



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

**Trabalho de Licenciatura**

**Tema:** Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Autor:** Claudette Maria Lumbá Madeira Cardoso

Maputo, Maio de 2014



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



## FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

### **Trabalho de Licenciatura**

*Tema:* Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Autor:** Claudette Maria Lumbá Madeira Cardoso

**Supervisora:** Prof. Doutora Fung Dai Kin

**Co-Supervisor:** Prof. Doutor Estevão Sumburane

Maputo, Maio de 2014

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus, à memória do meu Pai, à minha mãe que sempre deu tudo por mim, e aos meus irmãos pois, sem o carinho e apoio dos mesmos, não teria a plenitude de realizá-lo.

## AGRADECIMENTOS

A **Deus Pai Todo Poderoso** meu guia incondicional, pelo dom da vida, pela sabedoria, saúde e certeza de conquista concedidos em todos os momentos da minha vida.

Jamais poderia deixar de agradecer e ser imensamente grata às pessoas e instituições que, de alguma forma, contribuíram, mais ou menos efectivamente, para esta conquista:

À minha Família, em especial aos meus pais **Mário** e **Maria**, pelo amor, educação, paciência, princípios e directrizes necessários à minha formação pessoal e profissional, aos meus irmãos **Victor**, **Ofélia**, **Virgínia**, **José**, **Maldo**, **Christel** e aos meus sobrinhos **Daniel** (*in memoriam*) e **Michelle**, pelo apoio moral, psicológico em todos os momentos da minha vida que vieram viabilizar pelo incentivo diário os meus estudos.

À minha Supervisora, **Prof<sup>a</sup>. Doutora Fung Dai Kin**, pela orientação, paciência e disponibilidade. Deixo a minha gratidão.

Ao meu Co-Supervisor, **Prof. Doutor Estevão Sumburane**, pelo apoio com o fornecimento das amostras de granitóides avaliadas neste trabalho, pelos preciosos ensinamentos de Geoquímica necessários para a conclusão deste trabalho. Deixo a minha admiração.

Ao Laboratório Nacional de KENMARE em Nampula, em especial na pessoa do **dr. Lúcio Nhamundo** pelo apoio, pelas análises e determinações dos elementos nas amostras de granitóides por XRF.

A todos os Professores do Departamento de Química da UEM, que participaram na minha formação académica durante o período em que estive sob as suas orientações, em especial ao **Prof. Doutor Teófilo Placeres** e à **dr<sup>a</sup> Aida Massango** pela lição de vida académica.

Aos funcionários do LNG engenheiro **Baltazar**, **dr<sup>a</sup>. Filipina**, **Sr. Agostinho** e **Sr.Ngoenha**, pela companhia e acompanhamento durante a realização dos trabalhos experimentais realizados.

Aos funcionários do Departamento de Química, pela disponibilidade e colaboração no desenvolvimento dos meus estudos, em especial ao **Sr. Macuácuá, Sr. Américo, Sr. Ramiro, Sr.<sup>a</sup>Madalena** o meu muito obrigado.

Ao **dr.Fijamo Lourenço**, pelas sugestões e incentivos.

Ao meu Padrinho **dr. Eduardo Jane** pelo apoio e força durante este tempo todo, aos amigos **José Manhiça, Samira Hassan, Altina, Nassema, Hognério, Dércio**, pelo apoio, paciência e conselhos em boa hora.

Aos colegas do departamento, pelo apoio e agradável convivência no período deste curso em especial, **Laice, Jane** (papai Jane), **Emília, Sheila, Hércio, dr.Bregueje, dr. Viriato, dr. Clemêncio, dr. Dias** que sempre me deram força para continuar com este trabalho.

Também agradeço aos meus amigos da vida e todos os outros que não foram aqui mencionados.

**DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

Eu, Claudette Maria Lumbá Madeira Cardoso, declaro por minha honra que o presente trabalho foi elaborado por mim com base nos conhecimentos adquiridos ao longo dos anos que se passaram e nas consultas bibliográficas.

---

Claudette Madeira Cardoso

## GLOSSÁRIO

%RSD – Desvio padrão relativo percentual

DQ – Departamento de Química

DG – Departamento de Geologia

EE – Espectrografia de emissão

Er – Erro relativo

FAAS – Espectrofotometria de absorção atômica com chama

FC – Fotometria de chama

GFAAS – Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite

I - Intensidade

IC – Intervalo de confiança

ICP – Plasma indutivamente acoplado

ICP-MS – Plasma indutivamente acoplado à espectroscopia de massa

lb – Contagem do background

LD – Limite de detecção

LNG – Laboratório da Direcção Nacional de Geologia

LQ – Limite de quantificação

LOI – Perda ao rubro

m – declive da curva de calibração

MR – Material de referência

PI – Padrão interno

$\mu$  - Valor certificado em cada material de referência

s – Desvio padrão

tb – tempo de medição do background

UEM – Universidade Eduardo Mondlane

$X_n$  - Réplica

XRF – Fluorescência de raios-X

$\bar{X}$  – Valor médio dos teores experimentais

Z – Número atómico

$\lambda$  – Comprimento de onda

## RESUMO

O presente trabalho teve como objectivo a determinação dos teores dos elementos Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn sob a forma de óxidos em amostras de granitóides, pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e a interpretação das mesmas amostras em termos de elementos constituintes de minerais.

Para o controlo dos resultados experimentais da exactidão da técnica de “XRF” foram analisados dois (2) materiais de referência (MR), NCSD86317, SARM-3 e um padrão interno TRH-B. No NCSD86317, a exactidão foi boa para todos os elementos (Al, Fe, Si, Ca e Mn), com %Er variando de 0.00% a 5.63%, a precisão foi boa com %RSD variando de 1.19% a 14.43%. Excepção foi para o elemento Mg que apresentou valores elevados (%Er de 82.42% e de %RSD de 28.87%).

Resultados obtidos no SARM-3 também foram bons, com %Er variando de 0.02% a 4.17% e %RSD que variaram entre 0.29% a 4.71%, com excepção do Mg que apresentou um valor elevado de %Er (32.71%).

No TRH-B, a exactidão foi boa para todos os elementos, com %Er variando de 0.00% a 12.90%, a precisão foi boa com %RSD variando de 0.87% a 10.20%, apresentando o Ti um valor ligeiramente elevado de %RSD de 22.22%.

Nas amostras, valores de %RSD entre 0.00% a 23.71% foram obtidos para todos os elementos, revelando de um modo geral boa precisão, exceptuando para o Mg na amostra 12MG03 com valor de %RSD de 50.00%.

Teores de Na, K e P foram cedidos por [31] para serem projectados os diagramas de variação dos elementos maiores em função da sílica, para a identificação e interpretação da assinatura geoquímica dos granitóides em estudo.

Da classificação geoquímica concluiu-se que as amostras em estudo são ácidas, apresentando um grau de diferenciação da SiO<sub>2</sub> que varia de 67,50% a 74,13%. Os elementos Al, Ca, Ti, Mg e Mn mostraram uma correlação com a SiO<sub>2</sub> que pode reflectir a participação desses elementos no fraccionamento de certas espécies minerais constituintes.

## ÍNDICE DE CONTEÚDOS

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA.....	iv
GLOSSÁRIO.....	v
RESUMO .....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJECTIVOS .....	2
2.1. Gerais .....	2
2.2. Específicos .....	2
3. METODOLOGIA DO TRABALHO .....	2
3.1. Pesquisa bibliográfica .....	2
3.2. Trabalho experimental.....	3
3.3. Tratamento dos resultados experimentais .....	3
3.4. Elaboração do relatório final .....	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
4.1. Minerais comuns de rochas ígneas.....	5
4.2. Diversidade das rochas magmáticas.....	5
5. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO .....	6
5.1. Magmatismo.....	8
6. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	9
7. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	10
7.1. Princípio do método .....	10
7.2. Interferências em XRF .....	11
7.3. Vantagens e desvantagens do método de XRF .....	12
7.4. Limitações .....	12

7.5. Cuidados na preparação das amostras para análise em espectrómetro de XRF.....	13
7.6. Discos fundidos e pós-prensados .....	13
8. PARTE EXPERIMENTAL.....	14
8.1. Equipamento, material e reagentes.....	14
8.2. Materiais de referência e padrão interno .....	15
8.3. Preparação das amostras.....	15
8.3.1. Processo da britagem .....	15
8.3.2. Processo da moagem .....	15
8.3.3. Preparação dos discos fundidos para análise por “XRF” .....	16
9. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO	17
9.1. Exactidão.....	17
9.2. Precisão .....	18
9.3. Percentagem de recuperação .....	18
9.4. Limite de detecção .....	19
9.5. Limite de quantificação.....	19
9.6. Intervalo de confiança .....	20
9.7. Apresentação dos resultados dos materiais de referência e do padrão interno.....	21
9.8. Apresentação dos resultados experimentais nas amostras .....	25
9.9. Comparação dos resultados obtidos com valores recomendados nos materiais de referência .....	31
10. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS QUÍMICOS .....	35
11. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO GEOQUÍMICA DOS RESULTADOS	38
12. CONCLUSÃO .....	42
12.1. Parte química.....	42
12.2. Parte geoquímica .....	42

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de  
Manica e sua interpretação geológica

---

13. RECOMENDAÇÕES .....	43
BIBLIOGRAFIA .....	44

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das rochas quanto à composição da sílica .....	5
Tabela 2. Limites de detecção e de quantificação dos elementos determinados .....	20
Tabela 3. Valores certificados dos materiais de referência e do padrão interno .....	21
Tabela 4. Média dos teores (%) obtidos dos elementos no MR NCS86317 com indicação do desvio padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e IC ..	22
Tabela 5. Média dos teores (%) obtidos dos elementos no MR SARM-3 com indicação do desvio padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e IC .....	23
Tabela 6. Média dos teores (%) obtidos dos elementos no PI TRH-B com indicação do desvio padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e IC .....	24
Tabela 7. Média dos teores (%) obtidos, desvios-padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de SiO <sub>2</sub> nas amostras analisadas.....	25
Tabela 8. Média dos teores (%) obtidos, desvios-padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas amostras analisadas.....	26
Tabela 9. Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas amostras analisadas.....	27
Tabela 10. Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de TiO <sub>2</sub> nas amostras analisadas .....	28
Tabela 11. Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de CaO nas amostras analisadas.....	29
Tabela 12. Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de MgO nas amostras analisadas.....	30
Tabela 13. Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de MnO nas amostras analisadas.....	31
Tabela 14. Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no NCS86317 .....	33
Tabela 15. Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no SARM-3 .	33
Tabela 16. Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no TRH-B ....	33

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Área de estudo e localização de amostras .....	6
Figura 2. Mapa geológico do cinturão de Odzi-Mutare-Manica (modificado de Phaup, 1987, Hunting, 1988, Obretino, 1983) .....	7
Figura 3. Ilustração da emissão de raios-X.....	10
Figura 4. Ilustração de um espectrómetro de raios-X.....	11
Figura 5. Diagramas de Harker mostrando a variação dos óxidos $Al_2O_3$ , $CaO$ , $MgO$ , $MnO$ , $K_2O$ , $Na_2O$ , $P_2O_5$ , $TiO_2$ e $Fe_2O_3$ para os granitóides de Manica.....	40

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Teores obtidos em cada material de referência .....	- 1 -
ANEXO 2: Resultados dos elementos maiores determinados nas amostras .....	- 2 -
ANEXO 3: Material e equipamentos usados (fotos cedidas pelo Laboratório da KENMARE) .....	- 3 -

## 1. INTRODUÇÃO

Em geoquímica os elementos maiores são considerados formadores dos minerais. O estudo da distribuição e migração destes elementos maiores nas rochas, tem adquirido grande importância, pois eles têm sido usados como indicadores de mineralizações e de padrões geoquímicos. Devido então ao seu papel na caracterização de diversos processos geoquímicos, é importante a determinação desses elementos com níveis aceitáveis de exactidão e precisão.

A espectrometria de raios-X usada neste trabalho é uma das técnicas mais usadas nas determinações de elementos maiores e traços em amostras geológicas como rochas, solos e sedimentos [11, 26, 35]. A escolha desta técnica baseia-se principalmente na facilidade da preparação das amostras, na boa precisão instrumental e no facto de que as calibrações podem ser usadas por longos períodos [35].

No presente trabalho pretende-se determinar elementos maiores (Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn) por fluorescência de raios-X (XRF) para fins geoquímicos (interpretação dos elementos formadores de minerais) em 11 amostras de granitóides da província de Manica.

Os granitos constituem uma família de rochas ígneas plutónicas. São formados por feldspatos alcalinos, quartzo e micas como minerais principais, plagioclase (cálcica e sódica) e anfíbola (hornblenda), como minerais acessórios [15].

Para a realização deste trabalho, foram seleccionadas 11 amostras de granitóides fornecidas pelo Departamento de Geologia (DG) da UEM. As amostras foram colhidas no Cinturão de rochas verdes de Manica.

## **2. OBJECTIVOS**

Para este trabalho foram definidos os seguintes objectivos:

### **2.1.Gerais**

- Determinação de elementos maiores em amostras de granitóides provenientes da província de Manica pelo método de XRF.

### **2.2.Específicos**

- Determinar os elementos maiores (Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn nos materiais de referência NCS86317, SARM 3 e no padrão interno TRH-B);
- Determinar os elementos maiores em 11 amostras de granitóides;
- Comparar os resultados obtidos experimentalmente com os valores certificados para cada material de referência;
- Interpretar o significado geológico dos elementos nas amostras estudadas.

## **3. METODOLOGIA DO TRABALHO**

A metodologia seguida neste trabalho consistiu nas etapas abaixo indicadas:

### **3.1.Pesquisa bibliográfica**

A pesquisa bibliográfica consistiu numa primeira fase, na recolha de informações relacionadas com a aplicação da técnica de XRF na determinação de elementos químicos nas rochas graníticas, com vista à familiarização com o método de “XRF”. Numa segunda fase, foi feita uma recolha de informações em várias fontes tais como: internet, trabalhos de licenciatura, livros de química analítica, artigos de revistas científicas sobre a composição das rochas, caracterização e análise de rochas graníticas.

### **3.2.Trabalho experimental**

A parte experimental consistiu nas seguintes etapas:

- Moagem e trituração das amostras, que foram realizadas no Laboratório da Direcção Nacional de Geologia
- Envio das amostras para a análise por “XRF” no Laboratório da KENMARE
- Leitura das amostras para a determinação de Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn por “XRF”

### **3.3.Tratamento dos resultados experimentais**

O tratamento dos resultados consistiu em:

- ✓ Tratamento estatístico dos dados experimentais
- ✓ Discussão e interpretação dos resultados em termos de precisão e exactidão do método usado na determinação dos elementos.
- ✓ Interpretação geoquímica dos dados analíticos obtidos por processamento no Grapher 4.0

### **3.4.Elaboração do relatório final**

O relatório foi elaborado em função do que foi feito na pesquisa bibliográfica, na parte experimental, no tratamento dos resultados e tomando em consideração o regulamento da realização de trabalhos de licenciatura em vigor na Faculdade de Ciências da UEM.

#### 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No planeta Terra, sob uma cobertura de detritos, solo, vegetação, água e gelo, ocorrem materiais sólidos que são transportados e modificados pela actuação de uma grande quantidade de processos [3] que incluem fusão, cristalização, erosão, dissolução, precipitação e vaporização [29]. Esses materiais sólidos são denominados rochas.

Por definição, rocha é um agregado natural formado por associações compatíveis e estáveis de um ou mais minerais [33, 36].

As rochas geradas num determinado ambiente geológico são estáveis enquanto permanecem nesse mesmo ambiente. Essa permanência pode ser alterada pelas condições ambientais [28] que, com uma mudança, induzem a transformações mais ou menos lentas, de modo a que as rochas se adaptem e fiquem estáveis nessas novas condições [29, 33].

De acordo com a sua origem, distinguem-se 3 grandes ambientes geológicos geradores de rochas [2] que se diferenciam principalmente em termos de pressão, temperatura e composição química:

- Ambiente magmático
- Ambiente sedimentar
- Ambiente metamórfico.

A estes ambientes correspondem respectivamente as rochas magmáticas, as rochas sedimentares e as rochas metamórficas. O ambiente em que se formam as rochas magmáticas é caracterizado por altas temperaturas, o que permite a existência de materiais rochosos em fusão (magma) [18, 28, 38].

As rochas magmáticas formam-se quando o magma em fusão arrefece e solidifica [28, 38]. Consoante a profundidade a que o magma solidifica e se arrefece rapidamente, os minerais não têm tempo de se desenvolverem originando assim *rochas extrusivas* ou *vulcânicas* [3, 18, 28, 38]. Um exemplo deste tipo de rochas é o basalto. Se, pelo contrário, o magma arrefece lentamente, permite a cristalização e crescimento de todos os minerais, formando-se assim *rochas intrusivas* ou *plutónicas* [3, 38]. Um exemplo deste tipo de rochas é o granito.

As rochas são estudadas em diferentes níveis de observação e sob vários aspectos: a forma em que os seus corpos rochosos se mostram, as variações estruturais, a textura dos seus minerais, sendo assim importante a determinação dos minerais constituintes.

#### 4.1. Minerais comuns de rochas ígneas

Os minerais formadores das rochas ígneas são: feldspatos, piroxenas, anfíbolas, quartzo, micas e outros silicatos. Estes estão divididos em [38]:

- Minerais claros (ou félsicos): ricos em Si e Al, com Ca e alcális. Ex: quartzo, feldspatos (potássicos e plagioclases).
- Minerais escuros (ou máficos): ricos em Fe e Mg. Ex: olivina, piroxenas, biotite.

#### 4.2. Diversidade das rochas magmáticas

A classificação das rochas magmáticas pode ser feita com base em vários critérios tais como [2,36]: a composição mineralógica e a textura.

A tabela 1 [23, 36] indica a classificação feita com base na composição química.

**Tabela 1.** Classificação das rochas quanto à composição da sílica

Rochas	Sílica (%)
Ácidas	Superior a 66
Intermédias	Entre 52 e 66
Básicas	Entre 45 e 52
Ultrabásicas	Inferior a 45

Os granitos normalmente consistem de pequenos grãos de quartzo, feldspato potássico e feldspato sódico e outros minerais comuns como mica e hornblenda. Granitos típicos são quimicamente compostos por 75% de sílica, 12% de alumina, menos de 5% de óxido de potássio, menos de 5% de óxido de sódio, assim como ferro, magnésio e titânio em pequenas quantidades [10].

## 5. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

As amostras objecto deste estudo, foram cedidas pelo Departamento de Geologia (DG) da UEM no âmbito da interdisciplinaridade existente entre o Departamento de Química (DQ) e aquele. Litologicamente as amostras são granitóides pertencentes ao cinturão de rochas verdes de Manica (fig.1).

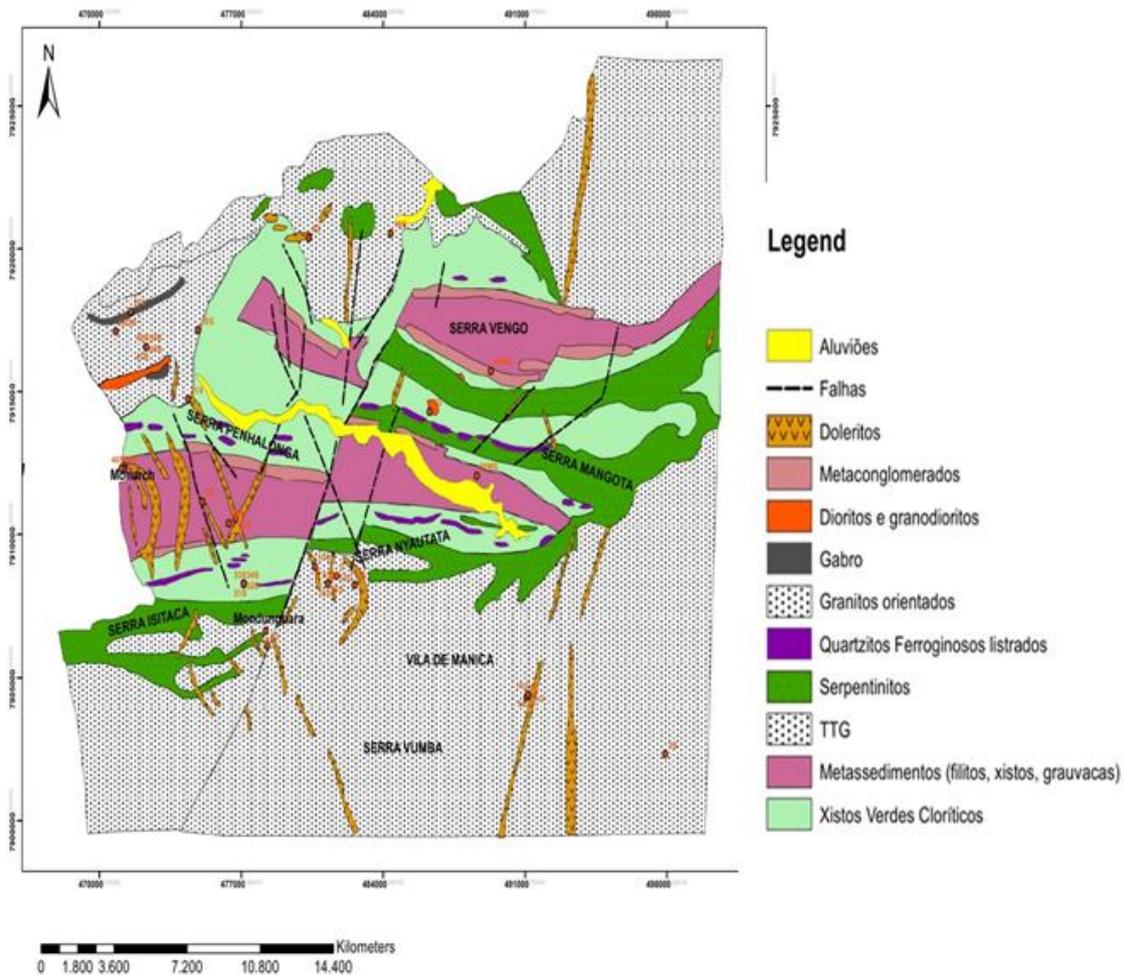
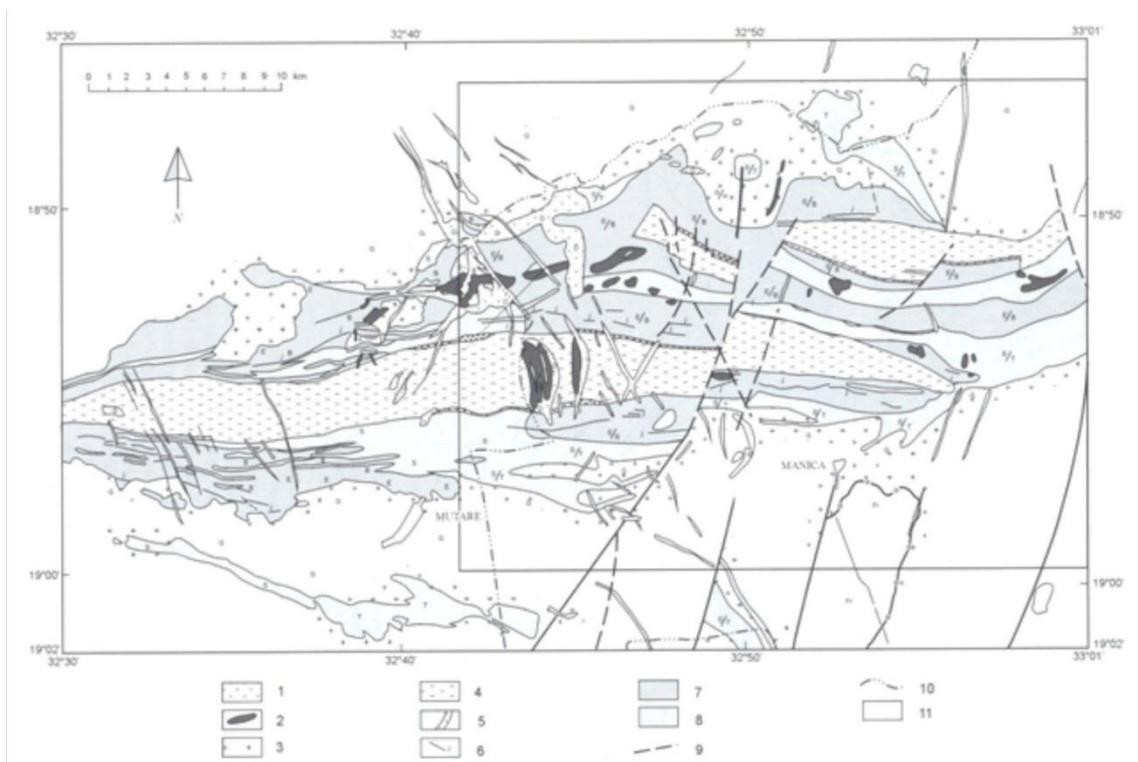


Figura 1. Área de estudo e localização de amostras

Fonte: [31]

Do ponto de vista geológico, o cinturão de rochas verdes de Manica “Greenstone” Belt (fig.2) ocupa uma área de cerca de 35km de comprimento por 10 a 15km de largura. As rochas verdes que constituem o grupo de Manica são agrupadas em duas unidades litoestratigráficas principais: a Formação de Macequece e a Formação de Vengo.

A Formação de Macequece é a unidade mais antiga do grupo de Manica e é composta por uma sequência alternada de rochas ígneas básicas/ultrabásicas e sedimentares metamorfizadas. As litologias ígneas estão representadas por komatitos basálticos e komatitos peridotíticos com intercalações de rochas félsicas. Por ação do metamorfismo, as rochas ígneas máficas e ultramáficas passam a talcoxistos tremolíticos, anfibolitos, serpentinitos, epidotitos e clorititos [31].



**Figura 2.** Mapa geológico do cinturão de Odzi-Mutare-Manica (modificado de Phaup, 1987, Hunting, 1988, Obretino, 1983)

Fonte: [32]

**Legenda:**

1 – Doleritos	6 – BIF
2 – Pórfiros, felsitos, microgranitos	7 – Greenstones metabasalto
3 – Quartzo dioritos, granitos	8 – Serpentinitos, talcoxisto
4 – Filitos, grauvaques, arcoses, xistos	9 – Falhas
5 – Sedimentos, conglomerados	10 – Linha de fronteira

A Formação de Vengo repousa em discordância sobre a Formação de Macequece e é constituída por uma sequência metassedimentar de conglomerados, grauvaques e pelitos com intercalações de metavulcanitos máficos e ultramáficos. Na base da Formação Vengo encontra-se uma unidade de conglomerados grosseiros à qual se seguem grauvaques, arcoses, arenitos, argilitos, siltitos, quartzitos ferruginosos, quartzitos sericitosos, calcários, xistos negros, xistos argilosos e xistos glandulares. As rochas verdes desta Formação estão apresentadas por talcoxistos e ensteatitos [31].

Durante o Arcaico tardio e o Proterozóico, as Formações de Macequece e de Vengo sofreram vários fenómenos de intrusão por magmas ácidos e básicos. Os corpos ígneos intrusivos têm composição predominantemente granitóide e constituem um extenso complexo batolítico na bordadura do cinturão de rochas verdes (granitos externos) e diversos “stocks” no interior do cinturão (granitos internos) [31].

### **5.1.Magmatismo**

Durante o Arcaico tardio e o Proterozóico, as Formações de Macequece e Vengo foram intensamente intruídas por granitóides e corpos ígneos básicos de natureza variada. [1] e [31], com base em critérios mineralógicos e geoquímicos classificaram os granitóides em duas séries: TTG e granitóides ricos em potássio.

A série TTG comporta os que ocorrem como intrusões orientadas e ortognaissificadas por vezes charnoquíticas. Apresentam composições predominantemente sódicas.

A série dos granitóides da série rica em potássio, também conhecidos por “granitóides cratónicos gnaissificados” faz parte das fácies remobilizadas do cratão do Zimbábwè em Moçambique.

## 6. MÉTODOS ANALÍTICOS

Existem diversas técnicas analíticas e métodos instrumentais usados para a determinação de elementos químicos para aplicação em geoquímica.

Os métodos instrumentais para a determinação de elementos em materiais geológicos que frequentemente são usados nos últimos tempos, a saber [6, 7, 21] são:

- “EE” (Espectrografia de emissão)
- “FC” (Fotometria de chama)
- “GFAAS” (Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite)
- “ICP” (Plasma indutivamente acoplado)
- “ICP-MS” (Plasma indutivamente acoplado à espectroscopia de massa)
- “INAA” (Análise instrumental por activação neutrónica)
- “FAAS” (Espectrofotometria de absorção atômica com chama)
- “XRF” (Fluorescência de raios-X)

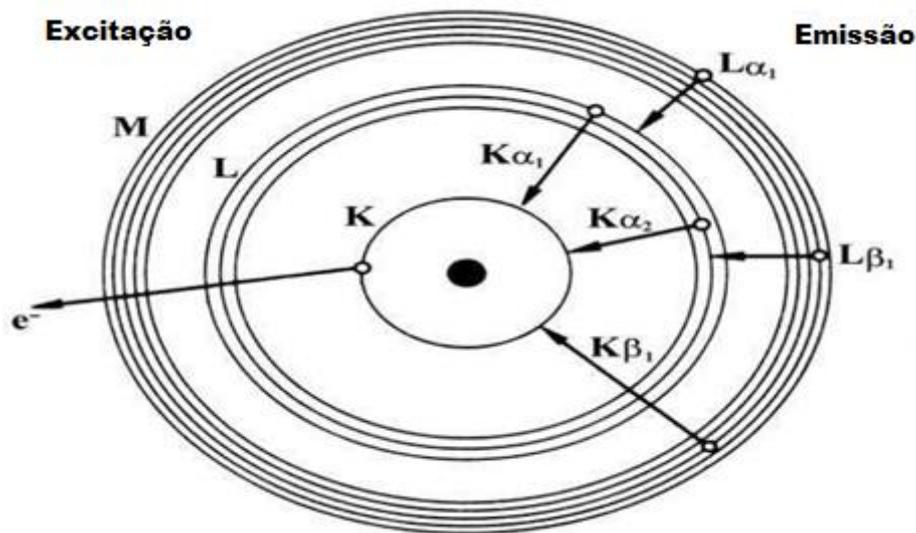
A técnica de fluorescência de raios-X (XRF) tem sido amplamente usada em análises de amostras de carácter geológico, tanto pelo facto de ser uma técnica rápida, como pela possibilidade de se obterem determinações simultâneas e multi-elementares [7, 25, 32].

## 7. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise por espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é um método qualitativo baseado na medida das intensidades (número de raios-X detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem uma amostra [4].

### 7.1.Princípio do método

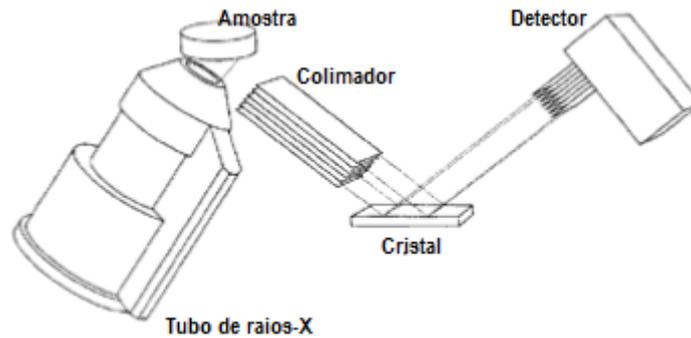
A fluorescência de raios-X dos elementos presentes numa amostra ocorre quando esta é atingida por raios-X oriundos de um tubo de raios-X. Ao incidirem nos átomos da amostra, esses raios-X primários ejectam electrões das camadas próximas do núcleo (figura 3.) [27], devido à sua elevada energia [13,27]. Os vazios assim criados, são imediatamente preenchidos por electrões das camadas mais externas e simultaneamente há emissão de raios-X (fluorescentes ou secundários), cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos níveis e sub-níveis das transições electrónicas envolvidas [4, 27, 33].



**Figura 3.** Ilustração da emissão de raios-X

Fonte: [27]

A análise é realizada num espectrómetro de fluorescência de raios-X que contém a fonte de excitação, em geral um tubo de raios-X, o porta-amostras com o espécime, e os sistemas de dispersão, detecção e processamento de dados, conforme ilustrado na figura 4:



**Figura 4.** Ilustração de um espectrómetro de raios-X

Fonte: [27]

## 7.2. Interferências em XRF

Uma das maiores dificuldades na análise por fluorescência de raios-X é que a intensidade da linha fluorescente observada não é directamente proporcional à concentração, pois é afectada pela concentração de todos os elementos presentes na amostra. Essa interferência é chamada de efeito matriz [35].

Este efeito cai em duas categorias: efeito de absorção e intensificação do sinal.

- a) *Absorção*: para alcançar átomos dentro da amostra, os raios-X da fonte devem em primeiro lugar atravessar a camada que está em cima deles, e a fluorescência dos átomos deve similarmente passar por esta camada. Parte da radiação incidente e da fluorescência produzida é assim absorvida pela camada. Em outras palavras, durante a análise de um espécime, quando um elemento é excitado e produz os seus raios-X característicos, estes são parcialmente absorvidos pelos demais elementos presentes, ainda ao longo da trajectória para sair do espécime.
- b) *Intensificação*: raios-X característicos de um elemento A podem excitar outro elemento B intensificando a intensidade emitida por B [8].

Na prática quando se pretende determinar só elementos maiores usa-se a técnica da fusão com finalidade de obter um disco homogéneo, minimizando o efeito de absorção e eliminando os efeitos do tamanho das partículas, da ligação química e efeitos mineralógicos que podem ser algo severos quando os pós são analisados por “XRF” e serão maiores para elementos de baixo número atómico [11].

### **7.3.Vantagens e desvantagens do método de XRF**

As vantagens encontradas no método do XRF são:

- Não destrutivo
- Boa sensibilidade e precisão
- Multicanal
- Específico, selectivo e rápido
- Não requer solubilização das amostras
- Fácil aplicação experimental

As desvantagens a saber são:

- Muito caro
- Não analisa elementos muito leves ( $Z < 11$ )
- Exige boa optimização dos parâmetros

### **7.4.Limitações**

Teoricamente, a XRF tem a capacidade de detectar a emissão de raios-X a partir de quase todos os elementos, dependendo do  $\lambda$  e da  $I$  de incidência dos raios-X [27]. No entanto, os instrumentos mais comercialmente disponíveis são muito limitados na sua capacidade de precisão e para medir com precisão a abundância de elementos com  $Z < 11$  em materiais terrestres.

### **7.5.Cuidados na preparação das amostras para análise em espectrómetro de XRF**

Na preparação das amostras para análise de XRF deve-se levar em consideração além de todo o cuidado com a contaminação da amostra, a faixa granulométrica das partículas presentes, pois a energia incide nas partículas superficialmente e por isso há necessidade de diminuirmos o tamanho das partículas para que ao incidir o raio X, todos os elementos presentes sejam caracterizados. Se as partículas forem grandes, podem existir elementos que, presentes em menor quantidade, não sejam analisados [4].

### **7.6.Discos fundidos e pós-prensados**

Existem dois tipos de preparação de material em análises por XRF: preparação por discos fundidos e preparação por pós-prensados [5, 35]. Disco fundido é o tipo de preparação onde a amostra é misturada com o fluxo adequado, o qual é então fundido em um vidro com um diâmetro específico. Disco prensado é o tipo de preparação em que a amostra em pó, com ou sem agente de ligação, é comprimida, de forma a obter um pó sólido comprimido [5].

A fusão é o método mais indicado para preparar os espécimes para quantificar elementos maiores e menores em rochas e outros materiais geológicos [12,21].A utilização deste método é vantajosa, pois permite a completa dissolução, mesmo para óxidos resistentes como sílica, alumina, de zircónio e outros, permite também medições de alta precisão; a fusão típica leva menos de 10 minutos. Em geral, as fusões são muito simples de realizar e não exigem quaisquer procedimentos complexos ou utilização de reagentes perigosos [5,9].

## 8. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho foi realizada por fases em dois laboratórios nomeadamente: Laboratório da Direcção Nacional de Geologia, e Laboratório químico da KENMARE na província de Nampula (distrito de Moma). As actividades realizadas em cada laboratório vêm descritas ao longo do relatório.

### 8.1. Equipamento, material e reagentes

#### Equipamentos

- Balança analítica ( $\varepsilon = 0.0001\text{g}$ )
- Britadeira de maxilas
- Moinho de ágata
- Compressor de ar
- Espectrómetro de fluorescência de raios-X “WD-XRF”, AXIOS modelo PW4400
- Estufa Scientific, Series 9000,  $t^{\text{a}}_{\text{máx}} 250^{\circ}\text{C}$
- Máquina de fusão KATANAX modelo K2
- Pulverizador automático

#### Reagentes

- Fundente (100% tetraborato de lítio, 0.5% brometo de lítio)
- Álcool
- Ligante e areia

#### Materiais

- Espátula
- Cadinhos de platina-ouro
- Frascos porta-amostras

## **8.2. Materiais de referência e padrão interno**

Os materiais de referência NCS86317, SARM 3 e o padrão interno TRH-B foram usados para o controlo dos resultados. O NCS86317 e SARM-3 de natureza granítica e o TRH-B foram todos cedidos pelo laboratório da KENMARE.

## **8.3. Preparação das amostras**

As amostras rochosas foram levadas ao Laboratório da Direcção Nacional de Geologia, onde foram britadas e depois moídas usando o almofariz de ágata e colocadas em frascos plásticos. As amostras foram então levadas ao laboratório da KENMARE que fez a determinação dos elementos Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn por “XRF”.

### **8.3.1. Processo da britagem**

O processo da britagem foi efectuado segundo os seguintes passos:

1º Limpeza da britadeira usando quartzo partido para o efeito, e depois passou-se o ar comprimido.

2º Início da britagem das amostras (coloca-se a amostra num tubo largo, onde ela passa para o prato receptor após ter sido britada).

3º Passa-se o ar comprimido para limpar a britadeira para evitar contaminação entre amostras.

4º Colocou-se a amostra britada num envelope referenciado.

Repetiram-se os passos 2 e 3 para cada amostra. Após a britagem da última amostra, passou-se o quartzo e depois limpou-se com o ar comprimido.

### **8.3.2. Processo da moagem**

Todo o processo deve ser feito com limpeza dos elementos de moagem e dos utensílios para evitar a contaminação de outras partículas que influenciem a análise. Este processo teve como passos para cada amostra:

1º Fez-se a limpeza do almofariz de ferro com álcool e algodão de modo a reduzir a contaminação (antes de reintroduzir as argolas verifica-se se estas estão bem secas).

2º Colocou-se a amostra no almofariz e colocou-se tudo junto no pulverizador automático.

3º Passou-se ar comprimido pelo pulverizador, colocou-se a amostra no papel de cartolina e depois nos frascos.

No intervalo de moagem entre uma amostra e outra, fazia-se a limpeza do almofariz com álcool para evitar a possível contaminação entre amostras.

As amostras foram moídas para um tamanho de 200mesh de modo a se obter o maior pó possível e menor tamanho de grão. Segundo [27, 37], a especificação geral para trabalhos analíticos é que o pó deve passar através da peneira de 200mesh, isto é, abertura de 74 $\mu$ m.

O peneiramento das amostras é um processo demorado e pode ser uma fonte de contaminação. Uma forma prática de verificar se o pó está suficientemente fino, é friccionar uma pequena quantidade de amostra entre as pontas dos dedos, e verificar se os grãos não são percebidos [37].

### **8.3.3. Preparação dos discos fundidos para análise por “XRF”**

Pesou-se numa balança analítica ( $\epsilon = 0,0001$ g) 1,2 g de amostra e 8,8g do fundente, levou-se a mistura à turbula para homogeneização. De seguida a amostra foi transferida para cadinhos de platina-ouro (97 e 3%) para fusão (950-1050°C) durante 30min. Depois levaram-se os discos obtidos para as leituras dos óxidos dos elementos no espectrómetro de “XRF”.

A temperatura de fusão deve ser sempre mantida tão baixa quanto possível, a fim de evitar perdas por volatilização de elementos importantes na amostra ou fluxo. Estas fusões de baixa temperatura ( $<1050^\circ$  C), são recomendadas porque é necessário derreter apenas o fluxo e não a amostra [5].

## 9. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos ao devido tratamento estatístico. Os resultados são apresentados em % dos elementos maiores. São elementos maiores os que se apresentam em concentrações maiores que 1% [28].

### 9.1.Exactidão

A exactidão é determinada pela proximidade dos valores achados experimentalmente dos valores designados como teóricos ou certificados ou ainda, comparando os valores determinados experimentalmente com os encontrados por métodos independentes de vários laboratórios certificados. Em suma a exactidão é a proximidade do valor determinado experimentalmente do valor certo [17].

A exactidão do método foi controlada com base no cálculo do erro relativo que é dado pela fórmula:

$$Er = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} * 100\% \quad (1)$$

onde:

Er – Erro relativo

$\mu$  - Valor da concentração no material de referência

$\bar{x}$  – Média das concentrações

A exactidão admissível pelo método de “XRF” é até um erro relativo de 20% (% de rec. de  $100 \pm 20\%$ ), pode-se considerar exactidão muito boa se o erro relativo estiver entre 0 a 10% (% de rec. de  $100 \pm 10\%$ ), e boa de 10 a 20% (% de rec. de  $100 \pm 20\%$ ). A precisão conseguida é até 10% para os elementos pesados e de 10 a 20% para os elementos leves [SAI, 2000 in 20].

## 9.2.Precisão

É um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra [30].

Para se atingir uma boa precisão é preciso que o aparelho apresente reprodutibilidade nos seguintes aspectos:

- Boa reprodutibilidade ao medir uma amostra várias vezes sob condições de trabalho invariáveis.
- Estabilidade nas leituras ou registo de sinais para uma só amostra [17].

Como o aparelho fez 1 leitura em cada amostra, e cada amostra tinha a sua réplica, a precisão, usando os valores das concentrações foi controlada com base no cálculo da %RSD, usando a fórmula (2):

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% \quad (2)$$

onde:

s – Desvio padrão das concentrações das réplicas

$\bar{x}$  – Média das concentrações das réplicas

%RSD – Desvio padrão relativo percentual correspondente à amostra

## 9.3.Percentagem de recuperação

Recuperação é definida como a proporção da quantidade de substância de interesse, presente ou adicionada na proporção analítica do material teste, que é extraída e possível de ser quantificada [30].

$$\%rec = \frac{\bar{x}}{\mu} * 100\% \quad (3)$$

onde:  $\bar{x}$  – Média das concentrações das amostras

$\mu$  - Valor da concentração no material de referência

Os valores que estiverem abaixo de 100 indicam que o valor certificado no material de referência é superior ao teor obtido experimentalmente, ou seja não houve recuperação total. Acima de 100, os valores certificados são menores que os obtidos experimentalmente.

#### **9.4.Limite de detecção**

O limite de detecção é a concentração mais baixa do elemento que pode ser detectada através de um sinal do instrumento significativamente maior que o do branco [17, 30].

Avalia-se como o valor mais baixo de todas as amostras de calibração para o tempo de contagem de 100s do background [14, 30, 37] e pode ser descrito pela fórmula (4):

$$LD = 3 \times \frac{\sqrt{lb/tb}}{m} \quad (4)$$

onde:

LD – Limite de detecção

lb – Contagem do background

tb – Tempo de medição do background

m – Declive da curva de calibração

#### **9.5.Limite de quantificação**

O limite de quantificação é a concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exactidão, e que produz um sinal que excede em dez vezes o desvio padrão das medições do branco [30]. Ele pode ser determinado pela fórmula (5):

$$LQ = 10 \times \frac{\sqrt{lb/tb}}{m} \quad (5)$$

onde:

LQ – Limite de quantificação

Segundo [17], pode-se deduzir uma relação existente entre o LQ e LD a partir das respectivas equações, de tal modo que  $LQ = 3,3LD$ .

Os valores dos limites de detecção dos elementos determinados (obtidos no software do instrumento) e LQ podem ser verificados na tabela 2.

**Tabela 2.** Limites de detecção e de quantificação dos elementos determinados

	Elementos						
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO
<b>*LD (ppm)</b>	1	1	139.2	99.4	9.7	1	1
<b>LQ (ppm)</b>	3.3	3.3	459.4	328.0	32.0	3.3	3.3

<sup>\*)</sup> L. Nhamundo (KENMARE): informação pessoal; LD – Limite de detecção; LQ – Limite de quantificação

### 9.6. Intervalo de confiança

Os limites de confiança para os resultados experimentais foram calculados usando a fórmula (6):

$$IC = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

onde:

IC – Intervalo de confiança

s – Desvio padrão resultante

t – t de “student” (valor tabelado)

n – Número de réplicas

### 9.7. Apresentação dos resultados dos materiais de referência e do padrão interno

Para efeitos de controlo de exactidão, os elementos determinados nas amostras foram também determinados em 2 materiais de referência e 1 padrão interno. Os valores certificados de cada um dos MR e do PI para cada elemento estão apresentados na tabela 3.

**Tabela 3.** Valores certificados dos materiais de referência e do padrão interno

MR/PI	Teor dos elementos(% por peso)							
	Origem <sup>#</sup>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO
NCSD86317	-	-	0.71	16.59	70.92	-	0.13	0.10
SARM-3	MINTEK	0.48	9.91	13.64	52.40	3.22	0.28	0.77
TRH-B	-	0.31	3.38	10.93	71.38	2.03	-	0.06

<sup>#</sup>MINTEK – Council for Mineral Technology, South Africa; MR – Material de referência; PI – Padrão interno

Como verificado na tabela acima, os certificados do material de referência NCSD86317 e do padrão interno TRH-B, não continham os valores para o Ti e Ca no primeiro e para o Mg no segundo.

As tabelas 4, 5 e 6 mostram os valores de  $\bar{x}$ , desvio-padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e intervalo de confiança para os elementos (Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn) em cada um dos materiais de referência usados para o controlo dos resultados.

Os valores obtidos correspondem à média aritmética das leituras feitas em 7 réplicas no NCSD86317 e TRH-B e 6 réplicas no SARM-3, tendo sido feita uma leitura para cada réplica.

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 4.** Média dos teores (%) obtidos dos elementos no MR NCSD86317 com indicação do desvio padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e IC

Óxidos dos Elementos	$\bar{x}$	s	Er (%)	%rec	%RSD	IC
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.67	0.01	5.63	94.36	1.83	0.67±0.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.95	0.31	3.86	96.14	1.95	15.95±0.29
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70.34	0.84	0.82	99.18	1.19	70.34±0.76
<b>CaO</b>	0.08	0.01	-	-	14.43	0.08±0.01
<b>MgO</b>	0.02	0.00 <sub>5</sub>	<b>82.42</b>	<b>15.38</b>	28.87	0.02±0.00 <sub>5</sub>
<b>MnO</b>	0.10	0.00 <sub>4</sub>	0.00	100.00	4.02	0.10±0.00 <sub>3</sub>

$\bar{x}$  – Valor médio; s – Desvio padrão; Er – Erro relativo; %rec – Percentagem de recuperação; %RSD – Desvio padrão relativo percentual; IC – Intervalo de confiança; (-) – sem valor

Não foi possível obter resultados do Ti no material de referência NCSD86317 e, uma vez que não havia valor certificado no material de referência, não se fez a avaliação da exactidão do método para este elemento.

Também não foi possível fazer a avaliação da exactidão do método para o Ca, pois o certificado do material de referência não apresentava o valor para o elemento.

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 5.** Média dos teores (%) obtidos dos elementos no MR SARM-3 com indicação do desvio padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e IC

Óxidos dos Elementos	$\bar{x}$	s	Er (%)	%rec	%RSD	IC
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.46	0.00 <sub>6</sub>	4.17	95.83	1.37	0.46±0.00 <sub>6</sub>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.03	0.03	1.21	101.21	0.29	10.03±0.03
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.16	0.13	3.52	96.48	1.02	13.16±0.14
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52.39	0.18	0.02	99.98	0.34	52.39±0.19
<b>CaO</b>	3.19	0.01	0.93	99.06	0.61	3.19±0.02
<b>MgO</b>	0.19	0.01	<b>32.71</b>	<b>67.86</b>	4.71	0.18±0.00 <sub>9</sub>
<b>MnO</b>	0.76	0.00 <sub>4</sub>	1.29	98.70	0.58	0.76±0.00 <sub>5</sub>

$\bar{x}$  – Valor médio; s – Desvio padrão; Er – Erro relativo; %rec – Percentagem de recuperação; %RSD – Desvio padrão relativo percentual; IC – Intervalo de confiança.

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de  
Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 6.** Média dos teores (%) obtidos dos elementos no PI TRH-B com indicação do desvio padrão, erro relativo, percentagem de recuperação, %RSD e IC

Óxidos dos Elementos	$\bar{x}$	s	Er (%)	%rec	%RSD	IC
TiO <sub>2</sub>	0.27	0.00 <sub>7</sub>	12.90	87.09	22.22	0.27±0.00 <sub>6</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.42	0.02	1.18	101.18	0.79	3.42±0.00 <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.49	0.23	4.03	95.97	2.19	10.49±0.21
SiO <sub>2</sub>	71.45	0.62	0.09	100.09	0.87	71.45±0.57
CaO	2.08	0.02	2.46	102.46	1.18	2.08±0.02
MgO	0.04	0.00 <sub>4</sub>	-	-	10.20	0.04±0.00 <sub>4</sub>
MnO	0.06	0.00	0.00	100.00	1.66	0.06±0.00

$\bar{x}$  – Valor médio; s – Desvio padrão; Er – Erro relativo; %rec – Percentagem de recuperação; %RSD – Desvio padrão relativo percentual; IC – Intervalo de confiança (-) – sem valor

Tendo em conta o nível de erro (< 20%) e precisão (abaixo de 10% para elementos pesados e abaixo de 20% para elementos leves) admissível em “XRF” pode-se ver a partir das tabelas 4, 5 e 6 que a exactidão foi boa para os elementos Ti, Fe, Al, Si, Ca e Mn por apresentarem erros relativos dentro do intervalo admissível.

A exactidão não foi boa para o Mg por apresentar valores de erro relativo muito acima do erro admissível em “XRF” (tabelas 4 e 5).

### 9.8. Apresentação dos resultados experimentais nas amostras

Nas tabelas 7-13 são apresentados os resultados experimentais dos óxidos dos elementos maiores Al, Fe, Si, Ti, Ca, Mg e Mn obtidos nas amostras com os seus respectivos desvios-padrão e intervalos de confiança a um nível de 95%.

**Tabela 7.** Média dos teores (%) obtidos, desvios-padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de SiO<sub>2</sub> nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	70.52	0.78	1.11	70.52 ± 7.01
12MG 01B	69.95	0.99	1.42	69.95 ± 8.89
12MG02	71.64	0.89	1.25	71.64 ± 7.99
12MG02B	72.33	0.45	0.63	72.33 ± 4.04
12MG03	74.13	0.32	0.43	74.13 ± 2.87
12MG03B	73.69	0.13	0.18	73.69 ± 1.16
12MG04	69.47	0.15	0.22	69.47 ± 1.34
12MG05	73.67	0.12	0.16	73.67 ± 1.07
12MG05B	72.53	0.41	0.58	72.53 ± 3.68
09MS68	73.57	0.33	0.46	73.57 ± 2.96
09MS57	67.50	0.04	0.06	67.50 ± 0.35

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de SiO<sub>2</sub>; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual; IC – Intervalo de confiança;

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 8.** Média dos teores (%) obtidos, desvios-padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	4.01	0.02	0.71	4.01 ± 0.18
12MG 01B	3.97	0.03	0.91	3.97 ± 0.27
12MG02	1.62	0.01	0.62	1.62 ± 0.08
12MG02B	1.83	0.01	0.77	1.83 ± 0.08
12MG03	1.61	0.01	0.62	1.61 ± 0.06
12MG03B	1.61	0.01	0.87	1.61 ± 0.08
12MG04	3.36	0.02	0.66	3.36 ± 0.18
12MG05	1.19	0.01	1.18	1.19 ± 0.08
12MG05B	1.85	0.01	0.76	1.85 ± 0.08
09MS68	2.23	0.01	0.44	2.23 ± 0.08
09MS57	3.20	0.00	0.00	3.20 ± 0.00

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual;  
IC – Intervalo de confiança;

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 9.** Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de  $Al_2O_3$  nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	14.16	0.65	0.65	14.16 ± 0.82
12MG 01B	14.02	2.27	2.27	14.02 ± 2.86
12MG02	15.36	0.51	0.51	15.36 ± 0.70
12MG02B	15.60	0.99	0.99	15.60 ± 0.14
12MG03	13.06	0.43	0.43	13.06 ± 0.51
12MG03B	13.41	0.42	0.42	13.41 ± 0.51
12MG04	15.62	0.36	0.36	15.62 ± 0.51
12MG05	13.98	0.60	0.60	13.98 ± 0.76
12MG05B	14.16	0.19	0.19	14.16 ± 0.25
09MS68	13.70	1.96	1.96	13.70 ± 2.41
09MS57	15.89	0.45	0.45	15.89 ± 0.64

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de  $Al_2O_3$ ; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual;  
IC – Intervalo de confiança;

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 10.** Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de TiO<sub>2</sub> nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	0.31	0.00	0.00	0.31 ± 0.00
12MG 01B	0.33	0.01	3.03	0.33 ± 0.08
12MG02	0.14	0.01	7.14	0.14 ± 0.08
12MG02B	0.15	0.01	6.66	0.15 ± 0.08
12MG03	0.18	0.00	0.00	0.18 ± 0.00
12MG03B	0.19	0.00	0.00	0.19 ± 0.00
12MG04	0.34	0.01	2.94	0.34 ± 0.08
12MG05	0.16	0.01	6.25	0.16 ± 0.08
12MG05B	0.25	0.00	0.00	0.25 ± 0.00
09MS68	0.26	0.00	0.00	0.26 ± 0.00
09MS57	0.36	0.01	2.78	0.36 ± 0.06

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de TiO<sub>2</sub>; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual;  
IC – Intervalo de confiança;

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 11.** Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de CaO nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	2.79	0.02	1.01	2.79 ± 0.25
12MG 01B	3.04	0.01	0.32	3.04 ± 0.08
12MG02	2.77	0.01	0.36	2.77 ± 0.08
12MG02B	2.87	0.00	0.00	2.87 ± 0.00
12MG03	1.31	0.01	0.76	1.31 ± 0.08
12MG03B	1.46	0.01	0.68	1.46 ± 0.08
12MG04	2.57	0.02	0.87	2.57 ± 0.19
12MG05	1.42	0.01	0.99	1.42 ± 0.08
12MG05B	1.55	0.01	0.91	1.55 ± 0.08
09MS68	1.97	0.01	0.51	1.97 ± 0.08
09MS57	3.11	0.01	0.45	3.11 ± 0.08

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de CaO; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual;  
IC – Intervalo de confiança;

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 12.** Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de MgO nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	0.36	0.01	2.78	0.36 ± 0.08
12MG 01B	0.36	0.01	2.78	0.36 ± 0.08
12MG02	0.27	0.06	23.71	0.27 ± 0.54
12MG02B	0.25	0.01	4.00	0.25 ± 0.08
12MG03	0.16	0.01	6.25	0.16 ± 0.08
12MG03B	0.17	0.02	13.15	0.17 ± 0.18
12MG04	0.39	0.01	2.56	0.39 ± 0.08
12MG05	0.18	0.00	0.00	0.18 ± 0.00
12MG05B	0.25	0.01	4.00	0.25 ± 0.08
09MS68	0.24	0.01	4.16	0.24 ± 0.08
09MS57	0.47	0.01	3.00	0.47 ± 0.08

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de MgO; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual;  
IC – Intervalo de confiança

**Tabela 13.** Média dos teores (%) obtidos, desvio padrão, %RSD e respectivos intervalos de confiança de MnO nas amostras analisadas

Amostras	$\bar{X}$	s	%RSD	IC
12MG01	0.06	0.00	0.00	0.06 ± 0.00
12MG 01B	0.06	0.00	0.00	0.06 ± 0.00
12MG02	0.02	0.00	0.00	0.02 ± 0.00
12MG02B	0.03	0.00	0.00	0.03 ± 0.00
12MG03	0.02	0.01	<b>50.00</b>	0.02 ± 0.08
12MG03B	0.02	0.00	0.00	0.02 ± 0.00
12MG04	0.05	0.00	0.00	0.05 ± 0.00
12MG05	0.01	0.00	0.00	0.01 ± 0.00
12MG05B	0.02	0.00	0.00	0.02 ± 0.00
09MS68	0.03	0.00	0.00	0.03 ± 0.00
09MS57	0.06	0.00	0.00	0.06 ± 0.00

$\bar{x}$  – Média amostral dos teores de MnO; s – Desvio padrão; %RSD – Desvio padrão relativo percentual; IC – Intervalo de confiança

### 9.9. Comparação dos resultados obtidos com valores recomendados nos materiais de referência

Os valores obtidos nos dois materiais de referência e no padrão-interno são comparados com valores certificados aplicando o teste “t” de comparação de uma média experimental com um valor conhecido. O valor do  $t_{calc}$  foi obtido usando a fórmula (7) [23]:

$$t_{calculado} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \times \sqrt{n} \quad (7)$$

onde:

n – N° de réplicas

$\mu$  - Valor certificado ou recomendado

s – Desvio-padrão resultante

$\bar{X}$  – Média do teor experimental

Para qualquer teste de significância valem as seguintes hipóteses:

- Hipótese nula,  $H_0$ :  $\bar{x} = \mu$  (não há diferença significativa entre a média experimental e o valor certificado)
- Hipótese alternativa,  $H_A$ :  $\mu \neq \bar{x}$  (há diferença significativa entre a média experimental e o valor certificado)

Critério:

Se  $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ , aceita-se a hipótese nula  $H_0$

Se  $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$ , rejeita-se  $H_0$ , ou aceita-se a hipótese alternativa  $H_A$

$$t_{\text{crit}} (P = 0.05; 2T; n = 7; v = n - 1 = 6) = 2.45$$

$$t_{\text{crit}} (P = 0.05; 2T; n = 6; v = n - 1 = 5) = 2.57$$

onde:

$t_{\text{calc}}$  – grandeza student calculado

P - probabilidade

$t_{\text{crit}}$  – grandeza student crítico

2T – teste bilateral

$\bar{x}$  – média experimental

v - n° de graus de liberdade

$\mu$  - valor certificado

n - n° de medições

Nas tabelas 14, 15 e 16 estão apresentados os valores da média experimental, valor certificado, t calculado, t crítico e as conclusões para cada elemento nos materiais de referência e no padrão interno.

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica

**Tabela 14.** Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no NCS86317

Elemento	$\bar{x}$	$\mu$	$t_{calc}$	$t_{crit}$	Conclusão
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.67	0.71	8.64	2.45	há dif.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.95	16.59	5.44	2.45	há dif.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	70.34	70.92	1.83	2.45	não há dif.
<b>MgO</b>	0.02	0.13	<b>50.40</b>	2.45	há dif.
<b>MnO</b>	0.10	0.10	0.00	2.45	não há dif.

$\bar{x}$  – média experimental;  $\mu$ - valor certificado;  $t_{crit}$  – t crítico;  $t_{calc}$  – t calculado; não há dif. – não há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR ( $t_{crit} > t_{calc}$ ); há dif. – há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR ( $t_{crit} < t_{calc}$ ).

**Tabela 15.** Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no SARM-3

Elemento	$\bar{x}$	$\mu$	$t_{calc}$	$t_{crit}$	Conclusão
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.46	0.48	7.75	2.57	há dif.
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.03	9.91	9.91	2.57	há dif.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.16	13.64	8.76	2.57	há dif.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52.39	52.40	0.13	2.57	não há dif.
<b>CaO</b>	3.19	3.22	3.77	2.57	há dif.
<b>MgO</b>	0.19	0.28	<b>22.26</b>	2.57	há dif.
<b>MnO</b>	0.76	0.77	5.48	2.57	há dif.

$\bar{x}$  – média experimental;  $\mu$ - valor certificado;  $t_{crit}$  – t crítico;  $t_{calc}$  – t calculado; não há dif. – não há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR ( $t_{crit} > t_{calc}$ ); há dif. – há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR ( $t_{crit} < t_{calc}$ ).

**Tabela 16.** Teste-t para comparação dos teores experimentais e teóricos no TRH-B

Elementos	$\bar{x}$	$\mu$	$t_{calc}$	$t_{crit}$	Conclusão
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.27	0.31	14.97	2.45	há dif.
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.42	3.38	3.90	2.45	há dif.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.49	10.93	5.07	2.45	há dif.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71.45	71.38	0.29	2.45	não há dif.
<b>CaO</b>	2.08	2.03	5.40	2.45	há dif.
<b>MnO</b>	0.06	0.06	0.00	2.45	não há dif.

$\bar{x}$  – média experimental;  $\mu$ - valor certificado;  $t_{crit}$  – t crítico;  $t_{calc}$  – t calculado; não há dif. – não há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR ( $t_{crit} > t_{calc}$ ); há dif. – há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR ( $t_{crit} < t_{calc}$ ).

Na comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados nos 2 MR e no PI pelo teste “ t “ de comparação de uma média experimental com um valor conhecido, a 95% do nível de confiança, verificou-se somente uma boa concordância para o Si e Mn no MR NCS86317 e no padrão interno TRH-B, e também para o Si no SARM-3 visto que para estes não houve diferenças significativas entre os teores experimentais e certificados.

Por outro lado, o teste-t mostrou que havia diferenças significativas entre o  $t_{crit}$  e o  $t_{calc}$  para o TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO e MnO, com altos valores de  $t_{calc}$  (tabelas 14 e 15) para MgO. Associando a conclusão tirada a partir do teste “ t “ aos erros relativos e

percentagens de recuperação (tabelas 4 e 5) fora dos limites estabelecidos para o método usado, os desvios relacionados com a análise destes elementos podem derivar da ocorrência de erros sistemáticos.

Os erros sistemáticos manifestam-se como uma anomalia, isto é, quando várias determinações apresentam uma tendência de resultados estarem acima ou abaixo do valor verdadeiro [16, 34].

Segundo [35], provavelmente estes erros podem ser causados pelo efeito mineralógico e o tamanho das partículas.

## 10. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS QUÍMICOS

A interpretação e discussão dos resultados foram feitas considerando o nível de erro (10-20%) e precisão (abaixo de 10% para elementos pesados e abaixo de 20% para leves) admissíveis em “XRF”.

### **Titânio**

Na determinação do Ti a exactidão foi muito boa no SARM-3 e boa no TRH-B tendo-se verificado um valor de erro relativo de 4.17% (%rec=95.83) e de 12.90% (%rec=87.09) respectivamente. A precisão foi boa no SARM-3 e não boa no TRH-B com valores da %RSD de 1.37% e 22.22% respectivamente. Nas amostras a precisão foi boa variando de 0.00-7.14% (tabela 10).

Comparando as %Er no SARM-3 e no TRH-B, observa-se claramente que o valor da %Er no THR-B é relativamente superior em relação ao encontrado para o SARM-3.

### **Ferro**

A exactidão na determinação do Fe foi muito boa no NCSD86317, no SARM-3 e no TRH-B com valores de erro relativo de 5.63% (%rec=94.36), 1.21%(%rec=101.21) e 1.18% (%rec=101.18) respectivamente. A precisão foi boa nos 2 materiais de referência e no padrão interno com valores da %RSD de 1.83, 0.29 e 0.79% repectivamente. Nas amostras a precisão foi boa variando de 0.00-1.18% (tabela 8).

### **Alumínio**

Na determinação do Al, a exactidão foi muito boa com erro relativo de 3.86% (%rec=96.14), 3.52% (%rec=96.48) e 4.03%(%rec=95.97) no NCSD86317, SARM-3 e TRH-B respectivamente. Nos materiais de referência, os valores da %RSD foram de 1.95, 1.02% no NCSD86317 e SARM-3 respectivamente e no padrão interno 2.19%. Nas amostras a precisão foi boa variando de 0.19-2.27% (tabela 9).

### **Silício**

A exactidão na determinação do Si foi muito boa nos 2 materiais de referência com valores de erro relativo de 0.82%(%rec=99.18), 0.02%(%rec=99.98) e no padrão interno de 0.09%(%rec=100.09). A precisão foi boa com valores da %RSD (1.19, 0.34 e 0.87%). Nas amostras a precisão também foi boa variando de 0.06-1.42% (tabela 7) apesar de se notar que os intervalos de confiança obtidos são bastante largos o que não inspira muita confiabilidade, ao passo que nos MR e no PI os intervalos de confiança são satisfatórios.

### **Cálcio**

Na determinação do Ca, a exactidão foi muito boa com valor de erro relativo de 0.93% (%rec=99.06) no SARM-3 e 2.46% (%rec=102.46) no TRH-B. A precisão atingida foi boa no SARM-3, TRH-B e NCSD86317 com valores 0.61, 1.18 e 14.43% respectivamente. Nas amostras a precisão foi boa variando de 0.00-1.01% (tabela 11).

### **Magnésio**

A exactidão na determinação do Mg não foi boa tanto no NCSD86317 (%Er= 82.42, %rec=15.38) como no SARM-3 (%Er= 32.71, %rec=67.86). A precisão no SARM-3 e no TRH-B foi boa com valores de %RSD 4.71 e 10.20 respectivamente, e não boa no NCSD86317 com valor de %RSD 28.87%. Nas amostras no geral a precisão foi boa com valores de %RSD variando de 0.00-23.71%.

Pelo facto de a “XRF” ser um método inadequado para a determinação de elementos com  $Z < 11$  e tendo o Mg  $Z=12$ , podia-se pensar que este facto poderia levar à obtenção de um valor de %Er elevado. No entanto, trabalho anterior [19] obteve bons resultados (%Er=10.71; %rec=89.00) para a determinação do mesmo elemento no SARM-3, mostrando que se podem obter resultados satisfatórios.

As %Er elevadas obtidas nos 2 MR podem estar associadas a um erro sistemático ou contaminação durante o processo de fusão nos MR ou ainda a obtenção do disco dundido mal preparado, poe exemplo a inomogeneidade do disco.

## Manganês

Na determinação do Mn a exactidão foi muito boa com valores de erro relativo de 0.00%(%rec=100.00) no NCSD86317, 1.29%(%rec=98.70) no SARM-3 e 0.00%(%rec=100.00) no TRH-B. A precisão nos 2 MR e no padrão interno foi boa (4.02, 0.58 e 1.66%). Nas amostras a precisão foi no geral boa, com valores de %RSD de 0.00 para todas elas excepto para a amostra 12MG03 (50.00%).

Este valor de %RSD obtido para a amostra 12MG03 pode ser devido ao elevado desvio apresentado nas leituras. Este facto pode estar relacionado com o número de leituras feitas (apenas uma) para cada uma das 2 réplicas e por estas apresentarem valores que não permitem aferir a precisão (anexo 2, tabela A-4), pelo que um maior número de leituras teria provavelmente produzido um valor de %RSD melhor.

**Nota:** Referir que as conclusões de ordem estatística ( $\bar{x}$ , s, %Er, %rec., %RSD, IC e número de réplicas) resultam dos procedimentos realizados pela KENMARE sem qualquer interferência por parte da estudante.

## 11. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO GEOQUÍMICA DOS RESULTADOS

As análises químicas dos elementos maiores à excepção de Na, K e P foram realizadas pelo laboratório da KENMARE por fluorescência de raios-X. Para os 3 elementos não analisados, foram utilizados os dados analíticos de [31], por se tratar de amostras provenientes do mesmo local que as usadas neste estudo. A seguir far-se-á a interpretação geoquímica dos elementos maiores com a utilização do programa Grapher 4.0 para a descrição do comportamento geoquímico dos mesmos, tendo em conta que tais elementos dão indicação sobre a petrogénese das rochas e a participação dos elementos nas diversas fases minerais constituintes dos granitóides, objecto deste estudo.

O comportamento e as tendências evolutivas (diferenciação magmática) podem ser descritos usando diagramas de variação química (*diagramas de Harker*) em que elementos maiores são projectados no eixo das ordenadas versus o índice de diferenciação, no eixo das abcissas. Para rochas ácidas, como é o caso dos granitóides de Manica, o índice de diferenciação geralmente usado é a sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

Neste trabalho, serão apenas apresentados os diagramas binários baseados nos teores dos elementos maiores.

As amostras anteriormente analisadas por [31] foram também por ele plotadas no *diagrama normativo de O'Connor 1965, modificado por Barker, 1979* usado frequentemente para classificar as rochas granitóides [24].

Na classificação de [31] algumas amostras de granito por apresentarem um metamorfismo incipiente foram denominadas neste trabalho por granito-gnaiss.

Como foi mencionado, granitos são rochas plutónicas formadas por feldspatos alcalinos, quartzo e micas como minerais principais, plagioclase (cálcica e sódica) e anfíbola (hornblenda) como minerais acessórios [15].

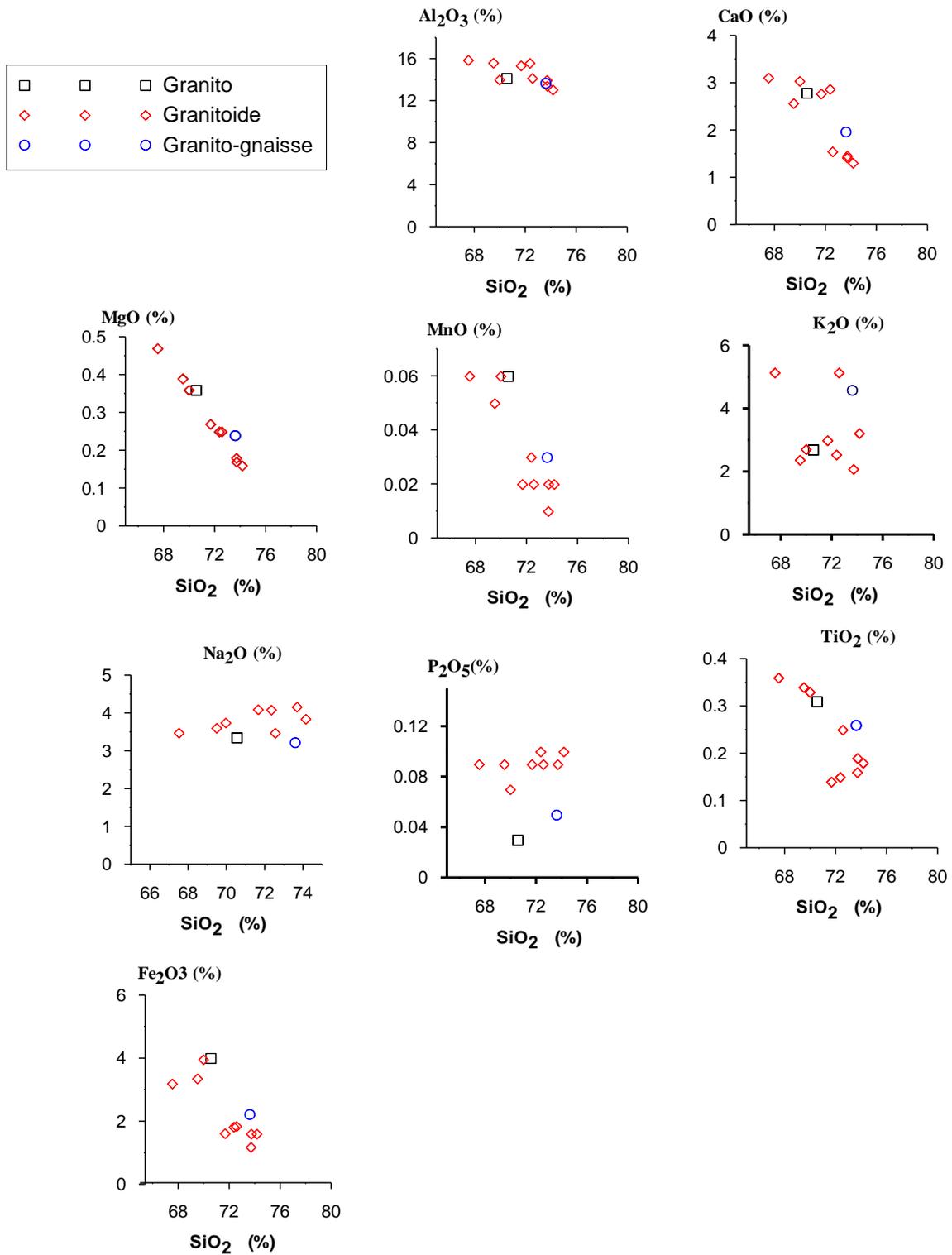
Granito-gnaiss é uma rocha de granulação mais grosseira e mais dura que outros tipos de rochas existentes e que apresentam uma orientação nítida dos minerais presentes [25, 28]. Este tipo de rocha mostra um metamorfismo incipiente.

Já os granitóides fazem parte de uma variedade de rocha plutónica similar ao granito principal, sendo compostos por feldspato e quartzo [39].

No seu conjunto, as amostras apresentam um grau de diferenciação de  $\text{SiO}_2$  que varia de 67.50% a 74.13%, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que varia de 1.19% a 4.01%, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que varia de 13.06% a 15.89%, de  $\text{TiO}_2$  que varia de 0.14% a 0.36%, de  $\text{CaO}$  que varia de 1.31% a 3.11%, de  $\text{MgO}$  que varia de 0.16% a 0.47%, de  $\text{MnO}$  que varia de 0.01% a 0.06%, de  $\text{Na}_2\text{O}$  que varia de 3.23% a 4.09%, de  $\text{K}_2\text{O}$  que varia de 2.08% a 5.14% e de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que varia de 0.03% a 0.10%.

Na Fig. 5 estão apresentados os diagramas de variação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  com  $\text{SiO}_2$  para granitóides de Manica.

Determinação de elementos maiores em granitóides do Cinturão de rochas verdes de Manica e sua interpretação geológica



**Figura 5.** Diagramas de Harker mostrando a variação dos óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os granitóides de Manica

Como mostra a fig.5, à excepção do  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e  $P_2O_5$ , a maioria dos elementos mostram uma correlação com a  $SiO_2$  que pode reflectir a participação desses elementos no fraccionamento de certas espécies minerais constituintes.

A correlação dos valores de  $Al_2O_3$  e  $CaO$  com o aumento de  $SiO_2$  sugere uma participação importante da plagioclase cálcica (anortite- $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ ) nos processos de diferenciação, embora o decréscimo do  $CaO$  também possa ser atribuído, em parte, ao fraccionamento de anfíbola [31]. Porém, o ligeiro decréscimo do  $Al_2O_3$  pode ser interpretado como sendo o envolvimento deste elemento em mais de uma fase mineral ou ainda à acumulação de fases minerais para as quais este elemento é compatível.

O  $MgO$  é o único que mostra uma boa correlação negativa com a  $SiO_2$ , definindo uma tendência curvilínea, o que pode indicar por um lado a cristalização de minerais máficos, como é o caso das anfíbolas e biotites. Esta indicação seria suportada se o mesmo comportamento fosse evidenciado pelos óxidos de  $Fe$ ,  $Ti$  e  $Mn$ , embora o comportamento de  $Fe_2O_3$  e do  $TiO_2$  possa ainda indicar o envolvimento de óxidos e a participação da esfena ( $CaO.TiO_2.SiO_2$ , no caso de  $TiO_2$ ) no processo de fraccionação.

Em relação ao  $TiO_2$  a maioria dos granitóides mostra uma tendência rectilínea e os restantes caem fora dessa mesma recta, provavelmente devido a erros analíticos.

O não alinhamento que se verifica com o  $TiO_2$ ,  $MnO$  e  $Fe_2O_3$  pode ser interpretado à semelhança do que acontece com o  $Al_2O_3$  na participação desses elementos em outras fases minerais.

Sendo o  $Mn$  geoquimicamente muito semelhante ao  $Fe$ , as hipóteses colocadas acerca da variação de  $Fe_2O_3$  poderão ser aplicadas à relação entre  $MnO$  e  $SiO_2$  [31].

A correlação negativa entre o  $P_2O_5$  e a  $SiO_2$  pode ser devida ao fraccionamento da apatite ( $3(CaO.P_2O_5).CaF_2$ ), que consiste na remoção deste mineral com a diferenciação magmática. Nos diagramas referentes ao  $Na_2O$  e ao  $K_2O$  verifica-se uma dispersão muito forte. Essa grande dispersão é causada provavelmente pela grande mobilidade desses elementos.

## 12. CONCLUSÃO

### 12.1. Parte química

Da análise química efectuada para a determinação dos elementos Fe, Al, Si, Ti, Mn, Mg e Ca por “XRF”, nos materiais de referência, concluiu-se que:

Para o material de referência NCS86317, as determinações foram satisfatórias para os elementos Fe, Al, Si e Mn com valores de %RSD variando de 1.19% a 14.43% revelando no geral boa precisão das medições. Para os mesmos elementos, valores de %Er variando de 0.00% a 5.63% foram obtidos, revelando assim boa exactidão do método. Para o Mg as determinações não foram satisfatórias, apresentando este valores de %Er (82.42) e %RSD (28.87) muito elevados.

Para o material de referência SARM-3 também foram satisfatórias as determinações para todos os elementos com valores de %RSD variando de 0.29% a 4.71%, mostrando uma boa precisão nas medições, valores de %Er variando de 0.02% a 4.17% revelando boa exactidão, com excepção do Mg com uma %Er (32.71) acima do intervalo admissível.

Valores entre 0.79% a 10.20% mostraram uma boa precisão nas medições para o TRH-B e valores que variaram de 0.00% a 12.90% indicaram uma boa exactidão do método com um valor de %RSD (22.22%) ligeiramente elevado para o Ti.

Para as amostras, valores de %RSD obtidos entre 0.00% a 23.71% revelaram no geral boa precisão, exceptuando para o Mg na amostra 12MG03 com um valor de %RSD de 50.00%.

### 12.2. Parte geoquímica

Todas as amostras analisadas, de acordo com o seu quimismo ( $\%SiO_2 > 65\%$ ), são de composição ácida, e nos diagramas de variação química mostram a sua participação nos processos de fraccionamento dos minerais constituintes dessas rochas.

O declínio observado para os elementos Al, Fe, Ti, Mg, Ca e Mn poderá ser um indicativo de uma relação cogenética envolvendo cristalização fraccionada em quase todos os granitóides em estudo.

### **13. RECOMENDAÇÕES**

- Sendo que a classificação geoquímica tem como objectivo entender os processos envolvidos na petrogénese e na diferenciação do magma primário, analisando graficamente resultados dos elementos maiores e – traço, recomenda-se que em próximos trabalhos, se procure criar condições para a determinação de elementos em falta neste estudo, de modo a que sejam construídos diagramas de classificação mineralógica, quanto à série magmática, para a realização de estudos mais aprofundados como classificação, interpretação e caracterização geoquímica.
- Recomenda-se a calibração do aparelho com maior número de materiais de referência para a obtenção de melhores curvas de calibração.

## BIBLIOGRAFIA

1. Afonso, R.; Marques, M.; Ferrara, M. (1998). A evolução geológica de Moçambique; Instituto de Investigação Científica Tropical-Lisboa, 149p.
2. Bertulo, R. (2009); Geoquímica da Atmosfera e Biosfera, 2ª edição, São Paulo: oficina de textos, pp.98-112.
3. Bird, D. K. e Krauskopf, K. B. (1995). Introduction to Geochemistry, 3<sup>rd</sup> edition, Mc Graw-Hill International Editions, New York, pp.327-349.
4. Brisola, D. F. (2008). Optimização no preparo de amostras para análise em espectrofotómetro de fluorescência de raios X, XVI Jornada Científica, São Paulo, 205p.
5. Busaltic, I. (2009). XRF Spectrometer Sample Preparation by using Fused Beads Technique, 13<sup>th</sup> International research/Expert Conference, Canadá, 889-890pp.
6. Da Conceição, F. (2009). Determinação de elementos maiores e traço por XRF em perlites da província de Maputo esua classificação geoquímica, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, 64p.
7. Dantas, E. S. K. (1995). Introdução à Absorção Atômica, Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais, Brasil. Disponível na internet. [www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/545](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545), consultadoa 21.08.12.
8. deSmeth, J. B. (1998). Analytical Chemistry, Course Subject S51, MEX 3.ITC, Appendix 1, Espanha, pp.1-8.
9. Dietrich, V.; Schwandner F.; Vils, F. (2004). Preparation of glass beads and powder pills for XRF analysis of silicic and calcareous rocks, Institute of mineralogy and petrography, ETH Zurich, 5-7pp.  
Disponível na internet. <http://www.tmt.unze.ba/223-TMT09-229.pdf>, consultado a 02.07.13
10. El-Taher, A. (2011). Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF), Elsevier Ltd, Egypt, pp.350-354.
11. Enzweiler, J. e Vendemiatto, M. A. (2004). Analysis of Sediments and Soils by X-Ray Fluorescence Spectrometry using Matrix Corrections Based on Fundamental Parameters, Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis, vol.28, nº1, pp.103-112. Disponível na internet.

- [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1751\\_908X.2004.tb01046.x/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1751_908X.2004.tb01046.x/pdf),  
consultado a 02.07.13
12. Enzweiler, J. (2010), Espectrometria de Fluorescência de Raios X, 10p. Disponível na internet. [www.ieg.unicamp.br/site/aulas/9/FRX-texto.pdf](http://www.ieg.unicamp.br/site/aulas/9/FRX-texto.pdf), consultado a 17.08.13
  13. Ewing, G. W. (1985). Instrumental methods of chemical analysis, 5<sup>th</sup> edition, Mc-Graw-Hill, Singapore, pp. 188-189, 196-197, 204-207.
  14. Gonçalves, M. L. (1996); Métodos instrumentais para análise de soluções, Fundação Calouste Gulbenkian editoran, Lisboa, pp.97-228.
  15. Guimarães, N. e Medina, A. (1962), Lições de Geologia, 2<sup>a</sup> edição, Editora Porto Lda., pp. 127-141.
  16. Harris, D. C. (2003); Quantitative Chemical Analysis, 6<sup>th</sup> edition, W. H. Freeman and Company, USA; 744p.
  17. Kin, F. D. (1996); Manual de estatística aplicada à Química Analítica, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, 79p.
  18. Licht, O. A. (2001). A Geoquímica Multielementar na Gestão Ambiental- Identificação e Caracterização de Províncias Geoquímicas naturais, Alterações Antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à Prospecção mineral e Regiões de Risco para a saúde no estado do Paraná, Tese de Doutorado, Sector de Ciências da Terra, Curitiba, pp.9-10.
  19. Macamo, E. S., (2013). Determinação de elementos maiores e –traço e caracterização geoquímica de doleritos das regiões de Manica e Sofala, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 53p.
  20. Macule, B. F., (2009). Determinação de Elementos Maiores e traço em Gabros e Granitos das Áreas de Chíduè e MpandaUncua da Província de Tete por Fluorescência de Raios-X e sua Aplicação na Caracterização Geoquímica, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 86p.
  21. Maxwell, J. (1968). Rock and Mineral Analysis, vol. 27, Interscience Publishers, Canada, 584p.
  22. Miller, J. C. & Miller, J. N. (2000), Statistics for analytical chemistry, 4<sup>th</sup> Edition, Ellis Horwood limited, England, pp. 29-32, 114-130, 271.
  23. Oliveira, M. C. L. (2000). Técnicas de Análises e Caracterização de Materiais.

- Disponível na internet: [www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/ie607a/xrf.pdf](http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/ie607a/xrf.pdf), consultado a 13.04.13
24. Philpotts, A. R. (1990). Principles of Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp.88-93.
  25. Piccoli, R., Mexias, A., Figueira, R., Montedo, O., Berton, F. (2006). Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos materiais, Brasil 3p.
  26. Popp, J. H. (1998). Geologia Geral; 5ª edição, LTC- Livros Técnicos Científicos Editora S.A.; Rio de Janeiro; pp.49-51.
  27. Potts, P. J. (1992). Handbook of Silicate Rock Analysis, Blackie&son, London, 622p.
  28. Rollinson, H. R. (1993). Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation, LongmanSingapore Publishers; Singapore; 352p.
  29. Rose, A. W.; Hawkes, H. E.; Webb, J. S. (1979); Geochemistry in mineral exploration; 2<sup>nd</sup> ed.; New York: Academic Press pp.11-15.
  30. Skoog, D. A. e Leary, J. J. (1998). Principles of Instrumental Analysis, 4<sup>th</sup> edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 201-207, 223, 489-491.
  31. Sumburane, E. I. (2011). Evolução crustal dos terrenos granite-greenstone de Manica, região central-oeste de Moçambique, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 202p.
  32. Tasch, P. e Damiani, F. (2000). Técnicas de análise e caracterização de materiais, pp 7-12, 19.  
Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/XRF.pdf> consultado a 08.10.12
  33. Teixeira, T., Fairchild, T. e Toledo, M. C. (2000). Decifrando a Terra, 2ª edição, São Paulo, Oficina de Textos, 341p.
  34. Vendemiatto, M. A. e Enzweiler, J. (2001). Controle de qualidade na análise de silicatos por espectrometria de fluorescência de raios X. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Campinas, SP, 3p. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000226589>, consultado a 01.07.13

35. Vendemiatto, M. A. e Enzweiler, J. (2003). Robustez e Versatilidade na Análise de Amostras Geológicas por Fluorescência de raios-X, Campinas-SP, Brasil, pp.75-76.  
Disponível em:<http://www.geobrasiliensis.org.br/200-809-1-PB.pdf>, consultado a 02.07.13
36. Volborth, A. (1964). Biotite Mica effect in X-ray Spectrographic analysis of pressed rock powders. University of Nevada, The American Mineralogist, vol.49, 10p.
37. Wang, X.; Li, G.; Zang, Q. e Wang, Y. (2003). Determination of Major, Minor and Trace Elements in Seamount Phosphorite by XRF Spectrometry, Geostandards Newsletter. The Journal of Geostandards and Geoanalysis, vol. 28, nº 2, 81-88.  
Disponível em:<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01044.x/pdf>, consultado a 02.07.13
38. Winter, (2001). An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology  
Disponível em: <http://www.whitman.edu/geology/winter>, consultado a 10.12.12
39. s.a.; Granitóide, Disponível em: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Granitoide>, consultado a 09.10.13

## ANEXOS

**ANEXO 1: Teores obtidos em cada material de referência**

**Tabela A-1.** Teores (%) obtidos no material de referência NCSD86317

Óxidos dos Elementos	Réplicas (%)						
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.27	16.02	16.01	15.81	16.14	16.08	15.32
SiO <sub>2</sub>	70.90	70.70	70.73	70.25	70.79	70.48	68.50
CaO	0.06	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09
MgO	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
MnO	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

**Tabela A-2.** Teores (%) obtidos no material de referência SARM-3

Óxidos dos Elementos	Réplicas (%)					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
TiO <sub>2</sub>	0.46	0.46	0.47	0.46	0.47	0.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.01	10.08	10.00	10.04	10.01	10.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.21	13.01	13.01	13.16	13.36	13.21
SiO <sub>2</sub>	52.29	52.57	52.14	52.27	52.53	52.55
CaO	3.16	3.21	3.18	3.19	3.20	3.17
MgO	0.18	0.18	0.18	0.19	0.20	0.19
MnO	0.75	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76

**Tabela A-3.** Teores (%) obtidos no padrão interno TRH-B

Óxidos dos Elementos	Réplicas (%)						
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.27	0.28	0.27	0.28	0.27	0.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.43	3.43	3.43	3.42	3.44	3.43	3.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.44	10.56	10.43	10.10	10.48	10.52	10.88
SiO <sub>2</sub>	71.89	71.55	71.56	70.08	71.88	71.70	71.48
CaO	2.06	2.09	2.09	2.09	2.11	2.04	2.06
MgO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

**ANEXO 2: Resultados dos elementos maiores determinados nas amostras**

**Tabela A-4.** Teores obtidos nas amostras

Amostras	Réplicas	Óxidos dos Elementos (%)						
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO
12MG01	X <sub>1</sub>	0.31	4.03	14.22	71.07	2.81	0.36	0.06
	X <sub>2</sub>	0.31	3.99	14.09	69.96	2.77	0.35	0.06
12MG01B	X <sub>1</sub>	0.32	3.94	13.79	69.24	3.04	0.35	0.06
	X <sub>2</sub>	0.33	3.99	14.24	70.65	3.03	0.36	0.06
12MG02	X <sub>1</sub>	0.13	1.62	15.41	72.27	2.77	0.22	0.02
	X <sub>2</sub>	0.14	1.61	15.30	71.00	2.76	0.31	0.02
12MG02B	X <sub>1</sub>	0.14	1.84	15.71	72.65	2.87	0.24	0.03
	X <sub>2</sub>	0.15	1.82	15.49	72.01	2.87	0.25	0.03
12MG03	X <sub>1</sub>	0.18	1.61	13.02	74.36	1.30	0.15	0.02
	X <sub>2</sub>	0.18	1.60	13.10	73.90	1.31	0.16	0.01
12MG03B	X <sub>1</sub>	0.19	1.62	13.45	73.63	1.46	0.18	0.02
	X <sub>2</sub>	0.19	1.60	13.37	73.57	1.45	0.15	0.02
12MG04	X <sub>1</sub>	0.33	3.37	15.66	69.58	2.55	0.40	0.05
	X <sub>2</sub>	0.34	3.34	15.58	69.36	2.58	0.39	0.05
12MG05	X <sub>1</sub>	0.16	1.20	14.04	73.58	1.43	0.18	0.01
	X <sub>2</sub>	0.15	1.18	13.92	73.75	1.41	0.18	0.01
12MG05B	X <sub>1</sub>	0.25	1.84	14.18	72.82	1.54	0.24	0.02
	X <sub>2</sub>	0.25	1.86	14.14	72.23	1.56	0.25	0.02
09MS68	X <sub>1</sub>	0.26	2.23	13.89	73.81	1.97	0.24	0.03
	X <sub>2</sub>	0.26	2.22	13.51	73.33	1.96	0.23	0.03
09MS57	X <sub>1</sub>	0.35	3.20	15.94	67.47	3.10	0.48	0.06
	X <sub>2</sub>	0.36	3.20	15.84	67.53	3.12	0.46	0.06

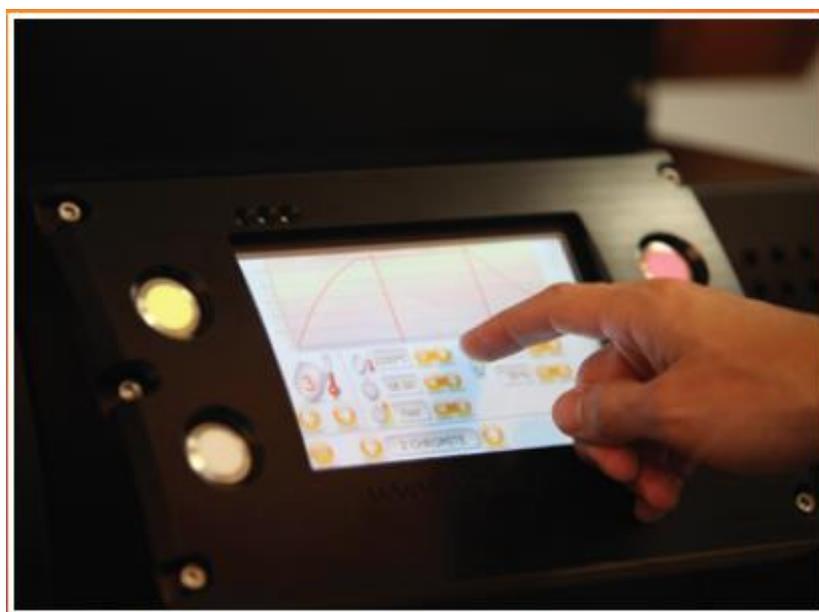
**Tabela A-5.** Média do teor (%) dos elementos não determinados [31]

Amostras	MG01	MG01B	MG02	MG02B	MG03	MG04	MG05	MG05B	MS68	MS57
Na <sub>2</sub> O	3,36	3,75	4,10	4,09	3,85	3,61	4,17	3,48	3,23	3,48
K <sub>2</sub> O	2,70	2,71	2,99	2,54	3,22	2,37	2,08	5,14	4,59	5,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,07	0,09	0,1	0,1	0,09	0,09	0,09	0,05	0,09

**ANEXO 3: Material e equipamentos usados(fotos cedidas pelo Laboratório da KENMARE)**



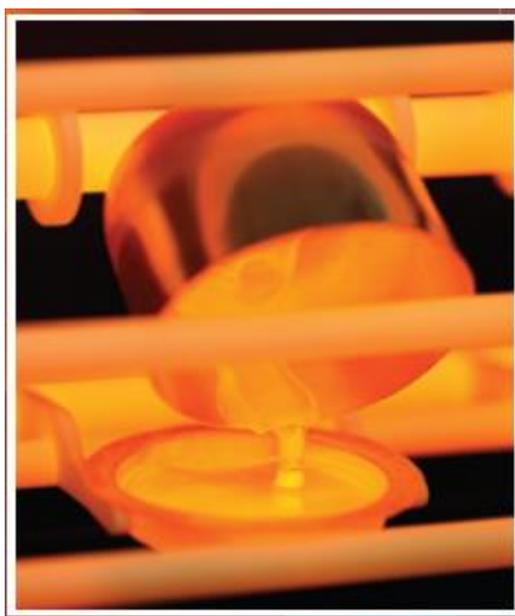
**Figura A-1.** Máquina de fusão KATANAX-2



**Figura A-2.** Ajuste da temperatura após introdução da amostra



**Figura A-3.** Interior da máquina durante a fundição da amostra



**Figura A-4.** Interior da máquina depois da fusão



**Figura A-5.** Espectrómetro de raios-X



**Figura A-6.** Discos fundidos