

# Universidade Eduardo Mondlane



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química



**Trabalho de licenciatura**

*Tema: Análise química de micas e classificação petrogenética de pegmatitos das províncias da Zambézia e Manica*

*Autor:* Haider Abdul Rachido Julaya

Maputo, Maio de 2010

# Universidade Eduardo Mondlane



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química



**Trabalho de licenciatura**

*Tema: Análise química de micas e classificação petrogenética de pegmatitos das províncias da Zambézia e Manica*

*Autor:* Haider Abdul Rachido Julaya

*Supervisora:* Prof. Doutora Fung Dai Kin

Maputo, Maio de 2010

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho de finalização de curso aos meus pais, Abdul Rachido Abdula M. Julaya e Ana Maria C. Xavier e aos meus irmãos, e que o presente trabalho sirva de fonte de inspiração para os seus estudos e dos filhos.

## **DEDICATÓRIA ESPECIAL**

À minha filha Hakira Ynaé Haider Julaya que melhor e mais que todos faça deste trabalho sua fonte de inspiração para os estudos

## **AGRADECIMENTOS**

Os meus agradecimentos vão para a Prof. Doutora Fung Dai Kin que, com toda a metodologia, persistência, paciência e compreensão orientou a execução do trabalho.

Agradeço imenso a dra Noor Jehan Gulamussen, que incansavelmente deu o seu apoio durante a realização da solubilização das amostras e determinação do Li por FC.

Agradecimentos vão também para o dr. Vicente Manjate pelo apoio prestado na produção de mapas geológicos presentes no trabalho.

Agradecimentos vão também para os drs. Jaime Mandlate, Eulalia Uaila, Moisés Mabui pelo apoio prestado na fase de solubilização das amostras e determinação do Rb por FAAS.

Agradeço ao dr. Julião Monjane que com paciência ajudou na obtenção de material bibliográfico em formato electrónico não acessível gratuitamente e à dra. Filipina Conceição que prestou enorme ajuda no âmbito do tratamento de dados geoquímicos.

Sem esquecer vão também os meus sinceros agradecimentos à senhora Clarisse Ngomane da Mozal que prestou o seu apoio na calibração do aparelho e determinação dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti por XRF.

Agradecimentos não menos importantes vão também para a minha falecida bisavó que desde muito cedo me soube instruir.

Agradeço aos meus pais, tios, irmãos, primos e à sra. Joana que tanto fizeram para que chegasse este dia.

Aos meus amigos e colegas Eduardo, Dário, Fugão, Cumbane, Solange, Adérito, Nilza, Pascoal e Edna, senhores Adelina, Simão, Manuel e Vitorino ambos da 2M, vão os meus agradecimentos pelo apoio moral prestado.

**DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado por mim, com base na bibliografia referenciada ao longo do texto.

Maputo, Maio de 2010

O autor

---

Haider Abdul Rachido Julaya

## **GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

A - Amostra

Abs – absorvância

Conc – Concentração

Conc med – Concentração média

DNG – Direcção Nacional de Geologia

DQ – Departamento de Química

DG – Departamento de Geologia

Er – Erro relativo

ETR – Elementos de terras raras

FAAS – Espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama

FC – Fotometria de chama

fd – Factor de diluição

I – Intensidade

IC – Intervalo de confiança

I<sub>E</sub> – Intensidade de emissão

ICP-AES/MS – Espectroscopia de emissão atómica/Espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado.

Kv – Kilovolts

Km – Kilómetros

LEM – Laboratório de Engenharia de Moçambique

L – Lepidolite

LD – Limite de detecção

L/min – Litros por minuto

LQ – Limite de quantificação

LNG – Laboratório Nacional de Geologia

m - Massa

mA – Miliamperes

M – Moscovite

Mozal – Alumínios de Moçambique

nm – Nanómetros

ppm – Partes por milhão

RSD- Desvio padrão relativo

s – Desvio padrão

Teor<sub>lido</sub> – Teor lido

UEM- Universidade Eduardo Mondlane

V – Volume

V<sub>f</sub> – Volume final

V<sub>t</sub> – Volume tomado

XRF – Fluorescência de raios X

$\bar{X}$  – Valor médio

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\mu$  – Valor de concentração no certificado do material de referência usado

## RESUMO

O trabalho teve como objectivo determinar os elementos La, Nd, Sm, Nb, Ti, Li e Rb em 15 amostras de lepidolites e moscovites usando os respectivos teores para classificar petrogeneticamente os pegmatitos segundo as famílias LCT (enriquecidas em Li, Cs e Ta) e NYF (enriquecidas em Nb, Y e F). As amostras foram colhidas nas províncias de Manica e Zambézia. Os elementos La, Nd, Sm, Nb, Ti foram determinados por fluorescência de raios X (XRF), no laboratório de controlo de qualidade da Mozal, tendo para tal o aparelho sido calibrado com 10 materiais de referência. O elemento Li foi determinado por fotometria de chama (FC) e o Rb por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (FAAS). As amostras foram solubilizadas em mistura ácida (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> e HF, concentrados) a quente. Para o controlo dos resultados obtidos por XRF foram usados dois materiais de referência, o GH e SARM 1, ambos granitos. Boa exactidão e precisão foram obtidas para todos os elementos, usando o SARM 1, com valores de % de erro e %RSD variando de 0.92 a 5.5 e de 0 a 12.9 respectivamente. Excepção foi para o elemento Sm com %RSD de 47, o que pode estar relacionado com o facto de se ter feito só uma leitura. Para o material de referência GH, boa exactidão e precisão foram obtidas na determinação dos elementos Nd, Sm, Nb e Ti com valores de % de erro e %RSD variando de 10 a 20 e de 0.0 a 20 respectivamente. A determinação do La revelou uma precisão e exactidão com valor de %RSD de 47 e de % de erro de 60, podendo o baixo teor do elemento no material de referência estar na origem do resultado obtido. Nas amostras, valores de %RSD entre 0.0 a 20.1 foram obtidos para todos os elementos, revelando boa precisão, exceptuando para o La e Nd, na amostra M6707, com valores de %RSD de 47 e 28 respectivamente. Para o elemento Sm na amostra M6182 foi obtido um valor elevado de %RSD (47), anomalia ligada muito provavelmente ao processo de homogeneização manual da amostra. A precisão e exactidão do método de FAAS na determinação do Rb, usando o material de referencia GH foram boas com valores de %RSD de 1.6 e % de erro de 8.7. Todas as amostras revelaram boa precisão na determinação do Rb com valores de %RSD variando de 0.0 a 11.4. Para o Li boa exactidão pelo método de FC foi obtida com valor de % de erro de 14.0 com o material de referência GH. Em todas as amostras as medições mostraram boa precisão com valores de %RSD entre 0.0 e 9.6, exceptuando na amostra M6673 com valor de %RSD de 50. As amostras revelaram elevados teores em Li, Rb, Cs (os teores em Cs não foram determinados no trabalho, tendo sido extraídos de estudos sobre pegmatitos) e baixos teores em Ti e Nb. As marcas geoquímicas encontradas após a análise das lepidolites e moscovites sugerem que os pegmatitos de onde foram colhidas as amostras sejam da família pegmatítica LCT.



## **Lista de tabelas**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 2:</b> Quantidades de ácidos usados na solubilização e número de evaporações. ....  | <b>19</b> |
| <b>Tabela 3:</b> Resumo da preparação das soluções-padrão do Rb, a partir de uma solução de 50ppm .....   | <b>21</b> |
| <b>Tabela 4:</b> Valores de concentrações e absorvâncias usados para traçar a curva de calibração   | <b>21</b> |
| <b>Tabela 5:</b> Resumo da preparação das soluções-padrão, a partir de uma solução de 50µg/ml .   | <b>23</b> |
| <b>Tabela 6:</b> Valores das concentrações e intensidades de emissão usados para traçar a curva de calibração.....  | <b>23</b> |
| <b>Tabela 7:</b> Valores de LD e de LQ.....   | <b>28</b> |
| <b>Tabela 8:</b> Valores de RSD, Er, obtidos a partir dos dados experimentais .....   | <b>29</b> |
| <b>Tabela 9:</b> Valores de desvio e intervalos de confiança para os teores dos elementos nos materiais de referência.....  | <b>30</b> |
| <b>Tabela 10:</b> Valores de %RSD e intervalos de confiança para os elementos de terras raras determinados nas 15 amostras, por XRF, sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118)..... | <b>31</b> |
| <b>Tabela 11:</b> Valores de %RSD e os IC para os elementos Nb e TiO <sub>2</sub> determinados nas 15 amostras por XRF, sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118) .....             | <b>33</b> |
| <b>Tabela 12:</b> Valores certificados, lidos, %RSD, Er e o intervalo de confiança para o material de referência GH.....  | <b>34</b> |
| <b>Tabela 13:</b> Valores %RSD e teores de Li <sub>2</sub> O com os seus intervalos de confiança nas 15 amostras sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118) .....                    | <b>35</b> |
| <b>Tabela 14:</b> Valores de %RSD e concentração média (µg/mL) para cada amostra e sua réplica na determinação do Rb. A técnica usada foi FAAS. ....  | <b>37</b> |
| <b>Tabela 15:</b> Teores do Rb e seus intervalos de confiança nas 15 amostras, sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118).....   | <b>38</b> |

## **Lista de figuras**

- Figura 1:** Mapa geológico da Zambézia, contendo os pegmatitos onde foram colhidas as amostras (cedido por dr Vicente Manjate da DNG)..... **9**
- Figura 2:** Mapa geológico de Manica, contendo a região de Catandica (cedido por dr Vicente Manjate da DNG). ..... **13**
- Figura 3:** Curva de calibração absorvância  $\times$  concentração obtida a partir dos valores de absorvância dados pelo aparelho na leitura dos padrões de 0; 1.5; 3 e 4 ppm em Rb..... **22**
- Figura 4:** Curva de calibração intensidade  $\times$  concentração obtida a partir dos valores de intensidade de emissão dados pelo aparelho na leitura dos padrões de 0; 0.5; 1; 2; 4; 6 e 8ppm em Li..... **24**

## **Lista de anexos**

- Anexo 1:** Tabela com dados dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti determinados por XRF nos materiais de referência..... **A-1**  
Tabela A-1: Teores obtidos nas duas leituras dos materiais de referência SARM 1 e GH.
- Anexo 2:** Tabela com teores individuais dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti nas amostras obtidos por XRF ..... **A-2**  
Tabela A-2: Teores obtidos na determinação do La, Nd, Sm, Nb e TiO<sub>2</sub> nas amostras.
- Anexo 3:** Tabela com valores de intensidades de emissão e concentrações correspondentes, na determinação do Li nas 15 amostras por FC ..... **A-3**  
Tabela A-3: Valores de intensidade e concentração para as duas réplicas de cada amostra determinados por FC.
- Anexo 4:** Tabela com dados experimentais obtidos da determinação do Rb por FAAS e respectivos factores de diluição..... **A-4**  
Tabela A-4: Valores individuais de absorvância e concentração para as amostras e réplicas na determinação do Rb por FAAS.
- Anexo 5:** Tabela com teores dos elementos maiores determinados nos materiais de referência GH e SARM 1 ..... **A-5**  
Tabela A-5: Valores certificados, lidos, Er e %RSD dos elementos maiores determinados por XRF nos materiais de referência GH e SARM 1.
- Anexo 6:** Tabela com teores dos elementos maiores determinados nas 15 amostras. .... **A-6**  
Tabela A-6: Teores dos elementos maiores nas amostras em %.
- Anexo 7:** Tabela com massas das 15 amostras e do material de referência GH usadas na solubilização para a determinação do Li e Rb ..... **A-8**  
Tabela A-7: Massas das amostras que foram usadas na solubilização.
- Anexo 8:** Tabela com teores de todos os elementos determinados no trabalho e a origem das amostras..... **A-9**  
Tabela A-8: Resumo dos resultados das análises de moscovites e lepidolites. Os elementos La, Nd, Sm, Ti e Nb foram determinados por XRF (RSD<20%), o Li foi determinado por FC (RSD<9.6%) e o Rb determinado por FAAS (RSD<0.33%)

## **Índice de conteúdos**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                    | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Técnicas analíticas .....</b>                         | <b>1</b>  |
| <b>1.2 Generalidades sobre lepidolites e moscovites.....</b> | <b>3</b>  |
| <b>1.3 Classificação dos pegmatitos.....</b>                 | <b>5</b>  |
| <b>1.4 Formação dos pegmatitos.....</b>                      | <b>6</b>  |
| <b>2 OBJECTIVOS DO TRABALHO.....</b>                         | <b>8</b>  |
| <b>3 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO .....</b>          | <b>9</b>  |
| <b>4 METODOLOGIA DE TRABALHO .....</b>                       | <b>14</b> |
| <b>5 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>                            | <b>16</b> |
| <b>5.1 Equipamento, material e reagentes.....</b>            | <b>16</b> |
| <b>5.2 Preparação das amostras .....</b>                     | <b>17</b> |
| <b>5.3 Determinação do Rb .....</b>                          | <b>19</b> |
| <b>5.4 Determinação do Li .....</b>                          | <b>22</b> |
| <b>5.5 Determinação do La, Nb, Nd, Sm e Ti .....</b>         | <b>24</b> |
| <b>6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....</b>                    | <b>26</b> |
| <b>6.1 Resultados obtidos por XRF .....</b>                  | <b>29</b> |
| <b>6.2 Resultados obtidos por FC.....</b>                    | <b>34</b> |
| <b>6.3 Resultados obtidos por FAAS.....</b>                  | <b>36</b> |
| <b>7 DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>      | <b>39</b> |
| <b>7.1 Parte química .....</b>                               | <b>39</b> |
| <b>7.2 Parte geoquímica .....</b>                            | <b>42</b> |
| <b>8 CONCLUSÕES.....</b>                                     | <b>45</b> |
| <b>9 RECOMENDAÇÕES.....</b>                                  | <b>47</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>                                    | <b>48</b> |

## **1 INTRODUÇÃO**

Pegmatito é um corpo totalmente cristalino, geralmente de origem magmática [19], de dimensões limitadas, constituído essencialmente por feldspato, quartzo e mica [34], no qual são características variações texturais extremas. Apresentam em regra granulometria grosseira [23]. Contudo existem rochas de textura, composição química e mineralógica, indistintas mas de origem metamórfica que também são chamadas de pegmatitos [19].

Em Moçambique os pegmatitos encontram-se agrupados em diversos campos dispersos, pelas províncias da Zambézia, Tete, Manica e Sofala. São porém os da Zambézia [23], [49], [24], que se revelam mais interessantes, pelo potencial e variedade de minerais úteis, sendo os únicos que até agora mereçam ser explorados.

Fornecem quantidades apreciáveis de minerais de Nb e Ta, de Li, Be [34], micas e pedras semi-preciosas [23], [26].

Para o presente trabalho o objecto de estudo são as micas definidas detalhadamente por [18], [34], [74], [64]. As micas estudadas foram a lepidolite [18], [46] e a moscovite [18], [75]. Micas são um grupo de minerais silicatados de Al e podem conter Mg, Fe, K e Li entre outros elementos [13].

### **1.1 Técnicas analíticas**

A determinação dos teores dos elementos químicos em minerais constitui um passo fundamental na produção de relatórios sobre a disponibilidade dos recursos minerais em dado ponto ou região [50], contribuição para o estudo geoquímico [46], [35], facilitando desta maneira posteriores procedimentos para, por exemplo, a sua exploração [34].

Técnicas analíticas diversas [14], [16], [30], [37], [38], [52] são usadas em trabalhos de determinação de elementos químicos para aplicação em geologia [14], [15], [62], bem

como para comparação de técnicas [16], de modo a facilitar a escolha de métodos de análise.

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) tem sido amplamente usada em análises de amostras de carácter geológico, quer pelo facto de ser uma técnica rápida quer pela possibilidade de se obter determinações simultâneas e multi-elementares. Outro aspecto de importância é o facto de dispensar a solubilização da amostra.

Os elementos leves não podem ser determinados por XRF devido às baixas energias de emissão [67], assim sendo opta-se por outras técnicas mais habilitadas para o efeito [30], [40].

A técnica de XRF [26], [29], tem sido extensivamente usada em análises de materiais geológicos para determinação de elementos maiores e -traço [21], [25]. Trabalhos numerosos [14], [53], [68] usaram esta técnica obtendo óptimos resultados, mostrando claramente que se podem esperar resultados satisfatórios pela escolha deste método.

Foram determinados os elementos Nb e Ti por XRF em gnaisses e granitos com boa precisão e excelente exactidão [14], permitindo deste modo prever resultados com erros dentro dos limites admissíveis por XRF ( $Er$  e  $RSD < 20\%$ ), considerando a semelhança na composição química entre os granitos e os pegmatitos.

Também segundo [47] a precisão e exactidão do método de XRF na determinação de Ti foram boas.

Idêntico resultado foi obtido também por [6], [68] que, para além do Ti, determinaram com grande eficiência o Nb. Boa exactidão ( $Er < 10\%$ ) foi também conseguida por [61].

Estudo feito com objectivo de validar os dados obtidos por XRF [70] revelou que boa precisão e exactidão do método foram conseguidas na determinação de Rb, Y, Nb e Zr em silicatos.

A determinação de elementos-traço por XRF com erros variando de 2 a 5% [31], vem confirmar a ampla aplicabilidade do método que se baseia na medição da radiação emitida após irradiação da amostra por feixes luminosos provenientes dum tubo de raios X [8], [25], [29].

Outra técnica, contudo direccionada à análise de soluções é a espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS) [25], [30], [40]. Esta técnica tem logo à partida a limitação de exigir a solubilização das amostras [3], [43], [44], o que pode produzir em algumas vezes resultados pouco satisfatórios [53].

A determinação de Rb por FAAS em rochas graníticas com resultados bons foi conseguida em trabalhos de investigação realizados por [14], [62]. Como o material de referência usado foi o granito GH (por falta de materiais de referência de micas) espera-se que se obtenham boas medições para o Rb.

O Li, Cs, Rb foram determinados em espodumena (mineral de pegmatitos graníticos) [63], usando a fotometria de chama (FC) [9].

Segundo [33] foi determinado o Li com %RSD variando de 2 a 4, e sem a separação do elemento. Teores de Na e K até 200ppm não produziram efeitos consideráveis na intensidade do sinal durante a determinação fotométrica do Li em lepidolites e minerais de Li [9], [39]. Sendo o Li um elemento alcalino, leve e facilmente ionizável a técnica mais indicada é a FC por apresentar chamas menos energéticas (reduz-se a possibilidade de ionização do Li durante a análise).

## **1.2 Generalidades sobre lepidolites e moscovites**

As micas destacam-se por se fragmentarem perfeitamente em lamelas ou folhas, como se fosse um maço de papéis espalhados, têm uma alta resistência dieléctrica e excelente estabilidade química, tornando-se por isso material preferido para a confecção de capacitores.

Elas também são usadas como isolante em equipamentos para altas-voltagens e devido à resistência ao calor as micas são usadas no lugar do vidro em janelas para fogões.

A lepidolite  $K_2(Li,Al)_5-6[Si_6-7Al_{2-1}O_{20}](OH,F)_4$  e a moscovite  $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH,F)_4$  ocorrem em formações geológicas geradas em profundidade [18], enriquecidas em metais raros (Li, Cs e Ta). Ocorrem frequentemente associadas aos granitos, podendo ser particularmente enriquecidas em Be, Cs, Rb, Ta, Nb, Y, Sn e terras raras [46].

Lepidolite é um mineral de cor lilás ou rosa-violeta. Ocorre associada a outros minerais portadores de Li como espodumena em corpos pegmatíticos [18]. É uma das principais fontes dos metais alcalinos raros Rb, Cs e Li.

A lepidolite pode ser distinguida da moscovite pelo baixo índice de refração, cor ou teste de chama de Li. Quando a moscovite tem a mesma cor da lepidolite faz-se a determinação do Li em ambos e pelo teor distinguem-se os dois minerais [18].

De acordo com as impurezas presentes, a moscovite pode ser incolor (mais comum), violeta ou rósea. É um mineral muito comum nos granitos [18], [75]; as cores rosa e esverdeada estão relacionadas com a presença de traços de Mn e Cr respectivamente.

A tabela 1 mostra o teor em alguns elementos em lepidolites e moscovites, de pegmatitos de Nuaparra, Muiane, Morrua e Naipa na Zambézia estudados por [57].

| Elementos                      | Lepidolites de |        | Moscovites de |       |        |
|--------------------------------|----------------|--------|---------------|-------|--------|
|                                | Nuaparra       | Muiane | Nuaparra      | Naipa | Morrua |
| SiO <sub>2</sub>               | 46             | 47     | 43.5          | 43.5  | 45     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22             | 23.7   | 32.4          | 32    | 33     |
| CaO                            | 1.15           | 0.8    | 1.3           | 1.2   | 1      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.25           | 0.35   | 0.7           | 0.65  | 0.85   |
| K <sub>2</sub> O               | 9.3            | 9.1    | 9.2           | 8.90  | 9.1    |
| Ti <sub>2</sub> O              | 0.12           | ---    | 0.02          | 0.06  | 0.04   |
| Li <sub>2</sub> O              | 6.38           | 4.68   | 0.28          | 0.41  | 0.4    |
| Rb <sub>2</sub> O              | 1.29           | 1.52   | 0.30          | 0.47  | 1.43   |
| Cs <sub>2</sub> O              | 0.30           | 0.35   | 0.01          | 0.01  | 0.2    |



Outros investigadores [5], [50], analisaram lepidolites da região de Alto Ligonha com teores de Li, Cs e Rb, variando de 1.82 – 2.46; 0.78 – 1.68 e 0.23 – 0.35% respectivamente. Pode-se notar alguma concordância entre os resultados obtidos em lepidolites de Alto Ligonha e as de Nuaparra e Muiane, constituindo mais uma base para o controle de resultados.

### **1.3 Classificação dos pegmatitos**

Os critérios de classificação LCT e NYF [10], [11], são usados por muitos investigadores quando se fazem abordagens petrogenéticas de pegmatitos graníticos [55].

Diferentes modelos de classificação de pegmatitos já foram usados por pesquisadores, tomando como base a profundidade de formação, estrutura interna, relações paragenéticas, composição química, aspectos petrogenéticos e características geoquímicas [11].

Alguns magmas tornaram-se enriquecidos em elementos raros como resultado de longos fraccionamentos e os pegmatitos são codificados como LCT, que são enriquecidos em Li, Cs e Ta e NYF enriquecidos em Nb, Y e F [10], [11], [45], [65].

Uma mistura dos dois tipos [11], [51], também é encontrada, com o tipo LCT em vestígios relativamente ao tipo NYF [55].

A família LCT é marcada por uma proeminente acumulação de Li, Cs e Ta [45], [72], para além de Rb, Sn, B, P e F, e estão relacionados com os granitos peraluminosos [66].

Para além das características acima indicadas esta família apresenta teores de  $Ta > Nb$  [55] e, quanto ao índice de saturação de alumínio [7], enquadram-se nos campos peraluminoso e subaluminoso [10], [72].

Uma acumulação progressiva de Nb, Y e F, juntamente com Be, ETR, Sc, Ti, Zr, Th e U, indica-nos a família NYF [45]. O índice de saturação de alumínio nesta família, representa-

se pelos campos subaluminoso e metaluminoso [11], com  $Nb > Ta$  [55], teor negligenciável de P, B e elementos alcalinos raros [66].

Uma nova classificação para os pegmatitos do tipo NYF foi introduzida, que relaciona os pegmatitos do tipo NYF com os granitos plutônicos do tipo *I*. Nestes pegmatitos (NYF) são encontradas como assinaturas geoquímicas os comportamentos peralcalino [7], [15] e metaluminoso [11], [51].

Estudos de classificação de pegmatitos mostram que, tanto a lepidolite como a moscovite apresentam maior tendência para pertencerem ao grupo peraluminoso [11].

#### **1.4 Formação dos pegmatitos**

A gênese dos pegmatitos é um tema complexo e responsabiliza-se a actividade magmática como a causa única promotora de processos de mineralização [23].

Segundo [19], os pegmatitos formam-se a partir de fracções residuais magmáticas resultantes de processos de fraccionação [55] e/ou processos de mistura de fluidos quimicamente distintos.

Estes processos podem conduzir a enriquecimentos em elementos incompatíveis (aqueles cujos principais minerais formadores de rochas não os aceitam em quantidades apreciáveis em seus retículos tal como o F) reflectindo-se na mineralogia dos pegmatitos, muitas vezes caracterizada por incorporação substancial de voláteis (OH, F, B, Cl) e metais raros (Be, Li, Sn, W, Rb, Cs, Nb, Ta, REE e U) [55].

De um modo geral os pegmatitos são formados a partir do magma que arrefece muito rapidamente, às vezes em poucos dias.

Apesar do seu rápido arrefecimento, os pegmatitos podem ter grandes cristais, às vezes atingindo vários metros de extensão.

Os cristais finos e grosseiros são formados a partir de um fluido aquoso e da fusão de silicatos respectivamente [7].

Por acção da água podem também ser concentrados elementos mais raros nos pegmatitos, consequentemente, não é raro encontrar minerais raros ou até gemas em pegmatitos [55].

Muitos pegmatitos apresentam mineralogia semelhante à dos granitos associados [55], e mais raramente a outras rochas ígneas intrusivas de que sejam derivados [34].

Estudos detalhados de pegmatitos envolvendo comportamento geoquímico de alguns elementos incluindo os raros dos pegmatitos e granitos adjacentes demonstraram uma relação genética entre ambos [4], sugerindo ser o pegmatito um termo evoluído dos granitos (Leal Neto, 2004), citado por [34].

## **2 OBJECTIVOS DO TRABALHO**

### **Geral**

Determinação de elementos-traço em 15 amostras de lepidolites e moscovites de pegmatitos das províncias da Zambézia e Manica;

### **Específicos**

Determinação de La, Nd, Sm, Nb e Ti por fluorescência de raios X (XRF).

Determinação de Li por fotometria de chama (FC) e Rb por espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS).

Classificação petrogenética dos pegmatitos segundo critérios LCT e NYF.

### 3 ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

Informações facultadas pelo Departamento de Geologia indicam que as amostras analisadas foram colhidas em diversos pegmatitos, da província da Zambézia e em Catandica na província de Manica.

Para o trabalho as referidas amostras foram retiradas do museu do Departamento de Geologia da UEM.

A figura 1 mostra a geologia das regiões onde foram colhidas as amostras na província da Zambézia.

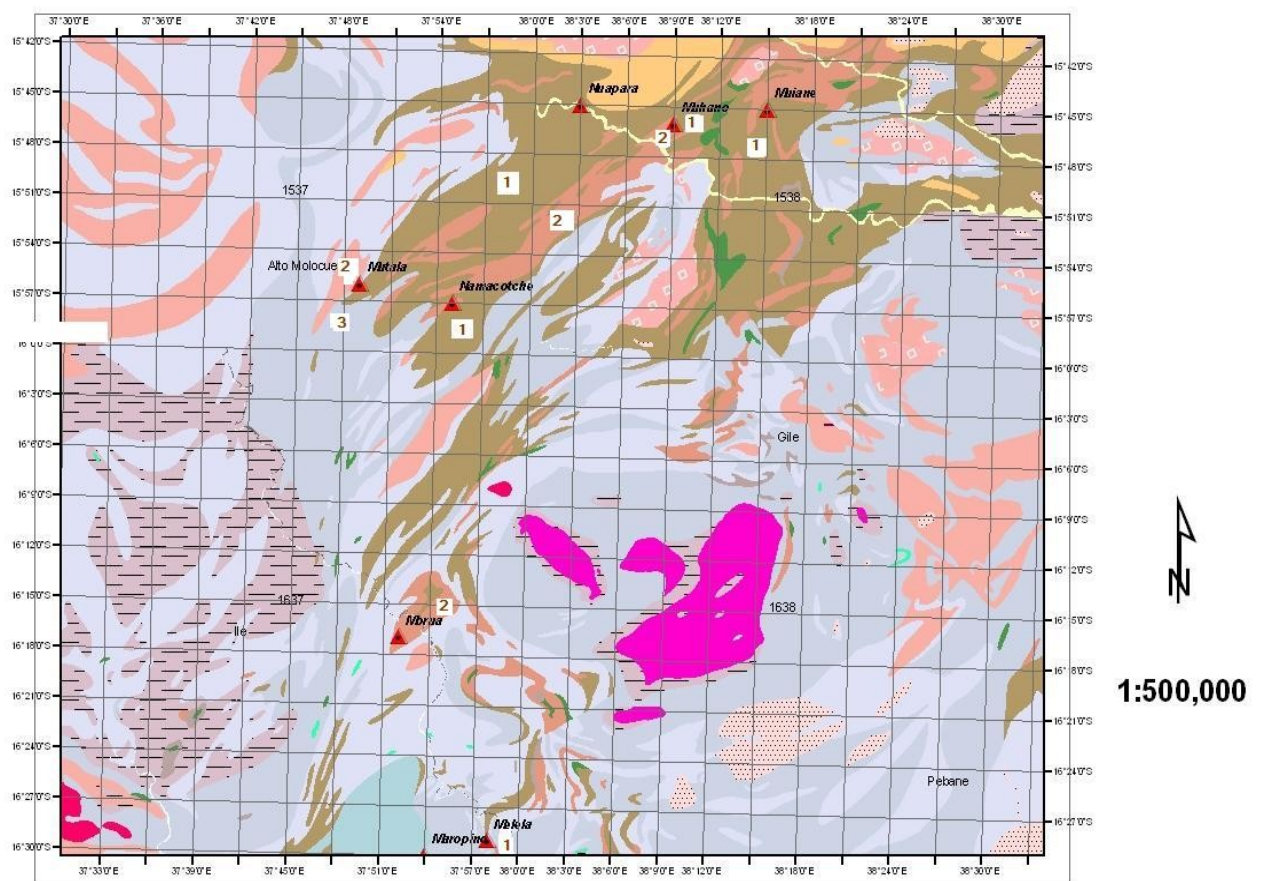


Figura 1: Mapa geológico da Zambézia, contendo os pegmatitos onde foram colhidas as amostras (cedido por dr Vicente Manjate da DNG)

Legenda:

△ – Amostras analisadas

1 - Gnaisse granítico com mega-cristais

2 – Granito gnaissico com feldspato potássico

3 – Gnaisse biotítico bandado e migmatito

A seguir descrevem-se resumidamente as características dos locais onde foram colhidas as amostras.

### **Pegmatito de Melela (Amostra M6163)**

Tem como coordenadas geográficas latitude 16° 29' e longitude de 37°58'. Trata-se de um campo pegmatítico incluindo numerosas unidades na generalidade muito erodidas; gnaisses listrados de granulometria média, contendo abundante biotite e ilmenite, são as rochas regionais mais frequentes. O jazigo localiza-se junto à margem direita do rio Melela [49].

### **Pegmatito de Mutala (Amostra L6188)**

Tem de coordenadas geográficas latitude 15° 56' e longitude 37° 49', encontra-se numa região intensamente afectada pela erosão, com espessa cobertura de solos residuais e escassez de afloramentos. Os pegmatitos são numerosos com pouca possança [49].

### **Pegmatito de Muiane (Amostras M6707, L492, L6199)**

É a todos os títulos um dos mais notáveis da Zambézia. Tem de coordenadas geográficas, latitude 15° 45' e longitude 38° 15'.

Geologicamente está relacionada com a série metassedimentar e os pegmatitos estão na sua maior parte orientados segundo o rumo E – O.

Os pegmatitos representativos são os de Muiane e Naipa [49].

Devido ao desmonte do pegmatito de Muiane hoje dificilmente se observa a mica, porém a assinalada produção de moscovite permite supor que o seu desenvolvimento terá sido acentuado.

A lepidolite aparece umas vezes com carácter maciço, finamente granulado e noutras surge com aspecto lamelar intimamente ligado a pequenos grãos de quartzo [49].

### **Pegmatito de Namacotche (Amostra M6673, L6189)**

As coordenadas geográficas são 15° 57' e 37° 55' de latitude e longitude respectivamente. Os pegmatitos representativos são o de Moneia e Munhamola. Os pegmatitos são numerosos e muito bem diferenciados.

O pegmatito de Moneia apresenta pequenas palhetas de micas e entre elas um grande número de faixas de moscovite, enquanto o de Munhamola apresenta faixas micáceas delgadas de distribuição irregular [49].

### **Pegmatito de Nuaparra (Amostra M104, M111, L6954)**

Tem de coordenadas geográficas 15° 45' e 38° 3' de latitude e longitude respectivamente.

O Campo pegmatítico fica localizado na periferia de grandes afloramentos de rochas granito-gnaissicas. As micas encontram-se em forma de placas bastante desenvolvidas e descontínuas [49].

### **Pegmatito de Morrua (Amostras L4638, L4666)**

Encontra-se definido no prolongamento S-O da faixa metamórfica do Alto Ligonha. As coordenadas geográficas correspondentes são 16° 17' e 37° 52' de latitude e longitude respectivamente. Sondagens feitas levam a crer que possuem uma superfície superior a 1000×600 metros.

A lepidolite ocorre em enormes massas muito compactas; por outro lado nota-se a presença de moscovite na zona de contacto [49].

### **Pegmatito de Marrupino (Amostra L7245)**

Encontra-se numa região planada, coberta por uma densa vegetação. Gnaisses e anfibólito são as rochas mais predominantes.

A lepidolite foi observada numa antiga galeria, apresentando-se maciça e endurecida com elevado teor de Li (4.4%).

O campo tem as coordenadas geográficas de 16° 30' latitude e 37° 54' de longitude [49].

### **Pegmatitos de Manica (Amostra M6118)**

Das 15 amostras estudadas uma foi colhida na província de Manica, mais precisamente em Catandica.

Informações relativas aos pegmatitos na província de Manica não estão bem difundidas. Granitos, quartzo e monazite podem ser notados em Catandica [21], [58].

A oriente os granitos foliados são as formações representativas [32]. Filões de pegmatitos de pequena possança são verificados na região de Catandica [2].

A ocorrência de micas na região de Catandica tem sido frequente, ocupando uma faixa com comprimento de cerca de 25 Km e 6 Km de largura média [50], [59].



A figura 2 mostra a geologia da região de Catandica, na província de Manica onde foi colhida a amostra.

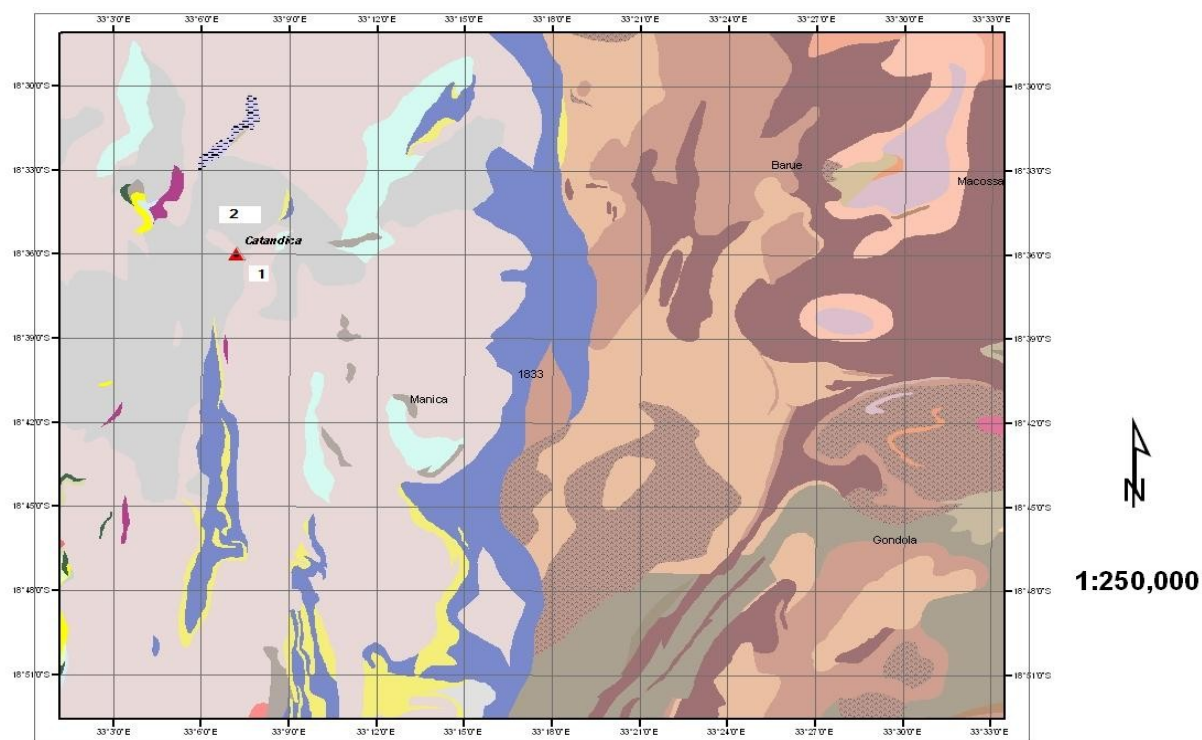


Figura 2: Mapa geológico de Manica, contendo a região de Catandica (cedido por dr Vicente Manjate da DNG).

Legenda:

- △ – Amostra analisada
- 1 – Granito foliado por vezes porfirítico
- 2 – Xisto moscovítico – biotítico, micaxisto, micaxisto arenácio

#### **4 METODOLOGIA DE TRABALHO**

O trabalho foi levado a cabo em várias fases e em várias instituições que podem ser resumidas da seguinte maneira:

##### *Pesquisa bibliográfica*

Consistiu na recolha de informações relacionadas com a aplicação das técnicas de XRF, FAAS e FC na determinação de elementos químicos em amostras de natureza geológica, bem como informações sobre pegmatitos, micas, lepidolites e moscovites em trabalhos de licenciatura, livros, artigos científicos, manuais pedagógicos, manuais de funcionamento de aparelhos e internet.

##### *Parte experimental*

Esta etapa decorreu em quatro laboratórios, nomeadamente dos Departamentos de Geologia (DG) e Química (DQ) da UEM, Departamento de Química do Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM), Laboratório Químico da Mozal e Laboratório Nacional de Geologia (LNG).

No laboratório DG e no LNG foram levados a cabo trabalhos de moagem e preparação das amostras para análise por XRF.

Nos laboratórios do DQ da UEM, do departamento de química do LEM e da Mozal foram feitas as análises das amostras por FC, FAAS e XRF respectivamente.

##### *Tratamento dos resultados*

Esta etapa incluiu:

O tratamento estatístico dos dados, com cálculos dos valores de desvio-padrão relativo (%RSD), erro relativo (Er), e intervalo de confiança (IC).

Discussão e interpretação dos resultados;

Classificação geoquímica segundo o índice de aluminosidade das lepidolites e moscovites usando o Software MINPET, cedido pela dra. Filipina da Conceição do LNG.

### Compilação dos resultados

Consistiu na interligação das etapas anteriores e redacção do relatório, segundo as normas da Faculdade de Ciências para a elaboração do relatório do trabalho de licenciatura.

## **5 PARTE EXPERIMENTAL**

Centralizou-se fundamentalmente nos trabalhos laboratoriais que consistiram na preparação das amostras até à análise por FC, FAAS e XRF.

Os elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti foram determinados por XRF, usando discos prensados preparados no LNG.

O elemento Li foi determinado por FC e o Rb por FAAS. As amostras foram solubilizadas em meio ácido a quente e posteriormente analisadas directamente.

### **5.1 Equipamento, material e reagentes**

#### Equipamento

Aparelho de FAAS Shimadzu AA 6800

Fotómetro de chama Sherwood, Modelo 410

Espectrómetro de XRF, Modelo 6410KSQ463, ARL 9800XP

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,  $t_{\text{máx}} 250^{\circ}$

Prensa hidráulica Specac-21-15011

Manta eléctrica

Moinho de ágata

#### Material

Cadinhos de teflon

Balões de 25; 50 e 100mL

Frasco porta-amostras

Papel de alumínio

Filtro de papel Whatman 40mm

Pipetas e provetas

Funis de vidro

Varetas de plástico

Crivo de 230mesh

Almofariz de ágata

### Reagentes

HNO<sub>3</sub> 55%, AAR da SMM Chemicals

HClO<sub>4</sub> 72% 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

## **5.2 Preparação das amostras**

Os materiais de referência GH e SARM 1 usados para o controlo de resultados foram de natureza granítica, ambos cedidos pelo LNG.

O GH é proveniente do Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) – France.

O SARM 1 é proveniente do Council for Mineral Technology – South Africa.

As amostras foram moídas (- 230mesh) num moinho de ágata, devidamente identificadas e conservadas em frascos plásticos.

A limpeza dos materiais usados foi feita com álcool e algodão para evitar a contaminação das amostras durante a moagem e crivagem.

A preparação dos discos prensados foi feita de acordo com os procedimentos indicados em [20], [67], e seguidos em numerosos trabalhos de determinação de elementos por XRF usando discos prensados [14], [22], [47], [68].

Para determinação do Li e Rb as amostras foram solubilizadas em mistura ácida ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , HF), a quente seguindo os procedimentos reportados por [36], [48], que solubilizaram moscovites e lepidolites respectivamente. A escolha dos ácidos foi feita de acordo com a natureza das amostras (aluminossilicatos) e os elementos a determinar. O HF elimina o Si na forma de complexo e os oxidantes ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ ) não reagem com o Li e o Rb, deixando-os em solução, o que não aconteceria com o Sn que seria volatilizado na presença do  $\text{HClO}_4$ .

Outros autores solubilizaram rochas graníticas seguindo o mesmo método [31], [39], [56], o que ajudou a solubilizar o material de referência (GH – granito). Um aspecto importante a considerar é a granulometria, quanto menor for o tamanho menor será o tempo de solubilização.

Os procedimentos incluíram secagem, pesagem, transferência para os cadinhos, humedecimento, adição dos ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  e HF, evaporações, arrefecimento, adição de 1mL  $\text{HNO}_3$  concentrado e 40mL de água e filtração para balões de 100mL.

O material de referência foi solubilizado pelo mesmo método mas para balões de 25ml de modo a conseguir obter-se maior concentração.

A tabela 2 mostra um exemplo das quantidades de ácidos usadas na solubilização das amostras e do material de referência.

Tabela 1: Quantidades de ácidos usados na solubilização e número de evaporações.

| Evaporações    | HNO <sub>3</sub> (mL) | HClO <sub>4</sub> (mL) | HF (mL) |
|----------------|-----------------------|------------------------|---------|
| 1 <sup>a</sup> | 2                     | 3                      | 10      |
| 2 <sup>a</sup> | -                     | -                      | 10      |
| 3 <sup>a</sup> | -                     | -                      | 10      |

A sequência de adição dos ácidos às amostras foi HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> e finalmente HF. Os ácidos foram adicionados ainda frios às amostras.

### 5.3 Determinação do Rb

A determinação do Rb foi feita pelo método de calibração normal.

As condições instrumentais usadas para o trabalho foram as estabelecidas no programa do aparelho:

|  |          |
|--|----------|
| Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.8L/min |
| Oxidante                               | Ar       |
| I                                      | 14mA     |
| λ                                      | 780nm    |
| Slit                                   | 0.2nm    |
| Altura do queimador                    | 7mm      |

A curva de calibração foi obtida através de leituras de soluções de 0; 1.5; 3 e 4.5ppm em Rb, preparadas a partir de uma solução intermediária de 50ppm preparada da solução standard de 1000ppm em Rb.

Para a preparação das soluções fez-se o uso da expressão (1).

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (1)$$

$C_1$  é a concentração da solução-padrão stock que se pretende diluir

$V_1$  é o volume a tomar da solução que se pretende diluir

$C_2$  é a concentração desejada

$V_2$  é o volume da solução para análise

Conhecendo a concentração do padrão que se pretende preparar, a concentração da solução-padrão stock e o volume final para análise o cálculo do volume a tomar foi feito da maneira como se indica no exemplo que se segue:

$$V_1 = 1.5 * 50/50 \rightarrow V_1 = 1.5 \text{ mL}$$

Desta maneira para preparar o padrão de 1.5ppm em Rb, tomou-se 1.5mL da solução intermediária de 50ppm e colocou-se num balão de 50mL.

Ao balão de 50mL contendo 1.5mL da solução de Rb foi adicionado  $\text{HNO}_3$  e água desionizada. Todos os padrões foram preparados mediante os procedimentos seguidos no exemplo.



A tabela 3 mostra os volumes tomados para preparação dos padrões do Rb em 50mL.

Tabela 2: Resumo da preparação das soluções-padrão do Rb, a partir de uma solução de 50ppm

| Padrões       | V <sub>t</sub> (ml) | V <sub>HNO3</sub> (ml) | V <sub>f</sub> (ml) | Conc (ppm) |
|---------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------|
| Branco        | 0                   | 0.5                    | 50                  | 0          |
| 1º Padrão     | 1.5                 | 0.5                    | 50                  | 1.5        |
| 2º Padrão     | 3                   | 0.5                    | 50                  | 3          |
| 3º Padrão     | 4.5                 | 0.5                    | 50                  | 4          |
| M. referência | -                   | -                      | 25                  | 3.8        |

V<sub>t</sub> = Volume tomado da solução de 50ppm; V<sub>f</sub> = Volume para leitura; Conc = Concentração para leitura; M. referência = Material de referência.

Os dados de absorvância obtidos do aparelho com os quais foi traçada a curva de calibração normal podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 3: Valores de concentrações e absorvâncias usados para traçar a curva de calibração

| Padrões   | Conc (ppm) | A <sub>bs</sub> |
|-----------|------------|-----------------|
| Branco    | 0          | 0.0094          |
| 1º Padrão | 1.5        | 0.0868          |
| 2º Padrão | 3          | 0.1633          |
| 3º Padrão | 4          | 0.2956          |

Conc = Concentração, Abs = Absorvância

A curva de calibração obtida a partir da série de padrões preparados pode ser vista na figura 3.

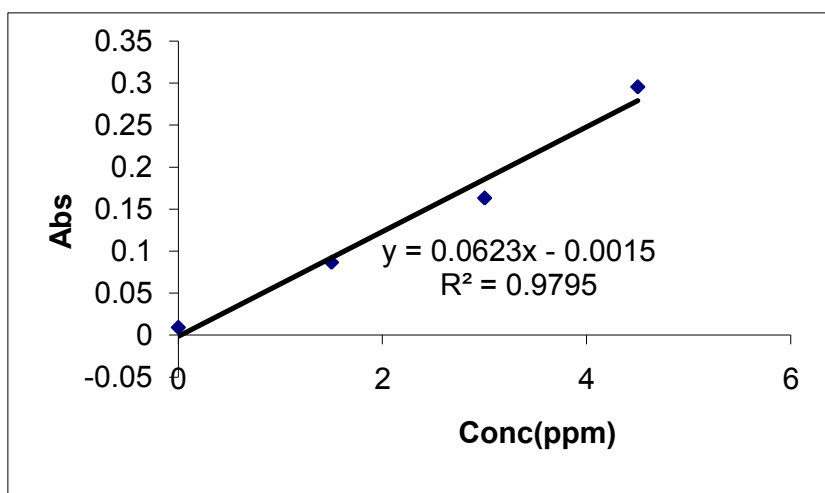


Figura 3: Curva de calibração absorvância x concentração obtida a partir dos valores de absorvância dados pelo aparelho na leitura dos padrões de 0; 1.5; 3 e 4 ppm em Rb.

#### **5.4 Determinação do Li**

Sendo um elemento alcalino o Li foi determinado por fotometria de chama (FC) sem adição de algum reagente ou tratamento extra.

A curva de calibração normal foi traçada usando os valores de intensidade de emissão dados pelo aparelho, resultantes da leitura das soluções-padrão preparadas a partir de uma solução de 50ppm em Li, como mostra a tabela 5.

Para valores de intensidades oscilantes calculou-se a média das intensidades em causa e através da equação da curva foi calculada a concentração correspondente.

É importante salientar que várias tentativas de leituras com outras séries de padrões foram feitas não dando resultados bons devido à oscilação das intensidades de emissão para padrões de concentração baixa mesmo com o aumento de tempo entre leituras.

A tabela 5 mostra as diluições feitas para preparar os padrões.

Tabela 4: Resumo da preparação das soluções-padrão, a partir de uma solução de 50 $\mu$ g/ml

| Padrões       | V <sub>t</sub> (mL) | V <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (mL) | V <sub>f</sub> (mL) | Conc ( $\mu$ g/mL) |
|---------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|
| Branco        | 0                   | 0.5                               | 50                  | 0                  |
| 1º Padrão     | 0.5                 | 0.5                               | 50                  | 0.5                |
| 2º Padrão     | 1                   | 0.5                               | 50                  | 1                  |
| 3º Padrão     | 2                   | 0.5                               | 50                  | 2                  |
| 4º Padrão     | 4                   | 0.5                               | 50                  | 4                  |
| 5º Padrão     | 6                   | 0.5                               | 50                  | 6                  |
| 6º Padrão     | 8                   | 0.5                               | 50                  | 8                  |
| M. referência | -                   | -                                 | 25                  | 0.45               |

V<sub>t</sub> = Volume tomado da solução de 50ppm; V<sub>f</sub> = Volume para leitura; Conc = Concentração para leitura; M. referência = Material de referência.

Os dados obtidos do aparelho que podem ser vistos na tabela 6, foram usados para traçar a curva de calibração.

Tabela 5: Valores das concentrações e intensidades de emissão usados para traçar a curva de calibração

| Padrões       | Conc (ppm) | I  |
|---------------|------------|----|
| Branco        | 0          | 0  |
| 1º Padrão     | 0.5        | 2  |
| 2º Padrão     | 1          | 3  |
| 3º Padrão     | 2          | 6  |
| 4º Padrão     | 4          | 10 |
| 5º Padrão     | 6          | 15 |
| 6º Padrão     | 8          | 20 |
| M. referência | 0.45       | 2  |

Conc = Concentração, I= Intensidade.

A curva de calibração normal foi traçada através do programa informático Microsoft Office Excel 2007, tal como mostra a figura 4.

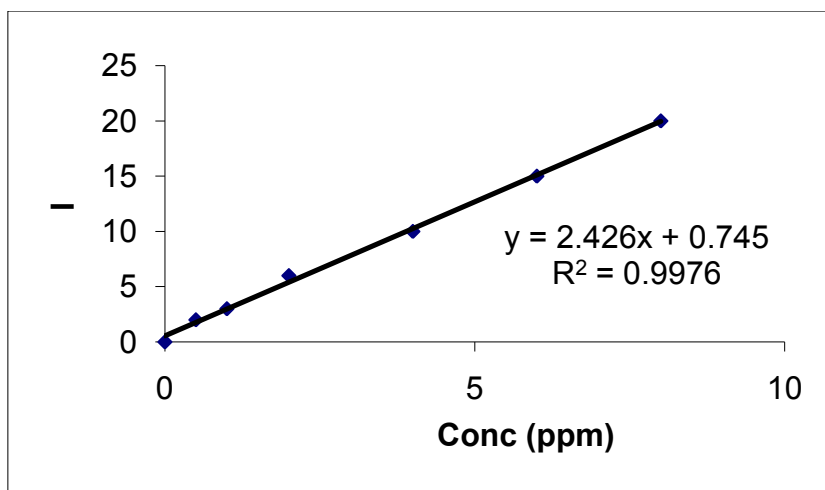


Figura 4: Curva de calibração intensidade  $\times$  concentração obtida a partir dos valores de intensidade de emissão dados pelo aparelho na leitura dos padrões de 0; 0.5; 1; 2; 4; 6 e 8ppm em Li

### **5.5 Determinação do La, Nb, Nd, Sm e Ti**

As análises foram feitas por XRF, com uma tensão e intensidade de 50KV e 50mA respectivamente, na Mozal, pelo facto de não estarem operacionais os aparelhos de GFAAS e FAAS do Departamento de Química e da impossibilidade de determiná-los por XRF no LNG.

As análises foram feitas em duplicado e uma leitura para cada réplica de acordo com o procedimento seguido na Mozal, tanto para os materiais de referência como para as amostras.

Os discos prensados foram colocados em cassetes metálicas circulares e introduzidas no espectrómetro.

Para o controlo dos resultados foram usados materiais de referência graníticos, GH e SARM 1, em virtude da não existência de material de referência para lepidolites e moscovites.

Estes materiais de referência foram preparados pelos técnicos do LNG, de acordo com procedimentos indicados por [67].

## 6 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Primeiro fez-se o tratamento estatístico dos dados obtidos experimentalmente.

O tratamento estatístico dos dados baseou-se em cálculos de %Er, %RSD e IC [16], [42] de modo a definir a qualidade dos dados obtidos experimentalmente, isto é, analisar a capacidade do aparelho de reproduzir um resultado e de dar a diferença entre um valor experimental e um valor certificado.

$$Er = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (2)$$

*Er* – Erro relativo

$\bar{X}$  – Valor médio

$\mu$  – Teor certificado do material de referência usado

$$\%RSD = \frac{S_i}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

$S_i$  – Desvio padrão para cada réplica

$\bar{X}$  – Valor médio

O desvio padrão resultante de duas réplicas foi calculado pela fórmula (4).

$$\%RSD_r = \sqrt{\left(\frac{\%RSD_1}{100}\right)^2 + \left(\frac{\%RSD_2}{100}\right)^2} \quad (4)$$

$\%RSD_r$  – Desvio padrão resultante

$\%RSD_1$  – Desvio padrão da amostra

$\%RSD_2$  – Desvio padrão da réplica

Para além dos parâmetros acima indicados calculou-se também o limite de detecção, sendo o limite de quantificação estimado a partir do limite de detecção [42].

O limite de detecção para La, Nd, Sm e Ti foram dados pelo aparelho enquanto para o Rb foi calculado a partir da expressão (5).

$$LD = Y_b + 3S_y \quad (5)$$

LD - Limite de detecção

$Y_b$  - Sinal do branco

$S_y$  – Desvio padrão do sinal do branco

Os limites de quantificação (LQ) foram estimados a partir dos limites de detecção (LD).

Segundo [42] pode-se deduzir uma relação existente entre o LQ e LD a partir das respectivas equações, de tal modo que  $LQ = 3.3LD$ .

Esta relação foi usada por [16] em seu trabalho, mostrando que a medida de estimação do LQ tem aplicação válida.

Os valores obtidos relativos ao LD e LQ podem ser verificados na tabela 7.

Tabela 6: Valores de LD e de LQ

| Elementos        | LD (µg/g) | LQ (µg/g) |
|------------------|-----------|-----------|
| La               | 22.5      | 74.25     |
| Nb               | -         | -         |
| Nd               | 14        | 46.2      |
| Sm               | 2.9       | 9.57      |
| TiO <sub>2</sub> | 1.7       | 5.61      |
| Rb               | 0.12*     | 0.4*      |
| Li               | -         | -         |

LD = Limite de detecção; LQ = Limite de Quantificação, \* = valor em µg/mL;

Os LD e LQ para o Li não foram calculados pelo facto de se ter feito uma leitura para cada solução-padrão.

Para apresentação dos resultados calculou-se o intervalo de confiança para um nível de significância de 95% com a expressão (8).

$$\bar{X} = t_c \pm \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

$\bar{X}$  – valor médio

$t_c$  – valor de t crítico

$s$  – desvio padrão

$n$  – número de leituras/ réplicas.

Pelo facto de se ter feito uma leitura para cada réplica nas análises por XRF e FC e duas leituras para cada réplica nas análises por FAAS, o  $n$  é considerado número de réplicas para o caso das análises por XRF e FC e número de leituras para análises por FAAS.



## 6.1 Resultados obtidos por XRF

Os dados individuais obtidos experimentalmente na determinação do La, Nd, Sm, Nb e Ti nos materiais de referência podem ser vistos na tabela A-1, anexo 1.

A tabela 8 mostra os teores certificados, teores dados pelo aparelho e valores de %RSD e Er para os materiais de referência GH e SARM-1 usados para o controlo de resultados. As análises foram feitas usando a técnica de XRF e os teores dados pelo aparelho correspondem a média de duas leituras.

Tabela 7: Valores de RSD, Er, obtidos a partir dos dados experimentais da análise dos materiais de referência GH e SARM-1 por XRF

| Elementos          | GH                           |  |        |            | SARM 1                       |  |        |            |
|--------------------|------------------------------|--|--------|------------|------------------------------|--|--------|------------|
|                    | $\mu$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Teor <sub>lid</sub><br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Er (%) | RSD<br>(%) | $\mu$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Teor <sub>lid</sub><br>( $\mu\text{g/g}$ ) | Er (%) | RSD<br>(%) |
| La                 | 25                           | 15   | 60     | 47         | 109                          | 110  | 0.9    | 12.9       |
| Nb                 | 85                           | 95   | 11.7   | 7.4        | 53                           | 51   | 5.6    | 0          |
| Nd                 | 29                           | 35   | 20.6   | 20.2       | 72                           | 70   | 2.8    | 0          |
| Sm                 | 9                            | 10   | 11     | 0          | 15.8                         | 15   | 5.1    | 47         |
| TiO <sub>2</sub> * | 0.08                         | 0.072                                      | 10.6   | 4.9        | 0.09                         | 0.085                                      | 5.5    | 1.6        |

\*= teor em percentagem,  $\mu$  = Teor certificado, Teor<sub>lid</sub> = Teor lido, %RSD = Desvio padrão relativo, %Er = Erro relativo.

Para os materiais de referência foram feitas duas leituras pelo facto de não se ter usado réplicas.

É de salientar que as leituras não foram feitas simultaneamente mas sim individualmente.

Os intervalos de confiança calculados para duas leituras de cada um dos materiais de referência podem ser vistos na tabela 9.

Tabela 8: Valores de desvio e intervalos de confiança para os teores dos elementos nos materiais de referência GH e SARM-1 analisados por XRF.

| Elementos        | GH     |                                      | SARM 1 |                                      |
|------------------|--------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|
|                  | s      | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | s      | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) |
| La               | 7.1    | 15 $\pm$ 32                          | 14     | 110 $\pm$ 6                          |
| Nb               | 7.1    | 95 $\pm$ 32                          | 0.0    | 50 $\pm$ 0                           |
| Nd               | 7.1    | 35 $\pm$ 32                          | 0.0    | 70 $\pm$ 0                           |
| Sm               | 0.0    | 10 $\pm$ 0                           | 7.1    | 15 $\pm$ 32                          |
| TiO <sub>2</sub> | 0.0014 | 0.073 $\pm$ 0.010                    | 0.0014 | 0.085 $\pm$ 0.006                    |

s = Desvio entre as leituras; IC = Intervalo de confiança e  $\bar{X}$  = Valor médio.

Por se tratar de um aparelho de utilidade industrial não foi possível obter maior número de leituras de modo a obter melhores informações sobre as análises e por outro lado sobre o desempenho do aparelho, dado que se teve que obedecer ao procedimento seguido pela Mozal.

Os resultados experimentais da determinação dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti nas amostras e os respectivos valores de %RSD entre as réplicas e os IC podem ser vistos na tabela 10.

Análise química de vários materiais de referência entre eles os granitos GH e GA revelou que a associação da técnica de XRF a ICP-MS, possibilita a obtenção de resultados muito bons para a determinação de elementos terras raras [73].

Valores de % de erro menores que 6% e LQ menores que 1 $\mu\text{g/g}$  (LQ em XRF variando de 10 a 25 $\mu\text{g/g}$ ) foram obtidos na determinação de elementos por ICP-MS, resultados

revelados por [71]. Isto vem demonstrar que a técnica de ICP-MS vem sendo usada actualmente em substituição da técnica de XRF quando se pretende determinar elementos terras raras.

As tabelas 10 e 11 mostram os resultados da análise das 15 amostras por XRF.

Tabela 9: Valores de %RSD e intervalos de confiança para os elementos de terras raras determinados nas 15 amostras, por XRF, sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118)

| Amostras     | La   |                                      | Nd   |                                      | Sm   |                                      |
|--------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|
|              | %RSD | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | %RSD | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | %RSD | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) |
| <b>M104</b>  | 6.1  | 115 $\pm$ 32                         | 9.4  | 45 $\pm$ 32                          | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>M111</b>  | 3.6  | 195 $\pm$ 32                         | 0    | 20 $\pm$ 0                           | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>L492</b>  | 12.8 | 55 $\pm$ 32                          | 0    | 20 $\pm$ 0                           | 0    | 0                                    |
| <b>L4638</b> | 5.1  | 415 $\pm$ 95                         | 0    | 40 $\pm$ 0                           | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>L4666</b> | 0    | 260 $\pm$ 0                          | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>M6118</b> | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 20 $\pm$ 0                           |
| <b>M6163</b> | 6.7  | 105 $\pm$ 32                         | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>M6182</b> | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 20 $\pm$ 0                           | 47   | 15 $\pm$ 32                          |
| <b>L6188</b> | 6.0  | 700 $\pm$ 127                        | 9.4  | 75 $\pm$ 32                          | 0    | 70 $\pm$ 0                           |
| <b>L6189</b> | 0    | 10 $\pm$ 0                           | 0    | 40 $\pm$ 0                           | 0    | 20 $\pm$ 0                           |
| <b>L6199</b> | 4.0  | 175 $\pm$ 32                         | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>M6673</b> | 10.8 | 65 $\pm$ 32                          | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 20 $\pm$ 0                           |
| <b>M6707</b> | 47   | 15 $\pm$ 32                          | 28   | 25 $\pm$ 32                          | 0    | 10 $\pm$ 0                           |
| <b>L6954</b> | 6.7  | 105 $\pm$ 32                         | 0    | 20 $\pm$ 0                           | 8.3  | 85 $\pm$ 32                          |
| <b>L7245</b> | 0    | 160 $\pm$ 0                          | 0    | 30 $\pm$ 0                           | 0    | 10 $\pm$ 0                           |

IC= Intervalo de confiança,  $\bar{X}$  = Valor médio em  $\mu\text{g/g}$  e %RSD = Desvio padrão relativo, M = moscovite, L = lepidolite

A calibração do aparelho foi feita com 10 materiais de referência, tendo-se obtido curvas de calibração boas para os elementos maiores.

Para os elementos-traço as curvas de calibração obtidas foram satisfatórias para alguns elementos, nomeadamente La, Nd, Sm, Nb e com má qualidade para a maior parte dos elementos.

Dos elementos raros de interesse para o estudo que não se conseguiu calibrar eficientemente destacam-se o Rb, Cs, Zr, Ta, Yb, Ce, Pr, Dy e o Er.

De referir que elementos raros e elementos de terras raras foram determinados por [60], usando a técnica de ICP-AES em micas com boa precisão dos resultados.

Segundo [55] os elementos maiores foram determinados por XRF e os elementos-traço por ICP-MS em amostras colhidas em pegmatitos. A técnica de XRF fornece resultados aceitáveis para determinação de elementos-traço, contudo na disponibilidade de um aparelho de ICP-MS, resultados com erros mais baixos podem ser obtidos.

Estudo realizado por [69] com objectivo de avaliar a qualidade dos resultados na determinação de elementos-traço em silicatos por XRF revelou que a precisão da técnica para o Nb foi muito boa com valores de %RSD inferiores a 5.

Segundo [54] elementos-traço incluindo ETR foram determinados em rochas. Os elementos-traço foram determinados por XRF, com bons resultados. Dos elementos determinados estão incluídos o Ti e o Nb.

No mesmo trabalho os elementos La, Nd e Sm foram determinados por ICP-AES. O procedimento seguido pelo autor vem sendo comum quando se analisam minerais de pegmatitos contendo ETR, mostrando que a técnica de ICP-AES seja a mais indicada face a XRF para determinação de ETR.

Para além da determinação dos elementos indicados nos objectivos foram também determinados o Al, Ca, Na e K, pela necessidade de se usar os teores destes elementos nas

amostras para classificar as lepidolites e moscovites segundo o índice de aluminosidade, de modo a permitir fazer a análise geológica.

O Si foi também determinado com bons resultados. Os resultados da determinação dos elementos Si, Al, Ca, K e Na nos materiais de referência e nas amostras são mostrados nas tabelas A-5 e A-6, anexos 5 e 6 respectivamente.

A tabela 11 mostra os resultados obtidos na determinação do TiO<sub>2</sub> e do Nb.

Tabela 10: Valores de %RSD e os IC para os elementos Nb e TiO<sub>2</sub> determinados nas 15 amostras por XRF, sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118)

| Amostras     | Nb   |                                      | TiO <sub>2</sub> |                                      |
|--------------|------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
|              | %RSD | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | %RSD             | $\bar{X} \pm IC$ ( $\mu\text{g/g}$ ) |
| <b>M104</b>  | 4.2  | 165±32                               | 10.8             | 0.065±0.030                          |
| <b>M111</b>  | 11.8 | 120±32                               | 0                | 0.005±0.000                          |
| <b>L492</b>  | 6.1  | 115±32                               | 0                | 0.014±0.000                          |
| <b>L4638</b> | 4.8  | 145±32                               | 4.7              | 0.030±0.006                          |
| <b>L4666</b> | 0    | 50±0                                 | 4.6              | 0.020±0.003                          |
| <b>M6118</b> | 4.3  | 165±32                               | 0.6              | 0.450±0.010                          |
| <b>M6163</b> | 0    | 50±0                                 | 0                | 0.036±0.000                          |
| <b>M6182</b> | 15.7 | 45±32                                | 12.8             | 0.023±0.006                          |
| <b>L6188</b> | 0    | 50±0                                 | 10.9             | 0.007±0.003                          |
| <b>L6189</b> | 0    | 50±0                                 | 0                | 0.007±0.000                          |
| <b>L6199</b> | 0    | 50±0                                 | 0                | 0.014±0.000                          |
| <b>M6673</b> | 0    | 50±0                                 | 0                | 0.031±0.000                          |
| <b>M6707</b> | 15.7 | 45±32                                | 2.1              | 0.034±0.003                          |
| <b>L6954</b> | 8.8  | 160±64                               | 1.5              | 0.182±0.010                          |
| <b>L7245</b> | 4.6  | 155±32                               | 3.6              | 0.020±0.003                          |

IC= Intervalo de confiança,  $\bar{X}$  = Valor médio em  $\mu\text{g/g}$  e %RSD = Desvio padrão relativo, M = moscovite, L = lepidolite

Os dados individuais obtidos por XRF podem ser observados na tabela A-2, anexo 2.

## 6.2 Resultados obtidos por FC

O Li foi determinado sem adição de qualquer agente supressor de ionização tal como foi determinado em trabalhos de outros autores [9], [32]. O procedimento seguido é sustentado pelo facto de nas amostras estarem contidos teores consideráveis em Na e K, de tal forma que a adição destes nas amostras não ser necessária.

Algumas amostras foram diluídas e os factores de diluição podem ser vistos na tabela A-3, anexo 3. O padrão máximo escolhido foi de 8ppm. O máximo de intensidade de emissão foi escolhido arbitrariamente e foi de 20.

A tabela 12 mostra os resultados da determinação do Rb (FAAS) e Li (FC) no material de referência GH.

Tabela 11: Valores certificados, lidos, %RSD, Er e o intervalo de confiança para o material de referência GH, analisado por FC (para o Li) e FAAS (para o Rb)

| Li   |                            |  |       |      |  |
|------|----------------------------|--|-------|------|--|
|      | $\mu$ ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Teor <sub>lid</sub> ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Er(%) | %RSD | $\bar{X} \pm \text{IC}$ ( $\mu\text{g/L}$ )  |
| FC   | 0.45                       | 0.51                                     | 14.9  | -    | -  |
| Rb   |                            |  |       |      |  |
|      | $\mu$ ( $\mu\text{g/ml}$ ) | Teor <sub>lid</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ ) | Er(%) | %RSD | $\bar{X} \pm \text{IC}$ ( $\mu\text{g/mL}$ ) |
| FAAS | 3.90                       | 3.56                                     | 8.7   | 6.1  | 3.56 $\pm$ 0.55                              |

FC = Fotometria de chama, FAAS = Espectrofotometria de absorção atómica por chama,  $\mu$  = Valor certificado, Teor<sub>lid</sub> = Teor lido,  $\bar{X}$  = Valor médio e IC = Intervalo de confiança e Er = Erro relativo.

Para a determinação do Li fez-se uma leitura para a amostra e outra para a sua réplica; desta maneira os valores de %RSD dizem respeito à amostra e réplica.

Segundo [70], o Li foi determinado em 9 materiais de referência, os resultados obtidos mostraram boa concordância com os valores recomendados. Os valores de %RSD obtidos foram menores que 10. Bons resultados na determinação do Li por FAAS foram conseguidos por [12], mostrando que a técnica de FAAS pode ser uma alternativa valiosa.

A tabela 13 mostra os valores de %RSD e intervalos de confiança obtidos na determinação do Li nas 15 amostras.

Tabela 12: Valores %RSD e teores de Li<sub>2</sub>O obtidos por FC nas 15 amostras sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118)

| <b>Amostras</b> | <b>%RSD</b> | <b><math>\bar{X} \pm IC</math> (%)</b> | <b>Amostras</b> | <b>%RSD</b> | <b><math>\bar{X} \pm IC</math> (%)</b> |
|-----------------|-------------|--|-----------------|-------------|--|
| <b>M104</b>     | 2.2         | 0.8±0.2                                | <b>L6188</b>    | 4.2         | 1.2±0.4                                |
| <b>M111</b>     | 0           | 0.9±0                                  | <b>L6189</b>    | 2.3         | 2.2±0.2                                |
| <b>L492</b>     | 9.6         | 3.6±0.7                                | <b>L6199</b>    | 0           | 6.4±0                                  |
| <b>L4638</b>    | 1.7         | 6.9±0.2                                | <b>M6673</b>    | 51.6        | 1.4±3.2                                |
| <b>L4666</b>    | 3.8         | 5.3±0.4                                | <b>M6707</b>    | 5.9         | 0.8±0.4                                |
| <b>M6118</b>    | 6.5         | 0.8±0.4                                | <b>L6954</b>    | 0           | 6.0±0                                  |
| <b>M6163</b>    | 0           | 3.9±0                                  | <b>L7245</b>    | 6.7         | 2,7±0.6                                |
| <b>M6182</b>    | 6.5         | 0.8±0.4                                |                 |             |  |

IC= Intervalo de confiança,  $\bar{X}$  = Valor médio e %RSD = Desvio padrão relativo, M = moscovite, L = lepidolite

### **6.3 Resultados obtidos por FAAS**

As amostras preparadas em 100mL foram directamente analisadas sendo a maior parte diluídas para factores de diluição diferentes como mostra a tabela A-4, anexo 4.

A técnica de ICP-AES foi usada por [60] no seu estudo sobre a determinação de elementos-traço em micas de pegmatitos da Nigéria, e entre os elementos determinados constou o Rb, indicando deste modo mais uma técnica que pode ser usada para a determinação do Rb com boa qualidade de resultados.

Um método envolvendo a separação do Rb por co-precipitação com molibdofosfato de amónio e posterior dissolução do precipitado em NaOH foi proposto por [17]. Este método possibilita a determinação de Rb e Cs com teores baixos como 1ppm.

A determinação dos elementos Li, Cu, Be, Rb, Cs e Ni por FAAS, em rochas silicatadas, revelaram boa precisão e exactidão do método com valores de %RSD e % de erro inferiores a 10% [17].

Os dados obtidos do aparelho na determinação do Rb foram tratados e avaliados para verificar a precisão das medições e os resultados obtidos podem ser verificados na tabela 14.



Tabela 13: Valores de %RSD e concentração média ( $\mu\text{g/mL}$ ) para cada amostra e sua réplica na determinação do Rb. A técnica usada foi FAAS.

| Amostras     | A <sub>1</sub> |       | A <sub>2</sub> |      |
|--------------|----------------|-------|----------------|------|
|              | Conc med       | %RSD  | Conc med       | %RSD |
| <b>M104</b>  | 2.00           | 8.20  | 1.98           | 9.03 |
| <b>M111</b>  | 3.24           | 2.04  | 3.08           | 1.55 |
| <b>L492</b>  | 0.10           | 2.63  | 1.26           | 5.64 |
| <b>L4638</b> | 1.60           | 8.40  | 1.51           | 7.53 |
| <b>L4666</b> | 3.25           | 6.07  | 2.87           | 5.69 |
| <b>M6118</b> | 1.32           | 8.58  | 1.21           | 7.89 |
| <b>M6163</b> | 1.75           | 6.70  | 1.83           | 5.87 |
| <b>M6182</b> | 4.08           | 10.80 | 3.79           | 7.11 |
| <b>L6188</b> | 1.88           | 6.60  | 1.90           | 7.70 |
| <b>L6189</b> | 1.26           | 8.40  | 1.54           | 0.67 |
| <b>L6199</b> | 3.70           | 5.81  | 3.85           | 6.09 |
| <b>M6673</b> | 2.42           | 2.79  | 2.35           | 3.09 |
| <b>M6707</b> | 1.49           | 13.16 | 1.37           | 6.45 |
| <b>L6954</b> | 3.82           | 8.00  | 3.80           | 7.29 |
| <b>L7545</b> | 3.35           | 4.84  | 3.63           | 3.87 |

A = amostra, 1,2= réplicas, Conc med = concentração média, M = moscovite, L = lepidolite

Os dados obtidos experimentalmente na determinação do Rb estão na tabela A-4, anexo 4.

Particularidade muito importante foi o facto de obtenção de valores muito baixos de %RSD nas leituras das amostras e do material de referência.

A tabela 15 mostra os resultados obtidos na determinação do Rb.

Tabela 14: Teores do Rb obtidos por FAAS nas 15 amostras, sendo 14 da Zambézia e uma de Manica (Catandica, M6118)

| <b>Amostras</b> | <b>%RSD</b> | <b><math>\bar{X} \pm IC</math> (%)</b> | <b>Amostras</b> | <b>%RSD</b> | <b><math>\bar{X} \pm IC</math> (%)</b> |
|-----------------|-------------|--|-----------------|-------------|--|
| <b>M104</b>     | 0.12        | 0.18±0.06                              | <b>L6188</b>    | 0.10        | 0.51±0.00                              |
| <b>M111</b>     | 0.02        | 0.29±0.09                              | <b>L6189</b>    | 0.08        | 0.36±0.13                              |
| <b>L492</b>     | 0.18        | 0.30±0.08                              | <b>L6199</b>    | 0.08        | 0.99±0.13                              |
| <b>L4638</b>    | 0.33        | 0.14±0.06                              | <b>M6673</b>    | 11.4        | 0.21±0.00                              |
| <b>L4666</b>    | 0.24        | 0.27±0.21                              | <b>M6707</b>    | 0.15        | 0.39±0.06                              |
| <b>M6118</b>    | 0.33        | 0.12±0.06                              | <b>L6954</b>    | 0.11        | 1.02±0.06                              |
| <b>M6163</b>    | 0.24        | 0.16±0.06                              | <b>L7245</b>    | 0.06        | 0.93±0.19                              |
| <b>M6182</b>    | 0.13        | 0.34±0.19                              |                 |             |  |

%RSD, IC e  $\bar{X}$ : Idem tabela 11, M = moscovite, L = lepidolite

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

### **7.1 Parte química**

Para o material de referência SARM1 foram determinados os elementos La, Nb, Nd, Sm e Ti obtendo-se erros relativos dentro dos limites admissíveis por XRF (< 20%), com valores variando de 0.92 a 5.6 para todos os elementos, revelando deste modo boa exactidão do método.

A precisão das medições controladas a partir da determinação dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti no material de referência SARM1 foi boa para os elementos La, Nd, Nb e Ti com valores de % RSD variando de 0 a 12.9.

O Sm com um valor muito elevado de %RSD (47), foi o único elemento determinado no material de referência SARM1, revelando pobre precisão das medições, este facto pode estar relacionado com o reduzido número de leituras feitas para a determinação, pelo que um maior número de leituras teria produzido provavelmente um valor de %RSD melhor.

Resultados obtidos com o material de referência GH mostraram boa exactidão para os elementos Nd, Sm, Nb e Ti embora com valores de % de erro superiores aos obtidos pelos mesmos elementos no SARM1.

Comparando os limites de detecção e quantificação com os teores certificados dos elementos nota-se que para os elementos La, e Nd os valores certificados para o material de referência SARM1 são superiores aos do GH, e maiores que o limite de quantificação, desta maneira não é de estranhar que se obtenha resultados respeitantes ao erro relativo melhores em SARM 1 do que no GH para estes dois elementos.

O elemento La mostrou valores de %RSD (47) e % de erro (60) muito elevados no material de referência GH; tendo em conta o LD (22.5ppm), LQ (74.2ppm) e o teor em La no GH

(25ppm) não é de estranhar que estes resultados tenham sido obtidos, pelo facto de o teor certificado ser menor que o LQ. Outra hipótese a considerar é o facto de a calibração do aparelho ter sido feita com número reduzido de materiais de referência, consequentemente as curvas de calibração obtidas não permitirão a determinação de elementos em teores baixos.

Para o material de referencia GH, foram obtidos valores de %RSD variando de 0 a 20.2, revelando boa precisão nas medições para os elementos Nd, Sm, Nb e Ti. Boa exactidão nas medições foi também conseguida para os quatro elementos com valores de % erro variando de 10.6 a 20.6.

Para o La na amostra M6707 (%RSD = 47) o teor foi de 15ppm, inferior ao LD (22.5), logo a probabilidade de obter um valor elevado de %RSD ser maior, por outro lado a homogeneização manual pode ter contribuído para a obtenção de desvios fora do intervalo recomendado.

Na amostra M6707 para o elemento Nd foi obtido também um valor de %RSD relativamente elevado (28), reforçando a hipótese de problemas de homogeneização.

Para os elementos Nb e Ti os valores de %RSD em todas as amostras variaram de 0.0 a 15.7, revelando boa precisão do método, especialmente para o Ti em que o valor não excedeu os 12.8%.

Os elementos Nd e Sm revelaram em muitas amostras valores de %RSD nulos; este facto pode estar relacionado com a introdução dos teores dos elementos em % durante a calibração do aparelho e ao número de casas decimais (3) dadas pelo aparelho nas leituras, por consequência a existência de dificuldades na distinção de teores muito baixos e próximos é evidente, sem contudo inutilizar os dados obtidos.

Resultados obtidos por [60] revelaram que os elementos Nd e Sm apresentaram teores muito baixos em moscovites.

O teor do Sm na amostra L492 foi nulo não significando a ausência do elemento na amostra mas sim porque provavelmente o teor do elemento seja muito baixo, e o cálculo de aproximação dos resultados para 3 casas decimais ter forçado ao valor zero.

Esta hipótese pode ser sustentada pelos resultados obtidos por [60] na determinação do Sm em moscovites, com teores entre 0.2 e 1.5ppm.

Para o Li determinado por FC no material de referência GH o valor de % de erro foi de 14.9.

Este erro pode estar relacionado com o baixo teor do Li, 0.45ppm no material de referência usado; junto a isto o facto de o teor esperado ser muito próximo do correspondente ao primeiro ponto de calibração, não oferecendo desta maneira grande fiabilidade na leitura da amostra.

Podia-se pensar na preparação de uma outra série de padrões com concentrações menores que 0.45 ppm porém devido às baixas concentrações desses padrões o risco de erros elevados poderá aumentar.

O Li revelou em todas as amostras boa precisão nas medições com valores de %RSD variando de 0 a 9.6, exceptuando a amostra M6673 com valor elevado de %RSD (51.6).

Para a amostra M6673, erros durante a solubilização de uma das réplicas devem ter ocorrido, uma vez que comportamento semelhante foi verificado para o Rb na mesma amostra que apresentou o valor de %RSD (11.4) mais elevado em relação às outras amostras.

Os valores de %RSD 6.1 e % erro de 8.7, revelaram para o Rb boa precisão e exactidão na determinação do elemento no material de referencia GH. O resultado era esperado, analisando o LD (0.12) e LQ (0.4) menores que o teor do Rb no material de referência (3.9).

Para o Rb os valores de %RSD entre as réplicas variam de 0 a 11.4%, revelando boa precisão das medições para todas as amostras, tendo-se efectuado duas leituras para cada réplica.

Os resultados obtidos na determinação do Rb por FAAS confirmam com grande fiabilidade a eficiência da técnica na determinação do elemento, uma vez que bons resultados foram obtidos também por [12], [70].

## **7.2 Parte geoquímica**

As moscovites apresentam teores em La geralmente inferiores aos das lepidolites, excepção feita para as moscovites M104 e M111 que apresentam teores relativamente elevados de La.

Os teores em La variam de 15 a 105ppm nas moscovites enquanto nas lepidolites variam de 55 a 700ppm.

O teor em Nb nas moscovites e lepidolites apresentam valores aproximados, variando de 45 a 165ppm em moscovites e nas lepidolites variando de 50 a 150ppm.

Por não ter sido possível a determinação do Ta não se pode tomar decisões sobre o enriquecimento num mineral face ao outro, o que seria de extrema importância pelo facto de que o empobrecimento ou enriquecimento de Nb ou Ta possibilita, para além das outras assinaturas geoquímicas, distinguir a família LCT da NYF.

Teores semelhantes de Nb em amostras de micas (moscovites) foram obtidos por [60], variando de 56 a 150ppm concordando perfeitamente com os resultados obtidos por XRF no presente trabalho.

Segundo [60], estes teores foram considerados baixos, revelando um relativo empobrecimento em Nb.

Para o elemento Nd os teores tanto em lepidolites como em moscovites são aproximados, não havendo assim predominância clara do elemento em nenhum dos minerais.

O Sm mostra o mesmo comportamento.

Os teores em Nd variam de 20 a 75ppm em lepidolites e em moscovites os teores variam de 20 a 35ppm.

Os teores em Sm variam de 10 a 70ppm em lepidolites e de 10 a 15ppm em moscovites. Resultados obtidos por [60] revelaram teores muito baixos em Sm nas moscovites com valores entre 0.2 e 1.5ppm, o que pode explicar o resultado nulo em muitas amostras.

Os teores do Ti são ligeiramente superiores em moscovites, em especial na amostra M6118 com 0.450%, contudo estes teores sugerem um certo empobrecimento em Ti em ambos minerais. Os teores de Ti em lepidolites variaram de 0.007 a 0.182%.

Teores abaixo da sensibilidade do aparelho foram obtidos por [57].

Teores baixos em Ti constituem, a par das assinaturas já mencionadas, uma marca dos minerais de elementos raros pertencentes à família petrogenética LCT.

Segundo [28] teores em Ti muito baixos variando de 0.0 a 0.02% foram obtidos em lepidolites e moscovites classificadas pelo autor como minerais de pegmatitos do tipo LCT, tendo reportado no mesmo trabalho a existência de semelhanças geoquímicas entre os pegmatitos por ele estudados e os de Moçambique.

Baixos teores de Ti em lepidolites e moscovites foram encontrados em estudos levados a cabo por [57] (0.12%) e [61] (< 0.4%), revelando assim o empobrecimento em Ti nas lepidolites e moscovites das regiões da Zambézia e Igbet na Nigéria respectivamente.

Este facto reforça a hipótese de as amostras analisadas pertencerem aos pegmatitos LCT.

Os teores em Li nas lepidolites são marcadamente superiores aos teores em moscovites, facto que não causa estranheza em virtude de a lepidolite ser fonte natural do Li. Mesmo

assim não são raras as moscovites com teores elevados em Li, tal como as amostras M6163 e M6673 com 3.9 e 1.4% respectivamente.

As moscovites com teores elevados em Li são chamadas de moscovites litiníferas, encontradas também por [57].

Os teores em Li nas lepidolites variaram de 1.2 a 6.9% e nas moscovites entre 0.8 a 3.9%, indicando que em ambos os minerais são encontrados teores elevados de Li face aos encontrados em outros materiais geológicos.

Os teores em Rb nas lepidolites são relativamente superiores aos teores em moscovites, variando de 0.14 a 1.02% em lepidolites e 0,12 a 0.34% em moscovites, sugerindo de um modo geral o enriquecimento em Rb nas lepidolites e moscovites comparando com os teores em Rb noutros minerais de pegmatitos (berilos, turmalinas e biotites).

O enriquecimento em Rb tanto em lepidolites como em moscovites foi resultado obtido também por [28] no seu estudo sobre micas.

Esta tendência vem sugerir que se esteja perante à família petrogenética LCT.

Igual tendência é mostrada relativamente ao elemento Cs para as lepidolites e moscovites analisadas por [57] no seu trabalho. Os teores em Cs devem ser considerados com cautela por não terem sido determinados no trabalho por falta de condições. Para a análise do Cs os teores foram extraídos do trabalho sobre micas da Zambézia, realizado por [57].

Teores em Cs variando entre 0.30 a 0.85% foram obtidos em lepidolites e entre 0.02 a 0.71 em moscovites [57]. Estas amostras foram colhidas nas mesmas regiões onde foram colhidas as amostras para o trabalho.

O enriquecimento em metais alcalinos constitui também uma marca pertencente à família pegmatítica LCT [10], [11]. Tal facto foi comprovado pelos resultados obtidos por [60] que classificou pegmatitos da Nigéria como sendo do tipo LCT, a partir de análises químicas de moscovites.



## **8 CONCLUSÕES**

A determinação de Rb por FAAS no material de referência GH mostrou valores de %RSD e % de erro dentro do intervalo recomendado pela técnica (< 10%), revelando boa precisão e exactidão. Os valores de % de RSD e % de erro foram 6.1 e 8.7 respectivamente.

A precisão na determinação do Rb nas amostras variou de muito boa a boa, com valores de %RSD variando de 0 a 11.4 garantindo boa reprodutibilidade dos resultados.

A determinação do Li por FC no material de referência GH indicou boa exactidão com % de erro de 14. Nas amostras boa precisão dos resultados foi conseguida, com valores de %RSD variando de 0 a 9.6, revelando boa reprodutibilidade de resultados, exceptuando a amostra M6673 com valor elevado de %RSD igual a 50.

Para o material de referência SARM 1 os elementos La, Nd, Nb e Ti revelaram boa precisão e exactidão do método de XRF, com valores de %RSD variando de 0 a 12.9 e valores de % de erro entre 0.9 a 5.5.

Para o material de referencia GH, foram obtidos valores de %RSD variando de 0 a 20.2 para os elementos Nd, Sm, Nb e Ti, revelando boa precisão das medições. Para os mesmos elementos valores de % de erro variando de 10.6 a 20.2 foram obtidos, revelando boa exactidão do método.

Boa precisão nas medições foi conseguida em todas as amostras para todos os elementos com valores de %RSD variando de 0.0 a 20.1, excepção feita para os elementos La, Nd na amostra M6707 e Sm na amostra M6182 que revelaram valores elevados de %RSD de 47, 28 e 47 respectivamente.

O teor em Li nas lepidolites analisadas foi superior ao teor encontrado nas moscovites, variando entre 1.2 a 6.9% nas lepidolites e 0.8 a 3.9% em moscovites.

Igual tendência foi observada para o elemento Rb nos dois minerais, variando de 0.14 a 1.02% em lepidolites e 0.12 a 0.34% em moscovites.

O teor em Sm nas lepidolites foi superior ao encontrado nas moscovites, com valores entre 10 a 70ppm e 10 a 15ppm nas lepidolites e moscovites respectivamente.

O elemento La mostra igual tendência com teores variando entre 55 a 700ppm em lepidolites e 15 a 105ppm em moscovites.

Os teores em Nd e Nb nas lepidolites e moscovites são aproximados. Para o Nd os valores variam entre 20 a 40ppm (apenas na amostra L 6188 foi obtido o teor de 75ppm) em lepidolites e entre 20 a 35ppm em moscovites. Para o Nb os teores em lepidolites variam entre 50 a 150ppm e entre 45 a 165ppm em moscovites.

O Ti foi o único elemento encontrado em moscovites com teor relativamente superior ao encontrado nas lepidolites. O teor em moscovites variou entre 0.005 e 0.450% e nas lepidolites variaram entre 0.006 e 0.182%.

Com exceção feita para as amostras M6707 e M6673 a determinação de todos os elementos em todas as amostras revelaram boa precisão dos métodos.

As amostras analisadas revelaram-se enriquecidas em Li e Rb, empobrecidas em Ti e Nb, sugerindo serem provenientes de pegmatitos do tipo LCT.

## **9 RECOMENDAÇÕES**

Para melhor controlo dos resultados recomenda-se a aquisição de materiais de referência de lepidolites e moscovites.

Recomenda-se para continuação do estudo que se determinem o Ta, Cs, Y, F e outros elementos de terras raras de modo a produzir um trabalho mais pormenorizado, seguindo todas as assinaturas geoquímicas que permitam classificar os pegmatitos em LCT ou NYF.

Recomenda-se também a calibração do aparelho de XRF com mais materiais de referência de modo a obter-se 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 Araújo, J. R.; Afonso, R. C. (1964). Contribuição para o Estudo da Geologia do Distrito de Manica e Sofala, Serviço de Geologia e Minas, Lourenço Marques, 60p

3 Balaram, V.; Sander, P.; Ramesh, S.; Dasaram, B. (1999). Rapid Partial Dissolution in Combination with AAS Techniques for Use in Geochemical Exploration, Atomic Spectroscopy, Vol 20(4), 155 -159

4 Barkley, M. (2003). The Effects of F – OH Substitution on the Crystal Structure of Pegmatitic Topaz, 3p. <http://dspace.nitle.org/bitstream/100904899/1233.pdf>, consultado a 14/06/09

5 Béhier, J. (19579). Minerais da província de Moçambique, Boletim nº 22, Empresa Moderna – Lourenço Marques, 15p

6 Branco, J. S. C. (1997). Determinação de Elementos-traço em Rochas Graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atómica, Trabalho de Licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, 53p

7 Brownlow, A. H. (1996). Geochemistry, 2<sup>nd</sup> edition, Library of Congress Cataloging in Publication, USA, 580p

8 Bruker Advanced X-Ray Solutions, S4 Explorer, Determination of Major and Minor Elements in minerals, <http://pemg.geoscienceworld.org/cgi/contentabstract/141-41>, consultado a 18.07.09

9 Brumbaugh, R.; Fanus, W. (1954). Determination of Lithium in Spodumene by Flame Photometry, *Analytical Chemistry*, Vol. 26 (3), 463 – 465

10 Černý, P. (2005). Classification of Granitic Pegmatites Revisited, Department of Geological Sciences, University of Manitoba R3T2N2, Canada, 3p.  
<http://canmin.geoscienceworld.org/cgi/content/abstract/43/6/2005>, consultado a 01.06.09

11 Černý, P.; Ercit, S. T. (2005). The Classification of Granitic Pegmatites, the Canadian Mineralogist, Vol. 43, 2005 – 2026

12 Černý, P. (1985). Polyolithionite from the rare – metal deposits of the Blatchford Lake Alkaline Complex, N.W.T, *American Mineralogist*, Vol. 70, 1127 – 1134

13 Cilék, V. (1989). *Industrial Minerals of Mozambique*, Published by the Geological Survey - Prague – Czechoslovakia, 100p

14 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

15 Da Costa, P. C.; Girardi, V. A.; de Matos, J. B.; Ruiz, A. S.; Correia, C. T. (2008). Contribuição ao Estudo Petrológico e Geoquímico das Rochas Máficas – Ultramáficas da Região de Vila Bela da Santíssima Trindade – MT, Porção Sudoeste do Craton Amazónico, *Revista Geociências*, Vol. 27(3), 287 – 298

16 Da Conceição, F. (2009). *Determinação de elementos maiores e traço por XRF em perlites da província de Maputo e sua classificação geoquímica*, Trabalho de licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 64p

- 17 Das, A. K.; Banerjee, S.; Chowdhury, A. N. (1978). Determination of Rubidium and Cesium in Silicate Rock Samples by Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, Vol. 290, 319
- 18 Deer, W.; Howie, R.; Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, 2<sup>nd</sup> Edition, Longman Group Ltd, England, 696p
- 19 Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. (2007). Recursos Minerais Metálicos, 12p. <http://geologia.fc.ul.PtaulasRMMdocsUTP2-07.pdf>, consultado a 08.06.09
- 20 Dietrich, V.; Schwandner, F. and Vils, F. (2004). Preparation of Glass Beads and Powder Pills for XRF Analysis of Silicic and Calcareous Rocks, 5p. <http://www.xrf.ethz.ch/formsxrfmanual-e.pdf>, consultado a 12.07.09
- 21 D'Orey, L. C. (1978). *A Génese das Mineralizações Cupro – Niquelíferas da Edmúndian (Vila de Manica, Moçambique)*, DNG, Maputo, 269p
- 22 Duchesne, J. C.; Bologne, G. (2009). XRF major and trace element determination in Fe-Ti oxide minerals, *Geologica Belgica*, 123/4, 205 – 212
- 23 Enzweiler, J.; Vem de Miatto, A. (2004). Analysis of Sediments and Soils By X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Matrix Corrections Based on Fundamental Parameters, *Geostandards Newsletter*, Vol. 28(1), 103 – 113
- 24 Figueiredo, R. M.; Vicente, C. A. M. (1963). *Estudos dos Campos Pegmatíticos da Zambézia*, Vol. 1, DNG, Lourenço Marques, 132p
- 25 Figueiredo, R. M.; Vicente, C. A. M. (1963). *Estudos dos Campos Pegmatíticos da Zambézia*, Vol. 2, DNG, Lourenço Marques, 156p

26 Filho, V. F. N. (2006). Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia e por Reflexão Total, 5p. [www.cena.usp.br](http://www.cena.usp.br), consultado a 20.05.09

27 Freitas, F. (1962). Carta Geológica de Moçambique, Empresa Moderna LDA – Lourenço Marques, 184p

28 Gallisk, M. A. (1999). Mineralogia y geoquímica de las micas en las pegmatitas Santa Elena y el Penon, Provincia pegmatítica pampeana, Argentina, Revista Geológica de Chile, Vol. 26(1), 125 – 137

29 Gill, R. (1997). Modern Analytical Geochemistry, 1ª Edição, Addison Wesley Longman Limited, Singapore, 418p

30 Gonçalves, M. L. (2001). Métodos instrumentais para análise de soluções, 4ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa, 1050p

31 Gundana, M. A. (2004). Determinação de Al, Fe, Mn e Ti em Rochas Graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica, com Atomização com Chama, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 78p

32 Hartzer, F. J. (2008). Carta Geológica, Escala 1: 1000.000, DNG, Maputo.

33 Hildon M. A.; Allen W. J. F. (1971). The determination of lithium, sodium and potassium in geological materials by atomic-emission spectrophotometry with the nitrous oxide-acetylene laminar-flow flame, Journal of Applied Sciences Research, Vol. 96, 20 – 23

34 Hollanda, F. W.; Neto, V. J. A. N. (2005). Minerais de Pegmatitos, 10p. <http://www.gov.brpublicaçãoCTSCT2005-174-00.pdf>, consultado a 27.05.09

35 Instituto Nacional de Geologia. (1983). Pegmatitos de Nuaparra, relatório sobre os resultados da prospecção e pesquisa geológica – 1982 – 1983, feldspato e mica, Maputo, 77p

36 Jack, J.; Jansen, B. (1987). Synthesis of a Rb analogue of 2Mr muscovite, American Mineralogist, Vol. 72, 551 – 554

37 Jeffery, P. G. (1983). Chemical Methods of Rock Analysis, 3<sup>rd</sup> Edition, Pergamon Press – Oxford, 379p

38 Jeffery, P. G.; Hutchison, D. (1970). Chemical Methods of Rock Analysis, 1<sup>st</sup> Edition, Pergamon Press, Oxford, 525p

39 Kassner, J.; Benson, V.; Creitz, E. (1960). Flame Spectrophotometric Determination of Lithium in Lithium Minerals, Analytical Chemistry, Vol. 32 (9), 1151 – 1153

40 Kin, F. D. (2005). Manual de Química Analítica para o Curso de Geologia, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, 94p

41 Kin, F. D. (2005). Apontamentos sobre a solubilização de amostras, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, 19p

42 Kin, F. D. (1996). Manual de estatística aplicada à química analítica, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, 57p

43 Krug, F.; Nóbrega, J.; de Oliveira, P. (2009). Espectrometria de Absorção Atômica, 40p. <http://web.cena.usp.br/apostilaskrugAAS%20geral%20parte%201%20revisada>, consultado a 01.08.09

44 Liberatore, P. A. (2008). Determination of Trace Elements in Geological Samples by ICP-AES, 5p. <http://www.varianinc.com/media/asiapps/ics016.pdf>, consultado a 18.07.09



45 London, D. (2008). Pegmatites, The Canadian Mineralogist, Special Publication Vol. 10, 347 – 349

46 Manuel, F. C. P.; Vicente, E. (2003). Pegmatitos, 13p. [http://egeo.ineti.pt/bds/lexico\\_geologico/default.aspx?letra=M0](http://egeo.ineti.pt/bds/lexico_geologico/default.aspx?letra=M0), consultado a 16.08.09

47 Macule, B. F. (2009). Determinação de Elementos Maiores e traço em Gabros e Granitos das Áreas de Chídué e Mpanda Uncua da Província de Tete por Fluorescência de Raios-X e sua Aplicação na Caracterização Geoquímica, Trabalho de licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 86p

48 Manhique, A. J. (1997). Análise de Espectros de Lepidolites Obtidos por Fluorescência de raios-X, Usando a Radiação Síncrotrão, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 60p

49 Marques, J. M. (1989). Campo pegmatítico do Alto Ligonha: Estado Actual e Sua Importância a Curto Prazo – Lisboa, 86p

50 Marques, J. M.; Afonso, R. S. (1998). Recursos Minerais da Republica de Moçambique, 2ª Edição, Ministério da Ciência e Tecnologia e Instituto de Investigação Científica Tropical – Lisboa, 149p

51 Martin, R. F. (2004). Where do LCT and NYF pegmatites fit in? A contribution to a revised classification of granitic pegmatites, Denver annual meeting, paper nº 16 – 1, <http://gsa.confex.com/gsa/2004AM/finalprogram/abstract-78261.htm>, consultado a 27/05/09

52 Maxwell, J. (1968). Rock and Mineral Analysis, Vol. 27, Interscience Publishers – Canada, 584p

53 Minami, T.; Shibata, S.; Tanaka, T. (2006). INAA Trace Element Analysis of Stream Sediments Collected from the Northeastern Areas of Aichi Prefecture, Central Japan, J. Earth Planet. Sci, Vol. 53, 15 – 32

54 Navarro, G.; Zarardo, A. (2005). Petrografia e Geoquímica das rochas metamórficas da região de Mairipotaba, Cromínia e Pontalina Goiás, Revista Brasileira de Geociências, Vol. 34(4), 483 – 492

55 Neto, A. L.; Melo O.; Neto, J. de A. N. (2008). Pegmatito Várzea Torta: Evolução Interna, Relações com os Granitos de Anatexia Adjacentes e Potencial Metalogenético, Revista de Geologia, Vol. 21(2), 233 – 249

56 Ngoenha, S. E. (2006). Determinação de Elementos-traço Pb e Zn em Rochas Graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 54p

57 Nunes, J. E. L. (1973). Contribution à l' Étude Minéralogique et Géochimique dès Pegmatites du Mozambique, Ph.D. Thesis, Sciences de la Terre – Nancy, 261p

58 Oberholzer, W. F. (1964). Geologia da Mancha de Manica, Instituto Nacional de Geologia, Província de Moçambique – Lourenço Marques, 14p

59 Obretanov, N. (1977). Região Mineira de Manica, Relatório Sobre os Resultados do Estudo Geológico e dos Trabalhos de Prospecção e Pesquisa, Serviço Nacional de Geologia, Maputo, 49p

60 Okunlola, O. A.; Oyedokun, M. O. (2009). Compositional Trends and Rare Metal (Nb-Ta) Mineralization Potential of Pegmatite and Associated Lithologies of Igbeti Area, Southwestern Nigeria, RMZ – Materials and Geoenvironment, Vol. 56(1), 38 – 53

61 Papike, J.; Keith, C.; Spild, M. (1991). Geochemistry and mineralogy of fumarolic deposits, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska: Bulk chemical and mineralogical evolution of dacite-rich protolith, *American Mineralogist*, Vol. 76, 1662 – 1673

62 Perengue, G. O. (2008). Determinação de Elementos Maiores e -traço, em Mármore de Tete, por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), Trabalho de licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 68p

63 Samchuk, A.; Pilipenko, A. (1978). Analytical Chemistry of Minerals, VNU science Press BV, Ucrania, 168p

64 Sena, S. (2007). Mica e o Agalmatolito, 2p. [http://www.lamil.com.br/produtos/art\\_tec\\_mica.pdf](http://www.lamil.com.br/produtos/art_tec_mica.pdf), consultado a 27/05/09

65 Simmons, S. (2007). A Look at Pegmatite Classification, Department of Geology and Geophysics, University of New Orleans, Louisiana 70148 USA, 3p. [http://www.minsocam.orgmsaSpecialPigPIG\\_articlesElba%20Abstracts%2018%20Simmons.pdf](http://www.minsocam.orgmsaSpecialPigPIG_articlesElba%20Abstracts%2018%20Simmons.pdf), consultado a 10.06.09

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

67 Spectro; XRF Fundamentals, AMETEK, Spectro Analytical Instruments, South Africa, 25p

68 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

69 Toledo, M. (2002). Determinação de Elementos traço em Silicatos por Espectrometria de Fluorescência de raios X : Estudo e Avaliação de Metodologia, 10p.

<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000130072>, consultado a 01.08.09

70 Toshiro, N.; Hideyuki, O. (1992). Determination of Lithium, Beryllium, Cobalt, Nickel, Copper, Rubidium, Caesium, Lead and Bismuth in silicate rocks by direct atomization atomic absorption spectrometry, *The Analyst*, Vol. 117, 131 – 135

71 Vander, A. J.; Bologne, G. (1998). Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometric (ICP-MS) Analysis of silicate rocks and minerals, *Geologica Belgica*, Vol. 1, 45 – 53

72 Vieira, R.; Lima, A. (2001). The Rare Element (Li – rich) Pegmatite – Aplite Veins of the Almendra – Souto Field (Vila nova de Foz – Coa and Penedono – NE Portugal), 2p.

<http://www.minsocam.orgmsaSpecialPigPIG-articlesElba%20Abstracts%2020%20Viera>,

consultado a 12.07.09

73 Varian Australia, Pty Ltd. (1989). Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Methods*, Editor E. Rothery, Varian Australia Pty Ltd, 145p

74 Wikimedia foundation. Mica, 5p. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mica>, consultado a 27/05/09

75 Wikimedia foundation. Moscovita, 3p. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Moscovita>, consultado a 27/05/09

## **ANEXOS**

## **ANEXO 1**

### **Tabela com dados dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti determinados por XRF nos materiais de referência**

Tabela A- 1: Teores obtidos nas duas leituras dos materiais de referência SARM 1 e GH

| Elementos            | GH                     |                        | SARM 1                 |                        |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                      | X <sub>1</sub> (μ g/g) | X <sub>2</sub> (μ g/g) | X <sub>1</sub> (μ g/g) | X <sub>2</sub> (μ g/g) |
| La                   | 20                     | 10                     | 100                    | 120                    |
| Nd                   | 30                     | 40                     | 70                     | 70                     |
| Sm                   | 10                     | 10                     | 10                     | 20                     |
| Nb                   | 100                    | 90                     | 50                     | 50                     |
| TiO <sub>2</sub> (%) | 0.074                  | 0.069                  | 0.086                  | 0.084                  |

X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> = Leituras

## ANEXO 2

### **Tabela com teores individuais dos elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti nas amostras obtidos por XRF**

Tabela A- 2: Teores obtidos na determinação do La, Nd, Sm, Nb e TiO<sub>2</sub> por XRF nas amostras

| Amostras | La<br>(µg/g) | Nb<br>(µg/g) | Nd<br>(µg/g) | Sm<br>(µg/g) | TiO <sub>2</sub><br>(%) |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|
| M104     | 120          | 170          | 50           | 10           | 0.07                    |
|          | 110          | 150          | 40           | 10           | 0.06                    |
| M111     | 200          | 110          | 20           | 0            | 0.005                   |
|          | 180          | 130          | 20           | 0            | 0.005                   |
| L492     | 60           | 120          | 20           | 10           | 0.014                   |
|          | 50           | 110          | 20           | 10           | 0.014                   |
| L4638    | 430          | 150          | 40           | 10           | 0.029                   |
|          | 380          | 140          | 40           | 10           | 0.031                   |
| L4666    | 260          | 50           | 30           | 20           | 0.016                   |
|          | 260          | 50           | 20           | 20           | 0.015                   |
| M6118    | 30           | 160          | 30           | 10           | 0.452                   |
|          | 30           | 170          | 30           | 10           | 0.458                   |
| M6163    | 100          | 50           | 30           | 20           | 0.036                   |
|          | 110          | 50           | 30           | 10           | 0.036                   |
| M6182    | 30           | 50           | 20           | 10           | 0.024                   |
|          | 30           | 40           | 30           | 10           | 0.020                   |
| L6188    | 670          | 50           | 80           | 70           | 0.007                   |
|          | 730          | 50           | 70           | 70           | 0.006                   |
| L6189    | 100          | 50           | 40           | 20           | 0.007                   |
|          | 110          | 50           | 40           | 20           | 0.007                   |
| L6199    | 170          | 50           | 30           | 10           | 0.014                   |
|          | 180          | 50           | 30           | 10           | 0.014                   |
| M6673    | 60           | 50           | 30           | 10           | 0.031                   |
|          | 70           | 50           | 30           | 10           | 0.031                   |
| M6707    | 20           | 40           | 20           | 10           | 0.033                   |
|          | 10           | 50           | 30           | 10           | 0.034                   |
| L6954    | 100          | 150          | 20           | 20           | 0.178                   |
|          | 110          | 170          | 20           | 10           | 0.184                   |
| L7245    | 160          | 160          | 30           | 10           | 0.020                   |
|          | 160          | 150          | 30           | 10           | 0.019                   |

### ANEXO 3

**Tabela com valores de intensidades de emissão e concentrações correspondentes, na determinação do Li nas 15 amostras por FC**

Tabela A- 3: Valores de intensidade e concentração para as duas réplicas de cada amostra determinado por FC

| Amostras | I <sub>1</sub> | Conc <sub>1</sub><br>(µg/mL) | Amostras | I <sub>2</sub> | Conc <sub>2</sub><br>(µg/mL) | fd |
|----------|----------------|------------------------------|----------|----------------|------------------------------|----|
| M104     | 10.5           | 3.96                         | M104     | 14             | 5.46                         |    |
| M111     | 13             | 5.05                         | M111     | 13             | 5.05                         |    |
| L492     | 11.5           | 4.43                         | L492     | 10             | 3.81                         | 5  |
| L4638    | 20.5           | 8.14                         | L4638    | 20             | 7.94                         | 5  |
| L4666    | 20             | 7.94                         | L4666    | 19             | 7.52                         | 4  |
| M6118    | 12             | 4.64                         | M6118    | 11             | 4.23                         |    |
| M6163    | 14.5           | 5.67                         | M6163    | 14.5           | 5.67                         | 4  |
| M6182    | 11             | 4.23                         | M6182    | 12             | 4.64                         |    |
| L6188    | 17             | 6.60                         | L6188    | 18             | 7.01                         |    |
| L6189    | 11.5           | 4.37                         | L6189    | 11             | 4.23                         | 3  |
| L6199    | 16             | 6.20                         | L6199    | 16             | 6.20                         | 6  |
| M6673    | 7              | 2.54                         | M6673    | 14             | 5.46                         | 2  |
| M6707    | 12             | 4.64                         | M6707    | 13             | 5.05                         |    |
| L6954    | 15             | 5.79                         | L6954    | 15             | 5.79                         | 6  |
| L7245    | 13.5           | 5.26                         | L7245    | 15             | 5.79                         | 3  |

I= Intensidade, Conc = concentração, 1 e 2 = réplicas



## ANEXO 4

### Tabela com dados experimentais obtidos da determinação do Rb por FAAS e respectivos factores de diluição

Tabela A- 4: Valores individuais de absorvância e concentração para as amostras e réplicas na determinação do Rb por FAAS

| Amostras | Abs <sub>1</sub> | Conc <sub>1</sub><br>( $\mu$ g/mL) | Abs <sub>2</sub> | Conc <sub>2</sub> ( $\mu$ g/mL) | fd |
|----------|------------------|------------------------------------|------------------|---------------------------------|----|
| M 104    | 0.1158           | 1.9839                             | 0.1164           | 1.8940                          |    |
|          | 0.1302           | 2.1161                             | 0.1295           | 2.1012                          |    |
| M 111    | 0.1974           | 3.1884                             | 0.1920           | 3.1155                          |    |
|          | 0.2032           | 3.2949                             | 0.1877           | 3.0477                          |    |
| L492     | 0.0978           | 1.5796                             | 0.0812           | 1.3115                          | 3  |
|          | 0.1015           | 1.6394                             | 0.0736           | 1.2109                          |    |
| L4638    | 0.0930           | 1.5021                             | 0.0887           | 1.4319                          | 3  |
|          | 0.1047           | 1.7053                             | 0.0967           | 1.5930                          |    |
| L4666    | 0.1928           | 3.1140                             | 0.1849           | 2.9864                          | 3  |
|          | 0.2101           | 3.3934                             | 0.1689           | 2.7550                          |    |
| M6118    | 0.0766           | 1.3971                             | 0.0795           | 1.2840                          | 3  |
|          | 0.0865           | 1.2372                             | 0.0711           | 1.1484                          |    |
| M6163    | 0.1020           | 1.6713                             | 0.1161           | 1.9040                          | 3  |
|          | 0.1122           | 1.8270                             | 0.1070           | 1.7521                          |    |
| M6182    | 0.2721           | 4.3899                             | 0.2468           | 3.9828                          |    |
|          | 0.2331           | 3.7842                             | 0.2230           | 3.6015                          |    |
| L6188    | 0.1220           | 1.9705                             | 0.1111           | 1.7944                          | 3  |
|          | 0.1111           | 1.7944                             | 0.1224           | 2.0012                          |    |
| L6189    | 0.0824           | 1.3309                             | 0.0958           | 1.5473                          | 3  |
|          | 0.0732           | 1.1823                             | 0.0949           | 1.5328                          |    |
| L6199    | 0.2382           | 3.8473                             | 0.2488           | 4.0130                          | 3  |
|          | 0.2194           | 3.5436                             | 0.2280           | 3.6812                          |    |
| M6673    | 0.1468           | 2.3710                             | 0.1425           | 2.3001                          | 3  |
|          | 0.1527           | 2.4663                             | 0.1486           | 2.4030                          |    |
| M6707    | 0.0838           | 1.3535                             | 0.0810           | 1.3075                          | 3  |
|          | 0.1010           | 1.6313                             | 0.0887           | 1.4326                          |    |
| L6954    | 0.2227           | 3.5969                             | 0.2230           | 3.6012                          | 3  |
|          | 0.2497           | 4.0330                             | 0.2465           | 3.9930                          |    |
| L7245    | 0.2004           | 3.2367                             | 0.2307           | 3.7261                          | 3  |
|          | 0.2146           | 3.4661                             | 0.2184           | 3.5275                          |    |

Conc = concentração, Abs = absorvância, fd = factor de diluição, 1 e 2 = réplicas

## **ANEXO 5**

### **Tabela com teores dos elementos maiores determinados nos materiais de referência GH e SARM 1**

Tabela A- 5: Valores certificados, lidos, Er e %RSD dos elementos maiores determinados por XRF nos materiais de referência GH e SARM 1

|                                | GH        |                          |        |      | SARM 1    |                          |        |      |
|--------------------------------|-----------|--------------------------|--------|------|-----------|--------------------------|--------|------|
|                                | $\mu$ (%) | Teor <sub>lido</sub> (%) | Er (%) | %RSD | $\mu$ (%) | Teor <sub>lido</sub> (%) | Er (%) | %RSD |
| SiO <sub>2</sub>               | 75.8      | 76.44                    | 0.8    | 0.2  | 75.70     | 74.5                     | 1.6    | 0.5  |
| CaO                            | 0.69      | 0.71                     | 2.2    | 0.5  | 0.78      | 0.71                     | 8.9    | 0    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.50     | 12.82                    | 2.56   | 0.3  | 12.08     | 11.92                    | 1.3    | 0.1  |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.85      | 3.53                     | 8.3    | 2.4  | 3.36      | 3.25                     | 3.2    | 6.5  |
| K <sub>2</sub> O               | 4.76      | 3.99                     | 16.1   | 0.3  | 4.99      | 4.05                     | 18.9   | 0.5  |
| FeO                            | 0.84      | 0.30                     | 63.8   | 0.2  | 1.30      | 0.39                     | 69.7   | 0.2  |
| MgO                            | 0.03      | 0.032                    | 8.3    | 10.9 | 0.6       | 0.59                     | 1.6    | 47.6 |

Teor<sub>lido</sub> = teor lido,  $\mu$  = teor certificado, Er = erro relativo, RSD = desvio padrão relativo

## ANEXO 6

### Tabela com teores dos elementos maiores determinados nas 15 amostras

Tabela A- 6: Teores dos elementos maiores nas amostras em %.

| Amostras | SiO <sub>2</sub> | %RSD | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %RSD | CaO       | %RSD  |
|----------|------------------|------|--------------------------------|------|-----------|-------|
| M104     | 46,83±0.48       | 5,43 | 30,94±0.02                     | 0,28 | 0,24±0.03 | 0,29  |
| M111     | 45,00±0.00       | 0,06 | 31,03±0.02                     | 0.00 | 0,21±0.67 | 7,37  |
| L492     | 51,29±0.40       | 0,49 | 30,61±0.03                     | 0,31 | 0,25±0.02 | 0,28  |
| L4638    | 49,70±0.52       | 5,82 | 27,56±0.06                     | 0,71 | 0,26±0.05 | 0,55  |
| L4666    | 63,74±0.14       | 1,56 | 21,18±0.20                     | 2,25 | 0,31±0.02 | 0,22  |
| M6118    | 45,35±0.03       | 0,40 | 28,35±0.06                     | 0,70 | 0,24±0.00 | 0.00  |
| M6163    | 46,78±0.09       | 1,11 | 29,51±0.12                     | 1,34 | 0,24±0.03 | 0,29  |
| M6182    | 43,92±0.31       | 3,41 | 27,32±0.10                     | 1,16 | 0,35±1.17 | 12,95 |
| L6188    | 37,80±0.19       | 2,10 | 28,32±0.23                     | 2,55 | 0,25±0.05 | 0,57  |
| L6189    | 41,34±0.09       | 0,95 | 29,83±0.46                     | 5,23 | 0,22±0.09 | 0,95  |
| L6199    | 52,58±0.03       | 0,31 | 27,04±0.06                     | 0,64 | 0,24±0.00 | 0.00  |
| M6673    | 59,84±0.15       | 1,67 | 28,29±0.08                     | 0,94 | 0,24±0.02 | 0,28  |
| M6707    | 44,91±0.06       | 0,64 | 31,28±0.00                     | 0,03 | 0,24±0.02 | 0,28  |
| L6954    | 55,23±0.01       | 0,11 | 21,50±0.02                     | 0,29 | 0,24±0.00 | 0.00  |
| L7245    | 50,74±0.01       | 0,14 | 29,01±0.02                     | 0,21 | 0,24±0.00 | 0.00  |

Tabela A-6 (Continuação)

|       | K <sub>2</sub> O | %RSD  | Na <sub>2</sub> O | %RSD  |
|-------|------------------|-------|-------------------|-------|
| M104  | 6,70±3.69        | 41,08 | 0,7±0.27          | 3,03  |
| M111  | 6,91±0.94        | 10,51 | 0,65±1.07         | 11,96 |
| L492  | 5,40 ±0.02       | 0,23  | 0,3±0.64          | 7,07  |
| L4638 | 8,27±0.02        | 0,21  | 0,5±3.69          | 41,01 |
| L4666 | 5,35±0.16        | 1,76  | 0,4±0.48          | 5,30  |
| M6118 | 8,64±0.01        | 0,13  | 0,65±0.49         | 5,43  |
| M6163 | 8,12±0.00        | 0,02  | 0,55±0.92         | 10,28 |
| M6182 | 7,80±0.85        | 9,42  | 0,5±1.14          | 12,72 |
| L6188 | 6,73±0.04        | 0,47  | 0,43±1.03         | 11,51 |
| L6189 | 6,39±0.19        | 2,07  | 0,74±1.63         | 18,15 |
| L6199 | 8,15±0.01        | 0.00  | 0,35±2.54         | 28,28 |
| M6673 | 7,86±0.03        | 0,08  | 0,85±0.37         | 4,15  |
| M6707 | 8,53±0.01        | 0,33  | 0,73±0.70         | 7,74  |
| L6954 | 8,69±0.00        | 0,02  | 0,71±0.09         | 0,99  |
| L7245 | 7,28±0.10        | 1,06  | 0,53±0.72         | 8,00  |

RSD = desvio padrão relativo

## **ANEXO 7**

### **Tabela com massas das 15 amostras e do material de referência GH usadas na solubilização para a determinação do Li e Rb**

Tabela A- 7: Massas das amostras que foram usadas na solubilização

| Amostras | m <sub>1</sub> (g) | m <sub>2</sub> (g) |
|----------|--------------------|--------------------|
| M104     | 0.2501             | 0.2533             |
| M111     | 0.2501             | 0.2498             |
| L492     | 0.2493             | 0.2512             |
| L4638    | 0.2504             | 0.2500             |
| L4666    | 0.2494             | 0.2511             |
| M6118    | 0.2491             | 0.2484             |
| M6163    | 0.2502             | 0.2511             |
| M6182    | 0.2514             | 0.2507             |
| L6188    | 0.2520             | 0.2511             |
| L6189    | 0.2502             | 0.2510             |
| L6199    | 0.2503             | 0.2520             |
| M6673    | 0.2511             | 0.2504             |
| M6707    | 0.2528             | 0.2520             |
| L6954    | 0.2503             | 0.2517             |
| L7245    | 0.2515             | 0.2518             |
| GH       | 0.2501             | -                  |

m = massa, 1 e 2 = Réplicas

## ANEXO 8

### Tabela com teores de todos os elementos determinados no trabalho e a origem das amostras

Tabela A-8: Resumo dos resultados das análises de moscovites e lepidolites. Os elementos La, Nd, Sm, Nb e Ti foram determinados por XRF (RSD < 20%), o Li foi determinado por FC (RSD < 9.6%) e o Rb determinado por FAAS (RSD < 0.33%)

| Amostras        | Origem    | La              | Nd | Sm              | Nb  | TiO <sub>2</sub> | Li <sub>2</sub> O | Rb <sub>2</sub> O |
|-----------------|-----------|-----------------|----|-----------------|-----|------------------|-------------------|-------------------|
|                 |           | ppm(µg/g)       |    |                 |     | (%)              |                   |                   |
| Muscovite 104   | Nuapara   | 115             | 45 | 10              | 165 | 0.065            | 0.8               | 0.18              |
| Muscovite 111   | Nuapara   | 195             | 20 | 10              | 120 | 0.005            | 0.9               | 0.29              |
| Lepidolite 492  | Naípa     | 55              | 20 | 0               | 115 | 0.014            | 3.6               | 0.30              |
| Lepidolite 4638 | Morrua    | 415             | 40 | 10              | 145 | 0.030            | 6.9               | 0.14              |
| Lepidolite 4666 | Morrua    | 260             | 30 | 10              | 50  | 0.020            | 5.3               | 0.27              |
| Muscovite 6118  | Catandica | 30              | 30 | 20              | 165 | 0.450            | 0.8               | 0.12              |
| Muscovite 6163  | Melela    | 105             | 30 | 10              | 50  | 0.036            | 3.9               | 0.16              |
| Muscovite 6182  | Massilelo | 30              | 20 | 15 <sup>#</sup> | 45  | 0.023            | 0.8               | 0.34              |
| Lepidolite 6188 | Mutala    | 700             | 75 | 70              | 50  | 0.007            | 1.2               | 0.51              |
| Lepidolite 6189 | Moneia    | 10              | 40 | 20              | 50  | 0.007            | 2.2               | 0.36              |
| Lepidolite 6199 | Muiane    | 175             | 30 | 10              | 50  | 0.014            | 6.4               | 0.99              |
| Muscovite 6673  | Munhamola | 65              | 30 | 20              | 50  | 0.031            | 1.4 <sup>#</sup>  | 0.21              |
| Muscovite 6707  | Naipa     | 15 <sup>#</sup> | 25 | 10              | 45  | 0.034            | 0.8               | 0.39              |
| Lepidolite 6954 | Nuapara   | 105             | 20 | 85              | 160 | 0.182            | 6.0               | 1.02              |
| Lepidolite 7245 | Marropino | 160             | 30 | 10              | 155 | 0.020            | 2.7               | 0.93              |

<sup>#</sup> = teores cujos valores de %RSD foram superiores aos recomendados pelas técnicas

