



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 495

**QUÍMICA, MICROMORFOLOGIA E REFINAMENTO POR
RIETVELD DAS FASES MINERAIS DA ARGILA DE
BELTERRA EM RONDON DO PARÁ**

Dissertação apresentada por:

LEONARDO BOIADEIRO AYRES NEGRÃO

Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann (Universidade Martin-Luther Halle-Wittenberg, Alemanha)

**BELÉM
2017**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Negrão, Leonardo Boiadeiro Ayres, 1992-
Química, micromorfologia e refinamento por Rietveld
das fases minerais da Argila de Belterra em Rondon do Pará /
Leonardo Boiadeiro Ayres Negrão. – 2017.

xii, 76 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Marcondes Lima da Costa

Coorientador: Herbert Pöllmann

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Geologia e Geoquímica, Belém, 2017.

1. Bauxita - Amazônia. 2. Argila - Amazônia. 3.
Caulinita – Amazônia. 4. Método Rietveld. I. Título.

CDD 22. ed. 549.5309811



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**QUÍMICA, MICROMORFOLOGIA E REFINAMENTO POR
RIETVELD DAS FASES MINERAIS DA ARGILA DE
BELTERRA EM RONDON DO PARÁ**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

LEONARDO BOIADEIRO AYRES NEGRÃO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 20 / 02 / 2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Oscar Jesus Choque Fernandez
(Membro – IFPA)

Prof. Dr. Henrique Kahn
(Membro – USP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela proteção e mantimento de fé que ajudou a enfrentar os desafios diários à realização deste trabalho;

À minha amada família, em especial aos meus pais Celso e Terezinha e meus irmãos Jaqueline e Alécio, e à minha namorada, Gabriela;

Aos professores Dr. Marcondes Lima da Costa e Dr. Herbert Pöllmann, pela oportunidade, pelas correções, sugestões, direcionamento e por servirem de exemplo na vida acadêmica;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela bolsa de estudos concedida e à empresa Votorantim Metais por ter concedido acesso às áreas de pesquisa e por todo o suporte de campo;

A todo o programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da UFPA, pela infraestrutura e apoio, em especial a secretária Cleida Freitas e aos professores Dr. Rômulo Angélica e Dr.^a Simone Paz;

Aos queridos amigos do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) da UFPA, especialmente ao Pablllo Santos, Priscila Gozzi, Laís Aguiar, Daiveson Abreu, Davis Castro, Suyanne Rodrigues, Gisele Marques, Alessandro Leite, Glayce Valente, Heliana Pantoja, Maria do Socorro Progene, Fernanda Sobrinho, Patrícia Pinheiro e José Diogo pelo companheirismo e suporte;

Ao Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFPA, em especial ao químico Msc. Natalino Valente, e ao Laboratório de Microanálises e Laboratório de Caracterização mineral (LCM);

Ao grupo de pesquisa e amigos do laboratório de mineralogia da universidade de Martin-Luther Halle-Wittenberg;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com a realização desta dissertação.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

Depósitos de bauxitas na região amazônica são comumente cobertos por argilas de coloração amarelada ou avermelhada que podem chegar a 25 m de espessura, denominadas de Argila de Belterra (ABT), termo atribuído a esse material após Sombroek em 1966 descrever argilas similares, porém sem relação com as bauxitas, na região de Belterra, Baixo Amazonas. Em Rondon do Pará, as ABTs possuem entre 10 e 13 m de espessura e cobrem reservas de bauxita de classe mundial. Amostras representativas da ABT de três lavras piloto de bauxita (Branco, Décio e Ciríaco), foram estudadas. A ABT sotopõe perfis laterítico-bauxíticos que consistem em horizontes bem definidos, da base para o topo compostos por: argila bauxítica, seguida por bauxita maciça, crosta ferroaluminosa maciça, crosta ferroaluminosa desmantelada, esferólitos ferruginosos e um horizonte com nódulos bauxíticos tipo *popcorn* envoltos por matriz argilosa. Em contato discordante e ondulado com o perfil laterítico sotoposto, a ABT é marrom avermelhada na base indo a tons amarelados em direção ao topo, apresenta aspecto homogêneo sem estruturas sedimentares visíveis, silte-argilosa e com fragmentos de bauxita porcelanada (tipo *popcorn*) em sua base. A composição mineral do material é dominada por caulinita, com Al-goethita, gibbsita, hematita, anatásio e quartzo residual. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em torno de 1,05 é menor que a teórica de caulinita (1,178), confirmando a existência de gibbsita e ainda Al-goethita. Conforme observado por DRX a caulinita é de baixa ordem estrutural, evidenciado pela baixa distinção do triple localizado na região $19\text{-}22^\circ 2\theta$ (ânodo de Cu) e por esse mineral não ter correlação satisfatória com nenhum modelo estrutural ICSD de caulinita, o que foi considerado a principal dificuldade de aplicação do método de Rietveld. A Al-goethita possui cerca de 32% mol de Al e é responsável pela tonalidade ocre/amarelada da ABT. Esse mineral associado à hematita e a hidróxido de Fe amorfo (até 0,5% de Fe) é responsável por teores de Fe_2O_3 de até 13%. Quartzo raramente excede 1% e consiste em fragmentos em meio a matriz argilosa. Anatásio se apresenta em teores entre 2,4 e 2,8%. Conforme observado sob MEV, excetuando-se o quartzo, os minerais constituem cristais pseudo-hexagonais medindo entre 150 e 700 nm. O comportamento térmico do material confirma sua composição mineralógica e, a quantificação mineral a partir de análises termogravimétricas, está de acordo com as obtidas pelo método de Rietveld e por estequiometria (FRX), embora uma correlação precisa entre os métodos seja ainda inviável.

Palavras-chave: Bauxita; Argila; Belterra; Amazônia; Caulinita; Rietveld.

ABSTRACT

Bauxite deposits in the Amazon region are commonly covered by yellowish or reddish clays that can reach up to 25m thick, known as Belterra Clay (BC), term attributed after Sombroek in 1966 describe similar clays, but not related to bauxites in the region of Belterra, Lower Amazon. In Rondon do Pará, the BC has between 10 and 13 m thick, covering world-class bauxite reserves. Representative samples of BC from three pilot bauxite mines (Branco, Décio and Ciríaco) in Rondon do Pará were studied. The BC covers laterite-bauxite regoliths with well-defined horizons. From the basis to the top, they are composed of: bauxite clay, followed by massive bauxite, massive iron-aluminous crust, dismantled iron-aluminous crust, ferruginous spherulites, and a horizon with bauxite nodules in a clayey matrix. In discordant contact with the lateritic profile, the BC has reddish brown colors at the base, with yellowish tones towards the top. It has a homogeneous appearance with no visible sedimentary structures, silt-clayey aspect and with fragments of porcelain bauxite (popcorn like) at its base. The mineral composition of the material is dominated by kaolinite, with Al-goethite, gibbsite, hematite, anatase and residual quartz. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of about 1.050 is lower than the theoretical kaolinite (1.178), confirming the existence of gibbsite and even Al-goethite as aluminum carrier. As observed by X-ray diffraction analysis, kaolinite is of low structural order, evidenced by the low distinction of the diffraction bands at the 19-22° 2θ (Cu anode) region and because this mineral has no satisfactory correlation with any structural model of kaolinite, which was considered the principal difficulty in the application of the Rietveld method. Al-goethite has about 32 mol% of Al and is responsible for the ocher / yellowish color of the BC. This mineral associated with hematite and amorphous iron hydroxide (up to 0.5% Fe) is responsible for up to 13% of Fe_2O_3 contents. Quartz rarely exceeds 1% as fragments in the clayey matrix. Anatase has concentrations between 2.4 and 2.8%. As observed by SEM, with the exception of quartz, the minerals represent pseudo-hexagonal crystals measuring from 150 to 700 nm. The thermal behavior of the material confirms its mineralogical composition. Its mineral quantification by thermogravimetric analyzes is in accordance with the Rietveld method and stoichiometric (FRX) results, despite a precise correlation between these methods was unfeasible.

Keywords: Bauxite; Clay; Belterra; Amazon; Kaolinite; Rietveld.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização do Projeto Alumina Rondon. Fonte: Prazeres Filho <i>et al.</i> (2015).....	4
Figura 2 - Imagem SRTM mostrando o relevo regional caracterizado por extensos platôs, onde ocorre a Argila de Belterra.....	5
Figura 3 - Bacia do Grajaú com a indicação da área de estudo. Modificado de Rossetti (2004).	7
Figura 4 - Exemplo de um perfil laterítico-bauxítico de Rondon do Pará, descrito por Pantoja (2015) na lavra piloto Ciríaco. Notar a ausência do horizonte nodular bauxítico nesta lavra piloto.....	9
Figura 5 - Comparação entre difratogramas de quatro amostras da lavra piloto Décio (DEC), medidos sob as condições de análise para uso no refinamento de Rietveld e condição de rotina. Ambas realizadas com difratômetro D2 Phaser da Bruker. Notar diferença de intensidade (Counts) e resolução.....	19
Figura 6 - Comparação entre difratogramas da lavra piloto Décio analisados pelo difratômetro da X' PERT PRO (PANALYTICAL) e pelo difratograma D2 PHASER (BRUKER), em condições de análise semelhantes.....	20
Figura 7 - Comparação dos difratogramas obtidos com anodo de Cu e de Co em difratômetros da PANalytical.....	21
Figura 8 - Difratograma de uma amostra de Argila de Belterra (DEC 10) e do padrão interno fluorita, utilizado. Notar a não sobreposição de picos entre estes.....	22
Figura 9 - Difratograma de uma amostra de Argila de Belterra com 10% do padrão interno fluorita.....	22
Figura 10 - Fluxograma ilustrando a sequência dos cálculos estequiométricos utilizados para cada mineral.....	25
Figura 11 - Contato discordante da Argila de Belterra (ABT) com o horizonte nodular bauxítico (HNB) e, abaixo, o horizonte esferolítico ferruginoso (HEF), na LPT Décio.....	26
Figura 12 - Vista da lavra piloto Décio, expondo o perfil laterítico-bauxítico (PLB) e sua cobertura (Argila de Belterra - ABT). Foto: Pablo Santos.....	27
Figura 13 - Contato discordante entre a Argila de Belterra (ABT) e o horizonte nodular bauxítico (HNB) na LPT Branco.....	28

Figura 14 - Vista da lavra piloto Branco com o perfil laterito-bauxítico (PLB) sotoposto pela Argila de Belterra (ABT).....	28
Figura 15 - Contato erosivo entre a Argila de Belterra (ABT) e o horizonte esferolítico ferruginoso (HEF), na LPT Ciríaco.....	29
Figura 16 - Vista da LPT Ciríaco. PLB perfil laterito-bauxítico; ABT – Argila de Belterra.	30
Figura 17 - Amostras das LPT Décio, Branco e Ciríaco; suas proporções granulométricas e cor segundo a carta de cores de Munsell (1994).	31
Figura 18 - Dendrograma da análise por agrupamento dos difratogramas, com a distinção de três grupos: Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3.....	33
Figura 19 - Análise de componentes principais (PCA) das amostras agrupadas, mostrando a distinção dos três grupos: Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3.....	34
Figura 20 - Difratogramas de amostras representativas de cada grupo, mostrando as principais diferenças na intensidade dos picos (Counts), principalmente relacionada ao pico na região $21^{\circ}2\theta$ (Co).....	35
Figura 21 - Caracterização mineralógica dos difratogramas de raios-X das amostras da LPT Décio (DEC) e LPT Branco (BRC). Kln: caulinita, Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Qtz: quartzo, Ant: anatásio e Fl: fluorita (padrão interno).	36
Figura 22 - Caracterização mineralógica dos difratogramas de raios-X das amostras da LPT Ciríaco (CIR). Kln: caulinita, Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Qtz: quartzo, Ant: anatásio e Fl: fluorita (padrão interno).....	37
Figura 23 - Difratograma da amostra DEC 7,2m, refinado pelo método de Rietveld.....	40
Figura 24 - Difratograma da amostra BRC 5m, refinado pelo método de Rietveld.....	41
Figura 25 - Difratograma da amostra CIR 12m, refinado pelo método de Rietveld.....	42
Figura 26 - Imagem de MEV da Argila de Belterra da amostra CIR 10m, com cristais nanométricos, em que os agregados mais claros representam os oxi-hidróxidos de Fe.....	44
Figura 27 - Imagem de MEV da Argila de Belterra da amostra DEC 4,5m, em que os agregados mais claros representam os oxi-hidróxidos de Fe.	44
Figura 28 - Imagem de MEV de fragmento de um nódulo bauxítico da amostra BRC 10 m, em que se distinguem cristais de aproximadamente 10 μm em massa de cristais submilimétricos.	45
Figura 29 - Variações das concentrações dos principais óxidos com a profundidade nas LPT Ciríaco (CIR), Décio (DEC) e Branco (BRC).....	47

Figura 30 - Distribuição mineral quantificada por estequiometria.....	49
Figura 31 - Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra BRC 0,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	51
Figura 32 - Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra BRC 10,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	52
Figura 33 - Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra CIR 1,0m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	53
Figura 34 - Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra CIR 7,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	54
Figura 35 - Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra CIR 12,0m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	54
Figura 36 - Análise termogravimétrica (TG), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra DEC 0,8m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	55
Figura 37 - Análise termogravimétrica (TG), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra DEC 4,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.	56
Figura 38 - Região de decomposição da Al-goethita na curva DSC, com a área do pico correspondente a sua entalpia de desidroxilação. Amostras da LPT Décio (DEC). Razão de aquecimento: 5°C.min ⁻¹	58
Figura 39 - Quantificação mineralógica pelo método de Rietveld a partir de DRX e por estequiometria a partir de FRX.....	59
Figura 40 - Principais regiões do difratograma prejudicadas pela sobreposição de picos.	60
Figura 41 - Comparação das quantificações de caulinita e de gibbsita pelos métodos de Rietveld e estequiométrico (por FRX).	61
Figura 42 - Comparação das quantificações de caulinita, gibbsita e de goethita pelos métodos estequiométricos a partir de análises químicas (FRX) e análises termogravimétricas (TGA).	62

Figura 43 - Comparação entre a composição química determinada por FRX e a partir da quantificação mineral por Rietved..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configurações instrumentais utilizadas no difratômetro BRUKER D2 Phaser.	18
Tabela 2 - Configurações instrumentais utilizadas no difratômetros da PANalytical.	20
Tabela 3 - Modelos estruturais e partida utilizados no refinamento mineralógico.	23
Tabela 4 - Condições para obtenção das análises de agrupamento	24
Tabela 5 - Concentração de Al das goethitas, calculado de acordo com Schulze (1984)	39
Tabela 6 - Resultados da quantificação mineral pelo método de Rietveld.	39
Tabela 7 - Valores dos índices de refinamento GOF e Rwp obtidos no refinamento	43
Tabela 8 - Composição química por FRX-WDS, FRX-EDS e ICP-OES de amostras da lavra piloto Branco.	46
Tabela 9 - Teores de SiO ₂ e Fe ₂ O ₃ amorfos das amostras da LPT Branco (BRC), Círiaco (CIR) e Décio (DEC).	48
Tabela 10 - Concentrações mineralógicas obtidas por estequiometria para as amostras das LPTs Branco (BRC), Círiaco (CIR) e Décio (DEC). Amorfo*: somatória do SiO ₂ e Fe ₂ O ₃ amorfos determinados por via química úmida.	50
Tabela 11 - Concentração dos minerais calculada por estequiometria a partir das curvas termogravimétricas.	57
Tabela 12 - Entalpia de desidroxilação e correspondente concentração (%) de Al-goethita, calculada segundo a metodologia proposta por Paz <i>et al.</i> (2016).	58
Tabela 13 - Concentração dos principais elementos em óxidos (wt %) a partir da quantificação por Rietveld de amostras das LPT Branco, Círiaco e Décio.	64

LISTA DE ABREVIATURAS

ABT -	Argila de Belterra
CIF -	Arquivo de informação cristalográfica
DRX -	Difração de raios-X
DSC -	Calorimetria exploratória diferencial
DTA -	Análise térmica diferencial
DTG -	Análise termogravimétrica diferencial
EDS -	Espectroscopia por dispersão de energia
FRX -	Fluorescência de raios-X
LAMIGA -	Laboratório de mineralogia e geoquímica aplicada
LCM -	Laboratório de caracterização mineral
LPT -	Lavra piloto
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
TGA -	Análise termogravimétrica
VM -	Votorantim Metais
WDS -	Espectroscopia por comprimento de onda dispersivo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. LOCALIZAÇÃO	4
4. ASPECTOS GEOLÓGICOS REGIONAIS	7
4.1 GEOLOGIA LOCAL – BAUXITAS DE RONDON DO PARÁ	8
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
5.1. ARGILA DE BELTERRA	10
5.2. O MÉTODO DE RIETVELD	12
6. MATERIAIS E MÉTODOS	15
6.1 COLETA DAS AMOSTRAS	15
6.2 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	15
6.3 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA	16
6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ACOPLADA	16
6.5 ANÁLISES QUÍMICAS	16
6.6 DETERMINAÇÃO DE Fe E Si AMORFOS VIA ÚMIDA	17
6.7 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	18
6.7.1 Rotinas de análise testadas	18
6.7.2 Teste de padrões cristalinos	21
6.7.3 Estruturas cristalinas usadas no refinamento de Rietveld	23
6.8 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO	23
6.9 ANÁLISES TÉRMICAS	24
6.10 QUANTIFICAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA	24
7. RESULTADOS	26

7.1 DISPOSIÇÃO DA ARGILA DE BELTERRA NAS LAVRAS PILOTO DÉCIO, BRANCO E CIRÍACO	26
7.1.1 Lavra Piloto Décio	26
7.1.2 Lavra Piloto Branco	27
7.1.3 Lavra Piloto Ciríaco	29
7.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE ABT.....	30
7.3 ANÁLISES DOS DIFRATOGRAMAS POR AGRUPAMENTO.....	32
7.4 CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA	35
7.4.1 Quantificação mineral pelo método de Rietveld	38
7.5 ASPECTOS MICROMORFOLÓGICOS.....	43
7.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	45
7.7 DETERMINAÇÃO DE Fe E Si AMORFOS	48
7.8 ABUNDÂNCIA MINERAL SEGUNDO A ESTEQUIOMETRIA POR FRX.....	48
7.9 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MINERAIS.....	50
7.9.1. Comportamento térmico por DSC das Al-goethitas	57
8. DISCUSSÕES	59
9. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A – Análises químicas por FRX-WDS.....	75
APÊNDICE B – Quantificação mineral por Rietveld (DRX) e por cálculos estequiométricos (FRX-WDS) e suas respectivas diferenças.....	76

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é atualmente o terceiro maior produtor de bauxitas do mundo, representando uma produção de aproximadamente 35 milhões de toneladas em 2015 e possui a terceira maior reserva desse minério (2,6 bi t), ficando atrás apenas da Guiné (7,4 bi t) e Austrália (6,2 bi t) (Bray 2016). 97% dessas reservas estão concentradas na região amazônica (Lucas 1997), onde as bauxitas ocupam extensos platôs (Costa 1991). Três depósitos estão atualmente com minas em operação: Trombetas, Juruti e Paragominas, enquanto outros estão em fase de pesquisa como em Rondon do Pará (Oliveira *et al.* 2016).

Na região amazônica essas bauxitas são cobertas por argilas de coloração amarelada ou avermelhada que podem chegar a 25 m de espessura e constituem, portanto, um dos principais fatores limitantes para a exploração e extração de bauxitas. Tais argilas são denominadas Argila de Belterra (Truckenbrodt & Kotschoubey 1981, Kotschoubey *et al.* 1984, Horbe & Costa 1997), termo atribuído a esse material após Sombroek (1966) descrever argilas similares, porém sem relação com as bauxitas, na região de Belterra, Baixo Amazonas.

A grande extensão dessas coberturas, associadas às bauxitas, na região amazônica fomentou uma série de trabalhos científicos que buscaram explicar a sua gênese (Sombroek 1966, Grubb 1979, Truckenbrodt & Kotschoubey 1981, Kronberg *et al.* 1982, Kotschoubey *et al.* 1984, 1994, 1997, Bardossy & Aleva 1989, Tardy 1993, Lucas *et al.* 1993, Horbe 1995, Horbe & Costa 1997, 1999, 2005, Abouchami *et al.* 2013). Embora sua origem seja ainda controversa, sabe-se que ela está relacionada com o perfil laterito-bauxítico sotoposto (Horbe & Costa 2005, Costa *et al.* 2014).

Pesquisas intensificadas a partir de 2005 pela Votorantim Metais (VM) revelaram que as reservas de Rondon do Pará estão entre os sete maiores depósitos de bauxita de classe global, em termos de tonelagem de bauxita e quantidade de alumina aproveitável (Oliveira *et al.* 2016). A redescoberta desses depósitos instaurou o Projeto Alumina Rondon pela VM, que projeta o desenvolvimento de uma mina de bauxita e refinaria integrada na região, com produção anual de cerca de nove milhões de toneladas de bauxita lavada e três milhões de toneladas de alumina (Prazeres Filho *et al.* 2015).

As bauxitas de Rondon do Pará e conseqüentemente sua cobertura argilosa requerem estudos mais aprofundados, não só por seu interesse econômico, mas também pelo contexto geológico de evolução supergênica que esses depósitos representam na Amazônia. Sendo

assim o conhecimento mineralógico detalhado da mesma, poderá contribuir para esse entendimento. Para tanto, uma tentativa de emprego do método de Rietveld (Rietveld 1969) para refinar a mineralogia da Argila de Belterra de Rondon do Pará, é aqui apresentada e discutida. Estudos químicos e mineralógicos mais aprofundados podem também ser de grande valia em trabalhos futuros que visem, por exemplo, técnicas de prospecção das bauxitas utilizando a ABT, e a determinação da gênese desse material ou mesmo a utilização deste como minério.

2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho consiste em refinar, pelo método de Rietveld, amostras representativas da Argila de Belterra em Rondon do Pará, para quantificar o material em questão e obter dados mineralógicos mais acurados. Os resultados obtidos são comparados com quantificação por estequiometria a partir de análises químicas por fluorescência de raios-X e por termogravimetria.

Como objetivos específicos tem-se determinar a composição química pelos métodos analíticos diretos e compará-los com aqueles obtidos por Rietved, caracterizar a micromorfologia e o tamanho dos cristalitos dos minerais dessas argilas e quantificar as substituições Fe-Al nas goethitas.

3. LOCALIZAÇÃO

Os depósitos de Rondon do Pará estão localizados na porção sudoeste do Estado do Pará (Figura 1), distribuídos nos municípios de Rondon do Pará, Dom Eliseu e Goianésia do Sul. A área de estudo envolve a lavra piloto Décio (22N, 809895m E, 9501218m S), situada no Platô Rondon Sul e, as lavras piloto Branco (80700m E, 9521770m S) e Ciríaco (801793m E, 9523797m S) no Platô Rondon Norte, ambas em Rondon do Pará. As lavras distam aproximadamente 60 km da cidade de Rondon do Pará, que conta com boa infraestrutura logística. O acesso a elas se dá por estrada não pavimentada a partir da rodovia BR 222, passando pela vila Santa Lúcia. A sede do município de Rondon do Pará está situada a cerca de 540 km a sul da cidade de Belém-PA.

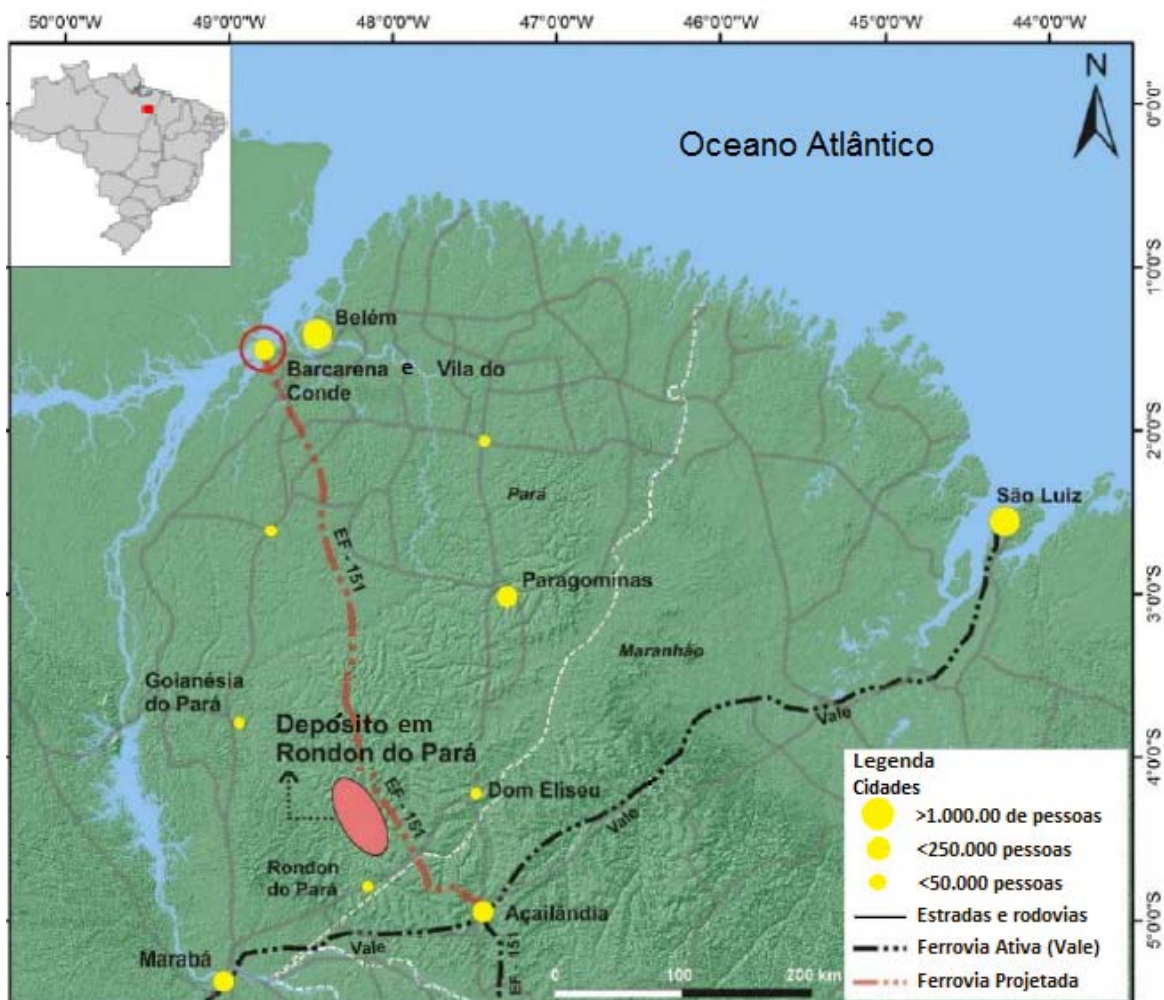


Figura 1 Localização do Projeto Alumina Rondon. Fonte: Prazeres Filho *et al.* (2015).

Os depósitos de bauxita e sua respectiva cobertura argilosa tipo Belterra, ocupam na região extensos platôs (Figura 2), alguns com até 500 km² (Prazeres Filho *et al.* 2015) e altitudes que variam entre 180 e 350 m, separados por vales de dissecção onde se instalou a rede de drenagem local. Essa paisagem de platôs é relacionada aos processos de dissecção e aplainamento que atingiram a região sob condições semiáridas durante o Plioceno (Costa *et al.* 2014). Nas cotas mais baixas, a região é caracterizada por relevo dissecado em colinas e morros, desenvolvidos pela rede de drenagem regional (Dantas & Teixeira 2013).

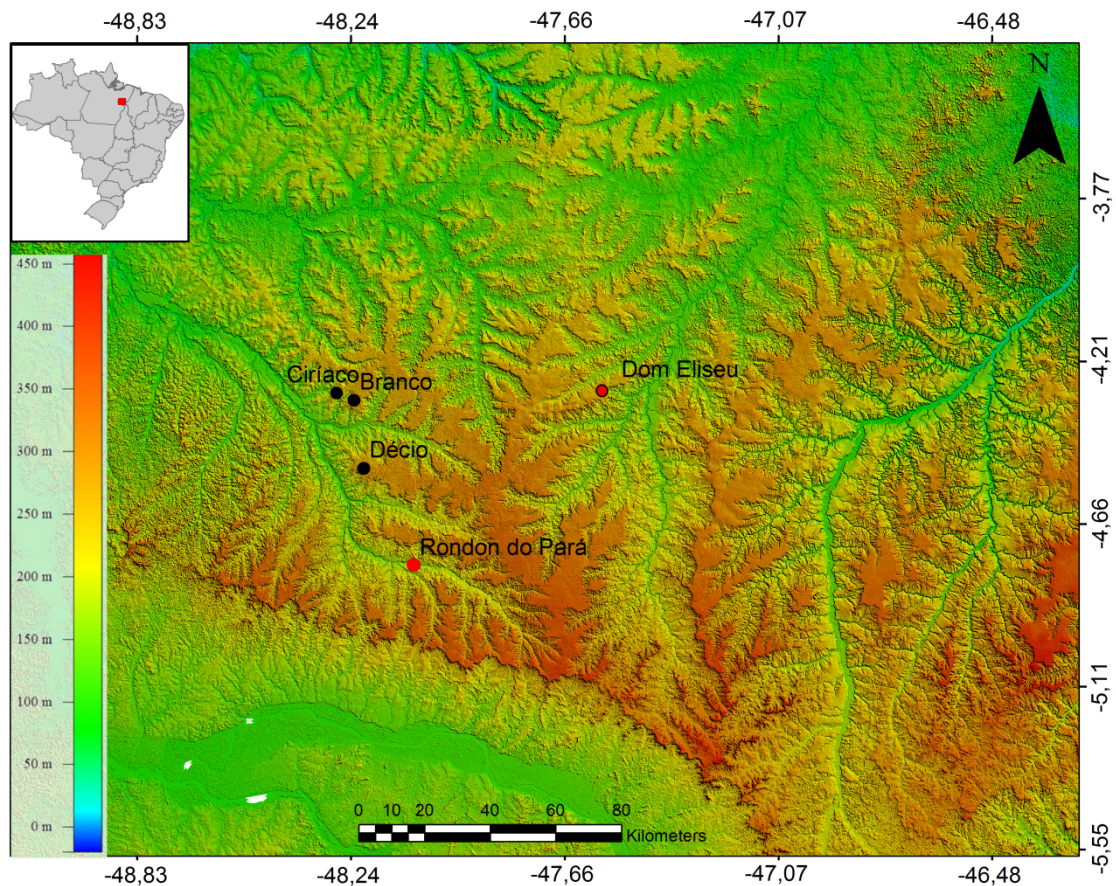


Figura 2 Imagem SRTM mostrando o relevo regional caracterizado por extensos platôs, onde ocorre a Argila de Belterra.

A vegetação pré-ocupação humana moderna era de floresta Ombrófila Densa Submontana, porém grande parte desta foi subtraída para dar lugar a pastos usados na pecuária, silvicultura (*Eucalyptus* e *Tectona grandis*) e, agricultura intensiva e extensiva de milho e soja (Dantas & Teixeira 2013), principais atividades econômicas atuais da região. O clima em Rondon do Pará é tropical, quente e úmido com temperatura média anual entre

23,5°C e 26,9°C, sendo chuvoso de janeiro a maio, com precipitações entre 2050 e 2450 mm e seco de junho a dezembro com pancadas de chuvas ocasionais.

4. ASPECTOS GEOLÓGICOS REGIONAIS

A área de pesquisa é parte da porção meridional da Província Bauxitífera de Paragominas, que ocupa aproximadamente 50.000 km², a leste do estado do Pará e oeste do Maranhão (Amazônia Oriental). A província é formada por extenso e denso agrupamento de depósitos de bauxita com cerca de 300 km de extensão na direção norte-sul por até 200 km na direção leste-oeste (Kotschoubey *et al.* 2005). As rochas subjacentes aos depósitos laterito-bauxíticos pertencem à sequência sedimentar da porção noroeste da Bacia do Grajaú.

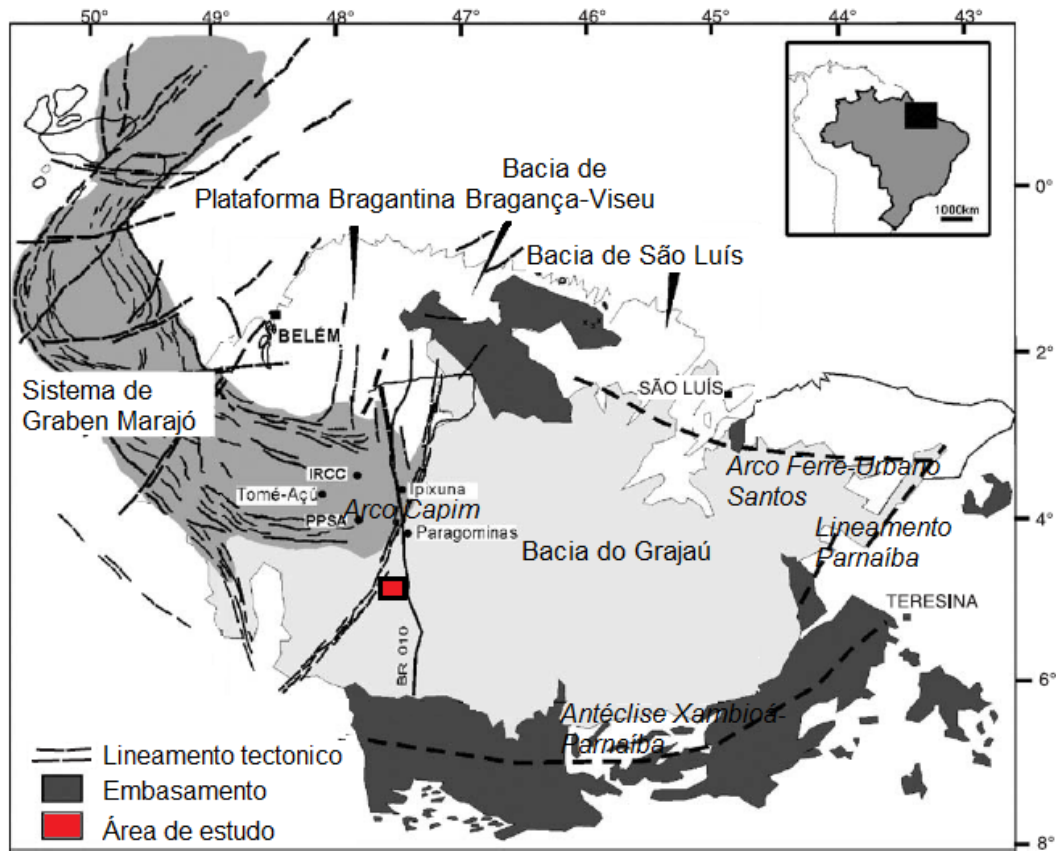


Figura 3 Bacia do Grajaú com a indicação da área de estudo. Modificado de Rossetti (2004).

As rochas sedimentares da Bacia do Grajaú compreendem aquelas depositadas *onshore* e *offshore* em associação com extensão e movimentações transcorrentes posteriores, relacionadas à abertura da porção equatorial do Atlântico Sul (Rossetti 2004). Os sedimentos de natureza eólica e lagunar das formações Grajaú e Codó representam o Aptiano na Bacia (Petri & Fúlvaro 1983), seguidos por depósitos estuarinos-lagunares do Grupo Itapecuru depositados durante o Albiano-Senoniano (Góes 1995, Anaisse Jr 1999, Rossetti & Truckenbrodt 1999, Anaisse Jr *et al.* 2001), e por sedimentos flúvio-estuarinos da Formação

Ipixuna do Cretáceo Superior (?) - Terciário Inferior (Góes 1981, Rossetti & Truckenbrodt 1999, Santos Jr. & Rossetti 2003). Na Província Bauxitífera de Paragominas afloram as unidades litoestratigráficas pertencentes ao Grupo Itapecuru, Formação Ipixuna, além de coberturas lateríticas imaturas e maduras (Vasquez *et al.* 2008).

4.1 GEOLOGIA LOCAL – BAUXITAS DE RONDON DO PARÁ

Os depósitos de bauxita de Rondon do Pará abrangem os platôs Rondon Norte e Rondon Sul, que compreendem juntos a uma área superior a 100.000 hectares (Prazeres Filho *et al.* 2015). O perfil laterito-bauxítico (Figura 4, Pantoja 2015) que sustenta esses platôs é composto por, pelo menos, seis horizontes que diferem em mineralogia, textura e cor, com espessura e extensão variável, sendo que um ou mais desses horizontes podem não estar presentes em toda a extensão do depósito (Oliveira *et al.* 2016).

Segundo Oliveira *et al.* (2016), esses horizontes compreendem da base para o topo em: horizonte argiloso na base, composto por material saprolítico do Grupo Itapecuru (Pantoja 2015) e material argiloso de aspecto mosqueado, composto principalmente por caulinita, quartzo, muscovita, illita, hematita e goethita. Em contato gradacional sobre este ocorre o horizonte bauxítico, formado por bauxita maciça avermelhada com gibbsita, hematita, goethita, caulinita e quartzo. Esse horizonte torna-se gradualmente enriquecido em hematita e goethita e passa a ser denominado horizonte bauxítico ferruginoso, representando um horizonte transicional onde a gibbsita cimenta nódulos de óxi-hidróxidos de ferro (hematita \pm goethita). Sobre este se desenvolve uma crosta ferro-aluminosa maciça, composta por nódulos marrom avermelhados de hematita e goethita, cimentados por gibbsita e, menos frequentemente, caulinita. Esta se torna gradativamente desmantelada em suas porções superiores e passa a ser denominada crosta ferro-aluminosa desmantelada, onde os nódulos e esferólitos de hematita e goethita são envolvidos por material argiloso marrom amarelado composto por caulinita, gibbsita e goethita. No topo dessa sequência encontra-se um horizonte rico em bauxita nodular (em parte tipo *popcorn*), formada por nódulos de bauxita porcelanada, em que a gibbsita é cripto a microcristalina e está envolvida, ou mesmo inclui material argiloso composto principalmente por caulinita, com gibbsita e goethita. A bauxita

nodular é sobreposta por contato discordante ou gradual por espesso pacote de argila (10 a 14 m), equivalente a Argila de Belterra.

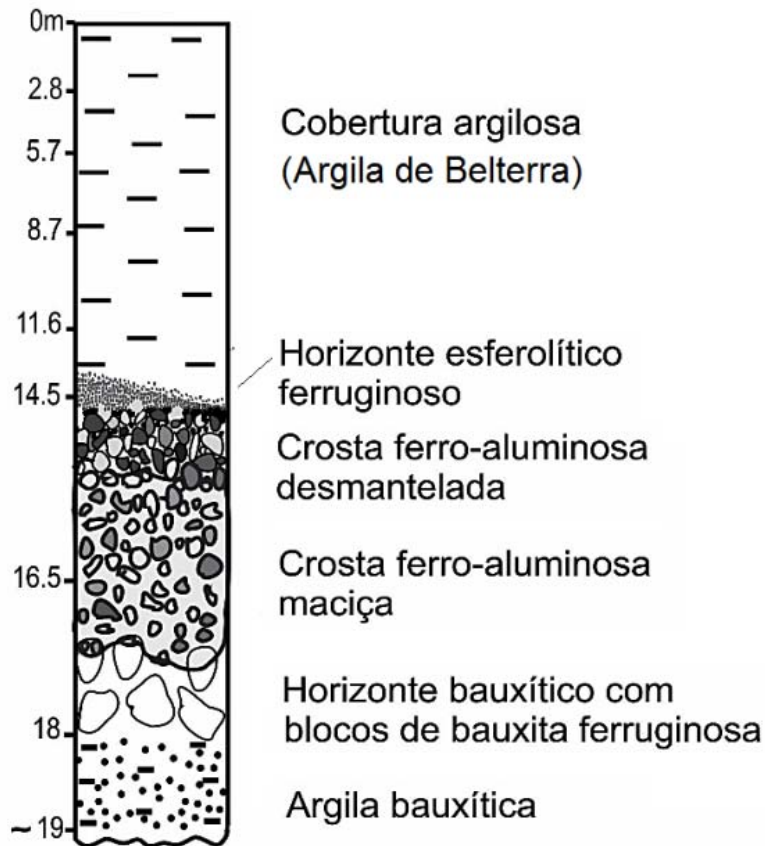


Figura 4 Exemplo de um perfil laterítico-bauxítico de Rondon do Pará, descrito por Pantoja (2015) na lavra piloto Ciríaco. Notar a ausência do horizonte nodular bauxítico nesta lavra piloto.

A sucessão de horizontes dos perfis lateríticos e cobertura argilosa, sua composição mineralógica e os aspectos texturais comuns aos encontrados em outros depósitos de bauxita na Amazônia, permitiram correlacionar os depósitos de Rondon do Pará aos de Paragominas e Juruti (Prazeres & Filho *et al.* 2015, Oliveira *et al.* 2016). A evolução do perfil laterítico de Rondon do Pará é considerada, portanto, análoga ao desses depósitos, com o desenvolvimento do perfil laterítico durante o Eoceno e uma nova fase de bauxitização no Mioceno, conforme sugerido por Costa *et al.* (2014) para as bauxitas de Juruti.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. ARGILA DE BELTERRA

Sombroek (1966) descreveu perfis de solo, perfis lateríticos e o capeamento argiloso desses na Amazônia, o qual generalizou como sendo semelhante ao encontrado na região de Belterra, próximo a Santarém-PA e, assim denominou esse capeamento de Argila de Belterra (ABT). O autor descreveu a ABT como argilas caulínicas amareladas, uniformes, muito densas e sem estratificação visível, que teriam sido depositadas em um enorme mar interior no Plio-Pleistoceno inferior a partir de depósitos caulínicos mal consolidados das regiões andinas.

Com o crescimento do interesse econômico e científico sobre as bauxitas da Amazônia, diversos trabalhos ainda na década de 70 foram desenvolvidos e em parte publicados (Wolf 1972, Assad & Netto 1976, Dennen & Norton 1977, Greig 1977, Klammer 1978, Assad 1978, Assad & Beisiegel 1978, Grubb 1979 e Kronberg *et al.* 1979). Essas publicações foram gradualmente empregando o termo Argila de Belterra para se designar as argilas que formavam a cobertura das bauxitas na Amazônia. Dennen & Norton (1977) suscitaram que esse material seria a parte superior fortemente lixiviada dos Sedimentos Barreiras (Formação Barreiras), enquanto que, para Grubb (1979) a ABT teria se depositado após uma fase inicial de bauxitização com a subida dos níveis de base, representando uma origem coluvionar depositada sobre o manto laterítico e associada a finas camadas de areia.

Enquanto a maioria dos trabalhos publicados na década de 70 se concentrou no estudo da bauxita e em parte do perfil laterítico a ela associada, sua cobertura argilosa foi motivo de estudos mais efetivos a partir da década de 80, quando Truckenbrodt & Kotschoubey (1981) afirmaram que ABT era majoritariamente formada por caulinita (85%) com quantidades subordinadas de gibbsita, goethita, hematita e quartzo, além de zircão, turmalina, leucoxênio, anatósio, rutilo, estaurolita e cianita como minerais pesados, acessórios. Segundo Truckenbrodt & Kotschoubey (1981), a gênese da ABT estaria relacionada ao transporte por fluxos argilosos durante o Plio-Mioceno de material oriundo de áreas mais próximas do que a cadeia andina.

Após observações de campo e estudos mineralógicos e geoquímicos, Kronberg *et al.* (1982), Horbe & Costa (1997, 1999, 2005) e Costa *et al.* (2014) relacionaram a ABT a

latossolos amarelos e consideraram sua formação *in situ*, como produto do processo de degradação química dos perfis laterito-bauxíticos. Para Bardossy & Aleva (1989) ela seria resultado da desaluminização de parte de uma crosta bauxítica. Truckenbrodt *et al.* (1991) discutiram a origem *in situ* da ABT por processos intempéricos, sua formação pela deposição de material saprolítico proximal e, ainda, a contribuição da atividade de térmitas no transporte vertical de material saprolítico argiloso para a superfície, dando origem a ABT. A partir de observações de coberturas semelhantes na África Central, Beauvais & Tardy (1993) e Tardy (1993) defenderam uma origem autóctone para essas coberturas a partir do dismantelamento da crosta, que estaria associado ao processo de formação de nódulos. Lucas *et al.* (1993) consideraram o aporte de sílica por atividade biológica e interpretaram essas coberturas como formadas *in situ*, resultante da diferenciação geoquímica mantida sob intensa floresta tropical úmida.

Williams *et al.* (2010) propuseram que a ABT poderia ter se formado a partir da deposição de poeira atmosférica oriunda do deserto do Sahara, transportada por ventos alísios através do oceano Atlântico. Abouchami *et al.* (2013) consideraram tal hipótese comparando assinaturas geoquímicas e isotópicas de amostras de ABT com amostras de depósitos de poeira localizados ao longo da corrente de Harmattan e oriundas da Depressão Bodélé (Sahara central), concluindo que, devido às suas diferenças químicas e assinatura isotópica contrastativa, tais depósitos não possuem relação genética.

Pantoja (2015) constatou a diferença de tamanho e morfologia entre caulinitas do Grupo Itapecuru, de um perfil laterito-bauxítico e de sua cobertura argilosa, na lavra piloto Ciríaco, em Rondon do Pará. Com base nessas diferenças e nas variações da largura a meia altura dos reflexos (001) deste mineral, a autora sugeriu três gerações distintas de caulinita para essas unidades, sendo que as caulinitas de cristalinidade mais elevada se encontram nas rochas do Grupo Itapecuru e no perfil laterito-bauxítico, enquanto caulinitas de cristalinidade mais baixa compõem a ABT.

De maneira semelhante, Negrão (2014) comparou a largura a meia altura dos reflexos (001) de caulinitas situadas em um perfil laterito-bauxítico e sua respectiva ABT em Juruti-PA, constatando também o aumento desses valores em direção ao topo da sequência. Sugerindo, portanto, caulinitas com maior desordem estrutural na cobertura.

5.2. O MÉTODO DE RIETVELD

Desenvolvido e apresentado primeiramente em 1966 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, esse método era inicialmente utilizado para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados difratométricos de nêutrons (Rietveld 1969). Com o avanço de técnicas computacionais, o método de Rietveld foi expandido nos anos setenta para o uso em difração de raios-X, utilizando o método do pó. Hoje em dia possui larga aplicação, incluindo na quantificação de fases minerais, análise de deformação, medida do tamanho de cristalitos e determinação de estruturas (Rietveld 2001)

Este método de quantificação mineralógica consiste basicamente em um ajuste matemático de um padrão difratométrico medido experimentalmente com um ou mais padrões teóricos medidos e calculados a partir de informações cristalográficas. Tal ajuste é realizado pela soma dos mínimos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração das fases minerais calculadas e as intensidades de difração das fases minerais observadas, segundo a Equação 1 (Young 1995):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2 \quad (1)$$

Onde,

$w_i = 1/\sqrt{y_{obs.}}$, é a função peso;

$y_{obs.}$ é a intensidade observada no i-ésimo passo;

$y_{calc.}$ é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

A quantidade observada $y_{obs.}$ se refere a aquela obtida pela coleta de dados no difratômetro, enquanto intensidade calculada $y_{calc.}$ é fornecida através da Equação 2 (Young 1995):

$$y_{calc} = S_R \sum_p S_p Ab \sum_K \left| F(hkl) \right|^2 \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_k) A_S L_k P_k + y_{bi} \quad (2)$$

Onde,

S_R é o fator de rugosidade superficial;

S_p é o fator escala para determinada fase p;

Ab é o fator de absorção;

$F(hkl)$ é o fator estrutura da reflexão de Bragg;

$\Phi(2\Theta_i - 2\Theta_k)$ é a função do perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra;

As é a função de assimetria do perfil;

L_k representa os valores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

P_k é função da orientação preferencial;

y_{bi} é a contribuição da radiação de fundo.

McCusker *et al.* (1999) elaboraram um guia sobre o uso do refinamento de Rietveld com foco em dados coletados utilizando difração de raios-X, quando discutem a contribuição e interferência na coleta de dados e no *background*, as funções de forma do pico, o refinamento de parâmetros do perfil e de parâmetros estruturais, o uso de restrições geométricas, a interpretação dos índices de refinamentos, além de alguns problemas comuns e suas possíveis soluções.

Levando em conta a aplicação do método de Rietveld em materiais mais complexos Winburn (2003) discutiu os fatores que podem influenciar a qualidade do refinamento, como tempo de corrida das amostras, o uso de materiais de referência adequados, o tipo da fenda de divergência, o material do tubo de difração de raios-X, os parâmetros de refinamento e o efeito de microabsorção. A avaliação da qualidade de refinamento Rietveld, a partir dos indicadores de refinamento *Goodness-of-fit* e índices, R é abordada por Toby (2006).

O método de Rietveld aplicado a bauxitas

Kirwan *et al.* (2009) quantificaram minérios de bauxita da Jamaica através do método de Rietveld e compararam os resultados obtidos com dados por espectroscopia Mössbauer, concluindo que tais métodos se complementam. Antoniassi (2010) estimou a concentração mineralógica, pelo método de Rietveld, de bauxitas de Porto Trombetas e obteve valores satisfatórios na quantificação de gibbsita e argilominerais, quando comparados a métodos químicos tradicionais ($R > 0,96$), utilizando polimorfos diferentes de $Al_2Si_2(OH)_4$ (dickita, dickita 2M e halloysita) para refinar o padrão difratométrico da caulinita. König *et al.* (2012) quantificaram bauxitas pelo método de Rietveld e identificaram que pelo menos duas

gerações de gibbsita com tamanho de cristalitos diferentes interferiam no refinamento desta fase. Feret (2013) discorreu sobre os principais problemas na quantificação mineral de bauxitas utilizando esse método e afirmou que a cristalinidade e/ou o tamanho dos cristalitos desses minerais resultam nas principais dificuldades para seu refinamento. Gan *et al.* (2013) quantificaram a mineralogia de bauxitas de diferentes localidades com o emprego da radiação síncrotron como fonte de raios-X e encontraram boa correlação com resultados obtidos por FRX e por análises térmicas.

Até então a maioria desses trabalhos procurou quantificar a mineralogia da bauxita que, na maioria das vezes, já estava lavada e com altas concentrações de alumina aproveitável e baixas de sílica reativa, portanto com gibbsita como mineral dominante. Paz *et al.* (2012) constataram que o padrão difratométrico anômalo da caulinita encontrada nas bauxitas oriundas da região amazônica difere consideravelmente do de estruturas publicadas deste mineral e, usaram o método de Le Bail para obter um modelo cristalográfico (fase *hkl*) calibrado para essas caulinitas. Knorr & Neumann (2012) e Neumann (2014) fizeram uso do método de Rietveld para refinar as estruturas de Al-goethitas e Al-hematitas presentes em bauxitas, determinando a substituição de Fe por Al nesses minerais. Negrão *et al.* (2014) aplicaram o método de Rietveld a amostras de diferentes horizontes de um perfil laterito-bauxítico e sua cobertura argilosa de Juruti-PA, confirmando a caulinita como a fase mais problemática durante o refinamento.

Mais recentemente Paz (2016) apresentou um método combinado para quantificação mineralógica de bauxitas tipo Paragominas utilizando o método de refinamento de Rietveld, com o uso de um modelo cristalográfico (fase *hkl*) para a caulinita (Paz *et al.* 2012) e uso de padrão cristalino interno. Denominado pela autora de “Rietveld-Le Bail-Padrão Interno”, o método se mostrou promissor no controle de qualidade de bauxitas deste tipo, por permitir calcular valores de sílica reativa e alumina aproveitável muito próximos aos obtidos por métodos de análises químicas convencionais. Paz *et al.* (2016) sintetizaram e caracterizaram séries de Al-goethitas para quantificá-las por calorimetria exploratória diferencial, que se mostrou coerente quando aplicada em conjunto com a difração de raios-X.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados no presente estudo consistem em amostras representativas de ABT de três lavras piloto (LPT) de bauxita, sendo elas: LPT Branco, LPT Décio e LPT Ciríaco, locadas em Rondon do Pará. As amostras foram coletadas pelo preponente e seu orientador Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa em visita a área de estudo em julho de 2015.

6.1 COLETA DAS AMOSTRAS

As LPT apresentam formas de taludes, com bancadas de aproximadamente três metros e caimento de 1°. As amostras foram coletadas e catalogadas em campo, incluindo suas coordenadas geográficas, altitude estimada e sua posição ao longo da cobertura argilosa. Durante o trabalho de campo, os aspectos texturais do material, sua distribuição local e forma de contato com os perfis laterito-bauxíticos sotopostos foram também descritos e fotografados.

Foram coletadas amostras da base, meio e topo da cobertura argilosa situada nas três lavras piloto. Por motivos de segurança, a amostragem foi pontual, com coleta a partir da rampa de entrada das lavras piloto, utilizando espátula para retirar a camada superficial do material. Aproximadamente 5 kg de material foram acondicionados em sacos plásticos. Essas amostras foram homogeneizadas pelo procedimento de pilha cônica, para serem submetidas a análises granulométricas e em seguida pulverizadas em gral de ágata.

Em uma amostragem anterior realizada em março de 2013 pela empresa Votorantim Metais, as amostras foram objeto de análises químicas totais realizadas pela empresa ACME Laboratories (Vancouver) Ltd, e os resultados também empregadas neste trabalho para efeito de comparação.

6.2 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Em laboratório, as amostras foram fotografadas e descritas com auxílio de lupa de aumento de 20X, resguardando suas características texturais e de cor, esta última com auxílio da carta de cores de Munsell.

6.3 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Para avaliar a distribuição do tamanho das partículas ao longo da cobertura argilosa, a determinação granulométrica foi obtida com auxílio de granulômetro a laser ANALYSETTE 22 MicroTec Plus, locado no Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (LAMIGA-UFPA), do Instituto de Geociências da UFPA.

6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ACOPLADA

Para caracterização micromorfológica do material por MEV-EDS, quatro amostras foram aquecidas a 100°C por 24h, em seguida foram recobertas com ouro em um metalizador modelo K550X da marca Emitech durante 1,5 minutos a fim de depositar uma camada de Au de aproximadamente 15 nm de espessura sobre o material para se capturar imagens com melhor contraste.

As imagens de elétrons secundários foram obtidas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 8,5 mm e tempo de coleta de espectro de EDS para análise dos elementos = 30 s.

6.5 ANÁLISES QUÍMICAS

Para efeito de comparação, as análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX), foram realizadas em espectrômetro de raios-X por dispersão em energia (EDS) da marca Bruker modelo S2 Ranger equipado com ânodo paládio (Pd) e potência máxima de 50 W. locado no LAMIGA e, em um espectrômetro de raios-X de comprimento de onda dispersivo (WDS) sequencial da marca PANalytical, modelo Axios Minerals, com tubo de raios-X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW, locado no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA.

As amostras foram preparadas em disco fundido a proporção de 0,8 g de amostra, 8 g de fundente tetraborato de lítio, e ao final aproximadamente 5mg de brometo de lítio (15%) como desmoldante. A mistura foi fundida em cadinho de platina a 1000°C por 10 minutos em uma máquina de fusão da marca *Elektronik und Elektrotechnik GmbH* - modelo *Vulcan2M*, locada no LCM. A perda ao fogo foi determinada por calcinação do material em natura a até 1000°C.

As análises químicas quantitativas por FRX foram normalizados para 100%. A sensibilidade instrumental do espectrômetro EDS foi calibrada com 23 padrões do pacote GEO-QUANT M (Bruker), enquanto a do espectrômetro WDS foi calibrada com 17 padrões diversificados.

Os resultados obtidos foram ainda comparados com análises químicas totais realizadas por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), pela empresa ACME Laboratories (Vancouver) Ltd em amostras coletadas nas lavras piloto pela Votorantim Metais. Embora a comparação tenha sido entre amostras diferentes, estas possuem grande similaridade por terem sido coletadas em profundidades semelhantes às amostras coletadas pelo autor.

6.6 DETERMINAÇÃO DE Fe E Si AMORFOS VIA ÚMIDA

A concentração de Fe e Si amorfos nas amostras foram determinadas por método colorimétrico utilizando solução de ácido oxálico e oxalato de amônio para a determinação de Fe amorfo, e solução de carbonato de sódio para a determinação de Si amorfa. Os resultados finais foram convertidos em porcentagem de óxidos SiO_2 e Fe_2O_3 .

A dissolução dos conteúdos de Fe amorfo foi realizada segundo McKeague & Day (1966). A metodologia consistiu adicionar 10 ml de solução de ácido oxálico e oxalato de amônio (0,2M, à pH 3,0), a 250mg de amostra para complexar o Fe amorfo em uma única extração. Em seguida, a amostra foi agitada e deixada em repouso em local escuro por 4h.

Já o Si considerado amorfo foi extraído com solução básica fraca segundo o método de DeMaster (1981). Para tanto, 30mg de amostra foram lixiviadas em 40 ml de solução de Na_2CO_3 a 1% e temperatura de 85°C, durante 4h.

6.7 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada para identificação das fases minerais presentes no perfil e para o refinamento mineralógico pelo método de Rietveld. As amostras foram pulverizadas cuidadosamente em gral de ágata e então carregadas por trás nos porta amostras (preparação *back-loading*).

Para efeito de comparação, essas análises foram realizadas em diferentes difratômetros. Diversas rotinas de análise e preparação de amostra foram testadas, visando à obtenção de difratogramas adequados ao refinamento. Diferentes padrões cristalinos para determinação da quantidade de material amorfo por DRX foram também testados. Os dados obtidos foram tratados e refinados pelo método de Rietveld no software *HighScore Plus 3.5*, da PANanalytical.

6.7.1 Rotinas de análise testadas

Com o objetivo de testar diferentes condições de análise em diferentes difratômetros de raios-X, as condições de análise de rotina, utilizadas para identificação de fases, foi comparada (Tabela 1, Figura 5) com uma condição de análise estabelecida (“Rietveld”) visando ganhar intensidade e resolução no difratograma para a aplicação do método de Rietveld.

Tabela 1 Configurações instrumentais utilizadas no difratômetro BRUKER D2 Phaser.

Condição de análise	Configuração de Rotina	“Rietveld”
Goniômetro	Θ - Θ , raio: 141,1 mm	
Detector	Linear Lynxeye com abertura de $5^\circ 2\Theta$ e 192 canais	
Faixa angular	5-74,98 °	5-70 °
Passo	0,02 °	0,01 °
Tempo/passo	38,4 s	1 s
Tempo total	720 s	7004 s
Fenda divergente	0,2 °	0,2 °
Potência	300 w	300 w

Os difratogramas, obtidos com o difratômetro Bruker D2 PHASER, sob as condições de análise “Rietveld” possuem ganho de intensidade e resolução bastante evidentes, quando

comparados aos da configuração de rotina (Figura 5). Para tanto foi reduzido o passo e o tempo por passo, o que alterou o tempo de análise de 12 min para aproximadamente 2 h.

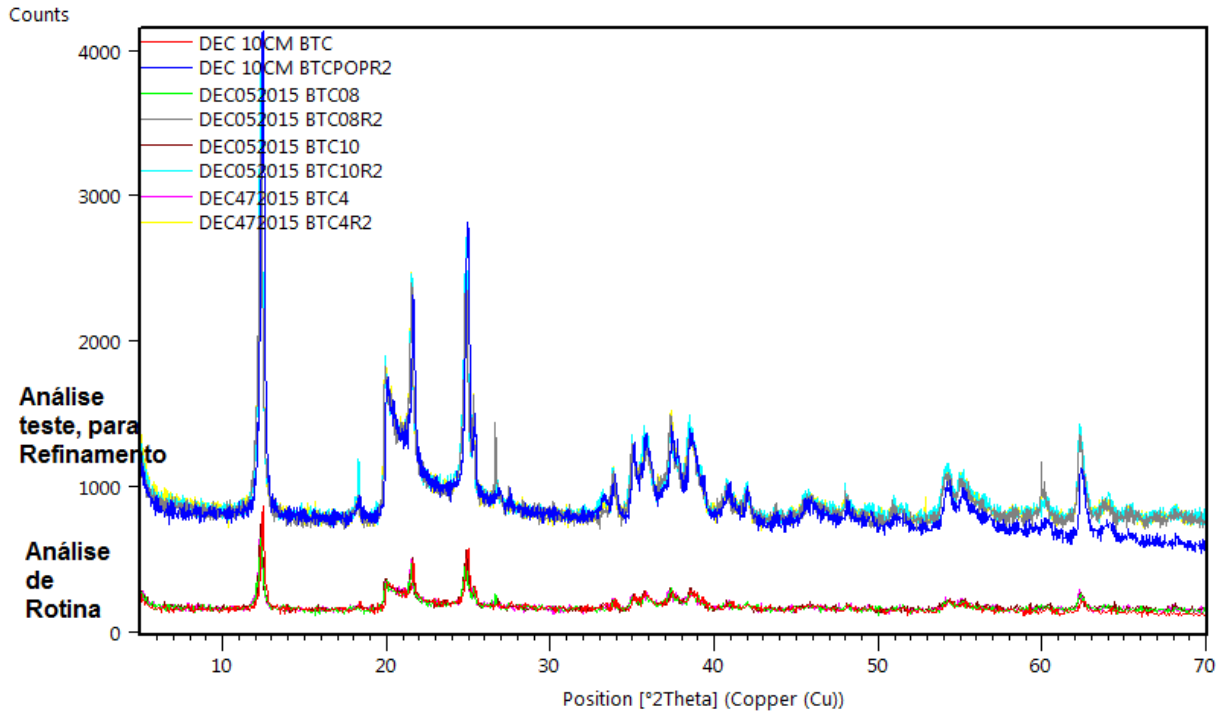


Figura 5 Comparação entre difratogramas de quatro amostras da lavra piloto Décio (DEC), medidos sob as condições de análise para uso no refinamento de Rietveld e condição de rotina. Ambas realizadas com difratômetro D2 Phaser da Bruker. Notar diferença de intensidade (Counts) e resolução.

Difratogramas obtidos utilizando o equipamento D2 PHASER da Bruker e o equipamento X' PERT PRO da PANalytical (equipado com ânodo de Cu), foram também comparados (Figura 6). Os difratogramas apresentam intensidade e resolução bastante semelhantes.

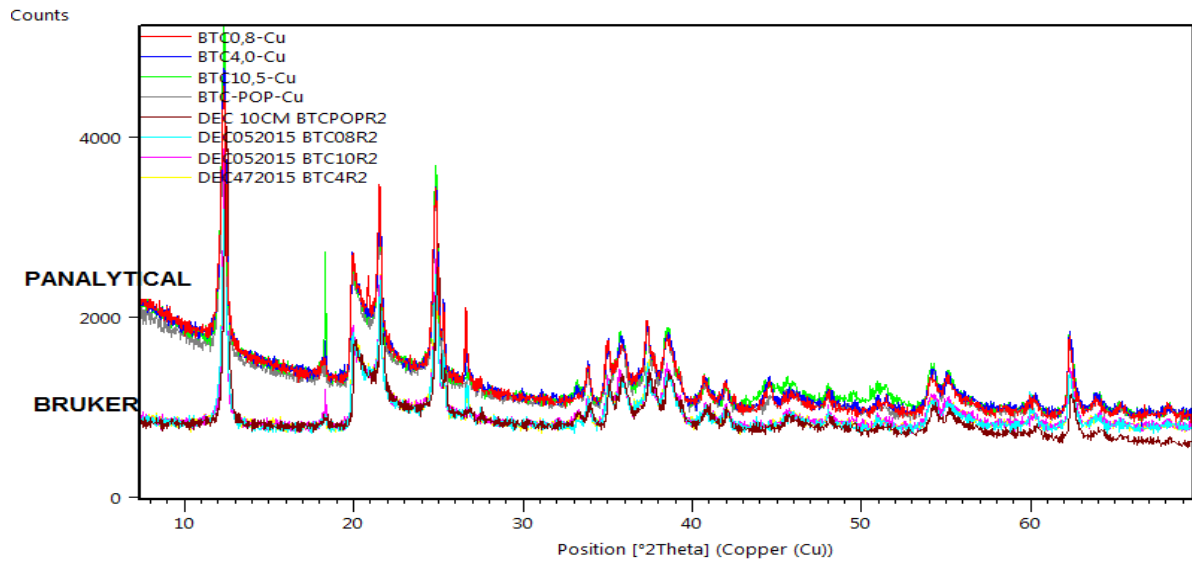


Figura 6 Comparação entre difratogramas da lavra piloto Décio analisados pelo difratômetro da X' PERT PRO (PANALYTICAL) e pelo difratograma D2 PHASER (BRUKER), em condições de análise semelhantes.

Foi também comparado o uso de anodo de Cu e de Co sob condições de análise semelhantes em difratômetros da PANalytical, modelo X' PERT PRO e modelo EMPYREAN, respectivamente (Tabela 2). A resolução e intensidade dos difratogramas obtidos são próximas (Figura 7). Como não foram observadas diferenças significativas entre esses e os difratogramas obtidos com o equipamento D2 PHASER da Bruker, optou-se por usar este último para aquisição dos dados. Diante do exposto, esta escolha foi baseada na praticidade, pelo proponente poder operar este equipamento diretamente nas dependências do laboratório LAMIGA.

Tabela 2 Configurações instrumentais utilizadas no difratômetros da PANalytical.

Configurações	PANalytical EMPYREAN (Co)	PANalytical X' PERT PRO (Cu)
Goniômetro	Θ - Θ , raio: 240mm	Θ - Θ , raio: 240mm
Detector	de área PIXcel ^{3D} 2x2 com abertura de 3,347 °2 Θ e 255 canais	RTMS PIXcel11D com abertura de 3,347 °2 Θ
Faixa angular	5-99,99 °	5-99,99 °
Passo	0,0131 °	0,0131 °
Tempo/passos	58,395 s	58,395 s
Fenda de divergência	0,217 °	0,25 °
Potência	1600 w	1600 w

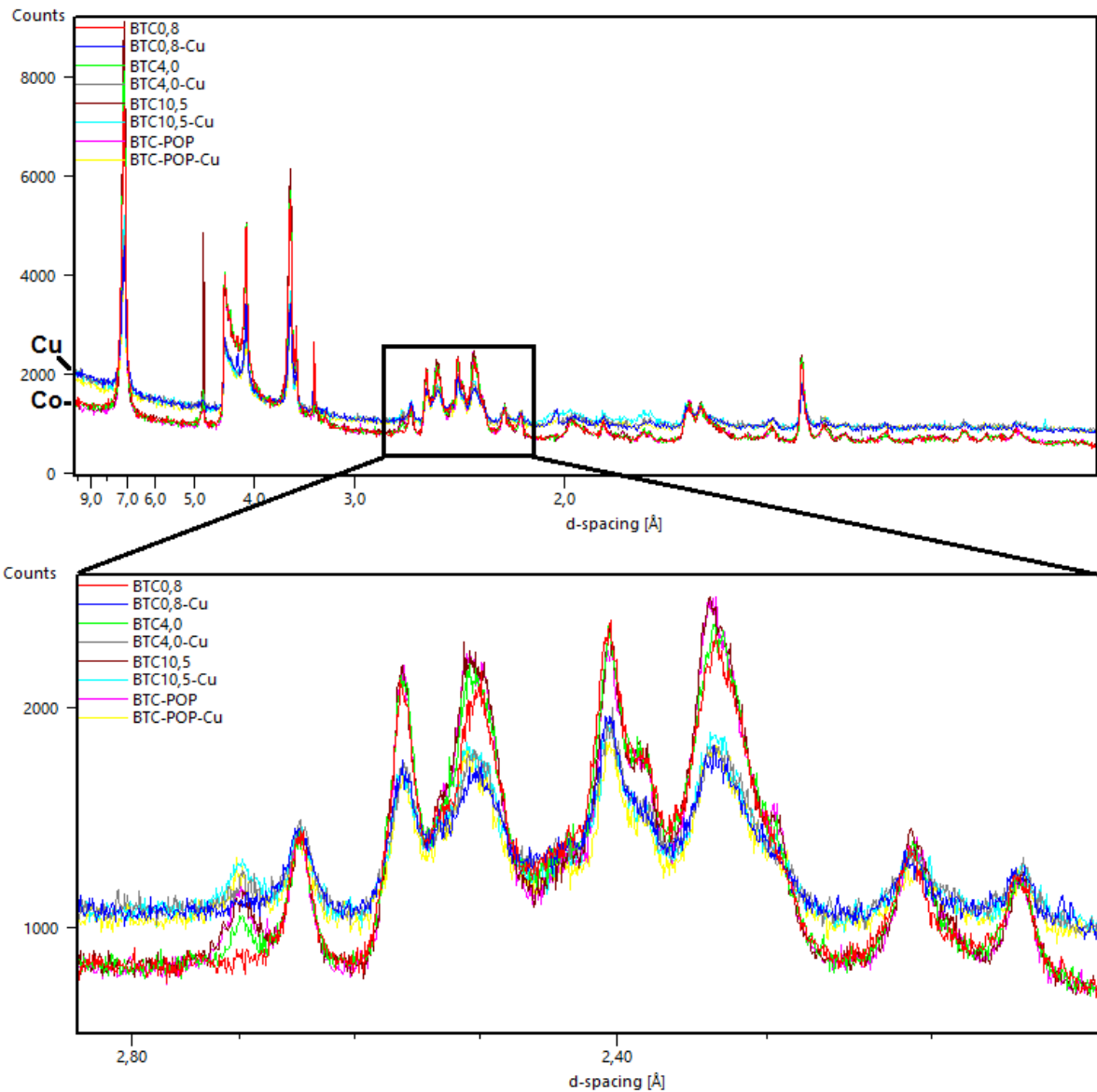


Figura 7 Comparação dos difratogramas obtidos com anodo de Cu e de Co em difratômetros da PANalytical.

6.7.2 Teste de padrões cristalinos

Os padrões cristalinos ZnO - zincita da EMSURE[®], e CaF₂ – fluorita da Sigma-Aldrich[®], foram testados para serem adicionados como padrão interno nas amostras, com o objetivo de quantificar o material amorfo à difração de raios-X contido nessas. A fluorita foi escolhida como padrão interno a ser utilizado, por apresentar poucos picos e esses não sobreporem os picos dos minerais do material de estudo.

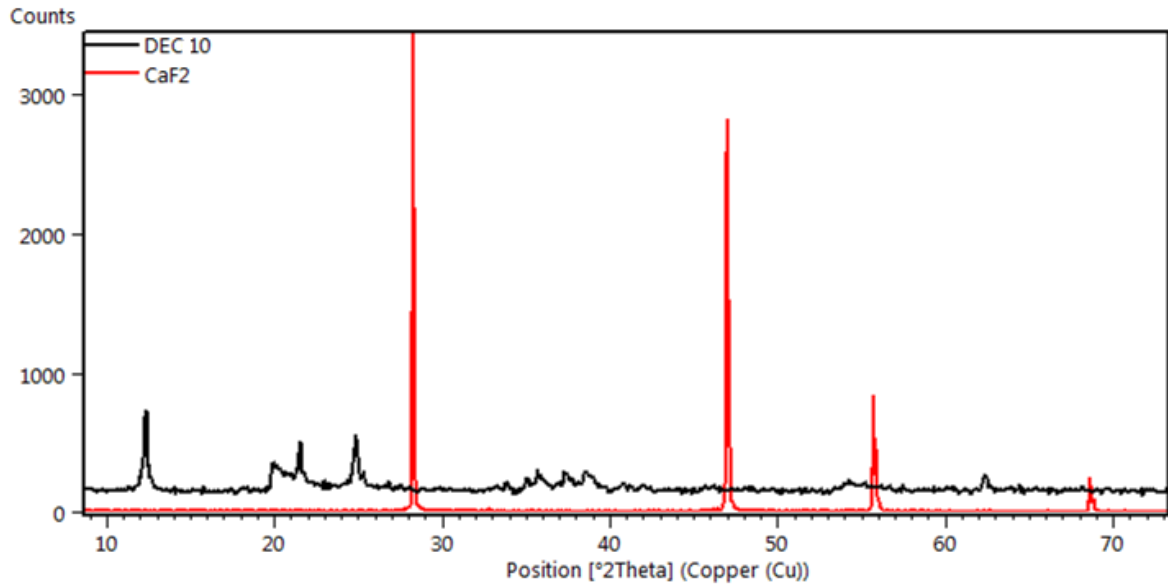


Figura 8 Difratoograma de uma amostra de Argila de Belterra (DEC 10) e do padrão interno fluorita, utilizado. Notar a não sobreposição de picos entre estes.

Devido a sua elevada ordem cristalina, os picos da fluorita possuem maior intensidade, ultrapassando 3000 contagens (Figura 8). Portanto, decidiu-se misturar 10% e 5% de fluorita a uma amostra de ABT para verificar qual quantidade seria mais adequada. A concentração de 10% de fluorita foi escolhida a ser usada no refinamento, pois a essa concentração, a intensidade dos picos da fluorita estão mais próximos da intensidade dos picos observados nos difratogramas do material estudado (Figura 9).

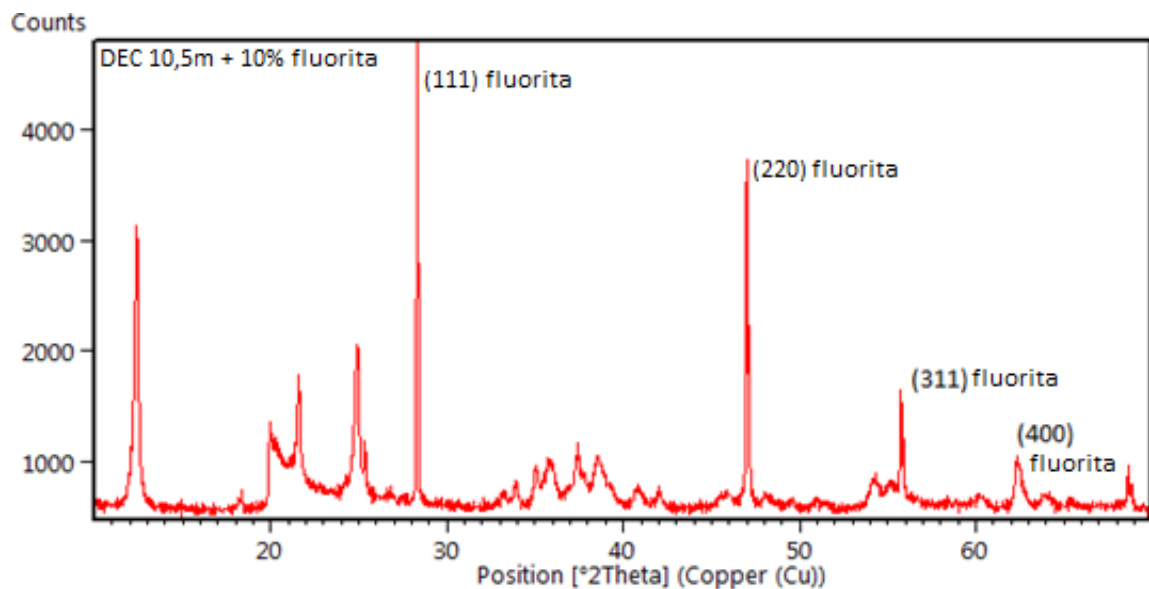


Figura 9 Difratoograma de uma amostra de Argila de Belterra com 10% do padrão interno fluorita.

6.7.3 Estruturas cristalinas usadas no refinamento de Rietveld

Os modelos estruturais de partida, referidos como CIF (*Crystallographic Information File*) e utilizados no refinamento pelo método de Rietveld, foram escolhidos no momento da caracterização mineralógica do material. Essa escolha ocorreu a partir da comparação da posição e intensidade relativa dos picos das fases identificadas (utilizando o banco de dados PDF-4) e dos picos dos difratogramas observados. As fases identificadas foram assumidas como as que possuem parâmetros cristalinos mais próximos dos minerais encontrados nas amostras. Os modelos estruturais CIF foram obtidos a partir do banco de dados da FIZ Karlsruhe, com acesso provido pela CAPES através da plataforma “Bases de Estruturas Cristalinas”. Seus respectivos códigos ICSD estão listados abaixo, na Tabela 3.

Tabela 3 Modelos estruturais e partida utilizados no refinamento mineralógico

Mineral	Sistema cristalino	Autor	Código ICSD
Caulinita	Triclínico “C1”	Bish & Von Dreele (1989)	63192
Goethita	Ortorrômico Pbnm	Li Deyu <i>et al.</i> (2006)	109411
Gibbsita	Monoclínico “P 1 21/n 1”	Saalfeld & Wedde (1974)	6162
Hematita	Trigonal “R -3 c H”	Sadykov <i>et al.</i> (1996)	82137
Anatásio	Tetragonal “I 41/a m d Z”	Weirich <i>et al.</i> (2000)	92363
Quartzo	Trigonal “P 32 2 1”	d’Amour <i>et al.</i> (1979)	16331

6.8 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

As análises de agrupamento a partir dos difratogramas foram realizadas no software *HighScore Plus 3.5* considerando-se o perfil, a posição e a intensidade dos picos difratados, que são relacionados tanto à variabilidade mineralógica das amostras quanto à variação da concentração dos minerais no material. Os parâmetros definidos para essas análises estão descritos na Tabela 4.

Levando-se em conta os padrões difratométricos diferentes dos grupos identificados pela análise de agrupamento, foi selecionada uma amostra representativa de cada. A escolha de amostras representativas tem como objetivo facilitar a identificação mineralógica, assim como desenvolver estratégias de refinamento, pelo método de Rietveld, que possam ser utilizadas no restante das amostras do mesmo grupo.

Tabela 4 Condições para obtenção das análises de agrupamento

Fonte de dados	Perfil e picos
Tipo de comparação	Posição e intensidade
Intensidade	85%
Medida de distância	Euclidiana
Método de <i>Linkage</i>	<i>Average Linkage</i>
Método de <i>cut-off</i>	Manual
Real <i>cut-off</i>	20,1

6.9 ANÁLISES TÉRMICAS

Análises termogravimétricas (TGA), análises térmicas diferenciais (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram usadas para identificar a transição de fases minerais e auxiliar a quantificação por estequiometria. A quantificação por estequiometria utilizando análises termogravimétricas foi realizada considerando as perdas de massa em cada transição de fase, como sendo a água (ou grupo hidroxila) contida na estrutura na gibbsita, goethita ou caulinita. Os limites dos eventos térmicos foram definidos utilizando a primeira derivada da curva termogravimétrica.

As análises TGA e DTA foram realizadas em um analisador térmico TG/DTA320U da Seiko, locado no laboratório de mineralogia da Universidade Martin-Luther Halle-Wittenberg, em Halle an der Saale, Alemanha. Aproximadamente 10mg de amostra foram aquecidas em cadinho de alumina a uma temperatura inicial de 25°C e final de 1050°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Já as análises por DSC foram realizadas em um analisador térmico modelo STA 449 F5 Jupiter da NETZSCH, locado no LAMIGA (UFPA), para se observar o calor envolvido na reação de desidroxilação da goethita. Para tanto, cerca de 40 mg de amostra foram aquecidas em cadinho de alumina a temperatura inicial de 100°C e final de 600°C, com razão de aquecimento de 5°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

6.10 QUANTIFICAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA

A quantificação mineralógica por estequiometria foi realizada utilizando os resultados químicos obtidos por FRX-WDS, considerando os conteúdos de SiO₂ e Fe₂O₃ amorfos determinados via úmida e o teores de quartzo e de hematita quantificados por DRX (Figura

10). Foram admitidas as composições estequiométricas padrões para todos os minerais, exceto para a Al-goethita que teve sua estequiometria definida a partir de sua composição aferida por DRX, utilizando-se o método de Schulze (1984) para calcular as substituições Al, Fe neste mineral.

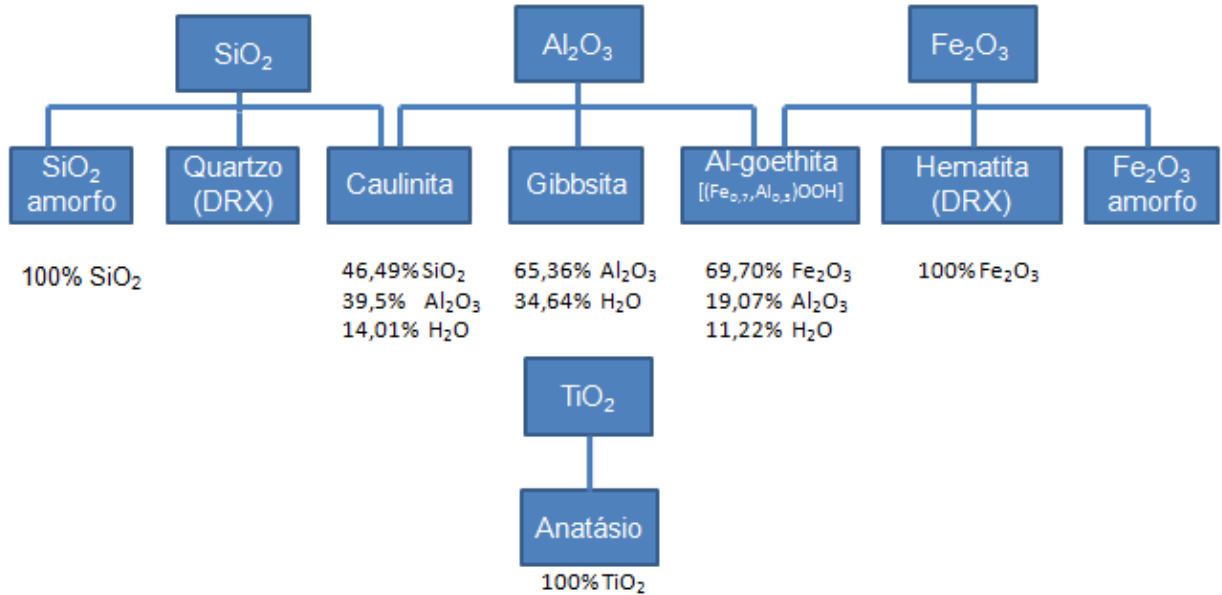


Figura 10 Fluxograma ilustrando a sequência dos cálculos estequiométricos utilizados para cada mineral.

Os teores de caulinita foram calculados a partir dos conteúdos de SiO₂, após subtraído o teor de quartzo quantificado pelo método de Rietveld e o de SiO₂ amorfo aferido via úmida.

O cálculo estequiométrico da Al-goethita foi realizado utilizando os conteúdos de Fe₂O₃, descontado dos teores de hematita, quantificada pelo método de Rietveld, e de Fe₂O₃ amorfo aferido via úmida.

Depois de descontado o Al₂O₃ consumido pela caulinita e pela Al-goethita, os teores de gibbsita foram calculados estequiometricamente. Por fim, o anatásio, por ser o único mineral de Ti, foi calculado a partir de todo o conteúdo de TiO₂.

7. RESULTADOS

7.1 DISPOSIÇÃO DA ARGILA DE BELTERRA NAS LAVRAS PILOTO DÉCIO, BRANCO E CIRÍACO

7.1.1 Lavra Piloto Décio

A ABT na LPT Décio (Figura 12) tem entre 10 e 12 m de espessura. O contato inferior desta com o perfil laterito-bauxítico é discordante (Figura 11) e ocorre tanto com o horizonte nodular bauxítico, como com o horizonte esferolítico feruuginoso. Em ambos os casos é comum o acúmulo de nódulos bauxíticos imersos na ABT. Esses são maciços, de coloração creme, aspecto porcelanado, milimétricos e se tornam progressivamente menos concentrados em direção ao topo desta cobertura.

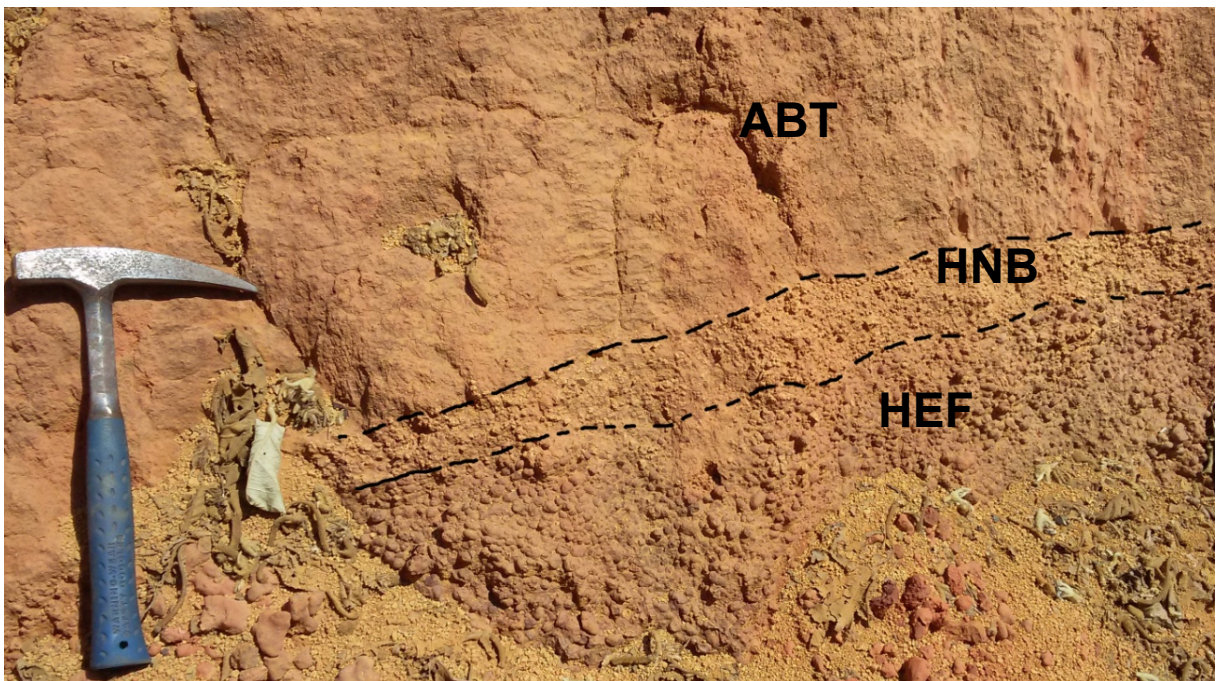


Figura 11 Contato discordante da Argila de Belterra (ABT) com o horizonte nodular bauxítico (HNB) e, abaixo, o horizonte esferolítico ferruginoso (HEF), na LPT Décio.

Ao longo de toda extensão da ABT na LPT Décio não são observadas estruturas sedimentares, sendo a principal diferença visual da cobertura, a variação de sua coloração. Esta possui tons marrons avermelhados ou marrons rosados na base que se tornam

progressivamente marrons amarelos até ocre em direção ao topo. Na porção mais superficial, em torno de 0,5 a 1 m de profundidade, raízes e outros restos vegetais são comuns.

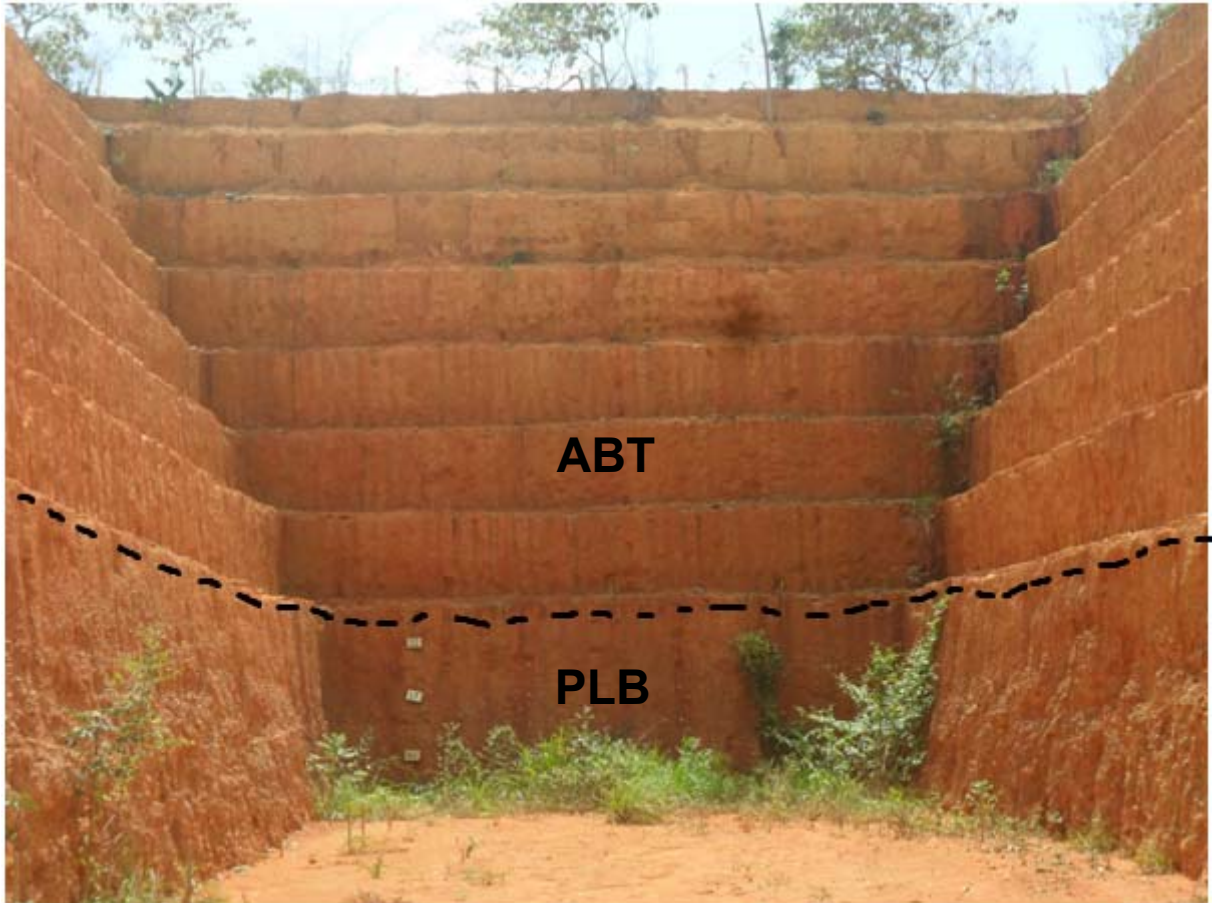


Figura 12 Vista da lavra piloto Décio, expondo o perfil laterítico-bauxítico (PLB) e sua cobertura (ABT). Foto: Pablllo Santos.

7.1.2 Lavra Piloto Branco

Na LPT Branco, a ABT atinge aproximadamente 10 m de espessura sobrepondo o perfil laterítico-bauxítico. O contato ocorre com o horizonte nodular bauxítico, é discordante e ondulado (Figura 13) em toda a LPT. Na base da ABT são comuns nódulos bauxíticos milimétricos, que se tornam menores e menos abundantes em direção ao topo da cobertura.

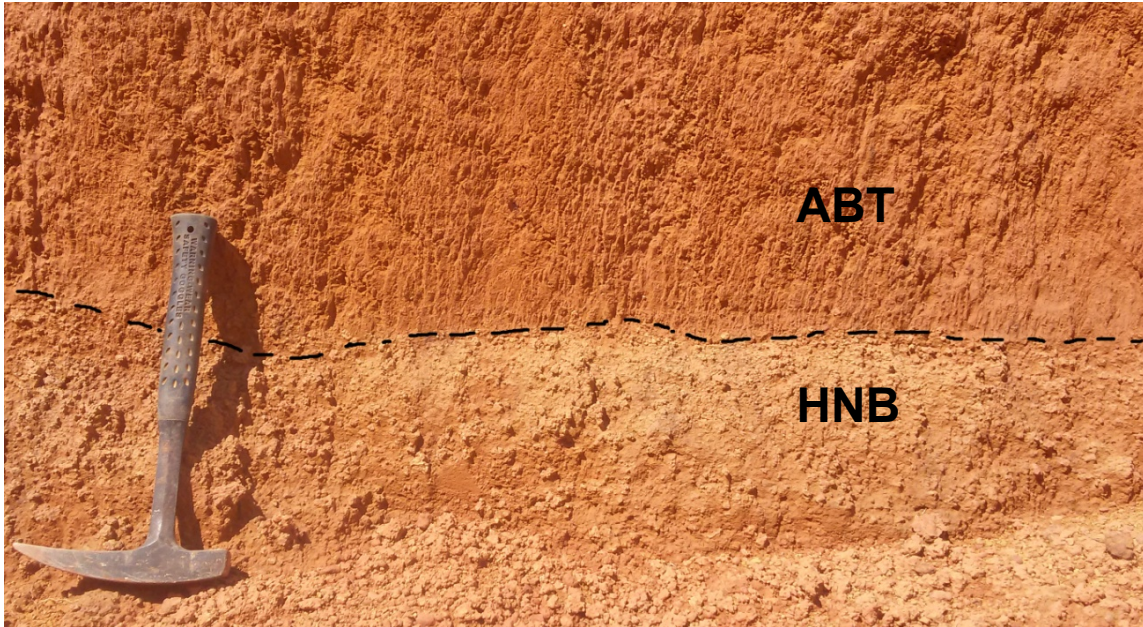


Figura 13 Contato discordante entre a Argila de Belterra (ABT) e o horizonte nodular bauxítico (HNB) na LPT Branco.

As colorações mais intensas, marrons avermelhadas e marrons rosadas são características da porção basal da ABT (Figura 14). Enquanto próxima à superfície, apresenta colorações marrons amareladas a ocres. De forma similar a LPT Décio, não foram observadas estruturas sedimentares.

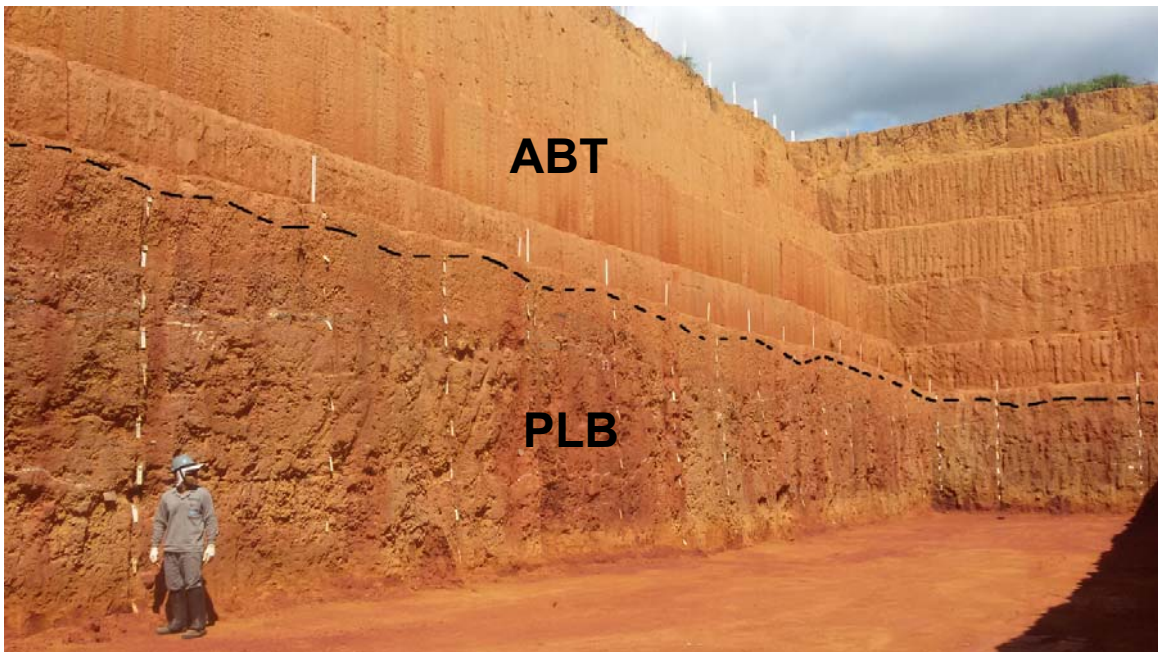


Figura 14 Vista da lavra piloto Branco com o perfil laterito-bauxítico (PLB) sotoposto pela Argila de Belterra (ABT).

7.1.3 Lavra Piloto Ciríaco

A ABT na LPT Ciríaco apresenta entre 12 e 13 m de espessura. Diferente das LPT Décio e Branco, o horizonte nodular bauxítico está ausente e o contato da ABT é abrupto com o horizonte esferolítico ferruginoso. Os contatos observados com a ABT são discordantes e ondulados. Em um deles ocorre uma feição erosiva semelhante à encontrada em paleocanais (Figura 15).

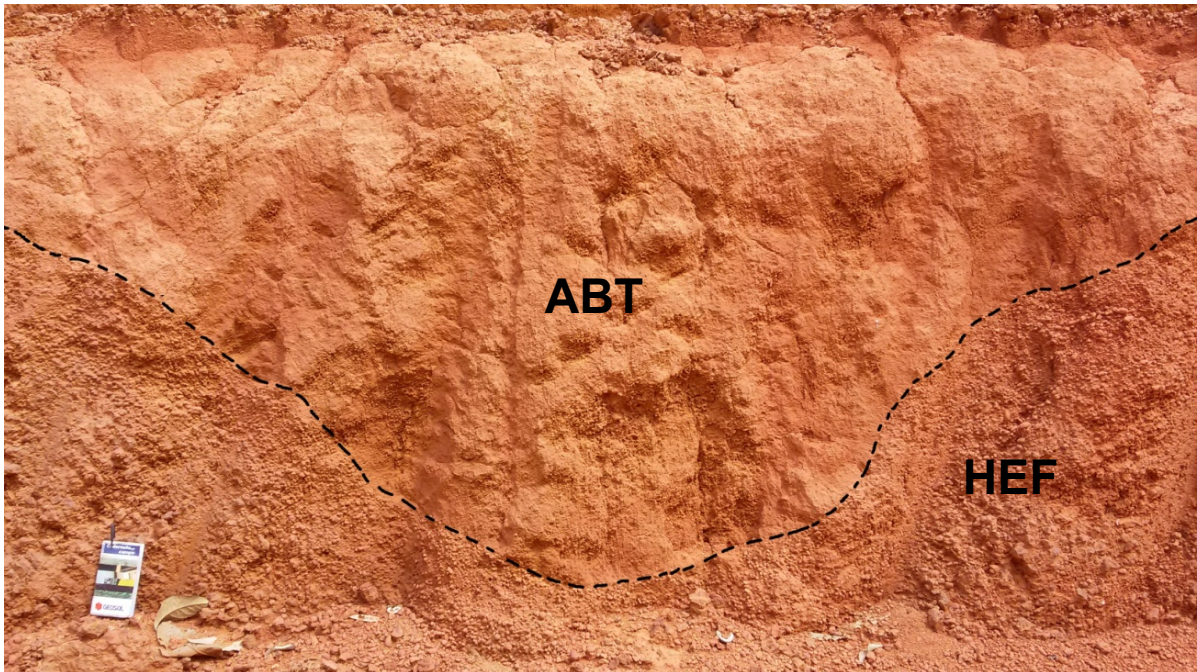


Figura 15 Contato erosivo entre a Argila de Belterra (ABT) e o horizonte esferolítico ferruginoso (HEF), na LPT Ciríaco.

Aqui a cobertura argilosa, assim como nas LPT Décio e Branco, varia de colorações marrons avermelhadas na base até marrons amareladas à ocre para o topo (Figura 16). Diferente das outras LPT, os nódulos bauxíticos são frequentes em toda a espessura dessa cobertura, embora estes sejam maiores e mais concentrados na base. Próximas ao contato com o horizonte esferolítico ferruginoso, além dos nódulos bauxíticos ocorrem ainda esparsos esferólitos ferruginosos e fragmentos destes em meio a matriz argilosa.

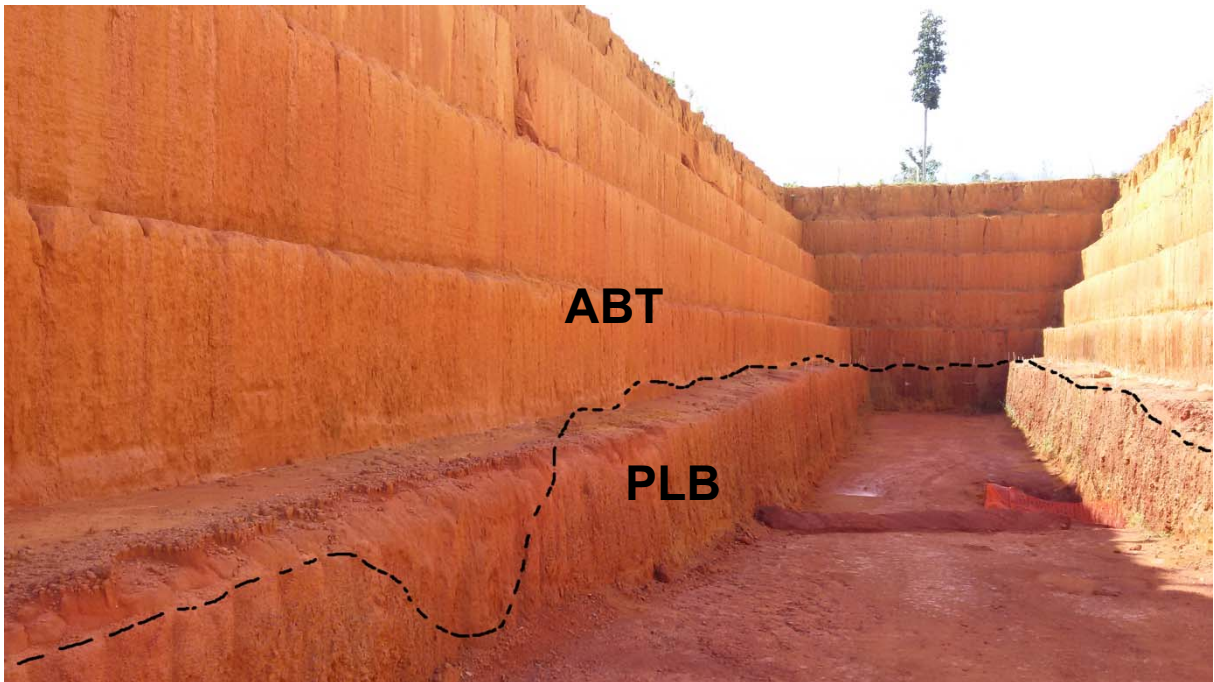


Figura 16 Vista da LPT Ciríaco. PLB – perfil laterito-bauxítico; ABT – Argila de Belterra.

7.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS DE ABT

A ABT na lavra piloto Décio (Figura 17) é representada pela amostra DEC ABT-BXN do contato da ABT com o horizonte bauxítico nodular e, por amostras da base (DEC 10m), do meio (DEC 4,5m) e do topo (DEC 0,8m) desta cobertura argilosa. Essas tem coloração marrom rosada e marrom avermelhada na base, e se tornam ocre às profundidades mais rasas da cobertura argilosa, representados pelos códigos 5 YR 6/6 até 10YR 6/8, segundo a carta de cores de Munsell (1994). De maneira geral o material é composto por agregados argilosos de até 2 cm de diâmetro. Fragmentos de quartzo e de bauxita porcelanada de até cerca de 1 cm de diâmetro são comuns, sendo esses últimos mais abundantes em amostras mais profundas. Análises granulométricas a laser indicam a predominância (>84,1%) de partículas do tamanho silte, enquanto as frações argila e areia ocorrem subordinadas, sendo a amostra mais superficial (DEC 0,8m) a mais arenosa (4,2%).



Figura 17 Amostras das LPT Décio, Branco e Ciriaco; suas proporções granulométricas e cor segundo a carta de cores de Munsell (1994).

A lavra piloto Branco é representada pela amostra BRC AB-BXN do contato da ABT com o horizonte bauxítico nodular do perfil laterito-bauxítico e pelas amostras BRC 10,5m da

base, BRC 5,5m do meio e, BRC 0,5m do topo da cobertura argilosa. A cor das amostras varia de marrom avermelhada (5 YR 5/8) nas porções mais basais, a colorações pálidas, ocre/amareladas para o topo (10 YR 6/6). Fragmentos de grãos de quartzo são raros, mas ocorrem ao longo de toda a cobertura. Já os fragmentos de bauxita porcelanada são mais abundantes nas amostras da base da ABT, onde são predominantemente centimétricos, enquanto em amostras mais próximas à superfície se tornam mais raros. A granulometria do material é predominantemente síltica (>84,2%), com a fração argilosa (6,5 a 10,1%) e arenosa (2,0 a 6,0%) ocorrendo subordinadamente.

As amostras da lavra piloto Círiaco apresentam tons mais rosados, principalmente na base dessa cobertura argilosa, onde as amostras CIR 12m e CIR 10m possuem coloração marrom avermelhada (5 YR 5/6). Em direção ao topo, o material torna-se gradativamente mais pálido, como representado pelas amostras do meio da cobertura: CIR 7,5m e CIR 5,0m (5 YR 6/6). As amostras do topo da cobertura argilosa CIR 2,5m e CIR 1,0m chegam a colorações ocre/amareladas (até 10 YR 6/8). As amostras da lavra piloto Círiaco são as que possuem mais fragmentos de bauxita porcelanada, em sua maioria centimétricos, mais abundantes na base da cobertura. Fragmentos de grãos de quartzo milimétricos ocorrem subordinadamente. O material como um todo é predominantemente síltico (>84,2%) com frações argilosas variando entre 7,6 e 13,6% e, arenosa entre 1,2 e 4,3%.

7.3 ANÁLISES DOS DIFRATOGRAMAS POR AGRUPAMENTO

Os agrupamentos das amostras a partir de seus padrões difratométricos permitiram organizar os difratogramas de raios-X em três grupos (Figuras 18 e 19).

O Grupo 1 engloba todas as amostras da LPT Círiaco, sendo possível ainda reconhecer outro subgrupo, considerando-se as dissimilaridades das amostras CIR 1,0m e CIR 12,0m. No Grupo 2 estão inseridos a maioria dos difratogramas das amostras da LPT Branco e da LPT Décio. Já o Grupo 3, inclui apenas os difratogramas de duas amostras (BRC 0,5m e DEC 0,8m), oriundas das porções mais superficiais das LPT Branco e LPT Décio.

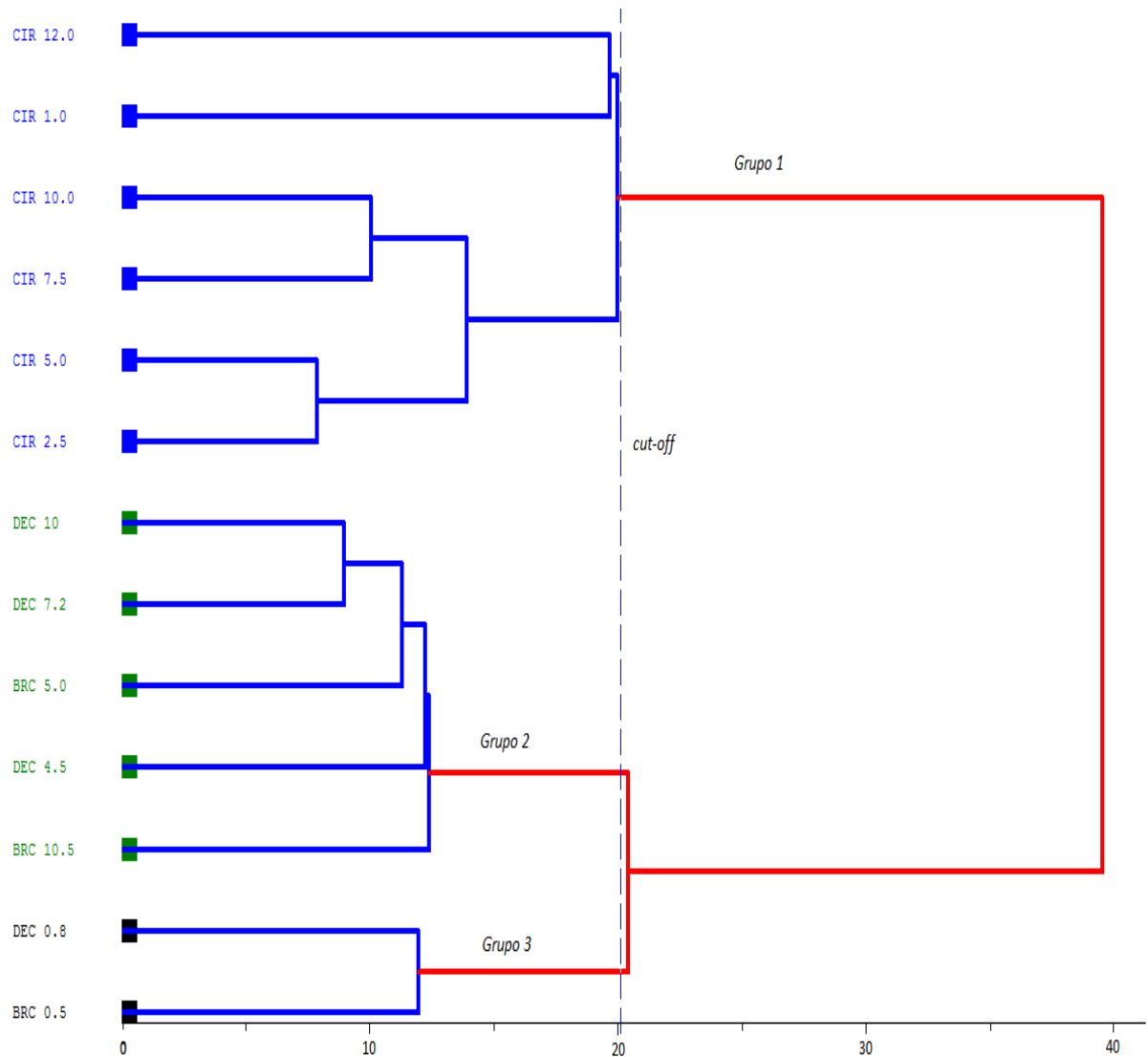


Figura 18 Dendrograma da análise por agrupamento dos difratogramas, com a distinção de três grupos: Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3.

Um diagrama de Análises de Componentes Principais (PCA), correspondente aos cinco primeiros *Eigenvalues* (PC-1 76,65%, PC-2 88,27%, PC-3 93,96%, PC-4 95,90% e PC-5 97,16%) é mostrado em gráfico 2D na Figura 19, que melhor evidencia o agrupamento dos diferentes padrões difratométricos da Figura 18.

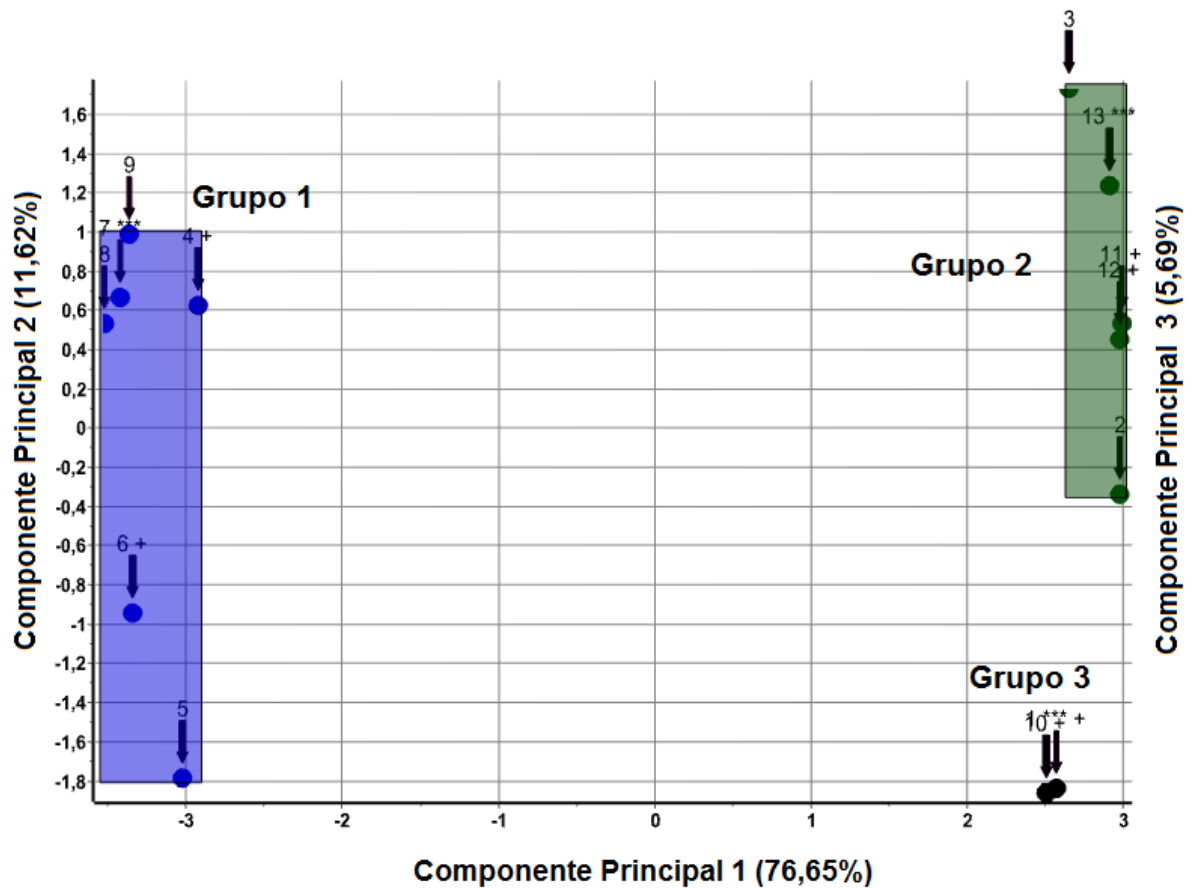


Figura 19 Análise de componentes principais (PCA) das amostras agrupadas, mostrando a distinção dos três grupos: Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3.

As principais diferenças entre os grupos se dão nitidamente não pela variação mineralógica das amostras, mas pelas diferenças nas intensidades relativas dos picos dos difratogramas. Essas intensidades são função, principalmente, da concentração das fases minerais presentes (Figura 20).

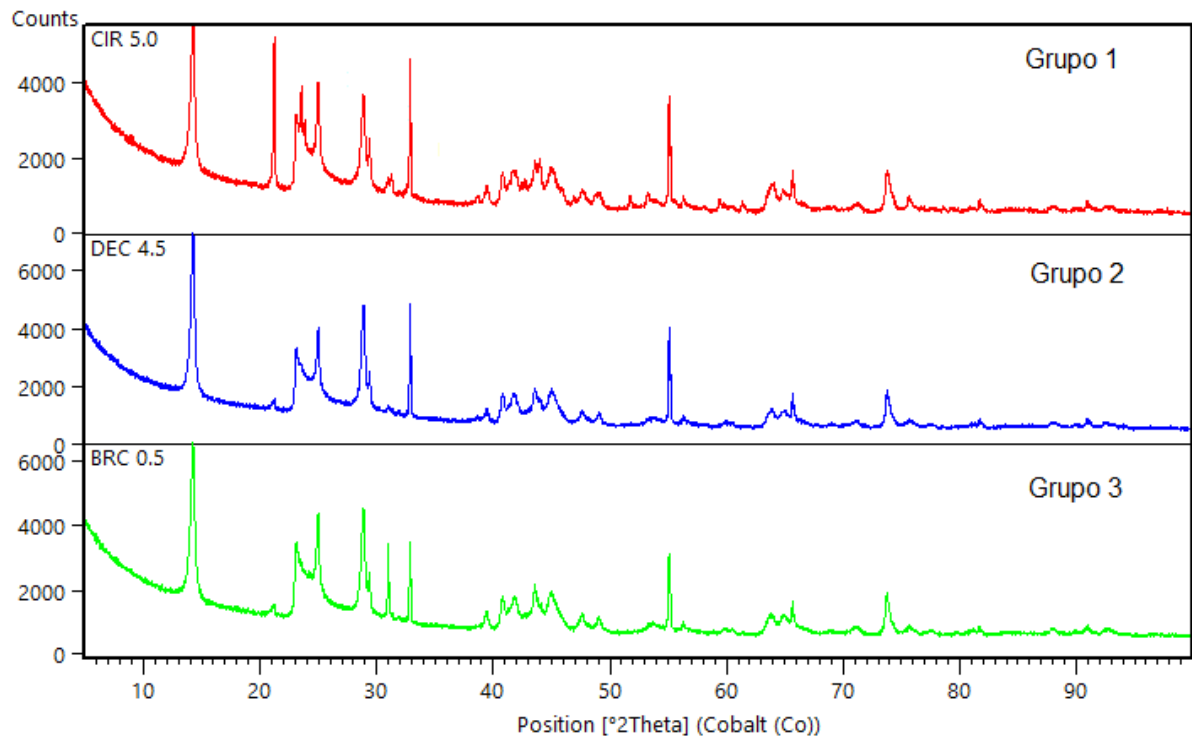


Figura 20 Difratoogramas de amostras representativas de cada grupo, mostrando as principais diferenças na intensidade dos picos, principalmente relacionada aos reflexos na região $21^\circ 2\theta$ (Co).

7.4 CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA

A ABT nas três lavras piloto estudadas é constituída pelas mesmas fases minerais. A principal diferença observada se dá entre as concentrações desses minerais, evidenciada pela intensidade relativa dos picos observados nos difratômetros. A variação ocorre tanto verticalmente em cada LPT, como entre elas. Os minerais identificados foram a caulinita, goethita, gibbsita, hematita, anatásio e quartzo.

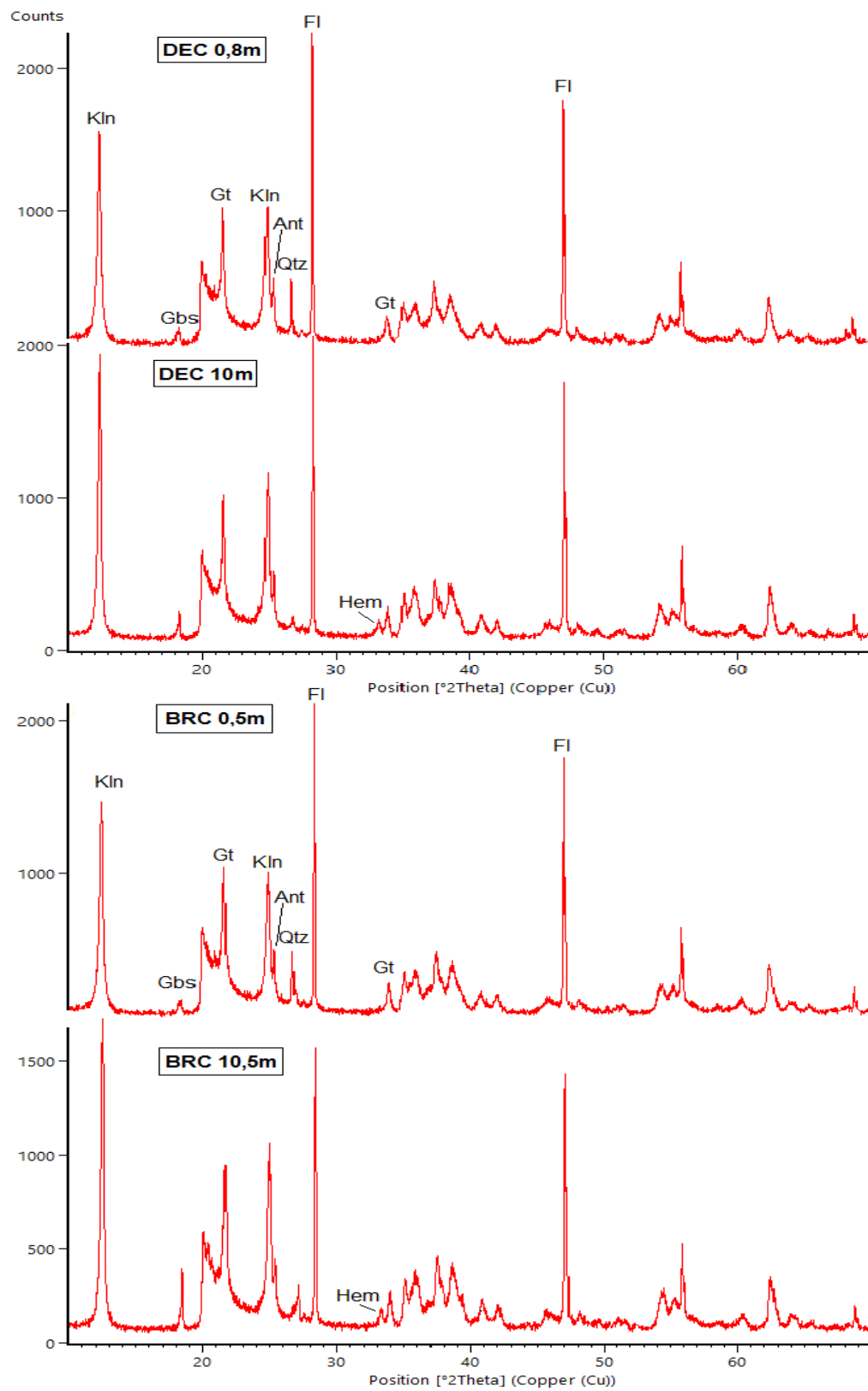


Figura 21 Caracterização mineralógica dos difratogramas de raios-X das amostras da LPT Décio (DEC) e LPT Branco (BRC). Kln: caulinita, Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Qtz: quartzo, Ant: anatásio e Fl: fluorita (padrão interno).

Nas LPT Décio e Branco, o padrão difratométrico dessas fases é semelhante (Figura 21). Nas amostras mais superficiais, os principais minerais identificados foram caulinita, goethita, quartzo, gibbsita e anatásio. Já nas amostras a partir de 5,0m de profundidade, as intensidades dos picos da gibbsita (002) tornam-se gradativamente mais intensos. Também a partir dessas profundidades, a hematita é percebida nos difratogramas e o pico atribuído a ela tem seu máximo nas amostras mais profundas: DEC 10,5m da LPT Décio e, BRC 10,5m da LPT Ciríaco.

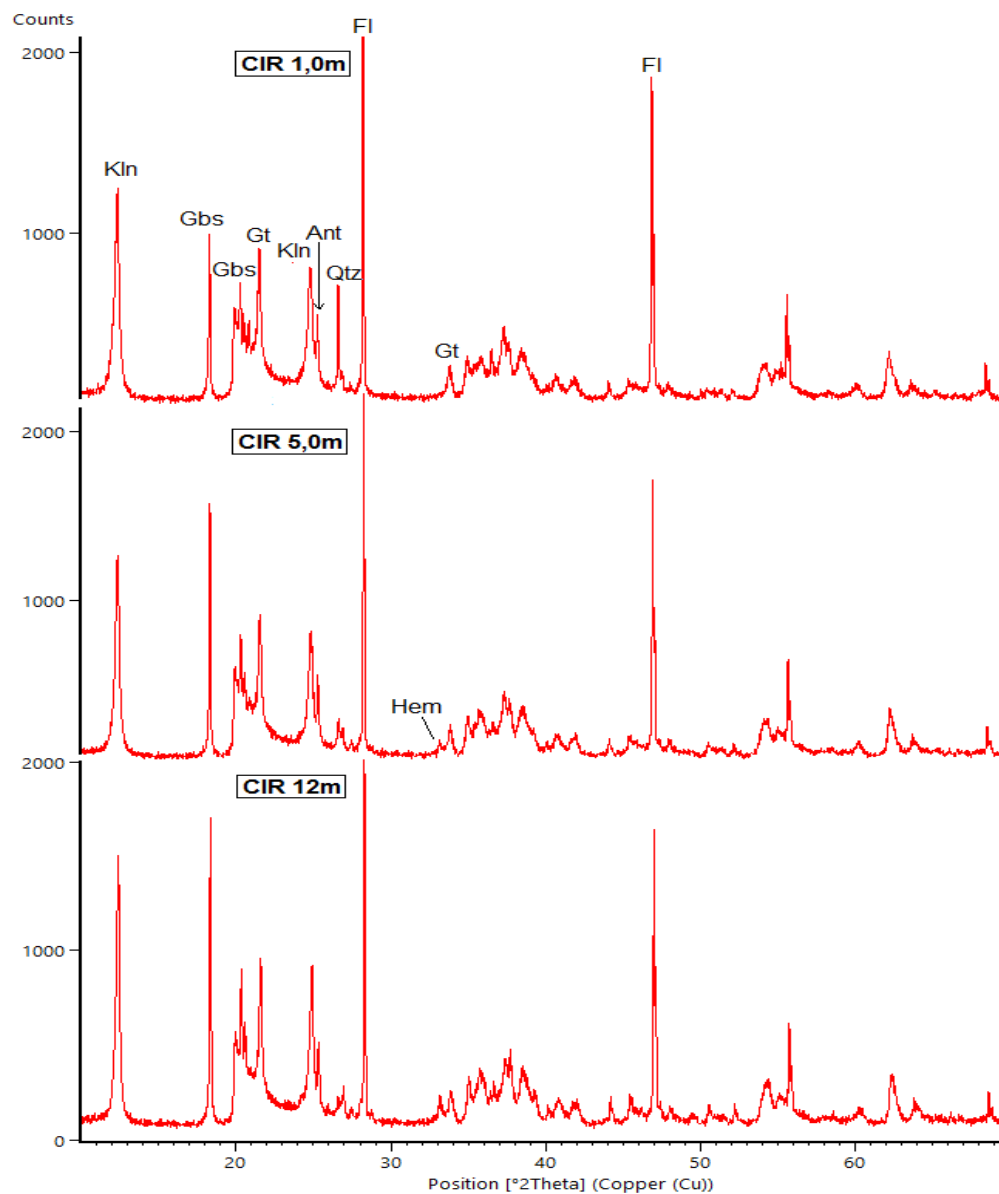


Figura 22 Caracterização mineralógica dos difratogramas de raios-X das amostras da LPT Ciríaco (CIR). Kln: caulinita, Gbs: gibbsita, Gt: goethita, Qtz: quartzo, Ant: anatásio e Fl: fluorita (padrão interno).

Conforme observado anteriormente com a análise de componentes principais, embora a composição mineralógica das amostras da LPT Ciríaco (Figura 22) seja a mesma das outras LPT estudadas, os difratogramas destas evidenciam concentrações maiores de gibbsita, pela maior intensidade do pico (002) deste mineral. Nessa LP a gibbsita também se concentra com a profundidade, assim como a hematita, que chega a ser ausente na amostra mais próxima a superfície (CIR 1,0m).

7.4.1 Quantificação mineral pelo método de Rietveld

Para a quantificação mineralógica utilizando o método de refinamento de Rietveld, o *background* dos difratogramas foi definido pelo método iterativo automático de Sonneveld & Visser (1975), provido pelo *software HighScore Plus 3.5*. Os parâmetros definidos foram granularidade 20 e fator de curvatura 0. A função de perfil utilizada foi a Pseudo-Voigt e, os parâmetros fator escala, célula unitária e parâmetro de perfil W foram refinados para todas as fases. A região dos difratogramas entre 19,2 e 20,2° 2 θ (anodo de Cu) foi desconsiderada no refinamento.

Nos difratogramas das amostras das LPT Décio (Figura 23) e Branco (Figura 24), as fases principais caulinita, goethita e o padrão interno fluorita foram refinados separadamente para uma melhor estabilidade do refinamento. Para essas fases foram ainda refinados os parâmetros de perfil U e V. Os parâmetros de orientação preferencial nas direções dos planos (00l) para caulinita, (h0l) para goethita e (hkl) para fluorita, foram ajustados manualmente. Para caulinita, a orientação preferencial da direção (hkl) foi também refinada para obter-se um melhor ajuste entre o perfil calculado e o observado. O parâmetro *c* da célula unitária da goethita, obtido no refinamento, foi utilizado para estimar, segundo o método de Schulze (1984), a substituição Fe-Al neste mineral, que ficou entre 31 e 33 (mol%) (Tabela 5). Esta fase é, portanto, referida como Al-goethita neste trabalho.

Tabela 5 Concentração de Al (mole %) das goethitas, calculado de acordo com Schulze (1984)

Amostra	Param. c da célula unitária	Al (mole%)
BRC 0,5m	2,966213	33,3
BRC 5,5m	2,967304	32,7
BRC 10m	2,964874	34,1
CIR 1,0m	2,969160	31,6
CIR 2,5m	2,969180	31,6
CIR 5,0m	2,968970	31,7
CIR 7,5m	2,968692	31,9
CIR 10m	2,967798	32,4
CIR 12m	2,968117	32,2
DEC 0,8m	2,970317	31,0
DEC 4,5m	2,967872	32,4
DEC 7,2m	2,968450	32,0
DEC 10m	2,968293	32,1

Nas amostras da LPT Ciríaco, além das fases descritas anteriormente, a gibbsita foi também refinada separadamente, com o ajuste manual da orientação preferencial na direção (00l), quando necessário. Os resultados do refinamento dos difratogramas de todas as amostras estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 Resultados da quantificação mineral pelo método de Rietveld

Amostra	Kln	Gt	Gbs	Hem	Ant	Qtz	Amf
BRC 0,5m	70,2	17,5	4,2	0,5	2,4	1,5	3,7
BRC 5,5m	72,8	16,1	3,1	1,6	2,7	0,0	3,8
BRC 10,5m	73,0	15,0	4,6	2,1	2,4	0,3	2,6
CIR 1,0m	60,6	14,9	13,4	0,0	2,9	2,5	5,7
CIR 2,5m	61,9	14,9	14,1	1,1	3,0	0,7	4,9
CIR 5,0m	61,1	13,9	14,4	1,4	2,9	0,5	5,9
CIR 7,5m	64,6	14,8	15,2	1,3	2,7	0,0	1,2
CIR 10m	58,2	13,6	20,7	2,0	2,3	0,5	2,8
CIR 12m	55,9	13,8	19,2	2,8	2,5	0,0	5,8
DEC 0,8m	75,3	15,7	2,3	0,0	2,9	1,6	3,1
DEC 4,5m	72,2	13,4	4,4	2,2	2,4	0,6	4,8
DEC 7,2m	75,3	14,5	1,3	2,6	2,6	0,0	3,8
DEC 10m	74,7	15,1	2,4	3,7	2,4	0,0	0,8

Kln: caulinita, Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Qtz: quartzo, Ant: anatásio e Amf: amorfo à DRX.

As amostras da LPT Décio possuem teores de caulinita entre 72,2 e 75,3%, Al-goethita entre 13,4 e 15,7%, gibbsita entre 1,3 e 4,4%, hematita entre 0 e 3,7%, anatásio entre 2,4 e

2,9% e quartzo entre 0 e 1,6%. A quantidade de amorfo, inferida a partir da porcentagem superestimada da quantificação do padrão cristalino interno (fluorita), varia entre 0,8 e 4,8%.

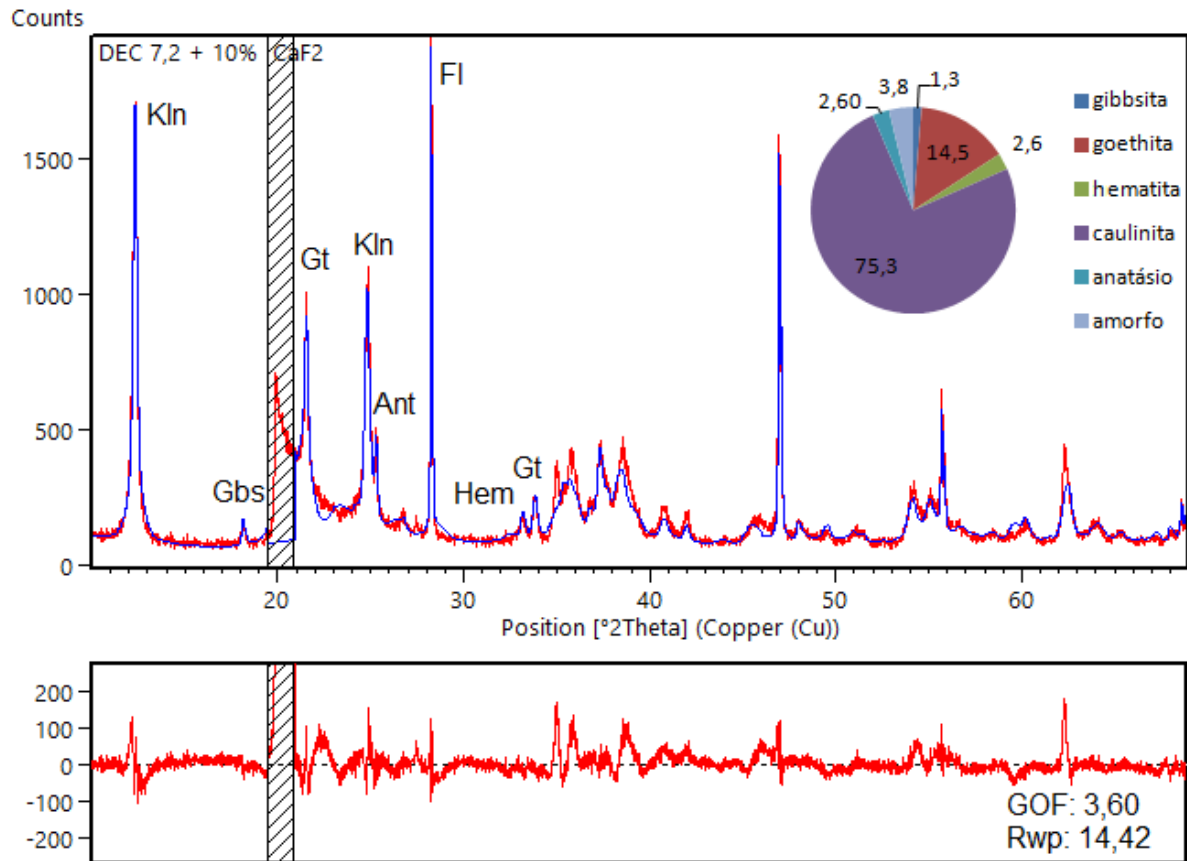


Figura 23 Difratoograma da amostra DEC 7,2m, refinado pelo método de Rietveld. Linha vermelha: difratograma observado; linha azul: perfil calculado; Porção rachurada: excluída do refinamento; Kln: caulinita; Gbs gibbsita; Gt: Al-goethita; Ant: anatásio; Hem: hematita; Fl: fluorita (padrão interno).

As concentrações mineralógicas ao longo da LPT Branco são semelhantes as da LPT Décio. Os teores de caulinita não ultrapassam 73%, enquanto os de Al-goethita chegam a um máximo de 17,5% (DEC 0,8m) quando a hematita não está presente. Em amostras onde esses dois minerais coexistem, os teores de Al-goethita quantificados são mais baixos e os de hematita chegam a 2,1%. As concentrações de anatásio são mais regulares variando entre 2,4 e 2,7% e, o quartzo chega a 1,5% mas pode também estar ausente, como na amostra BRC 5,5m.

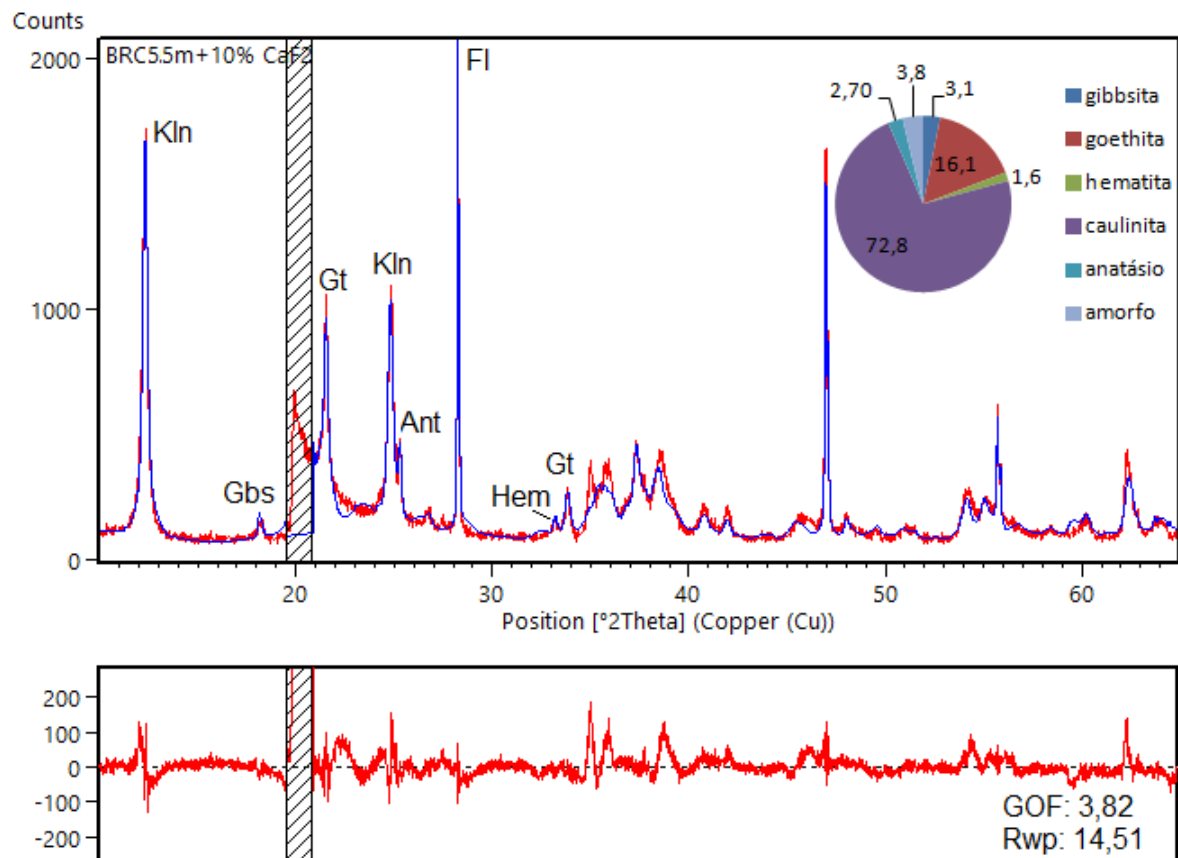


Figura 24 Difratoograma da amostra BRC 5m, refinado pelo método de Rietveld. Linha vermelha: difratograma observado; linha azul: perfil calculado; Porção rachurada: excluída do refinamento; Kln: caulinita; Gbs gibbsita; Gt: Al-goethita; Ant: anatásio; Hem: hematita; Fl: fluorita (padrão interno).

A quantificação pelo método de Rietveld, nas amostras da LPT Ciriaco deixa claro que a gibbsita (Figura 25) passa a ser uma das fases mais abundantes da ABT nesta LPT. Esse mineral varia de 13,4% em amostra mais próxima do topo (CIR 1,0m) a até 20,7% na amostra CIR 10m. Por essa razão os picos (001) da gibbsita são mais intensos e apresentam elevada orientação preferencial nesta direção. Já as concentrações de caulinita são mais baixas e variam entre 55,9 e 64,6%, enquanto os teores de goethita (13,5 a 14,9%), hematita (0 a 2,8%) e anatásio (2,3 a 3,0%), são próximos aos identificados nas LPTs Décio e Branco.

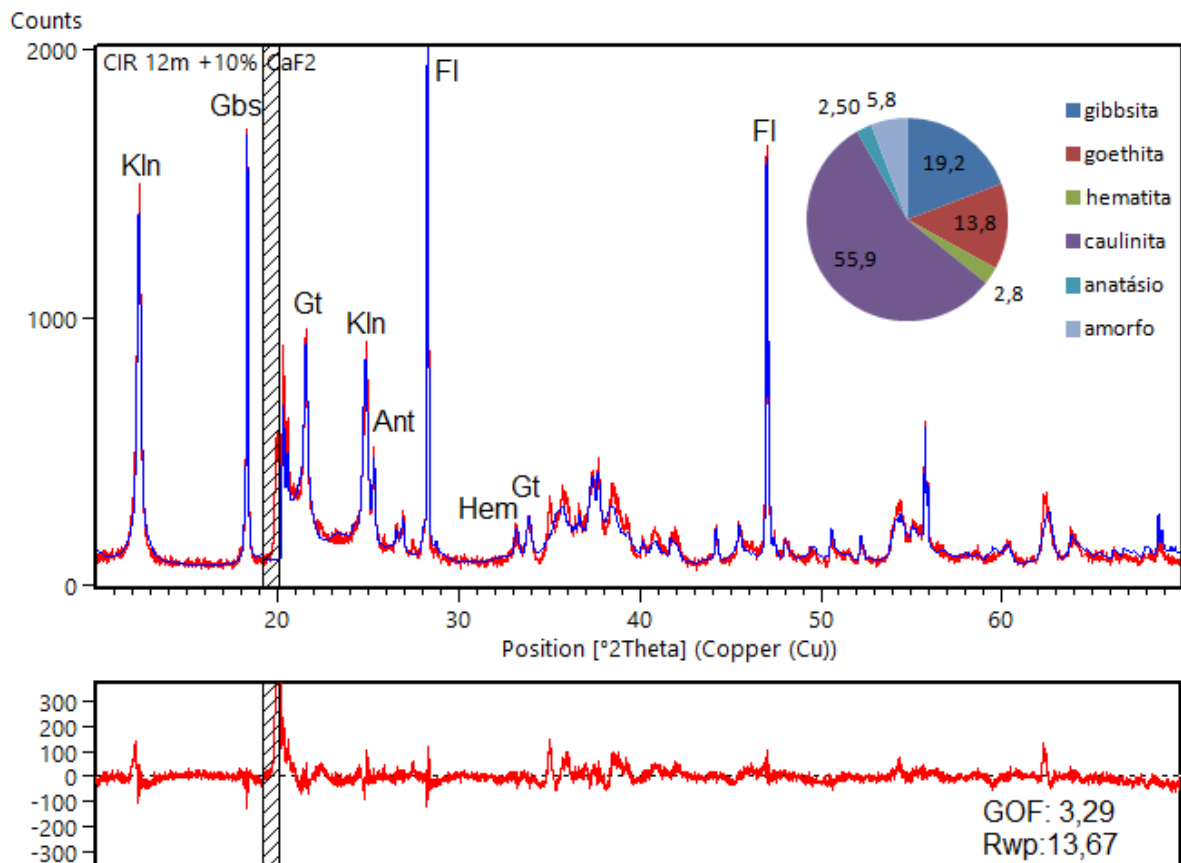


Figura 25 Difratoograma da amostra CIR 12m, refinado pelo método de Rietveld. Linha vermelha: difratograma observado; linha azul: perfil calculado; Porção hachurada: excluída do refinamento; Kln: caulinita; Gbs gibbsita; Gt: Al-goethita; Ant: anatásio; Hem: hematita;

Os índices de refinamento GOF (*goodness of fit*) e Rwp (*R weighted profile*) são considerados os que melhor avaliam o refinamento de Rietveld (Toby, 2006). Valores ideais de GOF devem ser próximos a 1, enquanto os de Rwp próximos de 10 são usualmente aceitáveis. Os valores GOF e Rwp obtidos nos refinamentos são mostrados na Tabela 7. Embora esses valores sejam baixos e considerados como satisfatórios, o gráfico que plota a diferença entre o perfil calculado no refinamento e o observado do difratograma, deixa claro as dificuldades de ajuste, principalmente nas regiões próximas a 22° 2θ e 35° 2θ (Cu).

Tabela 7 Valores dos índices de refinamento GOF e Rwp obtidos no refinamento

Amostra	GOF	Rwp
BRC 0,5m	4,2	15,4
BRC 5,5m	3,8	14,5
BRC 10,5m	3,1	13,5
CIR 1,0m	3,4	13,6
CIR 2,5m	3,2	13,5
CIR 5,0m	3,2	13,5
CIR 7,5m	3,5	14,2
CIR 10m	3,5	14,0
CIR 12m	3,3	13,7
DEC 0,8m	3,3	13,7
DEC 4,5m	2,4	10,7
DEC 7,2m	3,6	14,4
DEC 10m	3,4	13,8

7.5 ASPECTOS MICROMORFOLÓGICOS

A ABT nas três LPTs consiste em agregados de cristais de caulinita, Al-goethita, anatásio e gibbsita, com dimensões nanométricas. Devido às dimensões desses cristalitos, não foi possível diferenciá-los utilizando o EDS acoplado ao MEV, já que o diâmetro do feixe de raios-X do equipamento é de cinco micrometros, o que impossibilita realizar análises químicas qualitativas pontuais nesses cristalitos, que se possuem entre 150 e 700 nanômetros (Figura 26).

Os cristalitos apresentam, em geral, formas lamelares pseudo-hexagonais, com arestas melhor definidas quando maiores, onde alcançam até cerca de 700 nm de diâmetro. As formas menores são mais arredondadas e podem ter diâmetro próximo a 100 nm (Figuras 26 e 27).

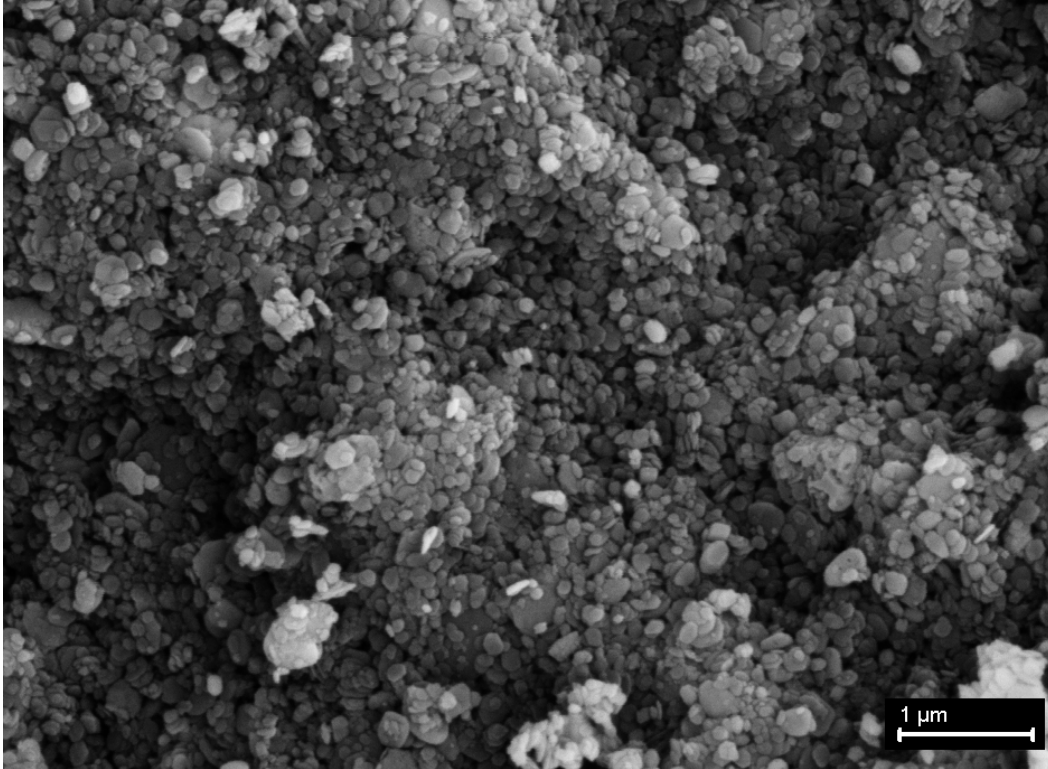


Figura 26 Imagem de MEV (elétrons secundários) da Argila de Belterra da amostra CIR 10m, com cristais nanométricos, em que os agregados mais claros representam os oxi-hidróxidos de Fe.

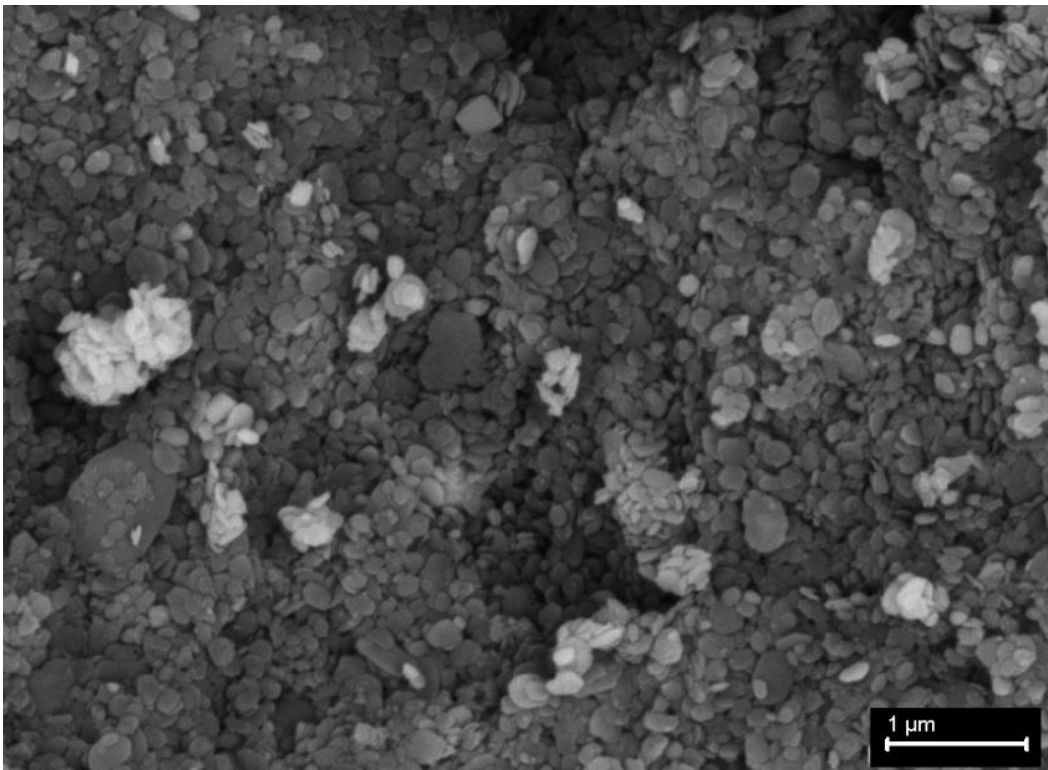


Figura 27 Imagem de MEV (elétrons secundários) da Argila de Belterra da amostra DEC 4,5m, em que os agregados mais claros representam os oxi-hidróxidos de Fe.

Os fragmentos de nódulos bauxíticos da ABT são muitas vezes milimétricos e compostos predominantemente por cristais de gibbsita. Esses fragmentos (Figura 28) são visivelmente diferentes dos observados na matriz argilosa da ABT (Figura 26 e 27). Mesmo nos fragmentos de nódulos bauxíticos, os cristais de gibbsita possuem tamanhos distintos, com cristais subédricos e bem desenvolvidos de até cerca de 10 μm em meio a massa constituída por cristais de gibbsita submilimétricos (Figura 28).

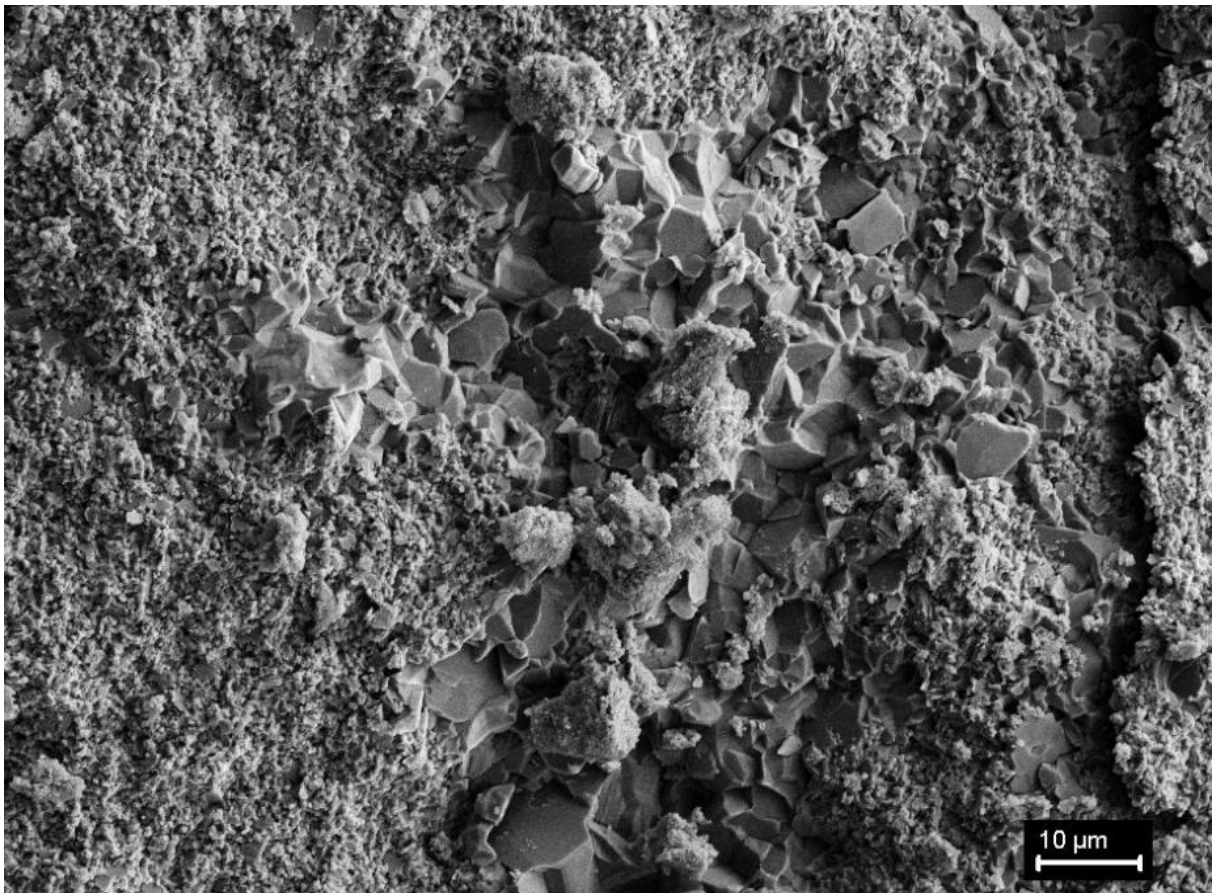


Figura 28 Imagem de MEV (elétrons secundários) de fragmento de um nódulo bauxítico da amostra BRC 10 m, em que se distinguem cristais de gibbsita de aproximadamente 10 μm em massa gibbsítica, possivelmente com caulinita associada.

7.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados das análises químicas obtidas por FRX, utilizando tanto EDS como WDS, de amostras oriundas da LPT Branco, são comparados (Tabela 8) com os obtidos por ICP-OES de amostras coletadas pela Votorantim Metais a profundidades semelhantes. Devido à

proximidade dos resultados obtidos, optou-se utilizar valores das análises por FRX-WDS na quantificação mineralógica por estequiometria.

Tabela 8 Composição química por FRX-WDS, FRX-EDS e ICP-OES de amostras da lavra piloto Branco.

Amostra	Método	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂
BRC 0,5m	FRX-WDS	35,9	33,7	12,5	2,4
	FRX-EDS	36,3	33,8	12,0	2,3
BRC 0,8m	ICP-OES	35,6	33,5	11,4	2,1
BRC 5,5m	FRX-WDS	35,8	34,1	12,7	2,5
	FRX-EDS	36,1	34,4	12,3	2,5
BRC 6,5m	ICP-OES	36,1	34,3	11,7	2,3
BRC 10,5m	FRX-WDS	35,2	33,8	13	2,6
	FRX-EDS	34,4	35,3	12,7	2,5
BRC 9,5m	ICP-OES	35,5	34,6	11,9	2,3

A composição química da ABT nas três lavras piloto, como é de se esperar por sua composição mineralógica, é representada basicamente por SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e o TiO₂ que, juntos a perda ao fogo, constituem mais de 99% da composição deste material. Embora pareça regular, a concentração desses elementos varia entre as coberturas argilosas das lavras piloto estudadas e, também, de acordo com a profundidade em cada uma (Figura 29).

Na LPT Décio e LPT Branco, as concentrações de SiO₂ variam entre 36,3 em amostras próximas a superfície, a 35,2% em amostras mais profundas, que representam a base da cobertura, enquanto as concentrações de Al₂O₃ se situam entre 33,3 e 34,5%, inversamente a SiO₂. As razões SiO₂/Al₂O₃, diminuem do topo para a base e chegam a até 1,040, sendo menores que a da caulinita teórica (1,178), confirmando a existência de outro mineral portador de Al além deste, como gibbsita e Al-goethita. As concentrações de Fe₂O₃ variam sensivelmente, sendo mais baixas em amostras da superfície (12%) e mais elevadas na base da cobertura argilosa (até 13,1%). Já o TiO₂ apresenta concentrações relativamente constantes entre 2,4 e 2,6%.

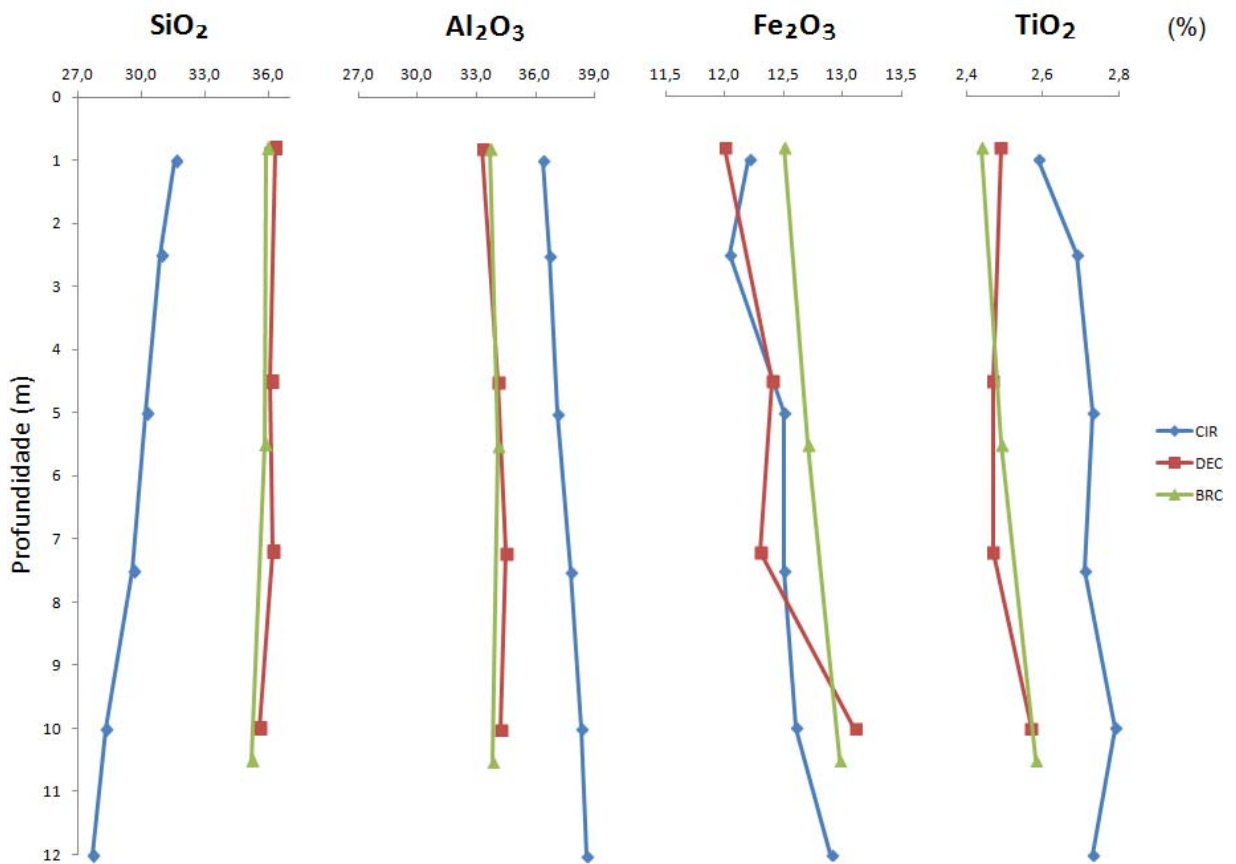


Figura 29 Variações das concentrações dos principais óxidos com a profundidade nas LPT Ciríaco (CIR), Décio (DEC) e Branco (BRC), de acordo com análise por FRX-WDS.

Por outro lado, a composição química da ABT da LPT Ciríaco distingue-se claramente das demais ao apresentar concentrações de SiO₂ mais baixas (até 27,7%), e de Al₂O₃ mais elevadas (até 38,6%). No entanto a distribuição dos seus teores ao longo da cobertura argilosa é semelhante ao observado nas LPT Décio e na LPT Branco. As razões SiO₂/Al₂O₃ são consequentemente mais baixas, mesmo assim os valores mais elevados estão no topo e os mais baixos na base da ABT, onde chegam a 0,717. As concentrações de Fe₂O₃ também variam com a profundidade, de 12% em amostra próxima a superfície a 12,9% na base, mas na mesma ordem das demais LPTs. Os teores de TiO₂ são mais elevados (até 2,8%) quando comparado as amostras das LPTs Décio e Branco.

7.7 DETERMINAÇÃO DE Fe E Si AMORFOS

Os teores de SiO₂ amorfa variam de 0,39 a 0,83%, sendo mais concentrados na LPT Branco (até 0,83%), enquanto as da LPT Círiaco são as mais baixas (de 0,39 a 0,53%) (Tabela 9). Esses teores parecem ser sensivelmente mais elevados nas amostras mais superficiais de cada LPT, onde os conteúdos de caulinita são mais elevados e os de gibbsita menores.

Já os teores de Fe₂O₃ amorfo variam de 0,2%, na LPT Branco (BRC 10,5m) a 1,57% na LPT Décio (DEC 10m). Diferente da SiO₂, os conteúdos de Fe₂O₃ amorfo não apresentam relação com a profundidade das amostras.

Tabela 9 Teores de SiO₂ e Fe₂O₃ amorfos das amostras da LPT Branco (BRC), Círiaco (CIR) e Décio (DEC).

Amostra	SiO₂ amorfo	Fe₂O₃ amorfo	(SiO₂ + Fe₂O₃) amorfo
BRC 0,5m	0,75	0,71	1,46
BRC 5,5m	0,83	0,40	1,23
BRC 10,5m	0,62	0,26	0,88
CIR 1,0m	0,53	0,86	1,39
CIR 2,5m	0,43	0,60	1,03
CIR 5,0m	0,43	0,49	0,91
CIR 7,5m	0,51	0,43	0,94
CIR 10m	0,39	0,74	1,13
CIR 12m	0,43	0,89	1,31
DEC 0,8m	0,82	0,71	1,53
DEC 4,5m	0,73	0,83	1,56
DEC 7,2m	0,71	0,63	1,34
DEC 10m	0,73	1,57	2,30

7.8 ABUNDÂNCIA MINERAL SEGUNDO A ESTEQUIOMETRIA POR FRX

Nas LPTs Branco e Décio o mineral dominante é a caulinita, com concentrações entre 70,1 e 75,1%. Em seguida a Al-goethita [(Al_{0,3}Fe_{0,7})OOH] apresenta teores de até 11,4% nas amostras mais basais onde hematita foi identificada e até 17,5% em amostras próximas a superfície, onde a hematita não ocorre. As concentrações de gibbsita variam de 1,8 a 5,3%,

sendo mais elevadas em amostras mais profundas. O anatásio apresenta concentrações entre 2,4 e 2,6%.

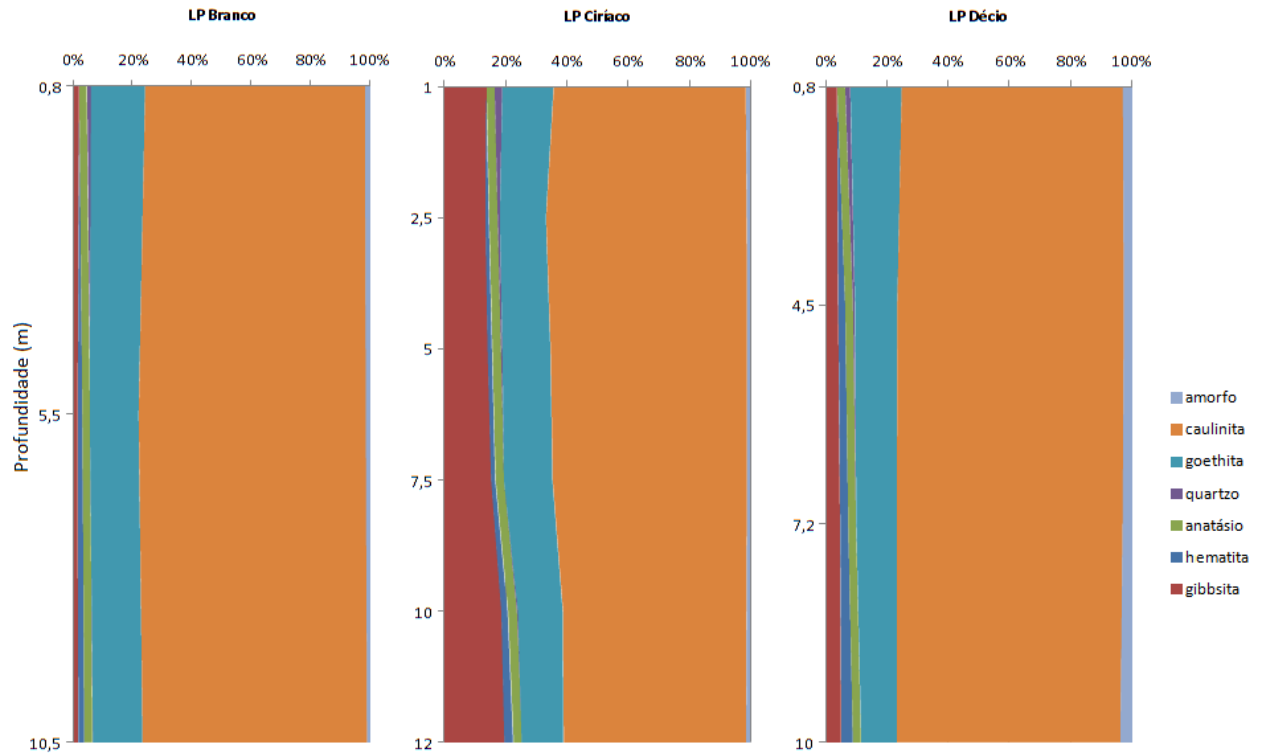


Figura 30 Distribuição mineral quantificada por cálculos estequiométricos a partir de análises por FRX-WDS, vide Tabela 10.

A LPT Ciríaco distingue-se das demais, como já mostrado por Rietveld, pelas menores concentrações de caulinita, variando de 64% em amostra do topo a até 58,6% em amostra da base dessa cobertura argilosa. Enquanto, gibbsita apresenta concentrações bem mais elevadas nesta LPT (até 19,1%), com distribuição inversa a da caulinita. As concentrações de Al-goethitas são similares às outras LPTs, enquanto o anatásio alcança 2,8% (Tabela 10).

Tabela 10 Concentrações mineralógicas obtidas por estequiometria para as amostras das LPTs Branco (BRC), Ciríaco (CIR) e Décio (DEC). Amorfo*: somatória do SiO₂ e Fe₂O₃ amorfos determinados por via química úmida.

Amostra	caulinita	Al-goethita	gibbsita	hematita	anatásio	quartzo	amorfo*
BRC 0,5m	72,3	17,5	2,2	0,5	2,4	1,5	1,5
BRC 5,5m	75,1	15,8	1,7	1,6	2,5	0	1,2
BRC 10,5m	73,6	15,9	1,8	2,1	2,6	0,3	0,9
CIR 1,0m	61,4	16,6	13,5	0	2,6	2,5	1,4
CIR 2,5m	64	14,8	13,2	1,1	2,7	0,7	1
CIR 5,0m	62,9	15,5	13,9	1,4	2,7	0,5	0,9
CIR 7,5m	62,5	15,8	15,1	1,3	2,7	0	0,9
CIR 10m	58,9	14,5	18,4	2	2,8	0,5	1,1
CIR 12m	58,6	13,5	19,4	2,8	2,7	0	1,3
DEC 0,8m	70,1	16,2	3,8	0	2,5	1,6	2,8
DEC 4,5m	72,8	13,4	4,3	2,2	2,5	0,6	2,5
DEC 7,2m	72,9	13	4,9	2,6	2,5	0	2,9
DEC 10m	72,2	11,4	5,3	3,7	2,6	0	3,6

7.9 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MINERAIS

O comportamento térmico dos minerais da ABT nas três lavras piloto estudadas é marcado por quatro perdas de massa, conforme a curva termogravimétrica (TGA). Essas perdas são mais bem evidenciadas com auxílio da primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) e dos picos da análise térmica diferencial (DTA) (Figuras 31-37).

A primeira perda de massa, de aproximadamente 2%, se dá entre 25 e 110°C e pode representar a umidade adsorvida na superfície das partículas (Földvári 2011).

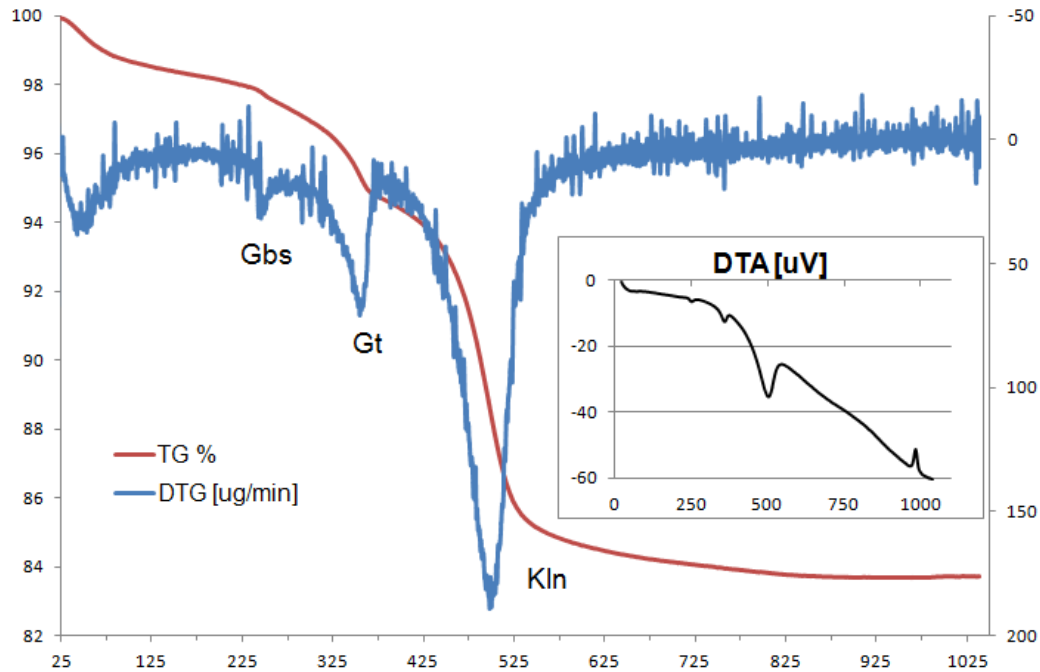


Figura 31 Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra BRC 0,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

A segunda perda, entre 210 e 270°C, é atribuída à decomposição da gibbsita para formar ρ -alumina, amorfa a difração de raios-X (Ingram-Jones *et al.* 1996). Segundo Colombo & Violante (1996), análises térmicas diferenciais de gibbsitas apresentam uma endoterma próxima a 230°C, seguida por outra a 280°C. Essa última é observada quando a gibbsita se transforma em bohemita, devido à reação hidrotermal proporcionada pela água aderida na parte externa das partículas deste mineral. Entretanto, mesmo em amostras mais ricas em gibbsita, oriundas da LPT Ciríaco, este último pico não foi percebido, sugerindo que a gibbsita presente no material se transforma diretamente em ρ -alumina.

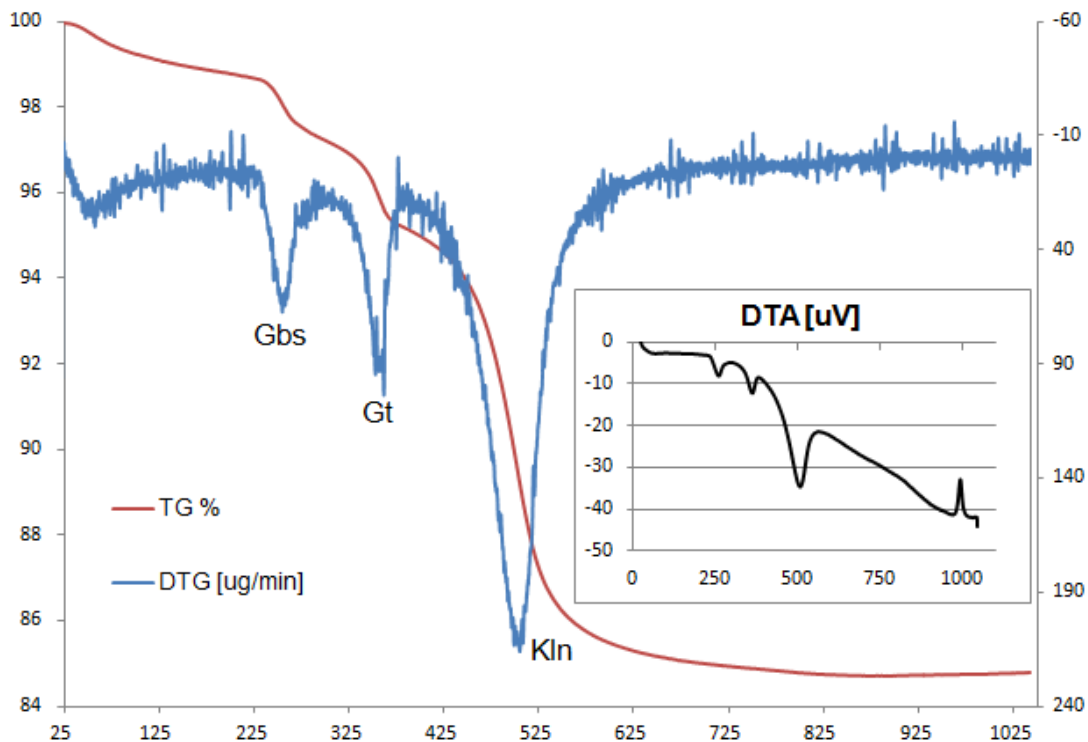


Figura 32 Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra BRC 10,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

De maneira geral é considerado que a desidroxilação da Al-goethita ocorre em temperaturas próximas a 300°C, quando este mineral se transforma em hematita (Schulze & Schwertmann 1984). Gualtieri & Venturelli (1999) noticiam comum a presença de dois picos endotérmicos na curva DTA de goethitas sintetizadas. Gialanella *et al.* (2010), entretanto, observaram que goethitas naturais apresentam um único pico endotérmico, o que pode ser comum em goethitas com tamanho de cristalitos nanométricos e obviamente com área superficial específica elevada (Walter *et al.*, 2001). Nas amostras observadas, a decomposição deste mineral se dá em temperaturas entre 276° e 370°C, sendo representado por apenas um pico endotérmico na curva de DTA.

Em temperaturas próximas a 500°C ocorre o processo de desidroxilação da caulinita (Yeskis *et al.* 1985), dando origem a metacaulinita [(Al₂O₃ .2SiO₂)]. Nas amostras estudadas esse processo se inicia a partir de 390°C e vai até aproximadamente 590°C, sendo representado por uma endoterma com pico máximo em torno de 500°C. Em temperaturas próximas a 980°C, a metacaulinita se transforma em mulita (Al₆Si₂O₁₃) (Chakraborty & Ghosh 1978, Chen *et al.* 2004), conforme observado no pico exotérmico nas curvas DTA.

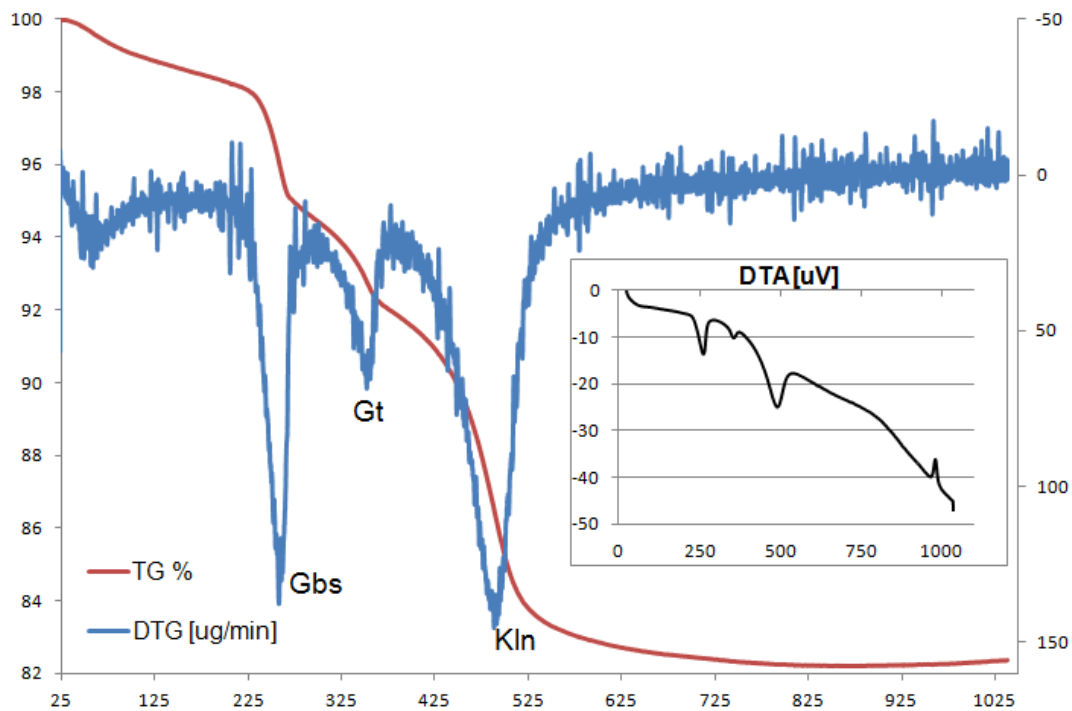


Figura 33 Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra CIR 1,0m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

Nas amostras da LPT Branco, as perdas de massa relacionadas à decomposição da gibbsita variam de 0,42% (BRC 5,5m) a 1,34% (BRC 10,5m, Figura 32). Essas perdas ficam mais evidentes na curva DTG. Em seguida, a desidratação da Al-goethita próxima a 300°C, e a da caulinita a 500°C, representam perdas de massa relativamente uniformes para esses minerais.

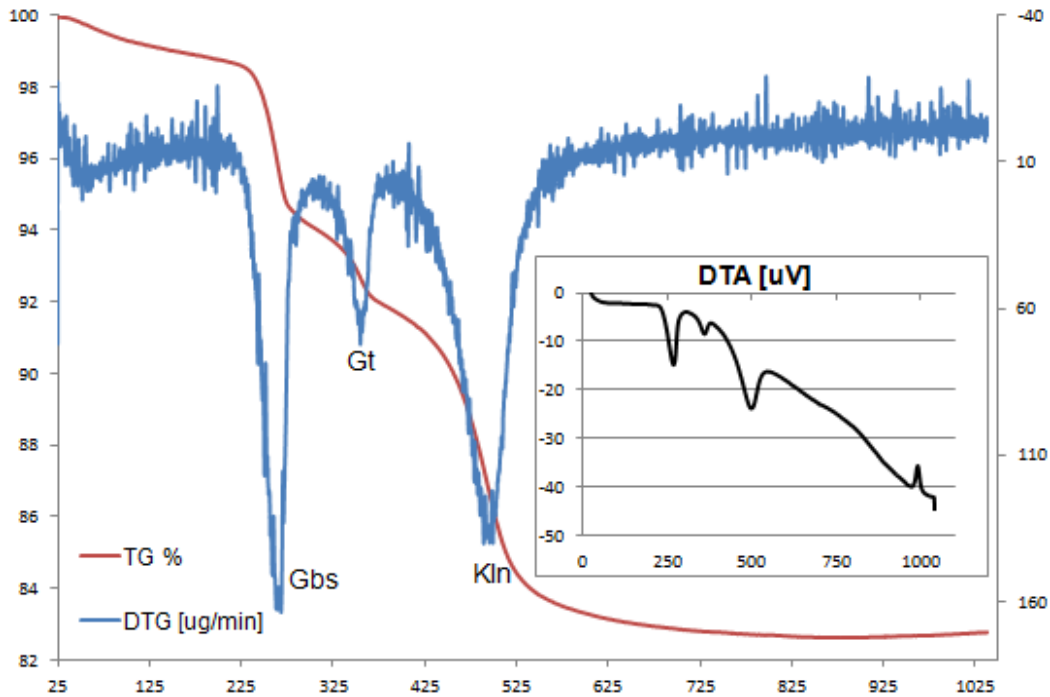


Figura 34 Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra CIR 7,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

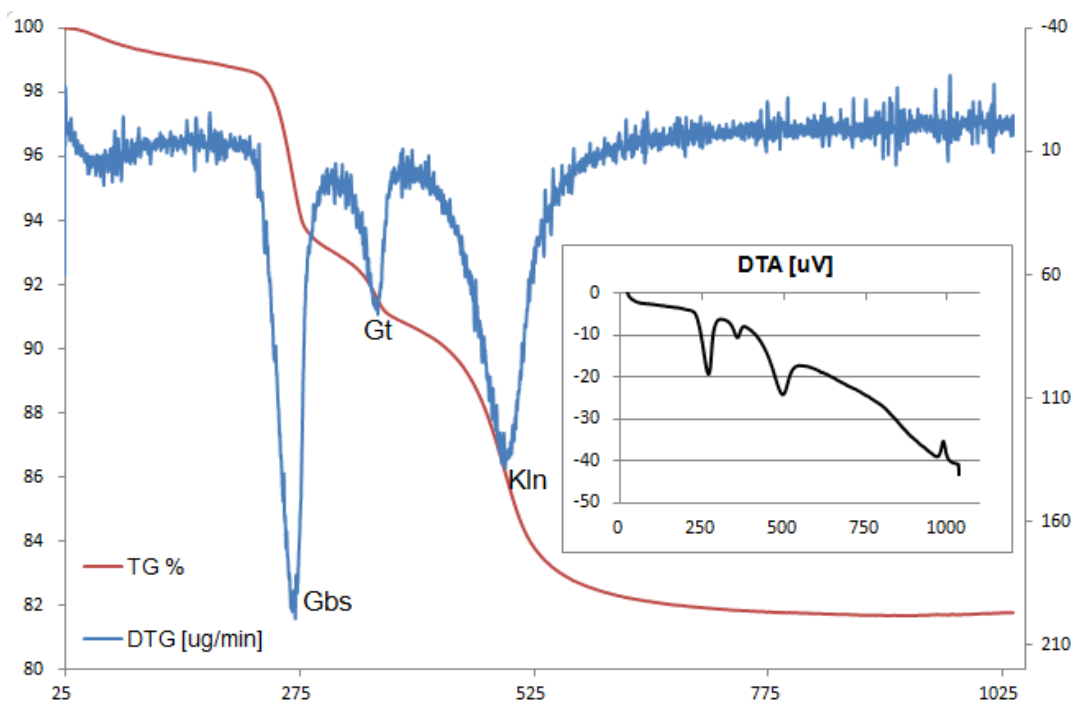


Figura 35 Análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra CIR 12,0m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

As concentrações de gibbsita mais elevadas na ABT da LPT Ciriaco, são também evidenciadas pela maior perda de massa em torno de 270°C (Figuras 33, 34 e 35). Essa perda aumenta com a profundidade das amostras, variando de 3,6% na amostra do topo (CIR 1,0m) a até 5,5% na amostra mais profunda (CIR 12,0m). As concentrações de Al-goethita são relativamente uniformes em todas as amostras, de modo que as perdas de massa atribuídas a este mineral variam apenas entre 1,5 e 2,0%. Já a distribuição do conteúdo de caulinita é inverso ao de gibbsita, como fora demonstrado pelos outros métodos analíticos, com concentrações maiores em amostras do topo e menores nas amostras mais profundas, refletindo em perdas de massa entre 9,28% na amostra CIR 1,0m a 8,33% na amostra CIR 12,0m.

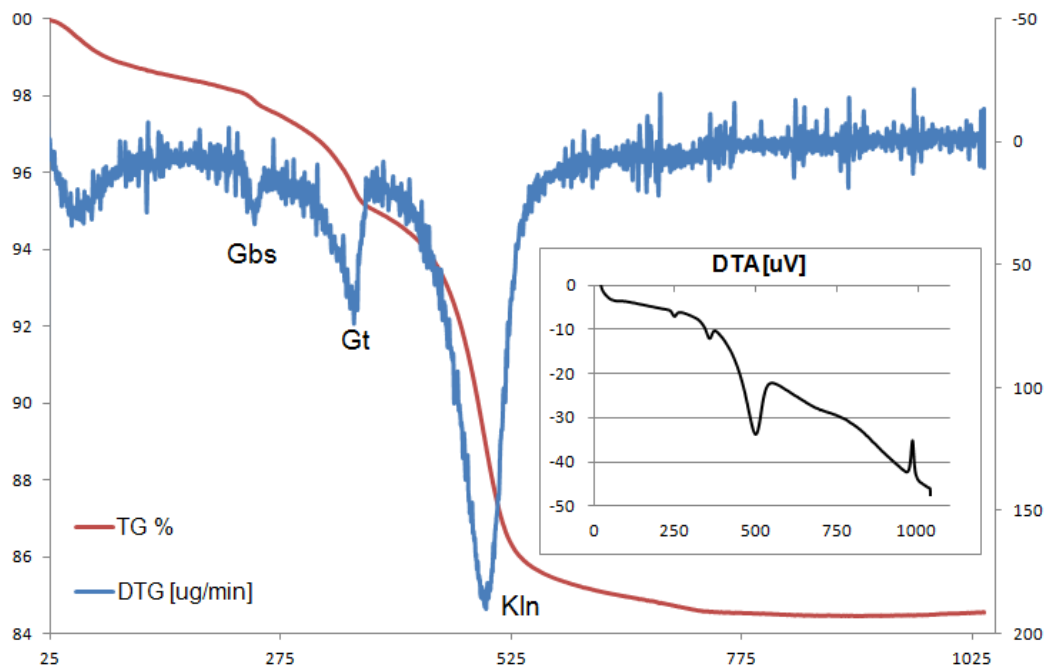


Figura 36 Análise termogravimétrica (TG), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra DEC 0,8m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

O comportamento térmico das amostras da LPT Décio (Figuras 36 e 37) se mostrou mais semelhante ao das amostras da LPT Branco do que às da Ciriaco, no que diz respeito às perdas de massa associadas à gibbsita e à caulinita. A primeira, em torno de 270°C e associada à decomposição da gibbsita, varia entre 0,34 (DEC 0,8m) e 0,59% (DEC 4,5m). As perdas de massa da Al-goethita, assim como nas outras LPTs, também variam pouco, estando entre 1,55 e 1,64%. De maneira semelhante, a decomposição da caulinita em torno de 500°C, é representada por perdas de massa entre 10,46 (DEC 0,8m) e 10,48% (DEC 10m).

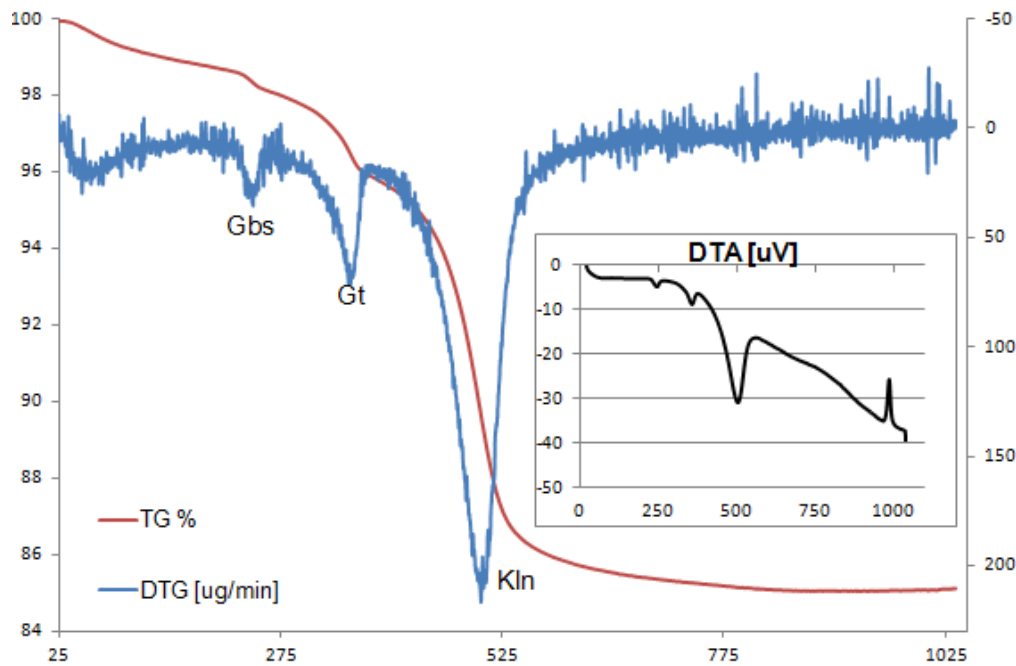


Figura 37 Análise termogravimétrica (TG), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) da amostra DEC 4,5m. Gbs: gibbsita, Gt: Al-goethita, Kln: caulinita. Razão de aquecimento 10°C/min.

Considerando que as perdas de massa determinadas são relacionadas à perda de água estrutural (ou água de formação) da gibbsita, Al-goethita e caulinita, foi possível calcular estequiometricamente a concentração de cada um destes minerais. Essas concentrações são expostas na Tabela 11 e reforçam que as concentrações de gibbsita são maiores com as profundidades em todas as lavras piloto estudadas. Já as de Al-goethita são mais elevadas nas amostras superficiais, diminuindo com a profundidade, assim como a caulinita, na LPT Ciríaco. Os valores calculados são próximos aos obtidos a partir do refinamento por Rietveld e do cálculo estequiométrico por FRX.

Tabela 11 Concentração dos minerais calculada por estequiometria a partir das curvas termogravimétricas.

Amostra	Gibbsita	Al-goethita	Caulinita
BRC 0,5m	1,30	17,55	72,56
BRC 5,5m	1,21	15,06	75,14
BRC 10,5m	3,87	16,39	72,81
CIR 1,0m	9,12	15,32	64,89
CIR 2,5m	10,39	14,17	63,40
CIR 5,0m	11,75	14,97	63,68
CIR 7,5m	12,82	14,34	59,81
CIR 10m	15,01	14,84	61,17
CIR 12m	15,85	14,70	59,67
DEC 0,8m	0,98	15,32	72,85
DEC 4,5m	1,70	15,24	73,14
DEC 7,2m	1,04	13,81	74,93
DEC 10m	1,79	15,08	75,07

7.9.1. Comportamento térmico por DSC das Al-goethitas

A quantificação das concentrações das Al-goethitas foram também avaliadas a partir de análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme o método proposto por Paz *et al.* (2016). Os valores obtidos da entalpia de desidroxilação desse mineral, a partir da curva DSC (Figura 38), foram utilizados para estimar sua concentração nas amostras. Para o cálculo comparativo, foi escolhido o valor de entalpia obtido da amostra de Al-goethita Gth08, sintetizada por Paz *et al.* (2016), considerando essa como a Al-goethita mais aluminosa (31%mol de Al) e, portanto, com composição mais próxima das goethitas aqui estudadas, conforme determinado por DRX.

A área do pico (em $J.g^{-1}$) correspondente a decomposição da goethita na curva DSC, é considerada como a entalpia de desidroxilação deste mineral. Os resultados obtidos (Tabela 12) evidenciam um aumento do calor da reação de desidroxilação da Al-goethita, à medida que se avança com as amostras de maior profundidade, em todas as lavras piloto. Este comportamento é contrário ao esperado, já que as concentrações de Al-goethita estimadas por estequiometria e pelo método de Rietveld diminuem com a profundidade. Por conseguinte, as concentrações de Al-goethita estimadas aqui diferem da quantificada pelos outros métodos apresentados, tendo valores mais próximos apenas para amostras as amostras mais profundas de cada lavra piloto (BRC 10,5m; CIR 12m e DEC 10m).

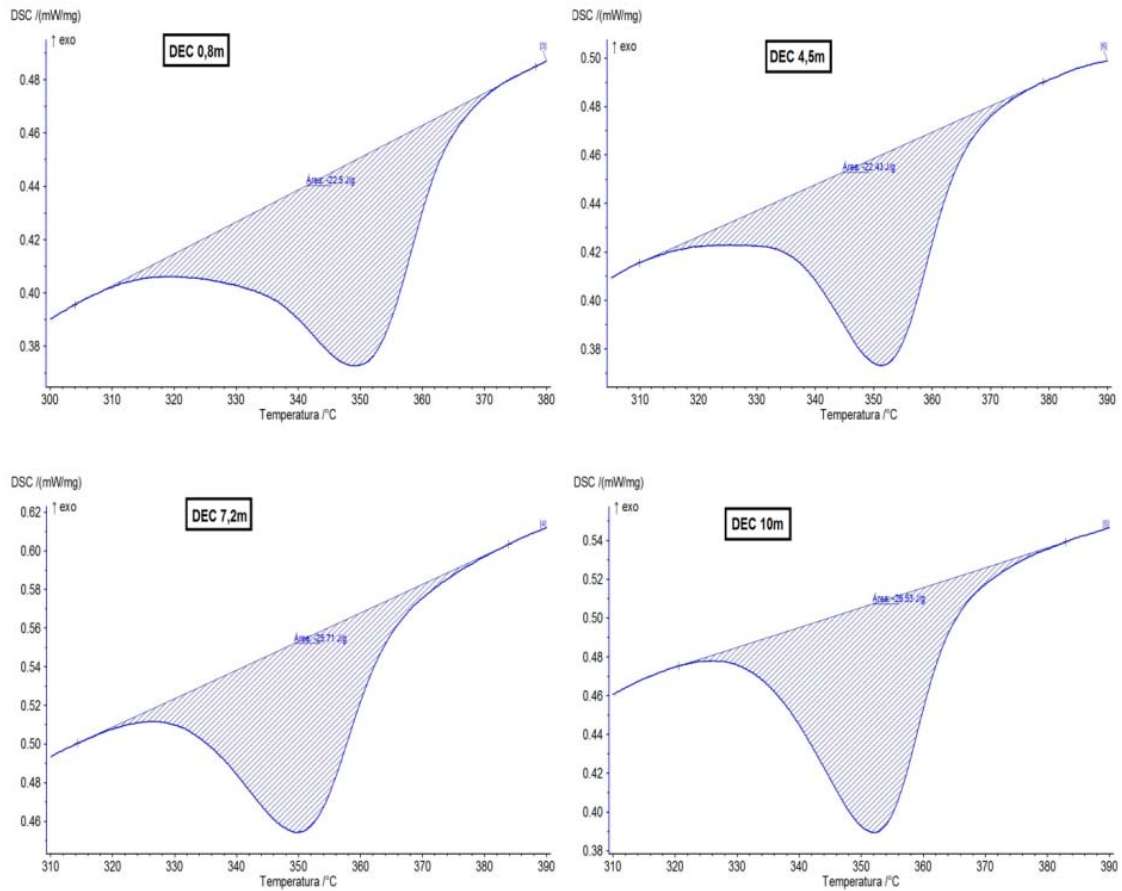


Figura 38 Região de decomposição da Al-goethita na curva DSC, com a área do pico correspondente a sua entalpia de desidroxilação. Amostras da LPT Décio (DEC). Razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabela 12 Entalpia de desidroxilação e correspondente concentração (%) de Al-goethita, calculada segundo a metodologia proposta por Paz *et al.* (2016).

Amostra	Entalpia de desidroxilação	Al-goethita (%)
BRC 0,5m	22,93	12,0
BRC 5,5m	25,69	13,5
BRC 10,5m	30,31	15,9
CIR 1,0m	19,56	10,3
CIR 2,5m	21,32	11,2
CIR 5,0m	24,22	12,7
CIR 7,5m	25,27	13,3
CIR 10m	25,75	13,5
CIR 12m	25,88	13,6
DEC 0,8m	22,5	11,8
DEC 4,5m	22,51	11,8
DEC 7,2m	25,71	13,5
DEC 10m	28,53	15,0

8. DISCUSSÕES

A distribuição das concentrações das fases minerais quantificadas pelo método de Rietveld e por estequiometria pode ser observado na Figura 39. As concentrações de caulinita e gibbsita são semelhantes pelos dois métodos, sendo as maiores diferenças quando as de gibbsita são menores que 5% (Figura 41), o que ocorre em todas as amostras das lavras piloto Décio e Branco.

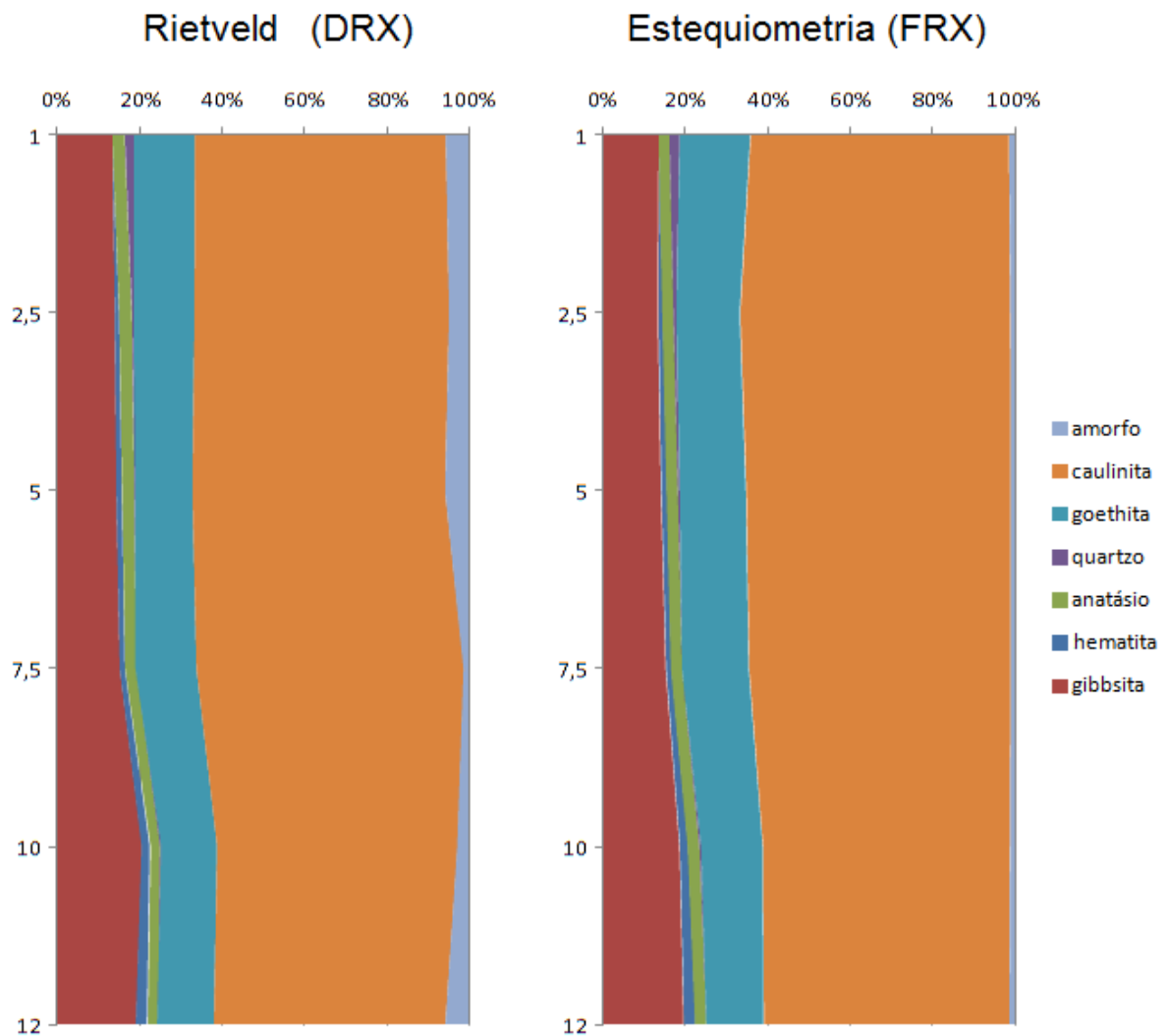


Figura 39 Quantificação mineralógica de amostras da LPT Ciríaco pelo método de Rietveld a partir de DRX (Tabela 6) e por estequiometria a partir de FRX (Tabela 10).

As principais dificuldades durante a aplicação do método de Rietveld ocorrem durante o refinamento da caulinita. O ajuste entre a estrutura deste mineral e o difratograma observado é

problemático por diversos fatores. O principal deles é a discrepância entre o padrão difratométrico da caulinita da ABT e de estruturas cristalinas (CIF) publicadas para este mineral. As principais diferenças estão situadas nas bandas de difração da região entre 19 e 22° 2 θ Cu (K α) e, em bandas da região de 33 a 43° 2 θ Cu (K α) (Figura 40).

O padrão difratométrico anômalo dessas caulinitas pode ser relacionado à baixa ordem estrutural deste mineral, causada pela quantidade elevada de falhas de empilhamento das camadas T-O-T que podem ocorrer durante sua formação (Aparício & Galán 1999). Tais defeitos podem também ser influenciados pela presença de Fe³⁺ substituindo o Al nas posições octaédricas da estrutura da caulinita (Mestdagh *et al.* 1980).

Buscando um ajuste mais adequado a difratogramas com caulinitas semelhantes, Paz (2016) produziu um modelo de fase *hkl*, a partir de uma amostra de caulim, constituído quase inteiramente por caulinita e teve êxito no refinamento por Rietveld. Porém, nas amostras de ABT aqui estudadas, o padrão difratométrico das caulinitas é ainda mais distinto, mesmo quando comparado a amostras de caulins da Amazônia. A micromorfologia desses constitui frequentemente cristais de caulinita pseudo-hexagonais, placosos, milimétricos e bem formados, diferentes dos cristalitos nanométricos da ABT aqui apresentados.

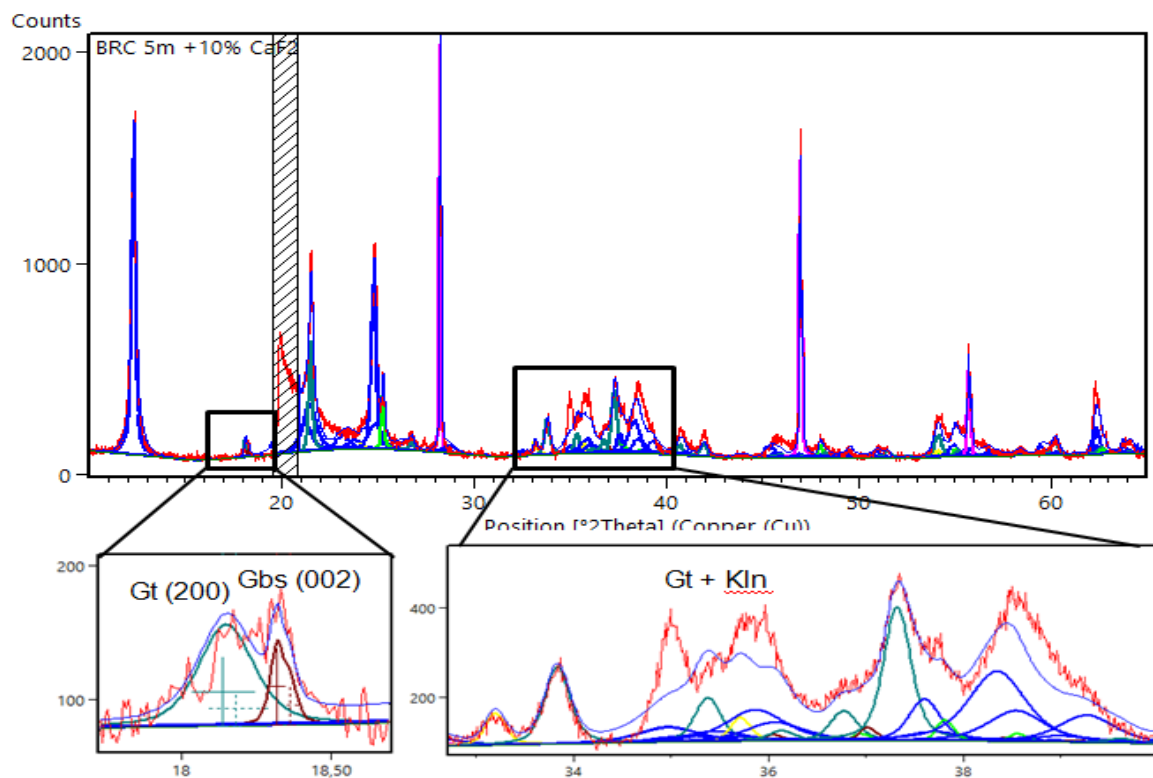


Figura 40 Principais regiões do difratograma prejudicadas pela sobreposição de picos.

A sobreposição de picos entre praticamente todas as fases minerais (Figura 40) que constituem a ABT é resolvida em parte devido à robustez do software utilizado. Porém, a sobreposição das principais reflexões de dado mineral pode prejudicar sua quantificação.

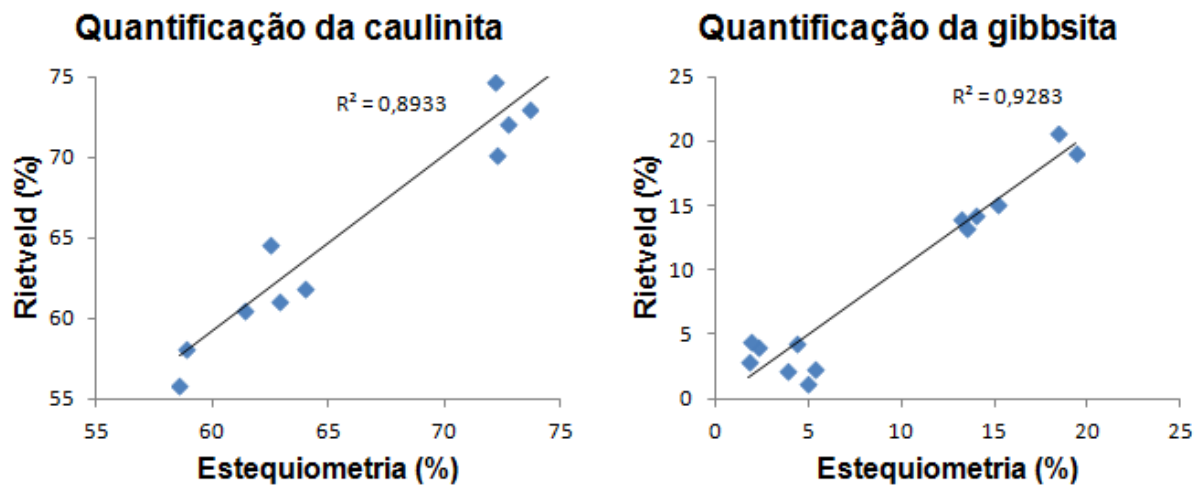


Figura 41 Comparação das quantificações de caulinita e de gibbsita pelos métodos de Rietveld e estequiométrico (por FRX).

É importante salientar que a fração amorfa quantificada pelos dois métodos pode não se tratar do mesmo material. Determinado por via úmida, o conteúdo amorfo é menor, chega no máximo a até 2,3% (Tabela 9) e representa soemente as quantidades de Fe_2O_3 e SiO_2 amorfos lixiviados das amostras. Tais teores podem corresponder, além do ferro amorfo, a goethita e/ou hematita de baixa “cristalinidade” que foram dissolvidas durante o tratamento utilizando a metodologia de McKeague & Day (1966). Pelo método de DeMaster (1981), parte da sílica dissolvida pelo carbonato de sódio pode também ser proveniente da dissolução de argilominerais de baixa “cristalinidade” (Saccone *et al.* 2007).

Já o conteúdo amorfo determinado pelo método de Rietveld a partir da inserção de um padrão interno, representa o amorfo à difração de raios-X (Ferret 2013), com valores menores que aqueles determinados por via úmida. O amorfo à difração de raios-X pode incluir, além do material amorfo propriamente dito, fases de baixa cristalinidade que não foram refinadas adequadamente pelo método de Rietveld. Nos difratogramas refinados, essas fases representam principalmente a caulinita. Além do mais, tais teores de material amorfo

substancialmente mais elevados, podem ter sido influenciados pela diferença entre o coeficiente de absorção do material de estudo do padrão interno utilizado.

Os conteúdos quantificados por estequiometria a partir das perdas de massa da caulinita, Al-goethita e da gibbsita, pela análise das curvas TGA são próximos aos obtidos por FRX e pelo refinamento de Rietveld (Figura 42). Sua determinação depende de uma análise crítica das curvas TGA, a fim de identificar com precisão o início e término dos eventos de desidroxilação desses minerais e suas correspondentes perdas de massa (Földvári 2013). Mesmo com auxílio da curva DTA e da primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG), a identificação precisa é difícil e pequenos erros na interpretação do início ou término de um evento, conduz a quantificações superestimadas ou subestimadas. Tentativas de aplicar a segunda derivada à curva termogravimétrica, não resultaram em resultados satisfatórios. Essa determinação é mais complicada quando se trata de minerais com baixas concentrações, com picos DTA ou DTG mal definidos, como observado para as gibbsitas das LPT Décio e Branco (Figuras 31, 32 e 37).

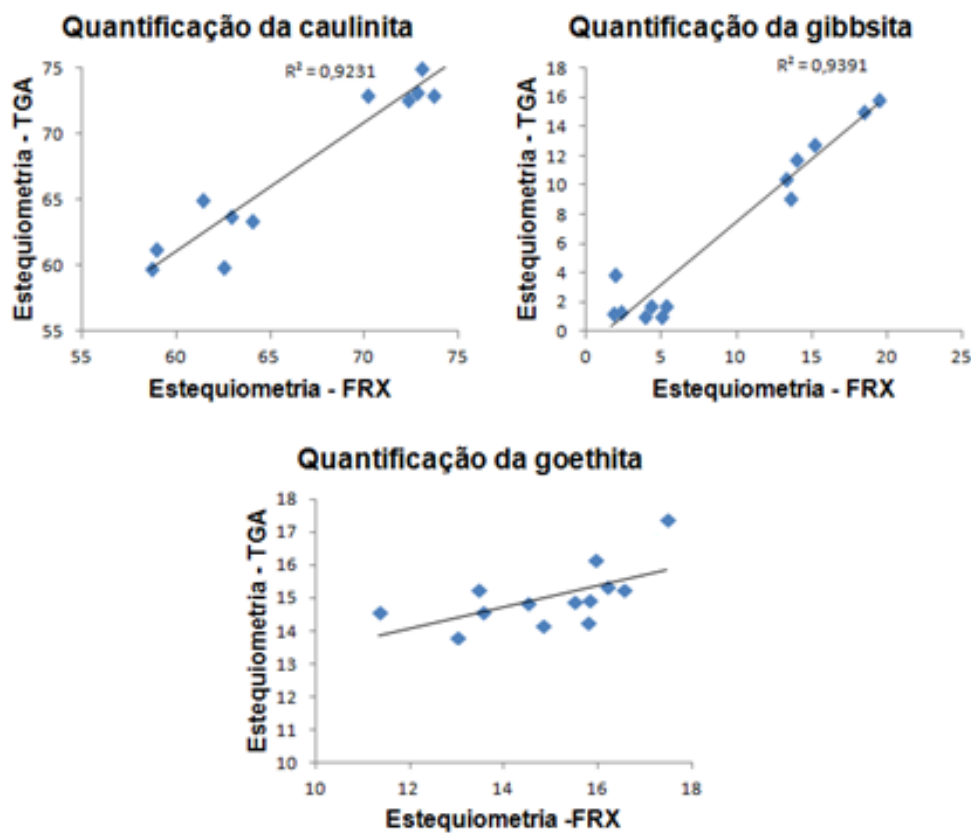


Figura 42 Comparação das quantificações de caulinita, gibbsita e de goethita pelos métodos estequiométricos a partir de análises químicas (FRX) e de análises termogravimétricas (TGA).

A composição química da ABT obtida a partir da quantificação mineral por Rietveld (Tabela 13), apresenta valores próximos aos determinados por estequiometria a partir de FRX, com boa correlação principalmente para a SiO_2 e Al_2O_3 (Figura 43), onde os teores obtidos por Rietveld estão superestimados em até cerca de 5% quando comparados a média dos resultados por FRX. Já os valores de Fe_2O_3 e TiO_2 apresentam imprecisão de aproximadamente 10%. Esses valores poderiam ser mais próximos tendo-se conhecimento da composição do material amorfo à difração de raios-X, já que este foi considerado como caulinita.

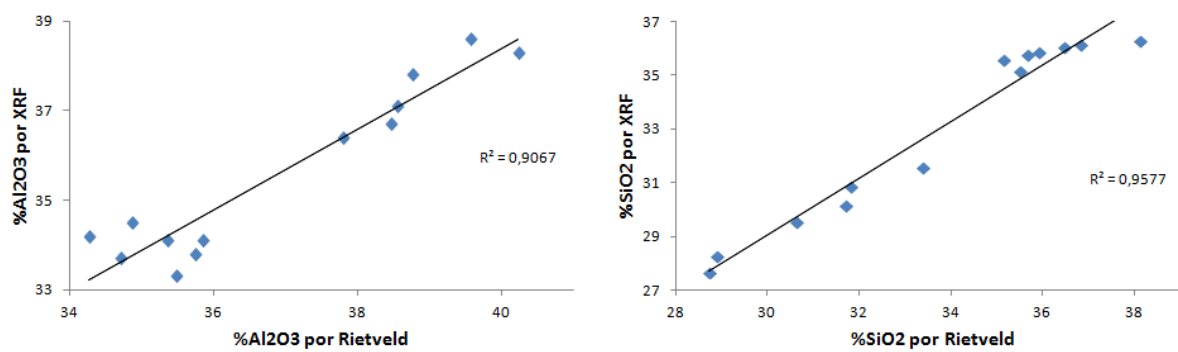


Figura 43 Comparação entre a composição química determinada por FRX e a partir da quantificação mineral por Rietved

Tabela 13 Concentração dos principais elementos em óxidos (wt %) a partir da quantificação por Rietveld de amostras das LPT Branco (BRC), Ciríaco (CIR) e Décio (DEC). Gbs: gibbsita; kln: caulinita; qtz: quartzo; gt: goethita; hem: hematita; tot: total; amf*: amorfo com composição considerada igual a da caulinita; FRX: determinado por fluorescência de raios-X.

	Al ₂ O ₃ gbs	Al ₂ O ₃ kln	Al ₂ O ₃ amf*	Al ₂ O ₃ gt	Al ₂ O ₃ tot	Al ₂ O ₃ FRX	SiO ₂ kln	SiO ₂ qtz	SiO ₂ amf*	SiO ₂ tot	SiO ₂ FRX	Fe ₂ O ₃ gt	Fe ₂ O ₃ hem	Fe ₂ O ₃ tot	TiO ₂
BRC 0,5m	2,7	27,7	1,5	2,8	34,7	33,7	32,7	1,5	1,7	35,9	36,1	14,4	0,5	14,9	2,4
BRC 5,5m	2,0	28,8	1,5	3,1	35,4	34,2	33,9	0,0	1,8	35,7	35,9	11,2	1,6	12,8	2,7
BRC 10,5m	3,0	28,8	1,0	2,9	35,7	34,5	34,0	0,3	1,2	35,5	34,8	10,5	2,1	12,6	2,4
CIR 1,0m	8,8	23,9	2,3	2,8	37,8	36,4	28,2	2,5	2,7	33,4	31,9	10,4	0,0	10,4	2,9
CIR 2,5m	9,2	24,5	1,9	2,8	38,4	37,0	28,8	0,7	2,3	31,8	31,2	10,4	1,1	11,5	3,0
CIR 5,0m	9,4	24,1	2,3	2,7	38,5	37,2	28,4	0,5	2,7	31,7	30,3	9,7	1,4	11,1	2,9
CIR 7,5m	9,9	25,5	0,5	2,8	38,7	37,8	30,1	0,0	0,6	30,6	29,7	10,3	1,3	11,6	2,7
CIR 10m	13,5	23,0	1,1	2,6	40,2	38,4	27,1	0,5	1,3	28,9	28,4	9,5	2,0	11,5	2,3
CIR 12m	12,5	22,1	2,3	2,6	39,6	38,7	26,0	0,0	2,7	28,7	27,9	9,6	2,8	12,4	2,5
DEC 0,8m	1,5	29,7	1,2	3,0	35,5	33,6	35,1	1,6	1,4	38,1	36,5	10,9	0,0	10,9	2,9
DEC 4,5m	2,9	28,5	1,9	2,6	35,8	34,2	33,6	0,6	2,2	36,4	36,0	9,3	2,2	11,5	2,4
DEC 7,2m	0,8	29,7	1,5	2,8	34,9	34,3	35,1	0,0	1,8	36,8	36,3	10,1	2,6	12,7	2,6
DEC 10m	1,6	29,5	0,3	2,9	34,3	34,3	34,8	0,0	0,4	35,1	35,8	10,5	3,7	14,2	2,4

9. CONCLUSÕES

Os aspectos texturais da ABT refletem sua micromorfologia e composição mineralógica, assim que o domínio da granulometria silte e argila, por exemplo, corresponde aos agregados de cristais nanométricos de caulinita, Al-goethita, anatásio e gibbsita, enquanto a arenosa reflete a presença de grãos de quartzo ou mesmo fragmentos de esferólitos ferruginosos milimétricos e de bauxita nodular. A hematita deve ser a principal responsável pela coloração avermelhada da ABT em profundidade, enquanto a Al-goethita por tons ocres no topo da cobertura.

A caulinita apresenta alta desordem estrutural, ou mesmo pode se tratar de uma variação da estrutura da caulinita ainda não descrita em modelos cristalográficos publicados. A goethita é de fato aluminosa, com ao menos 31%(mol) de Al em sua estrutura. Enquanto o anatásio, o quartzo e a hematita, apresentam concentrações menores que 4%.

A quantificação mineral por Rietveld e estequiometria, utilizando FRX, e por TGA são compatíveis, embora necessite ainda de aperfeiçoamento dado a natureza do material investigado. A aplicação do refinamento de Rietveld às Argilas de Belterra é, portanto, promissor ao menos por prover informações estruturais das fases estudadas. A possibilidade de se obter concentrações de sílica reativa e alumina aproveitável indiretamente também faz do refinamento uma opção interessante. Para efeito quantitativo preciso, este se mostrou ainda limitado devido, principalmente, a falta de uma estrutura de caulinita compatível à identificada na ABT.

A ABT das LPTs Décio, Branco e Ciríaco, em Rondon do Pará são do ponto de vista de sua constituição mineralógica, semelhantes às que ocorrem em outros depósitos de bauxitas da Amazônia, mas diferem, sobretudo, nas proporções minerais quantificadas.

A principal diferença se dá no conteúdo de hematita e, sobretudo, Al-goethita, com teores mais elevados. Também é digno de nota as diferenças na substituição diadócica Fe-Al nestas goethitas, com composição uniforme de 31 a 33% (mol) de Al, ao longo das três LPTs. As diferenças se estendem ainda ao conteúdo de gibbsita, sendo a LPT Ciríaco com teores mais elevados e próximos a 20%.

Os minerais constituintes da ABT são em termos gerais os mesmos descritos por Oliveira *et al.* (2016) e Pantoja (2015) no perfil laterito-bauxítico sotoposto, embora falte ainda refinamentos principalmente para as caulinitas, hematitas e goethitas, com dados da substituição Fe-Al nas duas últimas fases.

Sugere-se para estudos futuros de aplicação do refinamento de Rietveld em ABT e materiais lateríticos semelhantes, resolver a estrutura da caulinita da ABT para obtenção de uma ficha cristalográfica (CIF) compatível com as caulinitas aqui observadas. O uso da radiação de síncroton pode ser viável na obtenção de difratogramas com melhor resolução, favorecendo a distinção dos picos e, conseqüentemente, proporcionando um melhor ajuste entre o difratograma calculado e o observado.

REFERÊNCIAS

- Abouchami W., Nathe K., Kumar A., Galer S.J.G., Jochum P.K., Williams E., Horbe A.M.C., Rosa J.W.C., Balsam W., Adams D., Mezger K., Andreae M.O. 2013. Geochemical and isotopic characterization of the Bodélé Depression dust source and implications for transatlantic dust transport to the Amazon Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, **380**: 112-123.
- Anaisse Jr J. 1999. Fácies costeiras dos depósitos Itapecuru (Cretáceo), região de Açailândia, Bacia do Grajaú. MS Dissertation, Universidade Federal do Pará, Belém, 86 p.
- Anaisse Jr J., Truckenbrodt, W., Rossetti, D.F. 2001. Fácies de um sistema estuarino-lagunar no Grupo Itapecuru, área de Açailândia/MA, Bacia do Grajaú. In: D.F. Rossetti, A.M. Góes & W. Truckenbrodt (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luis – Grajaú*. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, p. 119-150.
- Antoniassi L.J. 2010. A difração de raios-X com o método de Rietveld aplicado a bauxitas de Porto Trombetas, PA. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- Aparicio P. & Galán E. 1999. Mineralogical Interference on Crystallinity Index Measurements. *Clays and Clay Minerals*, **47**: 12-27.
- Bardossy G. & Aleva G.J.J. 1989. The Amazon Basin. A discussions review. *Travaux ICSOBA*, **19**: 445-458.
- Beauvais A. & Tardy Y. 1993. Degradation and dismantling of iron crust under climatic changes in Africa Central. *Chemical Geology*, **107**: 277-288.
- Bish D.L., & Von Dreele, R.B. (1989). Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **37**(4): 280-296.
- Bray E.L. 2016. Bauxite and Alumina. In: US. Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2016*. U.S. Geological Survey, 202, Washington, p. 26-27.

Chakraborty A.K. & Ghosh D.K. 1978. Reexamination of the kolinite-to-mullite reaction series. *Journal of America Ceramic Society*, **61**: 170–173.

Chen Y.F., Wang M.C., Hon M.H. 2004. Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**(8): 2389-2397.

Colombo C. & Violante A. 1996. Effect of time and temperature on the chemical composition and crystallization of mixed iron aluminum species. *Clays and Clay Minererals*, **44**: 113-120.

Costa M.L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, **21**: 146-160.

Costa M.L., Silva Cruz G., Faria H.F.A., Pöllmann H. 2014. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. *Journal of Geochemical Exploration*, **146**: 58-74.

d'Amour H., Denner W., Schulz H. 1979. Structure determination of alpha-quartz up to $68 \cdot 10^8$ Pa. *Acta Crystallographica B*, **35**: 550-555.

Dantas M.E. & Teixeira S.G. 2013. A origem das Paisagens. In: João X.S.J., Teixeira S.G, Fonseca D.D.F. (eds). *Geodiversidade do estado do Pará – programa Geologia do Brasil/Levantamento da Geodiversidade*. CPRM, 252p, Belém, p. 25-52.

DeMaster D.J. 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**: 1715-1732.

Dennen W.D. & Norton H.A. 1977. Geology and geochemistry of bauxite deposits in the lower Amazon basin. *Economic Geology*, **72**: 82-89.

Feret F.R. 2013. Selected Applications of X-ray Diffraction Quantitative Analysis for Raw Materials of the Aluminum Industry. *Powder Diffraction*, **28**(2): 112-123.

Földvári M. 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary, Budapest, 40 p.

Gan B.K., Taylor Z., Xu B., Arie V.R., Robert D.H., Wang X.D., Peter S. 2013. Quantitative phase analysis of bauxites and their dissolution products. *International Journal of Mineral Processing*, **123**: 64–72.

Gialanella S., Girardi F., Ischia G., Montagna L.M. 2010. On the goethite to hematite phase transformation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **102**: 867-873.

Góes A.M. 1995. A Formação Poti (Carbonífero inferior) da bacia do Parnaíba. PhD Thesis, Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 171 p.

Góes A.M. 1981. Estudo sedimentológico dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru, no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão. MS Dissertation, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 55 p.

Gualtieri A. & Venturelli P. 1999. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist*, **84**: 895–904.

Grubb P.L.C. 1979. Genesis of bauxite deposits in the Lower Amazon Basin and Guianas Coastal Plain. *Economic Geology*, **74**(4): 735-750.

Horbe A.M.C. 1995. *Evolução Mineralógica e geoquímica Multi-elementar de Perfis de Solos sobre Lateritos e Gossans na Amazônia*. PhD Thesis, Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará, Belém, 245 p.

Horbe A.M.C. & Costa M.L. 1997. Solos gerados a partir do intemperismo de crostas lateríticas sílico-ferruginosas. *Acta Amazônica*, **27**: 241-256.

Horbe A.M.C. & Costa M.L. 1999. Genetic relationship between lateritic duricrusts and soils in the Amazonian region - Brazil. In: McClenaghan M.B (Ed.). *International Geochemical Exploration Symposium*. Vancouver, Abstracts Volume, p. 123-124.

Horbe A.M.C. & Costa M.L. 2005. Lateritic crust and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma*, **126**: 225–239.

Ingram-Jones V.J., Slade R.C.T., Davies T.W., Southern J.C., Salvador S. 1996. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects *Journal of Materials Chemistry*, **6**: 73-79.

Kirwan L.J., Deeney F.A., Croke G.M., Hodnett K. 2009. Characterization of various Jamaican bauxites ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *International Journal of Mineral Processing*, **91**: 14-18.

Knorr K. & Neumann R. 2012. Advances in Quantitative X-Ray Mineralogy: Mixed Crystals in Bauxite. In: Broekmans, M.A.T.M. (Ed.), *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*. Springer, Berlin Heidelberg, p. 377–384.

König U., Angélica R.S., Norberg N., Globbo L. 2012. Rapid X-ray diffraction (XRD) for grade control of bauxites. IN: *International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium*, Belém. Proceedings, BX 12-T, 11p.

Kotschoubey B., Menezes L.A.A., Truckenbrodt W. 1984. Nature et evolution des bauxites du secteur de Jabuti-Ipixuna (districde Paragominas, Etat du Pará, Brasil). In: Congr. Nat. Soc. Sav,109.. Sciences. Dijon., *Anais*, p. 335-345.

Kotschoubey B. & Truckenbrodt W. 1994. Evidências de bauxitização tardia no nordeste do estado do Pará. In: SBG/Norte, Simpósio de Geologia da Amazônia 4, *Anais*, p. 269-271.

Kotschoubey B., Truckenbrodt W., Hieronymus B. 1997. Bauxite deposits of Paragominas. In: A. Carvalho, B. Boulangé, A.J. Melfi & Y. Lucas (eds.) *Brazilian Bauxites*. USP/FAPESP/ORSTOM, São Paulo, p. 75-106.

Kotschoubey B., Calaf J.M.C., Lobato A.C.C., Leite A.S., Azevedo C.H.D. 2005. Caracterização e Gênese dos Depósitos de Bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, Noroeste da bacia do Grajaú, Nordeste do Pará/Oeste do Maranhão. In: Jost H. & Queiroz E.T. (eds.) *Caracterização de Depósitos Minerai s em Distritos Mineiros da Amazônia*, ADIMB/DNPM, 782 p. , Brasília, p. 691-782.

- Kronberg B.I., Fyfe W.S., Couston J.F., Stilianidi F, B., Mckinnon B.J., Nash R.A. 1982. Model for bauxite formation: Paragominas (Brazil). *Chemical Geology*, **35**(3/4): 311-320.
- Li Deyu, O' Connor B.H., Low I.M., van Riessen A., Toby B.H. 2006. Mineralogy of Al-substituted goethites. *Powder Diffraction*, **21**: 289-299.
- Lucas Y., Luizão F.J., Chauvel A., Rouiller J., Nahon D. 1993. The relation between biologic activity of the rain forest and mineral composition of soils. *Science*, **260**: 521–523.
- Lucas Y. 1997. The bauxite of Juruti. In: Carvalho, A., Boulangé, B., Melfi, A.J., Lucas, Y. (eds.), *Brazilian Bauxites*. USP/FAPESP/ORSTOM, São Paulo, p. 107–133.
- McKeague J.A. & Day J.H. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, **46**: 13-22.
- McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D., Scardi P. 1999. Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography*, **32**: 36–50.
- Mestdagh M.M., Vielvoye L., Herbillon A.J. 1980. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals*, **15**: 1-12.
- Munsell Soil Color Charts. 1994. Macbeth Division of Kollinorgen Instruments Corporation.
- Negrão L.B.A., Costa M.L., Pöllmann H. 2014. O Refinamento Rietveld Aplicado a Bauxita e Cobertura Argilosa de Juruti, Pará. In: 47º Congresso Brasileiro de Geologia, 2014, *Anais*, Salvador.
- Neumann R., Avelar A.N., Costa G.M., 2014. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterization and processing. *Minerals Engineering*, **55**: 80-86.
- Oliveira, S.B, Costa, M.L, Prazeres Filho, H.J. 2016. The lateritic bauxite deposit of Rondon do Pará: A new giant deposit in the Amazon Region, Northern Brazil. *Economic Geology*, **111**(5): 1277-1290.

Pantoja H.M. 2015. Mineralogia, geoquímica e minerais pesados do perfil laterito-bauxítico com cobertura e sua relação com o Grupo Itapecuru: Lavra piloto Círiaco (Rondon do Pará). MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 70 p.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Scheller T. 2012. X-ray diffraction studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high silica bauxites from the Brazilian Amazon region. In: *International Symposium ICSOBA 19*, Belém, Pará. Proceedings, 201, **1**: 1-7.

Paz S.P.A. 2016. Desenvolvimento e método de otimização de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas. PhD Thesis, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 202 p.

Paz S.P.A., Torres P.W.T.S., Angélica R.S., Kahn H. 2016. Synthesis, Rietveld refinement and DSC analysis of Al-goethites to support mineralogical quantification of gibbsitic bauxites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 14 p. doi:10.1007/s10973-016-5987

Petri S. & Fúlfaro P.J. 1983. Geologia do Brasil – Fanerozóico. EDUSP, São Paulo, 631 p.

Prazeres Filho H.J., Oliveira S.B., Molinari L., Belther J. 2015. The rediscovery of Rondon do Para, the last giant world-class bauxite deposit in an attractive geography. In: *33th ICSOBA Proceedings*, Dubai, United Arab Emirates.

Rietveld H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**: 65–71.

Rietveld H.M. 2001. Rietveld Refinement from Powder Diffraction Data - Thirty five years ago. Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography. *Newsletter* No. 26, p. 3.

Rossetti D.F. & Truckenbrodt W. 1999. Nomenclatura estratigráfica de depósitos cretáceos expostos na bacia de São Luís (MA). In: Simp. Cretáceo do Brasil, 5, Boletim UNESP, *Anais*, p. 485-490.

- Rossetti D.F. 2004. Paleosurfaces from northeastern Amazonia as a key for reconstructing paleolandscapes and understanding weathering products. *Sediment. Geol.*, **169**: 151-174.
- Saalfeld H. & Wedde M. 1974. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, **139**: 129-135.
- Saccone L., Conley D.J., Koning E., Sauer D., Sommer M., Kaczorek D., Blecker S.W., Kelly E.F. 2007. Assessing the extraction and quantification of amorphous silica in soils of forest and grassland ecosystems, *European Journal of Soil Science*, **58**: 1446–1459.
- Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Litvak G.S., Burgina E.B., Kustova G.N., Kolomiichuk V.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Golovin A.V., Avvakumov E.G. 1996. Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron (III) oxide with corundum-type structure, *Journal of Solid State Chemistry*, **123**: 191-202.
- Santos Jr. A.E.A. & Rossetti D.F. 2003. Paleoambiente e estratigrafia da Formação Ipixuna, Área do Rio Capim, Leste da Bacia de Cameta. *Revista Brasileira de Geociências*, **33**(3): 313-324.
- Schulze D.G. 1984. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, **32**: 36-44.
- Schulze D.G. & Schwertmann U. 1984. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of A-substituted goethites. *Clay Minerals.*, **19**: 521-539.
- Sombroek W.G. 1966. Amazon soils. A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region. Wageningen, Centre for Agri., 24, 292 p.
- Sonneveld E.J. & Visser J.W. 1975. Automatic collection of powder data from photographs, *Journal of Applied Crystallography*, **8**: 1-7.
- Tardy Y. 1993. *Pétrologie des laterites et des sois tropicaux*. Masson, Paris, 459 p.
- Toby H.B. 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, **21**(1): 67-70.

Truckenbrodt W. & Kotschoubey B. 1981. Argila de Belterra Cobertura terciária das bauxitas amazônicas. *Revista Brasileira de Geociências*, **11**(3): 203-208.

Truckenbrodt W., Kotschoubey B., Shellmann W. 1991. Composition and origin of the clay cover on north Brazilian-laterites. *Travaux, ICSOBA* **22**: 27-42.

Vasquez M.L., Sousa C.S., Carvalho J.M.A. 2008. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Pará, escala 1:1.000.000. Programa Geologia do Brasil (PGB), Integração, Atualização e Difusão de Dados da Geologia do Brasil, Mapas Geológicos Estaduais. CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belém.

Walter D, Buxbaum D, Laqua W. 2001. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**: 733–48.

Weirich T.E., Winterer M., Seifried S., Hahn H., Fuess H. 2000. Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy*, **81**: 263-270.

Williams E., Eberl D., Rosa J.W., Adams D.K., Todd M., Bou Karam D., Huang S., Balsam W., Renno N.O. 2010. Belterra Clay in Brazil: Addressing the Africa dust hypothesis. *Eos Trans. AGE 91* (26) Meet. Am. Suppl., Abstract A43A-07.

Winburn R.S. 2003. Rietveld analysis of complex mixtures. What can we do? *International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*, **46**: 210-219.

Yeskis D., Koster van Groos A., Guggenheim S. 1985. The dehydroxylation of kaolinite. *American Mineralogist*, **70**: 159-164.

Young R.A. 1995. The Rietveld Method. I.U.C., Oxford University Press Inc. New York, 298 p.

APÊNDICE A – Análises químicas por FRX-WDS

A determinação da composição química das amostras foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, locado no LCM, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

A amostra foi analisada por preparação de disco fundido, a partir da mistura de 0,8 g de amostra, 8 g de fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e aproximadamente 5mg de solução desmoldante (LiBr à 15%), fundidos a 1000 °C por 10 min. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da PANalytical pela Prof. Dra. Simone Paz, por análise quantitativa *Standardless*.

Na análise quantitativa *Standardless* o resultado é normalizado para 100 %, pois o mecanismo de quantificação está baseado na comparação relativa das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra. As intensidades são corrigidas matematicamente pela equação de parâmetros fundamentais, limite de detecção de 0,1 %. A sensibilidade instrumental é calibrada com 17 padrões diversificados em termos de natureza do material (natural, sintético, pó prensado, disco fundido, etc.).

Resultados expressos em porcentagem

Amostra	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	LOI	TOTAL
BRC 0,8m	35,9	33,7	12,5	2,4	15,1	99,7
BRC 5,5m	35,8	34,1	12,7	2,5	14,6	99,7
BRC 10,5m	35,2	33,8	13,0	2,6	15,1	99,7
CIR 1,0m	31,6	36,4	12,2	2,6	17,0	99,8
CIR 2,5m	30,9	36,7	12,0	2,7	17,3	99,7
CIR 5,0m	30,2	37,1	12,5	2,7	17,2	99,7
CIR 7,5m	29,6	37,8	12,5	2,7	17,2	99,8
CIR 10m	28,3	38,3	12,6	2,8	17,7	99,7
CIR 12m	27,7	38,6	12,9	2,7	17,7	99,7
DEC 0,8m	36,3	33,3	12,0	2,5	15,2	99,3
DEC 4,5m	36,1	34,1	12,4	2,5	14,7	99,8
DEC 7,2m	36,2	34,5	12,3	2,5	14,3	99,8
DEC 10m	35,6	34,2	13,1	2,6	14,4	99,8

APÊNDICE B – Quantificação mineral por Rietveld (DRX) e por cálculos estequiométricos (FRX-WDS) e suas respectivas diferenças

Amostra	caulinita			Al-goethita			gibbsita			anatásio			amorfo			hematita	quartzo
	E	R	%	E	R	%	E	R	%	E	R	%	VU	R	%	R	R
BRC 0,5m	72,3	70,2	-2,9	17,5	17,5	0,0	2,2	4,2	90,9	2,4	2,4	0,0	1,5	3,7	146,7	0,5	1,5
BRC 5,5m	75,1	72,8	-3,1	15,8	16,1	1,9	1,7	3,1	82,4	2,5	2,7	8,0	1,2	3,8	216,7	1,6	0
BRC 10,5m	73,6	73	-0,8	15,9	15	-5,7	1,8	4,6	155,6	2,6	2,4	-7,7	0,9	2,6	188,9	2,1	0,3
CIR 1,0m	61,4	60,6	-1,3	16,6	14,9	-10,2	13,5	13,4	-0,7	2,6	2,9	11,5	1,4	5,7	307,1	0	2,5
CIR 2,5m	64	61,9	-3,3	14,8	14,9	0,7	13,2	14,1	6,8	2,7	3	11,1	1	4,9	390,0	1,1	0,7
CIR 5,0m	62,9	61,1	-2,9	15,5	13,9	-10,3	13,9	14,4	3,6	2,7	2,9	7,4	0,9	5,9	555,6	1,4	0,5
CIR 7,5m	62,5	64,6	3,4	15,8	14,8	-6,3	15,1	15,2	0,7	2,7	2,7	0,0	0,9	1,2	33,3	1,3	0
CIR 10m	58,9	58,2	-1,2	14,5	13,6	-6,2	18,4	20,7	12,5	2,8	2,3	-17,9	1,1	2,8	154,5	2	0,5
CIR 12m	58,6	55,9	-4,6	13,5	13,8	2,2	19,4	19,2	-1,0	2,7	2,5	-7,4	1,3	5,8	346,2	2,8	0
DEC 0,8m	70,1	75,3	7,4	16,2	15,7	-3,1	3,8	2,3	-39,5	2,5	2,9	16,0	2,8	3,1	10,7	0	1,6
DEC 4,5m	72,8	72,2	-0,8	13,4	13,4	0,0	4,3	4,4	2,3	2,5	2,4	-4,0	2,5	4,8	92,0	2,2	0,6
DEC 7,2m	72,9	75,3	3,3	13	14,5	11,5	4,9	1,3	-73,5	2,5	2,6	4,0	2,9	3,8	31,0	2,6	0
DEC 10m	72,2	74,7	3,5	11,4	15,1	32,5	5,3	2,4	-54,7	2,6	2,4	-7,7	3,6	0,8	-77,8	3,7	0

E – Quantificado por estequiometria a partir de análises químicas por FRX-WDS.

R – Quantificado pelo método de Rietveld a partir de análises por DRX.

% Diferença de **R** em relação a **E**, em porcentagem.

VU – Conteúdo amorfo composto por Fe_2O_3 e SiO_2 , estimado via úmida.