppm de Rb para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água desionizada, para se obter uma solução de 100ppm de Rb.

Procedeu-se do mesmo modo para a obtenção da solução intermediária de 100ppm de Li.

### ***Soluções-padrão de Li***

Preparou-se uma série de soluções-padrão de Li com as concentrações de 0.00; 0.50; 1.00; 2.00; 4.00; 6.00ppm em um volume de 100mL, a partir da solução intermediária de 100 ppm, do seguinte modo:

$$100\text{ppm} \cdot V_i = 0.00 \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_i = 0.00\text{mL}$$

$$100\text{ppm} \cdot V_i = 0.50 \cdot 100\text{mL}$$

$$V_i = 0.50\text{mL}$$

$$100\text{ppm} \cdot V_i = 1.00 \cdot 100\text{mL}$$

$$V_i = 1.00\text{mL}$$

$$100\text{ppm} \cdot V_i = 2.00 \cdot 100\text{mL}$$

$$V_i = 2.00\text{mL}$$

$$100\text{ppm} \cdot V_i = 4.00 \cdot 100\text{mL}$$

$$V_i = 4.00\text{mL}$$

$$100\text{ppm} \cdot V_i = 6.00 \cdot 100\text{mL}$$

$$V_i = 6.00\text{mL}$$



Pipetou-se para seis balões volumétricos de 100mL, 0.00; 0.50; 1.00; 2.00; 4.00; 6.00mL da solução intermediária de 100ppm de Li para se obter 0.00; 0.50; 1.00; 2.00; 4.00; 6.00ppm de soluções-padrão de Li.

A tabela 4 apresenta o resumo da preparação das soluções-padrão de Li.

**Tabela 4**-Resumo da preparação das soluções-padrão de Li.

	<b>Li</b>		
<b>Padrões</b>	<b>V. Li 100ppm</b>	<b>Vol. HNO<sub>3</sub>(mL)</b>	<b>Vol.final (mL)</b>
<b>Branco</b>	0.00	1	100
<b>Padrão 1</b>	0.50	1	100
<b>Padrão 2</b>	1.00	1	100
<b>Padrão 3</b>	2.00	1	100
<b>Padrão 4</b>	4.00	1	100
<b>Padrão 5</b>	6.00	1	100

#### ***Soluções-padrão de Rb***

As soluções-padrão de Rb foram preparadas do mesmo modo que se procedeu para a preparação das soluções-padrão de Li. Assim, a partir da solução intermediária de 100 ppm de Rb pipetou-se 0.00; 1.50; 3.00 e 4.50mL para quatro balões volumétricos de 100mL para a obtenção de padrões de 0.00; 1.50; 3.00 e 4.50ppm de Rb.

A tabela 4 apresenta o resumo da preparação das soluções-padrão de Rb a partir das soluções intermediárias de 100ppm.



**Tabela 5-**Resumo da preparação das soluções-padrão de Rb.

	<b>Rb</b>		
<b>Padrões</b>	<b>Vol. Rb 100ppm</b>	<b>Vol. HNO<sub>3</sub>(mL)</b>	<b>Vol.final (mL)</b>
<b>Branco</b>	0.00	1	100
<b>Padrão 1</b>	1.50	1	100
<b>Padrão 2</b>	3.00	1	100
<b>Padrão 3</b>	4.50	1	100

### ***Definição dos parâmetros instrumentais***

A tabela 6 mostra os parâmetros instrumentais usados para a determinação do Rb por “FAAS” e Li por FC neste trabalho. As condições básicas dos aparelhos não foram alteradas.

**Tabela 6-**Condições instrumentais para a determinação do Rb por “FAAS” e o Li por FC.

<b>Parâmetros analíticos</b>	<b>Rb</b>	<b>Li</b>
Combustível	Acetileno (1.8L/min)	Propano / Butano
Oxidante	Ar	Ar
Corrente da lâmpada	14 mA	-
Comprimento de onda	780 nm	Filtro de Li
Slit	0.2 nm	-
Altura do queimador	7 mm	-

### ***Construção das curvas de calibração***

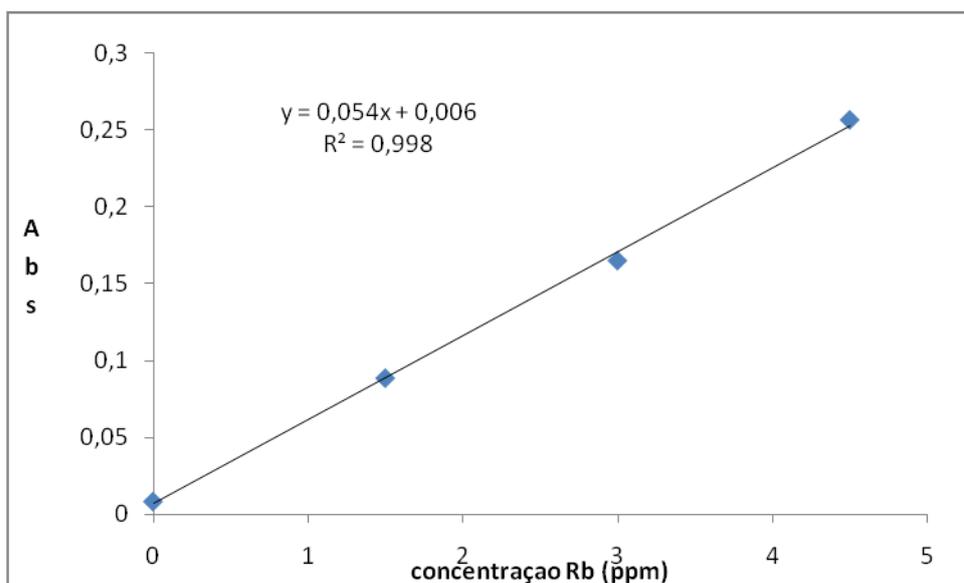
Para a construção das curvas de calibração fez-se primeiro a leitura do branco e, em seguida, fez-se a leitura dos padrões de calibração, iniciando pelo padrão de menor concentração, na calibração do “FAAS” (1.50 ppm de Rb); e no caso do FC, após a leitura do branco, fez-se a leitura do padrão de



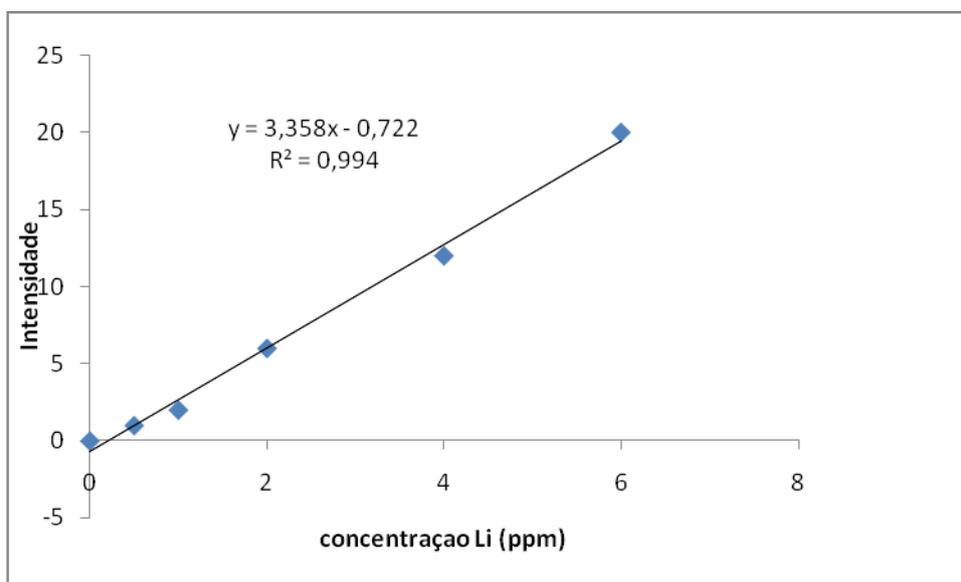
maior concentração (6.00 ppm de Li), depois passou-se à leitura do padrão de menor concentração e em seguida os restantes padrões. Entre as leituras dos padrões, passou-se o tubo capilar por água destilada.

Aplicou-se o método de regressão linear para obter a equação da “melhor” recta a utilizar para os pontos obtidos experimentalmente, uma vez que os erros que afectam a interpolação gráfica podem distorcer a precisão do resultado. As curvas de calibração apresentam a melhor recta e o coeficiente de correlação ( $r$ ) que caracteriza o grau de dependência mútua entre as duas variáveis consideradas, isto é, X a concentração do componente na amostra, e Y o sinal dado pelo aparelho.

A figura 2 mostra a curva de calibração usada para a determinação do Rb por “FAAS” e a figura 3 mostra a curva de calibração usada para a determinação do Li por FC. Nestas curvas são apresentadas as equações das rectas e o valor do coeficiente de correlação  $r$ .



**Figura 2**-Curva de calibração usada para a determinação do Rb por “FAAS”



**Figura 3-**Curva de calibração usada na determinação do Li por FC

#### ***Leitura do material de referência***

Fez-se a leitura do material de referência para a verificação das condições do aparelho.

O material de referência usado foi o GH.

#### ***Leitura das amostras***

Após a verificação das condições do aparelho passou-se à leitura das amostras, e posterior registo dos resultados experimentais.



## 6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

---

Os resultados são apresentados em  $\mu\text{g/g}$  (ppm) dos elementos menores e elementos-traço. São elementos menores os que se apresentam em concentrações entre 0.1 – 1%; e elementos-traço os que se apresentam em concentrações menores que 0.1% (ROLLINSON, 1993).

Os limites de detecção são apresentados na tabela 7. Para as análises por “XRF” foram calculados com a expressão:

$$LOD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T_b}}$$

Onde:

$m$  – é a sensibilidade da análise em  $\text{kcps}/\% \text{massa}$ ;

$I_b$  – é o background em  $\text{kcps}$

$T_b$  – é o tempo de contagem do background em segundos.

Para as análises por “FAAS” e FC, os LOD foram calculados pela multiplicação do valor do desvio-padrão da solução em branco por três; e quando multiplicado por 10 o valor do desvio do branco, obtém-se o limite de quantificação (LOQ) (ENZWEILER e VENDEMIATTO, 2004). A expressão usada foi:

$$LOD = Y_b + 3S_b$$

Onde:

$Y_b$  – sinal do branco;

$S_b$  – desvio-padrão do branco.



**Tabela 7-**Valores de LOD e LOQ na determinação dos elementos em estudo.

Elementos	LOD ( $\mu\text{g/g}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/g}$ )
La	22.5	74.2
Nb	Não determinado	Não determinado
Nd	14	46
Sm	2.9	9.6
TiO <sub>2</sub>	20.7	5.6
Rb	0.02 <sup>#</sup>	0.08 <sup>#</sup>
Li	Não determinado	Não determinado

# = Valores em  $\mu\text{g/mL}$

Os valores obtidos não correspondem à média aritmética das leituras feitas em duas réplicas, tendo sido feita uma leitura para cada réplica. Nos materiais de referência fez-se duas leituras para uma amostra. Os valores são acompanhadas das respectivas incertezas.

As incertezas das medições ou intervalos de confiança, caracterizam a faixa de valores dentro da qual o valor real se deve situar, com um nível de confiança especificado e é calculada pela expressão (KIN, 2005):

$$X \pm \frac{t_{\text{crit}} * s}{\sqrt{n}}$$

Sendo que:

X – média aritmética

$t_{\text{crit}}$  – valor *t de student* tabelado

s – desvio-padrão

n- número de leituras



Entende-se por exactidão a concordância entre o valor medido e o valor aceite, “verdadeiro” ou valor certificado. Ela mede a diferença entre o valor experimental e o valor certificado, e é dada pela expressão:

$$Er = \frac{X - \mu}{\mu} * 100\%$$

Onde:

Er – Erro relativo;

X – Média experimental;

$\mu$  - Valor certificado.

Sendo a precisão uma medida da capacidade que um equipamento tem de reproduzir um mesmo resultado, ela é medida através do desvio-padrão relativo (RSD) que é dado pela expressão:

$$\%RSD = \frac{s}{X} * 100$$

Onde:

X – Média aritmética

s – Desvio-padrão

A exactidão e a precisão dependem da qualidade dos padrões usados, qualidade das calibrações, reprodutibilidade do instrumento e forma como foram preparadas as amostras.

Em análises por “XRF” os erros relativos podem variar de 10 a 20% e a precisão pode ir até 20% de RSD (AMETEK, 2000).

As tabelas 8 e 9 apresentam os resultados em  $\mu\text{g/g}$  para os elementos menores e elementos-traço nos materiais de referência.



**Tabela 8-** Materiais de Referência usados para avaliar os resultados das análises feitas por “XRF”.

MR	GH				SARM1			
	V.C(μg/g)	$\bar{X} \pm \frac{t_{C \times S}}{\sqrt{n}}$ (μg/g)	%Er	%RSD	V.C(μg/g)	$\bar{X} \pm \frac{t_{C \times S}}{\sqrt{n}}$ (μg/g)	%Er	%RSD
<b>La</b>	25	<b>15±32</b>	<b>40</b>	<b>47</b>	109	110±3	0.92	13
<b>Nb</b>	85	<b>95±32</b>	12	7.4	53	50±0	5.6	0
<b>Nd</b>	29	<b>35±32</b>	21	20	72	70±0	2.8	0
<b>Sm</b>	9	10±0	11	0	15.8	<b>15±32</b>	5.1	<b>47</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.08%	0.07±0.01	10	5	0.09%	0.08±0.01	5.5	1.8

MR – Material de Referência; GH e SARM1 são granitos, os materiais de referência usados; V.C – Valor Certificado; I.C – Intervalo de Confiança; %Er- percentagem de erro relativo; %RSD- percentagem do desvio-padrão relativo (valor obtido de duas leituras para cada material).

**Tabela 9-** Material de Referência usado para avaliar os resultados das análises feitas por “FAAS” para o Rb e FC para o Li.

GH				
Elementos	$\bar{X} \pm \frac{t_{C \times S}}{\sqrt{n}}$	V.C	%Er	%RSD
<b>Rb(μg/mL)</b>	3.59±0.38	3.9	8.0	1.2
<b>Li (μg/mL)</b>	0.51±0	0.45	14	0

### 6.1. Apresentação dos resultados experimentais das amostras

Berilos e turmalinas provenientes de diversos pegmatitos de Moçambique foram seleccionados para o estudo. As tabelas 10, 11, 12, 13 e 14 apresentam as composições químicas das amostras, dadas pelas médias das leituras de duas réplicas para análises feitas por “XRF” para os elementos La, Nb, Nd, Sm e TiO<sub>2</sub>, Rb analisado por “FAAS” e Li por FC.



**Tabela 10-**Resultados experimentais das amostras de berilos para os elementos terras raras, determinados por “XRF”.

Amostras	La (µg/g)		Nd (µg/g)		Sm (µg/g)	
	$\bar{X} \pm \frac{tc+s}{\sqrt{n}}$	%RSD	$\bar{X} \pm \frac{tc+s}{\sqrt{n}}$	%RSD	$\bar{X} \pm \frac{tc+s}{\sqrt{n}}$	%RSD
<b>B1</b>	515±32	1.4	20±0	0	20±0	0
<b>B2</b>	20±0	0	20±0	0	10±0	0
<b>B3</b>	160±63	8.8	<b>25±32</b>	<b>28</b>	<b>15±32</b>	<b>47</b>
<b>B4</b>	370±0	0	10±0	0	20±0	0
<b>B5</b>	<b>265±191</b>	8	30±0	0	20±0	0
<b>B6</b>	2480±63	0.57	<b>25±32</b>	<b>28</b>	20±0	0
<b>B7</b>	495±32	1.4	20±0	0	20±0	0
<b>B9</b>	75±32	9.4	10±0	0	20±0	0
<b>B10</b>	215±32	3.3	<b>25±32</b>	<b>28</b>	<b>15±32</b>	<b>47</b>
<b>B11</b>	215±32	3.3	30±0	0	20±0	0
<b>B12</b>	120±0	0	20±0	0	20±0	0

**Tabela 11-**Resultados experimentais da determinação do Nb por “XRF”

Amostras	Nb (µg/g)	
	$\bar{X} \pm \frac{tc+s}{\sqrt{n}}$	%RSD
<b>B1</b>	115±32	6.2
<b>B2</b>	225±32	3.1
<b>B3</b>	110±0	0
<b>B4</b>	50±0	0
<b>B5</b>	50±0	0
<b>B6</b>	50±0	0
<b>B7</b>	50±0	0
<b>B9</b>	110±0	0
<b>B10</b>	50±0	0
<b>B11</b>	115±32	6.2
<b>B12</b>	110±0	0



**Tabela 12-**Resultados experimentais das amostras de berilos para o elemento Rb determinado por “FAAS” e Li determinado por FC.

Amostras	Rb (µg/g)		Li (µg/g)	
	$\bar{X} \pm \frac{tc \times s}{\sqrt{n}}$	%RSD	$\bar{X} \pm \frac{tc \times s}{\sqrt{n}}$	%RSD
<b>B1</b>	325±1	0.01	2409±2	3.5
<b>B2</b>	812±2	0.11	324±0	0
<b>B3</b>	369±1	0.03	1515±4	11
<b>B4</b>	574±2	0.12	2349±4	7.2
<b>B5</b>	490±5	0.13	2051±2	4.1
<b>B6</b>	487±3	0.07	3898±4	4.3
<b>B7</b>	684±2	0.07	2349±0	0
<b>B9</b>	775±2	0.08	324±0	0
<b>B10</b>	992±3	0.03	384±2	22
<b>B11</b>	204±2	0.38	324±0	0
<b>B12</b>	584±4	0.16	384±2	22



**Tabela 13-**Resultados experimentais das amostras de turmalinas para os elementos terras raras.

Amostras	La (µg/g)		Nd (µg/g)		Sm (µg/g)	
	$\bar{X} \pm \frac{tc \times s}{\sqrt{n}}$	%RSD	$\bar{X} \pm \frac{tc \times s}{\sqrt{n}}$	%RSD	$\bar{X} \pm \frac{tc \times s}{\sqrt{n}}$	%RSD
<b>T1</b>	145±32	4.9	<b>35±32</b>	<b>47</b>	<b>15±32</b>	<b>47</b>
<b>T2</b>	60±0	0	40±0	0	20±0	0
<b>T3</b>	105±32	6.7	30±0	0	10±0	0
<b>T4</b>	50±0	0	50±0	0	20±0	0
<b>T5</b>	<b>65±32</b>	11	40±0	0	<b>15±32</b>	<b>47</b>
<b>T6</b>	<b>55±32</b>	13	40±0	0	20±0	0
<b>T7</b>	<b>60±32</b>	12	40±0	0	20±0	0
<b>T8</b>	70±0	0	40±0	0	20±0	0

**Tabela 14-**Resultados experimentais do Nb e TiO<sub>2</sub> nas amostras de turmalinas

Amostras	Nb (µg/g)		TiO <sub>2</sub> (%)	
	I.C	%RSD	I.C	%RSD
<b>T1</b>	<b>80±190</b>	<b>53</b>	0.02±0.01	7.8
<b>T2</b>	50±0	0	0.03±0.01	2.5
<b>T3</b>	50±0	0	0.02±0.01	0
<b>T4</b>	50±0	0	0.26±0.00	0
<b>T5</b>	50±0	0	0.00±0.00	0
<b>T6</b>	50±0	0	0.10±0.00	0
<b>T7</b>	115±32	6.2	0.05±0.00	0
<b>T8</b>	50±0	0	0.07±0.02	3



## **7.DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS**

---

### **7.1.Parte química**

A exactidão dos resultados das determinações por “XRF” foi avaliada por intermédio de dois materiais de referência de natureza granítica SARM1 e GH, onde foram determinados os elementos La, Nb, Nd, Sm e Ti.

Usou-se o GH para o controlo da exactidão do Rb determinado por “FAAS” e Li determinado por FC.

O uso de materiais de referência de origem granítica, para o controlo dos resultados, deveu-se a falta de materiais de referência apropriados, isto é, de materiais de referência de berilos e turmalinas. A escolha teve como base o facto dos minerais analisados (berilos e turmalinas) serem provenientes de pegmatitos graníticos e possuírem composição química semelhante a granitos. (Esta escolha foi orientado pelo Prof. Doutor Amadeu dos Muchangos do Departamento de Geologia da UEM).

Comparando os valores dos elementos maiores nos materiais de referência em relação aos berilos e turmalinas observa-se que: o teor de SiO<sub>2</sub> tanto no SARM1 quanto no GH é da ordem de 75% evidenciando assim um carácter ácido, o mesmo é observado para as amostras de berilos cujos teores rondam entre 66% a 69% (BELLO *et al*, (?)), enquanto que em amostras de turmalinas estes teores são da ordem de 35% a 37% (SOARES *et al*, 2004) revelando um carácter básico; no tocante ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os materiais de referência apresentam teores na ordem de 13% enquanto nas amostras de berilos os teores variam de 16% a 18% (BELLO *et al*, (?)) e nas amostras de turmalinas estes valores podem ir até 35% (SOARES *et al*, 2004); para CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seus teores nos materiais de referência variam de 0.84% a 5%, com Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O a apresentarem os maiores valores (maiores que 3.5%) enquanto que nas amostras de berilos e turmalinas estes valores são baixos podendo variar de 0.02% a 3% com excepção do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras de turmalinas que pode ir até 7% (SOARES *et al*, 2004; BELLO *et al*, (?)).



Observando os valores dos elementos maiores nos materiais de referência (SARM1 e GH), notam-se diferenças com as amostras de turmalinas, principalmente em relação ao  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Com isso, o uso desses materiais de referência para o controlo dos resultados em análises químicas de turmalinas é bastante limitado, apesar de se tratar de turmalinas provenientes de pegmatitos graníticos, enquanto que para as amostras de berilos pode-se usar estes materiais de referência.

Para as análises químicas realizadas por “XRF”, não se pode fazer uma análise profunda em relação ao intervalo de confiança, pois que estes valores não correspondem aos valores verdadeiros devido ao facto das calibrações terem sido feitas em percentagem e com três casas decimais, que é o procedimento de rotina no laboratório da MOZAL e a obtenção dos valores em ppm fez com que a diferença de duas leituras fossem de zero ou dez.

Observando os valores dos limites de detecção (LOD) e os valores dos limites de quantificação (LOQ), na tabela 7, verifica-se que o elemento La é o que apresenta maior valor de LOD ( $22.5\mu\text{g/g}$ ) e LOQ ( $74.2\mu\text{g/g}$ ). Este facto faz com que os valores de La possíveis de serem determinados com maior exactidão e precisão devam estar acima de  $22.5\mu\text{g/g}$ . Isso não significa que os valores que estejam muito próximos do valor do LOD não possam ser determinados, mas a probabilidade de apresentarem erros elevados é maior. Determinações de elementos-traço foram feitas em variedades de berilos, com alguns elementos a apresentarem teores abaixo ( $0.3\text{ppm}$ ) do LOD (Sm, Sc, Hf), e possuírem uma boa exactidão (POLLI *et al*, 2006).

Dos elementos determinados por “XRF” o Sm é o elemento que apresenta menor valor de LOD ( $2.9\mu\text{g/g}$ ).

As tabelas 8 e 9 apresentam os valores certificados dos materiais de referência e os valores obtidos experimentalmente.

Para o material de referência SARM1 analisado por “XRF”, constata-se que as percentagens de erro relativo variam de 0.92% a 5.5%, e os valores de %RSD variam de 0% a 13%, com excepção do Sm que apresentou %RSD de 47%.



Da análise do material de referência GH analisado por “XRF”, obteve-se %Er variando de 10% a 21%, e %RSD que variou de 0 a 20% com excepção do La que apresentou %Er de 40% e %RSD de 47%.

Comparando as %Er nos dois materiais de referência usados observa-se claramente que os valores das %Er no GH são relativamente superiores em relação aos encontrados para o SARM1. Isso deve-se, muito provavelmente ao facto de os elementos em análise (La, Nb, Nd, Sm, Ti) apresentarem maiores valores no SARM1 em relação ao GH, o que aumenta a estabilidade nas leituras devido ao maior afastamento do valor obtido em relação ao limite de quantificação.

Os valores de %RSD baixos encontrados para o SARM1 em relação ao GH, vêm comprovar o efeito dos altos valores do material de referência SARM1 nas leituras sob as condições de análise; para o SARM1 %RSD varia de 0% a 13% e para o GH %RSD varia de 0% a 20%.

A %Er elevado para o La, no material de referência GH (%Er de 40%), deve-se ao facto do resultado obtido experimentalmente estar abaixo do valor de LOQ, enquanto que o elevado valor de %RSD deve-se ao baixo teor deste elemento no GH, aliado ao facto da calibração ter sido feita com três casas decimais, o que fez com que a diferença de duas leituras fosse grande (na ordem de dez unidades), aumentando assim o desvio das leituras em relação à média.

O Sm teve %Er de 11% e %RSD de 0% no GH e %Er de 5.1% e %RSD de 47% no SARM1. O elevado valor de %RSD no SARM1 deve-se ao baixo teor do Sm neste material de referência.

Tanto no GH como no SARM1, o Sm apresenta teores muito baixos, onde o GH apresenta o valor mais baixo (9ppm) do que SARM1 (15.8ppm). Como a %RSD depende do desvio-padrão das leituras, e o desvio-padrão do SARM1 foi maior (10) do que do GH, que foi de 0, é de esperar que o SARM1 tenha um valor elevado de %RSD.

O Nd apresentou %Er de 21% e %RSD de 20% no GH, e %Er de 2.8% e %RSD de 0% no SARM1.



Assim, a determinação do La não foi boa no GH, pois apresenta altos valores de %Er e %RSD e o intervalo de confiança é bastante largo o que não inspira confiabilidade, ao passo que no SARM1 a determinação foi satisfatória.

O Nd apesar de apresentar valores de %Er e %RSD dentro dos limites admissíveis em “XRF” ( até 20%), os intervalos de confiança são bastante largos no GH, o que fez com que as as determinações não fossem boas, enquanto que no SARM1 as determinações foram satisfatórias.

Ao contrário do La e Nd, a determinação do Sm no GH foi boa apresentando valores de %Er, %RSD e os intervalos de confiança bons; enquanto que no SARM1 os valores de %RSD e intervalo de confiança não foram satisfatórios.

Em análises de elementos de terras raras (La, Nd e Ce) por “XRF”, foram feitas determinações com percentagens de erro relativo até 30 – 40%, devido as dificuldades existentes nas análises desses elementos por “XRF” em materiais geológicos (RAHMANI *et al*, 2001). Assim, para o controlo dos resultados das determinações do La e Nd sob as condições de análises usadas neste trabalho, usou-se o SARM1 e para os resultados do Sm usou-se o GH.

A determinação do Nb nos materiais de referência não foi boa no GH, apesar de apresentar %Er de 12% e %RSD de 7.4% o intervalo de confiança foi bastante largo, enquanto que no SARM1 a determinação foi boa com %Er de 5.6% e %RSD de 0% no SARM1.

A determinação do Ti como TiO<sub>2</sub> nos materiais de referência foi boa, com %Er não ultrapassando 10% e os valores de %RSD não passaram de 5% nos dois materiais de referência usados (SARM1 e GH).

O Rb foi determinado por “FAAS” e usou-se o GH para o controlo dos resultados. Neste material de referência o Rb teve como %Er 8% e a %RSD foi de 1.2%. Assim, podemos considerar que a determinação do Rb foi boa.

O Li, determinado por FC, a sua exactidão e precisão foram controladas com o GH, que apresentou o erro de 14% e a %RSD foi de 0%.



### **7.1.1. Amostras de berilos**

Das análises feitas por “XRF”, alguns resultados apresentam %RSD iguais a zero, devido à forma como foram feitas as calibrações, como já foi referenciado no ponto 7.1.

Dos resultados obtidos para as amostras de berilos, os elementos analisados apresentam teores -traço, com excepção do La na amostra B6, o Li e o Rb em todas as amostras que apresentam teores de elementos menores (teores entre 0.1% - 1%).

Na determinação do La nas amostras, a precisão foi boa com %RSD variando de 0% a 9.4%, com excepção da amostra B3 que apresentou um largo intervalo de confiança.

O Sm teve %RSD de 0% para quase todas as amostras, com excepção das amostras B3 e B10 que apresentaram %RSD de 47%.

O Nd teve %RSD de 0% para a maioria das amostras, com excepção das amostras B3, B6 e B10 que apresentaram %RSD de 28%.

As amostras B3 e B10 apresentam valores relativamente elevados de %RSD na determinação do Sm e Nd. Estes valores são devidos ao elevado desvio apresentado nas leituras, aliado ao facto de apresentarem teores baixos.

A determinação do Nb nas amostras de berilos foi boa com %RSD variando de 3.1% a 6.2%, com a maioria das amostras a apresentarem %RSD de 0%.

Em todas as amostras de berilo não foram detectadas quantidades de Ti, o que significa que os teores estão abaixo do LOD (20.7ppm), pelo que se pode concluir que as amostras de berilos em estudo são muito pobres neste elemento.

Na análise de berilos de diferentes ambientes, foram determinados valores de Ti menores que 0.0015% (STAATZ *et al*, 1965; CARVALHO *et al*, 2007).



Na determinação do Li, a precisão das leituras feitas nas amostras foi boa com a %RSD variando de 0% a 11% com exceção das amostras B10 e B12 que apresentaram o valor de %RSD de 22%. Estas %RSD elevadas são devidas muito provavelmente à baixa estabilidade do aparelho aquando das leituras e muito provavelmente a deficiente homogeneização de uma das réplicas.

O Rb apresentou teores de elementos menores em todas as amostras. A precisão nas leituras foi muito boa com %RSD variando de 0.01% a 0.36%.

### **7.1.2. Amostras de turmalinas**

As amostras de turmalinas analisadas por “XRF”, apresentam %RSD compatíveis com os valores aceites em análises usando esta técnica.

A determinação do La foi boa pois apresentou %RSD que variaram de 0% a 13%, com exceção da amostra T1 que apresentou intervalo de confiança largo.

O Nd apresentou %RSD, para quase todas as amostras, iguais a 0%, com exceção da amostra T1 que apresentou %RSD de 47%. Esta constância no valor de %RSD deve-se provavelmente à precisão nas casas decimais, como já foi explicado.

O Sm teve os valores de %RSD de 0% para todas as amostras com exceção das amostras T1 e T5.

O Nb apresentou valor de %RSD mais elevado na amostra T1 (53%). Mais uma vez, a amostra T1 aparece com altos valores de %RSD, devido a fraca homogeneização de uma das réplicas.

O TiO<sub>2</sub> possui boa precisão com %RSD que variam de 0% a 7.8%.



## **7.2. Parte geoquímica**

### **7.2.1. Amostras de berilos**

La teve as suas maiores concentrações registadas nas amostras B6 (2480 ppm), B1 (515 ppm), B7 (495 ppm) e B4 (370 ppm). Como as amostras B10 (215 ppm), B11 (215 ppm) e B12 (120 ppm) são provenientes do mesmo depósito, isso poderia sugerir que o conteúdo de La nestas amostras, está associado ao pegmatito (Lalaua), visto que as três amostras têm aproximadamente a mesma concentração. Comportamento similar observa-se nas amostras B5 (265 ppm) e B7 (495 ppm) com excepção da amostra B6 (2480 ppm) que apresenta um teor muito elevado deste elemento. As amostras B2 (20 ppm) e B9 (75 ppm) são as que apresentam teores mais baixos de La. Estas amostras foram colhidas no pegmatito de Muhano (B2) e Nuaparra (B9), ambos pertencentes aos campos pegmatíticos do Alto Ligonha.

Nb, Nd e Sm aparecem em quantidades que variam de 10 ppm a 80 ppm em todas as amostras, com excepção do Nd nas amostras B11 (320 ppm) e B2 (140 ppm).

O Li apresenta concentrações que variam de 265ppm na amostra B9 a 3898ppm na amostra B6. Da análise dos resultados da determinação do Li observa-se que as amostras B10 (384 ppm), B11 (324 ppm) e B12 (384 ppm) apresentam concentrações aproximadas, o que sugere que estes baixos teores em Li, em relação a outras amostras, estão relacionados ao depósito. O mesmo facto observa-se nas amostras B5 (2051 ppm), B6 (3897 ppm) e B7 (2349 ppm) que apresentam altos valores deste elemento e pertencem ao mesmo depósito.

### **7.2.2. Amostras de turmalinas**

Quanto ao La nas amostras de turmalinas, as suas concentrações variam de 50ppm a 145ppm. A amostra T1 é a que apresenta maior concentração deste elemento.

Analisando os teores de Sm e do Nd, ambos elementos terras raras, nas amostras de turmalinas, observa-se que eles aparecem em quantidades relativamente baixas que variam de 15ppm a 40ppm,



o que nos faz perceber que estes pegmatitos são pobres nesse conjunto de elementos, visto que os pegmatitos não apresentam mineralizações deste conjunto de elementos.

Os teores de  $TiO_2$  aparecem em quantidades que variam de 0% a 0.26%, o que podemos considerar como pegmatitos relativamente pobres neste elemento, visto que somente a amostra T4 apresenta quantidade de elemento menor.

O Nb nas amostras de turmalinas apresenta o teor de 50ppm em quase todas as amostras, com exceção da amostra T7 que apresenta o valor de 115ppm.

### **7.3. Classificação petrogenética**

Para a classificação petrogenética usou-se o diagrama de caracterização serial para rochas graníticas segundo Maniar e Piccoli (1989 *in* BROWNLOW, 1996). Este diagrama foi construído usando-se o programa *Minpet 2.0*. O diagrama caracteriza os granitos com base na saturação em alumínio. Ele usa as relações entre o Al e a soma entre o Ca, Na e o K; estes elementos apresentam-se na forma de seus óxidos. Os teores destes elementos podem ser vistos nos anexos G e H.

A mineralogia das rochas ígneas nesta classificação depende da razão do alumínio e álcalis. Este diagrama divide as rochas em quatro grupos em termos da saturação em alumínio:

- 1- Granitos peraluminosos (razão molecular do  $Al_2O_3$  maior que a soma  $Na_2O + K_2O + CaO$ ); estes granitos contêm minerais tais como moscovite e andalusite.
- 2- Granitos metaluminosos (razão molecular do  $Al_2O_3$  menor que a soma  $Na_2O + K_2O + CaO$ ); o mineral típico é a biotite.
- 3- Granitos subaluminosos (razão molecular do  $Al_2O_3$  aproximadamente igual a soma  $Na_2O + K_2O$ ). Estes granitos contêm minerais não aluminosos tais como a olivina.
- 4- Granitos peralcalinos (razão molecular do  $Al_2O_3$  menor que a soma  $Na_2O + K_2O$ ). Minerais alcalinos tais como riebeckite ocorrem nestes granitos.



O conceito de saturação em alumina é usado principalmente para caracterizar uma rocha individual ou grupo de rochas com um enriquecimento não usual de alumina em relação aos álcalis (peraluminosos), ou enriquecimento não usual de álcalis em relação à alumina (peralcalinos) (BROWNLOW, 1996).

As expressões de cálculos dados pelo programa são em função das razões molares destes óxidos nas amostras:

Razões molares  $Al/(Na+Ca+K)$ :  $>1$  Peraluminosos,  $=1$  Metaluminosos,  $<1$  Peralcalinos.

Os elementos químicos que em função dos seus raios e cargas iónicas não substituem os elementos maiores nos primórdios do processo de cristalização magmática são o Li, Rb, e o Be; ocorrem em baixas concentrações no magma original, permanecendo em solução, e são concentrados no líquido residual da cristalização fraccionada (NETO *et al*, 2008).

Caracteristicamente, berilos com altas concentrações de Li, Rb e Cs são provenientes de pegmatitos ricos em minerais de Li e geralmente das zonas internas, onde os minerais de Li são concentrados. Assim, as altas concentrações de Li, Rb e Cs nos berilos das zonas internas dos pegmatitos reflectem o aumento destes elementos no magma que formou esta parte do pegmatito (STAATZ *et al*, 1965).

No tocante ao Li, é sabido que este elemento litófilo é encontrado particularmente nas micas, e os teores elevados deste elemento nas amostras de berilo analisados deve-se à presença de moscovite nos pegmatitos estudados.

Com relação ao Rb, o único elemento de maior importância que ele pode substituir é o K. O Rb não forma minerais próprios, estando sempre incorporado nos minerais potássicos. Nas rochas ígneas, este elemento está presente na biotite, nos feldspatos potássicos e na moscovite (NETO *et al*, 2008). Os teores elevados deste elemento nos berilos devem à presença dos feldspatos nestes pegmatitos.

Observando os resultados das análises químicas para os minerais berilos e turmalinas, nota-se que os elementos La, Nd e Sm, todos pertencentes às terras raras leves (ETRL) aparecem em

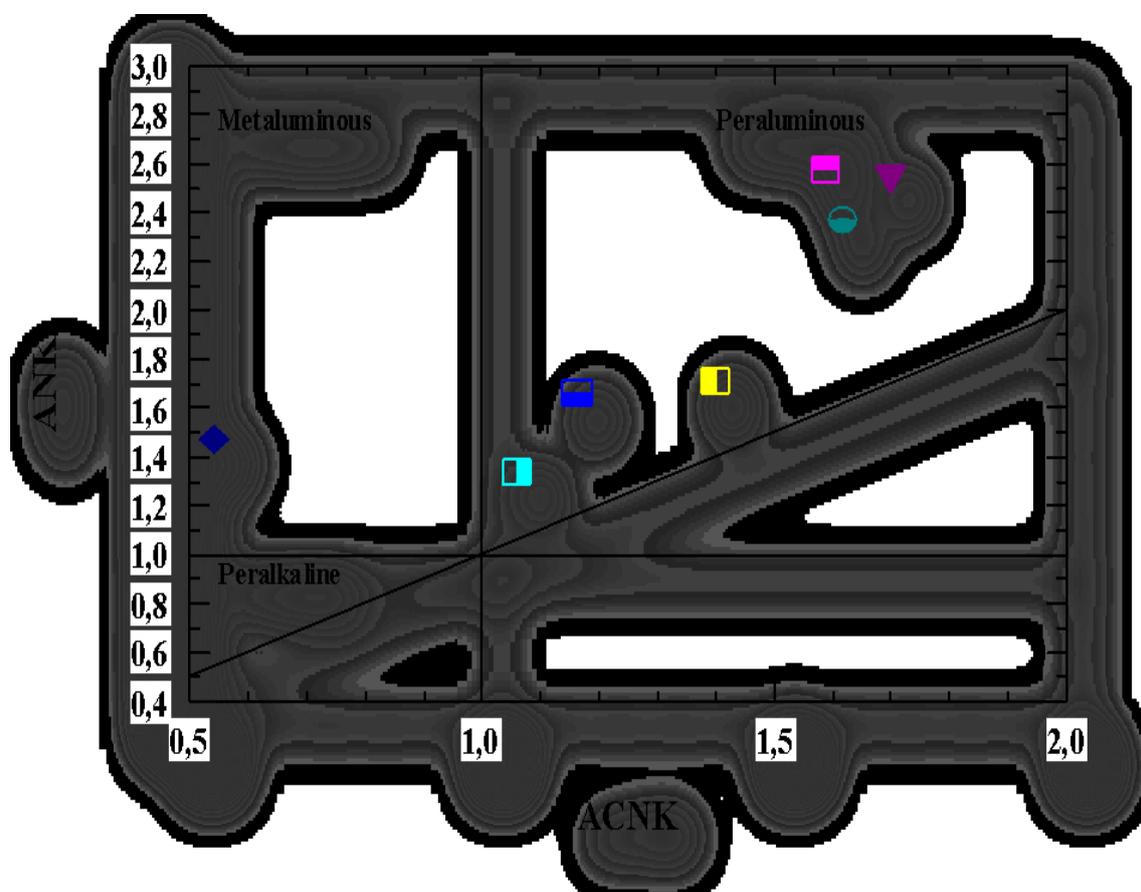


concentrações relativamente baixas com excepção do La na amostra B6. RODA *et al*, 1995 em análise de turmalinas da área de Salamanca, na Espanha, observaram baixas concentração de ETR em turmalinas provenientes de corpos pegmatíticos.

Das análises químicas realizadas para a determinação do Ti nas amostras de berilos não foram encontradas quantidades deste elemento devido ao facto de apresentarem teores abaixo do LOD (20.7ppm), pelo que se pode dizer que os pegmatitos são empobrecidos neste elemento enquanto que em amostras de turmalinas os teores apresentados são de elementos –traço.

O Nb em pegmatitos, está associado a minerais de Ta. Por não se ter determinado os teores de Ta nas amostras em estudo, e porque este elemento é bastante importante na classificação desejada, far-se-á uma análise em termos das mineralizações dos pegmatitos, visto que os pegmatitos apresentam minerais que concentram grande quantidade desses elementos (tantalite e columbotantalite). A melhor mineralização em Ta, comparado com o Nb ocorre na zona lítica do campo pegmatítico (KIN *et al*, 1990). Sendo que a mineralização de berilos dos campos pegmatíticos estudados ocorre nas zonas líticas, facto esse comprovado pelos altos teores em lítio apresentado pelas amostras, pode-se dizer que para os teores de Ta nos pegmatitos estudados são maiores que os de Nb.

A figura 4 apresenta o diagrama de Maniar e Piccoli (1989) onde foram plotados dados químicos das amostras de berilos.

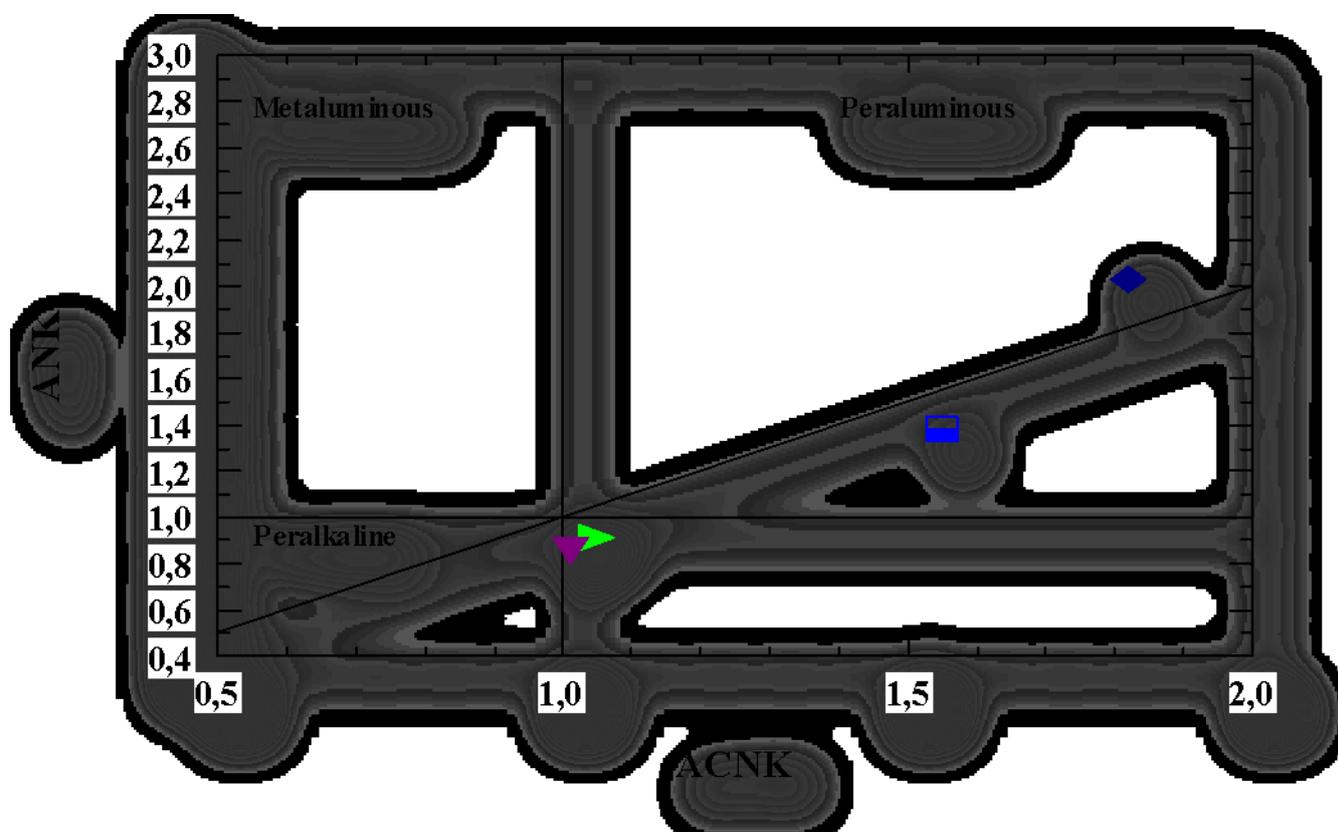


*Figura 4-Diagrama de Maniar e Piccoli (1989) para a caracterização das amostras de berilo das áreas em estudo.*

Da análise deste diagrama, observa-se que todas as amostras de berilos caíram no campo peraluminoso, isto é, amostras que apresentam altos teores em alumínio, com exceção da amostra B2 que caiu no campo metaluminoso que apresenta baixos teores em alumínio.

Segundo a classificação de ČERNÝ e ERCIT, 2005 pegmatitos peraluminosos e que são empobrecidos em elementos terras raras e em  $TiO_2$  e apresentam altos teores de Be, Li e Rb, são em geral da família LCT derivados de granitos tipo S.

A figura 5 apresenta o diagrama de Maniar e Piccoli (1989) onde foram plotados dados químicos das amostras de turmalinas.



**Figura 5-**Diagrama de Maniar e Piccoli(1989) para a caracterização das amostras de turmalinas das áreas em estudo.

Das amostras de turmalinas, observa-se que todas as amostras caíram no campo peraluminoso, com relativo aumento em álcalis, dado pela razão *ANK*.

Segundo a classificação de ČERNÝ e ERCIT, 2005 pegmatitos fraccionados no campo peraluminoso, quando plotados no diagrama de Maniar e Piccoli (1989), são pertencentes à família LCT derivados de granitos tipo S.



## **8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

---

### **8.1. Conclusões**

Da análise química que se fez para a determinação dos elementos La, Nb, Nd, Sm, Ti por “XRF”, Rb por “FAAS” e Li por FC, nos materiais de referência SARM1 e GH, conclui-se que:

As determinações não foram satisfatórias para o La e Nd no GH, pois apresentaram valores de %Er e %RSD bastante elevados e os intervalos de confiança foram largos, enquanto que no SARM1 as determinações do La e do Nd foram boas.

O Sm foi determinado satisfatoriamente no GH enquanto no SARM1 apresentou pobre precisão e largo intervalo de confiança.

O Nb e o Ti foram determinados com boa precisão e exactidão nos dois materiais de referência usados (SARM1 e GH).

Tanto em amostras de berilos e turmalinas analisadas por “XRF”, a precisão foi boa com %RSD variando de 0% a 13% nas amostras de turmalinas, apenas a amostra T1 apresentou maus resultados para todos os elementos devido a fraca homogeneização de uma das réplicas e %RSD de 0% a 28% foram obtidas nas amostras de berilos, com excepção do Nd nas amostras B3, B6 E B10.

O Li, analisado por FC, apresentou boa exactidão e boa precisão no material GH e os resultados nas amostras tiveram uma boa precisão. Pelo facto dos pegmatitos em estudo apresentarem mineralizações de moscovite, que é uma fonte deste elemento, as amostras de berilos são enriquecidas por este elemento. Esse facto deve-se muito provavelmente ao Li não substituir os elementos maiores nos primórdios da cristalização e permanecer no líquido residual.

Para o Rb analisado por “FAAS” a exactidão e precisão nas amostras de berilos foi muito boa com %RSD variando de 0.01% a 0.36%; as amostras apresentaram teores de elementos menores, mostrando um enriquecimento deste elemento nos pegmatitos estudados.



As amostras de berilos, quando plotadas no diagrama de Maniar e Piccoli (1989) caíram no campo peraluminoso. Porque estes pegmatitos são enriquecidos em Li, Ta, Rb e pobres em ETR e Ti, eles podem ser considerados como pertencentes à família LCT da classificação de ČERNÝ e ERCIT, 2005.

As amostras de turmalinas quando plotadas no diagrama de Maniar e Piccoli (1987), caíram no campo peraluminoso com as amostras T1, T3 e T4 que apresentaram um aumento no teor de álcalis. Os pegmatitos são classificados como pertencentes à família LCT da classificação de ČERNÝ e ERCIT, 2005.

Lembrando que variações químicas, isto é, o conhecimento das composições químicas de minerais, não são conclusivas para suportar modelos petrogenéticos em pegmatitos é necessário que as variações de campo sejam conhecidas (NETO *et al*, 2008).

## **8.2.Recomendações**

Sendo que para a caracterização petrogenética é necessário que se tenha a composição completa do mineral em estudo, recomenda-se que em próximos trabalhos, se procure criar condições para a determinação dos elementos em falta neste trabalho, sobretudo os fundentes magmáticos (F, P e B) e ainda os teores de água nas amostras pois estes indicam o tipo de fusão a que os minerais estiveram expostos.

É de fundamental importância que se incluam estudos das propriedades físicas dos berilos e turmalinas para o conhecimento do valor do índice de refração, pois, de acordo com Černý e Simpson, 1977 *in* CARVALHO *et al*, 2007 o valor do índice de refração fornece indicação sobre o zona de proveniência da amostra no pegmatito.



## **BIBLIOGRAFIA**

---

ADAMS, M. J.; ALLEN, J. R. (1998); Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Partial Least-squares Regression; *The Analyst*, Vol. 123, 537–541

AFONSO, R. S. (1976); A Geologia de Moçambique-Notícia Explicativa da Carta Geológica de Moçambique 1:2000000; Direcção de Serviços de Geologia e Minas, República Popular de Moçambique; 175p.

AFONSO, R. S.; MARQUES, J. M.; FERREIRA, M. (1998); A Evolução Geológica de Moçambique; Instituto de Investigação Científica Tropical – Lisboa; Direcção Nacional de Geologia – Maputo; 100p.

AMETEK (2000); Spectro Analytical Instruments – XRF Fundamentals; Spectro Xepos, Materials Analytical Division LTD; South Africa, 30p.

AZNAREZ, J.; BONILLA, A.; VIDAL, J. C. (1983); Spectrophotometric and Fluorimetric Determination of Boron in Soil, Plants and Water by Extraction with 2-Methylpentene-2,4-diol in Isobutylmetiylketone; *The Analyst*, Vol. 108, 368-373

BELLO, R. M. da S.; GANDINI, A. L.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; FUZIKAWA, K.; CARVALHO, F. M. S.; SVISERO, D. P.; SOUZA, L. A. C.; DANTAS, M. S. S. (?); Caracterização Mineralógica e Composição Química das Inclusões Fluidas de Berilo do Pegmatito Ipê, Município de Governador Valadares, Minas Gerais; *Geonomos* 8 (2), 45-54; [http://www.igc.ufmg.br/geonomosPDFs8\\_2\\_45\\_54\\_Bello.pdf](http://www.igc.ufmg.br/geonomosPDFs8_2_45_54_Bello.pdf); acessado em 24.03.09

BROWNLOW, A. H. (1996); *Geochemistry*; Second Edition; Library of Cataloging in Publication Data; United States of America, pp.421-425

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. (1998); A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy; Vol. 149; A Wiley – Interscience Publication; New York / Chichirter / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto, 269p.



CARVALHO, D. T. N.; GANDINI, A. L.; BELLO, R. M. S.; FERNANDEZ, M. L. S.; MARCIANO, V. R. P. O.; COSTA, G. M.; SOUZA, L. A. C. (2007); Berilo dos Pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, Governador Valadares, MG: Dados Cristalográficos; *Geochimica Brasiliensis*, 21(2), 232–244

CASTANEDA, C.; GRIETEECKHOUT, S.; GRAVE, E.; BOTELHO, N. F.; SOARES, A. C. P. (2003); Fenômenos de Ordem-Desordem Local em Turmalinas Naturais e Tratadas da Série Schorlita-Elbaita; *Revista Brasileira de Geociências*, 33(1), 75-82.

ČERNÝ, P.; ERCIT, T. S. (2005); The Classification of Granitic Pegmatites Revised; *The Canadian Mineralogist*; Vol. 43, 2005–2026

CHAZEY III, W. J.; NEAL, C. R.; JAIN, J. C.; KINMAN, W. S. (2003); A Reappraisal of Rb, Zr, Pb and Th Values in Geochemical Reference Material BHVO-1; *Geostandards Newsletter*, Vol 27, nº2, 181-192

CHRISTIAN, G. D. (2004); *Analytical Chemistry*; Sixth Edition; John Wiley and Sons, INC; USA, 827p.

COMAR, C. E. (2009); *Análise Química de Gnaisses e Granitos do Nordeste de Moçambique em Particular Rb e Sn e sua Contribuição para o Conhecimento Geoquímico*; Trabalho de Licenciatura; Departamento de Química, UEM, Maputo; 78p.

DONDO, S. S. A. (2008); *Determinação de Elementos Maiores e –Traço, em Gnaisses da Província de Tete por Espectrofotometria de Absorção Atômica (“FAAS”)*; Trabalho de Licenciatura, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo; 52p.

EASTON, A. J. (1972); *Chemical Analysis of Silicate Rock: Methods in Geochemistry and Geophysics*; Elsevier Publishing Company; Vol. 6; Amsterdam / London / New York; 248p.

ENNES, C. B.; NARDI, L. V. S.; DILLENBURG, S. R. (2005); *Geoquímica de Minerais Detríticos em Estudos de Proveniência: Uma Revisão*; *Revista Pesquisas em Geociências, Brasil*, 32(1); 3-15



ENZWEILER, J.; VENDEMIATTO, M. A. (2004); Analysis of Sediments and Soil by X-ray Fluorescence Spectrometry Using Matrix Correction Based on Fundamental Parameters; Geostandard Newsletter Research, Vol. 28, 103-112.

EWING, G. W. (1985); Instrumental Methods of Chemical Analysis; Fifth Edition; Mc Graw-Hill; Singapore, 538p.

GARDA, G. M.; BELJAVSKIS, P.; MANSUETO, M. S. (2006); Rochas Ricas em Turmalinas da Formação Morro da Pedra Preta: Relação com os Turmalinitos Portadores de Ouro do Grupo Serra do Itaberara, SP; Revista do Instituto de Geociências-USP, São Paulo, Vol.5, nº 2, 33-48.

GILL, R. (1997); Modern Analysis Geochemistry: An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists; Longman, Singapore, 309p.

GOMES, C. L. (1994); Estudos Estruturais e Paragenéticos de um Sistema Pegmatoide Granítico – O Campo Aplito-Pegmatítico de Arga; Universidade do Minho, 695p.

GONÇALVES, M. L. C. S. (2001); Métodos Instrumentais para Análise de soluções: Análise Quantitativa; 4ª edição corrigida e aumentada; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1026p.

GOVETT, G. J. S. (1988); Handbook of Exploration Geochemistry: Analytical Methods in Geochemical Prospecting ; Elsevier Science Publishers B. V. Vol. 1., Amsterdam – Oxford – New York, 266p.

GOVETT, G. J. S. (1992); Handbook of Exploration Geochemistry: Regolith Exploration Geochemistry in Arctic and Temperate Terrains; Elsevier Science Publishers B. V. Vol. 5.; Amsterdam – London – New York – Tokyo, 298p.

HALL, G. E. M.; PELCHAT, J. C. (1990); Analysis of Standard Reference Materials for Zr, Nb, Hf, Ta, by ICP-MS After Lithium Metaborate Fusion and Cupferron Separation; Geostandard Newsletter, Vol. 14, nº 1, 197-206.



HARRIS, D. C. (2003); Quantitative Chemical Analysis; Sixth Edition; W. H. Freeman and Company; USA; 744p.

HARTZER, F. J. (2008); Carta Geológica da República de Moçambique – 1:1000000; DNG, Maputo.

INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA (1986); Algumas áreas perspectivas para investigação geológica; Ministerio dos Recursos Minerais, República Popular de Moçambique, 70p.

JEFFERY, P. G.; HUSTCHISON, D. (1987); Chemistry Methods of Rock Analysis; Third Edition; Pergamon Press, Toronto, 375p.

JENKINS, R. (1988); X-Ray Fluorescence Spectrometry; A Wiley – Interscience Publication; Vol. 99; New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore, 186p.

JOHNSON, D. M.; HOOPER, P. R.; CONREY, R. M. (1999); XRF Analysis of Rocks and Minerals for Major and Trace Elements on a Single Low Dilution Li-tetraborate Fused Bead; JCPDS-International Centre of Diffraction Data, Washington State University, pp.843-867

KIN, F. D. (2005); Manual de Estatística Aplicada à Química Análítica; Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp.14–57.

KIN, F. D. (2005); Manual de Química Análítica para o Curso de Geologia; Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp.65–69

KIN, F. D.; VOLAND, B.; SCHIDT, W. (1990); Petrochemistry of Granitoids From the Mozambique Belt; Zeitschrift Für Geologische Wissenschaften, 18, 419- 429

KRAUSKOPF, K. B.; BIRD, D. K. (1995); Introduction Geochemistry; Third Edition; McGraw – Hill, Inc. Singapore, 669p.

LACHELT, S. (2004); Geology and Mineral Resource of Mozambique; Direcção Nacional de Geologia, República de Moçambique, 515p.



- MANSON, B. (1962); Principles of Geochemistry; Second Edition; John Wiley and Sons, Inc; New York / London, 320p.
- MARQUES, J. M. P. R. (1989); O Campo Pegmatítico de Alto Ligonha: Estudos Actuais e sua Importância a curto Prazo; Universidade de Lisboa – Faculdade de Ciências – Departamento de Geologia, Lisboa, 291p.
- MARQUES, J. M.; AFONSO, R. S. (1998); Recursos Minerais da República de Moçambique – Contribuição para o seu Conhecimento; Instituto de Investigação Científica Tropical – Lisboa; Direcção Nacional de Geolgia, 2ª edição, 150p.
- MAXWELL, J. (1968); Rock and Mineral Analysis; Interscience Publisheres Vol. 27, Canada; 584p.
- MENDHAM, J.; DENNY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. (2002); Análise Química Quantitativa; VOGEL; 6ª edição; LCT; R. J.; 476p.
- NETO, A. L.; MELO, O. O.; NETO, J. A. N. (2008); Pegmatito Várzea Torta: evolução interna, relações com os granitos de anatexia adjacentes e potencial metalogenético; Revista de Geologia, Vol. 21, nº 2, 233-249
- NUNES, J. E. L. (1973); Contribution à L'étude Minéralogique et Géochimique des Pegmatites du Mozambique; Ph.D. Thesis, Science de la Terre-Nuncy, 261p.
- OLIVEIRA, M. C. L. (2000); Técnicas de Análises e Caracterização de Materiais; [www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/ie607a/xrf.pdf](http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/ie607a/xrf.pdf) acessado a 13 de abril de 2009.
- PEZZOTTA, F. (2001); First attempt to the Petrogenesis and the Classification of Granitic Pegmatites of the Itremo Region (central Madagascar); Museo di Storia Naturale, C.so Venezia 55, 20121 Milan, Italy; 4p.



POLLI, G. O.; OLIVEIRA, E. F.; SABIONI, A. C. S.; FERREIRA, A. C. M.; ROESER, H. M. P. (2006); Análise da Composição Química em Variedades de Berilos, Por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA); *Geochimica Brasiliensis*, 20(2), 191-207.

RAHMANI, A.; BOUNAKHLA, M.; BENYAÏCH, F.; SAADANE, A. (2001); The CNESTEN EDXRF Spectrometers – Sensitivity; *JCPDS – International Center for Diffraction Data*, Vol.44, pp.336–343

RODA, E.; PESQUERA, A.; VELASCO, F. (1995); Turmalines in Granitic Pegmatites and Their Country Rock, Fregeneda Area, Salamanca, Spain; *The Canadian Mineralogist*, Vol. 33, 835-848

ROLLINSON, H. R. (1993); *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*; Longman Singapore Publishers, Singapore; 352p.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. (2004); *Analyse Chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*; 6<sup>a</sup> edition; Dunodo, Paris, 475p.

SAIED, F. E. A.; FARAG, N. M.; FOUAD, H. K.; SHALABY, Z. M. (2009); Development of the Flame Atomic Absorption Spectroscopic Method for Beryllium Determination; *Journal of Applied Sciences Research*, 5 (5), 499-504

SHIMADZU, C. (2000); *Instruction Manual AA – 6800 series*; Analytical Instruments Division; Kyoto, Japan; pp.4.1–6.27

SIMMONS, S. (2007); *Pegmatite Genesis: Recent Advances and Areas for Future Research*; The State of the Art – International Symposium. 06th – 12th May 2007, Porto, Portugal 4p.

SKOOG, A. S.; WEST, D. M.; HOLLER, L. F.; CROUCH, S. R. (2006); *Fundamentos de Química Analítica*; tradução da 8<sup>a</sup> edição Norte-Americana; Thomson, Brasil, 999p.

SMEDS, S. A. (1994); *Geochemical Fractionation and Zoning of Some Granitic Rare-element Pegmatite Fields in Sweden*; Uppsala University-Sweden, 294p.



SOARES, D. R.; BEURLEN, H.; FERREIRA, A. C. M. (2004); Evolução composicional das Turmalinas do Pegmatito Capoeira 2, Província Pegmatítica da Borborema, NE do Brasil; Estudos Geológicos, Vol.14, pp.31-43.

SOARES, D. R.; BEURLEN, H.; FERREIRA, A. C. M. (2004); Evolução Composicional das Turmalinas do Pegmatito Capoeira 2, Província Pegmatítica de Borborema, NE do Brasil; Estudos Geológicos, Vol. 14, 31-43

STAATZ, M. H.; GRIFFITTS, W. R.; BARNETT, P. R. (1965); Differences in the Minor Element Composition of Beryl in Various Environments; The American Mineralogist, Vol. 50, 178 –1795

TEMBE, A. B. (2009); Comparação dos Teores de Ba Obtidos por FAAS e XRF e Determinação por XRF de Elementos Maiores e –Traço em Granitos e Gnaisses para Fins Geoquímicos; Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química , UEM, Maputo; 98p.

TERASHIMA, S. (1983); Determination of Beryllium in Eighty Geological Reference Sample by Atomic Absorption Spectrometry; Geostandard Newsletter, Vol. 7, nº 2, 295-299

TOUR, T. E. L. (1989); Analysis of Rock Using X-ray Fluorescence Spectrometry; The Rigaku Jounal, Vol. 6 nº1, 3-9

VÁCLAV, C. (1989); Industrial Minerals of Mozambique; Ministry of Minerals Resource; National Geological Institute of Mozambique; Prague; 326p.

VARIAN (1989); Analytical Methods – Flame Atomic Absorption Spectrometry; Varian Australia Pty Ltd; Australia; pp.146

VICENTE, C. A. M.; BARROS, R. M. F. (1963); Estudos dos Campos Pegmatíticos da Zambézia – Relatório da Missão dos Estudos de Moçambique, Maputo, Vol.1, pp.143-290.

VIDAL, F. W. H.; NETO, J. A. N. (2005); Minerais Pegmatíticos; CETEM – Centro de Tecnologia Mineral; Rio de Janeiro; pp.67-81.



ZHU, Y. L.; SHAO, J. X. (1989); Determination of Beryllium in Beryl by Third-derivative Spectrophotometry Using Beryllon III and Decolorization of Excess of Reagent; The Analyst, Vol. 114, 97-99



## **ANEXOS**



## **ANEXO A**

Tabela com os valores das leituras obtidas dos materiais de referência SARM1 e GH usados para a validação dos resultados de “XRF”.

**Anexo A** : Valores das leituras feitas por “XRF” nos materiais de referência SARM1 e GH

<b>Elementos</b>	<b>GH</b>		<b>SARM 1</b>	
	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>
<b>La</b>	20	10	100	120
<b>Nd</b>	30	40	70	70
<b>Sm</b>	10	10	10	20
<b>Nb</b>	100	90	50	50
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.074	0.069	0.086	0.084

X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> = Leituras feitas em uma réplica



## **ANEXO B**

Tabela com os valores dos elementos maiores nos materiais de referência usados SARM1 e GH, usados para a caracterização petrogenética.

**Anexo B :** Valores certificados, lidos, Er e %RSD dos elementos maiores determinados por “XRF” nos materiais de referência GH e SARM 1

Elementos	GH				SARM 1			
	V.C (%)	V.L (%)	Er (%)	%RSD	V.C (%)	V.L (%)	Er (%)	%RSD
<b>CaO</b>	0.69	0.71	2.2	0.5	0.78	0.71	8.9	0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12.50	12.82	2.56	0.3	12.08	11.92	1.3	0.1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.85	3.53	8.3	2.4	3.36	3.25	3.2	6.5
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4.76	3.99	16.1	0.3	4.99	4.05	18.9	0.5

V.L - Valor lido, V.C - Valor certificado



## **ANEXO C**

**Anexo C -1:** Valores dos elementos terras raras (La, Nd e Sm) analisados por “XRF” nas amostras de berilos.

amostras	La ( $\mu\text{g/g}$ )		Nd ( $\mu\text{g/g}$ )		Sm ( $\mu\text{g/g}$ )	
	X1	X2	X1	X2	X1	X2
<b>B1</b>	510	520	20	20	20	20
<b>B2</b>	20	20	20	20	10	10
<b>B3</b>	170	150	30	20	10	20
<b>B4</b>	370	370	10	10	20	20
<b>B5</b>	250	280	30	30	20	20
<b>B6</b>	2470	2490	30	20	20	20
<b>B7</b>	500	490	20	20	20	20
<b>B9</b>	80	70	10	10	20	20
<b>B10</b>	210	220	30	20	20	10
<b>B11</b>	220	210	30	30	20	20
<b>B12</b>	120	120	20	20	20	20

*X1 e X2 são réplicas*

**Anexo C - 2:** Valores do Nb e TiO<sub>2</sub> analisados por “XRF” nas amostras de berilos.

amostras	Nb ( $\mu\text{g/g}$ )		TiO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g/g}$ )	
	X1	X2	X1	X2
<b>B1</b>	110	120	0	0
<b>B2</b>	230	220	0	0
<b>B3</b>	110	110	0	0
<b>B4</b>	50	50	0	0
<b>B5</b>	50	50	0	0
<b>B6</b>	50	50	0	0
<b>B7</b>	50	60	0	0
<b>B9</b>	110	110	0	0
<b>B10</b>	50	50	0	0
<b>B11</b>	120	110	0	0
<b>B12</b>	110	110	0	0



## ANEXO D

**Anexo D - 1:** Valores dos elementos terras raras (La, Nd e Sm) analisados por “XRF” nas amostras de turmalinas.

amostras	La ( $\mu\text{g/g}$ )		Nd ( $\mu\text{g/g}$ )		Sm ( $\mu\text{g/g}$ )	
	X1	X2	X1	X2	X1	X2
T1	140	150	30	40	10	20
T2	60	60	40	40	20	20
T3	110	100	30	30	10	10
T4	50	50	50	50	20	20
T5	60	70	40	40	20	10
T6	50	60	40	40	20	20
T7	50	70	40	40	20	20
T8	70	70	40	40	20	20

*X1 e X2 são réplicas*

**Anexo D - 2:** Valores do Nb e  $\text{TiO}_2$  analisados por “XRF” nas amostras de turmalinas

amostras	Nb ( $\mu\text{g/g}$ )		$\text{TiO}_2$ (%)	
	X1	X2	X1	X2
T1	110	50	0,017	0,019
T2	50	50	0,029	0,028
T3	50	50	0,017	0,018
T4	50	50	0,257	0,257
T5	50	50	0	0
T6	50	50	0,104	0,104
T7	120	110	0,054	0,054
T8	50	50	0,068	0,071

*X1 e X2 são réplicas*



## **ANEXO E**

**Anexo E:** Valores das concentrações do Rb determinados por “FAAS” nas amostras de berilos

<b>Amostras</b>	<b>X1</b>		<b>X2</b>	
	<b>Conc. (µg/mL)</b>	<b>Abs.</b>	<b>Conc. (µg/mL)</b>	<b>Abs.</b>
<b>B1</b>	0.8279	0.0502	0.7992	0.0450
<b>B2</b>	0.4156	0.0234	0.5878	0.0331
<b>B3</b>	0.8400	0.4730	0.9821	0.0559
<b>B4</b>	1.3444	0.0757	1.4438	0.0813
<b>B5</b>	0.5932	0.0334	0.8116	0.0457
<b>B6</b>	1.0353	0.0583	1.3870	0.0781
<b>B7</b>	1.5184	0.0855	1.7954	0.1011
<b>B9</b>	1.7226	0.0970	1.9926	0.1122
<b>B10</b>	2.2732	0.1280	2.2649	0.1478
<b>B11</b>	0.4138	0.0233	0.6571	0.0370
<b>B12</b>	1.2715	0.0716	1.5823	0.0891

*X1 e X2 - Réplicas*



## **ANEXO F**

**Anexo F:** Valores das concentrações e intensidades das leituras do Li nas amostras de berilos determinado por FC.

<b>Amostras</b>	<b>X1</b>		<b>X2</b>	
	<b>Conc. (µg/mL)</b>	<b>I1</b>	<b>Conc. (µg/mL)</b>	<b>I2</b>
<b>B1</b>	5.8731	19	6.1709	20
<b>B2</b>	0.8107	2	0.8107	2
<b>B3</b>	3.4908	11	4.0864	13
<b>B4</b>	6.1709	21	5.5753	18
<b>B5</b>	5.2775	17	4.9798	16
<b>B6</b>	9.4466	31	10.042	33
<b>B7</b>	5.8731	19	5.8731	19
<b>B9</b>	0.8107	2	0.8107	2
<b>B10</b>	1.1085	3	0.8107	2
<b>B11</b>	0.8107	2	0.8107	2
<b>B12</b>	0.8107	2	1.1085	3

*X1 e X2 – Réplicas; I1 e I2 – são as intensidades.*



## **ANEXO G**

**Anexo G:** Valores obtidos para os elementos maiores e os respectivos valores de %RSD nas amostras de berilos determinados por “XRF”.

amostras	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		CaO (%)		K <sub>2</sub> O (%)		Na <sub>2</sub> O (%)	
	X	%RSD	X	%RSD	X	%RSD	X	%RSD
<b>B1</b>	15.49	0.11	0.35	0.00	0.03	1.09	0.13	2.87
<b>B2</b>	7.31	0.32	0.34	0.35	0.03	0.17	0.17	2.35
<b>B3</b>	16.57	0.46	0.34	0.76	0.06	0.12	0.21	1.25
<b>B4</b>	15.51	0.35	0.33	0.84	0.04	0.00	0.32	1.86
<b>B5</b>	15.71	0.66	0.35	0.28	0.41	0.00	0.09	0.88
<b>B6</b>	14.69	0.23	0.35	0.99	0.05	2.34	0.12	0.24
<b>B7</b>	16.11	0.34	0.35	0.22	0.03	0.36	0.24	0.00
<b>B9</b>	16.77	0.00	0.34	0.00	0.50	0.39	0.15	0.00
<b>B10</b>	15.03	1.42	0.34	0.24	0.08	0.00	0.17	0.65
<b>B11</b>	15.43	1.65	0.41	0.00	0.01	0.11	0.15	0.43
<b>B12</b>	15.83	0.93	0.37	0.44	0.06	0.23	0.15	0.00

*X – valor médio de duas leituras*



## **ANEXO H**

**Anexo H:** Valores obtidos para os elementos maiores e os respectivos valores de %RSD nas amostras de turmalinas determinados por “XRF”.

amostras	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		CaO (%)		K <sub>2</sub> O (%)		Na <sub>2</sub> O (%)	
	X	%RSD	X	%RSD	X	%RSD	X	%RSD
<b>T1</b>	32.74	0.19	0.40	1.78	8.02	0.08	2.01	1.02
<b>T2</b>	27.62	0.00	0.50	0.14	1.91	4.18	0.12	0.00
<b>T3</b>	28.73	0.42	0.40	0.71	6.76	0.08	2.36	0.98
<b>T4</b>	22.90	0.00	0.47	0.45	0.10	3.48	0.16	0.28
<b>T5</b>	34.31	0.12	0.62	0.80	4.98	0.54	1.76	0.22
<b>T6</b>	30.58	0.55	0.70	0.00	0.04	3.54	0.10	0.00
<b>T7</b>	31.52	0.79	0.78	0.27	0.03	0.00	0.10	1.43
<b>T8</b>	19.19	0.00	1.47	0.00	0.07	0.00	0.10	0.00

*X – valor médio de duas leituras*



## **ANEXO I**

**Anexo I:** Identificação das amostras e o seu local de proveniência

<b>Nº de ordem</b>	<b>Nº Amostra</b>	<b>Tipo</b>	<b>Localização</b>
<b>TURMALINAS</b>			
T1	423	Turmalina	Muiane-Zambézia
T2	462	Turmalina verde	Naípa-Muiane-Zambézia
T3	502	Turmalina verde	Naípa-Zambézia
T4	6195	Turmalina preta	Moneia-Zambézia
T5	6713	Turmalina verde	Naípa-Zambézia
T6	LL03	Turmalina verde	Lalaua-Nampula
T7	LL04	Turmalina verde	Lalaua-Nampula
T8	LL05	Turmalina preta	Lalaua-Nampula
<b>BERILO</b>			
B1	355	Berilo azul	Carinde-Tete
B2	1332	Berilo	Muhano-Zambézia
B3	1336	Berilo negro	Alto-Molócuè-Zambézia
B4	1343	Berilo	Alto-Molócuè-Zambézia
B5	1349	Berilo	Morrúa-Zambézia
B6	1351	Berilo	Morrúa-Zambézia
B7	1355	Berilo	Morrúa-Zambézia
B9	6722	Berilo azul	Nuaparra-Zambézia
B10	LL01	Berilo amarelo	Lalaua-Nampula
B11	LL02	Berilo azul-verde	Lalaua-Nampula
B12	LL06	Berilo azul	Lalaua-Nampula