

# Elementos maiores, menores e traços, em rochas ígneas do escudo cristalino paranaense por fluorescência de raios X

Ademar O. FERREIRA<sup>1</sup>, Brigitte R. S. PECEQUILO<sup>1</sup>, Marcos A. SCAPIN<sup>2</sup>, Vera L. R. SALVADOR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA)/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN),  
[aoferreira@ipen.br](mailto:aoferreira@ipen.br), [brigitte@ipen.br](mailto:brigitte@ipen.br)

<sup>2</sup>Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA)/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN),  
[mascapin@ipen.br](mailto:mascapin@ipen.br), [vsalvado@ipen.br](mailto:vsalvado@ipen.br)

## Resumo

Os elementos constituintes maiores e menores de 30 rochas ígneas ácidas e básicas (granitos, sienitos, riolitos e um basalto) do embasamento cristalino paranaense foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF), para avaliar a semelhança das amostras em termos do teor composicional. As correções dos efeitos interelementos (absorção/intensificação) foram realizadas por meio do método de Parâmetros Fundamentais (FP). A metodologia foi validada utilizando-se um material de referência certificado. Os principais óxidos encontrados associados aos elementos quantificados são SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, SO<sub>3</sub>, NiO, ZnO, Rb<sub>2</sub>O. Por meio de análise estatística, as amostras estudadas foram organizadas em 3 grupos de composições semelhantes: sienitos, granitos claros e basalto e granitos escuros. Os resultados mostram que a técnica WDXRF é uma ferramenta robusta que permite distinção mesmo entre amostras geológicas semelhantes.

Rochas graníticas, Fluorescência de raios-X, Escudo cristalino Paranaense

## Abstract

Major and minor components of 30 acid and basic igneous rocks (granites, sienites, riolites and a basalt) of the Paraná state crystalline basement were determined by X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF), in order to evaluate the similarity in terms of the compositional content. The corrections of interelements effects (absorption/intensification) were performed by means of the fundamental parameters (FP) method. The methodology was validated using a certificated reference material. The main oxides found associated with the quantified elements are SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, SO<sub>3</sub>, NiO, ZnO, Rb<sub>2</sub>O. Through statistical analysis, the studied samples were organized in 3 groups of similar compositions: sienites, light granites and basalt and dark granites. The results show that the WDXRF technique is a robust tool that enables distinction even between similar geological samples.

Granitic rocks, x-ray Fluorescence, crystalline Shield of Paraná

## 1. Introdução

O estado do Paraná é geologicamente representado por um intervalo de idades, desde as mais antigas de 2,8 bilhões de anos até o presente, FIG. 1, que pode ser dividido do ponto de vista de vocação mineral em quatro compartimentos: Cobertura Sedimentar Mesozóica; Grupo São Bento; Grupos Passa Dois, Guatá, Itararé e Paraná; Embasamento (ou escudo) cristalino (MINEROPAR, 2013).

O objetivo deste trabalho é avaliar a semelhança, em termos de teor composicional (elementos maiores, menores e traços) de rochas graníticas extraídas do embasamento

cristalino paranaense e utilizadas na construção civil tanto como agregados como rochas ornamentais. Este trabalho é parte de um projeto maior, cujo objetivo final é avaliar propriedades radiométricas e petrofísicas destas rochas.

## 2. Localização da área de estudo

O embasamento (ou escudo) cristalino é formado por rochas magmáticas, metamórficas e vulcânicas sedimentares paleozóicas e mesozóicas da Bacia Sedimentar do Paraná. Geograficamente, esta porção corresponde ao Litoral e Primeiro Planalto paranaense e é representada por uma ampla diversidade de ambientes e tipos litológicos que ocupam cerca de 10 % do território paranaense (21,000 km<sup>2</sup>), sendo responsável por cerca de 65 % do valor da produção mineral paranaense (MINEROPAR, 2010).

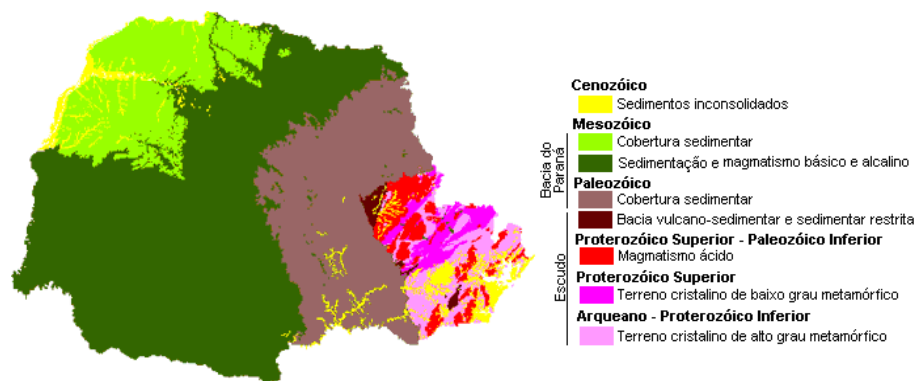


Figura 1 Geologia do Paraná, modificado de (MINEROPAR, 2010).

## 3. Materiais e Métodos

Os elementos constituintes maiores e menores de 30 rochas ígneas ácidas e básicas (granitos, sienitos, riolitos e um basalto) do embasamento cristalino paranaense foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF).

As determinações das concentrações dos elementos químicos nas amostras foram realizadas sem tratamentos químicos prévios. Uma massa de 1,8 g de amostra adicionada a 0,2 g de cera em pó (Hoechst wax C Micropowder) foram homogeneizados em um misturador mecânico (Spex Mixer / Mill) por 5 min e compactadas em uma prensa hidráulica sobre uma base de ácido bórico (cerca de 1,5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).

As pastilhas resultantes, de dupla camada, com (25,01 ± 0,01) mm de diâmetro e (5 ± 1) mm de espessura total, foram medidas com um WDXRF, modelo RIX 3000, da Rigaku, Co., com tubo de raios X de Ródio, 50 kV x 50 mA, colimador de 20 mm, detector de cintilação (NaI/Tl) para os elementos pesados (Z > 20) e proporcional de fluxo (mistura P-10)

para os elementos leves. A determinação quantitativa dos elementos foi realizada por meio do método dos Parâmetros Fundamentais (PF) (Lachance, 1995; Scapin, 2003).

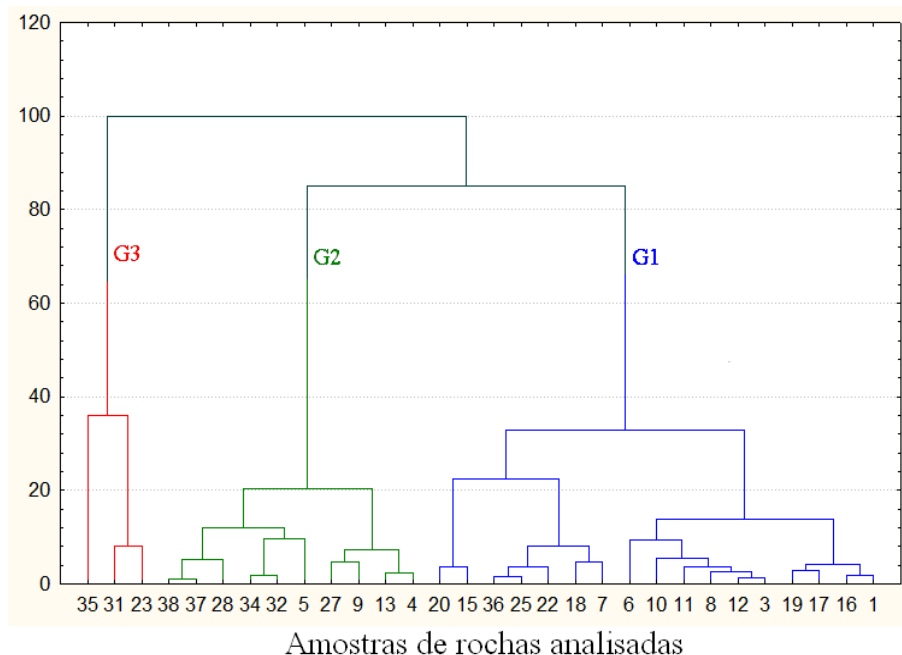
A validação da metodologia, foi realizada por meio de testes estatísticos, segundo procedimento do INMETRO, (INMETRO, 2010), usando um material de referência certificado (MRC 2709, San Joaquin Soil, NIST).

Os teores dos maiores e menores constituintes determinados nas amostras foram analisados com o software Statistica versão 9 (Statistica9, 2009), fazendo uma análise de agrupamento (clusters) pelo método Ward (distâncias euclidianas).

#### 4. Resultados e Discussão

Os óxidos maiores identificados nas amostras são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , os menores,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{SO}_3$  e os elementos traços,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ , e  $\text{Rb}_2\text{O}$ .

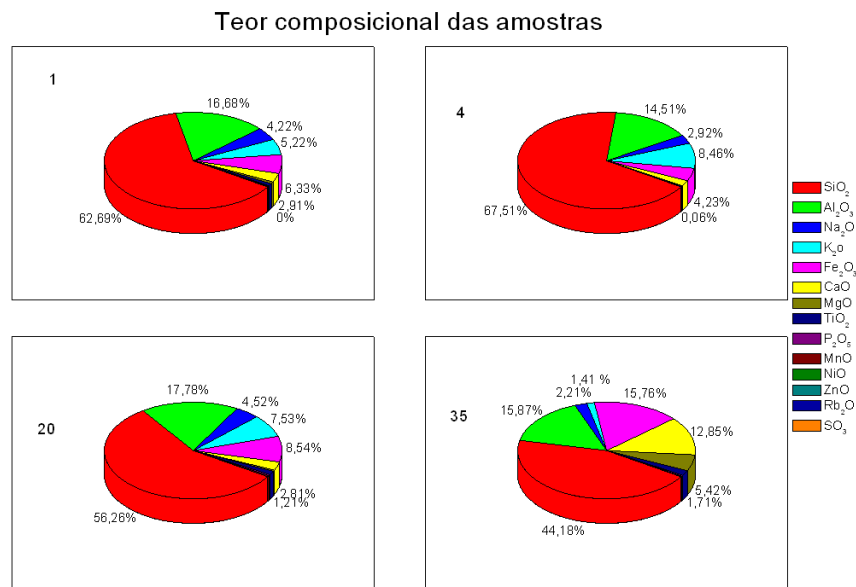
A análise de agrupamento (clusters) dos teores dos óxidos nas 30 amostras, com o software Statistica9, é apresentado na FIG. 2.



**Figura 2** Análise por agrupamento dos óxidos principais constituintes das amostras.

Esta análise mostra que, quanto à composição, as amostras são divididas em três grupos, por grau de semelhança. O G1 engloba 17 amostras majoritariamente sienitos, o G2 engloba 10 amostras principalmente granitos e um riolito e está separado do grupo 1 por uma distância de 84 %. O G3, constituído por 3 amostras, um basalto e dois granitos escuros, é separado do G1 por uma distância de 70 % e do G2 por 16 %. Assim, pode-se considerar que o G3 está mais próximo do G2 do que do G1.

Para melhor visualização, quatro amostras, extremos dos agrupamentos G1, G2 e G3, foram representados em termos do teor composicional, como mostrado na FIG. 3.



**Figura 3** Teor em (%) de óxidos nas amostras 1, 4, 20 e 35 extremos do dendograma.

As amostras 1 e 35 fazem parte dos extremos de todo o agrupamento e as amostras 4 e 20 são extremos entre os dois grupos (G1 e G2) e estão aproximadamente no centro do agrupamento.

Na FIG. 3 pode-se observar que a principal diferença em termos de concentração de óxido é devida ao óxido de silício SiO<sub>2</sub>, cuja concentração nas amostras extremas do dendograma é de aproximadamente 19 %; como uma segunda variação importante pode-se destacar o óxido de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com variação de aproximadamente 10%. Para os demais óxidos as variações são menores.

Este estudo mostrou que a técnica de fluorescência de raios X (WDXRF) é uma ferramenta útil para a determinação do teor composicional de rochas, mesmo que similares, e o seu uso associado à técnicas estatísticas permite realizar um agrupamento quanto a composição.

### Referências Bibliográficas

- INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS, DOQ-CGRE-008, 3ª Rev., FEV/2010.
- LACHANCE, G. R.; FERNAND, C. *Quantitative x-ray fluorescence analysis*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1994.
- MINEROPAR (2010). [www.mineropar.pr.gov.br](http://www.mineropar.pr.gov.br). Acessado em 2010
- MINEROPAR (2013). [www.mineropar.pr.gov.br](http://www.mineropar.pr.gov.br). Acessado em 2013
- SCAPIN, M. A. (2003). Aplicação da difração e Fluorescência de raios-X (WDXRF): Ensaios em argilominerais. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- STATISTICA9 (2009). Statsoft inc.