

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 509

# ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E MÉTODO DE ANÁLISE DE AGRUPAMENTO (CLUSTER ANALYSIS) COMO CRITÉRIO PARA INDIVIDUALIZAÇÃO DE HORIZONTES BAUXÍTICOS

Dissertação apresentada por:

**KELLY SILVA OLIVEIRA Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)** 

> BELÉM 2017

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

Oliveira, Kelly Silva, 1984-

Análise mineralógica por difratometria de raios-X e método de análise de agrupamento (*cluster analysis*) como critério para individualização de horizontes bauxíticos / Kelly Silva Oliveira. – 2017.

xi, 82 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Rômulo Simões Angélica

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

1. Bauxita – Paragominas. 2. Raio – Difração. 3. Análise por Agrupamento. I. Título.

CDD 22. ed. 54.9.53098115



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

# ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E MÉTODO DE ANÁLISE DE AGRUPAMENTO *(CLUSTER ANALYSIS*) COMO CRITÉRIO PARA INDIVIDUALIZAÇÃO DE HORIZONTES BAUXÍTICOS

# DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

# **KELLY SILVA OLIVEIRA**

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

Data de Aprovação: 08/03/2017

Banca Examinadora:

undo hun Cerepetica

Prof. Dr. Rómulo Simões Angélica Orientador-UFPA

Prof. Dr. Andre Sampaio Mexias Membro-UFRGS

Prof. Dr. Reiner Neumann Membro-CETEM

A Deus, a meus pais Telma e José, aos meus irmãos Aline, Lucas e Letícia e as minhas sobrinhas Isis e Izadora

### AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais José e Telma, pelo amor incondicional, cuidado e educação.

Ao Prof°. Dr. Rômulo Angélica, pela amizade e conhecimento transmitido.

Aos amigos tão queridos e parceiros nesta jornada Andre Carmo, Manoella Cavalcante, Carla Braga, Caio Melo e Pedro Torres;

Aos professores Simone Paz e Roberto Neves pelas sugestões, discussões e incentivo;

À Hydro, por possibilitar a realização deste estudo. Aos geólogos da empresa, Vicent Carboni, Waldirney Calado e Welca Morais, pela hospitalidade e acompanhamento durante o trabalho de campo.

À Universidade Federal do Pará e ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos que, contribuíram de alguma maneira, para o desenvolvimento desta dissertação.

Muito Obrigada!

#### RESUMO

A formação de amplos perfis de alteração tal como os depósitos bauxitíferos, durante o período cenozoico na Amazônia é resultante de um intenso intemperismo causado por um clima sazonal, quente e úmido característicos desta região. A Província Bauxitífera de Paragominas, localizada na porção leste do Estado do Pará e oeste do Maranhão, ocupa uma área de aproximadamente 50.000 km<sup>2</sup> e configura-se como o maior agrupamento de bauxitas do Brasil. Neste trabalho foi utilizado a Difratometria de Raiox-X, uma técnica que requer pouco tempo de análises, etapas mínimas de pré-tratamento e quantidades pequenas de amostra, associada à Análise Estatística por Agrupamento (Cluster Analysis) na individualização dos horizontes bauxíticos da mina Miltônia 3, Paragominas-PA. Os resultados obtidos foram correlacionados com as análises químicas tradicionais que são utilizadas no controle de qualidade e processamento das bauxitas. As amostras utilizadas neste trabalho e os resultados de análises químicas (teores de Alumina Aproveitável e Sílica Reativa) foram disponibilizadas pela empresa Norsk Hydro. Inicialmente, foram definidos os tipos mineralógicos do minério através do uso da análise por agrupamento com os dados da Difratometria de Raios-X em um conjunto de amostras de duas seções (HIJ-229 e HIJ-231) da malha de sondagem, cada seção compreendendo 23 furos, totalizando 375 amostras analisadas. Com base na posição e intensidade dos picos nos difratogramas, foi possível fazer a distinção dos horizontes bauxíticos. Devido à semelhança no conteúdo mineralógico desses horizontes, as diferenças encontradas nesses grupos referem-se as proporções dos principais minerais constituintes: gibbsita, caulinita, goethita, hematita e, mais raramente, quartzo e anatásio. Através da análise por agrupamento foi possível realizar uma separação das amostras por grupos cujos difratogramas eram similares. Além de facilitar a análise de um grande número de amostras de forma rápida e com resultados eficientes. Foi possível ainda, observar uma boa correlação dos agrupamentos com os litotipos identificados pela empresa Norsk Hydro através dos resultados da análise química. Desta forma, a análise de clusters em difratogramas de amostras de minério de alumínio pode vir a ser uma ferramenta eficiente auxiliando nos protocolos de beneficiamento desse material.

Palavras-chave: Paragominas, Bauxita, Difratometria de Raios-X, Análise de Agrupamento.

### ABSTRACT

The formation of wide profile of alteration like as bauxitic deposits on Amazon during Cenozoic period is resultant of intense intemperism caused by seasonal climate, elevated temperature and humidity that are characteristics this region. The bauxitic Province of Paragominas, localized in the east portion the state Pará and west portion of Maranhão, occupies 50,000 km<sup>2</sup> approximately forming the largest group of bauxite of Brazil. This work was used X-ray diffractometry, a technique that requires little analysis time, minimum pretreatment steps and small sample amounts, associated with cluster analysis for identify and group samples of same horizon of bauxitic profile of the mine Miltonia 3, Paragominas-PA. The results obtain were correlated with chemical analysis, frequently used for quality control and processing of bauxites. The samples used in this work and your chemical analysis were made available for company Norsk Hydro. The mineralogical types of ore were initially defined through clusters analysis of the XRD patterns of two sections (HIJ-229 e HIJ-231) from polling mesh, with 23 holes each section, and with 375 samples analyzed in all. Based on peak position and intensity of the pattern XRD was possible discern the bauxitics horizons. Due the mineralogic similarity this horizon, the differences found in this group refer principals proportions of minerals constituents: Gibbsite, kaolinite, goethite, hematite, and, more rarely, quartz and anatase. Thought clusters analyses was possible to separate by group a set of similar samples, besides facilitate the analysis of many samples quickly and with efficient results. It was possible yet observe a good correlation of the clusters with the lithotypes identified by the company Norsk Hydro through the results of the chemical analysis. In this way, the analysis of clusters in diffractograms of samples of aluminum ore can be an efficient tool aiding in the protocols of processing of this material.

Key words: Paragominas, Bauxite, X-ray pattern, Cluster Analysis.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Mapa de localização da bacia de São Luís-Grajaú na região meio-	4
Figura 3.2: Coluna litoestratigráfica integrada da Bacia do Grajaú e da Plataforma Bragantina.	5
Figura 3.3: Coluna litoestratigráfica da Bacia de São Luis-Grajaú	6
Figura 3.4: Coluna litoestratigráfica da Província Bauxitífera de Paragominas	9
Figura 3.5: Objetos agrupados de diferentes maneiras	10
Figura 3.6: Análise por agrupamento hierárquico	11
Figura 4.1: Mapa de localização da área de estudo	13
Figura 5.1: Mapa com a malha de sondagem 25m x 25m na Mina Miltônia 3 Figura 5.2: Fluxograma da preparação física das amostras feitas pela empresa Hydro	15 16
Figura 5.3: Orientação preferencial	18
Figura 5.4: Preparação das amostras – Back Loading	19
Figura 5.5: Difratômetro de Raios-X modelo X Pert PRO, da Panalytical	19
Figura 5.6: Testes das condições instrumentais	20
Figura 5.7: FWHM $d_{001}$ e $d_{002}$ da caulinita utilizados no cálculo do Índice de	21
Figura 6.1: Seção HIJ-229 com a malha de sondagem 25m X 25m	23
Figura 6.2: Seção HIJ-231 com a malha de sondagem 25m X 25m	24
Figura 6.3: Teste de preparação de amostras - d <sub>001</sub> da gibbsita	27
Figura 6.4: Aumento no número de contagens nos sub-horizontes BN	28
Figura 6.5: Sobreposição dos difratogramas das 375 amostras estudadas	29
Figura 6.6: Dendrograma do agrupamento das 375, <i>cut-off</i> manual	31
Figura 6.7: Dendrograma das amostras do Furo 001 utilizadas no teste de preparação de amostras, <i>cut-off</i> de 15,50	32
Figura 6.8: Distribuição espacial dos agrupamentos realizada a partir da análise do componente principal (PCA)	33
Figura 6.9: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-229. <i>Cut-off</i> de 90,94	34
dos furos ímpares da Seção HIJ-229	36
Figura 6.11: Comparativo entre os difratogramas as seção HIJ-229 (furos ímpares)	37
Figura 6.12: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-229. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Gt= goethita, Hem = hematita)	38
pares da seção HIJ-229. <i>Cut-off</i> de 99,64	39

Figura 6.14: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras	40
Figura 6.15: Comparativo entre os difratogramas da seção HIJ-229 (furos pares).	42
Figura 6.16: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos pares da seção HIJ-229. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Hem = hematita)	43
Figura 6.17: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-331. <i>Cut-off</i> de 90.64	44
Figura 6.18: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras dos furos ímpares da Seção HIJ-331	46
Figura 6.19: Comparativo entre os difratogramas da seção HIJ-331 (furos ímpares)	47
Figura 6.20: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-331. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Gt = goethita, Hem = hematita)	48
Figura 6.21: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos pares da seção HIJ-331. <i>Cut-off</i> de 90,50	49
Figura 6.22: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras dos furos pares da Seção HIJ-331	51
Figura 6.23: Comparativo entre os difratogramas da seção HIJ-331 (furos pares).	52
Figura 6.24: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos pares da seção HIJ-331. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Gt = goethita, Hem = hematita) Figura 6.25: Comparação dos agrupamentos com os resultados de análise	53
química das amostras das seções HIJ-229-furos ímpares (a), HIJ-229-furos pares (b), HIJ-331-furos ímpares (c) e, HIJ-331-furos pares (d)	54
Figura 6.26: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-229 furos ímpares	57
Figura 6.27: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-229 furos pares	58
Figura 6.28: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-331 furos ímpares	59
Figura 6.29: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-331 furos pares	60

# LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1:	Condições instrumentais para análise de DRX utilizadas neste	
	trabalho	21
Tabela 6.1:	Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes	
	bauxíticos da seção HIJ-229 (furos ímpares)	35
Tabela 6.2:	Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes	
	bauxíticos da seção HIJ-229 (furos pares)	40
Tabela 6.3:	Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes	
	bauxíticos da seção HIJ-331 (furos ímpares)	45
Tabela 6.4:	Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes	
	bauxíticos da seção HIJ-331 (furos pares)	50

$Al_2O_3(Ap)$	Alumina Aproveitável
Ant	Anatásio
BA	Bauxita Amorfa
BC	Bauxita Cristalizada
BCBA	Bauxita Amorfa/Bauxita Cristalizada
BN	Bauxita Nodular
BNC	Bauxita Nodular Cristalizada
CDTA	Ácido Cicloxilendinitrilo Tetra Acético
DRX	Difratometria de Raios-X
FWHM	Full Width at Half Maximum
Gbs	Gibbsita
Gt	Goethita
Hem	Hematita
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICP	Inductively Coupled Plasma
Kln	Caulinita
LCM	Laboratório de Caracterização Mineral
LF	Laterita Ferruginosa
PA	Pará
PCA	Análise do Componente Principal
$SiO_2$ (Re)	Sílica Reativa

# LISTA DE SIGLAS

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 GEOLOGIA REGIONAL	4
3.1.1 Bacia do Grajaú	5
3.1.2 Plataforma Bragantina	7
3.2 GEOLOGIA LOCAL- PROVÍNCIA BAUXITÍFERA DE PARAGOMINAS	8
3.3 MÉTODO ESTATÍSTICO DE ANÁLISE POR AGRUPAMENTO	10
4 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	13
5 MATERIAIS E MÉTODOS	15
5.1 MATERIAIS	15
5.2 MÉTODOS	16
5.2.1 Preparação das Amostras	16
5.2.2 Análises de Sílica Reativa e Alumina Aproveitável	17
5.2.3 Preparação das Amostras para Difratometria de Raios-X (DRX)	18
5.2.4 Análise por Difratometria de Raios-X (DRX)	19
5.2.5 Condições de Coleta dos Difratogramas	20
5.2.6 Análise do Grau de Ordem-Desordem de Caulinitas (Análise dos picos	
001 e 002)	21
5.2.7 Análise de Agrupamento	22
6 RESULTADOS	23
6.1 DESCRIÇÃO DOS PERFIS	23
6.2 TESTES DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS – EFEITO DA ORIENTAÇÃO	
PREFERENCIAL	27
6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	29
6.4 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO	30
6.4.1 Pequeno Conjunto de Amostras – Teste de Preparação	31
6.4.2 Amostras Separadas por Seção	33
6.5 ANÁLISE QUÍMICA	54
6.5.1 Sílica Reativa e Alumina Aproveitável	54
6.6 GRAU DE ORDEM-DESORDEM DE CAULINITAS	55
7 CONCLUSOES	60

# SUMÁRIO

REFERENCIAS	61
ANEXOS	66
ANEXO 1- RELAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS	66
ANEXO 2 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS MAIS	
RREPRESENTATIVAS DE CADA CLUSTER	75

# 1-INTRODUÇÃO

Durante o Cenozóico na Amazônia, a formação de amplos perfis de alteração resultantes de um intenso intemperismo, foi favorecida devido ao clima sazonal, quente e úmido (Dennen & Norton 1977; Costa 1991; Horbe & Costa, 1999a; Peixoto & Horbe, 2008). Consequentemente houve a formação dos depósitos bauxítiferos da Amazônia (Kotschoubey *et al.* 2005a).

A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis, possui um conteúdo de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entre 50 e 55% e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30% (Anjos e Silva, 1983 apud Sampaio *et al.* 2005).

O Brasil possui a terceira maior reserva de bauxita do mundo, sendo que boa parte desse material está concentrada nos depósitos da região amazônica (Paragominas, Juruti, Trombetas e Almerim) (Peixoto & Horbe, 2008). Incluindo as reservas medidas, indicadas e inferidas somam-se 3,4 bilhões de toneladas, o que equivale a cerca de 10% das reservas mundiais ficando atrás apenas de Guiné (25%) e Austrália (23%). As reservas brasileiras são do tipo gibbsítica e possuem características de uso metalúrgico (84%), utilizadas na produção de alumínio primário, bem como não-metalúrgico ou refratária (16%) (Santos, 2011).

A Província Bauxitífera de Paragominas ocupa uma área da ordem de 50.000 km<sup>2</sup> e está localizada na região Leste do Pará e Oeste do Maranhão (Kotschoubey *et al.*, 2005a). Em maio de 2010, a Norsk Hydro anunciou a compra do controle dos negócios da Vale no setor de alumínio e suas matérias-primas (Xavier, 2012) e, deste então, é a empresa responsável pela exploração da bauxita na região.

Na indústria do alumínio, o interesse econômico do minério de bauxita depende principalmente da quantidade de gibbsita em relação aos demais minerais presentes na rocha, portanto, é fundamental a avaliação mineralógica quantitativa da bauxita, desde a exploração até a lavra, a fim de subsidiar o processamento nas refinarias de alumina.

Na ausência de uma técnica instrumental segura, essa avaliação da mineralogia é feita, indiretamente, através de análises químicas totais e parciais, estas últimas simulando o processo Bayer. Por exemplo, para se avaliar a quantidade de caulinita, indesejada no processo, é realizada a análise de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Total (por FRX, ICP, etc.) e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aproveitável (através do ataque com NaOH, fornecendo apenas o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da gibbsita). Esses métodos são demorados, de custo elevado e de baixa reprodutibilidade.

Devido à dificuldade no reconhecimento dos horizontes lateríticos-bauxíticos durante o mapeamento das frentes de lavra, a principal ferramenta na análise dos horizontes bauxíticos, desde a pesquisa mineral até a lavra, é a análise química dos elementos maiores: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Total), SiO<sub>2</sub> (Total), TiO<sub>2</sub> e PF, além de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aproveitável), e a SiO<sub>2</sub> (Reativa). Esses dois últimos, fundamentais em todo o processo, são reconhecidamente de análise via úmida trabalhosa e de pouca reprodutibilidade. Sendo a análise de difração de Raios-x um método rápido e que não exige a abertura ou digestão de amostras, é possível obter diretamente a análise mineralógica (caulinita e gibbsita, além de outras fases), além de informações adicionais das fases (ex., diferentes gerações de caulinita, graus de cristalinidade, etc.).

Através da análise de agrupamento, a comparação baseada na intensidade e posição dos picos difratados equivale a comparação entre as principais fases minerais das amostras. Esta técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é esta: quanto menor a distancia entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras.

A análise de cluster vem sendo utilizada principalmente para avaliar os resultados de análise química e é amplamente utilizado na busca de padrões de correlação entre os objetos, onde é possível construir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas semelhanças, utilizando todas as variáveis disponíveis, e representá-los de maneira bidimensional através de um dendrograma. Atualmente esta ferramenta também pode processar diretamente difratogramas de Raios-X sem a necessidade de nenhum tratamento prévio ou identificação/conhecimento da assembleia mineral, que permite a classificação de centenas de milhares de amostras em poucos minutos, reduzindo o tempo de processamento e ajudando na análise de dados (Maccihiarola *et al.* 2007).

## 2 - OBJETIVOS

O trabalho visou avaliar a utilização da análise estatística por agrupamento (cluster analysis), com dados de Difratometria de Raios-X, como ferramenta na exploração mineral. A aplicação foi feita no mapeamento e individualização de horizontes bauxíticos em frentes de lavra da Mina Miltônia (Paragominas, PA), como alternativa as análises químicas tradicionais utilizadas no controle de qualidade tanto das amostras de pesquisa como nas diferentes etapas de processamento e beneficiamento mineral.

# 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 - GEOLOGIA REGIONAL

A Bacia de São Luís-Grajaú é uma ampla região sedimentar que está localizada, em sua grande parte no Estado do Maranhão, no nordeste do Pará e na porção leste do Piauí (Figura 3.1), desenvolvida na Margem Continental Equatorial Norte Brasileira como resultado de esforços tectônicos relacionados à abertura do Oceano Atlântico, no contexto da fragmentação do Gondwana, no Mesozóico (Nascimento & Góes, 2007). Esta bacia encontra-se limitada a sul com a Bacia das Alpercatas, constituída pelas rochas das formações Pastos Bons e Corda do Jurássico e Mosquito (Triassíco-Jurássico). A Sudoeste a bacia faz contato com rochas pré-cambrianas, sobretudo Neoproterozóicas do Cinturão Araguaia e a Norte limita-se com as formações paleoproterozóicas do Cráton São Luís e do Cinturão de dobramento Gurupi. A Bacia do Grajaú também faz contato a leste com rochas sedimentares da Formação Bequimão e demais formações da Bacia Paleozóica do Parnaíba (Rossetti *et al*, 2001).



Figura 3.1: Mapa de localização da bacia de São Luís-Grajaú na região meio-norte do Brasil. Fonte: Modificado de Rossetti (2001).

A noroeste a Bacia do Grajaú passa para a Plataforma Bragantina (Quadro 3.1) que se estende até o rio Pará/baia de Marajó e na parte meridional, a Plataforma é cortada pelo Arco do Guamá (Kotschoubey *et al.* 2005b).

### 3.1.1 - Bacia do Grajaú

A Bacia do Grajaú é preenchida pela Supersequência Cretácea, que compreende os sedimentos aptianos das formações Grajaú e Codó e o Grupo Itapecuru (Rossetti e Truckenbrodt, 1997; Figura 3.2). A Formação Grajaú é composta de depósitos fluviodeltáicos. A Formação Codó consiste-se de folhelhos, calcários e evaporitos (Paz e Rossetti, 2001). No Grupo (Formação) Itapecuru as litologias predominantes são arenitos em camadas métricas ou em corpos lenticulares e camadas de pelitos (folhelhos), sendo o seu ambiente deposicional relacionado a deltas, marés e tempestades; deformações sinsedimentares devidas a sismos (Rossetti, 2001) são encontradas nessas rochas.

Unidade Estratigráfica	Idade	Referências
	Quaternário	Rossetti et al. (1989)
Sedimentos Pós-Barreiras	Plio-Pleistoceno	Rossetti(2001)
	Plioceno	Kotschoubey et al. (2005)
Couraça ferruginosa/Stone- Layers	Final do Terciário/inicio do Quaternário Mioceno sup./ Plioceno inf.	Kotschoubey <i>et al.</i> (1996) Rossetti(2001) Kotschoubey <i>et al.</i> (2005)
	Mioceno a Plio Plaistocano	Possetti at al. $(1080)$
Formação Barreiras	Mioceno Médio	Rossetti $(2001)$
Formação <b>Pirah</b> as	Oligoceno final-Mioceno inf.	$G_{000}$ at $al$ (1900)
Formação Firabas	Mioceno Inferior	Rossetti (2001)
Argila de Belterra (protólito)	Anterior à Form. Pirabas	Kotschoubey <i>et al.</i> (1996)
Couraça laterítico-bauxítica	Eoceno-Oligoceno	Truckenbrodt et al. (1982)
	Cretáceo SupTerciário Inf.?	Francisco et al. (1971)
Formação Ipixuna		Rossetti e Truckenbrodt (1999)
	-	Santos e Rossetti (2003)
	Cretáceo Superior	Rossetti e Truckenbrodt (1997)
Depósitos Itapecuru		Rossetti e Truckenbrodt (1999)
	_	Anaisse Jr. (1999)
Formação Codó	Cretáceo (Aptiano)	Petri e Fúlfaro (1983)
Formação Grajaú	Cretáceo (Aptiano)	Petri e Fúlfaro (1983)

Figura 3.2: Coluna litoestratigráfica integrada da Bacia do Grajaú e da Plataforma Bragantina. Fonte: Kotschoubey *et al.* (2005b)

O conteúdo sedimentar da Bacia de São Luíz-Grajaú está representado pelas Formações Codó, Grajaú e Grupo Itapecuru como apresentado na coluna litoestratigráficada Figura 3.3.

			Es	strat	tigrafia	
Idade		Rossetti (2001)	Rossetti & Truckenbro (1997)			
CRETÁCEO	Cenomaniano/ Maastrichtiano		\$3	APECURU	Formação Cujupe	
					Formação Alcântra	
	Albiano	Neo	-	0 13		
		Meso		GRUP	Unidade Indiferenciada	
		Eo	S2			
	Aptiano		S1	Cod	Formações 16 e Grajaú	

Figura 3.3: Coluna litoestratigráfica da Bacia de São Luis-Grajaú Fonte: Mendes e Truckenbrodt (2006).

## Formação Grajaú

Esta Formação é constituída, da base para o topo, por conglomerados oligomíticos com seixos de quartzo, arenitos essencialmente quartzosos com abundante estratificação cruzada, amarelados a brancos (Petri & Fúlfaro, 1983). O ambiente deposicional desta formação, segundo Silva *et al.* (2003) é costeiro.

# Formação Codó

Esta formação superpõe-se a anterior e é constituída de folhelhos betuminosos, calcários e evaporitos. Rossetti *et al.* (2001) indicaram a idade neoaptiana para a Formação Codó e seus sedimentos foram formados em ambientes lacustres e marinho-marginais (Aranha *et al.* 1990).

Grupo Itapecuru

Este pacote sedimentar está localizado na porção ocidental da Bacia Grajaú. É formado por arenitos caulínicos finos com níveis argilosos e conglomeráticos, além de siltitos e argilitos vermelhos.

Por muito tempo esta unidade foi considerada como formação, mas Rossetti & Truckenbrodt (1997) individualizaram três intervalos formacionais distintos que os levou a elevá-la à categoria de grupo. O primeiro intervalo formacional distinto é a Unidade Indiferenciada, representada por arenitos e argilitos atribuídos a ambientes flúvio-deltáico e marinho marginal (Rossetti, 2001); o segundo e terceiro intervalos são as formações Alcântara e Cojupe constituídas de arenitos arcoseanos, argilitos e, subordinadamente, calcários (Rossetti & Truckenbrodt, 1997). A Formação Alcântara é atribuída a ambientes transicionais com influência mista de processos de maré e onda de tempestade (Rossetti, 1996), e a Formação Cojupe a sistemas estuarinos (Rossetti, 1998).

#### 3.1.2 - Plataforma Bragantina

#### Formação Pirabas

A Formação Pirabas é constituída por calcários e margas fossilíferos com intercalações de arenitos calcíferos, arenitos argilosos e níveis de argilas cinza com margas fósseis indicativo de ambiente marinho, sob clima quente (Kotschoubey *et al.* 2005b).

#### Formação Barreiras

Formada pó sedimentos litorâneos a continentais. Na parte inferior caracteriza-se pela alternância de camadas argilosas e arenosas contendo pequenos fragmentos de argila semiflint. A parte superior é constituída por areias argilosas maciças com pequenos seixos de quartzo disseminados (Kotschoubey *et al.* 2005b).

## Sedimentos Pós-Barreiras

Por muito tempo esses estratos foram considerados como resultado de manto intempérico sobre rochas cretáceas e terciárias (Mabesoone *et al.* 1972, Mabesoone, 1984). O reconhecimento de discordância erosiva em sua base modificou, nas últimas décadas, esta visão (Tatumi *et al.* 2008).

Trata-se de sedimentos areno-argilosos sem estruturas sedimentares perceptíveis, em alguns locais pode ser observados lente ou finos leitos ferruginosos do tipo *ortstein* (Kotschoubey *et al.* 2005b)

## 3.2 - GEOLOGIA LOCAL - PROVÍNCIA BAUXITÍFERA DE PARAGOMINAS

A Província Bauxitífera de Paragominas, localizada na porção leste do Estado do Pará e oeste do Maranhão, ocupa uma área de aproximadamente 50.000 km<sup>2</sup>. Com cerca de 300 km de extensão norte-sul e até 200 km na direção leste-oeste configura-se como o maior agrupamento de bauxitas da Amazônia e do Brasil. Esta província engloba os distritos de Miltônia, Gurupi, Tiracambu, Camoai, Futuro e Jabuti (Kotschoubey *et al.* 2005b).

Situada na unidade morfoestrutural definida por Barbosa *et al.* (1973) e denominada de Planalto Setentrional Pará-Maranhão, a região de Paragominas apresenta enormes chapadas interligadas, raramente isoladas, separadas por zonas topograficamente mais baixas e apresentando maior diversidade geomorfológica.

Depósitos de sistema estuarino-lagunar do Grupo Itapecuru do Cretáceo encontram-se na parte meridional da província. Esta porção é constituída por arenitos friáveis intercalados com argilitos e níveis conglomeráticos com seixos de quartzo (Góes 1995, Rossetti & Truckenbrodt 1999, Anaisse *et al.* 2001). A norte ocorrem os arenitos caulínicos e argilitos flúvio-estuarinos da Formação Ipixuna do Cretáceo Superior (Santos Jr. & Rossetti 2002). Acima destes depósitos, na região sul, encontra-se um espesso manto laterítico paleógeno, ferruginoso e nas suas partes central e setentrional este manto é predominantemente aluminoso, bauxítico (Kotschoubey & Truckenbrodt 1981, Kotschoubey & Truckenbrodt 1994, Kotschoubey *et al.* 1987, 1997). No topo da sequência observa-se a argila de Belterra que chega a medir, em algumas porções, até 20m de espessura e tem como características coloração amarelada, latossolo argiloso (Truckenbrodt *et al.* 1991, Kotschoubey *et al.* 1987, Horbe & Costa 1999).

No quadro lito-estratigráfico da província bauxitífera (Figura 3.4) ocorre, nas porções sul e central, os depósitos siliciclásticos do Grupo Itapecuru e na porção norte as pertencentes à Formação Ipixuna estas, são consideradas as mais antigas da Província (Cretáceo Superior). Os platôs portadores da cobertura laterítica/bauxítica e seu capeamento argiloso encontram-se sobrepostos a estas formações. Na região há a ausência dos depósitos marinhos da Formação Pirabas e dos sedimentos litorâneos da Formação Barreiras, no lugar destes encontra-se a

sequência formada por arenitos argiloso avermelhado, mal selecionado e inconsolidados que contém pequenos fragmentos dispersos de laterita e finos níveis argilosos. Estes sedimentos foram interpretados por Calaf (2000) e Kotschoubey *et al.*(2005a) como depósitos continentais derivados de fluxos de lama e de detritos. Sobre os sedimentos argilosos do Mioceno, repousam uma crosta ferruginosa seguida por um contato brusco e, logo acima, estão depositados os sedimentos cronocorrelatos com os sedimentos Pós-Barreiras depositados durante o Plioceno ocorre depósitos argilo-arenosos a areno-argilosos amarelados, sem estruturas sedimentares perceptíveis e contendo pequenos fragmentos de lateritas eventuais *stone-lines* (Kotschoubey *et al.* 2005b).

Sedimentos argilo-arenosos/areno-argilosos amarelados	Plioceno? / Pleistoceno		
Couraça ferruginosa/ Stone-layer	Mioceno Superior		
Arenito argiloso avermelhado	Mioceno Inferior e Médio		
Inconformidade Maior			
Argila de Belterra (sedimentos pretéritos)	Oligoceno		
Couraça laterita/ Bauxítica	Paleoceno-Eoceno? – Oligoceno Inferior		
Depósitos Itapecurú/ Ipixuna	Cretáceo Superior		

Figura 3.4: Coluna litoestratigráfica da Província Bauxitífera de Paragominas. Fonte: Kotschoubey *et al.* 2005b.

## 3.3 MÉTODO ESTATÍSTICO DE ANÁLISE POR AGRUPAMENTO

Um cluster é composto de vários objetos semelhantes coletados ou agrupados juntos.

A técnica de agrupamento tem como objetivo encontrar grupos, nos dados em estudo, onde os objetos pertencentes a cada *cluster* sejam semelhantes em alguma característica relevante para o problema em estudo (Jain e Dubes, 1988). Na Figura 3.5, um conjunto de objetos está agrupado de três maneiras diferentes (Figura 3.5a). Quando levamos em consideração apenas a forma (Figura 3.5b) ou o preenchimento (Figura 3.5c) temos a divisão dos objetos em dois grupos distintos. Quando se utiliza a forma e o preenchimento como critérios de agrupamento formam-se quatro grupos distintos (Figura 3.5d).



Figura 3.5: Objetos agrupados de diferentes maneiras. (Adaptado de Faceli et al, 2011).

A análise por agrupamento (*cluster analysis*) é um recurso estatístico que facilita a análise de uma grande quantidade de dados buscando estabelecer uma relação de semelhanças e dissimilaridades entre as amostras. Tem como objetivo agrupar os parâmetros com as variáveis (características) escolhidas semelhantes entre si de modo que, quando pertencentes a grupos diferentes, sejam heterogêneos (Mingoti, 2005).

Segundo Jain e Dubes (1988), o método de agrupamento hierárquico é um procedimento para transformação uma matriz de proximidade em uma sequência de partições agrupadas. Denomina-se agrupamento hierárquico a sequencia de divisões onde cada partição é agrupada a próxima partição em sequencia. O algoritmo de aglomeração começa com cada um dos n objetos sendo classificados como um *cluster* individual. O algoritmo de agrupamento é quem determina como a matriz de proximidade deve ser interpretada e como mesclar dois ou mais destes *clusters* individuais, aninhando, assim, o *cluster* individual em uma segunda partição.

Este processo é repetido, formando uma sequencia de agrupamentos, combinados progressivamente em grupos de semelhança, de modo que o número de grupos diminui à medida que a sequencia progride até que todos os dados se juntem em apenas um grupo que contém todos os objetos n como mostra a Figura 5.2a (Manly, 1994).

Para tal ordenação, não é necessário um conhecimento prévio e pode ser utilizado em diversos campos do conhecimento sempre que houver algum padrão de correlação entre os objetos.



Figura 3.6: Análise por agrupamento hierárquico. (Adaptado de Antoniassi, 2010).

Uma imagem de um agrupamento hierárquico é muito mais fácil para um ser humano de compreender do que uma lista de símbolos abstratos, o dendrograma (Figura 5.2b) é um tipo especial de estrutura de árvore que fornece a imagem de um agrupamento hierárquico e ilustra o agrupamento realizado. Em um dos eixos é plotada a distancia das ligações de pares de dados (as menores distancias estão relacionadas às maiores similaridades) e no outro são agrupados os indivíduos analisados.

Na análise grupal de difratogramas de Raios-X, o emprego do software X'Pert Highscore Plus (PANalytical) permite a comparação de vários espectros sem o prévio tratamento ou a identificação das fases cristalinas presentes nos mesmo (Macchiarola *et al.* 2007).

# 4 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Província Bauxitífera de Paragominas está localizada a aproximadamente 307 km de Belém (Figura 4.1), a capital do estado do Pará e é cortada ao meio pela da rodovia BR-010 (Belém–Brasília). Esta rodovia facilita o acesso até o município de Paragominas.

Ao longo da rodovia estão localizadas as principais cidades da fronteira leste do Pará e oeste do Maranhão.

A partir de Belém, localizam-se de Norte para Sul, as cidades de Ipixuna (240 km), Paragominas (310 km), Ulianópolis (395 km), Ligação do Pará (440 km), Dom Eliseu (460 km), e no estado do Maranhão as cidades de Itinga (475 km) e Açailândia (540 km).



Figura 4.1: Mapa de localização da área de estudo (adaptado de Picanço et al. 2013).

O acesso à porção sudoeste da província é facilitado pela rodovia PA-222, Dom Eliseu – Rondon do Pará –Marabá.

Paralela a BR 010 encontra-se a antiga Belém–Brasília que permite o acesso a regiões pouco habitadas entre Paragominas e Ulianópolis.

A Mina de Bauxita da Hydro Paragominas, está localizada a cerca de 76 km a sudoeste da sede do município de Paragominas.

# **5 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1 MATERIAIS**

As amostras de bauxita utilizadas neste trabalho foram coletadas e disponibilizadas pela Hydro. Elas fazem parte de um trabalho orientativo conduzido por esta empresa (Picanço *et al.* 2013), na forma de uma malha de amostragem de furos de sondagem, na Mina Miltônia, apresentada, esquematicamente, na Figura 5.1.



Figura 5.1: Mapa com a malha de sondagem 25m x 25m na Mina Miltônia 3 (adaptado de Picanço *et al.* 2013).

Esta malha compreende 174 furos em intervalo de 25 x 25 m, interceptando todos os horizontes do perfil bauxítico, parando no horizonte de Bauxita Amorfa (BA), que será descrito no item 6.1.

Neste trabalho foram analisadas as amostras das seções HIJ-229 (Furos 1 a 23) e HIJ-231 (Furos 47 a 69). A seção HIJ-229 compreende 23 furos e um total de 188 amostras, enquanto a faixa HIJ-231 também são 23 furos, somando um total de 195 amostras. A relação das 375 amostras encontra-se no Anexo 1.

# 5.2 MÉTODOS

#### 5.2.1 Preparação das Amostras

A preparação física das 375 amostras deste estudo foi realizada na empresa Hydro segundo o fluxograma da Figura 5.2. Nesta, observa-se que a fração final obtida é o passante em < 0,105 mm (140#).

Uma alíquota de aproximadamente 10 g foi fornecida pela empresa para as análises deste trabalho.



Figura 5.2: Fluxograma da preparação física das amostras feitas pela empresa Hydro.

### 5.2.2 Análises de Sílica Reativa e Alumina Aproveitável

Essas análises foram realizadas nos laboratórios da Empresa Hydro, em Paragominas. A seguir será apresentado o Método Alcan 1243-89, para a quantificação de Alumina Aproveitável ( $Al_2O_3(Ap)$ ) e Sílica Reativa (SiO<sub>2</sub> (Re)), cujos resultados nos foram fornecidos para a utilização neste trabalho.

1) A amostra é seca, a 105°C por 2 h;

2) 3,25 g de material seco (duplicata) é pesado;

3) A massa é colocada na bomba parr;

4) Em seguida coloca-se a solução de NaOH 10%;

5) Homogeneizar manualmente;

6) Colocar no bloco digestor a 150 °C;

7) Período de reação 25 mim.

 8) Tirar do forno e resfriar logo em seguida com água (direto na pia-torneira com alto fluxo de água). Em media 10 mim.

9) No balão de 500 mL, colocar logo 50 mL de NaCl 20%

10) Colocar todo conteúdo do digestor no balão e aferi-lo até 500 ml com água deionizada, homogeneizá-lo.

11) Filtrar em um Becker de 100 mL, ~ 50 mL do material do balão (filtragem lenta);

12) O filtrado (solução incolor) será usado para analisar a alumina aproveitável por método titrimétrico com CDTA;

13) Colocar o papel filtro dentro do balão de 500 ml;

14) A análise de sílica reativa é feita por absorção atômica ou ICP a partir da alíquota preparada segundo passos a seguir:

15) Colocar no balão de 500 ml, 30 mL de HCl concentrado, homogeneizar, esperar por 30 mim;

16) Acrescentar o floculante (10 mL de MAGNAFLUC 0,08%), esperar por 10 mim;

17) Filtrar;

18) A solução será lida na absorção atômica ou ICP para fornecer o valor de SiO<sub>2</sub> (Re).

## 5.2.3 Preparação das Amostras para Análise por Difratometria de Raios-X (DRX)

Na interpretação dos difratogramas de raios-X, uma das principais fontes de erro está na preparação das amostras, e que pode ser de três tipos principais:

 Variação na posição dos picos, relacionada a altura da amostra, no porta-amostra ou a desalinhamento no goniômetro;

2) Alargamento dos picos, relacionado ao excesso de atrito mecânico, durante a pulverização e/ou moagem, Erdócia (2011); e

 Aumento desproporcional da intensidade dos picos, o que é conhecido como Efeito de Orientação Preferencial.

Este último caso é de interesse especial neste trabalho, especialmente relacionado ao mineral gibbsita. A orientação preferencial ocorre comumente nos minerais que apresentam hábitos tabulares, fibrosos e laminados (Figura 5.3). Esta orientação é causada pela disposição preferencial dos cristalitos de maneira paralela a superfície da amostra que vai ser analisada e leva ao aumento na frequência da ocorrência desses planos e à elevação das intensidades relativas das reflexões dos planos (001), Erdócia (2011).



Figura 5.3: Orientação preferencial.

A análise da amostra total (método do pó) é feita com o material pulverizado, desorientado, prensado em um porta-amostra de alumínio vazado utilizando-se a técnica *back loading* (Figura 5.4) para diminuir o efeito da orientação preferencial.



Figura 5.4: Preparação das amostras – Back Loading.

# 5.2.4 Análise por Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG/UFPA).

As amostras foram analisadas no difratômetro PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com goniômetro PW3050/60 ( $\theta/\theta$ ), detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *active length* 2,122° (Figura 5.5).



Figura 5.5: Difratômetro de Raios-X modelo X'Pert PRO, da PANalytical.

A interpretação dos difratogramas coletados e feita através do software *High Score Plus* 3.0, também da Panalytical. Neste é possível realizar a identificação de fases através da comparação dos picos das amostras com fichas do banco de dados do PDF-2, do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). A análise de agrupamentos também é realizada com esse software.

### 5.2.5 Condições de Coleta dos Difratogramas

Para a determinação das condições ideais de análise das amostras, vários testes nas condições instrumentais foram feitos (Figura 5.6). Levando em consideração o estudo proposto e as características do material analisado, a coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de  $0,017^{\circ}$  e  $0,033^{\circ}$  e o tempo por passo variando de 30 e 40 segundos. Após essa etapa experimental, fixou-se o passo angular de  $0,033^{\circ}2\theta$  e 40s/passo como condições para a coleta dos difratogramas de todas as amostras a serem estudadas. A Tabela 5.1 apresenta as condições instrumentais utilizadas neste trabalho.



	Condições instrumentais
Radiação	Cu (Kα <sub>1</sub> =1,540598 Å)
Tubo	foco fino longo (LFF)
Filtro Kβ	Ni
Voltagem do tubo	40 kV
Corrente do tubo	30 mA
Faixa angular (°2θ)	8° a 80°
Passo angular (Step size) ( $^{\circ}2\theta$ )	0,033°
Rotação (spinner)	1 revolução/s
Tempo (T) de coleta por passo	40s
Tempo total de coleta	11min 41s
Fenda Soller	0,04 rad
Fenda Divergente (DS)	1/2°
Fenda de Anti-Espalhamento (SS)	1°
Máscara	10 mm

Tabela 5.1 – Condições instrumentais para análise de DRX utilizadas neste trabalho

#### 5.2.6 Análise do Grau de Ordem-Desordem de Caulinitas (Análise dos picos 001 e 002)

O uso da medida da largura a meia altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) dos picos referentes aos planos basais  $d_{001}$  e  $d_{002}$  da caulinita (Figura 5.7) foi proposto por Aparicio & Galán (1999) e Amigó *et al.* (1994), como um parâmetro de avaliação do grau de ordem estrutural deste mineral.



Figura 5.7: FWHM  $d_{001}$  e  $d_{002}$  da caulinita utilizados no cálculo do Índice de Amigó (Modificado de Ishida, 2010).

Caulinitas consideradas de boa cristalinidade apresentam índices de Amigó inferiores a 0,3 enquanto que as caulinitas menos ordenadas possuem índices acima de 0,4 (Amigó *et al.* (1987) apud Aparício & Galán, 1999). De fato, este método foi aplicado inicialmente em amostras analisadas no método da lâmina orientada, de modo a reforçar a intensidade dos planos basais. E por se tratar da fração argila, haveria menor concentração de outras fases e, portanto, com menor possibilidade de interferência de outros picos. Em resumo, neste trabalho será calculado o valor da largura a meia altura dos picos 001 e 002 da caulinita nas amostras totais, forma de preparação desorientada, e não em lâminas orientadas da fração argila.

#### 5.2.7 Análise de Agrupamento

A análise por agrupamento foi utilizada para agrupar amostras de composição mineralógica semelhante, como uma tentativa de individualizar os horizontes bauxíticos dos perfis estudados (375 amostras).

Foi utilizado o software High Score Plus, da marca PANalytical, que dispõe de ferramentas que permitem a classificação das amostras por correlação hierárquica dos difratogramas semelhantes, o que equivale s composições mineralógicas semelhantes. A relação de similaridade dos agrupamentos foi feita com base nos difratogramas coletados, de modo hierárquico e levando em consideração o perfil, a posição e a intensidade dos picos difratados, estas características demonstram a variabilidade mineralógica das amostras. Os resultados químicos alumina aproveitável e sílica reativa ajudaram na identificação das diferenças entre os grupos.

Os principais parâmetros utilizados no agrupamento das amostras foram:

- Parâmetros de comparação:
- Dados de origem: perfil + pico
  - Figura de mérito (FOM type): posição + intensidade
  - Limiar de comparação (compare threshold): 75%
- Parâmetros de agrupamento (*clustering*):
  - Medida de distancia: Euclidiana
  - Método de ligação: média (Average Linkage)
- Delimitação de grupos (*cut-off*): manual

## **6 RESULTADOS**

## 6.1 DESCRIÇÃO DOS PERFIS

O perfil bauxítico presente na mina Miltônia 3 em Paragominas é constituído de seis horizontes litológicos. As figuras 6.1 e 6.2 apresentam as duas seções com as malhas de sondagem de onde foram coletadas as amostras utilizadas nesse trabalho.

Os horizontes litológicos de Miltônia 3 diferem, entre si, por variações na estrutura e na quantidade de óxidos-hidróxidos de alumínio, ferro e sílica e muitas vezes ocorrem ausência de um ou mais horizontes no perfil (Picanço *et al.* 2013).



Figura 6.1: Seção HIJ-229 com a malha de sondagem 25m X 25m. Fonte: Hydro


Fonte: Hydro

Neste trabalho foi adotada a mesma nomenclatura usada pelos técnicos da empresa Hydro para a descrição dos horizontes. Da base para o topo, os níveis bauxíticos descritos foram: Bauxita Amorfa (BA), Bauxita Amorfa/Bauxita Cristalizada (BCBA), Bauxita Cristalizada (BC), Laterita Ferruginosa (LF), Bauxita Nodular Cristalizada (BNC) e Bauxita Nodular (BN) Picanço *et al.* (2013). As principais características de cada horizonte são descritas a seguir:

#### - Horizonte Bauxita Amorfa (BA)

Presente na base do perfil medindo em cerca de 30 a 40 cm, este horizonte possui distribuição irregular pela área, é formado por material argiloso de composição caulinítica, com coloração vermelho alaranjada. Apresenta alta porosidade e é bastante heterogêneo.

Este horizonte está dividido em duas fácies, a inferior formada por material argiloso com porções mosqueadas com coloração esbranquiçada, incoeso e estrutura colunar ocasionada por bioturbações. Na porção superior ocorrem nódulos porcelanados cinza esbranquiçado associados a material goethítica.

### - Horizonte Bauxita Cristalizada Bauxita Amorfa (BCBA)

O horizonte Bauxita Cristalizada/Bauxita Amorfa possui coloração rosada a amarronzada, apresenta espessura variando de poucos centímetros a aproximadamente 1m de

espessura. É constituída por nódulos silicificados envoltos por cimento de composição caulinítica e em menores proporções por gibbsita criptocristalina, hematita e goethita.

Este horizonte é a porção intermediária entre a Bauxita Amorfa (BA) e a zona do minério BC e apresenta características dos dois horizontes.

# - Horizonte Bauxita Cristalizada (BC)

No Horizonte BC encontra-se o nível com a maior concentração de gibbsita sendo, portanto, o nível economicamente mais viável, sua coloração varia de vermelho alaranjado a marrom avermelhado, possui uma grande variação de espessura e pode alcançar até 1,70 metros no perfil.

Pode-se notar uma subdivisão faciológica, onde a base é composta por cimento caulinítico com hematita, goethita e gibbsita presentes em menores proporções. Associados a estes ocorrem nódulos porcelanados. Em geral possui textura com aspecto definido por porosidade elevada. No topo do horizonte ocorrem concreções ferruginosas com textura *boxwork* cimentadas por material caulinítico de coloração vermelho alaranjado. Nódulos porcelanados ocorrem em menor quantidade.

# - Horizonte Laterita Ferruginosa (LF)

O horizonte LF exibe de 40 a 70 cm de espessura na área, possui coloração vermelho amarronzado, texturalmente apresenta porções maciças, compactas e porosas. Constituído por nódulos ferruginosos provavelmente hematítico e aluminosos de composição gibbsítica.

No núcleo desses nódulos podem ser observados cristais de gibbsita rodeados por um córtex goethítico. Concreções ferruginosas envolvidas por cimento caulinítico podem ser observadas na forma de agregados e na em forma difusa. Observam-se ainda, em menores proporções, gibbsita microcristalina, hematita e goethita.

# - Horizonte Bauxita Nodular Cristalizada (BNC)

O Horizonte Bauxita Nodular apresenta em média de 1m, apresenta coloração amarelada com porções avermelhadas e rosadas. Este horizonte é muito semelhante ao horizonte bauxita nodular e é constituído por nódulos hematíticos de formas e tamanhos variados empacotados por material caulinítico. Os nódulos possuem forma oval a subarrendondada. Hematita, goethita e gibbsita, encontram-se dispersas e sem orientação preferencial no pacote horizontal. - Horizonte Bauxita Nodular (BN)

Com espessura em torno de 1m, este horizonte apresenta coloração amarelada, formado essencialmente por nódulos ferruginosos e bauxíticos de tamanho variando desde milimétricos a centimétricos, irregulares, com bordas arredondadas e angulosas, de coloração avermelhada, com porções amareladas e róseos. Estes nódulos estão envolvidos por uma matriz caulinítica-gibbsítica amarelada de granulometria fina.

Pode-se notar uma granodecrescência ascendente e discreta laminação pela alternância granulométrica.

# 6.2 TESTES DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS – EFEITO DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

Com o objetivo de controlar/corrigir o efeito de orientação preferencial, importante para futuras análises quantitativas, foi realizado o teste de preparação que consistiu na preparação do mesmo conjunto de amostras por duas pessoas. Para esse teste foram utilizadas as amostras do Furo 001.

Na Figura 6.3 pode-se observar que não houve mudanças na posição angular do  $d_{001}$  da gibbsita, o que indica que não houve problemas de variação da "altura" das amostras preparadas. O número de contagens ( $Y_{cte}$ ) mostrou-se próximo dos 22.000 *counts* (linear) nos níveis de BN e 10.000 counts no nível de LF. Já nos sub-horizontes de BN (Figura 6.4) o número de contagem elevou-se para 130.000 counts indicando uma possível geração de gibbsita mais "grossa" que a encontrada nos outros níveis bauxíticos.



Figura 6.3: Teste de preparação de amostras -  $d_{001}$  da gibbsita.



Figura 6.4: Aumento no número de contagens no sub-horizonte BC.

Embora não tenham ocorrido problemas de preparação das amostras em relação à variação da posição e alargamento dos picos, nas Figuras 6.3 e 6.4 pode-se observar uma diferença nas intensidades relativas do pico principal da gibbsita. Observa-se um aumento da orientação preferencial nas amostras montadas pelo Preparador 2. Por esse motivo, todas as amostras estudadas neste trabalho foram preparadas pelo Preparador 1.

#### 6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As amostras submetidas à identificação das fases são constituídas principalmente por gibbsita e caulinita, e em menor quantidade foram observados hematita, goethita, quartzo e anatásio. As proporções destes minerais nas amostras são variáveis, a gibbsita, no entanto, ocorre sempre como o mineral majoritário. A sobreposição de todos os difratogramas gerados pode ser vista na Figura 6.5, nela estão identificados os picos relacionados às principais fases minerais presentes nas amostras. O padrão difratométrico obtido para as 375 amostras apresentou significativa semelhança em termos de posição e intensidade relativa entre os picos, que é o reflexo da similaridade da assembleia mineralógica das mesmas.



Figura 6.5: Sobreposição dos difratogramas das 375 amostras estudadas (Kln=caulinita; Gbs=gibbsita; Gt=goethita, Ant=anatásio e Hem=hematita).

# 6.4 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

Após a análise por DRX as amostras foram processadas com recursos de *cluster analysis*, onde foi possível separar as amostras por grupos cujos difratogramas eram similares.

A análise grupal dos difratogramas foi feita com o *software X'Pert High Score Plus* da PANalytical, sem a prévia identificação das assembleias mineralógicas, utilizando-se a ferramenta denominada de "*cluster*". Neste método foi considerado tanto a posição quanto a intensidade dos picos dos padrões difratométricos das amostras para retratar a variação mineralógica dos diferentes horizontes bauxíticos.

A principal maneira de visualizar os agrupamentos realizados é através do dendrograma e está representada na Figura 6.6 onde pode ser observado o agrupamento das 375 amostras analisadas neste trabalho. Para todos os agrupamentos realizados o algoritmo de medidas de distancias utilizado foi o Euclidiano, com método de agrupamento "*average linkage*" e o método de limitação dos grupos foi o manual (*cut-off*).

No dendrograma da Figura 6.8, bem como em todos os dendrograma que serão apresentados posteriormente, a linha vertical pontilhada indica o corte adotado no processamento e define os grupos finais do agrupamento. Os três asteriscos (\*\*\*) após a identificação das amostras indica a mais representativa de cada grupo (identificação realizada automaticamente pelo *software*), e o sinal positivo (+) é a amostra mais distinta. A semelhança entre as amostras é indicada por suas distancias entre si, ou seja, quanto mais próximas estiverem, mais semelhantes entre si elas serão e vice-versa. Os ramos (linhas vermelhas do dendrograma) refletem os passos dos agrupamentos realizados.



Figura 6.6: Dendrograma do agrupamento das 375, *cut-off* manual. As amostras marcadas com \*\*\* são as mais representativas de cada grupo e as amostras marcadas com o + são as diferentes.

# 6.4.1 Pequeno Conjunto de Amostras - Teste de Preparação

O dendrograma obtido para as amostras utilizadas no teste de preparação é apresentado na Figura 6.7. Adotando-se o *cut-off* com o valor numérico de 15,00 foi possível separar as amostras analisadas em 6 conjuntos de semelhanças. Esta separação mostrou-se bastante efetiva uma vez que no agrupamento obtido é possível observar que as amostras foram reunidas tanto em função do tipo de horizonte bauxítico como em função do preparador da amostra (Preparador-1 e Preparador-2).



Figura 6.7: Dendrograma das amostras do Furo 001 utilizadas no teste de preparação de amostras, *cut-off* de 15,50.

No dendrograma mostrado na Figura 6.7 observa-se que:

1) A composição química e mineralógica do Cluster LF tem o menor grau de correlação entre todos os *clusters* formados. Enquanto que nos demais horizontes a alumina aproveitável varia entre 39,67 e 55,4 neste horizonte bauxítico o teor é de apenas 19,64.

2) Os horizontes de minério (BC-base e BC-topo) apresentam correlação direta com o horizonte BCBA que é a porção intermediária entre a zona do minério BC e a BA (nível não observado neste furo) e apresenta características dos dois horizontes.

3) Os quatro horizontes da Bauxita Cristalizada foram subdivididos em dois clusters distintos (BC-base e BC-topo), essa separação corrobora com a descrição do item 6.1 onde foram descritas duas fácies distintas no campo, sendo a base constituída essencialmente por cimento caulinítico, e em menores proporções por hematita, goethita e gibbsita e o topo constituído predominantemente de concreções ferruginosas.

4) Os valores de sílica reativa no horizonte BN são muito próximos (6,59 e 6,57 amostras 001-01-BN e 001-02-BN, respectivamente), mas este horizonte foi subdividido em dois *clusters* devido a diferença nos teores de alumina aproveitável (42,31 na amostra 001 e 39,67 na amostras 002).

O diagrama de Análise do Componente Principal (PCA), apresentado na Figura 6.8 é outra maneira de visualizar os *clusters* e é independente da análise de agrupamento (Shimizu, 2012). A observação do posicionamento das amostras em função das componentes principais demonstra que o agrupamento foi satisfatório, pois, os grupos de amostras semelhantes encontram-se separados dos grupos com amostras diferentes na área do gráfico 3D.

Ainda na Figura 6.8 é observado uma tendência ao aumento do teor da gibbsita ao longo do eixo da Componente Principal 3.



Figura 6.8: Distribuição espacial dos agrupamentos realizada a partir da análise do componente principal (PCA).

#### 6.4.2 Amostras Separadas por Seção

Devido ao grande número de amostras utilizadas neste trabalho (375) e a difícil visualização dos grupos formados (Figura 6.6) a análise por agrupamento, em função do padrão difratométrico, foi realizada considerando apenas as amostras de cada seção (HIJ-229 e HIJ-331). Para cada uma dessas seções, os furos foram selecionados de modo alternado (agrupamentos dos furos pares e agrupamento dos furos ímpares).

# - Análise por Agrupamento – Seção HIJ-229 - Furos Ímpares (001 a 023)

As 95 amostras de bauxita pertencentes aos furos ímpares da seção HIJ-229 foram analisadas por Difratometria de Raios-X e, posteriormente, processadas através de análise de cluster onde elas foram agrupadas por suas similaridades. Na Figura 6.9 é apresentado o dendrograma obtido pelo agrupamento hierárquico, os resultados mostraram que, adotando-se um *cut-off* manual de 90,94, todos os padrões caíram em seis grupos distintos denominados de Cluster 1 a 6.



Figura 6.9: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-229. *Cut-off* de 90,94.

Dentro do universo amostrado, os Clusters 1 e 6 são os menos expressivos, o primeiro é constituído de duas amostras enquanto que o segundo apenas cinco.

O Cluster 1 é um grupo *outlier* contendo apenas uma amostra de BC e uma de BCBA.

Todas as amostras de Bauxita Amorfa desta seção foram reunidas no Cluster 2. Nele se encontra ainda o maior número de amostras BCBA.

O Cluster 3 é o mais representativo, contendo 34 amostras, composto majoritariamente por amostras BC (23 BC, 9 BNC e 2 BCBA).

No Clustesr 4 foram reunidas as amostras de Bauxita Nodular e nos Clusters 5 e 6 se concentraram as amostras de LF.

A distribuição das amostras segundo cada horizonte bauxítico é apresentada na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes bauxíticos da seção HIJ-229 (furos ímpares).

	Número de Amostras								
	BA	BCBA	BC	LF	BNC	BN	Total		
Cluster 1	-	1	1	-	-	-	2		
Cluster 2	12	11	-	-	-	-	23		
Cluster 3	-	2	23	-	9	-	34		
Cluster 4	-	-	-	-	-	22	22		
Cluster 5	-	-	-	9	-	-	9		
Cluster 6	-	-	-	5	-	-	5		

O diagrama de análise do componente principal (PCA) é mostrado na Figura 6.10, nele é possível observar a distribuição dos grupos no espaço 3D. A Figura 6.11 mostra um comparativo dos difratogramas de cada grupo de amostras feito pela ferramenta de cluster para as amostras da seção HIJ-229 (furos ímpares), nela é possível visualizar a diferença nas proporções mineralógica entre as amostras.

A comparação entre as varreduras de difração de Raios-X das amostras mais representativa de cada grupo é apresentada na Figura 6.12 e as interpretações dos difratogramas encontram-se no Anexo 2.



Figura 6.10: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras dos furos ímpares da Seção HIJ-229.



Figura 6.11: Comparativo entre os difratogramas as seção HIJ-229 (furos ímpares)



Figura 6.12: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-229. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Gt= goethita, Hem = hematita).

#### - Análise por Agrupamento – Seção HIJ-229 - Furos Pares (002 a 022)

Assim como as amostras dos furos ímpares da seção HIJ-229, as 93 amostras de bauxita pertencentes aos furos pares desta seção também foram processados via de análise de cluster e agrupadas por suas similaridades. Na Figura 6.13 é apresentado o dendrograma obtido pelo agrupamento hierárquico aplicando-se o *cut-off* de 99,64, foram gerados cinco grupos distintos denominados de Cluster 1 a 5.



Figura 6.13: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos pares da seção HIJ-229. *Cut-off* de 99,64.

Os clusters 1 é o menos representativo com apenas duas amostras do horizonte BCBA.

Todas as amostras de BA foram incluídas no Cluster 2 junto com a maior parcela das amostras de BCBA.

O Cluster 3 é o mais heterogêneo e o que contém o maior número de amostras reunidas (50). Neste cluster estão presentes amostras dos horizontes BCBA, BC, BNC e BN, sendo que as amostras de Bauxita Cristalizada encontram-se em maior quantidade (21).

As amostras de LF foram distribuídas nos clusters 4 e 5. Sendo que no cluster 4 encontra-se misturado as amostras de BN enquanto que o cluster 5 é constituído unicamente por amostras LF.

A Tabela 6.2 apresenta a quantidade de amostras de cada horizonte que foram agrupadas em cada cluster.

		Número de Amostras								
	BA	BCBA	BC	LF	BNC	BN	Total			
Cluster 1	-	2	-	-	-	-	2			
Cluster 2	10	11	-	-	-	-	21			
Cluster 3	-	4	21	-	12	13	50			
Cluster 4	-	-	-	5	-	7	12			
Cluster 5	-	-	-	8	-	-	8			

Tabela 6.2- Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes bauxíticos da seção HIJ-229 (furos pares).

Cinco grupos distintos foram separados através da comparação feita pela análise de PCA (Figura 6.14).



Figura 6.14: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras dos furos pares da Seção HIJ-229.

Observando o padrão difratométrico dos grupos formados (Figura 6.15) os clusters 1, 2 e 3 apresentam a maior proporção de gibbsita em relação aos demais grupos. Os *clusters* diferem entre si basicamente pela proporção dos minerais presentes em cada um deles, e isto, pode ser constatado pela variação nas intensidades relativas das reflexões dos planos característicos desses minerais. Na Figura 6.16 é possível observar um comparativo dos difratogramas das amostras mais representativas dessa seção e a interpretação desses difratogramas encontra-se no Anexo 2.



Figura 6.15: Comparativo entre os difratogramas da seção HIJ-229 (furos pares).



Figura 6.16: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos pares da seção HIJ-229. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Hem = hematita).

#### - Análise por Agrupamento – Seção HIJ-331 - Furos Ímpares (047 a 069)

Os furos ímpares da seção HIJ-331 possuem 99 amostras de bauxita, todas foram analisadas por Difratometria de Raios-X e agrupadas, por suas similaridades, através de análise de cluster. Na Figura 6.17 observa-se o dendrograma obtido pelo agrupamento hierárquico, semelhante ao que aconteceu no agrupamento das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-229, todos os padrões caíram em seis grupos distintos ao se adotar um *cut-off* de 90,64. Os grupos foram denominados de Cluster 1 a 6.



Figura 6.17: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-331. *Cut-off* de 90,64.

Os *clusters* 1 e 6 são grupos *outliers* contendo apenas três e duas amostras, respectivamente.

O *cluster* 2 é constituído predominantemente por amostras BCBA, mas neste grupo foram incluídas, em menor quantidade, amostras dos horizontes BA, BC e BNC.

As amostras denominadas BC predominam no cluster 3, estas estão associadas a amostras de BCBA, BNC e BN.

O Cluster 4 é constituído de 22 amostras, sendo 20 BN e apenas 2 LF (049-04-LF e 069-05-LF), ambas apresentam pequena espessura no perfil 0,45 e 0,30cm, respectivamente. Segundo informações obtidas na empresa, horizontes com espessura até de 30 cm são misturados com os horizontes localizados acima ou abaixo. A amostra 069-05-LF, de 0,30cm encontra-se abaixo de um nível de 1,75m de BN. O agrupamento dessas amostras em um cluster constituído predominantemente por amostras de bauxita nodular sugere que houve uma mistura desses dois horizontes nos furos 049 e 069.

Com o *cut-off* adotado para este agrupamento (90,64) a maior parte das amostras de laterita ferruginosa (11) ficaram divididas em dois grupos distintos, o Cluster 5 com 9 amostras e o Cluster 6 com apenas duas amostras.

A distribuição das amostras por horizonte presente em cada *cluster* é apresentado na Tabela 6.3.

		Número de Amostras							
	BA	BCBA	BC	LF	BNC	BN	Total		
Cluster 1	1	1	1	-	-	-	3		
Cluster 2	8	14	6	-	2	-	30		
Cluster 3	-	1	18	-	7	7	33		
Cluster 4	-	-	-	2	-	20	22		
Cluster 5	-	-	-	9	-	-	9		
Cluster 6	-	-	-	2	-	-	2		

Tabela 6.3- Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes bauxíticos da seção HIJ-331 (furos ímpares).

Na Figura 6.18 é apresentado o diagrama da análise do componente principal (PCA), utilizado como um complemento para a análise do conjunto de dados.



Figura 6.18: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras dos furos ímpares da Seção HIJ-331.

Através do comparativo dos difratogramas das amostras utilizadas neste agrupamento é possivel uma boa vizualização da qualidade dos grupos formados (Figura 6.19), na Figura 6.20 é apresentado o padrão difratométrico dos *clusters* das amostras mais representativas escolhidas automaticamente pelo *software* e no Anexo 2 encontram-se os difratogramas individuais destas amostras e suas respectivas interpretações.



Figura 6.19: Comparativo entre os difratogramas da seção HIJ-331 (furos ímpares).



Figura 6.20: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos ímpares da seção HIJ-331. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Gt = goethita, Hem = hematita).

#### - Análise por Agrupamento – Seção HIJ-331 - Furos Pares (048 a 068)

A análise de *cluster* apontou os materiais de grande similaridade nas 88 amostras pertencentes aos furos pares da seção HIJ-331.

Para estes agrupamentos foi utilizado o *cut-off* de 90,50 que distinguiu 4 *clusters* (Figura 6.21).



Figura 6.21: Dendrograma da análise por agrupamento das amostras dos furos pares da seção HIJ-331. *Cut-off* de 90,50.

Observa-se um padrão difratométrico anômalo na amostra 054-09-BA (*Cluster* 1), que não se encaixou em nenhum dos grupos formados, pois, não apresentou correlação com as demais. Apesar de ser bastante similar em sua composição mineralógica (gibbsita, caulinita, goethita e hematita) às demais amostras de BA, esta não foi agrupada no cluster 1 onde encontram-se reunidas as amostras de bauxita amorfa analisadas neste agrupamento. O teor de caulinita presente esta acima daquele encontrado nas amostras comumente descritas como bauxita cristalizada o que justifica a sua não inclusão no horizonte BC. O número de contagens no pico principal da gibbsita chegou próximo aos 140.000 *counts* o que caracteriza uma gibbsita grosseira o que resultou numa maior intensidade dos picos difratados deste mineral.

O Cluster 2 é o mais representativo em termos de quantidade de amostras (35) e o mais heterogêneo contendo amostras de quase todos os horizontes bauxíticos (BCBA, BC, BNC e BN).

No Cluster 3 predominam as amostras de BN (18) e 2 amostras de LF estão associadas a este conjunto. As demais amostras do horizonte de lateritas ferruginosas encontram-se reunidas no Cluster 4.

A distribuição do número de amostras distribuídas em cada grupo formado é apresentado na Tabela 6.4.

Tabela 6.4- Distribuição das amostras por agrupamento segundo os horizontes bauxíticos da seção HIJ-331 (furos pares).

	Número de Amostras								
	BA	BCBA	BC	LF	BNC	BN	Total		
Amostra não agrupada	1	-	-	-	-	-	1		
Cluster 1	6	14	-	-	-	-	20		
Cluster 2	-	4	18	-	7	3	35		
Cluster 3	-	-	-	2	-	18	20		
Cluster 4	-	-	-	12	-	-	12		

Os 4 grupos organizados a partir da análise de agrupamento está ilustrado no diagrama de análise das componentes principais utilizando um gráfico 3D dos três Eigenvalues iniciais na Figura 6.22, nesta forma de representação é possível obervar melhor a diferença apresentada pela amostra não agrupada.



Figura 6.22: Diagrama de análise do componente principal em 3D das amostras dos furos pares da Seção HIJ-331.

Na Figura 6.23 é apresentado o comparativo entre os difratogramas dos furos pares da seção HIJ-331 e na Figura 6.24 observa-se a comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras desta seção.



Figura 6.23: Comparativo entre os difratogramas da seção HIJ-331 (furos pares).



Figura 6.24: Comparação entre os difratogramas das amostras mais representativa de cada grupo das amostras dos furos pares da seção HIJ-331. (Kln = caulinita, Gbs = gibbsita, Gt = goethita, Hem = hematita).

# 6.5 ANÁLISE QUÍMICA

#### 6.5.1 Sílica Reativa e Alumina Aproveitável

Na Figura 6.25 são confrontados os resultados de Alumina Aproveitável (Ap) e Sílica Reativa (Re) das amostras estudadas, nela pode-se observar que a correlação entre  $Al_2O_{3(Ap)}$  e SiO<sub>2(Re)</sub> corresponde com a divisão dos grupos feita pelo software *X'Pert HighScore*.



Figura 6.25: Comparação dos agrupamentos com os resultados de análise química das amostras das seções HIJ-229-furos ímpares (a), HIJ-229-furos pares (b), HIJ-331-furos ímpares (c) e, HIJ-331-furos pares (d).

#### 6.6 GRAU DE ORDEM-DESORDEM DE CAULINITAS

Segundo Cases *et al.* (1986) as caulinitas naturais apresentam diferença estrutural que variam desde minerais perfeitamente ordenados até de minerais altamente desordenados. Com o aumento da diminuição do tamanho das partículas a tendência é aumentar os defeitos estruturais devido à entrada de impurezas (em particular o ferro) na estrutura do mineral (Cases *et al.* 1982). Os diversos graus de desordem estrutural das caulinitas naturais são causados por diversos fatores geológicos como formação, transporte, deposição e tratamento mecânico, Ishida (2010).

O grau de ordem-desordem da caulinita foi avaliado por uma série de índices empíricos oriundos a partir das relações das intensidades relativas dos picos (Aparicio *et al.* 2006). Vários autores elaboraram diversos modelos para calcular os defeitos de empilhamento as caulinitas, Brindley (1946 apud Aparicio, 2010) e Murray (1954 apud Aparicio, 2010) foram os primeiros a desenvolver modelos para estudar os defeitos de empilhamento. Posteriormente, foram desenvolvidos outros índices por Hinckley, Stoch, Range & Weiss, Lietard, Hughes & Brown e Amigó *et al.* (Galán *et al.* 1994 e Aparicio & Galán 1999).

Nas bauxitas do tipo gibbsítica, a caulinita é a principal fonte de sílica reativa que reage ocasionando um aumento do consumo de NaOH e a perda de alumina durante o processo Bayer (Silva et al., 2012) limitando o uso de horizontes bauxíticos que possuam um teor mais elevado de caulinita na produção de alumínio.

Devido ao grande número de amostras, para a avaliação do grau de ordenamento estrutural da caulinita, foram selecionados apenas os furos onde se encontram as amostras mais representativas dos agrupamentos realizados pelo *software*.

Para avaliar o grau de ordem-desordem das caulinitas foram utilizados os valores da largura a meia altura (FWHM- *Full Width at Half Maximum*) dos planos basais  $d_{001}$  e  $d_{002}$  da caulinita semelhante ao proposto por Amigó *et al.* (1994). Para esta análise, foram selecionados os intervalos de 10° a 14°(2θ) e 24° a 26° (2θ), que são as regiões onde se encontram os planos basais  $d_{001}$  e  $d_{002}$ , respectivamente. Nas Figuras 6.26 a 6.29 é possível observar um aumento, da base em direção ao topo do perfil, dos valores de FWHM dos picos da caulinita, isso reflete um alargamento ou diminuição do grau de cristalinidade deste mineral. Este aumento nos valores das medidas de largura a meia altura sugerem ainda que o mineral caulinita passou por um processo de degradação na medida em que ocorreu o desenvolvimento dos perfis laterítico, ou ainda, a existência de novas gerações ou a neoformação de novas gerações de caulinitas com baixa cristalinidade.



Figura 6.26: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-229 furos ímpares



Figura 6.27: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-229 furos pares.



Figura 6.28: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-331 furos ímpares.



Figura 6.29: Gráficos de FWMH dos furos com as amostras mais representativas da HIJ-331 furos pares.
#### 7 CONCLUSÕES

A análise de agrupamento, utilizando os dados dos padrões de DRX, permitiu uma rápida separação dos horizontes bauxíticos em função do conteúdo dos principais minerais presentes nas amostras: gibbsita, caulinita, hematita e goethita.

A análise de Cluster apontou materiais de grande representatividade nos grupos bauxíticos estudados, bem como padrões difratométricos anômalos.

A separação dos diferentes grupos se mostrou efetiva, evidenciando indiretamente não só a distribuição mineralógica no perfil laterítico como a similaridade dos materiais amostrados.

Nos agrupamentos realizados com um número menor de amostras (amostras de furos alternados), torna-se mais fácil a visualização destes arranjos. Já nos agrupamentos constituídos pelas amostras de todos os furos a visualização torna-se mais difícil, em ambos os casos, no entanto, algumas amostras ficaram fora do grupo ao qual foram classificadas. A princípio, possivelmente, isto se deve a variações nas composições química e mineralógica.

O aumento observado nos valores de FWHM, da base dos perfis para o topo, indica à diminuição da cristalinidade e/ou a geração de novas fases de caulinita de baixa cristalinidade.

O *cluster* que mais se diferenciou dentre os grupos formados nas duas seções analisadas foi o das amostras de LF devido, principalmente, a maior quantidade de Fe presente nas amostras desse grupo.

Em geral, as amostras de Bauxita Nodular Cristalizada (BNC) encontram-se inseridas nos grupos da BC e não formaram em nenhum dos agrupamento realizados, um grupo individual.

Através da análise por agrupamento foi possível separar as amostras por grupo cujos difratogramas eram similares. Pode-se observar uma boa correlação dos agrupamentos com os litotipos identificados pela empresa Hydro através dos resultados da análise química.

### REFERÊNCIAS

Amigó, J.M.; Bastida, J.; Sanz, A.; Signes, M.; Serrano, J. 1994. Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). *Applied Clays Science*, **9**, p. 51-69.

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*: Rossetti D.F., Góes A. M.; Truckenbrodt W. (eds.). *O Cretáceo na Bacia de São Luis – Grajaú*. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, p. 119-150.

Antoniassi, J.L. 2010. A Difração de Raios-X com o Método de Rietveld Aplicada a Bauxitas de Porto Trombetas, PA. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 111p.

Aparicio, P., Galán, E. 1999. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals*, **47**(1):12-27.

Aparicio, P., Galán, E., Ferrell, R.E. 2006. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay Minerals*, **41**(4):811-817.

Aranha, L.G., Lima H.P., Makino R.K., Souza E.J.M., 1990. Origem e evolução das bacias de Bragança-Viseu, S. Luis e Ilha Nova. *In*: Gonçalves D.F., Rossetti, D.F., Truckenbrodt, W., Mendes, A.C. 2006. Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, nordeste do Brasil. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*. **13**(1):59-75.

Barbosa, G.V. *et al.* 1973. Levantamento de Recursos Naturais. Projeto RADAM. 2. Folha SB 23 Teresina e parte da folha SB. 24 Jaguaribe.

Calaf, J.M.C. 2000. *Evolução geológica no Cenozóico da região entre Açailândia (MA) e Ligação (PA)*. MS Dissertation, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 112 p.

Cases, J.M. Cunin, P. Grillet, Y. Poinsignon, C. Yvon, J. 1986. Methods of analysing morphology of kaolinites: relations between crystallographic and morphological properties. *Clay Minerals*, **21**:55-68.

Cases, J.M., Liétard O., Yvon J., Delon J.F. 1982. Étude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles, de kaolinites désordonnées. *Bulletin Minéralogie*. **105**:439-455.

Costa, M.L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*. **21**(2):146-160.

Dennen, W.H., Norton, H.A. 1977. Geology and geochemistry of bauxite deposits in the lower Amazon basin. *Economic Geology*. **72**(1):82-89.

Erdócia, F.A.B. 2011. *Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld*. MS Dissertation, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 80p.

Faceli, K. Lorena, A.C., Gama, J. Carvalho, A.C.P.L.F. 2011. *Inteligência Artificial*: uma abordagem de aprendizado de máquina. Rio de Janeiro. LTC.

Galán, E., Aparicio, P., González, I., Iglesia, A. 1994. Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD. *Journal Geologica Carpathica – series Clays*, 1(2):59-75.

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

Horbe, A.M.C. & Costa M. L. 1999. Genetic relationship between lateritic duricrusts and soils in the Amazonian region - Brazil. *In*: Intern. Geochem. Expl. Symp. Vancouver, *Abstracts*. p. 123-124.

Horbe, A.M.C. & Costa M.L. 1999. Geochemical evolution of a lateritic Sn-Zr-Th-Nb-Y-REE-bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas–Brasil. *Jour. Geochem. Explor.*, **66**:339-351.

Ishida, D.A. 2010. *Caracterização e gênese de solos e de depósitos de caulim associado, São Gabriel da Cachoeira – AM*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 172p.

Jain, A.K. & Dubes, R.C. 1988. Algorithms for Clustering Data. New Jersey. Prentice Hall.

Kotschoubey, B. & Truckenbrodt, W. 1981. Evolução poligenética das bauxitas do distrito de Paragominas – Açailândia (estados do Pará e Maranhão). *Revista Brasileira de Geociências*, **11**:193-202.

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

Kotschoubey, B., Truckenbrodt W., Calaf J. M. C. 2005a. Evolução Geológica da porção meridional da província bauxitífera de Paragominas durante o Neógeno/Pleistoceno (nordeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará e extremo oeste de Maranhão. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(2):263-272.

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. Truckenbrodt, W. & Hieronymus, B. 1987. Phases and zonality of the bauxitic alteration in the northeast of the State of Pará (Brazil).*Travaux ICSOBA*, **16-17**:115-127.

Kotschoubey B., Calaf J.M.C., Lobato A.C.C., Leite A.S., Azevedo, C.H.D. 2005b. Caracterização e gênese dos depósitos de bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, noroeste da bacia do Grajaú, nordeste do Pará/oeste do Maranhão. *In*: Onildo Marini, Emanuel Teixeira Queiroz e Benedicto Waldir Ramos. (Org.). Caracterização dos depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. 1 ed. Brasília: DNPM-CT/MINERAL-ADIMB, 1, 691-782 p.

Mabesoone, J.M. 1984. Cenozóico Nordestino: sistemas e sequências deposicionais. *In*: SBG, *Simpósio Geologia, Nordeste*, **11**, Atas, 142-150p.

Mabesoone, J.M., Campos Silva A., Buerlen K. 1972. Estratigrafia e origem do Grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Geociências*, **2**:173-188.

Macchiarola K., Gobbo, L., Campbel, I., Mcdonald, A.M., Cirelli, J. 2007. Morden X-Ray Diffraction for Exploration and Analysis of Ore Bodies. *In: Decennial International Conference on Mineral Exploration*, **5**, Totonto, Canada.

Manly, B.F.J. 1994. Cluster Analysis. In: Multivariate statistical methods. 2 ed. London: Chapman, Cap. 9, p. 129-145.

Mendes, A.C., Trucknedbrod, W. 2006. Minerais pesados em depósitos albianos do Grupo Itapecuru, borda leste da Bacia de São Luis-Grajaú (MA). (Relatório final de iniciação científica) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 41p.

Mingoti, S. A. 2005. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada* – Uma Abordagem Aplicada. Belo Horizonte: Editora. UFMG 300p.

Nascimento M.S., Góes. A.M. 2007. Petrografia de arenitos e minerais pesados de depósitos cretáceos (Grupo Itapecuru), Bacia de São Luís-Grajaú, norte do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **37**(1).

Paz, J.D.S., Rossetti, D.F. 2001. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, MA. *In*: Rossetti D.F., Góes A.M., Truckenbrodt, W. (Eds.). *O Cretáceo na Bacia de São Luís–Grajaú*. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi,77-100.

Peixoto, S.F. & Horbe A.M.C. 2008. Bauxitas do nordeste do Amazonas, *Revista Brasileira de Geociências*, **38**(2):406-422.

Petri, S., Fúlfaro, V.J. 1983. Geologia do Brasil – Fanerozóico. EDUSP, São Paulo. 613p.

Picanço, F.E.L, Silva Neto, D.C. e; Calado, W.M.; Almeida, K.R., Quadros C.R.R., Rabelo, S.Â. 2013. Amostragem em diferentes malhas de sondagem para minério de Bauxita – Mina de Miltonia 03 - Paragominas – PA. *In. Simpósio de Geologia da Amazônia*, **13**, Anais, p.645-647.

Rossetti, D.F., 1996. Sequence Stratigraphic Significance of two Estuarine Valley fills: the Upper Itapecuru Formation in the São Luís Basin, Northern Brazil. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, *Série Ciências da Terra*, **19**:111-125.

Rossetti, D.F., 1998. Facies Architeture and sequential evolution of incised valley estuarine fills: The Upper Itapecuru Formation (São Luís Basin), northern Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, **68**:299-310.

Rossetti, D. F., 2001. Arquitetura deposicional da Bacia de São Luís-Grajaú. *In*: D.F. Rossetti, A.M. Góes, W. Truckenbrodt (Eds.), O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Museu Paraense Emílio Goeldi (Coleção Friedrich Katzer), Belém, p. 31-46.

Rossetti, D.F. & Truckenbrodt, W. 1997. Revisão estratigráfica para depósitos do Albiano-Terciário Inferior (?) na Bacia de São Luís, Maranhão. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, *Série Ciências da Terra*, **9**, p. 29-41.

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

Rossetti, D.F., Góes A.M., Truckenbrodt, W. 2001. O Cretáceo na Bacia de São Luiz-Grajaú, Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, PA: p. 119-150.

Sampaio, A.J., Andrade M.C., Dutra A. J.B. 2005. Bauxita. In. Luz, A. B.; Sampaio A. J., Almeida S. L. M. Rochas e minerais industriais, Rio de Janeiro, **13**, p 279-304.

Santos, W.M. 2011. *Mineralogia e Geoquímica da Bauxita Derivada do Anortosito, Barro Alto, Goiás.* MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília. 142p.

Santos Jr., A.E.; Rossetti D.F. 2002. Influência estuarina na Formação Ipixuna, porção média do rio Capim, Sub-bacia de Cametá. In: *Simpósio Cretáceo do Brasil*, **6**, Boletim, 1-5p.

Shimizu, V.K. 2012. *Classificação e caracterização de tipos de minérios de cobre da Mina do Sossego – Região de Carajás*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 121p.

Silva, A.J.P., Lopes, R.C.; Vasconcelos, A.M., Bahia, R.B.C.2003. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. BIZZI, L. A.; Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M. e Gonçalves, J. H. (Eds). CPRM, Brasília, 55-85p.

Silva, F.A.N.G., Barbato, C.N., Santos, R.D., Almeida, D.S.G., Sampaio, J.A., Medeiros, M.E., Garrido, F.M.S. 2012. Mechanochemical Activation of Bauxite. *Light Metals* (New York), **2012**, 27-32p.

Tatumi, S.H.; Silva, L.P., Pires, E.L., Rossetti, D.F., Góes, A.M., Munita C.S. 2008. Datação de Sedimentos Pós-Barreiras no Norte do Brasil: implicações paleogeográficas. *Revista Brasileira de Geociências*, **38**(3): 514-524.

TRUCKENBRODT, W.; KOTSCHOUBEY, B.; SCHELLMANN, W. 1991. Composition and origin of the clay cover on north brazilian laterites. *Geologische Rundschau*, **80**:591-610.

Xavier C.L. 2012. Relatório Estudos Setoriais: Alumínio. Economia de baixo carbono: avaliação de impactos de Restrições e perspectivas tecnológicas – Alumínio. Ribeirão Preto-SP., 77p.

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID L + DOD + TÓDIO
12 M2 EM0001 0001	DN	40.21	6.50	LABORATORIO
12-M3-FM0001-0001		42,51	6,59	001-01-DN
12-M3-FM0001-0002		10.64	0,57	001-02-DIN
12-M3-FM0001-0005		19,04	4,09	001-03-LF
12-M3-FM0001-0004	BC	51,73	3,00	001-04-BC
12-M3-FM0001-0005	BC	54,17	2,00	001-05-BC
12-M3-FM0001-0006	BC	55,4	2,53	001-06-BC
12-M3-FM0001-0007	BC	54,75	3,25	001-07-BC
12-M3-FM0001-0008	ВСВА	49,69	6,/	001-08-BCBA
12-M3-FM0002-0001	BN	38,46	7,66	002-01-BN
12-M3-FM0002-0002	LF	33,03	2,43	002-02-LF
12-M3-FM0002-0003	LF	20,35	4,2	002-03-LF
12-M3-FM0002-0004	BC	51,71	3,27	002-04-BC
12-M3-FM0002-0005	BC	54,12	2,69	002-05-BC
12-M3-FM0002-0006	BC	52,35	4,39	002-06-BC
12-M3-FM0002-0007	BCBA	50,1	5,18	002-07-BCBA
12-M3-FM0002-0008	BCBA	53,12	4,27	002-08-BCBA
12-M3-FM0003-0001	BN	39,57	7,35	003-01-BN
12-M3-FM0003-0002	LF	16,45	4,26	003-02-LF
12-M3-FM0003-0003	LF	13,37	5,17	003-03-LF
12-M3-FM0003-0004	BC	54,1	2,08	003-04-BC
12-M3-FM0003-0005	BC	54,43	1,38	003-05-BC
12-M3-FM0003-0006	BC	51,74	1,88	003-06-BC
12-M3-FM0003-0007	BCBA	52,35	3,86	003-07-BCBA
12-M3-FM0003-0008	BCBA	47,89	6,75	003-08-BCBA
12-M3-FM0003-0009	BA	44,58	8,84	003-09-BA
12-M3-FM0004-0001	BN	34,64	7,21	004-01-BN
12-M3-FM0004-0002	LF	16,41	3,07	004-02-LF
12-M3-FM0004-0003	LF	9,42	8,71	004-03-LF
12-M3-FM0004-0004	BC	50,83	2,75	004-04-BC
12-M3-FM0004-0005	BC	56,19	1,46	004-05-BC
12-M3-FM0004-0006	BC	53,1	3,00	004-06-BC
12-M3-FM0004-0007	BCBA	49,36	5,34	004-07-BCBA
12-M3-FM0004-0008	BCBA	59,24	1,64	004-08-BCBA
12-M3-FM0005-0001	BN	43.23	6.08	005-01-BN
12-M3-FM0005-0002	BN	47.11	4.79	005-02-BN
12-M3-FM0005-0003	LF	30.17	3.4	005-03-LF
12-M3-FM0005-0004	BC	49.09	4.12	005-04-BC
12-M3-FM0005-0005	BC	52.66	3.7	005-05-BC
12-M3-FM0005-0006	BCBA	47.9	6.72	005-06-BCBA
12-M3-FM0005-0007	BCBA	53,23	5,04	005-07-BCBA

ANEXO 1- RELAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0006-0001	BN	40,57	7,77	006-01-BN
12-M3-FM0006-0002	BN	38,42	7,57	006-02-BN
12-M3-FM0006-0003	LF	23,23	4,06	006-03-LF
12-M3-FM0006-0004	BC	50,92	2,47	006-04-BC
12-M3-FM0006-0005	BC	53,33	1,47	006-05-BC
12-M3-FM0006-0006	BC	54,92	2,06	006-06-BC
12-M3-FM0006-0007	BCBA	54,39	3,27	006-07-BCBA
12-M3-FM0006-0008	BCBA	50,99	4,75	006-08-BCBA
12-M3-FM0006-0009	BCBA	52,63	4,88	006-09-BCBA
12-M3-FM0007-0001	BN	39,52	7,34	007-01-BN
12-M3-FM0007-0002	BN	38,97	7,11	007-02-BN
12-M3-FM0007-0003	LF	20,64	5,56	007-03-LF
12-M3-FM0007-0004	BC	52,37	3,16	007-04-BC
12-M3-FM0007-0005	BC	54,6	2,91	007-05-BC
12-M3-FM0007-0006	BCBA	52,28	4,22	007-06-BCBA
12-M3-FM0007-0007	BCBA	48,98	7,17	007-07-BCBA
12-M3-FM0007-0008	BA	27,26	19,29	007-08-BA
12-M3-FM0008-0001	BN	42,76	7,91	008-01-BN
12-M3-FM0008-0002	BN	40,02	8,13	008-02-BN
12-M3-FM0008-0003	BNC	50,41	4,98	008-03-BNC
12-M3-FM0008-0004	BNC	51,35	5,15	008-04-BNC
12-M3-FM0008-0005	LF	34,98	3,46	008-05-LF
12-M3-FM0008-0006	BC	51,75	3,61	008-06-BC
12-M3-FM0008-0007	BC	55,05	3,47	008-07-BC
12-M3-FM0008-0008	BCBA	52,15	4,9	008-08-BCBA
12-M3-FM0008-0009	BA	40,49	12,73	008-09-BA
12-M3-FM0009-0001	BN	37,47	8,23	009-01-BN
12-M3-FM0009-0002	BN	41,86	6,68	009-02-BN
12-M3-FM0009-0003	BNC	50,98	5,4	009-03-BNC
12-M3-FM0009-0004	LF	39,52	3,59	009-04-LF
12-M3-FM0009-0005	BC	51,97	2,34	009-05-BC
12-M3-FM0009-0006	BC	54,53	2,81	009-06-BC
12-M3-FM0009-0007	BCBA	52,57	4,72	009-07-BCBA
12-M3-FM0009-0008	BA	29,77	17,74	009-08-BA
12-M3-FM0010-0001	BN	38,7	8,2	010-01-BN
12-M3-FM0010-0002	BN	42,05	6,87	010-02-BN
12-M3-FM0010-0003	BNC	50,71	5,61	010-03-BNC
12-M3-FM0010-0004	LF	27,73	4,00	010-04-LF
12-M3-FM0010-0005	BC	55,4	2,44	010-05-BC
12-M3-FM0010-0006	BCBA	54,38	4,06	010-06-BCBA
12-M3-FM0010-0007	BCBA	47,92	7,38	010-07-BCBA
12-M3-FM0011-0001	BN	36,33	8,45	011-01-BN

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID ι αροβατόριο
12-M3-FM0011-0002	BN	43 34	6 47	011-02-BN
12-M3-FM0011-0003	BNC	52,46	4.54	011-03-BNC
12-M3-FM0011-0004	LF	37.23	4.28	011-04-LF
12-M3-FM0011-0005	BC	54.84	1.68	011-05-BC
12-M3-FM0011-0006	BC	56.99	1.49	011-06-BC
12-M3-FM0011-0007	BCBA	53,51	4,52	011-07-BCBA
12-M3-FM0011-0008	BA	45,95	8,61	011-08-BA
12-M3-FM0012-0001	BN	40.12	6.8	012-01-BN
12-M3-FM0012-0002	BN	29,44	7,75	012-02-BN
12-M3-FM0012-0003	BNC	49,96	4,53	012-03-BNC
12-M3-FM0012-0004	BNC	51,9	4,37	012-04-BNC
12-M3-FM0012-0005	LF	30,8	4,51	012-05-LF
12-M3-FM0012-0006	BC	49,64	3,17	012-06-BC
12-M3-FM0012-0007	BC	53,87	2,67	012-07-BC
12-M3-FM0012-0008	BCBA	53,63	4,4	012-08-BCBA
12-M3-FM0012-0009	BCBA	50,53	6,36	012-09-BCBA
12-M3-FM0012-0010	BA	33,78	19,48	012-10-BA
12-M3-FM0013-0001	BN	38,48	7,26	013-01-BN
12-M3-FM0013-0002	BN	45,45	5,38	013-02-BN
12-M3-FM0013-0003	BNC	51,46	4,77	013-03-BNC
12-M3-FM0013-0004	LF	26,64	5,48	013-04-LF
12-M3-FM0013-0005	BC	49,72	4,21	013-05-BC
12-M3-FM0013-0006	BC	50,03	4,55	013-06-BC
12-M3-FM0013-0007	BCBA	53,03	5,00	013-07-BCBA
12-M3-FM0013-0008	BA	40,95	11,49	013-08-BA
12-M3-FM0014-0001	BN	40,75	7,18	014-01-BN
12-M3-FM0014-0002	BN	36,08	7,58	014-02-BN
12-M3-FM0014-0003	BNC	50,55	5,02	014-03-BNC
12-M3-FM0014-0004	LF	22,79	4,52	014-04-LF
12-M3-FM0014-0005	BC	47,59	3,48	014-05-BC
12-M3-FM0014-0006	BC	53,81	2,88	014-06-BC
12-M3-FM0014-0007	BCBA	50,39	5,94	014-07-BCBA
12-M3-FM0014-0008	BA	39,96	12,35	014-08-BA
12-M3-FM0015-0001	BN	38,58	7,84	015-01-BN
12-M3-FM0015-0002	BN	42,19	6,42	015-02-BN
12-M3-FM0015-0003	BNC	52,38	4,11	015-03-BNC
12-M3-FM0015-0004	LF	21,39	4,18	015-04-LF
12-M3-FM0015-0005	BC	48,68	4,25	015-05-BC
12-M3-FM0015-0006	BA	47,24	7,81	015-06-BA
12-M3-FM0015-0007	BA	43,99	10,76	015-07-BA
12-M3-FM0016-0001	BN	41,53	7,32	016-01-BN
12-M3-FM0016-0002	BN	43,89	6,28	016-02-BN

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0016-0003	BNC	50.82	4.74	016-03-BNC
12-M3-FM0016-0004	LF	27,52	5,64	016-04-LF
12-M3-FM0016-0005	BC	50,79	4,02	016-05-BC
12-M3-FM0016-0006	BCBA	48,82	6,18	016-06-BCBA
12-M3-FM0016-0007	BA	46,44	8,79	016-07-BA
12-M3-FM0017-0001	BN	43,54	6,78	017-01-BN
12-M3-FM0017-0002	BN	38,58	6,45	017-02-BN
12-M3-FM0017-0003	BNC	51,24	4,85	017-03-BNC
12-M3-FM0017-0004	LF	26,94	4,44	017-04-LF
12-M3-FM0017-0005	BC	50,22	3,64	017-05-BC
12-M3-FM0017-0006	BCBA	53,98	4,1	017-06-BCBA
12-M3-FM0017-0007	BA	46,24	9,56	017-07-BA
12-M3-FM0017-0008	BA	33,55	18,64	017-08-BA
12-M3-FM0018-0001	BN	42,22	6,66	018-01-BN
12-M3-FM0018-0002	BN	38,35	7,14	018-02-BN
12-M3-FM0018-0003	BNC	50,17	5,23	018-03-BNC
12-M3-FM0018-0004	BNC	52,25	4,41	018-04-BNC
12-M3-FM0018-0005	LF	33,55	4,46	018-05-LF
12-M3-FM0018-0006	BC	55,13	2,66	018-06-BC
12-M3-FM0018-0007	BC	50,75	5,53	018-07-BC
12-M3-FM0018-0008	BCBA	50,63	6,55	018-08-BCBA
12-M3-FM0018-0009	BA	38,6	13,91	018-09-BA
12-M3-FM0018-0010	BA	27,05	20,77	018-10-BA
12-M3-FM0019-0001	BN	41,68	7,52	019-01-BN
12-M3-FM0019-0002	BN	37,5	7,44	019-02-BN
12-M3-FM0019-0003	BNC	50,91	4,56	019-03-BNC
12-M3-FM0019-0004	LF	23,53	4,13	019-04-LF
12-M3-FM0019-0005	LF	33,5	6,18	019-05-LF
12-M3-FM0019-0006	BC	51,82	3,16	019-06-BC
12-M3-FM0019-0007	BCBA	52,65	4,29	019-07-BCBA
12-M3-FM0019-0008	BA	46,27	8,13	019-08-BA
12-M3-FM0020-0001	BN	46,65	6,06	020-01-BN
12-M3-FM0020-0002	BN	46,77	5,52	020-02-BN
12-M3-FM0020-0003	BNC	51,96	4,41	020-03-BNC
12-M3-FM0020-0004	LF	37,31	4,41	020-04-LF
12-M3-FM0020-0005	BC	55,42	2,01	020-05-BC
12-M3-FM0020-0006	BC	54,04	3,37	020-06-BC
12-M3-FM0020-0007	BCBA	54,08	4,54	020-07-BCBA
12-M3-FM0020-0008	BA	44,92	9,44	020-08-BA
12-M3-FM0021-0001	BN	39,9	8,04	021-01-BN
12-M3-FM0021-0002	BN	38,81	6,91	021-02-BN
12-M3-FM0021-0003	BNC	49,9	5,02	021-03-BNC

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0021-0004	LF	32,17	4,54	021-04-LF
12-M3-FM0021-0005	BC	51,52	3,23	021-05-BC
12-M3-FM0021-0006	BC	55,67	2,37	021-06-BC
12-M3-FM0021-0007	BCBA	52,17	5,83	021-07-BCBA
12-M3-FM0021-0008	BA	46,14	8,67	021-08-BA
12-M3-FM0022-0001	BN	45,6	6,73	022-01-BN
12-M3-FM0022-0002	BN	37,89	7,78	022-02-BN
12-M3-FM0022-0003	BNC	51,19	3,98	022-03-BNC
12-M3-FM0022-0004	BNC	50,44	5,3	022-04-BNC
12-M3-FM0022-0005	LF	21,34	6,37	022-05-LF
12-M3-FM0022-0006	BC	48,76	6,05	022-06-BC
12-M3-FM0022-0007	BC	51,4	4,39	022-07-BC
12-M3-FM0022-0008	BCBA	49,62	6,4	022-08-BCBA
12-M3-FM0022-0009	BA	39,69	11,00	022-09-BA
12-M3-FM0023-0001	BN	-	-	-
12-M3-FM0023-0002	BN	42,18	6,57	023-02-BN
12-M3-FM0023-0003	BNC	50,67	4,56	023-03-BNC
12-M3-FM0023-0004	BNC	50,73	4,36	023-04-BNC
12-M3-FM0023-0005	LF	38,44	3,5	023-05-LF
12-M3-FM0023-0006	BC	53,95	2,65	023-06-BC
12-M3-FM0023-0007	BC	54,21	3,07	023-07-BC
12-M3-FM0023-0008	BCBA	52,96	5,26	023-08-BCBA
12-M3-FM0023-0009	BA	44,75	10,9	023-09-BA
12-M3-FM0047-0001	BN	34,75	7,4	047-01-BN
12-M3-FM0047-0002	LF	23,52	4,99	047-02- LF
12-M3-FM0047-0003	BC	48,15	3,69	047-03- BC
12-M3-FM0047-0004	BC	56,44	1,83	047-04-BC
12-M3-FM0047-0005	BCBA	53,5	4,4	047-05-BC
12-M3-FM0047-0006	BA	47,22	8,16	047-06-BA
12-M3-FM0048-0001	BN	39	7,05	048-07-BCBA
12-M3-FM0048-0002	LF	23,65	3,35	048-02- LF
12-M3-FM0048-0003	LF	15,24	6,91	048-03- LF
12-M3-FM0048-0004	LF	41,67	4,26	048-04- LF
12-M3-FM0048-0005	BC	51,37	2,66	048-05-BC
12-M3-FM0048-0006	BC	53,28	2,76	048-06-BC
12-M3-FM0048-0007	BCBA	53,8	5,06	048-07-BCBA
12-M3-FM0048-0008	BA	44,1	10,51	048-08-BA
12-M3-FM0049-0001	BN	40,42	7,27	049-01-BN
12-M3-FM0049-0002	BN	37,15	7,19	049-02-BN
12-M3-FM0049-0003	LF	21,18	4,33	049-03-LF
12-M3-FM0049-0004	LF	46,25	3,43	049-04-LF
12-M3-FM0049-0005	BC	55	1,76	049-05-BC

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0049-0006	BC	55,35	1,64	049-06-BC
12-M3-FM0049-0007	BC	57,05	2,5	049-07-BC
12-M3-FM0049-0008	BC	56,96	2,18	049-08-BC
12-M3-FM0049-0009	BCBA	51,61	5,83	049-09-BCBA
12-M3-FM0049-0010	BA	41,89	11,34	049-10-BA
12-M3-FM0050-0001	BN	39,76	7,67	050-01-BN
12-M3-FM0050-0002	LF	27,71	3,73	050-02-LF
12-M3-FM0050-0003	BC	51,29	2,47	050-03-BC
12-M3-FM0050-0004	BC	52,86	1,78	050-04-BC
12-M3-FM0050-0005	BC	55,82	2,25	050-05-BC
12-M3-FM0050-0006	BCBA	50,35	5,86	050-06-BCBA
12-M3-FM0050-0007	BA	26,54	18,33	050-07-BA
12-M3-FM0051-0001	BN	45,08	7,01	051-01-BN
12-M3-FM0051-0002	BN	36,64	7,4	051-02-BN
12-M3-FM0051-0003	LF	13,62	6,06	051-03-LF
12-M3-FM0051-0004	BC	49,27	2,79	051-04-BC
12-M3-FM0051-0005	BC	53,42	2,02	051-05-BC
12-M3-FM0051-0006	BC	53,95	2,23	051-06-BC
12-M3-FM0051-0007	BCBA	52,94	3,56	051-07-BCBA
12-M3-FM0052-0001	BN	39,72	6,33	052-01-BN
12-M3-FM0052-0002	LF	22,12	4	052-02-LF
12-M3-FM0052-0003	LF	28,29	5,07	052-03-LF
12-M3-FM0052-0004	BC	52,56	2,42	052-04-BC
12-M3-FM0052-0005	BC	54,17	2,61	052-05-BC
12-M3-FM0052-0006	BCBA	50,77	3,89	052-06-BCBA
12-M3-FM0052-0007	BCBA	49,42	6,19	052-07-BCBA
12-M3-FM0052-0008	BCBA	54,87	4,3	052-08-BCBA
12-M3-FM0053-0001	BN	39,56	7,56	053-01-BN
12-M3-FM0053-0002	BN	41,4	6,55	053-02-BN
12-M3-FM0053-0003	BN	45,25	5,11	053-03-BN
12-M3-FM0053-0004	BNC	51,22	4,86	053-04-BNC
12-M3-FM0053-0005	LF	27,04	3,53	053-05-LF
12-M3-FM0053-0006	BC	53,16	2,39	053-06-BC
12-M3-FM0053-0007	BC	54,93	1,96	053-07-BC
12-M3-FM0053-0008	BCBA	55,26	2,85	053-08-BCBA
12-M3-FM0053-0009	BCBA	48,9	6,25	053-09-BCBA
12-M3-FM0053-0010	BA	45,83	7,96	053-10-BA
12-M3-FM0054-0001	BN	45,99	5,83	054-01-BN
12-M3-FM0054-0002	BN	36,89	6,89	054-02-BN
12-M3-FM0054-0003	BNC	51,19	4,27	054-03- BNC
12-M3-FM0054-0004	LF	28,23	2,86	054-04-LF
12-M3-FM0054-0005	BC	53,07	2,59	054-05-BC

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0054-0006	BC	53,21	3,06	054-06-BC
12-M3-FM0054-0007	BCBA	50,52	4,36	054-07-BCBA
12-M3-FM0054-0008	BCBA	52,1	5,02	054-08-BCBA
12-M3-FM0054-0009	BA	47,36	6,33	054-09-BA
12-M3-FM0055-0001	BN	39,42	7,5	055-01-BN
12-M3-FM0055-0002	BN	41,4	6,49	055-02-BN
12-M3-FM0055-0003	BNC	51,18	4,6	055-03- BNC
12-M3-FM0055-0004	BNC	52,62	4,64	055-04-BNC
12-M3-FM0055-0005	LF	31,22	4,53	055-05-LF
12-M3-FM0055-0006	BC	55,26	2,27	055-06-BC
12-M3-FM0055-0007	BCBA	53,71	4,1	055-07-BCBA
12-M3-FM0055-0008	BCBA	53,64	4,05	055-08-BCBA
12-M3-FM0055-0009	BA	42,92	9,76	055-09-BA
12-M3-FM0056-0001	BN	37,87	7,78	056-01-BN
12-M3-FM0056-0002	BN	43,66	5,95	056-02-BN
12-M3-FM0056-0003	BNC	51,98	5,2	056-03- BNC
12-M3-FM0056-0004	BNC	52,95	4,32	056-04-BNC
12-M3-FM0056-0005	LF	38,77	3,3	056-05-LF
12-M3-FM0056-0006	BC	53,47	2,67	056-06-BC
12-M3-FM0056-0007	BCBA	53,75	4,7	056-07-BCBA
12-M3-FM0056-0008	BCBA	47,81	7,7	056-08-BCBA
12-M3-FM0057-0001	BN	39,07	7,57	057-01-BN
12-M3-FM0057-0002	BN	36,39	7,51	057-02-BN
12-M3-FM0057-0003	LF	28,93	3,74	057-03- LF
12-M3-FM0057-0004	BC	47,83	4,52	057-04-BC
12-M3-FM0057-0005	BC	51,44	4,1	057-05-BC
12-M3-FM0057-0006	BCBA	52,16	5,33	057-06-BCBA
12-M3-FM0057-0007	BA	45,22	9,3	057-07-BA
12-M3-FM0058-0001	BN	41,24	7,13	058-01-BN
12-M3-FM0058-0002	BN	37,13	6,87	058-02-BN
12-M3-FM0058-0003	LF	27,11	5,4	058-03- LF
12-M3-FM0058-0004	BC	50,2	2,5	058-04-BC
12-M3-FM0058-0005	BC	52,79	2,82	058-05-BC
12-M3-FM0058-0006	BCBA	51,73	5,29	058-06-BCBA
12-M3-FM0058-0007	BCBA	47,93	8,09	058-07-BCBA
12-M3-FM0059-0001	BN	34,53	8,84	059-01-BN
12-M3-FM0059-0002	BN	37,18	7,41	059-02-BN
12-M3-FM0059-0003	BNC	47,46	5,05	059-03- BNC
12-M3-FM0059-0004	BNC	53,29	4	059-04-BNC
12-M3-FM0059-0005	LF	30,5	3,28	059-05-LF
12-M3-FM0059-0006	BC	52,52	3,19	059-06-BC
12-M3-FM0059-0007	BC	53,95	3,3	059-07-BC

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0059-0008	BCBA	51,24	5,93	059-08-BCBA
12-M3-FM0059-0009	BA	39,77	13,41	059-09-BA
12-M3-FM0060-0001	BN	41,9	7.13	060-01-BN
12-M3-FM0060-0002	BN	39,75	6,62	060-02-BN
12-M3-FM0060-0003	BNC	48,39	5,1	060-03- BNC
12-M3-FM0060-0004	BNC	51,21	4,97	060-04-BNC
12-M3-FM0060-0005	LF	23,22	3,99	060-05-LF
12-M3-FM0060-0006	BC	50,12	3,44	060-06-BC
12-M3-FM0060-0007	BC	53,55	2,77	060-07-BC
12-M3-FM0060-0008	BCBA	52,07	5,25	060-08-BCBA
12-M3-FM0060-0009	BA	43,17	10,58	060-09-BA
12-M3-FM0061-0001	BN	45,05	6,93	061-01-BN
12-M3-FM0061-0002	BN	38,12	7,7	061-02-BN
12-M3-FM0061-0003	BNC	51,42	5,19	061-03- BNC
12-M3-FM0061-0004	BNC	51,32	5,63	061-04-BNC
12-M3-FM0061-0005	LF	37,91	5,12	061-05-LF
12-M3-FM0061-0006	BC	55,44	2,28	061-06-BC
12-M3-FM0061-0007	BC	55,44	3,29	061-07-BC
12-M3-FM0061-0008	BCBA	52,07	5,69	061-08-BCBA
12-M3-FM0062-0001	BN	41,8	7,97	062-01-BN
12-M3-FM0062-0002	BN	39,31	7,44	062-02-BN
12-M3-FM0062-0003	BNC	50,94	4,56	062-03- BNC
12-M3-FM0062-0004	BNC	52,64	4,16	062-04-BNC
12-M3-FM0062-0005	LF	20,8	5,49	062-05-LF
12-M3-FM0062-0006	BC	50,77	3,65	062-06-BC
12-M3-FM0062-0007	BCBA	53,51	5,18	062-07-BCBA
12-M3-FM0062-0008	BCBA	48,65	8,12	062-08-BCBA
12-M3-FM0062-0009	BA	44,26	10,32	062-09-BA
12-M3-FM0063-0001	BN	37,2	7,85	063-01-BN
12-M3-FM0063-0002	BN	47,12	6,98	063-02-BN
12-M3-FM0063-0003	BNC	47,65	6,38	063-03- BNC
12-M3-FM0063-0004	BNC	50,91	4,67	063-04-BNC
12-M3-FM0063-0005	LF	27,35	5,38	063-05-LF
12-M3-FM0063-0006	BC	52,4	3,01	063-06-BC
12-M3-FM0063-0007	BC	54,17	3,54	063-07-BC
12-M3-FM0063-0008	BCBA	51,17	7,51	063-08-BCBA
12-M3-FM0063-0009	BA	42,53	11,95	063-09-BA
12-M3-FM0064-0001	BN	32,73	8,42	064-01-BN
12-M3-FM0064-0002	BN	42,41	7,15	064-02-BN
12-M3-FM0064-0003	LF	31,74	5,44	064-03-LF
12-M3-FM0064-0004	BC	53,98	2,9	064-04-BC
12-M3-FM0064-0005	BC	54,49	3,17	064-05-BC

ID AMOSTRA	LITOLOGIA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ap	SiO <sub>2</sub> Re	ID LABORATÓRIO
12-M3-FM0064-0006	BCBA	50,62	6,98	064-06-BCBA
12-M3-FM0064-0007	BA	44,15	10,8	064-07-BA
12-M3-FM0065-0001	BN	30,95	7,91	065-01-BN
12-M3-FM0065-0002	BN	39,75	7,06	065-02-BN
12-M3-FM0065-0003	LF	25,13	6,67	065-03-LF
12-M3-FM0065-0004	BC	53,13	2,96	065-04-BC
12-M3-FM0065-0005	BC	52,53	4,32	065-05-BC
12-M3-FM0065-0006	BCBA	51,06	5,73	065-06-BCBA
12-M3-FM0065-0007	BCBA	49,39	7,26	065-07-BCBA
12-M3-FM0065-0008	BA	39,11	12,64	065-08-BA
12-M3-FM0066-0001	BN	38,01	8,05	066-01-BN
12-M3-FM0066-0002	BN	37,08	7,56	066-02-BN
12-M3-FM0066-0003	BN	46,45	5,6	066-03-BN
12-M3-FM0066-0004	LF	28,03	6,13	066-04-LF
12-M3-FM0066-0005	BC	52,45	2,79	066-05-BC
12-M3-FM0066-0006	BC	54,56	2,94	066-06-BC
12-M3-FM0066-0007	BCBA	51,21	6,13	066-07-BCBA
12-M3-FM0066-0008	BCBA	47,95	7,61	066-08-BCBA
12-M3-FM0067-0001	BN	36,65	7,46	067-01-BN
12-M3-FM0067-0002	BN	35,09	7,52	067-02-BN
12-M3-FM0067-0003	BN	45,61	6,44	067-03-BN
12-M3-FM0067-0004	LF	29,72	6,38	067-04-LF
12-M3-FM0067-0005	BC	49,35	5,68	067-05-BC
12-M3-FM0067-0006	BCBA	50,49	6,14	067-06-BCBA
12-M3-FM0067-0007	BCBA	50,83	4,86	067-07-BCBA
12-M3-FM0067-0008	BA	41,55	9,63	067-08-BA
12-M3-FM0068-0001	BN	36,6	7,15	068-01-BN
12-M3-FM0068-0002	BN	32,09	8,11	068-02-BN
12-M3-FM0068-0003	BN	45,85	5,65	068-03-BN
12-M3-FM0068-0004	LF	26,02	4,57	068-04-LF
12-M3-FM0068-0005	BC	52,27	3,18	068-05-BC
12-M3-FM0068-0006	BC	53,3	3,45	068-06-BC
12-M3-FM0068-0007	BCBA	53,39	4,6	068-07-BCBA
12-M3-FM0068-0008	BA	39,72	11,87	068-08-BA
12-M3-FM0069-0001	BN	44,61	6,26	069-01-BN
12-M3-FM0069-0002	BN	35,46	6,73	069-02-BN
12-M3-FM0069-0003	BN	38,86	6,9	069-03-BN
12-M3-FM0069-0004	BN	45,28	5,03	069-04-BN
12-M3-FM0069-0005	LF	36,85	4,91	069-05-LF
12-M3-FM0069-0006	BC	51,91	2,71	069-06-BC
12-M3-FM0069-0007	BC	52,52	3,1	069-07-BC
12-M3-FM0069-0008	BCBA	51,38	4,26	069-08-BCBA

### ANEXO 2 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS MAIS **REPRESENTATIVAS DE CADA CLUSTER**

As siglas adotadas nas identificações das fases mineralógicas presentes nas amostras foram: Kln=caulinita; Gbs=gibbsita; Gt=goethita, Ant=anatásio, Hem=hematita e Qtz=quartzo.

## - SEÇÃO HIJ-229 FUROS ÍMPARES









# - SEÇÃO HIJ-229 FUROS PARES

















