



A fraccionação de Bi-Ti-Nb-Ta em pegmatitos graníticos como indicador paragenético para a detecção de água-marinha – Aplicação ao caso de Melatube (Mocuba, Moçambique)

*Bi-Ti-Nb-Ta fractionation in granitic pegmatites as a paragenetic guide for aquamarine detection – Melatube case study (Mocuba, Mozambique)*

Dias, P. A.<sup>1</sup>; Leal Gomes, C.<sup>1</sup>; Marques, J.<sup>2</sup>; Guimarães, F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Núcleo de Investigação Geológica – Universidade do Minho – EC; 4710-057 Braga

<sup>2</sup> Gondwana, Limitada – Caixa Postal 832 - Maputo – Moçambique

<sup>3</sup> Laboratório do INETI – Rua da Amieira; 4466 - 901 S. Mamede de Infesta

[patriciasdias@sapo.pt](mailto:patriciasdias@sapo.pt)

#### SUMÁRIO

A assinatura geoquímica dos minerais de Nb-Ta-Ti e a sua associação com minerais de bismuto no grupo pegmatítico de Melatube, põe em evidência algumas condições de intrusão e cristalização favoráveis à formação de água-marinha, na transição, zona intermédia - núcleo de quartzo: a) presença de rochas meta-ultrabásicas encaixantes; b) espessura adequada do corpo pegmatítico; c) dissipação lenta de calor permitindo forte difusão de constituintes, nucleação viável e crescimento regular.

Palavras-chave: Melatube–Moçambique, água-marinha, fraccionação de Bi-Ti-Ta-Nb, indicadores paragenéticos

#### SUMMARY

*The geochemical signature of Nb-Ta-Ti – group minerals and associated Bi phases in Melatube pegmatites emphasizes the importance of some specific genetic conditions controlling aquamarine crystallisation at the transition between intermediate zone and quartz core: a) presence of meta-ultrabasic host-rocks; b) pegmatite bodies with an adequate width; c) protracted heat supply or slow cooling rate simultaneously allowing strong constituent diffusion, steady nucleation and consistent growth rates.*

*Key-words: Melatube-Mozambique, aquamarine, Bi-Ti-Ta-Nb fractionation, paragenetic guides*

#### Introdução

No campo pegmatítico do Rio Licungo, várias áreas de prospecção de água-marinha revelaram altos conteúdos de minerais de Bi em relação próxima com óxidos de Ti-Nb-Ta. Estes denotam tendências paragenéticas e geoquímicas próprias da fraccionação pegmatítica. Os padrões evolutivos e acima de tudo os seus limiares de equilíbrio, estão por vezes especialmente associados a sítios enriquecidos em água-marinha. O estudo da área de prospecção de Melatube revelou a existência de correlações entre a fraccionação de Bi-Ti-Ta-Nb e o

aparecimento de berilo parageneticamente relacionado por vezes com qualidade gema (água-marinha). Ao nível da unidade de distribuição regional, grupo pegmatítico, o estudo destes minerais pode ser útil como ferramenta de previsão, dirigida à detecção de “gem shoots”. Além disso pode facilitar a localização de água-marinha na estrutura interna dos pegmatitos.

#### Métodos

Após cartografia detalhada, a análise estrutural e paragenética suportou a interpretação dos intercrescimentos com berilo e minerais de Bi-Ti-

Nb-Ta associados. Os padrões de fraccionamento correspondentes a esta metalização foram sugeridos geometricamente, através de imagens obtidas em microscópio electrónico de varrimento (MEV) – modo electrões retrodifundidos (ER). A discriminação composicional quantitativa dos minerais com Nb-Ta e das fases bismutíferas desenvolveu-se em MEV-ER como suporte da análise quantitativa em microsonda electrónica.

### Geologia

Os pegmatitos de Melatube são decamétricos com geometria lenticular (em “boudin”), alongados

segundo a direcção WNW - ESE, subconcordante com a foliação regional NW - SE, considerada a mais penetrativa dentro da evolução tectono-metamórfica, tardi Kibariana a Pan-Africana precoce (Fig. 1). Trata-se de corpos com estrutura interna bastante simples mas distintamente zonados, possuindo bordaduras espessas de pegmatito gráfico com biotite e granada, zonas intermédias pouco possantes com grandes blocos de pertite – por vezes amazonítica – e núcleos de quartzo bastante volumosos.

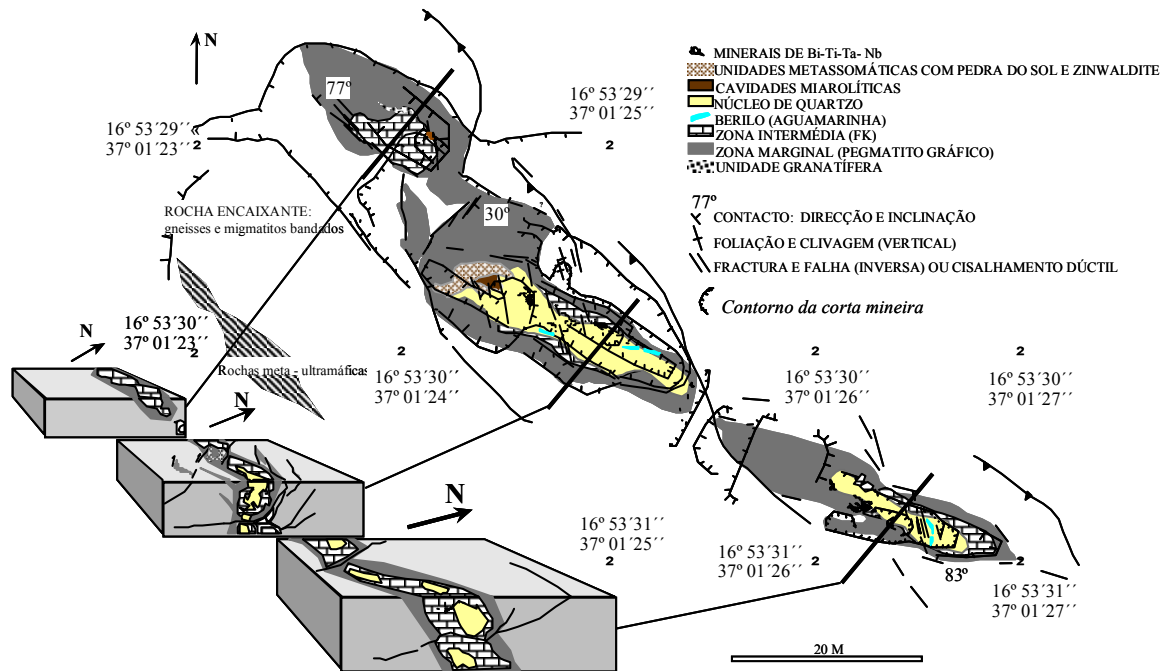


Fig. 1: Área de prospecção de Melatube (estrutura interna) – esboço simplificado e reconstituição 3d não isométrica do grupo pegmatítico; as coordenadas geográficas são indicadas para posicionamento global.

As unidades de substituição restringem-se à associação moscovite ± albite ± zinwaldite. Geoquimicamente, são ricos em potássio e podem ser classificados como de tipo NYF com berilo. O Li está apenas expresso como zinwaldite rara. Para além da mineralização em Bi – (Ti-Nb-Ta), as principais fases acessórias incluem monazite com Sm, Ce e La altos ± xenotima ± alanite e fenakite ± bertrandite. A cristalização miarolítica restringe-se a minerais de Be hidrotermais tardios e mica + quartzo ± F-apatite em sítios distensivos relacionados com a deformação frágil sobreposta. Neste contexto, o berilo gema é um mineral de temperatura relativamente elevada, que surge intercrescido com quartzo + microclina pertítica na transição entre a zona intermédia e o núcleo quartzoso. Amostras de associações minerais com Bi-Ti-Nb-Ta foram colhidas nestas zonas de transição e também no interior do quartzo hialino do núcleo e nas unidades de substituição (como fases reliquia e produto).

### Minerais de Bi-Ti-Ta-Nb

A diversidade dos minerais de Bi foi estabelecida por difractometria de raios X (Rx) e análises MEV-dispersão de energias (DE). Estão contemplados sulfuretos instáveis de alta temperatura e óxidos ± metais nativos estáveis hidrotermais a supergênicos. As fases predominantes são a bismutinite rica em Ag, que mostra transição reaccional para wittichenite e covelite, galenobismutite e gladite. Abundantes bismite ou bismutite (rica em Pb) resultam da oxidação dos sulfuretos. Óxidos, hidróxidos e carbonatos podem albergar partículas de electrum ou bismuto como co-produtos exsolvidos no decurso da oxidação. Os minerais de Bi podem ocorrer intimamente intercrescidos com columbite e mineralização relacionada. Os minerais de Ti-Ta-Nb incluem struverite, tantalite rica em Fe, microlite e três gerações distintas de ferrocolumbite. Estas manifestam relações geométricas diversificadas com a struverite e as sequências tantalite-microlite tardias (Fig. 2).

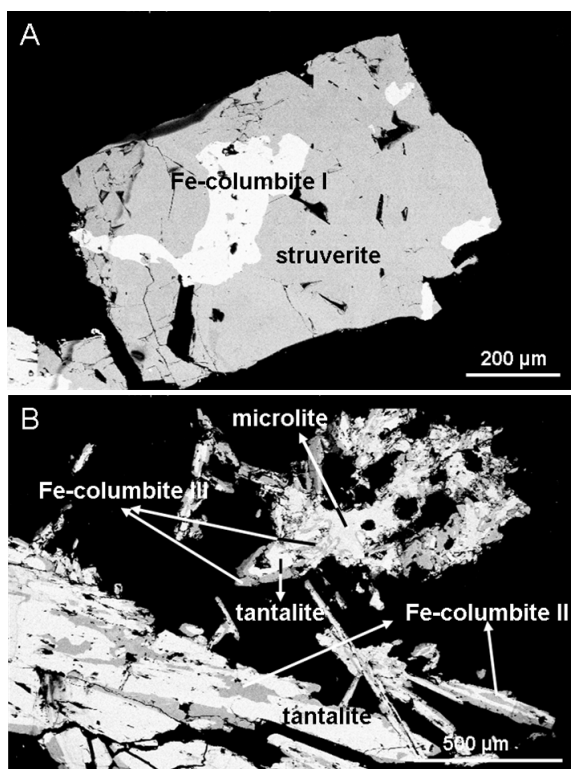


Fig. 2: Imagens MEV – ER dos intercrescimentos e modos de contacto entre os minerais de Ti-Nb-Ta. A- geometria compósita de ferrocolumbite I e struverite; B- intercrescimentos de ferrocolumbite II e tantalite; zonamento oscilatório e textura de intercrescimento vermiforme de ferrocolumbite III e tantalite; aspecto da substituição dos Nb-tantalatos por microlite.

As fases desordenadas, columbite ± struverite são predominantes. Os pares struverite/ferrocolumbite de 1ª geração são idiomórficos e revelam homogeneidade interna, o que sugere cristalização sincrónica precoce. Os intervalos composicionais representativos são expressos nas tabelas 1 e 2. A ferrocolumbite I possui conteúdos elevados de  $TiO_2$  (6 % peso) o que segundo [1] pode ser atribuído à coexistência com óxidos de Ti nas mesmas paragêneses (struverite) (Fig. 3). A tendência ferrocolumbite I – ferrocolumbite II pode ser encarada como uma tendência de fraccionação primária (F1 na Fig. 3). Em imagens MEV-ER, os cristais de columbite-tantalite têm zonamento oscilatório ou sectorial. Por vezes ocorre uma auréola epitáxica de Fe-columbite tardia (geração III), que revelou as mais altas percentagens de  $Nb_2O_5$ , as mais baixas de  $Ta_2O_5$  e proporções significativas de  $Sc_2O_3$  (1.1 – 1.2%) e  $WO_3$  (2.0 – 2.1%). A tantalite rica em Fe representa a culminação evolutiva da principal tendência de fraccionação primária e é ocasionalmente envolvida por fosfatos de terras raras tardios (monazite). As mais altas percentagens de MnO estão relacionadas com uma columbite vermiforme de 3ª geração

parageneticamente relacionada com a substituição albitica tardia que também produz microlite.

Tabela 1: Composições representativas dos minerais de Nb e Ta: 1- struverite, 2- microlite, 3- ferrocolumbite I, 4- ferrocolumbite II, 5- ferrocolumbite III, 6- tantalite rica em Fe. Apfu - conteúdos catiónicos normalizados a 6 átomos de oxigénio.

	1	2	3	4	5	6
%						
$Nb_2O_5$	10.55	14.24	48.15	45.55	53.20	22.48
$Ta_2O_5$	24.63	52.71	24.78	31.73	20.60	57.18
CaO	0.01	13.97	0.00	0.02	0.05	0.01
$Sc_2O_3$	0.11	0.00	0.56	0.69	1.16	0.21
$TiO_2$	52.78	5.08	6.15	2.31	3.69	2.41
MnO	0.00	0.02	0.23	5.69	6.35	6.23
FeO	10.01	0.10	17.96	10.16	10.62	9.28
SnO	0.16	0.12	0.12	0.00	0.04	0.05
$WO_3$	0.06	0.93	0.88	0.79	1.98	0.80
$Bi_2O_3$	0.08	n.a.	0.00	0.00	0.00	0.00
$Na_2O$	n.a.	3.28	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
MgO	n.a.	0.00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$Y_2O_3$	n.a.	0.00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$U_3O_8$	n.a.	2.46	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F	n.a.	1.79	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
total	98.38	94.70	98.82	96.95	97.68	98.65
apfu						
Nb	0.25	0.48	1.34	1.35	1.49	0.74
Ta	0.34	1.07	0.42	0.57	0.35	1.14
Ca	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc	0.00	0.00	0.03	0.04	0.06	0.01
Ti	2.04	0.29	0.29	0.11	0.17	0.13
Mn	0.00	0.00	0.01	0.32	0.33	0.39
$Fe^{2+}$	0.43	0.02	0.93	0.56	0.55	0.57
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W	0.00	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02
Bi	0.00	–	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	–	0.48	–	–	–	–
Mg	–	0.00	–	–	–	–
Y	–	0.00	–	–	–	–
U	–	0.04	–	–	–	–

Nota: As análises 4 e 5 podem mostrar algum efeito compósito determinado pela escassa espessura das zonas a que é atribuída homogeneidade composicional.

Tabela 2: Parâmetros químico-mineralógicos com indicação da variabilidade catiónica no universo de óxidos de Nb-Ta estudados.

	Ta/(Nb+Ta)	Mn/(Mn+Ta)	Ti/(Sn+Ti+Ta)
Struverite	0.45 – 0.58	.....	0.83 – 0.86
Microlite	0.68 – 0.69	0.13 – 0.35	0.19 – 0.21
Fe-columbite I	0.24 – 0.25	0.01 – 0.04	0.38 – 0.40
Fe-columbite II	0.22 – 0.30	0.34 – 0.35	0.17 – 0.38
Fe-columbite III	0.19 – 0.22	0.38 – 0.41	0.26 – 0.34
Tantalite	0.55 – 0.60	0.37 – 0.44	0.09 – 0.11

## Discussão e conclusões

Tanto a mineralização em Bi-Ti-Nb-Ta como as suas tendências evolutivas podem ser encaradas como índices de fraccionação adequados à localização e detecção de água-marinha.

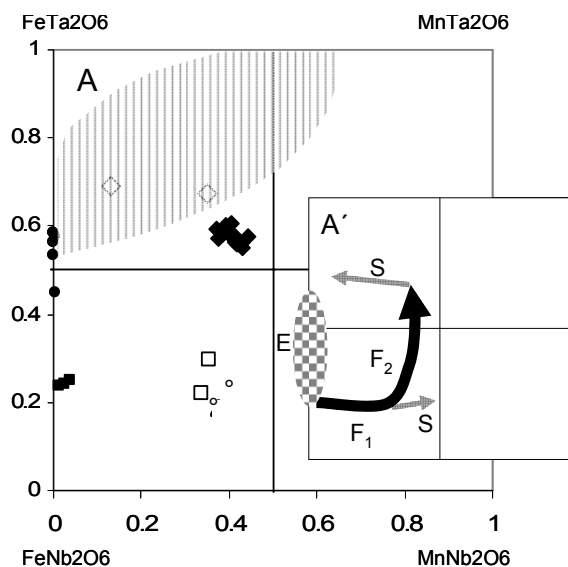


Fig. 3: Projecção das composições da struverite, columbite-tantalite e microlite no diagrama columbite/tantalite – tapiolite (A). A'- tendências de fraccionação e substituição mineralógicas ajustadas à localização paragenética. Símbolos: ● - struverite; ■ - Fe-columbite I; □ - Fe-columbite II; Δ - Fe-columbite III; ◆ - tantalite; ◇ - microlite. E - equilíbrio struverite-ferrocolumbite I; F1 - fraccionação paragenética primária; F2 - fraccionação cristalina primária; S - tendências de substituição.

As composições tardias de microlite e a columbite mais rica em Mn resultam do incremento da alteração hidrotermal caracterizado por um aumento da relação F/OH. Não estão relacionadas com os principais episódios da deposição primária de berilo gema. Nos estádios mais precoces da evolução pegmatítica, o Mn é fortemente fraccionado para Mn-almandina e essartite e portanto, ao longo da principal sequência primária, encontra-se fortemente empobrecido, não estando tão disponível para incorporar os óxidos de Nb-Ta. A columbite com Ti (1ª geração), a struverite com valores altos do parâmetro Ta/(Nb+Ta) (tabela 2) e com os conteúdos mais altos de TiO<sub>2</sub> ocorrem em “boudins” e lenticulas, com a proporção modal mais elevada de berilo acessório. Os altos valores de Ti podem resultar de contaminação magmática e transferência centrípeta a partir de rochas encaixantes de afinidade máfica. O facto de o Fe seguir a mesma tendência, e ser necessário para a cristalização da água-marinha como variedade “deep blue” (Fe<sup>3+</sup>), sugere a relação próxima entre a ocorrência de struverite e/ou columbite rica em Ti (domínio E da Fig.3) e a presença de coloração azul intensa no berilo. Verifica-se que a água-marinha é mais típica de sítios paragenéticos em que simultaneamente ocorre struverite e columbite com composições que se projectam a conteúdos de Fe e Fe+Mn superiores aos que correspondem à linha de substituição 3(Ti,Sn)<sup>4+</sup> - (Fe,Mn)<sup>2+</sup> 2(Nb,Ta)<sup>5+</sup>. A projecção das composições de ferrocolumbite I abaixo dessa linha

indicia oxidação incipiente de Fe<sup>2+</sup> e passagem a Fe<sup>3+</sup>. A diversificação dos sulfuretos de Bi está relacionada com o prolongamento do estado de transição magmático a hidrotermal, também adequado à deposição do berilo transparente. Assim, a abundância e a diversidade dos minerais de Bi pode indicar produtividade em água-marinha, na transição da zona intermédia para o núcleo de quartzo.

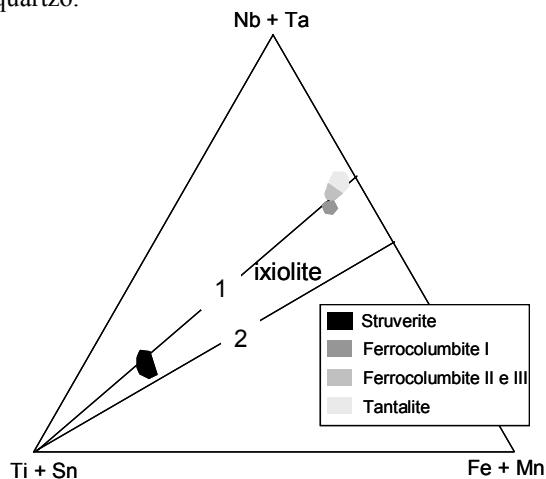


Fig. 4: Projecção dos conteúdos catiônicos dos óxidos de Ti-Nb-Ta no diagrama triangular Ti + Sn - Nb + Ta - Fe + Mn. Linhas de substituição: 1 - 3(Ti, Sn)<sup>4+</sup> - (Fe, Mn)<sup>2+</sup> 2(Nb, Ta)<sup>5+</sup>; 2 - 2(Ti, Sn)<sup>4+</sup> - (Fe<sup>3+</sup>, Mn) (Nb, Ta)<sup>5+</sup>.

Consequentemente, um padrão de ocorrência favorável à gênese de água-marinha envolve: a) presença de rochas meta-ultrabásicas encaixantes; b) corpos pegmatíticos com espessura adequada - suficientemente estreitos para poderem ser influenciados pela contaminação em Ti+Fe a partir de rocha encaixante e suficientemente possantes para permitirem a separação eficiente de um núcleo de quartzo; c) calor latente ou taxa de arrefecimento lenta durante a fraccionação zona intermédia-núcleo, permitindo simultaneamente: diversificação paragenética de sulfuretos de Bi, difusão forte de constituintes, nucleação e taxa de crescimento do berilo consistentes, adequadas ao ganho de transparência e qualidade gemológica; d) a manutenção da qualidade gemológica depende da localização em sombras de pressão face à deformação sobreposta.

### Referências Bibliográficas

- [1] Cerny, P.; Paul, B. J.; Hawthorne, F. C.; Chapman, R. (1981) A niobian rutile-disordered columbite intergrowth from the Huron Claim pegmatite, southeastern Manitoba. *Can. Min.*, 19, pp. 541-547.
- [2] Leal Gomes, C. (2004) Estrutura, paragénes e mineralizações úteis dos pegmatitos graníticos da área de prospecção e pesquisa Ígaro, Campo Pegmatítico do Licungo, Mocuba, Zambézia, Moçambique. Relatório inédito do Centro de Investigação Geológica para grupo de empresas Somipe e Somina da Zambézia, Moçambique, pp. 18.