

Q-AN.12

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

TRABALHO DE LICENCIATURA

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES EM
ROCHAS GRANÍTIICAS

AUTOR : Estevão Inácio Sumburane

SUPERVISORES:

Dr. Rui C. da Maia
Drs. Willem van der Velden

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 224 - T. L. B.
DATA 14.1.07.126
AQUISIÇÃO DEERTA
COTA.....

Maputo, Maio de 1996



Dedicatória

Dedico esta obra aos meus pais
pela educação cautelosa, paciente e encorajamento
aos meus irmãos Francisco, Paulo (falecidos) e Etelvina,
ao meu sobrinho Jaimito pelo afecto e carinho por eles
demonstrados durante todo o meu percurso estudantil .

Agradecimentos

Às diversas entidades individuais e institucionais que tornaram possível a realização deste trabalho, quero manifestar o meu reconhecimento. Em primeiro lugar, desejo exprimir os mais profundos agradecimentos aos meus supervisores: Dr Rui C. da Maia pela sua direcção eficaz, a sua pré-disposição permanente para a discussão dos resultados e todo o inestimável apoio prestado nas sucessivas etapas do trabalho foram determinantes para a concretização do mesmo; Drs Willem Van der Velden pelas discussões frutuosas, a sua disponibilidade para a discussão e interpretação geológica dos resultados, foram bastante frutíferas para a efectivação do mesmo. A ele quero testemunhar a minha gratidão.

À Dra Aida Massango, à qual devo também indubitavelmente a elaboração deste trabalho, graças às ricas discussões havidas, à sua valiosa e constante ajuda, bem como aos seus conselhos e encorajamentos, quero manifestar a minha profunda gratidão.

Ao Dr Bussink pelo interesse que demonstrou pelo meu trabalho e que se deslocou a Maputo por duas vezes para me transmitir os seus ensinamentos, expresso o meu sincero reconhecimento. Desejo ainda agradecer-lhe pelas sugestões valiosas que culminaram com a selecção das amostras e dos elementos a determinar.

A todos os docentes, funcionários e colegas do Departamento de Geologia que contribuíram para a realização deste trabalho quero deixar expresso o meu agradecimento.

Resumo

O presente trabalho está inserido no programa de cooperação entre o Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane e a Universidade de Utrecht da Holanda. Uma das actividades desse programa foi a instalação do espectrofotómetro de absorção atómica no Departamento de Geologia .

Foram determinados os elementos maiores em 25 amostras de composição granítica do Super-Grupo de Nampula por espectrometria de absorção atómica (AAS).

Os resultados obtidos foram usados para a classificação química das rochas analisadas, usando diagramas ternários CaO-Na₂O-K₂O. Segundo a classificação adoptada as amostras estudadas o grau de diferenciação varia de granitos altamente diferenciados com elevado teor de Si a pouco diferenciados com baixo teor de Ca.

Índice

Conteúdo	Página
Dedicatória -----	I
Agradecimentos -----	II
Resumo -----	III
Índice -----	V
Lista de figuras -----	VI
Lista de tabelas -----	VII
Lista de abreviaturas -----	VII
1 - Introdução -----	1
1.1 - Objectivos do trabalho -----	2
1.2 - Metodologia do trabalho -----	3
1.2.1 - Pesquisa bibliográfica -----	3
1.2.2 - Escolha das amostras -----	3
1.2.3 - Trabalho laboratorial -----	4
1.2.4 - Relatório final -----	4
2 - Espectroscopia de absorção atómica -----	5
2.1 - Introdução -----	5
2.1.1 - Princípio da espectroscopia atómica -----	6
2.1.2 - Lei de Beer -----	9
2.1.3 - Aplicações da AAS -----	10
2.2 - Instrumentação de AAS -----	11
2.2.1 - Sistema de emissão -----	11
2.2.2 - Sistema de absorção -----	13
2.2.3 - Sistema de selecção -----	13
2.2.4 - Sistema de detecção e registo -----	14
3 - As Amostras -----	15
3.1 - Amostragem -----	15
3.2 - Enquadramento geológico das formações amostradas -----	16
3.3 - Descrição das zonas de amostragem -----	20
3.4 - Geoquímica do Super-Grupo de Nampula -----	24
3.5 - A composição básica das rochas ígneas -----	25
4 - Trabalho experimental -----	28

4.1 - Pré-tratamento das amostras-----	30
4.2 - Preparação das soluções operacionais e soluções-amostras -----	32
4.2.1 - Ataque das amostras -----	32
4.2.2 - Preparação do branco -----	33
4.2.3 - Preparação do agente de liberação ----	33
4.2.4 - Mistura ácida -----	33
4.2.5 - Soluções operacionais -----	34
4.2.6 - Soluções-amostra -----	34
4.2.7 - Optimização de parâmetros instrumentais -----	35
4.3 - Análises químicas -----	37
4.3.1 - Determinação de Cálcio -----	37
4.3.2 - Determinação de Sódio -----	38
4.3.3 - Determinação de Alumínio -----	40
4.3.4 - Determinação de Magnésio -----	42
4.3.5 - Determinação de Manganês -----	43
4.3.6 - Determinação de Ferro -----	44
4.3.7 - Determinação de Potássio -----	46
5 - Resultados -----	48
5.1 - Apresentação e discussão dos resultados -----	48
5.2 - Conclusões -----	55
5.3 - Recomendações -----	56
Referências e consultas bibliográficas -----	58

Lista de figuras

- Figura 2.1 - As técnicas da espectroscopia atômica
- Figura 2.2 - O processo de excitação de um átomo
- Figura 2.3 - Os processos de emissão da radiação
- Figura 2.4 - Transições energéticas
- Figura 2.5 - Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica
- Figura 2.6 - A lâmpada de cátodo oco
- Figura 2.7 - Diagrama esquemático da trajetória do raio Singular
- Figura 2.8 - O monocromador
- Figura 3.1 - Colisão Kibariana (1000 ± 150 M.A.), segundo Marques, 1995
- Figura 4.1 - Variação da absorvância com a velocidade de aspiração
- Figura 4.2 - Registo do sinal gráfico do Cálcio
- Figura 4.3 - Curva de calibração do cálcio
- Figura 4.4 - Curva de calibração do sódio
- Figura 4.5 - Curva de calibração do alumínio
- Figura 4.6 - Curva de calibração do magnésio
- Figura 4.7 - Curva de calibração do manganês
- Figura 4.8 - Curva de calibração do ferro
- Figura 4.9 - Curva de calibração do potássio
- Figura 5.1 - Diagrama ternário CaO-Na₂O-K₂O com base na relação K₂O/Na₂O, Condie (1981)
- Figura 5.2 - Diagrama ternário CaO-Na₂O-K₂O, Condie (1978)
- Figura 5.3 - Diagrama ternário Rb-Ba-Sr de El Bouseiley e El Sökkary (1975)
- Figura 5.4 - Diagrama AFM (Rollinson, 1993)

Lista de tabelas

- Tabela 3.1 - O peso da amostra colhido para o laboratório
Tabela 4.1 - Técnicas de decomposição de amostras
Tabela 4.2 - Parâmetros instrumentais do Cálcio
Tabela 4.3 - Parâmetros instrumentais do Sódio
Tabela 4.4 - Parâmetros instrumentais do Alumínio
Tabela 4.5 - Parâmetros instrumentais do Magnésio
Tabela 4.6 - Parâmetros instrumentais do Manganês
Tabela 4.7 - Parâmetros instrumentais do Ferro
Tabela 4.8 - Parâmetros instrumentais do Potássio
Tabela 5.1 - Resultados experimentais dos óxidos dos elementos analisados

Lista de abreviaturas

- AAS - Espectroscopia de absorção atômica
FAAS - Espectroscopia de absorção atômica pela chama
GFAAS - Espectroscopia de absorção atômica pela forno de grafite
ICP - "Inductively coupled plasma"
LCO - Lâmpada de cátodo oco
LD - Lâmpada de deutério
INAA - Análise por activação de neutrões
TL - Trabalho de licenciatura
UEM - Universidade Eduardo Mondlane
UV - Ultravioleta

1 - Introdução

O laboratório de química é um sector imprescindível para a análise de rochas e minerais num departamento de Geologia.

Desde os anos 1980, o laboratório de química do Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane não funciona por falta de pessoal qualificado e o estado obsoleto da grande parte dos equipamentos laboratoriais.

O programa de cooperação entre o Departamento de Geologia e a Universidade de Utrecht da Holanda, permitiu a instalação do espectrofotómetro de absorção atómica, modelo Varian SpectrAA-20 Plus, e o treinamento de um técnico. Para este último objectivo optou-se por integrar o estudante-trabalhador finalista do curso de Geologia para a elaboração do seu trabalho de licenciatura, na área de análises químicas de rochas, utilizando o equipamento instalado.

A elaboração deste trabalho faz parte da primeira fase dum programa de treinamento e apetrechamento do sector de laboratórios para a realização de análise nas mais diversas matrizes como seja em rochas, solos e águas.

A instalação e teste do SpectrAA-20 PLUS no Departamento de Geologia foi efectuada por um técnico da SMM INSTRUMENTS (PTY) LIMITED da República da África do Sul, com a participação do autor deste trabalho, que anteriormente frequentara um curso-treino de iniciação na Council For Geoscience-Geological Survey Pretoria e na Technikon Pretoria. Nesse curso foram monitoradas basicamente lições teóricas e práticas sobre :

- 1 - as precauções a serem tomadas na dissolução de rochas silicatadas ;
- 2 - a preparação e métodos de ataque de amostras particularmente com o uso da mistura HF e água-régia na dissolução de silicatos ;
- 3 - os conceitos básicos da técnica de absorção atómica : sensibilidade, linhas analíticas, as condições de excitação e nebulização, o funcionamento das lâmpadas de cátodo oco e o uso de tampões para evitar as interferências espectrais;
- 4 - a calibração do espectrofotómetro de absorção atómica;
- 5 - a medição das absorvâncias no espectrómetro Philips PU9000

1.2 - Metodologia de trabalho

1.2.1- Pesquisa bibliografica

A pesquisa bibliográfica consistiu inicialmente na recolha de informações e estudo dos métodos de análise química de rochas, na consulta de revistas e relatórios de Trabalhos ligados às análises químicas de rochas siliciosas e consulta dos manuais de instruções e operações dos instrumentos de absorção atômica ("SpectrAA-10/20 Plus" e "Analytical methods - Flame absorption spectrometry"), ambos da Varian Austrália (1986 e 1989, respectivamente). Posteriormente foram consultadas obras de trabalhos geológicos anteriormente realizados na área de estudo. Foram consultados os trabalhos de Afonso (1976), nomeadamente a Notícia explicativa da Carta geológica de Moçambique (Escala 1.2000000) e a Contribuição para o conhecimento da tectónica de Moçambique. Neste caso particular, atenção especial foi dada aos trabalhos realizados pelas brigadas da Aquater (1981), BRGM (1984) nos primeiros anos da década 80, e de Marques et al (1995). Os últimos trabalhos de reconhecimento e investigação geológica de Moçambique foram desenvolvidos na década 80. Desses trabalhos, salientam-se os trabalhos realizados por Jourde et al. (1974), Sacchi et al. (1984), Lächelt(1985), Costa et al.(1993). Além destes trabalhos, outras investigações tem sido realizadas. Cita-se o caso do estudo do comportamento geoquímico dos elementos-traço e a caracterização de granitos da Província tectónica de Moçambique, realizado por Kin (1987), e um estudo da zona de cisalhamento de Muepe - Montepuez por Marques et al.(1995).

Foram também estudadas matérias sobre a amostragem, métodos de ataque das amostras, métodos estatísticos na análise química (Miller, J.C. e Miller J.N., 1988) e sobre a composição e classificação de rochas ígneas (Philpotts, A R., 1990), (Shelley, D., 1993).

1.2.2 - Escolha das amostras

As 25 amostras seleccionadas para este estudo são de composição granítica. Foram fornecidas pelo Departamento de Química da UEM e pertencem ao Programa de Investigação Geoquímica-Análise química de materiais geológicos em curso naquele departamento (originalmente, foram obtidas da Direcção Nacional de Geologia).

realizado .

2 - A espectroscopia de absorção atômica

2.1. - Introdução

A introdução e comercialização de instrumentos de absorção atômica data dos anos 1960, teve impacto importante sobre os esquemas rápidos de análises que eram utilizados em muitos laboratórios que abandonaram os seus procedimentos clássicos e adoptaram a espectroscopia de absorção atômica para a determinação dos elementos maiores, excepto P, S, Cl, F e H₂O/CO₂, para os quais os procedimentos gravimétricos e fotométricos foram mantidos. Cedo se descobriu que os efeitos das interferências não poderiam ser completamente ignorados e que uma combinação cuidadosa da matriz das amostras e dos padrões, seria necessária em alguns casos.

As primeiras aplicações da AAS para a análise de elementos maiores foram descritas por Trent e Slavin (1964), Billings e Adams (1964), Ingamells (1966) e Suhr e Ingamells (1966).

Langmyhr e Paus (1968) descreveram um método mais abrangente de análise de elementos maiores, baseado no sistema ácido fluorídrico-ácido bórico, usando lantânio, potássio ou césio como tampão de ionização ou agente de liberação. Cerca de dez elementos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cr) foram determinados na mesma solução-amostra, variando o factor de diluição caso a caso.

Embora já comece a ser substituído por ICP-ES, em alguns laboratórios, a AAS continua a ser o principal método analítico para a determinação quantitativa de mais de quarenta e cinco elementos metálicos e semi-metálicos, devido ao número de elementos abrangidos, a simplicidade da operação, a sensibilidade, a segurança e o investimento monetário.

A performance da técnica varia de elemento para elemento. A escolha da técnica depende fundamentalmente das características técnicas de cada elemento. Além da espectroscopia de absorção, existem duas técnicas da espectroscopia atômica, a emissão atômica, e a fluorescência atômica.

configuração menos estável do átomo, podendo por isso retornar imediatamente e espontaneamente ao seu estado fundamental. Quando isto acontece, o electrão regressa ao seu estado inicial, portanto, na sua posição orbital estável emitindo energia radiante, equivalente à energia inicialmente absorvida no processo de excitação.

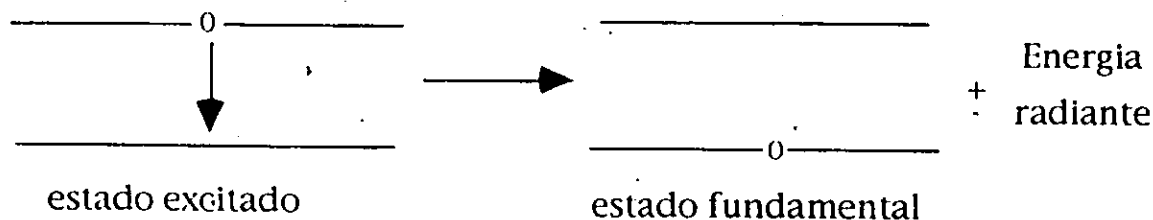


fig. 2.3 - Processos de emissão da radiação de um átomo .

O comprimento de onda (λ) emitido é directamente relacionado com a transição de electrões que ocorreu. Sabe-se que cada elemento tem uma estrutura electrónica única, sendo por isso, o comprimento de onda uma propriedade específica do elemento em causa.

Em virtude da complexidade da configuração do átomo dá-se uma série de transições electrónicas (fig.2.4); cada uma das quais resulta na emissão de um comprimento de onda característico.

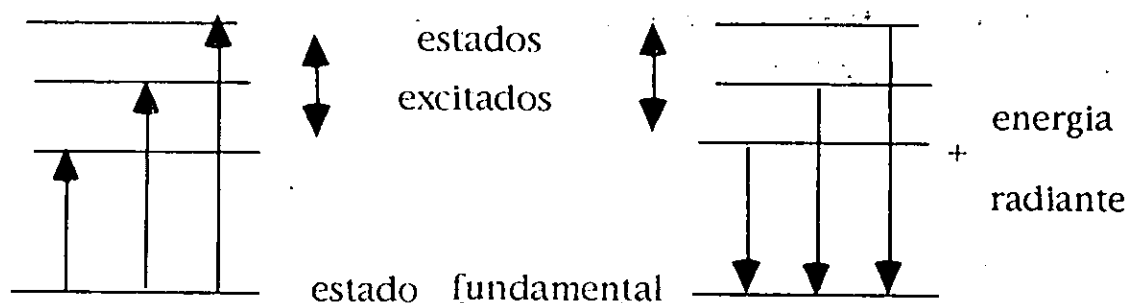


fig.2.4 - Transições energéticas característica de um determinado átomo .

Os processos de excitação e do retorno ao estado fundamental estão envolvidos em todos os campos da espectroscopia atómica. A energia absorvida no processo de excitação e a energia emitida no processo de retorno podem ser medidos para fins analíticos.



medidas de absorção atômica são geralmente efectuadas em chamas a temperaturas entre 2000 e 3000 °C, para que virtualmente todos os átomos que se encontram no estado fundamental (ou em níveis energéticos muito próximos do estado fundamental) sejam relativamente insensíveis a pequenas flutuações de temperatura da chama pelo facto das linhas de absorção originadas nos estados fundamentais ou muito próximos destes serem suficientemente abundantes para causar absorção mensurável.

O terceiro campo de aplicação da espectroscopia de absorção atômica é a fluorescência atômica. Baseia-se na re-emissão da radiação absorvida por átomos livres. Esta técnica incorpora aspectos relacionados com as duas técnicas anteriormente referidas, a emissão e a absorção atômicas.

Das três técnicas apresentadas, a absorção atômica é a que tem sido amplamente aplicada por possuir grandes vantagens sobre as outras.

A AAS estuda a absorção da energia radiante nas zonas do visível e ultravioleta (UV) por átomos neutros no estado gasoso. Quando uma substância é dispersa em forma de vapor atômico, possui a propriedade de absorver radiações de certos comprimentos de onda, idênticos aos que a substância pode emitir.

A radiação é produzida por excitação de uma pequena porção do elemento a analisar. Isso realiza-se numa lâmpada de cátodo oco. O raio é dirigido a um fototubo, onde se mede electronicamente a sua intensidade. Os átomos do elemento a analisar são produzidos na chama ou no forno. O sinal que atinge o fototubo é diminuído proporcionalmente ao número de átomos do elemento, que absorve um quantum de luz do raio. Por aplicação da lei de Beer, pode-se, assim determinar a concentração do elemento em causa, por medição do decréscimo da intensidade da radiação.

2.1.2 - Lei de Beer

A relação entre as intensidades dos raios incidente (I_0) e transmitidas (I_t), de um certo comprimento de onda passando através de um filtro de absorção atômica obedece à lei de Beer:

$$I_t = I_0 \exp - (k' c l) \quad (2)$$

os metais alcalinos.

O forno de grafite ou a AAS electrotérmal (GFAAS) é frequentemente usado para casos em que as concentrações a detectar são muito baixas. A GFAAS requer frequentemente separações prévias e pré-concentrações para cada elemento. As interferências surgem principalmente a partir da atomização não-isotérmica e são devidas à matriz dos elementos. A GFAAS é muito usada para a determinação de Au, Pd, Se e Te em materiais geológicos.

2.2 - Instrumentação de AAS

Os instrumentos de AAS consistem normalmente dos seguintes sistemas instrumentais (fig.2.5):

- sistema de emissão;
- sistema de absorção;
- sistema de selecção e
- sistema de detecção ou registo.

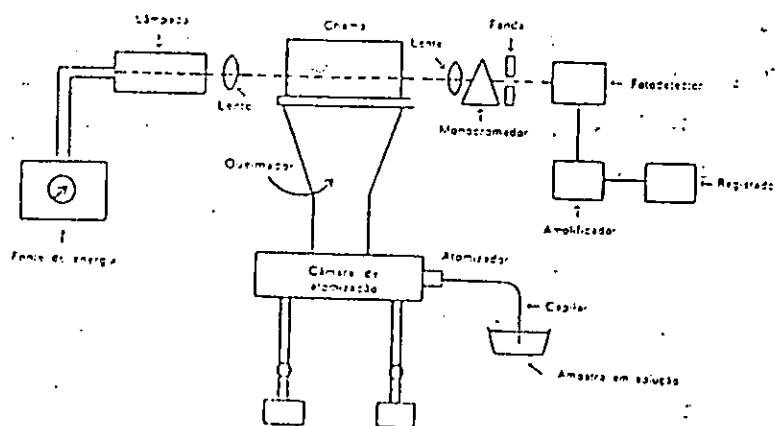


fig.2.5 - Esquema de um espectrofotómetro de absorção atómica.

2.2.1 - Sistema de emissão

Um dos componentes mais importantes nos instrumentos de AAS é a fonte de radiação. O SpetrAA -20 PLUS utiliza como fonte de radiação as lâmpadas de cátodo oco (LCO).

As LCO são construídas de modo a absorver radiações estreitas com máxima sensibilidade e a emitir comprimentos de onda específicos, que podem ser absorvidos pelos átomos da substância em análise. As fontes de linhas estreitas não somente proporcionam alta

2.2.2 - Sistema de absorção

O sistema de absorção comporta a produção do vapor atômico que vai absorver uma parte da radiação emitida pela fonte de radiação, a chama, o queimador, o pulverizador, os capilares, os tubos ou sistemas de injeção, os reguladores e manômetros para controlar a pressão dos gases e a chaminé.

Com a exceção de Hg, que é suficientemente volátil para produzir o vapor atômico a temperaturas correntes, uma fonte de calor é necessária para volatilizar a amostra, dissociar quimicamente os componentes da amostra e para produzir uma névem atômica absorvente. A temperatura não deve, todavia, ser muito elevada e nem demasiados átomos devem ser excitados ou levados a níveis energéticos acima dos seus estados fundamentais. A ionização e muitos problemas de interferências associados à AAS surgem durante a produção do vapor atômico. Para a produção do vapor atômico usou-se a chama.

2.2.3 - Sistema de selecção

O sistema de selecção é a componente usada essencialmente para a selecção do espectro. É constituída por filtros, monocromadores com prisma ou rede e acessórios mecânicos.

O monocromador (fig.2.8) é um dispositivo que pode isolar uma banda estreita seleccionada dentro de um espectro. Consiste de um elemento dispersor (uma rede de difracção) e duas fendas que servem de entrada e saída da radiação.

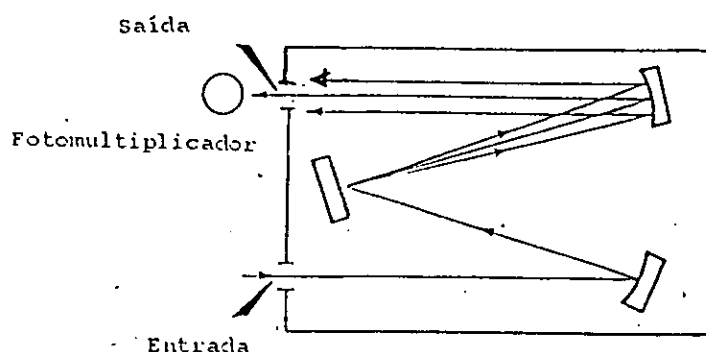


fig.2.8- O monocromador

A luz proveniente da fonte de radiação deve ser focalizada no compartimento da amostra e direccionada à rede onde os comprimentos

3 - As amostras

3.1 - Amostragem

A amostragem do material é a primeira etapa de análise tanto química, como geológica e envolve geralmente dois estágios:

- 1 - a colecta da amostra no campo;
- 2 - a redução das amostras recolhidas no laboratório.

A amostragem geológica (recolha de amostras no campo) fornece amostras volumosas em relação à quantidade de material necessário, para as análises químicas. A redução deve ser efectuada de tal forma que o conteúdo metálico ou do elemento a determinar nas amostras reduzidas não defira significativamente dos teores apresentados pelas amostras originais, sendo que os erros máximos sejam toleráveis para a análise.

A quantidade de amostra necessária para uma boa representatividade varia com o tamanho do grão dos minerais que constituem a rocha. Para rochas de grão fino requer-se pouca quantidade (no mínimo 2,5 kg) e para rochas de grão grosso requer-se maior quantidade. Este facto torna difícil estabelecer o peso da amostra que deve ser tomada. Para rochas cristalinas de grão grosso, tais como os pegmatitos é necessário tomar 20 kg. A tabela 3.1, indica as quantidades de amostras a ser tomadas, de acordo com o tamanho do grão.

Tabela 3.1 - O peso da amostra colhido para o laboratório,
Jeffery (1970)

Tamanho do grão (mm)	Peso sugerido (Kg)
1	2,5
5	5
10	10
20	20

A britagem dependendo do tamanho inicial da amostra, é feita em moinhos de mandíbulas, de bolas.

- uma camada inferior, sobretudo granitóides e migmatítica, incorporada no Super-Grupo de Nampula, compreendendo vestígios da cobertura (Grupo de Mecubúri) e assimilados.

As relações entre os complexos tectono-estratigráficas superiores e inferiores são sempre e inteiramente tectónicas.

As determinações geocronológicas atribuíram uma idade moçambicana ao conjunto dos processos orogénicos que resulta de uma convergência crustal que culmina entre 1100 e 950 M.A., seguida de uma fase de afastamento que durou até aos 750 M.A.

O ciclo panafricana (800 - 450 M.A.) possui uma actividade que se manifesta pelo dobramento das estruturas moçambicanas, pela reactivação intensa da cadeia do Lúrio e, no domínio ocidental, por cavalgamento e carreamento com vergência NW. O ciclo panafricano termina com a implantação dos granitos e pegmatitos datados de 500 ± 100 M.A.

A organização litoestratigráfica da região comporta assim:

- Os termos supracrustais ligados á tectogénese moçambicana, com idade de deposição desconhecida, mas pelo menos igual à idade desta tectogénese (1000 ± 100 M.A.). Estes termos constituem, em particular, as unidades basais do complexo carreado do Lúrio (Super-Grupo de Chiúre), mas existente no retro-país (Grupo de Meponda) e zona intermédia (particularmente o Grupo de Mecubúri);
- rochas ígneas charnoquíticas (s.l.) e tectonitos granulíticos de origem sub ou infracrustal, constituindo o escudo no domínio ocidental (Grupo de Unango) e as unidades alóctonas superiores (Super-Grupo do Lúrio). As idades estabelecem-se entre 1100 e 850 M.A.. As características químicas definiram duas tendências, toleítica e alcalina;
- conjuntos granitóides e migmatóides constituindo a infra-estrutura do ante-país do domínio ocidental: principalmente os Grupos de Nampula e de Mairupa, reagrupados no Super-Grupo de Nampula.

A interpretação das determinações geocronológicas e petroquímicas indicam que o Super-grupo de Nampula é um conjunto de

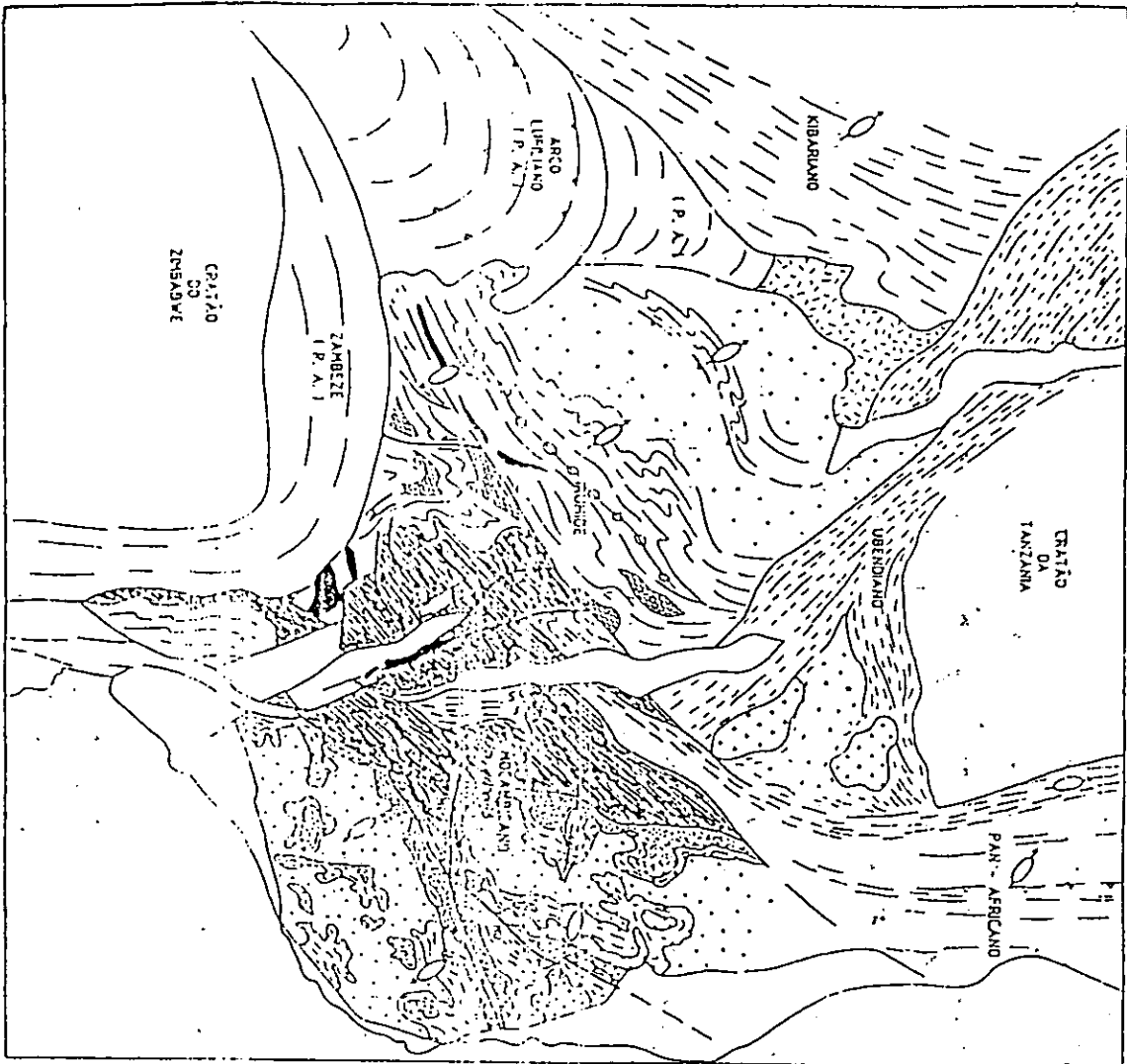
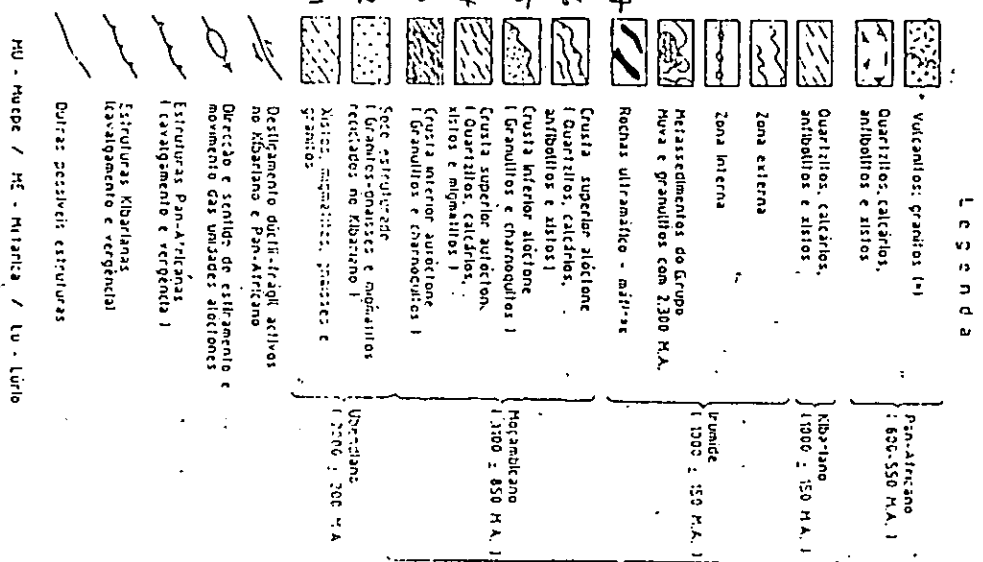


Fig. 3.1 - Colisão Kibariana (1000 ± 150 M.A.), segundo Marques, 1995.



COLISÃO KIBARIANA 1000 ± 150 M.A.

gnáissicos .

O grupo comporta ainda granitos concordantes. Os granitos formam veios de todos os tamanhos concordantes com os flancos estruturais . Apresentam associações muitas vezes grosseiras, de microclina, oligoclase, hornblenda hastingsítica e biotite.

Os granitos intrudiram em gnaisses anfibólicos e anfibolitos do Sub-Grupo de Namuno . Encontram-se a 15 Km à W de Nairoto, em contacto intrusivo com os granulitos máficos do Super-Grupo do Lúrio e gnaisses anfibólicos, micaxistos e filonitos do Grupo de Xixano/Chivarro do Super-Grupo de Chiúre. A norte, junto ao Rio Rovuma intrudiram em gnaisses e anfibolitos do Sub-Grupo de Nassombe do Grupo de Chiúre.

As amostras foram colhidas a 20 Km a SW de Montepuez (15N, 26N) e SE de Balama (3N, 4N). As amostras localizadas foram descritas macroscopicamente:

Amostra 3N

É uma rocha de cor cinzenta com bandas pretas, maciça, exibindo uma textura fanerítica granular. Apresenta uma banda de alteração que resulta num produto amarelado. Os minerais distinguíveis são a biotite e o quartzo.

Amostra 4N

É uma rocha cor cinzenta com tonalidades verdes e amarelas, e de grão médio. Apresenta uma textura xistosa e o grau de alteração é elevado. Os minerais distinguíveis são as micas e o quartzo.

Amostra 26N

É uma rocha cor-de-rosa, maciça, de grão médio, exibindo uma textura fanerítica granular. Distinguem-se a biotite, quartzo e feldspato . Não apresenta alteração.

Correlações

Actualmente não se possui qualquer geocronologia. A hipótese cartográfica mantida é que o Grupo de Nairoto é a reaparição em antifforme do substrato migmatóide regional . Nota-se que, pode, igualmente, tratar-se de uma zona de injeção de granitóides nas unidades alóctones.

3.4 - Geoquímica do Super-Grupo de Nampula

a) Granitóides migmatíticos

O BRGM e a Aquater forneceram uma amostragem química cobrindo quase a totalidade dos litotipos migmatíticos do Super-Grupo de Grupo Nampula. Do estudo realizado conclui-se que:

- 1) Quase todas as amostras apresentam composições compatíveis com a origem eruptiva, com a exceção de metassedimentos e rochas alternadas.
- 2) Quase na totalidade das análises se colocam no campo calco-alcalino com a exceção de :
 - um grupo de rochas que vão de gabros olivínicos a quartzo-sienitos albiticos que definem no diagrama alcali-silica um alinhamento do campo alcalino (Costa et al., 1983). Das rochas de composição eruptivas (isto é, na sua totalidade), apenas cinco amostras definem um alinhamento no campo alcalino (diagrama alcali/silica), cobrindo quimismos que vão de gabro-olivínicos a quartzo-sienitos albiticos (Costa et al., 1983);
 - rochas leptiníticas com composição de granitos aluminosos, que formam um campo alcalino e não alcalino, mostrando um alinhamento de rochas siliciosas (quartzo-sienitos até leucogranitos com feldspato alcalino) individualizadas bem junto do limite dos campos alcalino e não alcalino. Trata-se de rochas leptiníticas com corundo normativo (não existem composições verdadeiramente alcalino com acmite normativo);
 - Desta forma para a maioria dos migmatitos de Nampula caracterizam-se como um conjunto com composição ígnea calco-alcalina.

Poucas amostras apresentam composições incompatíveis com uma origem eruptiva (exceptuam-se os metassedimentos evoluídos, rochas hidrotermalizadas ou alternadas): o diagrama 1/3 Al-K e um outro 1/3 Al-Na ; apenas três apresentam composições normativas sub-saturadas relativas a níveis melanocráticas quimicamente semelhantes aos gabronoritos com olivina.

Eliminando as rochas da série alcalina e os leptinitos com

feldspato alcalino, a BRGM constatou que quase a totalidade da restante amostragem se coloca no campo calco-alcalino dos diagramas de Myashiro e AFM. Desta forma os migmatitos de Nampula caracterizam-se como um conjunto com composição ígnea calco-alcalina admitindo proporções muito fracas de rochas da série alcalina e uma notável quantidade de leptinitos com composição de granitos aluminosos com feldspatos alcalinos (ou seus equivalentes efusivos). Não parecem existir aí representantes da linhagem toleítica.

b) granitóides

O BRGM e Aquater efectuaram cinquenta e uma análises de granitóides.

As amostras formam três alinhamentos correspondentes a um agrupamento com tendência alcalina e a dois agrupamentos sub-alcalinos no diagrama de alcali/sílica, os quais englobaram representantes de cada uma das subdivisões (granitos pré-lurianos, sin-lurianos, granitos tardi-lurianos e granitos panafricanos) definidos por Costa et al (1983) na zona de Alto Ligonha. Pelo contrário, mantém-se em todos os diagramas de Myashiro os agrupamentos observados no diagrama dos alcali, levando a admitir três séries magmáticas regionais :

- 1) uma série calco-alcalina, com decréscimo rápido de titânio, ferro e sílica e um aumento de potássio durante a diferenciação. Esta linhagem evoluiu durante as fácies monzo-dioríticas até aos leucogranitos aluminosos ricos em feldspato alcalinos;
- 2) uma população de granitos monzonítica mostrando poucas variações à excepção do Fe que aumenta com a diferenciação e com a sílica evoluida entre os 65 - 70 %;
- 3) uma série cobrindo uma composição de grano-sienitos.

3.5 - Critérios de composição e classificação das rochas ígneas

A Terra como os outros planetas terrestriais consiste essencialmente de elementos que constituíram a nébula solar original. A diferenciação da Terra em Núcleo, Manto e Crusta causou uma redistribuição principal dos elementos que foram acrescidos.

completa de ferramenta geoquímica - estudos de elementos maiores e em traço, acompanhados de medições de isótopos estáveis e radiogénicos.

Os sete óxidos maiores dos magmas ao cristalizar formam minerais que constituem as rochas : piroxenas, ortopiroxenas, olivina, granada (somente a altas pressões), anfíbola, mica, quartzo, plagioclase, alcali-feldspato, feldspatoide e espinela (magnetite). A maioria dos minerais pertencem a séries de soluções sólidas, e conseqüentemente podem ajustar as suas composições para adequar a ampla série do volume das composições da rocha.

A classificação das rochas ígneas tem sido baseada nos sete óxidos maiores e onze minerais essenciais. Tanto a classificação química, como a mineralógica tem as suas vantagens e desvantagens. Pelo facto da maioria das rochas não conter mais do que quatro dos minerais essenciais, os sete maiores constituintes químicos proporcionam uma grande diferenciação entre os diversos tipos de rochas.

A composição geral da rocha pode ser indicada por um número de termos diferentes, mas equivalentes. Rochas ricas em quartzo, feldspatos ou feldspatoides são denominadas félsicas, e as ricas em minerais ferro-magnesianos, máficas ou mesmo ultramáficas se estiverem totalmente destituídas de minerais félsicos. As rochas félsicas são ricas em SiO_2 , as ultramáficas em MgO e FeO .

Os óxidos a seguir indicados, são frequentemente usados em análises de rochas para fins petrográficos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 e H_2O . A determinação do ferro total ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) tem importância na representação do grau de oxidação do ferro. Muitas vezes, essa determinação é desprezada. A chamada água de constituição " H_2O^+ ", liberta-se da rocha a uma temperatura acima de 110°C distingue-se da humidade " H_2O^- ", que é determinada pela secagem da amostra a 110°C .

Uma análise completa deve incluir além dos treze elementos já mencionados outros elementos que ocorrem ocasionalmente em pequenas quantidades.

"Analytical Methods Book", através da sobreposição de uma sobre a outra. Este processo foi repetido tantas vezes quanto necessárias de modo a obter curvas semelhantes sendo este processo adequado para a verificação das condições de operação do aparelho.

Depois da otimização e calibração do Cálcio, fez-se a determinação do teor de cálcio na água doméstica da cidade do Maputo, utilizando o método normal de calibração.

Para a verificação da exactidão das medições seguiu-se o ataque ácido de 5 materiais de referência, fornecidas pela Universidade de utrecht. Foi utilizado o ataque ácido, com a mistura de HF e HNO₃-HClO₄ para verificar a precisão das determinações e a eficácia do método de ataque. Os ataques foram seguidos pela otimização dos parâmetros de Cálcio e sua determinação para a comparação com os valores certificados nos materiais de referência.

O ataque e as determinações foram em triplicado para cada amostra, para verificar a confiabilidade do método. A avaliação dos resultados foi feita por meio da comparação dos valores médios obtidos com os valores certificados por via de testes de significância estatística. Em relação aos valores obtidos na análise repetida de uma mesma amostras foi admitido um erro relativo máximo de 2-5%.

Seguidamente fez-se o ataque e a análise sistemática de elementos maiores em todas as amostras. O ataque e as análises elementares das amostras foram em duplicado, em duas séries (batches).

O "batch-1" comportou 12 amostras e o outro 13 amostras. Cada "batch", além do ensaio em branco, incluiu 5 materiais de referência e duas rochas dos Pequenos Libombos sem certificado, o riolito e o basalto. Os elementos seleccionados inicialmente para o estudo foram: Ca, Al, Fe, Mg, Mn, Na, K, e Ti. Não foi possível determinar o Ti porque não se obteve um sinal satisfatório com a lâmpada desse elemento. O fósforo também não foi determinado por falta de equipamento adequado.

A análise elementar foi precedida pela otimização das condições operacionais e calibração do instrumento para cada elemento, de modo a efectuar leituras sequenciadas de todas os materiais de referência e das amostras sem variar as condições de trabalho do elemento a determinar. Primeiro foram os elementos que

Assim, por exemplo, o ácido fluorídrico tem sido usado para a decomposição de rochas silicatadas, geralmente combinado com os ácidos nítrico, clorídrico e perclórico. Estas misturas permitem substancialmente que todos os fluoretos e toda a sílica sejam removidos, deixando um resíduo que pode ser dissolvido em ácido diluído e usado para a determinação de elementos maiores, menores e em traço.

A escolha do método de ataque depende principalmente das características do elemento ou grupo de elementos a determinar. As interferências a evitar, o tipo de rocha, o método final de análise, o custo e a existência dos reagentes e equipamentos também são factores determinantes na escolha do método de ataque.

As técnicas de ataque de amostras frequentemente usadas são:

- ataque ácido;
- ataque por fusão;
- extracção com água ou com solventes orgânicos.

O ataque ácido e por fusão são descritos por alguns autores (Fletcher, 1981) por decomposições fortes e as decomposições parciais por decomposições fracas. A tabela 4.1 sumaria essas técnicas.

- 200.°C para evaporar a solução até não haver mais fumos brancos e o interior do copo de teflon apresentar-se seco. No fundo do copo vai estar visível um resíduo preto ou castanho escuro.
5. Retirou-se o copo de teflon do banho de areia e desligou-se o banho. Juntou-se ao resíduo 10 ml de HCl concentrado e 20 ml de água destilada para acelerar o processo de dissolução. Aquece-se o copo ligeiramente para dissolver (sem ferver) numa placa.
 6. Após a dissolução deixou-se arrefecer o copo e transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 100 ml. Passar água destilada pelo copo e adicionar ao balão volumétrico. Completou o volume do balão com água destilada.
 7. As amostras foram transferidas para frascos de polietileno.

4.2.2 - Preparação do branco

O ensaio em branco, ou simplesmente o branco é uma solução de análise que acompanha as amostras. Contém todos os reagentes a serem adicionados à amostra, excluindo a própria amostra.

4.2.3 - Preparação do agente de liberação

O agente de liberação usado para o cálcio e o sódio foi uma solução mãe de potássio 10000 ppm. Nas soluções de análise o potássio aparece com concentrações de 5000 ppm.

- 1) pesou-se numa balança analítica 19,07 gr de KCl e dissolveu-se num copo de precipitação de 100 ml com água destilada.
- 2) transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml. Completou-se o volume com água destilada. Obteve-se assim uma solução com 10000 ppm de potássio.

4.2.4 - Mistura ácida

Tomar 100 ml de água destilada, adicionar 400 ml de ácido nítrico e agitar bem. Juntar cuidadosamente 500 ml de ácido perclórico e agitar cuidadosamente. Guardar a solução num frasco de polietileno ou teflon. Não usar frascos de vidro para guardar a mistura ácida.

O método de ataque foi efectivo com a excepção do xisto

$$C_s = C_G / fd \quad (4)$$

onde C_s é a concentração do elemento na solução de análise, C_G a concentração do elemento nos granitos e fd o factor de diluição. O factor de diluição é dado por:

$$fd = v/p \quad (5)$$

onde v é o volume útil e p o peso da amostra.

Os procedimentos tomados na preparação das soluções-amostra são descritas nas análises de cada elemento estudado.

4.2.7 - Optimização dos parâmetros instrumentais

Para testar a operacionalidade do espectrofotómetro optimizaram-se os parâmetros instrumentais do Cálcio.

A - Velocidade de aspiração

Empregaram-se duas velocidades de aspiração, nomeadamente de 6ml/min e posteriormente de 10 ml/min. O comprimento do tubo capilar foi de 18 cm e foi mantido para os todos os elementos. A velocidade de aspiração foi igualmente testada para cada elemento de modo a regular um fluxo de amostra para se conseguir absorvâncias aproximadamente iguais às teóricas de acordo com as particularidades de cada elemento.

O registo do sinal gráfico obtido pode ser visto na figura 4.1, que mostra a dependência da velocidade de aspiração com a absorvância.

4.3 - Análises químicas

4.3.1 - Determinação do Cálcio

a) soluções operacionais

- 1- tomaram-se 1,2,3 e 4 ml da solução intermediária para 4 balões volumétricos de 100 ml ;
- 2- juntaram-se a cada balão 10 ml da solução de potássio 10000 ppm (agente de liberação) e completou-se o volume com água destilada. Obteve-se assim soluções cujas concentrações finais foram 1, 2, 3 e 4 ppm de cálcio com 1000 ppm de potássio cada.
- 3- repetiu-se 4 vezes os procedimentos desta alínea, juntando 20, 30, 40 e 50 ml de solução de potássio de modo a ter no final 5 séries de soluções operacionais de 1, 2, 3 e 4 PPM de cálcio com 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm de potássio em cada uma das séries.

b) solução intermediária

- 1- tomaram-se uma solução estoque de 1000 ppm de cálcio e pipetaram-se 10 ml para um balão volumétrico de 100 ml ;
- 2- completou-se o volume com água destilada. Obteve-se assim 100 ppm de Cálcio.

c) Parâmetros instrumentais e calibração

Na calibração do instrumento para a determinação do Cálcio, foram tomados os parâmetros instrumentais na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros instrumentais tomados na calibração do Cálcio.

Corrente da lâmpada	10 mA
Chama usada	N ₂ O/acetileno
Estequiometria da chama	chama redutora
Comprimento de onda	422 nm
Largura da fenda	Largura da fenda
Intervalo de trabalho	0,01 -3 ppm
Velocidade de aspiração da amostra	10 ml/min.
Altura do queimador	4 mm.

2,0 ppm de sódio respectivamente com 2000 ppm de potássio cada.

b) Parâmetros instrumentais e calibração

Na calibração do instrumento para a determinação do Sódio, foram tomados os parâmetros instrumentais na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros instrumentais tomados na calibração do Sódio.

Corrente da lâmpada	5 mA
Chama usada	ar/acetileno
Estequiometria da chama	chama oxidante
Comprimento de onda	589,0 nm
Largura da fenda	0,5 nm
Intervalo de trabalho	0.002 - 1,0
Velocidade de aspiração da amostra	6 ml/min.
Altura do queimador	4 mm

A posição do queimador não foi mantida oblíqua. A fig.4.4 ilustra a curva de calibração usada para a determinação do Sódio.

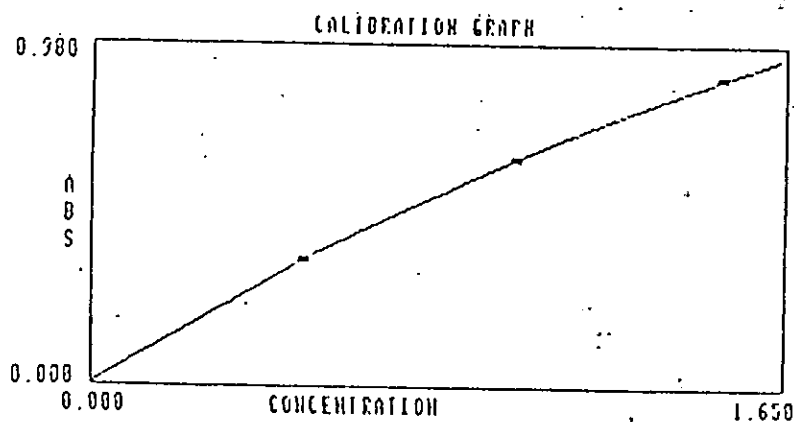


Fig.4.4- Curva de calibração do sódio com soluções operacionais de 0,5 , 1,0 , 1,5 e 2,0 ppm .

Tabela 4.4 - Parâmetros instrumentais tomados na calibração do Alumínio.

Corrente da lâmpada	10 mA
Chama usada	N ₂ O/acetileno
Estequiometria da chama	chama redutora
Comprimento de onda	309,3 nm
Largura da fenda	0,5 nm
Intervalo de trabalho	0,3 -250 ppm
Velocidade de aspiração da amostra	10. ml/min.
Altura do queimador	4 mm.

A posição do queimador foi mantida paralela. A fig.4.5 ilustra a curva de calibração usada para a determinação do Alumínio.

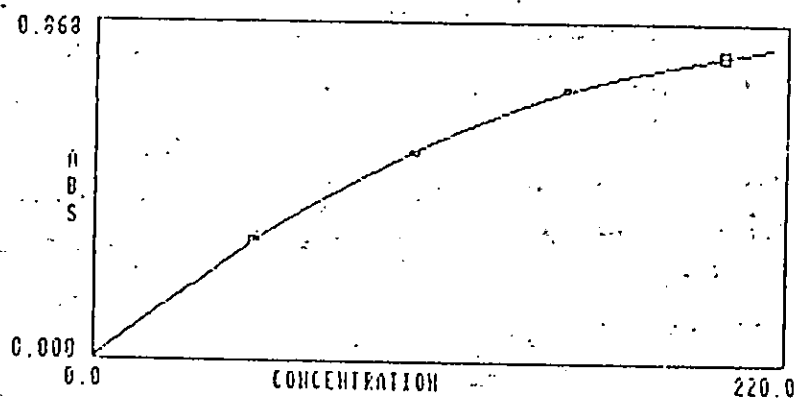


Fig.4.5- Curva de calibração do alumínio com soluções operacionais de 50 , 100 , 150 e 200 ppm .

c) soluções-amostra

Foram tomados para todas as amostras 10 ml para a diluição em balões de 50 ml. Juntar a cada um 10 ml da solução de liberação de potássio e 5 ml de HCl concentrado. Completou-se os volumes com água destilada.

Seguidamente procedeu-se à medição das absorvâncias dos padrões de referência e das amostras no espectrofotômetro de absorção atômica, precedida pelo registo dos sinais gráficos das amostras.

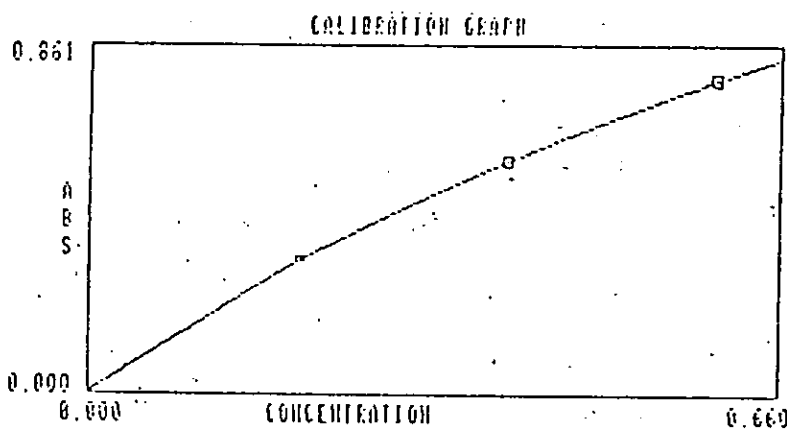


Fig.4.6-² Curva de calibração do magnésio com soluções operacionais de 0,2 , 0,4 e 0,6 ppm .

c) soluções-amostra

Foram tomados 2 ml para todas as amostras à exceção de 27N, 28N, 12N, 16N, 54N, 63N e GRAN-1, BN-02 e Basalto (1 ml), 24N, 41N, 49N, 59N e 60N (4 ml), Schist (0,5 ml) e Riolito (4 ml), para balões de 50 ml. Juntou-se a cada um 5 ml da solução de liberação e 5 ml de HCl concentrado. Completou-se os volumes com água destilada.

Seguidamente procedeu-se à medição das absorvâncias dos padrões de referência e das amostras no espectrofotómetro de absorção atômica, precedida pelo registo dos sinais gráficos das amostras.

4.3.5 - Determinação de Manganês

a) soluções operacionais

- 1- Tomaram-se 5 ml da solução estoque de 1000 ppm para um balão volumétrico de 50 ml. Completou-se o volume com água destilada. obteve-se deste modo uma solução intermediária de 100 ppm de manganês.
- 2- Tomaram-se 1, 2, 3 e 4 ml da solução intermediária para balões de 100 ml. Completou-se os volumes com água destilada. Obteve-se assim, 1, 2, 3, 4 e 5 ppm de manganês respectivamente.

b) Parâmetros instrumentais e calibração

Na calibração do instrumento para a determinação do Manganês, foram tomados os parâmetros instrumentais dados na tabela 4.6.

para um balão volumétrico de 100 ml. Completou-se o volume com água destilada. obteve-se deste modo uma solução intermediária de 100 ppm de ferro.

2- Tomaram-se 5; 7,5; 10 e 15 ml da solução intermediária para balões de 100 ml. Completou-se os volumes com água destilada. Obteve-se assim, 5; 7,5; 10 e 15 ppm de Ferro respectivamente.

b) Parâmetros instrumentais e calibração

Na calibração do instrumento para a determinação do Ferro, foram tomados os parâmetros instrumentais na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros instrumentais tomados na calibração do Ferro.

Corrente da lâmpada	5 mA
Chama usada	ar/acetileno
Estequiometria da chama	chama oxidante
Comprimento de onda	248,3 nm
Largura da fenda	0,2 nm
Intervalo de trabalho	0,06 - 15 ppm
Velocidade de aspiração da amostra	6 ml/min.
Altura do queimador	6 mm

A posição do queimador foi mantida paralela. A fig.4.8 ilustra a curva de calibração usada para a determinação do Ferro.

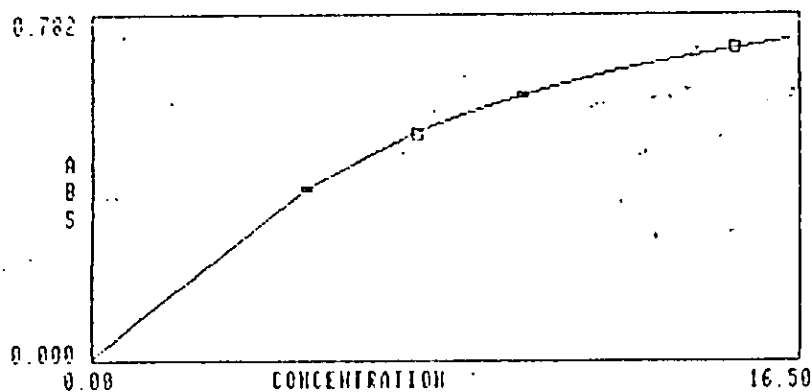


Fig.4.8- Curva de calibração do ferro com soluções operacionais de 5 , 7,5 , 10 e 15 ppm .

Tabela 4.8 - Parâmetros instrumentais tomados na calibração do Potássio.

Corrente da lâmpada	5 mA
Chama usada	ar/acetileno
Estequiometria da chama	chama oxidante
Comprimento de onda	766,5 nm
Largura da fenda	1,0 nm
Intervalo de trabalho	0,03 - 2,0 ppm
Velocidade de aspiração da amostra	6 ml/min.
Altura do queimador	4 mm

A posição do queimador foi mantida paralela. A fig.4.9 ilustra a curva de calibração usada para a determinação do Potássio.

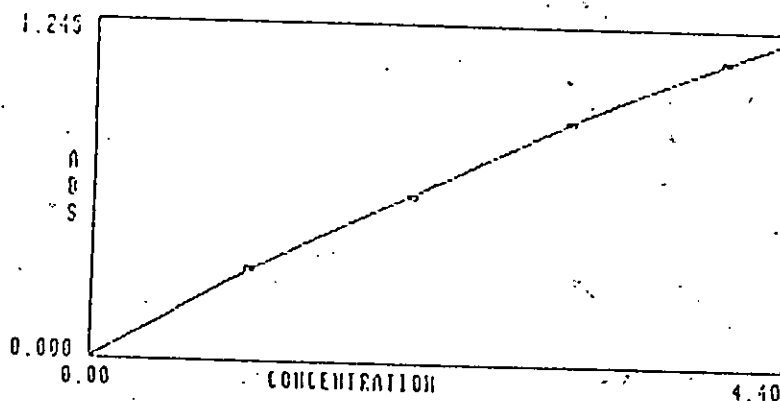


Fig.4.9- Curva de calibração do potássio com soluções operacionais de 0,5 , 1,0 , 1,5, 2,0 , 3,0 e 4,0 ppm .

c) soluções-amostra

Foi tomado 1 ml de cada amostra e de cada material de referência à exceção das amostras 60N, BN-02 (5ml), 12N, 61N e Gran-1, HST-1, basalto (2 ml). As diluições foram feitas em balões de 100 ml. Juntou-se a cada um 10 ml da solução de liberação e 10 ml de HCl concentrado. Completou-se os volumes com água destilada. Seguidamente procedeu-se à medição das absorvâncias dos padrões de referência e das amostras no espectrofotômetro de absorção atômica, precedida pelo registo dos sinais gráficos das amostras.



Tabela 5.1 - Resultados experimentais em percentagem dos óxidos dos elementos analisados. As amostras 37N, 41N, 49N, 60N e 61N apresentam teores relativamente elevados ou baixos.

Amostras	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂	Ti ₂ O ₅	P ₂ O ₅
3N	0.6	13.44	2.06	3.24	3.44	0.15	0.06	76.76	0.2	0.05
12N	1.85	16.14	3.05	2.77	2.7	0.55	0.03	72.66	0.2	0.05
15N	0.9	15.01	1.87	3.49	3.24	0.2	0.02	75.02	0.2	0.05
24N	0.48	13.99	0.68	2.47	3.39	0.03	0.01	78.7	0.2	0.05
26N	0.97	14.54	1.79	3.96	3.39	0.18	0.02	74.9	0.2	0.05
27N	1.9	15.72	2.97	2.79	2.9	0.59	0.02	72.86	0.2	0.05
28N	1.81	15.47	3.37	3.02	3.27	0.47	0.02	72.32	0.2	0.05
36N	1.04	14.49	2.68	2.93	3.98	0.21	0.05	74.73	0.2	0.05
37N	3.85	19.11	2.27	3.74	3.48	0.11	0.03	67.16	0.2	0.05
42N	0.76	14.01	2.94	3.12	3.19	0.18	0.05	75.5	0.2	0.05
44N	1.5	16.78	2.43	3.42	3.81	0.41	0.03	71.37	0.2	0.05
49N	0.19	10.72	1.49	2	2.87	0.09	0.02	82.37	0.2	0.05
4N	0.56	12.53	4.81	2.71	2.71	0.56	0.15	75.72	0.2	0.05
6N	1.06	13.69	2.91	2.76	3.16	0.35	0.03	75.79	0.2	0.05
16N	1.49	13.29	2.99	3.14	3.35	0.67	0.04	74.78	0.2	0.05
41N	0.58	9.98	1.4	2.79	3.31	0.03	0.01	81.65	0.2	0.05
47N	0.71	12.13	1.19	2.96	2.57	0.15	0.02	80.02	0.2	0.05
50N	1.08	14.42	2.61	2.61	4.34	0.38	0.03	74.28	0.2	0.05
53N	1.5	11.99	3.22	2.87	3.39	0.34	0.04	76.4	0.2	0.05
54N	1.47	13.84	3.32	3.11	2.37	0.62	0.06	74.96	0.2	0.05
58N	1	13.9	1.65	2.9	3.03	0.28	0.02	76.97	0.2	0.05
59N	1.19	13.34	1.56	2.77	2.92	0.05	0.01	77.91	0.2	0.05
60N	2.33	6.4	1.76	1.3	0.07	0.21	0.03	87.65	0.2	0.05
61N	11.46	21.35	6.88	0.59	1.25	0.19	0.11	57.92	0.2	0.05
63N	2.23	15.02	4.39	3.09	2.93	0.82	0.1	71.17	0.2	0.05

a) Granitóides migmatíticos (16 amostras).

As amostras constituem a maioria (11) do grupo e são classificadas como Monzonitos quartzosos (Mq) (6N, 16N, 36N, 41N, 42N, 44N, 49N, 61N, 63N, 58N, 59N), três no são Granodioritos (37N, 47N e 54N), uma é um Tonalito/Trondjemito (60N) e uma um Granito (G).

b) Granitos porfiróides (3 amostras)

As amostras deste grupo duas (27N e 28N) são Monzonitos quartzosos (Mq) e uma Granodiorito (Gd) (12N).

c) Granitos

A única amostra 53N, é classificada como Monzonito quartzoso.

Na fig.5.2 estão representadas as 25 amostras no diagrama ternário de Condie (1978) que mostra três campos de rochas de composição granítica, designadamente:

(I) com Si elevado,

(II) com K elevado e

(III) com Ca elevado.

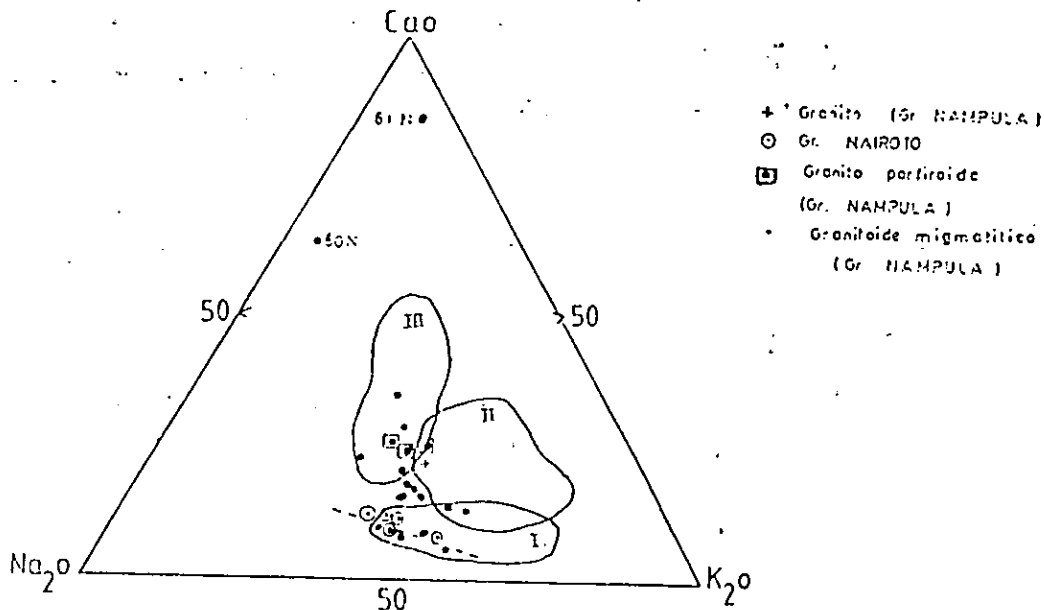


Fig.5.2 - Diagrama CaO-Na₂O-K₂O de Condie (1978). O diagrama mostra as 25 amostras em estudo distribuídas pelos três campos de rochas de composição granítica: (I) com Si elevado, (II) com K elevado e (III) com Ca elevado.

- (4) granodioritos e dioritos quartzosos e
 (5) dioritos.

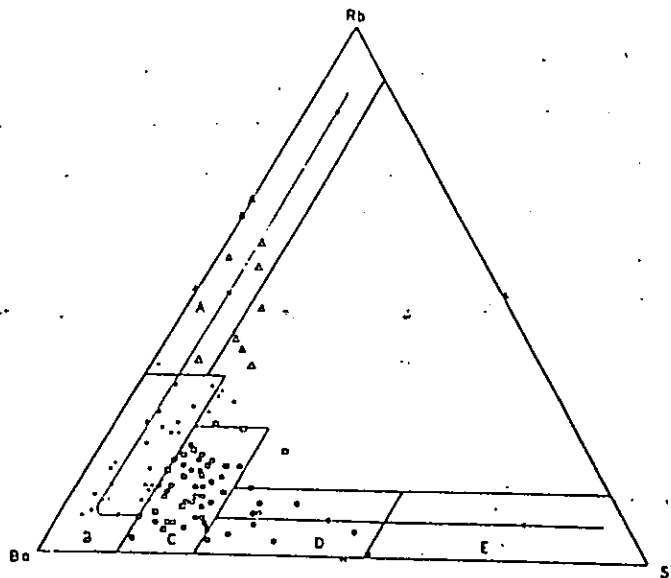


Fig. 5.3 - Diagrama ternário Rb-Ba-Sr de El Bouseily e El Sokkary (1975) usado por Kin (1987) na ordenação de 99 granitos do Cinturão Moçambicano em ordem de diferenciação. (A) granitos altamente diferenciados; (B) granitos normais; (C) granitos anómalos; (D) granodioritos; (E) dioritos.

Kin (1987), notou que existia uma certa correspondência entre a classificação de Condie (1978) e os grupos de rochas diferenciadas, especificamente : os granitos altamente diferenciados concentram-se maioritariamente no campo (I) com Si elevado, os granitos anómalos no campo (II) com K elevado e os granodioritos e quartzo dioritos no campo (III) com Ca elevado.

Utilizando o mesmo critério, as amostras neste estudo classificam-se da seguinte maneira:

1) Grupo de Nairoto

Quatro das cinco amostras do Grupo de Nairoto são altamente diferenciadas ;

2) Grupo de Nampula

As amostras dos 3 litotipos do Grupo de Nampula são discriminados do seguinte modo :

- a) Granitos - 7 amostras são classificadas como

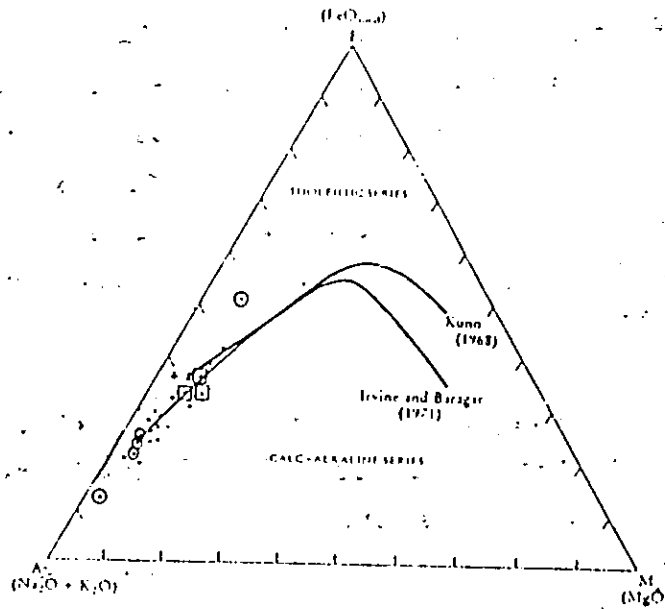


fig.5.4 -Diagrama AFM (Rollinson, 1993) . A= $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; B= Fe_2O_3 ; C= MgO .

Não se distingue entre uma tendência de diferenciação toleítica ou calco-alkalina, porque a maioria das amostras encontra-se no fim dos limites entre o campo calco-alkalino e o campo toleítico.

A distribuição das amostras é praticamente paralela à linha AF do diagrama e revela uma variação no teor dos álcalis e empobrecimento em ferro total.

5.2 - Conclusões

Não obstante, as dificuldades enfrentadas durante a realização deste trabalho, os objectivos preconizados foram alcançados, embora ainda aquém do que poderia ser feito para tornar o estudo mais completo.

Da classificação feita com base no diagrama ternário $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ usado por Condie (1981), conclui-se que a maioria das amostras estudadas são monzonitos quartzosos e granodioritos.

Utilizando a outra classificação de Condie (1978) a maioria das amostras encontram-se no campo (I) com Si elevado e no campo (III) com Ca elevado . O campo (II) com K elevado apresenta 2 amostras , sendo uma do litotipo dos Granitos do Grupo de Nampula.

A correspondência entre a classificação de Condie (1978) e os grupos de rochas diferenciadas com base na relação ternária Rb-Ba-Sr

Referências bibliográficas

- 1 - Afonso, R.S. (1976) A Geologia de Moçambique (Nota Explicativa da Carta geológica de Moçambique, Esc. 1:2000000), Maputo, Imp. Nac.
- 2 - Afonso, R.S. (1976) Contribuição para o conhecimento da tectónica de Moçambique (Nota Explicativa da Carta geológica de Moçambique, Esc. 1:2000000), LM, Emp. Mod.
- 3 - Aquater (1981) Cartografia geológica e Prospeção Mineira e Geoquímica. "não publicado", DNG.
- 4 - Fletcher, W.K., (1981) Analytical Methods In Geochemical Prospecting, 1ª ed. vol.1. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Oxford, New York. pp 57-70.
- 5 - Condie, K.C. (1978) Geochemistry of Proterozoic Granitic Plutons from New Mexico, USA (Chemical Geology) vol.21. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, Oxford, New York pp 131-149.
- 6 - El Bouseileiy, A.M. e El Sokkary, A.A. (1975), The Relation Between Rb, Ba e Sr In Granitic Rocks (Chemical Geology) vol.16. Elsevier Publ.Comp., Amsterdam, Oxford, New York pp 207-219.
- 7 - Jeffery, P.G. e Hutchison (1970) Chemical Methods of Rock Analysis, vol.36, 3ª ed., Frankfurt, Pergamon, 379 pp.
- 8 - Krauskopf, K. B. (1967) Introduction to Geochemistry, New York, McGraw Hill Book Company, 721 pp.
- 9 - Kin, F.D. (1987) Contribuição para o Estudo Geoquímico do Pegmatito de Nb-Ta de Muiane e caracterização geoquímica de granitos da Província Tectónica de

- 19 - Vassiliev, M. et. al. (1984) Contribuição para a geologia numa área das Províncias de Cabo Delgado e de Nampula - Projecto do Lúrio. Rel. inéd. BulGarGeoMin, ING, Maputo :

ANEXOS

ANEXOS -1

Neste anexo é apresentado o mapa de localização das amostras. As amostras pertencem ao Super-Grupo de Nampula. As amostras 3N, 4N, 15N, 24N e 26N pertencem ao Grupo de Nairoto, a amostra 53N ao litotipo de Granito do Grupo de Nampul, as amostras 12N, 27N e 28N ao litotipo dos Granitos Porfiróides do Grupo de Nampula e as restantes 6N, 16N, 36N, 37N, 41N, 42N, 44N, 47N, 49N, 50N, 54N, 58N, 59N, 60N, 61N e 63N ao litotipo dos Granitóides Migmatíticos.

O mapa original da localização das amostras foi fornecido pelo Departamento de Química da UEM e pertencem ao Programa de Investigação Geoquímica-Análise química de Materiais Geológicos, em curso naquele departamento. É também apresentado a tabela que indica a correspondência entre as referências das amostras do autor e do Museu Nacional de Geologia.

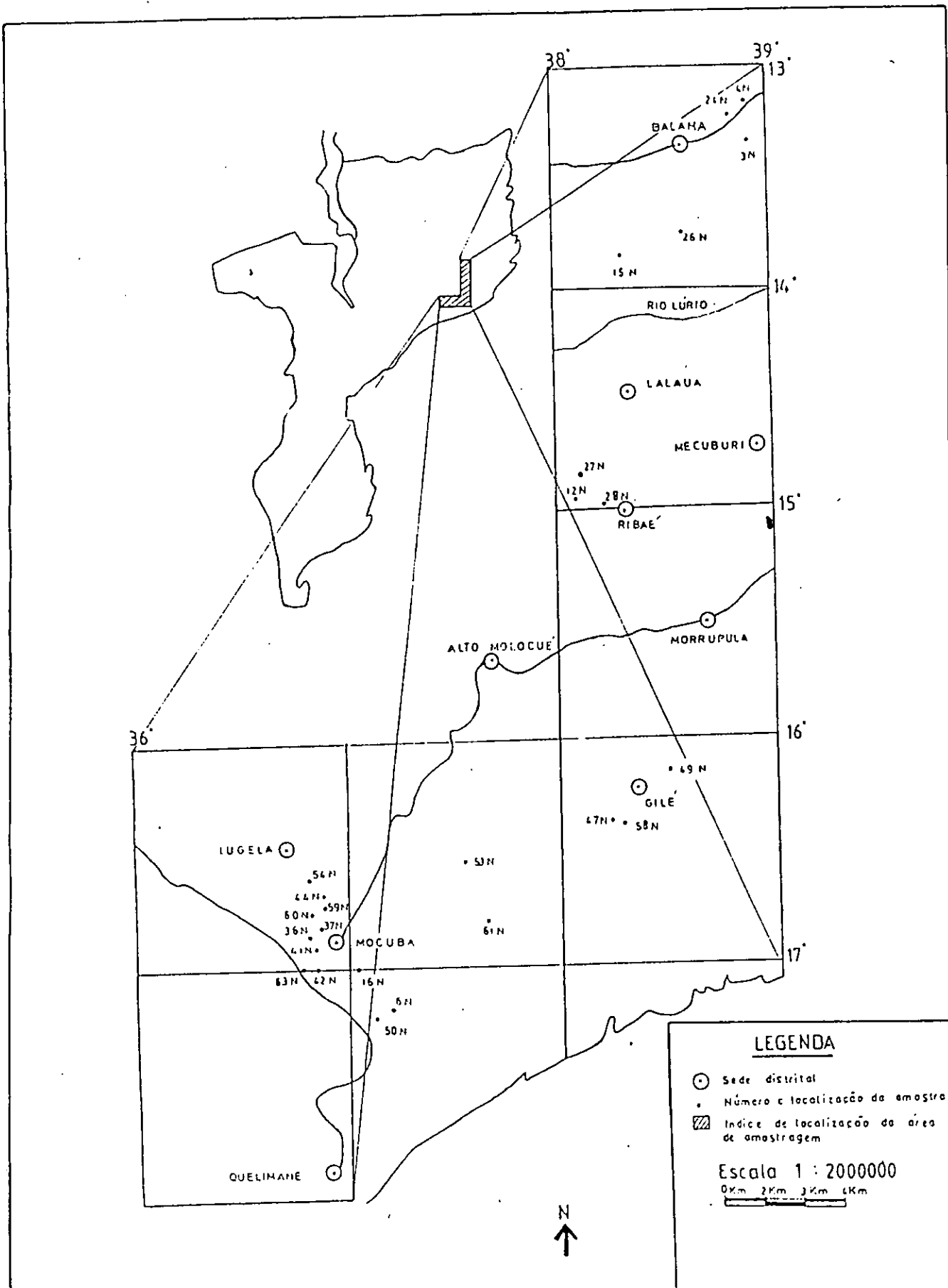


Tabela 1.1 - Correspondência entre as referências das amostras.
(A) referência do autor; (B) referências do Museu Nacional de Geologia.

A	B
3N	718 RA CD
4N	405 MA CD
6N	700 RB 20
12N	857 JLM-N
15N	423 C4 Ma
16N	700 RS 10
24N	675 RA
26N	721 MA
27N	749 JLM-N
28N	860 JLM-N
36N	672 RG 57
37N	672 RG 46
41N	672 RG 34
42N	699 RG 10
44N	644 RG 32
47N	619 RD-2
49N	587 RQ 16N
50N	700 RQ 37
53N	646 RL-13
54N	644 RE 58
58N	619 RF 19
59N	672 RE-9
60N	672 RE-18
61N	675 RE-15
63N	699 RB1N

ANEXO - 2

Neste anexo são apresentados os sinais gráficos dos padrões e das soluções-amostra de cada elemento. Cada amostra foi analisada em duas séries diferentes. Aqui são apresentados apenas os sinais de uma série.

O registo do sinal gráfico foi feito com um tempo de integração de 90 a 100 segundos para verificar e controlar a estabilidade do sinal de modo a tomar se necessário as devidas diluições das amostras, cujos picos davam sinais muito altos. O "branco" foi subtraído a todas as amostras, incluindo os padrões de referência.

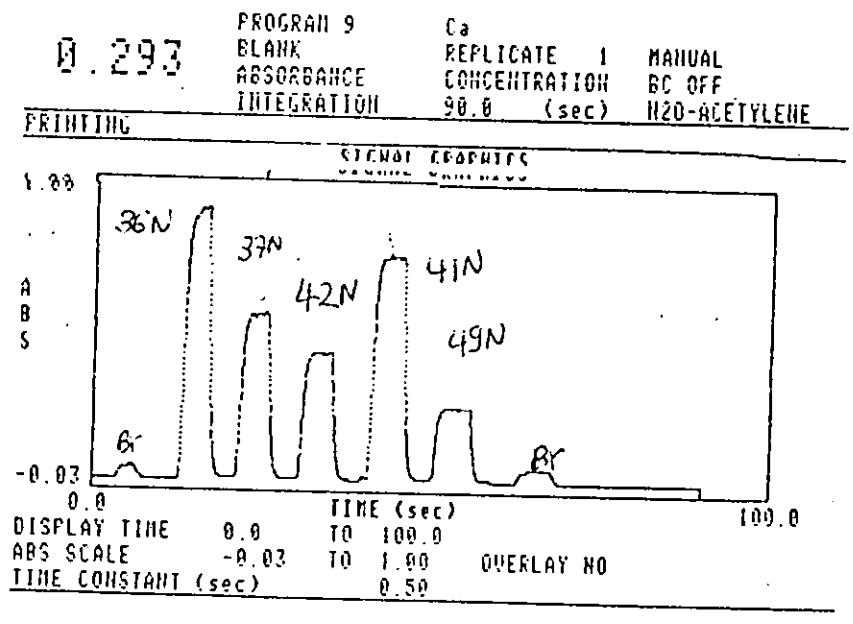
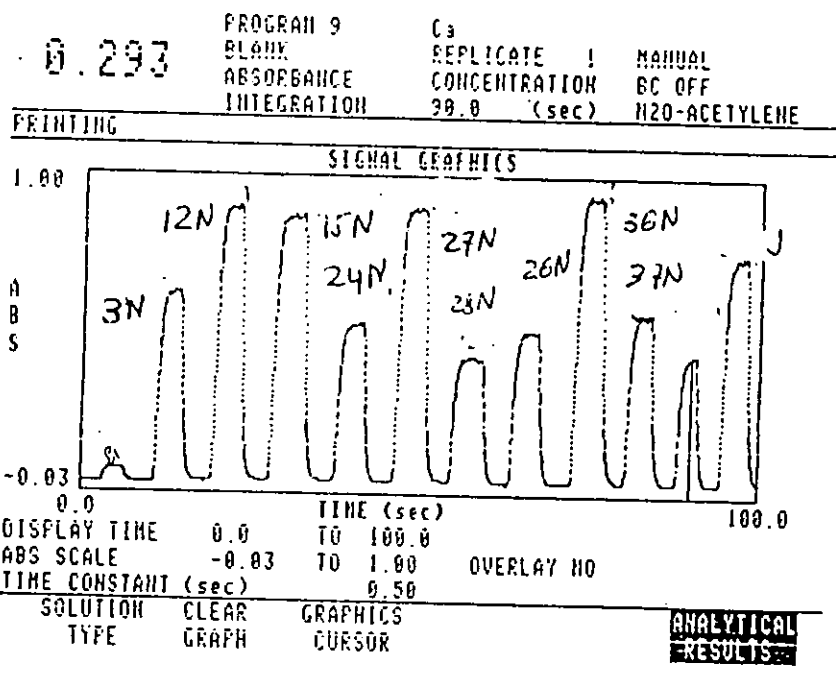
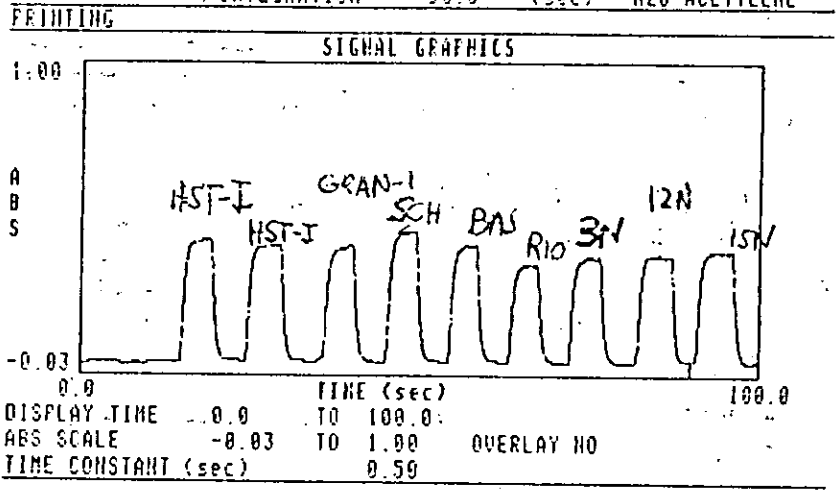


Fig. 2.1 - Registro do sinal gráfico dos padrões e das amostras para o Cálcio.

0.155 PROGRAM 12 A1
 SAMPLE 4 REPLICATE 2 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 90.0 (sec) H2O-ACETYLENE



PROGRAM 12
 0.155 SAMPLE 4 A1
 REPLICATE 1 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 90.0 (sec) H2O-ACETYLENE

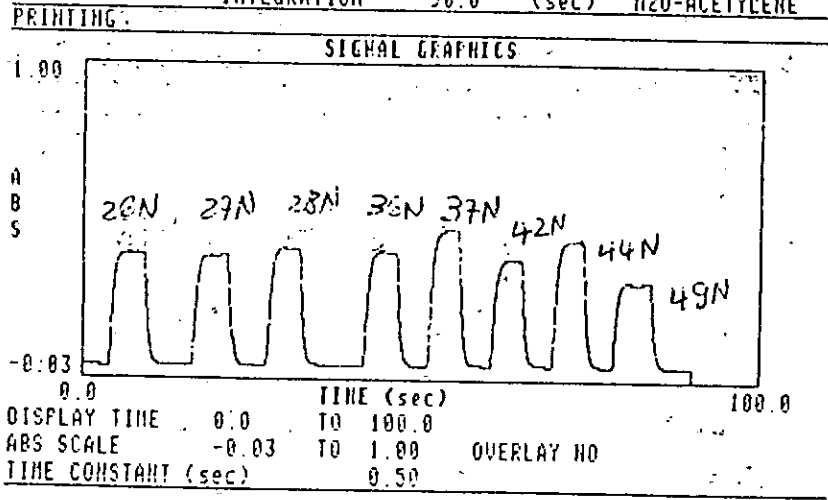
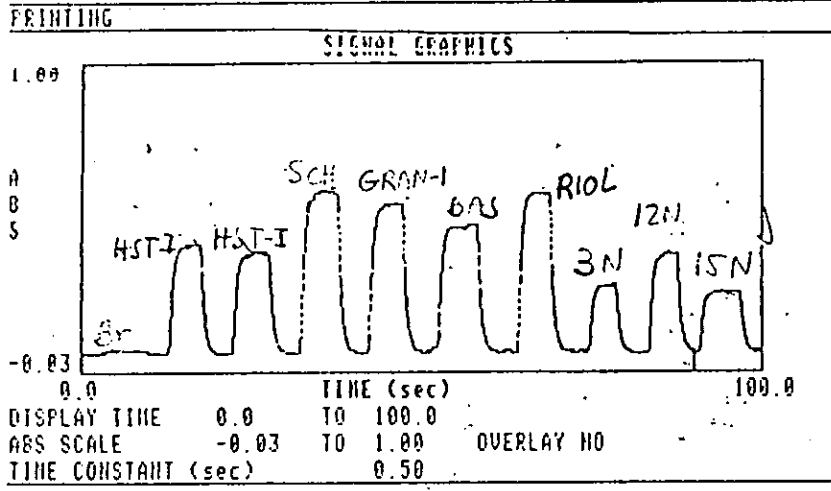


Fig. 2.2.- Registo do sinal gráfico dos padrões e das amostra para o Alúminio.

0.181 PROGRAM 1 Fe
 SAMPLE 2 REPLICATE 2 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 90.0 (sec) AIR-ACETYLENE



0.118 PROGRAM 1 Fe
 SAMPLE 2 REPLICATE 2 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 90.0 (sec) AIR-ACETYLENE

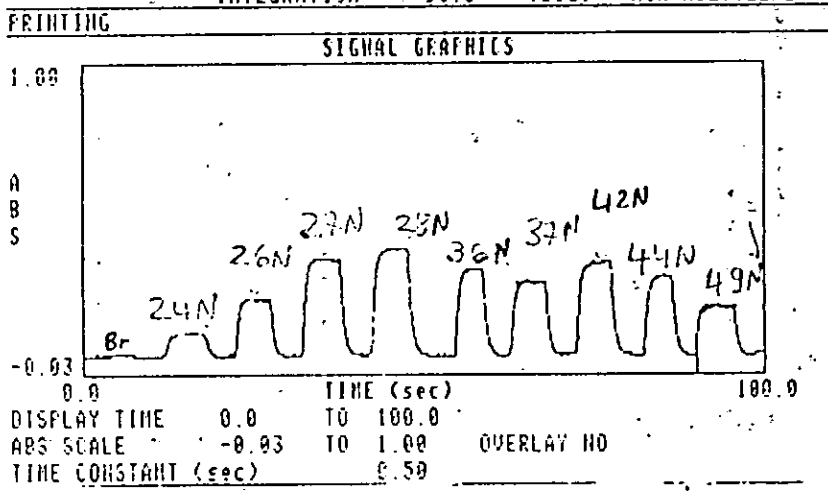
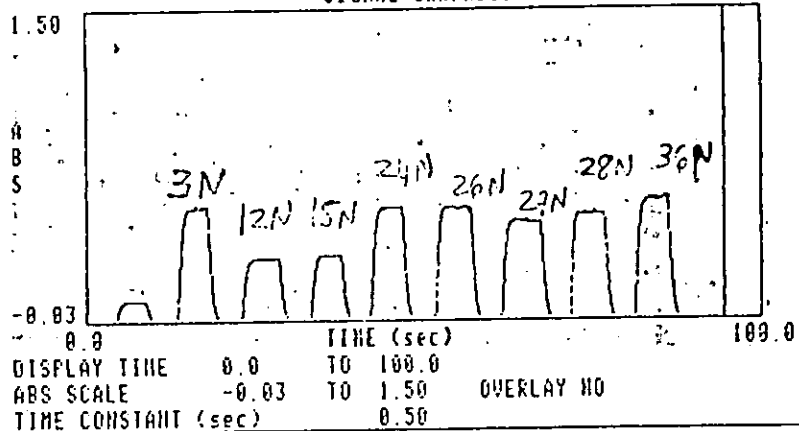


Fig. 2.3 - Rêgisto do sinal gráfico dos padrões e das amostra para o Ferro.

0.080 PROGRAM 14 K
 SAMPLE 2 REPLICATE 1 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 95.0 (sec) AIR-ACETYLENE

PRINTING

SIGNAL GRAPHICS



0.088 PROGRAM 14 K
 SAMPLE 2 REPLICATE 1 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 95.0 (sec) AIR-ACETYLENE

PRINTING

SIGNAL GRAPHICS

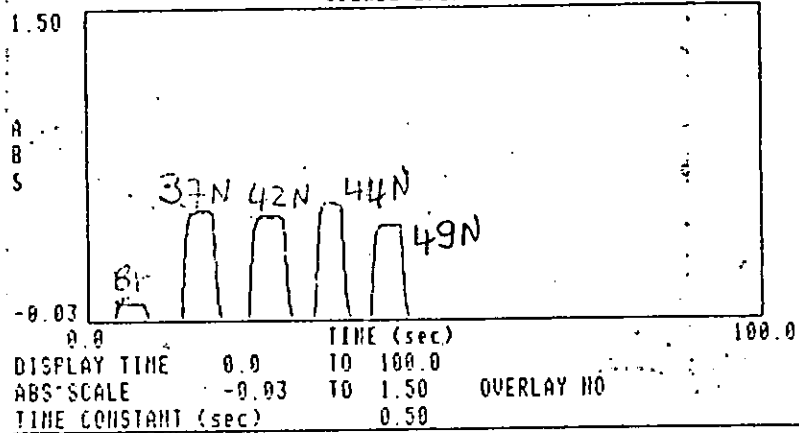
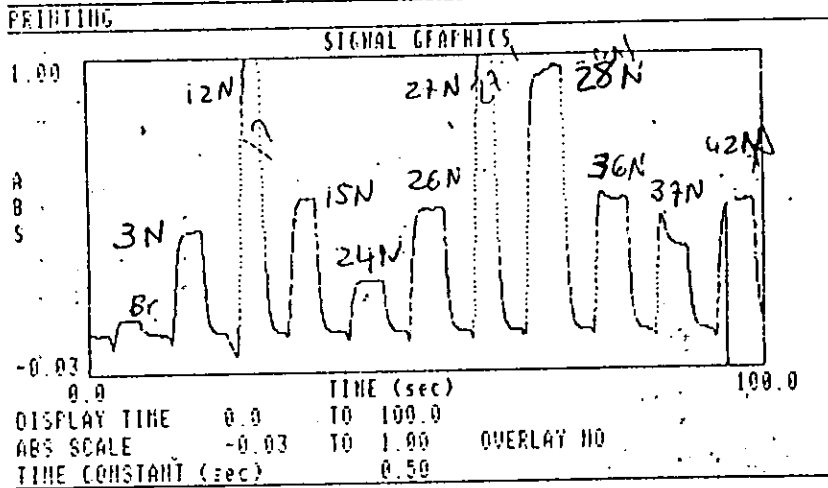


Fig. 2.4 - Registro do sinal gráfico dos padrões e das amostra para o Potássio.

0.135 PROGRAM 7 Hg
 BLANK REPLICATE 2 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 95.0 (SEC) AIR-ACETYLENE



0.135 PROGRAM 7 Hg
 BLANK REPLICATE 1 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 95.0 (SEC) AIR-ACETYLENE

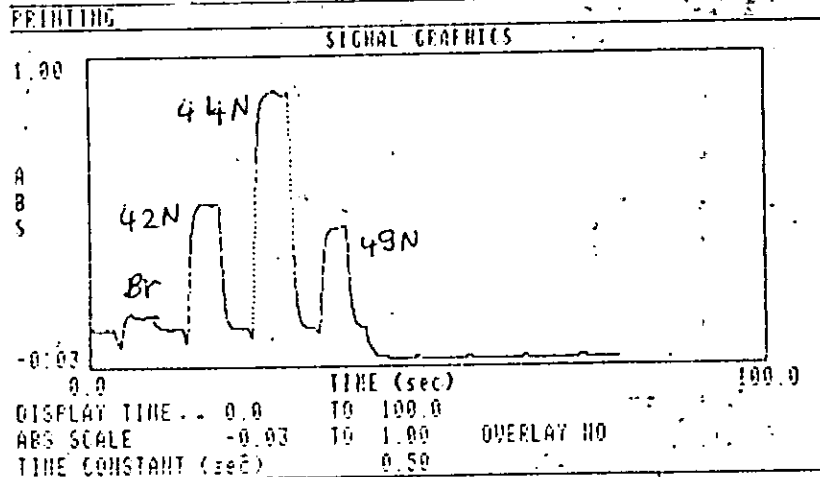


Fig. 2.5 - Registro do sinal gráfico dos padrões e das amostra para o Magnésio.

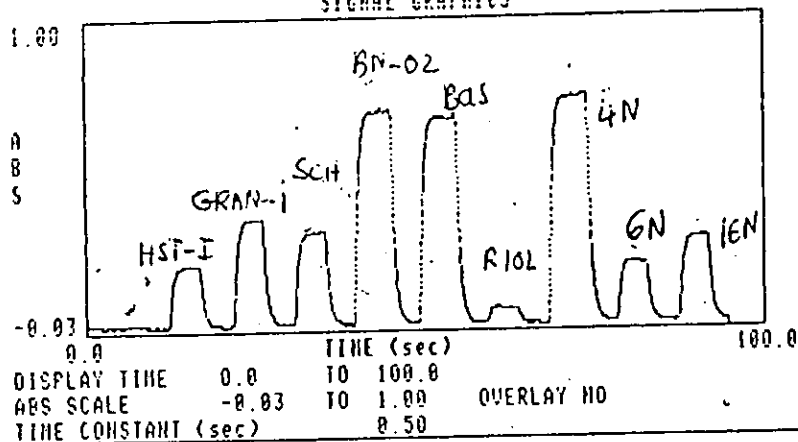
0.125

PROGRAM 3
SAMPLE 19
ABSORBANCE
INTEGRATION

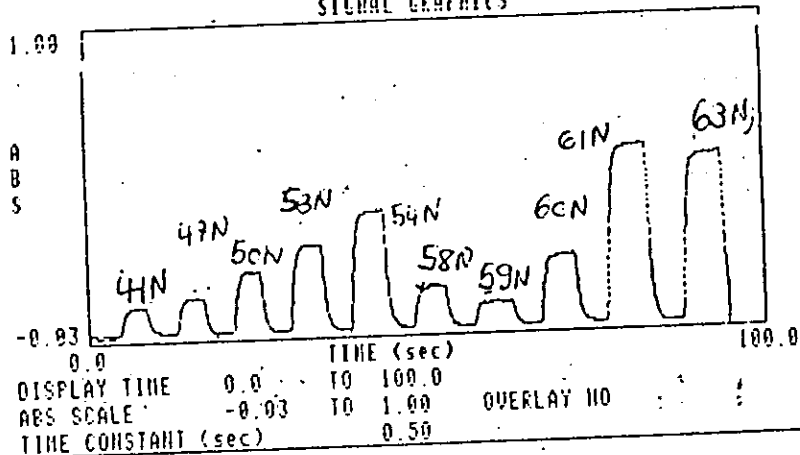
11a
REPLICATE 1
CONCENTRATION 80 OFF
95.0 (sec) AIR-ACETYLENE

PRINTING

SIGNAL GRAPHICS



SIGNAL GRAPHICS



SIGNAL GRAPHICS

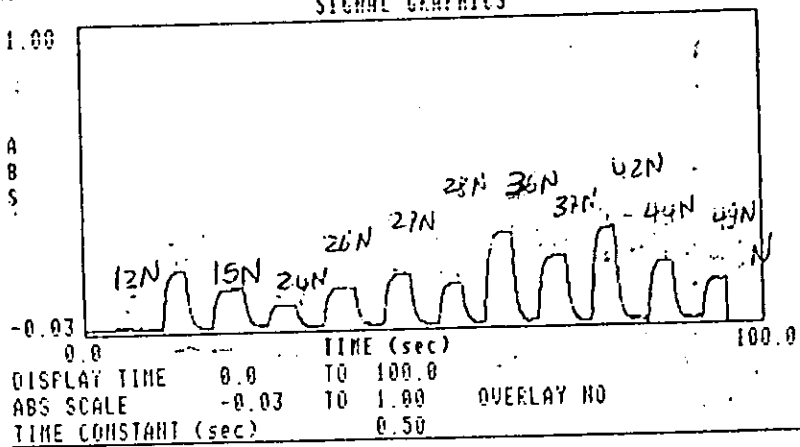
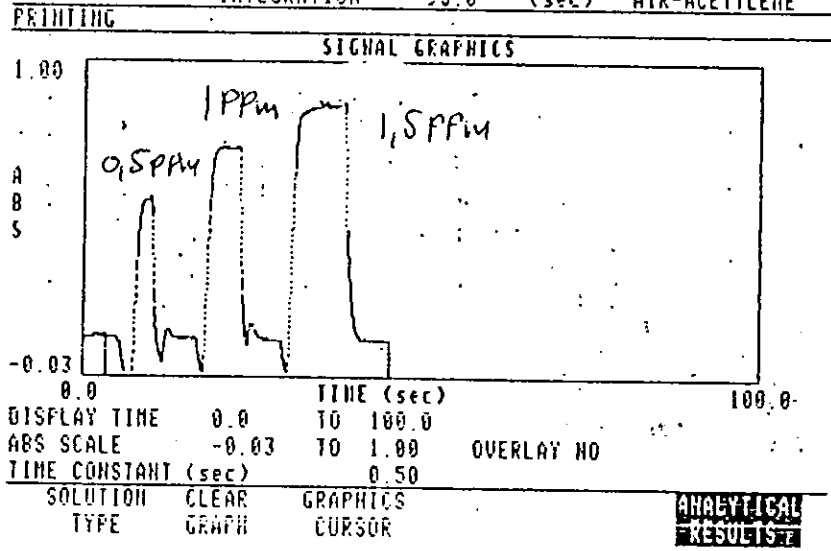


Fig. 2.6 - Registro do sinal gráfico dos padrões e das amostra para o Manganês.

0.628 PROGRAM 6 H₂
 SAMPLE 3 REPLICATE 1 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 95.0 (sec) AIR-ACETYLENE



0.628 PROGRAM 6 H₂
 SAMPLE 3 REPLICATE 1 MANUAL
 ABSORBANCE CONCENTRATION BC OFF
 INTEGRATION 95.0 (sec) AIR-ACETYLENE

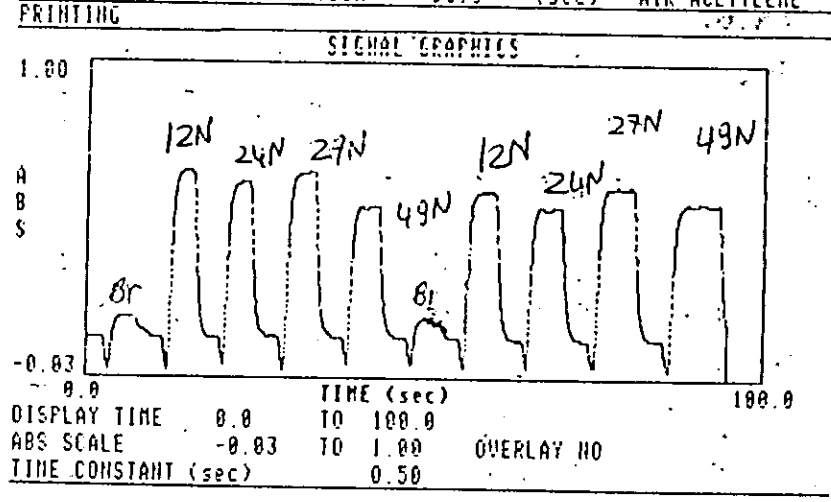


Fig. 2.7 -- Registo do sinal gráfico dos padrões e das amostra para o Sódio.

ANEXOS - 3

Neste anexo são apresentados os valores experimentais médios (média de duas séries de análise em dois "batches") , de cada elemento analisado . Esses valores são dados em ppm do metal e foram posteriormente convertidos em teores dos respectivos óxidos (em ppm) e finalmente em % dos mesmos óxidos. É também apresentada a tabela que indica as concentrações dos elementos analisados nos granitos e nas soluções-amostra. A relação entre essas concentrações é calculada pela fórmula (4) no texto.

Tabela 3.1 - Valores experimentais de Cálcio

"Batch -1"

Amostras	Valor médio de Ca (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do óxido (ppm)	Valor médio do óxido (%)
3N	4315	1,399	6037	0,60
12N	13196	1,399	18461	1,85
15N	6457	1,399	9033	0,90
24N	3424	1,399	4790	0,48
26N	6966	1,399	9745	0,97
27N	13591	1,399	19014	1,90
28N	12924	1,399	18081	1,81
36N	7405	1,399	10359	1,04
37N	19692	1,399	38541	3,85
42N	5447	1,399	7620	0,76
44N	10737	1,399	15021	1,50
49N	1421	1,399	1988	0,19

"BATCH-2"

Amostras	Valor médio de Ca (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do óxido(ppm)	Valor médio do óxido (%)
4N	4034	1,399	5644	0,56
6N	7587	1,399	10614	1,06
16N	10624	1,399	14863	1,49
41N	4126	1,399	5772	0,58
47N	5046	1,399	7059	0,71
50N	7706	1,399	10781	1,08
53N	10729	1,399	15009	1,50
54N	10525	1,399	14724	1,47
58N	7154	1,399	10008	1,00
59N	8566	1,399	11984	1,19
60N	16689	1,399	23348	2,33
61N	81887	1,399	11559	11,46
63N	15964	1,399	22334	2,23

Tabela 3.3 - Valores experimentais de Ferro

"Batch-1"

Amostras	Valor médio de Fe (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do Óxido (ppm)	Valor médio do Óxido (%)
3N	14375	1,430	20556	2,06
12N	21342	1,430	30519	3,05
15N	13075	1,430	18697	1,87
24N	4774	1,430	6827	0,68
26N	12548	1,430	17944	1,79
27N	20754	1,430	29678	2,97
28N	23545	1,430	33669	3,37
36N	18766	1,430	26835	2,68
37N	15866	1,430	22688	2,27
42N	20546	1,430	29381	2,94
44N	16972	1,430	24269	2,43
49N	10446	1,430	14938	1,49

"BATCH-2"

Amostras	Valor. médio de Fe (ppm)	Factor de conversão	Valor médio, do Óxido(ppm)	Valor médio do Óxido (%)
4N	33623	1,430	48081	4,81
6N	20319	1,430	29056	2,91
16N	20941	1,430	29946	2,99
41N	9819	1,430	14041	1,40
47N	8373	1,430	11973	1,19
50N	18243	1,430	26087	2,61
53N	22532	1,430	32221	3,22
54N	23232	1,430	33222	3,32
58N	11568	1,430	16542	1,65
59N	10898	1,430	15584	1,56
60N	12318	1,430	17615	1,76
61N	48096	1,430	68777	6,88
63N	30682	1,430	43875	4,39

Tabela 3.5 - Valores experimentais de Potássio

"Batch-1"

Amostras	Valor médio de K, (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do óxido (ppm)	Valor médio do óxido (%)
3N	28580	1,205	34439	3,44
12N	22465	1,205	27070	2,70
15N	26860	1,205	32366	3,24
24N	28100	1,205	33861	3,39
26N	28130	1,205	33897	3,39
27N	24073	1,205	29008	2,90
28N	27160	1,205	32728	3,27
36N	33040	1,205	39813	3,98
37N	28860	1,205	34776	3,48
42N	26460	1,205	31884	3,19
44N	31640	1,205	38126	3,81
49N	23793	1,205	28671	2,87

"BATCH-2"

Amostras	Valor médio de K (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do óxido (ppm)	Valor médio do óxido (%)
4N	22450	1,205	27052	2,71
6N	26200	1,205	31571	3,16
16N	27840	1,205	33547	3,35
41N	27507	1,205	33146	3,31
47N	21340	1,205	25715	2,57
50N	35980	1,205	43356	4,34
53N	28170	1,205	33945	3,39
54N	19700	1,205	23739	2,37
58N	25173	1,205	30333	3,03
59N	24240	1,205	29209	2,92
60N	584	1,205	704	0,07
61N	10390	1,205	12519	1,25
63N	24327	1,205	29314	2,93

Tabela 3.7 - Valores experimentais de Manganês

"Batch-1"

Amostras	Valor médio de Mn (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do óxido (ppm)	Valor médio do óxido (%)
3N	482	1,291	622	0,06
12N	211	1,291	272	0,03
15N	167	1,291	216	0,02
24N	86	1,291	111	0,01
26N	155	1,291	200	0,02
27N	174	1,291	225	0,02
28N	133	1,291	172	0,02
36N	354	1,291	457	0,05
37N	243	1,291	314	0,03
42N	385	1,291	497	0,05
44N	216	1,291	279	0,03
49N	134	1,291	173	0,02

"BATCH-2"

Amostras	Valor médio de Mn (ppm)	Factor de conversão	Valor médio do óxido (ppm)	Valor médio do óxido (%)
4N	1172	1,291	1513	0,15
6N	215	1,291	278	0,03
16N	329	1,291	425	0,04
41N	104	1,291	134	0,01
47N	131	1,291	169	0,02
50N	227	1,291	293	0,03
53N	331	1,291	427	0,04
54N	489	1,291	631	0,06
58N	148	1,291	191	0,02
59N	89	1,291	115	0,01
60N	265	1,291	342	0,03
61N	852	1,291	1099	0,11
63N	802	1,291	1035	0,10

Tabela 3 - As concentrações dos elementos analisados nos granitos e nas soluções-amostra. A relação entre essas concentrações é calculada pela fórmula (4) no texto.

Elemento	Em granitos (ppm)*	Em solução(ppm)
Cálcio	16000	80
Alumínio	77000	385
Ferro	27000	135
Magnésio	1600	8
Manganês	400	2
Sódio	28000	140
Potássio	33000	165

ANEXO - 4

Neste anexo são representados os resultados experimentais dos padrões (valores médios) e os valores teóricos dos padrões.

HST-I, Schist, Gran-I e BN-02 são padrões de referência fornecidos pela Universidade de Utrecht da Holanda com os respectivos certificados. Foram usados na determinação de cada elemento para a verificação da exactidão e precisão das medições.

O basalto (BAS) e o riolito (Riol) são rochas dos Pequenos Libombos . Não tem certificado.

Tabella 1 - Valores médios dos padrões (em ppm) fornecidos pela Universidade de Utrecht da Holanda, usados para a verificação da exactidão da exactidão do método de ataque das amostras.

AMOSTRAS	Cálcio	Alumínio	Ferro	Potássio	Sódio	Magnésio	Manganês
HST-1	4400	79600	10000	34400	25200	2400	310
GRAN-1	10500	73389	15900	44300	255090	2955	542
BN-02	74000	96240	53000	6060	22100	33800	1239
SCHIST	1840	87387		28200	8590	12750	513

Tabella 2 - Valores experimentais dos padrões (em ppm) usados para a comparação com os valores fornecidos pela Universidade de Utrecht. Foi admitido um erro relativo máximo até 10%.

AMOSTRAS	Cálcio	Alumínio	Ferro	Magnésio	Manganês	Sódio	Potássio
HST-1	4269	79800	9233	2627	250	25260	31530
GRAN-1	8913	73389	14497	2980	486	23850	31960
BN-02	62674	96240	58257	31150	1107	21370	5520
SCHIST	1681	87387		12020	436	9225	25695
RIOLITO	1694	62400	15913		61	16765	32390
BASALTO	45940	75500	58338	21350	1003	17050	14670

ANEXO - 5

Neste anexo são apresentadas as observações e comentários do Dr Bussink à certa dos resultados da fase preliminar deste trabalho.

Proposal Trabalho Licenciatura for E. Sumburane
by Dr. R.W. Bussink (November 1994).

1. Select groups of granites with as much samples as possible. The 'group of Nampula' with about 15 samples should be chosen first.
2. Destruction of the samples in batch-mode. This means that a series of samples should be combined in one group and analyzed as a single batch. For instance a total of 25 samples would comprise of 5 rock standards, 2 lab standards (Libombos), 1 blank with the number of the batch, 14 rock samples and 3 randomly chosen samples as duplicates.
3. After destruction of the samples and standards the following elements should be measured:
 - a. Na with 0.20% K/ml as an ionisation buffer.
 - b. K with 0.10% Na/ml as an ionisation buffer.
 - c. Ca with 1.0% La/ml as a buffer.
 - d. Mg with 1.0% La/ml as a buffer. The Ca and Mg determinations can be made in the same dilution.
 - e. Fe.
 - f. Mn.
 - g. Li with emission and Na+K in the standards. The concentration of Na and K should be about the same as in the samples.
 - h. Ti with 0.20% K/ml as a buffer.
 - i. Cu (?).
 - j. Zn (?).
 - k. Possibly also Co, Ni and Cr. As the contents of these elements are normally low in granites, these determinations will be difficult to make in the flame. Graphite furnace determinations are possible only if the blank value is extremely low.

For the correct concentrations of the buffers etc. the manual of the Varian should be consulted.

4. Comparison of the rock standard values with the reference values. These values should not deviate more than 2 standard deviations from the mean value. If this is not correct find the cause of the deviation (contamination, glassware not clean, dust particles etc.). Eventually consult with the Chemistry Department. Remember to correct the analytical values with the value for the blank! Possibly the destruction method and/or preparation has to be modified. Each evening the results of the measurements of that day should be checked against the reference values. Check also the blank value, it should be as low as possible. The duplicate values of the samples should not deviate more than maximum 10%. Close to the detection limit a much higher error will be found.
5. If the results are correct continue with the next group of destructions (see point 2).

Remarks about the analytical work of december and january.

Utrecht, march 21, 1995

First of all a remark about the average abundances in felsic rocks. These values are given in ppm for the elements, not the oxides. So you do not have to calculate the major element oxides for iron, sodium and potassium etc. If Fe (iron) is 27000 ppm this means that the average content in felsic rocks is 27000 ppm Fe (not FeO).

For magnesium it is 5600 ppm Mg.

Analytical work

Copper

The calibration curve for copper is excellent. But the concentration of copper in your solutions is very low. The highest concentration in solution is about 0.65 ppm. This means that you are only working in the lower part of your calibration curve. I would suggest to take different standards with lower concentrations. For example:

0 - 0.5 - 1.0 - 2.0 - 3.0 ppm Cu.

The results from the rock standards are good. But you have to remember that you are measuring very close to the detection limit for the solutions. This means that a result of 6 ppm can be 9 ppm the next time, or even 3 ppm. The RSD (relative standard deviation) tells you only something about the spreading during the measurement. Your mistakes made during sample preparation and handling are not included. So the final uncertainty will be larger. Close to the detection limit it can be 50% and more.

The low copper concentrations in the solutions can be very well measured by the graphite furnace analyzer. However, I had no time to explain it to you. We keep it for the next time. I will try to find an alternative method for measuring the low copper concentrations.

That your blank gives a negative concentration is normal. Because the samples and the blank solution do not have the same matrix. Your rock solutions contain extra sodium, potassium, iron etc. This influences the final result of the measurement. As long as the measured concentration is very low, close to zero, there is no problem.

Sodium

The calibration curve for sodium is excellent. As you can see it is also curved. The absorbance value of the 3 ppm standard is already 0.9 absorbance units which is almost too high to be measured with a small error. Also, your maximum concentration in solution is 1.7 ppm. Like copper I would suggest the following calibration curve for sodium:

0 - 0.5 - 1.0 - 1.5 - 2.0 ppm Na.

For iron you do not have to correct for FeO as you did in your list. Just multiply the results by 20000 (see also sodium). The concentration of iron after destruction in the solution will be $27000 / 200 = 135$ ppm for an average felsic rock. The corrected concentration for the standard SCHIST will be $2.44 \times 20000 = 48800$ ppm (= 4.88 %Fe). This value is close to the reference value of the schist (=5.30 %Fe), but not close enough. For GRAN-1 and HST-1 the results are in good agreement but G-2 differs more than 100%! What went wrong? Did you also check for the contamination in the fume cupboard? Is it over or are there still particles inside your teflon crucibles?

Manganese

The calibration curve for manganese is good. A pity that you only calibrated till 4 ppm instead of 5 ppm. Therefore you have an overrange value for the Limbos basalt. It also means that the given calibration curve and the samples are not correlated with each other!

For manganese you do not have to correct for MnO as you did in your list. Just multiply the results by 200. If you need the oxide values you can always recalculate your results to MnO later.

The concentration of manganese after destruction in the solution will be $500 / 200 = 2.5$ ppm for an average felsic rock. The corrected concentration for the standard SCHIST will be $2.151 \times 200 = 430$ ppm Mn. This value is too low compared to the reference value. The same is true for the other rock samples so I suspect that your solutions for calibration were not correct. Try to find out what went wrong and analyze the samples again with freshly prepared calibration standards.

N₂ / ethylene flame

If you light the N₂ flame and smell burning paint you can do two things:

... you can use the flame but then the paint on the chimney will start to burn. You can continue as long as it will not burn. After some time the paint will be gone and the smell will also be gone.

... you can remove the paint from the chimney.

Check also if the distance between the flame and the chimney is according to the values given in the Varian installation manual.

Materials

I have also sent the gloves for the furnace, including teflon stirring rods. New rubber balloons for the pipettes will arrive shortly, they were not yet available in Holland. Other materials and extra books will also be ordered.

Good luck with your work.



(which are much better) I get the impression that there is still a contamination problem with iron. This problem may explain why your duplicates differ more than 2%.

After diluting your samples most of the iron concentrations are around 5 ppm in solution. This means that your calibration curve should be: 0 - 2.5 - 5.0 - 7.5 - 10 ppm Fe. This line should cover your sample concentration range.

Note: and again sample 61N differs much from the rest.

Aluminium

As for iron I would suggest to take some more standards to prepare your calibration line. So you have to add a standard with a concentration of 25 ppm Al. As most of your sample concentrations are between 33 and 113 ppm in solution also add extra standards as 75 and 125 ppm Al. This will give a better definition of your calibration curve.

Your duplicate analyses for aluminium are not so good. The relative standard deviation is between 0.9 - 14%. However, as aluminium is a major element it should be less than 2%. Achieving this will be difficult. I suspect that either your destruction method was not quantitative or your dilutions were not properly done.

As there are many interferences in the N₂O-acetylene flame, did you add KCl to suppress ionization effects? Your samples should contain about 0.2% K after the final dilution. Remember that the zero-value for the calibration curve should also contain 0.2% K.

Sodium

Your calibration curve for sodium is good but you can not measure concentrations higher than 2 ppm in solution because of the strong curvature of the calibration line. It is better to stop at 1.5 ppm and make another dilution for samples with higher concentrations.

Did you make the dilutions with KCl to suppress the ionization effects? After dilution the sample solutions should contain about 0.2% K. You also have to calibrate with 0.2% K in standards and the zero-value solution.

Several duplicate values of your samples are below 2% RSD. Other however are much higher. With sodium you should be very careful about contamination (your fingers and hands contain a lot of sodium!). And what happened to sample 54N? A typing error? Calculate the relative standard deviation for your samples. Everything above 2% RSD should be regarded with suspicion. As a rule of thumb your duplicate values for sodium should not differ more than about 5000 ppm. So some results are good (3N, 15N, 26N) but others are worse (24N, 49N, 41N).

Manganese

Your calibration line is strongly curved. Just as for the other elements I would suggest to use more standards (2, 4 and maybe 6 ppm). Most of your duplicate samples are good but some have a %RSD larger than 5% (BN02, SCHIST, 3N, 4N, 61N). The reference standards are still somewhat lower. So in this case you should