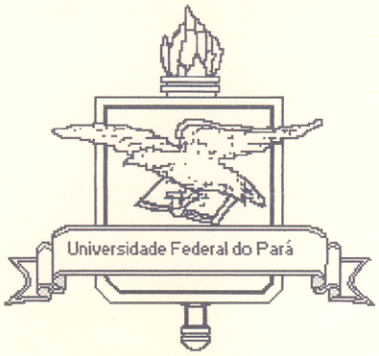


Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

" CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE BAUXITAS DA AMAZÔNIA ORIENTAL ATRAVÉS DE MÉTODOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E DIFRAÇÃO "

TESE APRESENTADA POR

ANTONIO CARLOS FIGUEIREDO DOS SANTOS

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

Data de Aprovação 23 / 05 / 96

Comitê de Tese:

WALTER KLAUS SCHUCKMANN (Orientador)

MARCONDES LIMA DA COSTA

MILTON LUIZ LAQUINTINIE FORMOSO

BELÉM

SANTOS, Antonio Carlos Figueredo dos
Caracterização Química e Mineralógica de Bauxitas da Amazônia Oriental Combinando os Métodos de Fluorescência (FRX) e difração (DRX) de Raios-X.
Belém: UFPA. Centro de Geociências, 1996.
184 p. Tese (Mestre em Geoquímica) Curso de Pós-Graduação em Geoquímica, Centro de Geociências, UFPA.
1. Geoquímica de Superficie. Almeirim. Paragominas (PA), Pará. 2. Laterita. 3. Bauxita. 4 .Mineralogia. 5.Gálio. 6. Vanádio. 7.XRF. 8. XRD I. Título.

À memória de meu pai
Antonio Araújo dos Santos.
À Amiga Isabel Dulcineia da Conceição,
ao apoio de minha esposa
e aos meus filhos.
Tati, Biba, Tom e Gi
(em ordem de entrada em cena)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de externar meus agradecimentos as seguintes pessoas, entidades e empresas por sua colaboração decisiva à realização deste trabalho:

Ao Corpo docente, discente e técnico do curso de pós-graduação em geociências da UFPA de forma geral, e a todos aqueles que de forma particular colaboraram de alguma maneira ao exito deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Walter K. Schuckmann e ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa, pela dedicação, orientação e constante apoio;

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pela atenção e permanente assistência na elaboração dos programas empregados durante o decorrer do curso e da presente dissertação.

Ao Prof. Dr. Werner Truckenbrodt, pela cessão das amostras utilizadas na calibração;

Ao Prof. Dr. Basile Kotschoubey, pelo acesso a seu acêrvo bibliográfico e importante apoio na fase inicial deste trabalho.

A ALBRÁS - Alumínio Brasileiro S.A na Pessoa de seu Gerente Operacional Raimundo Nonato Pinto de Oliveira, pelo apoio analítico e de infra-instrutura;

A MSL - Minerais S.A. na Pessoa de seu Gerente Geral Carlos Henrique Babsky Neves e a CBB - CIA. Brasileira de Bauxita S.A., através de seu Diretor Vice-Presidente Jorge Luiz Quinteiro e de seu gerente Industrial Klaus Mangold, pelo apoio logístico e de campo;

A CAPES pelo patrocínio financeiro sob forma de bolsa de estudo.

"TALES SUNT AQUAE, QUALIS
TERRA PER QUAM FLUUNT"

"WATERS TAKE THEIR NATURE FROM THE
STRATA THROUGH WHICH THEY FLOW"

PLINIUS

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA I

AGRADECIMENTOS II

EPÍGRAFE III

LISTA DE ILUSTRAÇÕES VIII

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS XV

RESUMO 1

ABSTRACT 4

APRESENTAÇÃO 7

1 - INTRODUÇÃO 9

1.1 - BAUXITAS NA AMAZÔNIA 18

1.2 - ANÁLISE DE BAUXITAS POR RAIOS-X 15

2 - DEPÓSITOS E AMOSTRAGEM 18

2.1 - OS DEPÓSITOS DE ALMEIRIM. E PARAGOMINAS 18

2.1.1 - Distrito Bauxitífero de Almeirim 18

2.1.1.1 - Localização, aspectos fisiográficos e clima 18

2.1.1.2 - Aspectos geológicos 19

2.1.2 - Distrito Bauxitífero de Paragominas (Camoaí) 21

2.1.2.1 - Localização, aspectos fisiográficos e clima 21

2.1.2.2 - Aspectos geológicos 21

2.2 - AMOSTRAGEM 24

2.2.1 - Coleta de Amostras 24

3 - MÉTODOS ANALÍTICOS 31

3.1 - ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR 31

3.1.1 - Bases do método 31

3.1.2 - Preparo de amostras 34

3.1.2.1 - Definição das condições de moagem 35

3.1.2.2 - Definição da massa de amostra 37

3.1.2.3 - Definição da forma de apresentação das amostras 39

3.1.2.4 - Preparo de padrões 40

3.1.3 - Desenvolvimento do método 41

3.1.3.1 - Descrição do equipamento e das condições experimentais. 41

3.1.3.2 - Modelo de calibração 44

3.1.3.3 - Resultados e erros analíticos 45

3.1.3.4 - Exatidão e precisão 46

3.1.3.4.1 - Exatidão 47

3.1.3.4.2 - Precisão 49

3.2 - ANÁLISES MINERALÓGICAS 52

3.2.1 - Bases do método 52

3.2.2 - Análise Qualitativa por DRX 54

3.2.2.1 - Descrição do equipamento 54

3.2.2.2 - Leitura de amostras 55

3.2.3 - Análise Quantitativa por DRX 56

3.2.3.1 - Preparo de amostras 56

3.2.3.2 - Preparo de padrões 57

3.2.3.3 - Calibração 59

3.2.3.4 - Cálculo estequiométrico 63

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 67

4.1 - COMPOSIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA NOS PERFÍS 67

4.1.1 - Distrito de Almeirim 67

4.1.2 - Distrito de Paragominas (Camoaf) 73

4.1.3 - Discussão 74

4.1.4 - Substituições isomórficas do ferro pelo alumínio 75

4.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR NOS PERFÍS 78

4.2.1 - Distrito de Almeirim 78

4.2.2 - Distrito de Paragominas (Camoaf) 89

4.2.3 - Discussão 97

4.3 - GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TRAÇOS 99

4.3.1 - Gálio 100

4.3.2 - Vanádio 106

4.3.3 - Zircônio 111

4.3.4 - Nióbio 114

4.3.5 - Cromo 117

4.4 - COMPARAÇÃO ENTRE DISTRITOS 120

4.4.1 - Geologia 120

4.4.2 - Composição química e mineralógica 120

4.4.3 - Cristaloquímica 126

4.4.4 - Protólito 126

4.4.5 - Ferruginização e suas consequências 128

4.4.5.1 Balanço isoquímico **130**

5 - ASPECTOS ECONÔMICOS 135

5.1 APLICAÇÕES DO GÁLIO 136

5.2 APLICAÇÕES DO VANÁDIO 138

5.3 ANÁLISE ECONÔMICA 138

5.4 - PERSPECTIVAS ECONÔMICAS PARA A AMAZÔNIA 141

6 - CONCLUSÕES **142**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **145**

ANEXOS **159**

ANEXOS A -FRX **160**

ANEXO B - DRX **172**

ANEXO C - Balanço Isoquímico e Estatísticas Complementares **180**

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

FIGURA 2.1: Mapa de localização dos depósitos de Almeirim(a), Paragominas-Camoaí (b) e do polo aluminífero de Barcarena 20

FIGURA 2.2: Estruturação geológica dos perfis típicos dos depósitos de Almeirim(a), e Paragominas-Camoaí (b) 23

FIGURA 2.3: Mapa de localização das amostras coletadas no Distrito bauxítico de Almeirim 25

FIGURA 2.4: Mapa de localização das amostras coletadas no Distrito bauxítico de Camoaí 26

FIGURA 2.5: Fluxograma descritivo do preparo de amostras no campo.....27

FIGURA 2.6: Estruturação geológica dos perfis de poços analisados por DRX e FRX 29

FIGURA 2.7: Estruturação geológica dos perfis de poços analisados por FRX 30

FIGURA 3.1: Intensidade medida (Kcps) versus tempo de moagem (minutos) 36

FIGURA 3.2: Preparo de amostras no laboratório 38

FIGURA 3.3 : Espectro Parcial (FRX) do padrão internacional de bauxita -BXN 42

FIGURA 3.4: Difratograma parcial para amostra monitora MF.....58

FIGURA 3.5 : Curvas de calibração para adição padrão - Concentrações adicionadas (%).....60

FIGURA 3.6: Bases de cálculo estequiométrico mineralógico de amostras analisadas para caolinita (XRD) 64

FIGURA 3.7: Bases de cálculo estequiométrico mineralógico de amostras analisadas para quartzo (XRD) 66

FIGURA 4.1: Composição mineralógica para os litotipos dos distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí 70

FIGURA 4.2: Distribuição vertical da composição mineralógica e da substituição do ferro pelo alumínio nos perfis de Almeirim (perfis Al-2613 e BJ-5611)..... 71

FIGURA 4.3: Distribuição vertical da composição mineralógica e da substituição do ferro pelo alumínio nos perfis de Almeirim (perfis CR-02 e SA-3089)..... 72

FIGURA 4.4: Distribuição vertical da composição mineralógica e da substituição do ferro pelo alumínio nos perfis de Paragominas-Camoaí (perfil CE-780) 73

FIGURA 4.5: Grau de substituição isomórfica média por litotipo dos Distritos de Almeirim(a) e Paragominas-Camoaí (b) 77

FIGURA 4.6: Composição química méda por litotipo para amostras do Distrito de Almeirim..... 79

FIGURA 4.7: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil AL-2613..... 81

FIGURA 4.8: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil BJ-5611..... 82

FIGURA 4.9: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil BJ-9619..... 83

FIGURA 4.10: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CR-01..... 84

FIGURA 4.11: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CR-02..... 85

FIGURA 4.12: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CR-03 87

FIGURA 4.13: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil SA-3089 88

FIGURA 4.14: Composição química média para os litotipos do Distrito de Paragominas-Camoaí 92

FIGURA 4.15: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CE-750 93

FIGURA 4.16: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CE-600 94

FIGURA 4.17: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CE-780 95

FIGURA 4.18: Distribuição geoquímica vertical dos elementos maiores e traços no perfil CE-982 97

FIGURA 4.19: Correlação química entre os teores de Al_2O_3 ● Gálio 102

FIGURA 4.20: Correlação química entre os teores de Fe_2O_3 ● Gálio 102

FIGURA 4.21: Correlação entre os teores de gibsita e gálio 103

FIGURA 4.22: Correlação entre os teores de hematita e gálio 104

FIGURA 4.23: Correlação entre os teores de goethita e gálio 104

FIGURA 4.24: Correlação entre o grau de substituição isomórfica média nas goethitas e o teor de gálio 104

FIGURA 4.25: Correlação química entre os teores de Fe_2O_3 ● Vanádio 108

FIGURA 4.26:Correlação entre os teores de hematita e vanádio 110

FIGURA 4.27: Correlação entre os teores de goethita e vanádio 110

FIGURA 4.28: Correlação entre o grau de substituição isomórfica média nas goethitas e o teor de vanádio..... 111

FIGURA 4.29: Correlação química entre os teores de Al_2O_3●Zr 113

FIGURA 4.30: Correlação química entre os teores de Zr●Nb 113

FIGURA 4.31: Correlação química entre os teores de Anatásio+rutilo●Zr 114

FIGURA 4.32: Correlação química entre os teores de Al_2O_3●Nb 116

FIGURA 4.33: Correlação química entre os teores de TiO_2●Nb 116

FIGURA 4.34: Correlação química entre os teores de Fe_2O_3●Cr 118

FIGURA 4.35: Correlação entre os teores de hematita●Cr 119

FIGURA 4.36: Correlação entre os teores de goethita●Cr 119

FIGURA 4.37: Comparação química entre Distritos segundo os litotipos para os elementos maiores 121

FIGURA 4.38: Comparação química entre Distritos segundo os litotipos para os elementos traço 122

FIGURA 4.39: Plote das duas primeiras CP's segundo a composição química para as amostras totais 123

FIGURA 4.40: : Comparação mineralógica entre Distritos segundo os litotipos 125

FIGURA 4.41: Plote das duas primeiras CP's segundo a composição mineralógica para as amostras totais 126

FIGURA 4.42: Diagrama TiO_2 ● Zr 127

FIGURA 4.43: Diagrama triângular Fe_2O_3●Al_2O_3●SiO_2 128

FIGURA 4.44: Perdas e ganhos percentuais isotitânio e isonióbio para os litotipos do Distrito de Almeirim, relativos a bauxita creme média 132

FIGURA 4.45: Perdas e ganhos percentuais isotitânio e isonióbio para os litotipos do Distrito de Paragominas-Camoai, relativos a bauxita creme média 133

FIGURA 5.1: Diagrama Al_2O_3 ●SiO_2 em base calcinada 139

FIGURA 5.2: Diagrama Al_2O_3 aproveitável●SiO_2 reativa teórica..... 140

TABELAS

TABELA 1.1 - Principais produtores mundiais de bauxita. 11

TABELA 1.2 - Especificações de mercado para bauxitas.....12

TABELA 1.3 : Métodos para análise de bauxitas usados por empresas da Amazônia Brasileira..... 15

TABELA 3.1 - Análise granulométrica de produtos da moagem a úmido ..... .35

TABELA 3.2 - Cálculo do coeficiente de absorção em massa para amostras típicas (Nb K_{α}) 37

TABELA 3.3: Medidas dimensionais em pastilhas de amostras típicas (média de 5 preparações) 40

TABELA 3.4: Posição e deslocamento angular para medida do "background" dos elementos Zr e Nb (Cristal LiF 220).....42

TABELA 3.5 : Condições Instrumentais para análise elementar por FRX 43

TABELA 3.6: Concordância entre resultados analíticos e valores propostos .....48 na literatura para o padrão internacional BXN.....48

TABELA 3.7: Concordância entre resultados analíticos e valores nominais para amostras B18 e B06 48

TABELA 3.8: Concordância entre resultados analíticos e valores nominais para as amostras C10 e C13.....48

TABELA 3.9: Análise em quintuplicata para uma amostra de bauxita - matriz HINF.....49

TABELA 3.10: Análise em quintuplicata para uma amostra de laterita - matriz HSUP 50

TABELA 3.11: 5 medidas da pastilha de bauxita BX-3 na matriz HINF 50

TABELA 3.12: 5 medidas da pastilha de laterita LT-1 na matriz HSUP 51

TABELA 3.13: Fases detectadas por DRX 55

TABELA 3.14: Correlação linear com erros sobre regressão - Série BK 61

TABELA 3.15: Correlacao linear com erros sobre regressao - Série LQ 61

TABELA 3.16: Leitura de padrões de calibração como amostras 62

TABELA 3.17: Medidas difratométricas e cálculos relacionados a quantificação das fases mineraís detetadas 63

TABELA 4.1: Estatística básica da composição mineralógica para os litotipos do Distrito de Almeirim (a) e Paragominas-Camoaí (b) 70

TABELA 4.2: Estatística da substituição do ferro pelo alumínio na estrutura da hematita e goethita por litotipo dos Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí 76

TABELA 4.3: Estatística da composição química elementar por litotipo para amostras do Distrito de Almeirim 80

TABELA 4.4: Estatística da composição química elementar por litotipo para amostras do Distrito de Paragominas-Camoaí 92

TABELA 4.5: Raios iônicos para o Ga3+ e espécies relacionadas, segundo o número de coordenação 100

TABELA 4.6: Raios iônicos para o Nb, segundo número de coordenação e valência 113

TABELA 4.7: Fatores de enriquecimento (isotitânio) segundo litotipos 121

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

W_i - Carga de variaveis para a componente principal de grau i

θ - Ângulo

f - Função

ρ - Densidade

μ - Coeficiente de absorção de massa

λ - Comprimento de onda

Σ - Somatório

σ_b - Erro associado a determinação de B

σ_C - Erro associado a determinação de C

σ_D - Erro associado a determinação de D

σ_E - Erro associado a determinação de E

σ_m - Erro associado a determinação de m

ψ_2 - Ângulo de take off

$\Sigma^{j}_{i=1} A_{ij}$ - Somatório dos efeitos dos 'j' elementos analisados sobre o elemento 'i'

Δ_U - Variação padrão

A - Área da amostra efetivamente irradiada

$A(\theta)$ - Fator de absorção

$a(i,j)$ - Constante representando a correção de matriz do elemento 'j'sobre o elemento 'i'

ALBRÁS - Alumínio Brasileiro

ALCAN - Alcan Aluminum Limited

ALCOA - Aluminum Corporation of America

ALUNORTE - Alumina do Norte Brasileiro

AMMA - ácido metil metacrilico

b - Coeficiente linear de uma reta de regressão

b(i,k) - Constante representando a correção de matriz do elemento 'k'sobre o elemento 'i'

BK - Série de calibração DRX

Boe - Boehmita

C(i) - Concentração calculada para um dado elemento 'i' (em peso)

CAEMI - Caixa Auxiliar de Empresas de Mineração

Cao - Caolinita

CBA - Compania Brasileira de Alumínio

CBB - Compania Brasileira de Bauxita

C^{b}_{BC} - concentração para um elemento de balanço na bauxita creme

C^{b}_{L} - concentração para um elemento de balanço no litotipo considerado

C^{i}_{BC} - concentração para um elemento 'i' na bauxita creme

$C^{i}_{calc.}$ - Concentração calculada de um padrão determinada por regressão

C^{i}_{L} - concentração para um elemento 'i' no litotipo considerado

$C^{i}_{médio}$ - Concentração média para um dado elemento i, no conjunto de calibração considerado

$C^{i}_{quim.}$ - Concentração nominal de um padrão

C_j - Concentração de um elemento 'j '

C_{matriz} - Concentração de todos elementos presentes na amostra menos o analisado

C_o - Concentrações originais de amostras antes da adição padrão

CVRD - Compania Vale do Rio Doce

d - Espaçamento interplanar

D(i) - constante de calibração representando o intercepto da curva no eixo x

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX - Difratrômetria de raios-X.

E(i) - Constante de calibração representando a inclinação de uma regressão I x C

EDS - Espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de energia

F -Fator de estrutura

Fe_i - fator de enriquecimento para um elemento 'i'

FL - Detector proporcional de fluxo

F_m - Fator de matriz

FRX - Espectrômetria de fluorescência de raios-X

g(i,m,n) - Constante de calibração representando a correção de matriz para a combinação dos 'm' elementos analisados, sobre o elemento 'n'

Gib - Gibbsita

Goe - Goethita

Hem - Hematita

HINF - Conjunto de calibração FRX

HSUP - Conjunto de calibração FRX

I - Intensidade da radiação emergente da amostra.

$I_{(hkl)}$ - Intensidade de difração para uma dada reflexão (hkl)

I_a - Intervalo de aceitação

I_0 - Intensidade da radiação incidente na amostra

JCPDS - Joint Comitee of Padron Diffraction Samples

k - Fator de atenuação da radiação de k

K - Constante de proporcionalidade

K_{α} - Linha fluorescente K alfa

K_{β} - Linha fluorescente K beta

L(l) - Constante representando a correção espectral pelo elemento 'l'

LD - Limite de detecção (ppm)

LED - Light emissor diode

LiF - Cristal analisador de fluoreto de lítio

LP - Fator de Polarização de Lorentz

LQ - Série de calibração DRX

m - Coeficiente angular

m_1 - Massa da amostra antes da lavagem

m_2 - Massa da amostra depois da lavagem

MAGLEV - Magnetic levitated train

mGoe - mol% AlOOH na estrutura da goethita.

mHem - Mol% de Al_2O_3 na estrutura da hematita.

$m_{min.}$ - Massa mínima da amostra

MRI - Magnetic ressonance imaging

MRN - Mineração Rio do Norte

MSL - MSL Minerais

n - Número de amostras consideradas

NAAC - Nippon Amazon Aluminum Corporation

p - Número de parâmetros determinados por regressão

P - fator de multiplicidade

P.F. - Perda ao fogo

PC_i - Componente principal de grau i

PD - por diferença

PE - Cristal analisador de Pentaeritrol

PLP - Polipropileno

$p_{máx.}$ - Profundidade máxima de penetração da radiação em uma amostra

ppm - Partes por milhão

PS - Detector proporcional selado

R (%) = Recuperação percentual na lavagem

$R_{\alpha 1/\alpha 2}$ - Resolução

r(i) - Contagem líquida (kCPS) para um elemento 'i'

r(s) - Contagem líquida do canal de razão interna 's'

REYNOLDS - Reynolds Metal Company

R_i - Contagem para uma linha FRX

S - Sensitividade

S_a - Estimador do desvio de concentração das amostras analisadas

S_c - Estimador do ajuste dos pontos experimentais a reta de calibração

SC - Detector de cintilação

SMES - Super conducting magnetic energy storage

S_X - Erro sobre as concentrações das amostras

t (f,p) - Coeficiente de Student para f graus de liberdade e e um intervalo de confiança p.

T - Fator de Temperatura de Debye-Waller

t - tempo de medida (s)

Tpa - tonelada por ano

v - volume da cela unitária da fase analisada

V - Volume relativo da fase analisada

WDS - Espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão comprimento de onda

Z(j) - Contagem líquida (kCPS) para um elemento 'j'

Z(k) - Contagem líquida (kCPS) para um elemento 'k'

Z(l) - Contagem líquida (kCPS) para um elemento 'l'

Z(m) - Constante de calibração representando a correção de matriz para a combinação dos m elementos mais 'n'

Z(n) - Contagem líquida (kCPS) para um elemento 'n'

RESUMO

Os depósitos de bauxita de Almeirim e Camoaí (Amazônia Oriental - Estado do Pará), foram caracterizados e comparados química e mineralógicamente utilizando os métodos de difração(DRX) e fluorescência (FRX) de raios-X, com tal fim, foram desenvolvidos métodos de aglomeração e pastilhamento sob pressão das amostras coletadas nesses depósitos e métodos para análise quantitativa dos elementos Si, Al, Fe, Ti, Zr, Ga, V, Nb, Cr, por fluorescência de raios-X (FRX) e os minerais quartzo, caolinita, goethita, hematita alem das substituições estruturais do ferro pelo alumínio na estrutura desses dois últimos minerais, por difratometria de raios-X (DRX).

Na análise química elementar por FRX, as curvas de calibração foram construídas empregando-se amostras previamente analisadas e os efeitos de matriz corrigidos por **software**. Os erros analíticos foram estimados conforme descrito por PLESCH (1978); na avaliação da exatidão utilizou-se o padrão internacional BXN e outras amostras analisadas em laboratórios externos. A precisão e reprodutibilidade foram determinadas pela análise de uma amostra de laterita ferruginosa e outra de bauxita laterítica preparadas em quintuplicata e comparando-se seus resultados médios, com os resultados médios de uma das pastilhas de bauxita laterítica e laterita ferruginosa, separada aleatoriamente do lote e analisada cinco vezes.

Para a análise de fases a mesma pastilha utilizada na análise elementar foi desagregada, recebeu a adição de fluorita e submetida a determinação quantitativa do quartzo e a caolinita através de curvas de calibração $I_{caolinita(002)} / I_{fluorita(111)}$ e $I_{quartzo(101)} / I_{fluorita(111)}$ construídas pelo método da adição, por difração de raios-X. Nas amostras dos horizontes aluminosos, o teor de caolinita foi determinado através de regressão em curva de calibração, e o excesso de silício reportado como quartzo. Nas amostras dos horizontes ferruginosos, o teor de quartzo foi

determinado através de regressão em curva de calibração, e o excesso de silício reportado como caolinita

A determinação dos teores de goethita e hematita, baseou-se no teor de Fe_2O_3 total e na relação entre intensidades líquidas dos picos da goethita (110) e hematita (012) segundo KING (1971). O grau de substituição pelo alumínio na goethita foi obtido pela medida do deslocamento de seu pico (110) (ANDREWS & CRISP, 1980), no caso da hematita, o grau de substituição foi determinado através do parâmetro de cela c e interpolação em curva de regressão c x mol% (STEINWEHR, 1967). O residual de alumínio e perda ao fogo foram distribuídos entre gibbsita e boehmita, esta última, caso presente. O teor de Ti determinado por fluorescência de raios-x foi transcrito como soma de anatásio e rutilo. Os erros experimentais para os resultados de DRX, foram estimados a partir dos parâmetros de regressão e em sua propagação.

A cobertura bauxítica desses depósitos desenvolvidos sobre sedimentos, está constituída da base para o topo por um saprólito caolínitico seguido de ❶ uma zona de transição formada por blocos de bauxita porosa esbranquiçada; ❷ um horizonte de bauxita porosa rosada, seguido ou não por ❸ um horizonte ferruginoso maciço à pisolítico; ❹ uma zona de bauxita creme maciça em contato com um horizonte superior pisolítico nodular, ❺ recoberto por argila gibbsítica (Argila de Belterra).

Esses Distritos, embora distantes, apresentam composição química e mineralógica equivalentes. Os pisólitos aluminosos, bauxitas creme e rosada apresentam as mais elevadas concentrações de gibbsita, enquanto a bauxita esbranquiçada as de caolinita e quartzo, e menores de hematita e goethita. Estes últimos minerais estão mais concentrados nos litotipos ferruginosos, embora em termos absolutos sejam inferiores a gibbsita. Nos pisólitos ferruginosos a hematita predomina sobre a goethita, já no horizonte ferruginoso maciço, estes minerais estão presentes em concentrações praticamente equivalentes e da ordem de 20%

A boehmita é encontrada em pequenas concentrações (< 3 %) apenas nos pisólitos aluminosos e na bauxita creme do topo. Anatásio + rutilo, apresentam concentrações médias aproximadamente constante nas bauxitas (inferiores a 2%), sendo levemente mais baixos no horizonte ferruginoso.

Os minerais portadores dos elementos traço para esses dois Distritos, são a gibbsita e eventualmente a Al-goethita para o gálio; goethita e hematita estão relacionados ao vanádio e cromo, enquanto os minerais de titânio (anatásio e rutilo) ao nióbio e zircônio.

O tratamento estatístico dos resultados químicos e mineralógicos (ACP), ratificou a identificação de campo dos litotipos mencionados e mostrou que esses litotipos podem ser agrupados em apenas 3 outros grupos principais: um horizonte aluminoso predominantemente gibbsítico correspondente à bauxita creme; um horizonte aluminoso de menor teor em Al2O3 correspondente à bauxita esbranquiçada (gibbsítico-caolinítica) e rosada (gibbsítico-goethítica) e os horizontes ferruginosos (goethítico-hematítico).

Esses resultados em conjunto sugerem mecanismos de formação semelhantes para toda a região, se bem que fatores locais tenham marcada influência, desde que o em Almeirim os teores médios de zircônio por litotipo são maiores que o de cromo, dando-se o oposto em Camoaí.

Análise econômica dos grupos litológicos, segundo aspectos de composição química e mineralógica, permitiu verificar que os horizontes pisolíticos aluminosos e de bauxita creme (alumina, alumínio, refratários, abrasivos, cimento, produtos químicos) apresentam as especificações necessárias para atender a indústria do alumínio e da bauxita em geral, enquanto as bauxitas rosada e branca podem substituir às argilas fire clay e refratárias. As bauxitas desses depósitos apresentam elevado teor de gálio e sua recuperação junto com o vanánio a partir do licor Bayer, implicaria numa economia de aproximadamente 29 % do valor correspondente à produção brasileira da bauxita beneficiada em 1994. .

ABSTRACT

The bauxite deposits of Almeirim and Camoaí districts (Oriental Amazon - State of Pará - Brazil) were characterized by chemical and mineralogical analysis, using X-rays methods. Sample preparation methods were developed to analyse Si, Al, Fe, Ti, Zr, Ga, V, Nb and Cr, by X-ray fluorescence (XRF) , while quartz, kaolinite, goethite, hematite beside structural substituitions of aluminum in the iron minerals by X-ray difrraction (XRD).

Matrix correction was aplied in XRF calibration. Analytical errors were estimated, the acuracy was determined by analysis of a international standard sample (BXN) . Precision and reprodutibility were determined by repeated sample preparation and countrate measuring.

Phase analysis was done on the same pellet used in the XRF measurement. It was pulverized, received fluorite addition and then submitted to the XRD diffratometer. Kaolinite and quartz were determined using $I_{kaolinite(002)} / I_{fluorite(111)}$ e $I_{quartz(101)} / I_{fluorite(111)}$ calibration curves, made by the standard adition method.

The concentration of goethite and hematite was determined on the basis of total Fe_2O_3 concentration and the ratio of the net intensities of the goethite(110) and hematite (012) peaks. The substituition of iron by aluminum in the goethite was determined by the (110) peak shift. For hematite, the cell parameter c was calculated to use the STEINWEHR (1967) regression curve. The residual concentration of aluminum and water were distributed between gibbsite and boehmite, if present. The experimental errors for XRD analysis were stimated on the basis of the regressions parameters.

The bauxite of these districts showed very closed chemical and mineralogical composition and the following generic profile, from bottom to top: an underline clay level, a white bauxite level, a rose bauxite level, a ferruginous horizon grading among pisolits, fragments to compact blocks,

followed by yellow bauxite showing the same textural modifications, in contact whith an overlying clay horizon, knowed as "Belterra Clay".

Aluminous pisolites, yellow and rose bauxites showed the highest gibbsite concentration and white bauxite, kaolinite and quartz with the lowest hematite and goethite concentrations. These two iron minerals were concentrated in the ferruginous horizons, although in absolute figures its concentrations were lower than gibbsite. Ferruginous pisolites showed higher hematite concentrations than goethite, but in massive horizons, the concentracion of both minerals are quite similars (about 20 %).

The boehmite was found in low concentrations (< 3 %) and only in the upper part of the bauxitic covers of some profiles. Anatase and rutile in bauxites, showed constant mean concentration (< 2%), with slightly reduction in the ferruginous horizon.

The trace elements bearing minerals, in both Districts, are gibbsite and Al-goethite for Ga, goethite and hematite for V and Cr, while anatase plus rutile are related to Nb and Zr.

Multivariated statistical methods (PCA), applied to chemistry and mineralogic data showed aggreement with field identification of the lithotiypes mentioned, and that these ones, could be gathered in 3 major groups only: An aluminous level mainly gibbsitic of yellow bauxite; an aluminous level with lower Al_2O_3 concentration, corresponding to the white bauxite (gibbsitic-kaolinitic) and rosed bauxite (gibbsitic-goethitic); and at last, the ferruginous horizons.

These aspects suggest genetic and evolutionary mechanisms related for both deposits, although local effects could have special influency, because the Almeirim District showed mean Zr concentration higher than Cr, While in Camoaí-District, the oposite occurs.

The economic analysis of bauxites groups, according its average on chemistry and mineralogical composition, showed that the yellow bauxite has the necessary quality for all applications of bauxites (metalurgic, ciment, refractory, abrasive, chemical, etc.) while the others

bauxites (white and rosed) can only achieve the specifications for use as refractory clays. The bauxite of these Deposits showed high Ga concentration, and its industrial recover in Bayer Plant with the V would represent about 29 % the value of total brazilian production of 1994

APRESENTAÇÃO

Este trabalho teve como objetivo, o desenvolvimento de técnicas analíticas por raios-X (FRX, análise elementar; DRX, análise mineralógica e determinação do grau de substituição do ferro pelo alumínio na estrutura da hematita e goethita) e aplica-las na caracterização química e mineralógica de bauxitas situadas nos depósitos de Almeirim e Paragominas-Camoaí.

Assim, em uma primeira etapa, realizou-se uma revisão bibliográfica sobre os métodos a serem utilizados e os métodos analíticos empregados regionalmente, os depósitos de bauxitas brasileiros e mundiais e sobre tudo as aplicações das bauxitas com fins industriais, segundo seus aspectos composicionais (capitulo 1).

Posteriormente, procurou-se caracterizar a área de ocorrência desses depósitos e esclarecer a forma de amostragem e do preparo das amostras em campo (capítulo 2). Em uma nova etapa (capítulo 3), foram desenvolvidos métodos preparativos de amostras pastilhadas sob pressão para análise elementar simultanea dos elementos Fe, Al, Si, Ti, V, Cr, Ga, Nb e Zr por espectrometria de fluorescência por raios-X, além da determinação quantitativa dos minerais caolinita e quartzo juntamente com a estimativa do grau de substituição estrutural do ferro pelo alumínio na estrutura da goethita e hematita por difratometria de raios-X.

No capítulo 4, integrou-se a análise dos dados obtidos nas secções anteriores, através da comparação químico-mineralógica entre esses Distritos. Finalmente, no capítulo 5, foram tecidas considerações sobre a aplicabilidade e potencialidades de emprêgo das bauxitas amazônicas.

A ocorrência de perfis lateríticos antigos, bem diferenciados, representando os estágios finais do intemperismo, que assim, favorecem o estudo geoquímico e mineralógico, com a possibilidade de relaciona-los a perfis maturos de outros distritos desenvolvidos sobre sedimentos e também devido ao pequeno número de trabalhos específicos publicados, motivaram a seleção

destas áreas para estudo, A escolha dos elementos traço Ga e V como alvos principais complementada pelo elemento Nb, decorre de suas correlações claramente definidas com Fe e/ou Al, enriquecimento em condições supergênicas e interesse econômico atual ou potencial, conforme demonstrado por BARDOSSY et al. (1975) e TAYLOR (1987), além dos elementos Zr e Cr, que subsidiam inferências sobre a natureza da rocha matriz (BOULANGE et al., 1990; EDLIN & TENIAKOV, 1993).

1. INTRODUÇÃO

Bauxitas correspondem ao principal minério de alumínio, estando compostas por uma mistura de um ou mais óxidos hidratados de alumínio como a gibbsita, $Al(OH)_3$, boehmita, α-AlOOH, e diásporo, γ-AlOOH, e em quantidades subordinadas por oxi-hidróxidos de ferro (hematita, goethita), minerais de sílicio e argilominerais (quartzo e caolinita) e óxidos de titânio (anatásio e rutilo). São formadas ao longo do tempo geológico pelo intemperismo químico de rochas diversas, sob condições climáticas tropicais de estações contrastantes, em que condições de intensa lixiviação e o desenvolvimento de ambientes oxidantes promovem a remoção dos minerais de silício e a concentração e evolução dos minerais de alumínio e ferro. Segundo relação com a rocha mãe e processos de gênese e evolução, as bauxitas são classificadas em: i. Bauxitas lateríticas (L), natureza residual; ii. cársticas (K), associadas a carbonatos; iii. Tikhvin (T), detríticas. As bauxitas lateríticas apresentam maior importância devido a suas maiores reservas.

As bauxitas lateríticas estão mundialmente distribuidas, porém as ocorrências mais importantes são encontradas nas zonas tropicais a sub-tropicais atuais, em função de sua distribuição geográfica. BARDOSSY & ALEVA (1990), dividiram estes depósitos em 8 provincias: Plataforma Sul Americana, Sudeste do Brasil, Este da África, Sudeste da África, India, Sudeste da Asia, Oeste e Norte da Austrália, Sudeste da Austrália. A Tabela 1.1 destaca os principais produtores mundiais . O Brasil é o quarto produtor mundial de bauxita, e seus depósitos mais expressivos estão localizados na Bacia Amazônica, que respondem por 88% da produção nacional.

TABELA 1.1: Principais produtores mundiais de bauxita.

País	Tipo	Produção [1]		Reservas Totais [2]	
		(x 10^3 T)	%	(x 10^6 T)	%
Austrália	L	41680	36.7	5620	24.4
Guiné	L	15500	13.6	5600	24.3
Jamaica	K	11220	9.9	2000	8.7
Brasil	L	10960	9.6	2800	12.2
India	L>K	5000	4.4	1000	4.3
Suriname	L	3410	3.0	575	2.5
Venezuela	L	2540	2.2	300	1.3
Guiana	L	2500	2.2	700	3.1
Grécia	K	1600	1.4	600	2.6
Hungria	K	1500	1.3	350	1.5
Outros	-	16610	14.6	3450	15.1
Total	-	113640	100	22950	100

Fontes: 1- HUMPRHREY (1995); 2- MARTIRES (1994)

O aproveitamento industrial das bauxitas é função do seu teor em alumínio e de sua mineralogia (ANDREWS,1984; PATTERSON, 1984). As bauxitas mais ferruginosas são empregadas na produção de alumina e alumínio, enquanto que as de menor teor de ferro, nas industrias química, de cimento, abrasivos e de refratários. Estas últimas devido à menor abundância alcançam melhor preço (FYSH & CLARK 1983). Estima-se que 94% da produção mundial de bauxita sejam empregados na produção de alumina e destes, 90% sejam convertidos a alumínio, enquanto o restante é destinado às industrias química, de refratários e abrasivos. A Tabela 1.2, ilustra as especificações de mercado para as bauxitas.

TABELA 1.2: Especificações de mercado para bauxitas

Grau			Cimento Refratário[2]			
%	Metalúrgico [1]	Químico [1]	alta alumina	baixa alumina	Refratário[2,b]	Abrasivo[2]
Al_2O_3	50 - 55	55mín.	50 - 57	38 - 56	84,5mín.	80 - 88
SiO_2	0 - 15	5 - 18	4 - 6	3 - 8	7,5máx.	4 - 8
Fe_2O_3	5 - 30	2máx.	1 - 3	10 - 18	2,5máx.	2 - 5
TiO_2	0 - 6	0 - 6	0,5 - 2,5	0,5 - 2,0	4,0máx.	2 - 5

Fonte: 1- PATTERSON, 1984; 2 - ANDREWS, 1984 ; b - após calcinação.

O interesse que cerca as bauxitas reside não apenas em seus produtos diretos, mas também nos valores embutidos potencialmente recuperáveis, como os elementos traços gálio, vanádio e nióbio, os dois primeiros já são extraídos a partir do beneficiamento de bauxitas metalúrgicas pelo processo Bayer.

1.1 - BAUXITAS NA AMAZÔNIA

Na amazônia, os principais depósitos estão situados no Escudo e Planície Costeira da Guiana (Suriname, Venezuela e Guiana), na Bacia Amazônica e Escudo do Brasil Central. A sub-província bauxitífera da Amazônia brasileira estende-se nas Bacias do Amazonas e do Parnaíba, desde o Rio Jatapu na parte oriental do estado do Amazonas até a extremidade noroeste da bacia do Parnaíba, na borda oeste do Estado do Maranhão. Destacando-se como áreas amplamente mineralizadas, detendo a quase totalidade do potencial bauxitico do Brasil, os distritos do Médio/Baixo Amazonas (Jatapu, Juriti-Parintins, Trombetas/Nhamundá, Almeirim/Mazagão) e do

Nordeste do Pará, já na bacia do Parnaíba, (Jabuti/Ipixuna, Futuro, Paragominas/Gurupi, Miltonia, Camoaí, Tiracambu).

São conhecidas na região Amazônica outras ocorrências de bauxita, embora em menor extensão areal e sem significado econômico atual, como o depósito do platô N5 de Carajás, a cobertura residual ferro-aluminosa da Serra Norte, Os depósitos do Amapá (Tartarugal/Paredão e Serra do Navio), junto à ocorrência de lateritas aluminosas na Serra do Trucará, Pitinga (PA) e na base da Formação Boa Vista (RO), e ainda as bauxitas fosfórosas da Serra do Pirocaua, da Ilha de Trauira(MA).

Em vastas áreas desses distritos, condições laterizantes excepcionalmente favoráveis, possibilitaram uma maior separação do ferro, levando a níveis altamente aluminosos (hidróxidos) com especificações típicas de bauxita do tipo refratário, como nos depósitos de Camoaí-Este e Caracuru.

Os produtores de bauxita na Amazônia brasileira estão concentrados em três pólos mineiros, todos localizados no estado do Pará e, que em conjunto responderam em 1993 (MARTIRES, 1994), por 78% da produção nacional de bauxita metalúrgica e refratária, são eles:

❶ CBB - Cia. Brasileira de Bauxita: Suas operações estão concentradas na jazida de Camoaí, Distrito Bauxitífero de Paragominas - Nordeste do estado - constituída por uma **joint venture** entre a Cia Paraíbuna de Metais (68%) e a Ficap - Fios e Cabos Plásticos do Brasil S.A. Seu parque industrial abranje uma planta de lavagem e cominuição (120 mil tpa.) e um forno de sinterização (22 mil tpa.), atendendo principalmente ao mercado brasileiro. A produção total de bauxita em 1994, foi de 141.325 toneladas de bauxita crua e sinterizada.

❷ MSL Minerais S.A. (CAEMI), com operações mineiras e industriais na jazida de Caracuru II, localizada no Distrito Bauxitífero de Almeirim - Centro Norte do estado, Constituindo segundo SILVA (1993), na segunda produtora nacional de bauxita refratária, atendendo

principalmente o mercado externo. Suas instalações englobam uma planta de lavagem, cominuição e redução do teor de ferro por meio denso com capacidade de 200 mil tpa. e dois fornos de sinterização com uma capacidade média de 60 mil tpa. cada um. Sua produção em 1994 foi de 166,877 toneladas de bauxita crua e 88,707 toneladas de bauxita sinterizada.

● MRN - Mineração Rio do Norte S.A. explora a mina de Saracá no Distrito Bauxitífero de Trombetas - Noroeste do Pará - segunda maior empresa de mineração do País , é constituída por uma **joint venture** entre a CVRD (40%), BILLINTON, ALCOA, ALCAN, CBA(12,5% cada), REYNOLDS e NORSK HIDRO (5% cada). Dotada de instalações industriais de lavagem, cominuição e secagem de bauxita metalúrgica, opera atualmente, produzindo cerca de 8,5 milhões tpa., de seus produtos (bauxita lavada, bauxita lavada e seca, superfinos), e planeja expansão de sua capacidade produtiva para 10,0 milhões de toneladas por ano até 1997. A MRN, em 1994, produziu 6.744.742 toneladas.

Com a entrada em operação em julho de 1995 da empresa ALUNORTE (ALUVALE - 44,8%, MRN - 24,6%, NAAC - 16,1%, CBA - 5,7%, outros - 8,8%), planta Bayer com capacidade para 1.100 mil tpa. de alumina calcinada tipo sandy, no polo aluminífero de Barcarena, o ciclo industrial do Alumínio foi fechado no estado do Pará, com o abastecimento da ALBRÁS - Alumínio Brasileiro S.A. (ALUVALE, NAAC), operando neste mesmo distrito desde 1985, para produção de 320-340 mil tpa de alumínio primário com teor médio de 99,85 % pelo processo Hall-Heroult.

1.2 - ANÁLISE DE BAUXITAS POR RAIOS-X

Os métodos utilizado na análise de bauxita pelos produtores Amazônicos, são muito variáveis, e sua escolha é mais função do porte da empresa. Os produtores de bauxita refratária atêm-se à determinação dos parâmetros: Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 e perda ao fogo (P.F.), por métodos clássicos e colorimetria, não havendo controle sobre a mineralogia e concentração de elementos traço de forma rotineira. Produtores de bauxita metalúrgica controlam os teores de Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 , P.F., além de sílica reativa e alumina aproveitável, estimadores do teor de caolinita e minerais de alumínio, por métodos clássicos e espectrometria de absorção atômica, não havendo controle permanente da mineralogia total e da concentração de elementos traços. A tabela abaixo resume os métodos empregados pelas empresas locais.

TABELA 1.3 : Métodos para análise de bauxitas usados por empresas da Amazônia Brasileira.

Tipo	Empresa	Abertura	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2
Refratária	CBB	Crua: ácida	PD	Colorimetria	Gravimetria	Colorimetria
	MSL	Sinter: fusão	Complexímetria	Volumetria	Gravimetria	PD
Metalúrgica	MRN	Digestão Alcalina	Complexímetria[a]	-	Absorção atômica[r]	-
	ALUNORTE	Digestão Alcalina	Complexímetria[a]	Volumetria	Colorimetria[r]	-

Legenda: a- alumina aproveitável ; r - sílica reativa; PD - por diferença; (-) não analisado.

Neste contexto e face às exigências crescentes de qualidade, como as preconizadas pela ISO série 9000, uma metodologia analítica rápida, sensível e reprodutível é necessária para averiguar variabilidade, controlar processos e aferir qualidade em todas as fases do ciclo minero-industrial.

Neste aspecto, os métodos analíticos por raios-X, vem despertando o interesse dos produtores de bauxita da Amazônia, com destaque para a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), na análise química elementar qualitativa e quantitativa, possibilitando a análise simultânea multi-elementar com amplo alcance analítico (ppm a percentagem), em tempo inferior a um minuto em um instrumental compacto e automatizado, que dispensa especialização de operadores; e a difratometria de raios-X (DRX) que é atualmente o método mais rápido e preciso na determinação quantitativa das fases mineralógicas em bauxitas e do grau de substituição isomórfica.

Desta forma com o aumento do porte das instalações, métodos instrumentais de alta produção tornam-se necessários, a exemplo da MSL minerais que implanta método para análise dos elementos maiores por FRX com dispersão de energia (EDS) e o complexo ALBRÁS/ALUNORTE que implanta metodologia para análise de elementos maiores e de traços (P, Ca, Mn e V) por FRX com dispersão de comprimento de onda (WDS), aproveitando o equipamento utilizado para análise de alumina.

A análise elementar das bauxitas via raios-X (FRX e DRX) é há muito tempo empregada na determinação dos elementos maiores Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, para controle de qualidade e processo (SUN, 1959; TERTIAN, 1975; HAUKA & THOMAS, 1977; LA BRECQUE, 1977; SCHORIN, 1979; LA BRECQUE & SCHORIN, 1980; SCHORIN & CARIÁS, 1987) e exploração (BREDEL, 1983); SCHORIN (1983) publica os primeiros trabalhos sobre análise de elementos-traço em bauxitas por FRX, outras referências registram a análise satisfatória de elementos-traço pela mesma técnica em algumas matrizes leves, como PASCUAL (1987) - Zr, Y, Rb, Zn, Ni, Cr e V em padrões geológicos e bauxitas (AGV-1, BCR-1, GSP-1, PCC-1, BR, GA, GH, BX-N, DR-N, DT-N, UB-N, JB-1, JG-1); KALMAN & HELLER (1962), para Zn, Cu, Ni, Cr e V em solos; FEATHER & WILLIS (1976), - Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Pb, Ga e V em padrões

geológicos (G-1, W-1, GSP-1, G-2, BCR-1, AGV-1), demostrando a aplicabilidade do método na análise de elementos traço em bauxitas e outros materiais.

A aplicação da técnica de difratometria de raios-X, ao conhecimento mineralógico das bauxitas, evoluiu rapidamente desde a determinação de estruturas cristalinas, a análise qualitativa e quantitativa de fases (BLACK, 1953; TERTIAN & HOUSSEMAINE, 1954; ROHNER, 1958; BARDOSSY, 1966; 1970; 1980; BIDJIN & SARC-LAHODNY, 1975; JANEKOVIC & IVEKOVIC, 1975; ANDREWS & CRISPS, 1980; SCHORIN & CARIAS; 1987), visando principalmente à determinação estequiométrica dos teores de alumina aproveitável e sílica reativa, parâmetros fundamentais a definição da qualidade de jazidas de bauxitas do tipo metalúrgica e ao controle do processo Bayer. Estudos de substituição estrutural do ferro pelo alumínio nos óxi-hidróxidos de ferro foram realizados por THIEL, 1963; STEINWEHR, 1967; JONÁS & SOLYMAR, 1970; KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982; SCHULZE,1984; FAZEY et AL, 1991; STANJEK & SCHWERTMANN, 1992; e do titânio e ferro nas caolinitas por RENGASAMY (1976).

Na Amazônia brasileira, são ainda poucos, os trabalhos analíticos envolvendo aplicação dos raios-X na análise de bauxitas e lateritos locais, predominando aplicação quantitativa para a espectrometria de fluorescência de raios-x e a detecção qualitativa de fases minerais para a difratrômetria de raios-X. Destaque-se o trabalho de KONHAUSER et al. (1994) para solos e sedimentos das regiões dos Rios Solimões e Negro, de TRUCKENBRODT et al. (1991), para bauxitas e argilas da cobertura dos depósitos do Pará , e de KRONBERG et al. (1982), para determinação dos teores de elementos maiores em bauxitas do Distrito de Paragominas.

Estes trabalhos analíticos, foram porém, realizados em laboratórios fora do País, No âmbito regional, tem-se a ressaltar o trabalho de COSTA & ARAÚJO (1990), utilizando o método FRX para análise de elementos maiores e traços em lateritas da Chapada de Pirocaua (MA), LEMOS &

VILAS (1983), analisaram Zr, Y e Nb em bauxitas da Serra de Carajás (PA); HORBE & COSTA (1994, a), investigaram a substituição do ferro pelo alumínio na estrutura da goethita de solos Amazônicos por DRX; SCHUCKMANN (1984) e Schuckmann apud BURKE (1985), desenvolvendo metodologia e analisando elementos maiores em bauxitas e lateritas, em trabalho cooperativo internacional, em solos e bauxitas lateríticas do Suriname, sendo estes três últimos realizados nos laboratórios de Raios-X do Centro de Geociências da UFPA.

2. DEPÓSITOS E AMOSTRAGEM.

2.1 - OS DEPÓSITOS DE BAUXITA DE ALMEIRIM E PARAGOMINAS

2.1.1 - O Distrito Bauxitífero de Almeirim

2.1.1.1 - Localização, aspectos fisiográficos e clima

O Distrito Bauxitífero de Almeirim está localizado na quadrícula definida pelas coordenadas O°52′ - 1°34′′S e 52°10′ - 53°18′′W, e delimitado ao sul pela margem esquerda do Rio Amazonas , a Este e Oeste pelos rios Paru e Jari. O acesso aos depósitos de Almeirim se dá por linha regular aérea ou fluvial a partir de Belém até Monte Dourado e dai por cerca de 65 km, passando pelo depósito do Planalto Dourado e Vila de S. Miguel, em estrada de serviço até os depósitos de Caracurú, base para alcance dos demais depósitos da área (Figura 2.1).

A fisiografia deste distrito é caracterizada por um conjunto de platôs dissecados, testemunhos residuais de um extensa superficie elevada e plana do Terciário, extremamente dissecada pela erosão. O desnível entre os platôs e os cursos d'água da região variam entre 150 m e 200 m na região de Almeirim, cujos topos corresponderiam segundo KING (1967), a superficie de aplainamento Sul-Americana do Terciário Inferior, sendo típicos dos platôs do distrito de Almeirim, ocorrência de encostas com batentes de 2 ou 3 estágios, que segundo ASSAD & ALMEIDA NETTO (1976) seriam decorrentes de provável erosão diferencial.

Os platôs de Almeirim são multiplos e pequenos, estendendo-se na direção dominante E-W, com alguma elevação no alongamento e largura em direção ao Rio Amazonas, são eles: Planalto Dourado, os platôs de Caracuru I e II, Serra de Bom Jardim, Serra de Almeirim, Serra

Azul e os platôs de São Raimundo, todos com potêncial para bauxita de grau metalúrgico, e alguns como os platôs de Caracuru também para o minério de grau refratário.

O clima da região é do tipo quente e úmido com vegetação de floresta equatorial úmida, parcialmente preservada. O regime pluviométrico é de 2500 mm/ano, concentrada nos meses de março a maio e novembro-dezembro. As temperaturas médias anuais são da ordem de 26,5 ^{o}C e com máximo e mínimo respectivamente de 34°C e 22°C.

2.1.1.2 - Aspectos geológicos.

Os depósitos bauxíticos de Almeirim são em geral do tipo **blanket**, capeando platôs dissecados de dimensões variadas e associados a horizontes lateríticos desenvolvidos sobre sedimentos da Formação Alter do Chão de idade albiana a turoniana (DAEMON, 1975), sobrepostos à seqüência paleozóica e ao embasamento cristalino do Complexo Guianense.

A cobertura bauxítica típica destes depósitos está constituída da base para o topo por um saprólito caolinítico, seguido por uma zona de transição formada por blocos de bauxita esbranquiçada, porosa em matriz argilosa, um nível de laterita ferruginosa arroxeada à vermelha, bauxita rosada concrecionada gradando à um horizonte de bauxita maciça creme amarelada superposta por um horizonte pisolítico nodular em contato com nível de argila amarelada denominada de "Argila de Belterra" (Figura 2.2.a).

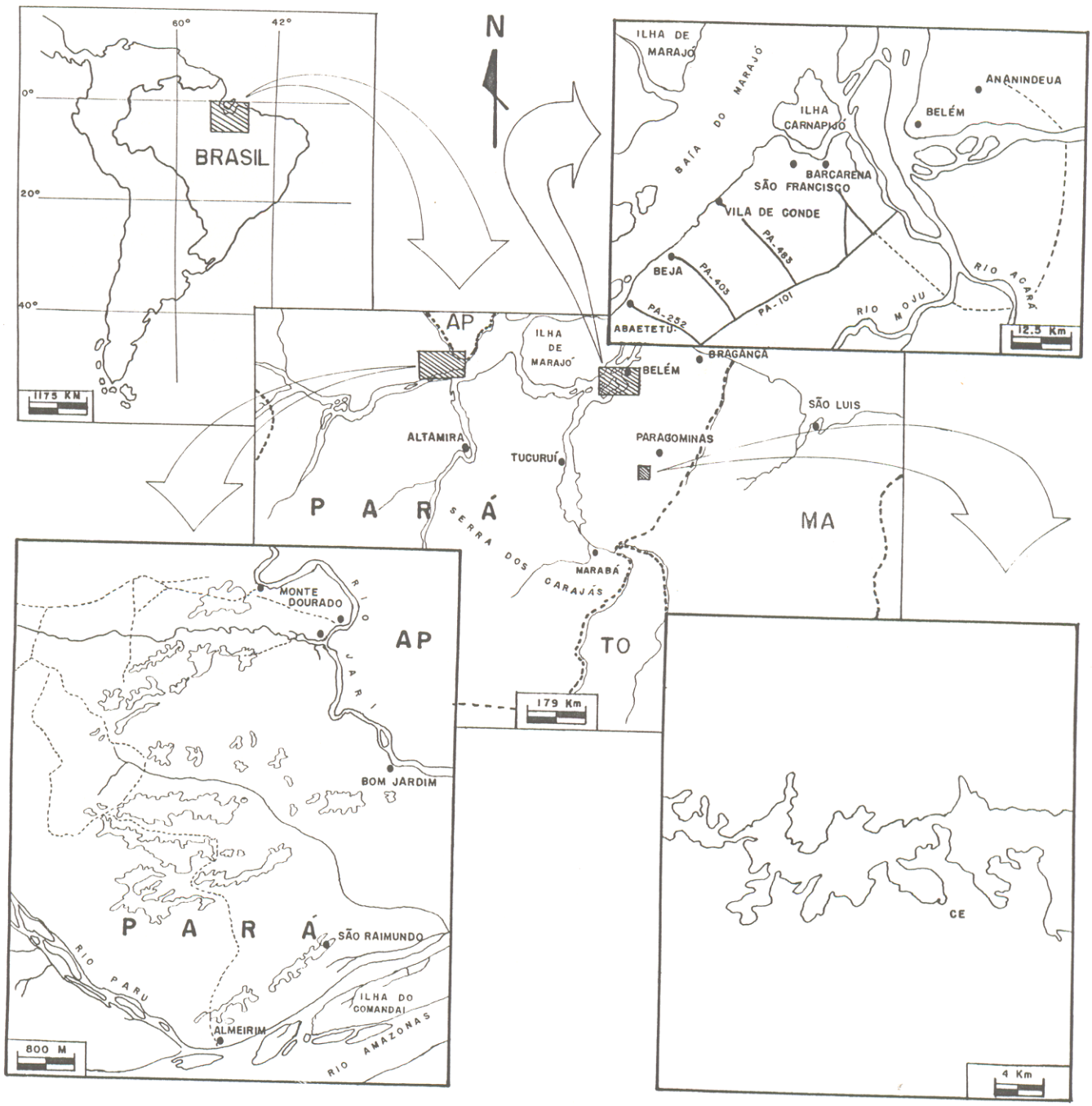


FIGURA 2.1: Mapa de localização dos depósitos de Almeirim (a), Paragomina-Camoaí (b) e do (c) Polo aluminífero de Barcarena.

2.1.2 - O Distrito Bauxitífero de Paragominas (Camoaí).

2.1.2.1 - Localização, aspectos fisiograficos e climáticos

No Distrito Bauxitífero de Paragominas, os depósitos estão localizados no interflúvio dos rios Capim e Gurupi, na quadrícula delimitada pelas coordenadas 3°37'- 3°42'S e 47°29'- 47°48' W. O acesso aos depósitos de Camoai é feito a partir de Belém, pela rodovia BR-316 e BR -010 por cerca de 375 Km de estrada asfaltada e então, por mais 12 Km de estrada de serviço (Figura 2.1).

A fisiografia deste distrito é caracterizada por um número reduzido de platôs, porém, de grande área, com desnível entre os cursos d'água da ordem de 90 a 120 m, estendendo-se a exemplo dos depósitos de Almeirim na direção dominante E-W,

A vegetação nativa do distrito de Paragominas é do tipo floresta tropical, com espécies arbóreas de grande porte, parcialmente preservada. O clima é tropical com duas estações: chuvosa de janeiro a junho, e seca no resto do ano. A precipitação pluviométrica anual esta em torno de 2200 mm.

2.1.2.2 - Aspectos geológicos

Os depósitos bauxíticos de Paragominas, são também do tipo "blanket", capeando platôs dissecados de dimensões variáveis e associados a horizontes lateríticos desenvolvidos sobre sedimentos Terciários à Cretáceos da Formação Ipixuna e Itapecurú, sobrepostas ao embasamento Precâmbriano (KOTSCHOUBEY, 1982).

A cobertura bauxítica deste depósito está constituida da base para o topo por um saprólito caolinítico seguida por uma zona de transição formada por blocos de bauxita porosa em matriz argilosa, um nível de bauxita esbranquiçada terrosa, um horizonte de bauxita maciça creme alaranjada, um nível ferruginoso seguido de um horizonte aluminoso pisolítico nodular sobreposto por argila creme alaranjada denominada de "Argila de Belterra" (Figura 2.2.b).

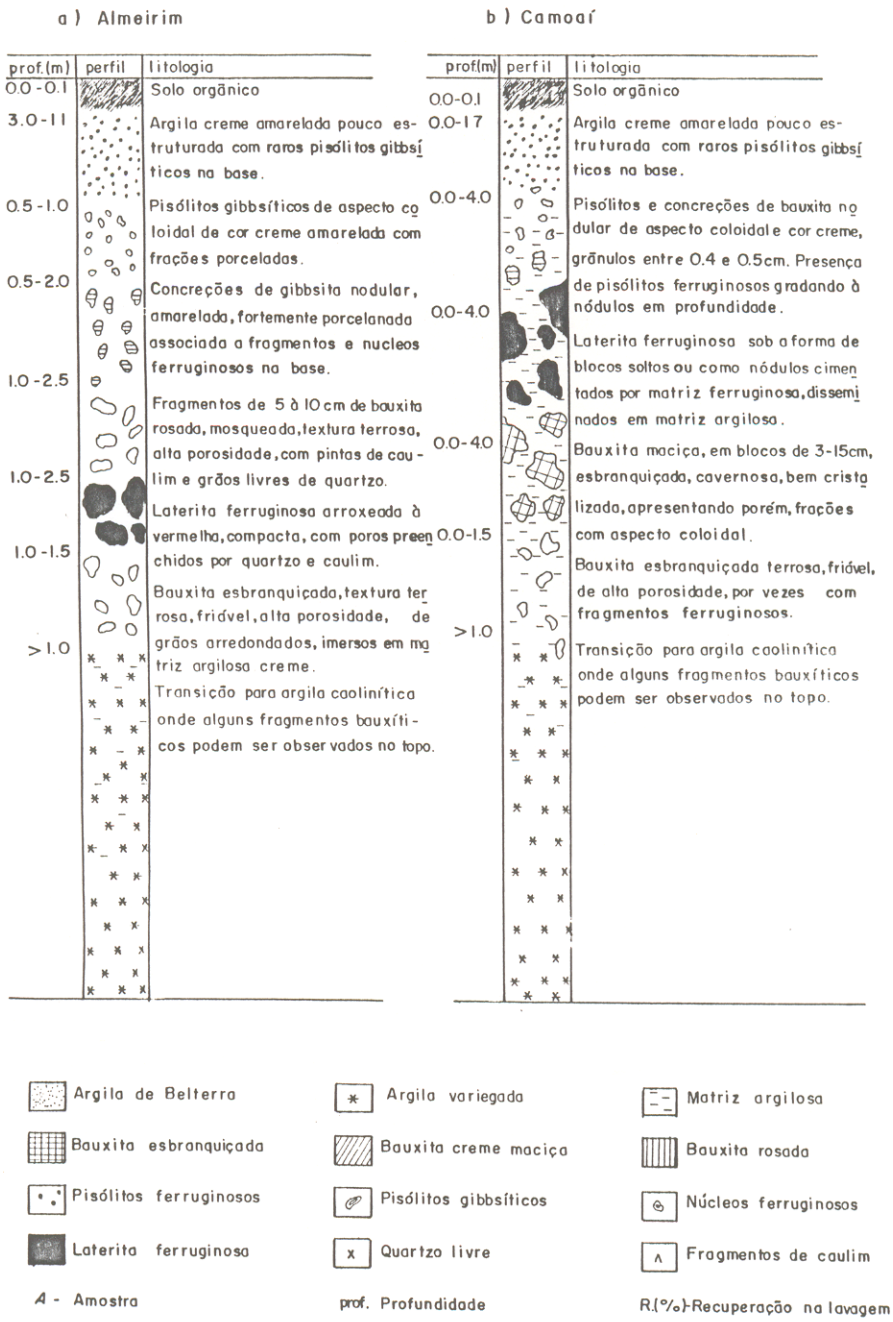


FIGURA 2.2: Estruturação geológica dos perfis típicos dos depósitos de bauxita de Almeirim (a) e Paragominas-Camoaí.(b).

2.2 - AMOSTRAGEM

2.2.1 - Coleta de amostras.

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas por re-amostragem de poços de lavra ou, testemunhos de poços de prospecção e de lavra das empresas MSL (Almeirim, FIGURA 2.3) e CBB (Camoaí-Este, FIGURA 2.4) . Em ambos os casos, as amostras foram sempre coletadas em poços circulares (50 cm de diâmetro) escavados manualmente, descritos e amostrados em canaleta retangular vertical (15x15 cm) aberta na parede do poço desde o topo até a base do perfil, em intervalos de 50 cm para poços em área de lavra , ou em espaçamentos definidos pela litologia do nível amostrado para os poços de prospecção. A primeira amostra coletada correspondia ao início da zona pisolítica e a última, ao início do nível argiloso quando a escavação era paralisada.

As amostras brutas coletadas das canaletas, ± 10 - 15 Kg, após descrição macroscópica "in situ", foram secas ao sol, quarteadas em pilha ou em quarteador tipo Jones, de acordo com a granulometria observada. Uma parte da amostra bruta foi destinada a arquivo na litoteca da empresa, outra após pesagem (m_1), fragmentada a úmido em britador de mandíbulas com abertura de saída de meia polegada, lavada sobre tela de malha quadrada, com abertura igual a 1 mm e seca em estufa a 105°C. A amostra lavada e seca foi pesada (m_2) para cálculo de recuperação percentual na lavagem (equação 2.1), e mais uma vez quarteada, em quarteador Jones, para facilitar posterior pulverização em moinho de discos, resultando na amostra de laboratório com granulometria inferior a 80 mesh (Figura 2.5).

$$\text{Recuperação (\%)} = (m_2 / m_1) \times 100 \qquad \text{equação (2.1).}$$

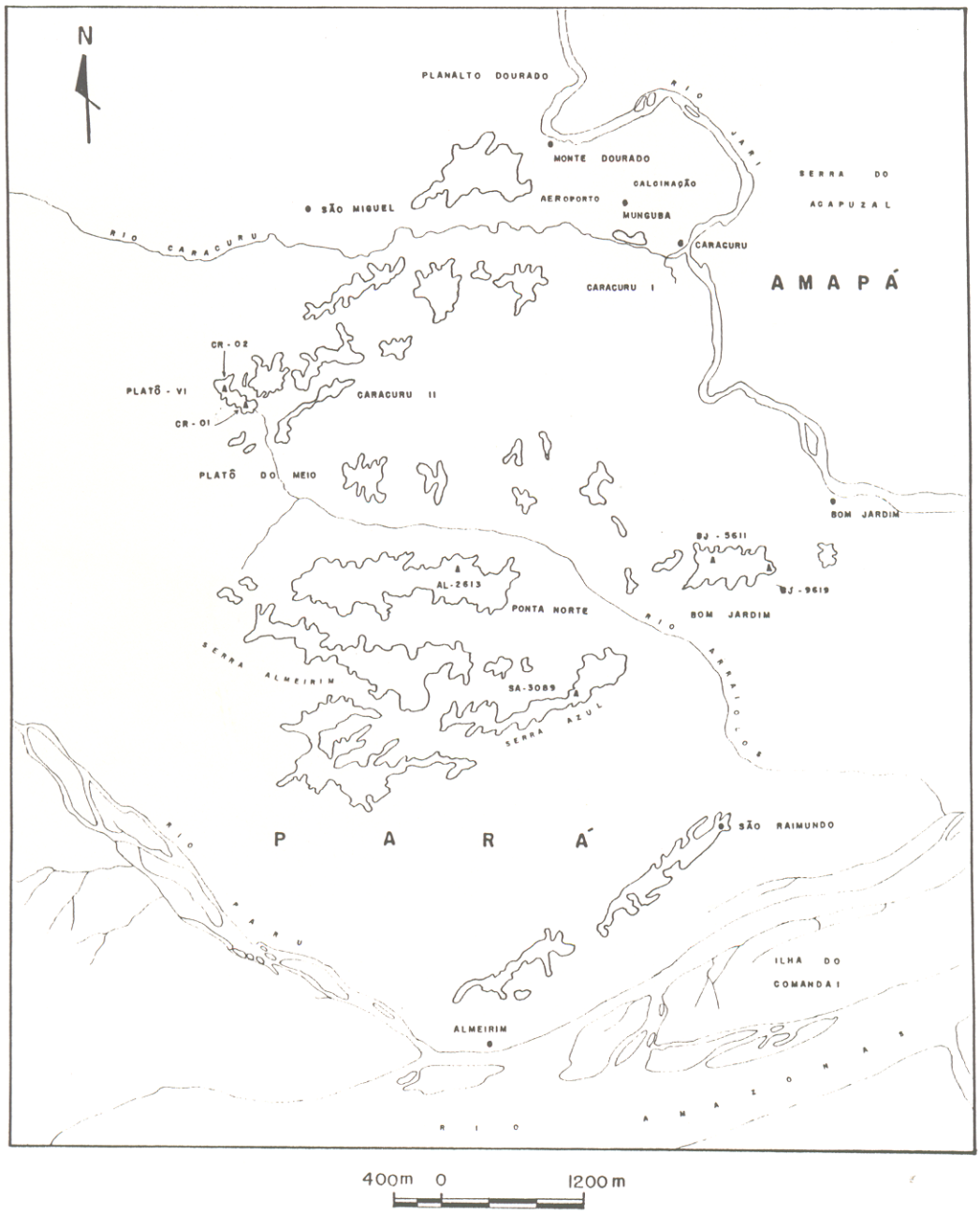


Figura 2.3: Mapa de localização das amostras coletadas no Distrito Bauxitífero de Almeirim.

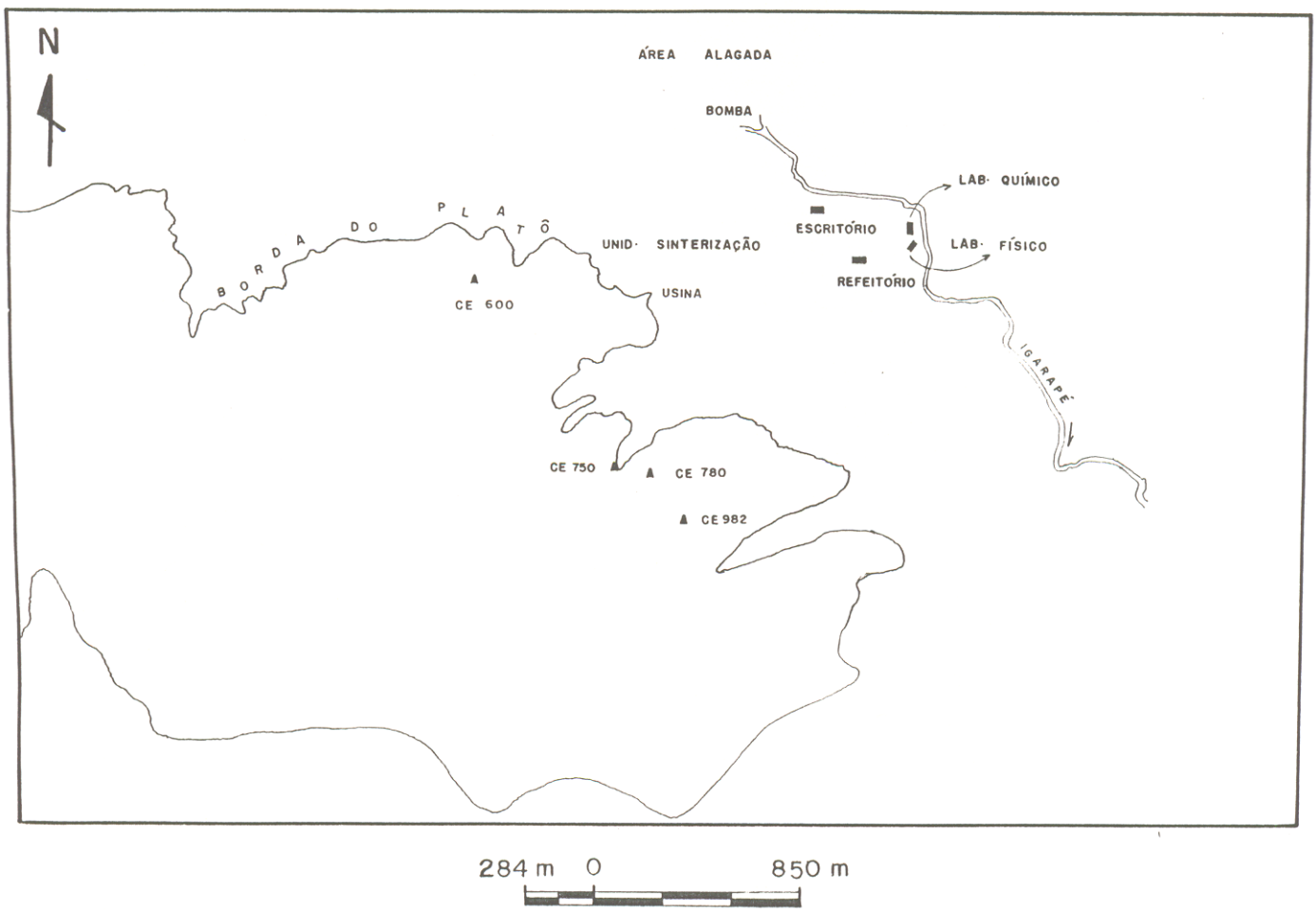


Figura 2.4: Mapa de localização das amostras coletadas no Distrito Bauxitífero de Paragominas-Camoaí.

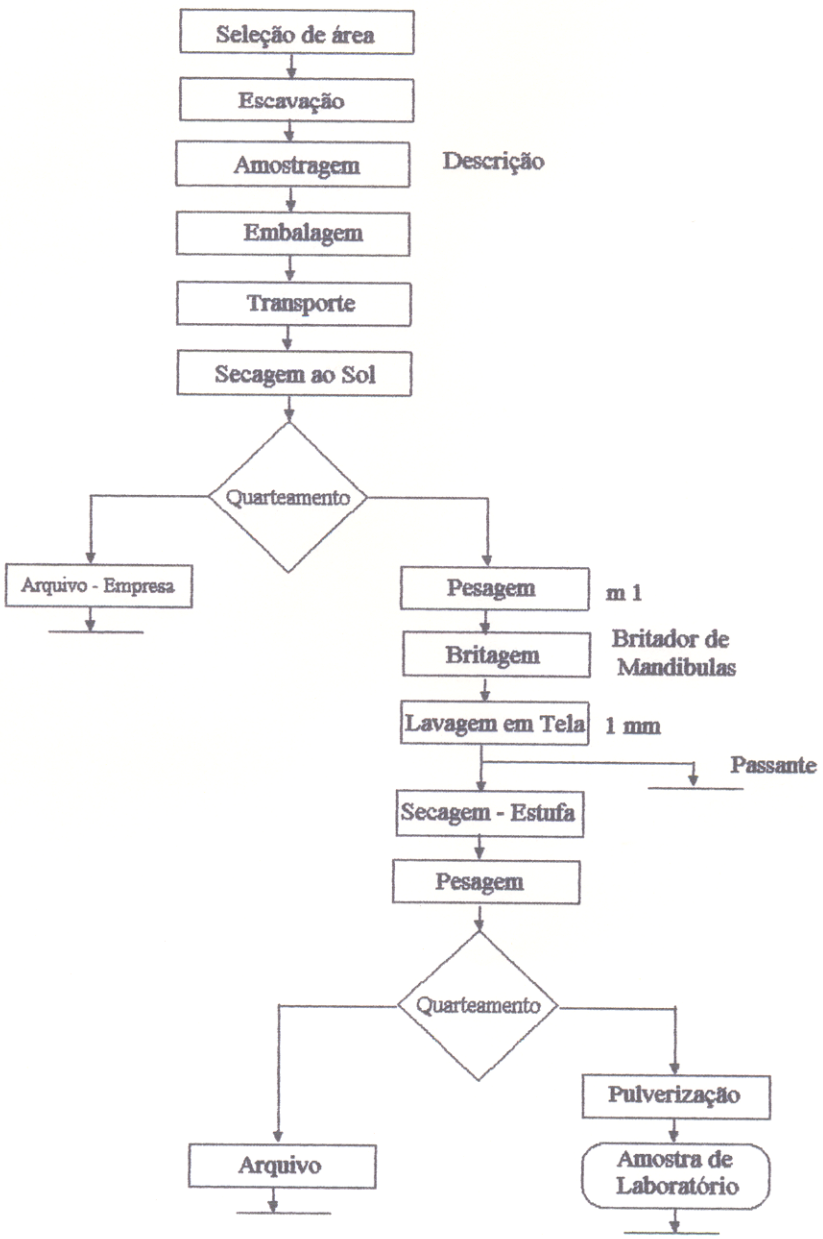


FIGURA 2.5: Fluxograma descritivo do preparo de amostras no campo

Foram processadas 76 amostras (FIGURA 2.6 e 2.7) referentes a 11 perfis lateríticos, assim distribuídos:❶ Distrito Bauxitífero de Almeirim: Caracuru II - Platô VI (Poço CR-01,**CR-02**, CR-03, prospecção); Serra de Bom Jardim (Poço **BJ-5611** e BJ9619, prospecção); Serra Azul (Poço **SA-3089**, prospecção); Serra de Almeirim-Norte (Poço **AN-2613**, prospecção); ❷ Distrito Bauxitífero de Paragominas: Camoai-Este (Poço **CE-780**, frente de lavra, CE750, CE-600, CE982, prospecção).

Desses, foram triados através dos resultados analíticos por FRX, 5 perfis completos (negrito), em um total de 33 amostras (Figura 2.7), para análise por DRX, considerados os mais representativos para este estudo, por representarem níveis bem diferenciados e contrastantes de modo a magnificar possíveis variações no comportamento dos elementos traços e na mineralogia. Os perfis não selecionados estão apresentados na Figura 2.7.

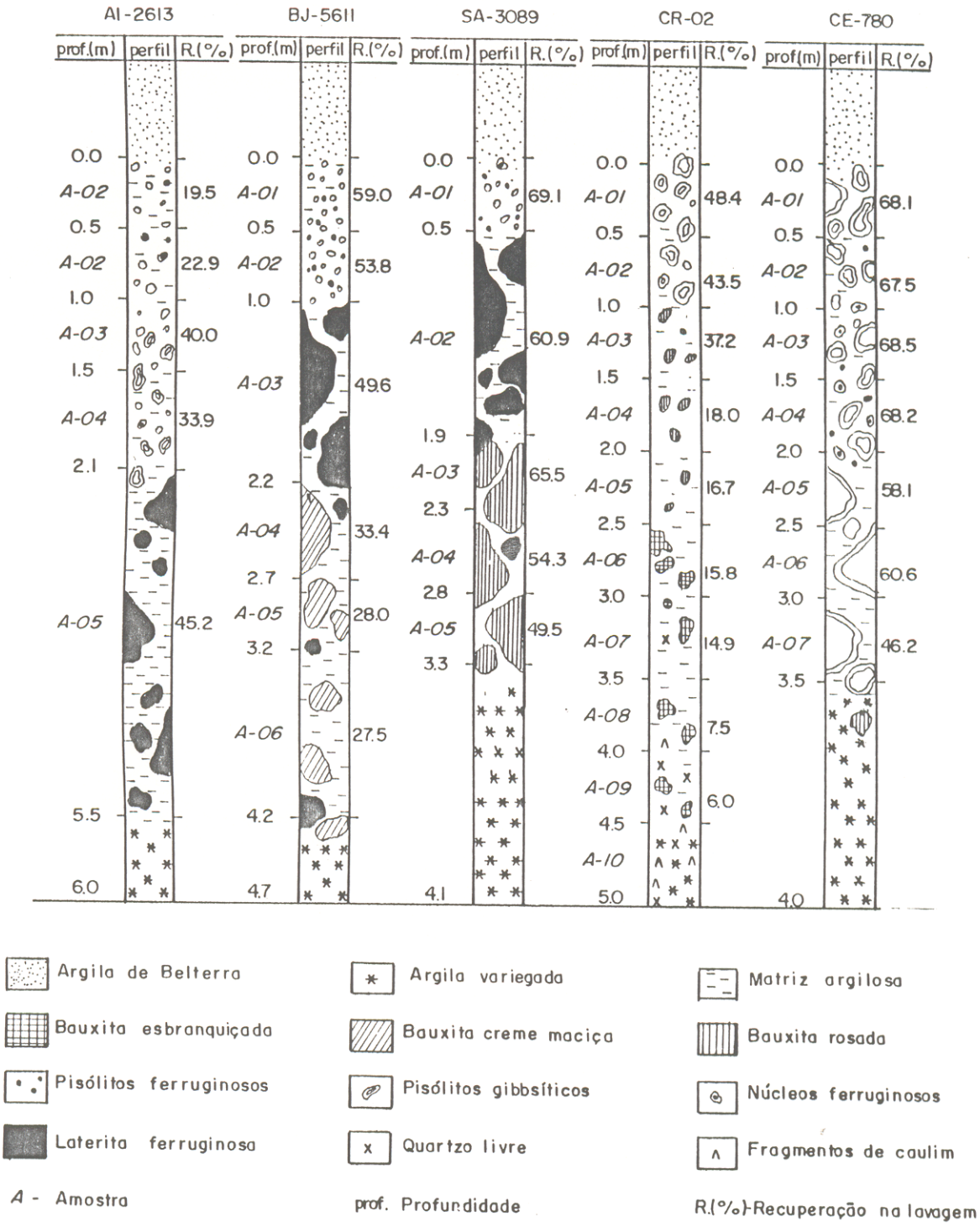


FIGURA 2.6: Estruturação geológica dos perfis analisados por FRX e DRX

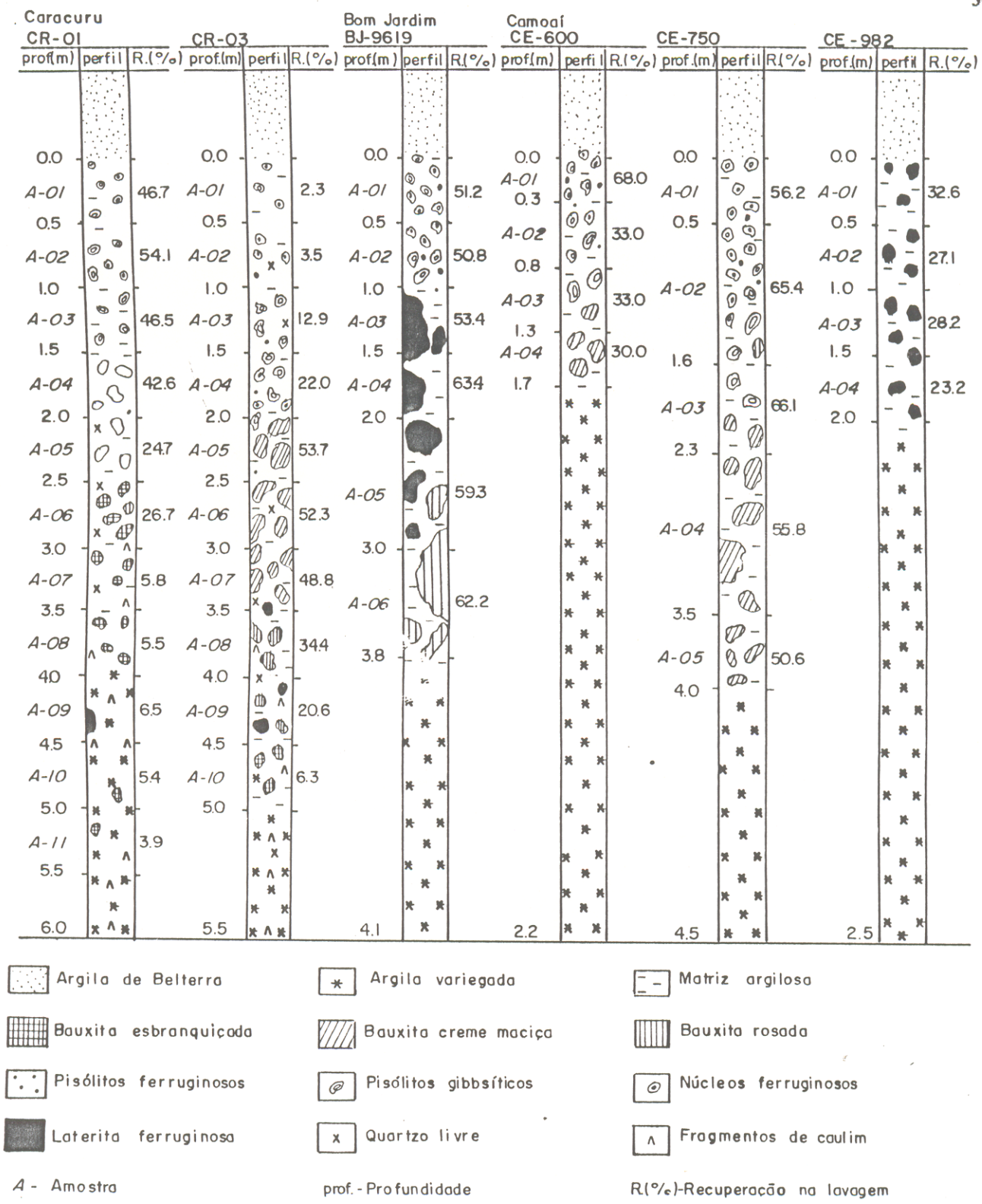


FIGURA 2.7: Estruturação geológica dos perfis analisados por FRX

3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Nesta fase do trabalho, foram desenvolvidos métodos para o preparo das amostras e análise química elementar dos elementos maiores (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2) e elementos traço (Zr, Ga, V, Nb, Cr) por FRX, empregando-se amostras previamente analisadas e padrões internacionais como referências de calibração. Determinação quantitativa do quartzo e da caolinita pelo método do padrão interno, além da estimativa da substituição do ferro pelo alumínio na estrutura da goethita e hematita, por DRX e demais fases mineralógicas principais por estequiometria.

3.1 - ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

3.1.1 - Bases do método

Na espectrometria de fluorescência de raios-x, os átomos são excitados por irradiação com raios-x , voltando ao estado normal pela emissão de raios-x característicos. Medidas do comprimento de onda desta radiação permitem a caracterização das espécies irradiadas (análise elementar qualitativa), e a intensidade da radiação emitida depende da concentração do elemento emissor, possibilitando a análise elementar quantitativa. Um espectrômetro de fluorêscencia de raios-X por dispersão de comprimento de onda, consiste básicamente, em um equipamento capaz de excitar, dispersar e medir a radiação caracteristica emergente da amostra.

Na análise quantitativa, a intensidade da radiação característica de um dado elemento em análise é convertida em concentração por meio de uma curva de calibração, isto é, uma curva com parâmetros descritivos conhecidos, construída com intensidades (contagens) de amostras

referência, porém, a intensidade medida é dependente tanto da concentração do elemento emissor, como da concentração dos demais elementos presentes na amostra (efeitos de matriz), além dos efeitos instrumentais e efeitos espectrais. Os efeitos instrumentais são superados por estabilização adequada e otimização de condições operacionais. A seleção adequada de cristais analisadores e do comprimento de onda da radiação medida, aliada à otimização de parâmetros instrumentais e tratamento matemático, geralmente são suficientes para contornar os fatores espectrais.

Fixados estes dois efeitos, a grandeza dos efeitos de matriz é determinada apenas por fatores inerentes as amostras como granulometria, composição química e mineralógica, forma de preparo, qualidade da superfície exposta e modo de exposição à radiação. Um método uniforme e adequado de preparo de amostras, torna a relação entre a intensidade da radiação emergente da amostra, função apenas da composição química e mineralógica, conforme mostrado pela equação (3.1).

$$R_i = f\,(C_i, C_{matriz}) \qquad \text{equação (3.1)}$$

Para a análise de elementos leves como o alumínio e silício, costituintes maiores nas bauxitas, a camada ativa no mecanismo de fluorescência é apenas da ordem de 5 a 50 μ. Portanto, uma completa homogenidade da amostra e redução adequada das dimensões das partículas são requeridas (JENKINS & DE VRIES, 1970). Os efeitos de matriz podem ser minimizados por:

❶ Preparo da amostra, no método da fusão a mineralogia original da amostra é destruida por reação química ,a quente, no estado líquido com fundentes e aditivos apropriados, produzindo ao final uma pastilha vítrea. Este processo é particulamente adequado à análise de elementos maiores, porém, como envolve diluição, reduz de maneira drástica as concentrações, e em

consequência as intensidades dos constituintes menores e traços, presentes na amostra, impedindo sua quantificação;

❷ Medida direta ou cálculo matemático do coeficiente de absorção de matriz através da medida do espalhamento coerente e/ou incoerente da radiação primária, do background, ou cálculo indireto do efeito de matriz (alfas) para um dado conjunto de padrões. A equação 3.2 mostra a base de cálculo matemático dos efeitos de matriz. O primeiro termo entre parêntesis, envolve a parte linear da curva de calibração e os coeficientes D e E, representam respectivamente, o background devido a fatores instrumentais e a inclinação da curva ou, sensibilidade. O segundo termo, refere-se aos fatores de matriz, responsáveis pelo desvio da linearidade. Assim, quando o o somatório de $A_{ij} \cdot C_j$ for zero, o fator de matriz é unitário e a relação entre intensidades e concentração é linear.

$$C_i = ((D_i + E_i R_i) \cdot (1 + \Sigma^{j}_{i=1} A_{ij} \cdot C_j)) \qquad \text{equação (3.2)}$$

A equação (3.3), ilustra o cálculo do desvio quadrático médio (S_c) de correlação, utilizada na estimativa de qualidade da curva de calibração, quanto mais próximo de zero estiver o valor determinado de S_c , melhor o seu ajuste.

$$S_c = ((C_{quim.} - C_{calc.}) / (n - p))^{1/2} \qquad \text{equação (3.3)}$$

Neste trabalho, foram empregadas pastilhas aglomeradas pelo ácido metil metacrílico e prensadas porque possibilitam a determinação de todos elementos os mensuráveis em uma única preparação, sendo os fatôres de correção de matriz (alfas) determinados por tratamento

matemático de intensidades e concentrações nominais para um dado conjunto de padrões de composição química e mineralógica similares às amostras em análise .

3.1.2 - Preparo de amostras

O preparo é uma etapa crítica, nos métodos analíticos por raios-x, principalmente, na análise de elementos leves dada a baixa espessura ativa, tornando necessária uma excelente homogeneidade superficial para uma estatística de contagem representativa. Na elaboração do método preparativo, tentou-se garantir resultados analíticos reprodutíveis, para ampla faixa de texturas, durezas, e de composição química mineralógica, encontradas nos materiais lateríticos. Neste sentido, foram utilizadas amostras de lateritas ferruginosas, bauxitas e caolins coletados no distrito de Almeirim.

Inicialmente buscou-se determinar condições ótimas de moagem, diluição, homogenização e prensagem visando a obter: (i) granulometria satisfatória às fases subsequentes de preparo e medidas de intensidade, minimizando efeitos de microabsorção e maximizando a reprodutibilidade das contagens. (ii) completa homogenidade entre amostra e aglomerante; (iii) resistência mecânica das pastilhas visando à facilitar o manuseio e resistência ao alto vácuo, mantido no espectromêtro de fluorescência de raios-x; (iv) qualidade da superficie a ser irradiada.

Adotou-se o processo de moagem a úmido com álcool isopropílico que propicia uma maior redução granulométrica, melhor homogeneização da amostra (FRANZINI et al, 1976) com redução de perdas das amostras sob forma de poeiras, evitando ainda, alterações mineralógicas como as decorrentes de desidratações parciais (VEEN, 1968).

Após conveniente adição de aglomerante e prensagem, as pastilhas mostraram que as medidas de contagem a partir de 30 minutos de cominuição eram estatisticamente semelhantes.

Adotou-se desta forma uma massa de amostra de 15g, relação massa de amostra/ volume de álcool isopropílico de 1:2 e tempo de moagem de 30 minutos.

3.1.2.1 - Definição das condições de moagem

Nos experimentos subsequentes foi utilizado um micro-moinho Retsch Vibro-3200, com bola única de ágata (diâmetro = 7 cm; massa= 465 g), operando de forma contínua em frequência de vibração de 40%.

Visando a definir a razão entre massa de amostra e o volume de álcool mais adequado, foi fixado inicialmente um tempo de moagem de 30 minutos, um volume de álcool isopropílico de 10 ml, com massas de amostra de 5, 10 e 15 g, sendo encontrada uma redução máxima para a razão 1:2, com cerca de 95% da amostra passante em malha de 400#. A Tabela 3.1 apresenta o resultado da distribuição granulométrica do produto da moagem da amostra de laterita ferruginosa, para uma massa de amostra constante e igual a 15g, razão volumétrica 1:2 e tempos de moagem de 0, 10, 20, 30 e 60 minutos. A amostra de bauxita, processada em igualdade de condições, apresentou maior percentagem passante em todas as telas, sendo portanto, mais facilmente cominuída .

TABELA 3.1: Análise granulométrica de produtos da moagem a úmido

	% Passante			
Tempo	80#	115#	250#	400#
0'	89.5	77.9	66.5	51.7
10'	99.3	97.5	82.5	57.2
20'	99.6	98.8	95.5	79.2
30'	99.9	99.7	97.2	82.2
60'	99.9	99.6	98.4	89.3

Amostra de laterita ferruginosa, m = 15 g; razão volumétrica = 1:2; tempo variável.

A Figura 3.1 ilustra que para ambas as amostras, a partir de 30 minutos de moagem, as intensidades medidas passam praticamente a independer da granulometria.

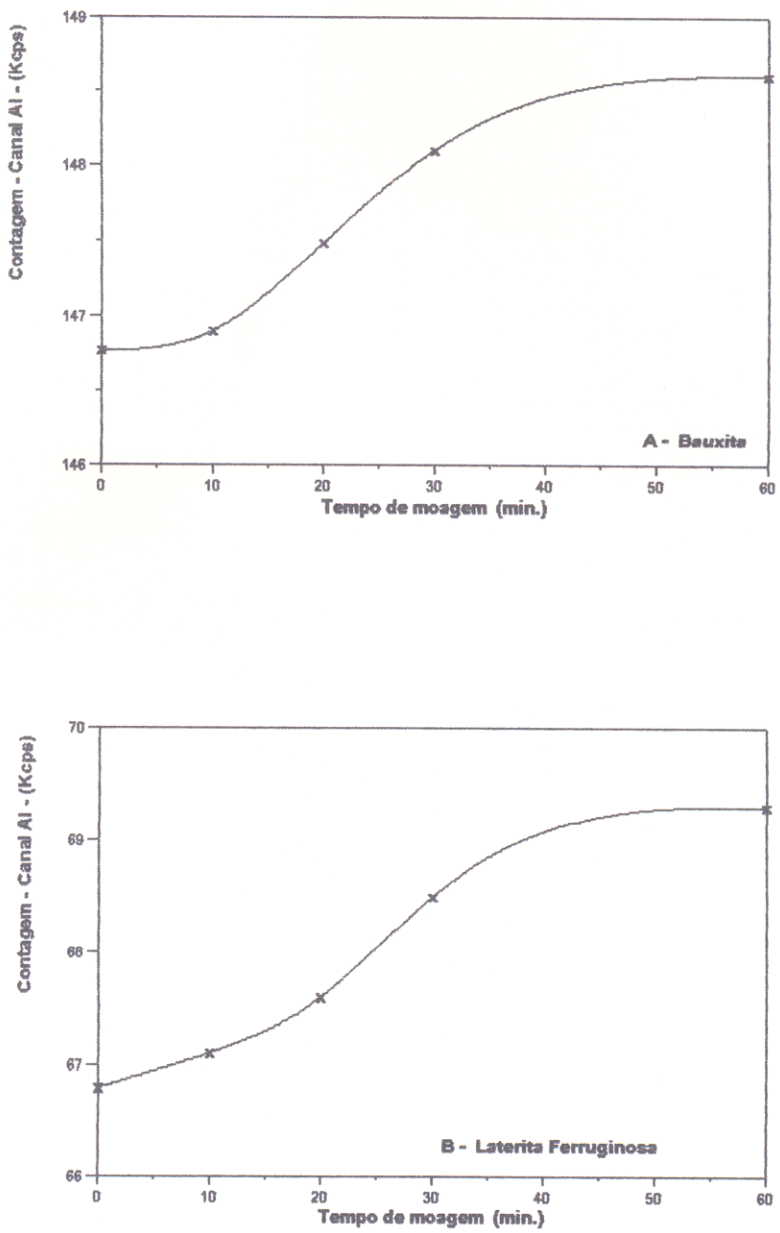


FIGURA 3.1: Intensidade medida (Kcps) versus tempo de moagem (minutos)

3.1.2.2 - Definição da massa de amostra

Levando-se em consideração a área total da amostra irradiada (A=12,6 cm^2) e baseando-se no comprimento de onda mais curto (de maior penetração), da radiação fluorescente a ser medida(Nb k_α = 0.75 Å), o coeficiente de absorção de massa (μ) (Tabela 3.2), a densidade (ρ) da pastilha preparada com a matriz mais leve (Tabela 3.3), o ângulo de "take off (ψ_2)" da radiação de 29°, e assumindo-se um fator de atenuação da radiação de $k = I / I_o = 10^{-2}$, a profundidade máxima ($p_{máx.}$) de penetração da radiação e a massa mínima ($m_{min.}$) de amostra podem ser calculadas a partir das equações (3.4) e (3.5).

$$\ln k = - (\mu \cdot \rho \cdot p_{máx.}) / \text{sen}\ \psi_2 \qquad \text{equação (3.4)}$$

$$p_{máx.} = (4.6 \cdot \text{sen}\ \psi_2) / (\mu \cdot \rho) = 0.37 \text{ cm}$$

$$m_{mín.} = \rho \cdot A \cdot p_{máx.} = 8{,}8 \text{ g} \qquad \text{equação (3.5)}$$

TABELA 3.2: Cálculo do coeficiente de absorção em massa para amostras típicas (Nb K_α = 0.75 Å)

Amostra	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	Fe2O3 (%)	TiO2 (%)	P.F. (%)	Zr (ppm)	μ (cm^2/g)
Laterita	17.1	30.9	39.9	1.4	10.4	313	15.01
Bauxita	7.5	58.2	3.2	1.8	29.2	532	4.4
Caolim	45.1	37.4	1.9	1.1	14.4	60	4.4

Assumindo uma massa de amostra de 10,0 g, o erro em considerar tal amostra como infinitamente espessa (E%), segundo CHUNG et al. (1974), para esta matriz será de 3.2 % (equação 3.6).

$$E\% = 100 / (e^{\mu\rho d} - 1) = 3.2\ \% \qquad \text{equação (3.6)}$$

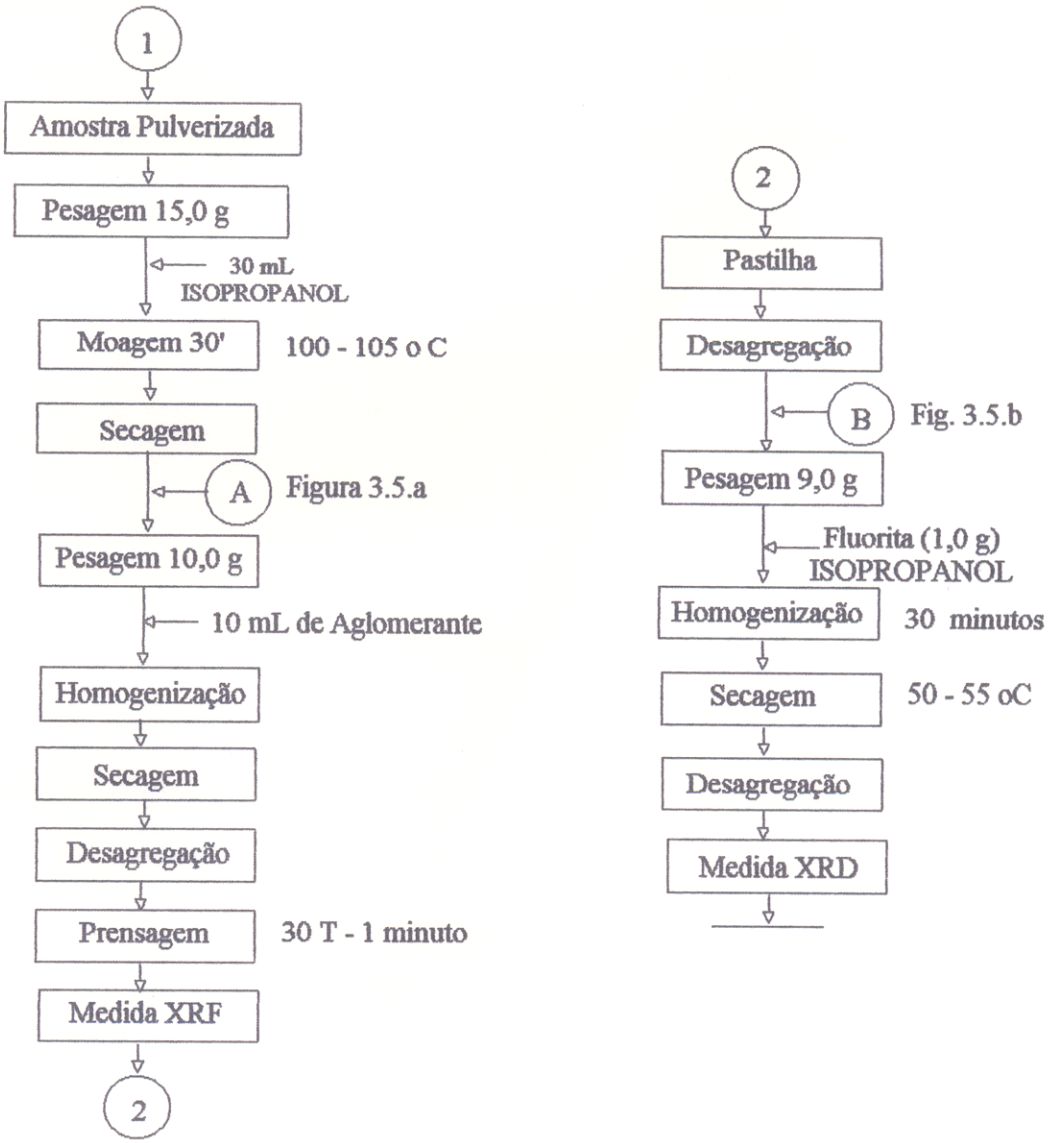


FIGURA 3.2: Fluxograma descritivo do preparo da amostra de laboratório. a. amostras para FRX b. amostras para DRX.

Diversos aglomerantes vem sendo utilizados no preparo de pastilhas prensadas para FRX, como celulose (CARBÓ et al., 1994), Amido de milho (PARRA et al., 1993), álcool polivinílico (VERDUMEN, 1977), Elvacite (STERN, 1976), ácido metil metacrílico (CHUNG et al., 1974). Neste trabalho foi utilizado o ácido metil metacrílico (AMMA) em função de seu baixo custo, disponibilidade no mercado e simplicidade de aplicação. Na definição da quantidade do aditivo necessária, a uma massa de 10 g dos materiais em teste, foram adicionadas volume suficiente de solução 2 % (peso/volume) de AMMA para dar aproximadamente 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 e 1.0 % do ácido na pastilha, verificando-se que níveis abaixo de 0.3% inclusive, não foram satisfatórios ao conjunto de materiais em exame, principalmente no caso de amostras ricas em argila, quando após secagem o material apresentava prensagem difícil, resultando em pastilhas quase sempre, frágeis e eventualmente com trincas e fissuras, que provavelmente não resistiriam a ação de rotação e do vácuo no espectrômetro de raios-X.

Por fim resolveu-se empregar 10 ml da solução de AMMA a 4 % (peso/volume) em acetona por 10g de amostra micropulverizada e seca (0.39% de AMMA na amostra), uma vez que soluções mais diluídas conduziriam a maior consumo do solvente, dificuldades de homogenização, aumento do tempo de secagem; e soluções mais concentradas, a dificuldades no preparo e manuseio das soluções devido a sua maior viscosidade. Após serem aglomeradas as amostras foram pastilhadas por prensagem a frio sob pressão de 2400 Kg/Cm^2 por um minuto, o que permitiu não apenas a análise de elementos traços e maiores em uma única preparação, como a análise em duplicata pela exposição e medida de intensidades em ambas as faces da pastilha. A Tabela 3.3 ilustra medidas dimensionais nas amostras pastilhadas (média de 5 preparações) preparadas segundo a Figura 3.2.a

TABELA 3.3: **Medidas dimensionais em pastilhas de amostras típicas (média de 5 preparações)**

Pastilha	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Volume (cm^3)	Densidade (g/cm^3)
Laterita	9.84±0.01	40.0±0.1	3.5± 0.1	4.40±0.3	2.24±0.15
Bauxita	9.95±0.01	40.0±0.1	4.2± 0.1	5.28±0.3	1.89±0.12
Caolim	9.93±0.01	40.0±0.1	4.3± 0.1	5.30±0.3	1.88±0.11

Para assegurar uma melhor qualidade da superficie da pastilha, as superficies da ferramenta de prensagem em contato com a amostra, foram polidas através de lixas d'água (400# e 600#), feltros com alumina (1 e 6 micra) e pasta de diamante (1 micra), usadas nesta sequência.

3.1.2.4 - Preparo de padrões

Foram empregadas como padrões de calibração, amostras de bauxitas e lateritas, correspondentes a níveis específicos de perfis lateríticos, coletados no distrito bauxitífero de Trombetas e analisadas por FRX, utilizando padrões internacionais de calibração pela Universidade de Hannover - Alemanha, cujos resultados estão descritos em TRUCKENBRODT et al. (1991).

Estas amostras tomadas da litotéca do Centro de Geociências da UFPA, apresentavam granulometria inferior a 80 mesh, sendo então submetidas a tratamento similar as amostras em análise (FIGURA 3.2.a).

Alíquotas de um dos padrões (SB-03) sofreu adição a úmido em agitador planetário de 1000 ppm (SB-31), 2000 ppm (SB-32) e 3000 ppm (SB-33) expressos na forma elementar dos óxidos de zircônio, cromo e vanádio, constituindo a série de adição denominada HADD.

3.1.3 - Desenvolvimento do método

3.1.3.1 - Descrição do equipamento e das condições experimentais.

A análise química elementar foi realizada nos laboratórios da Albrás - Alumínio Brasileiro S.A., empregando um espectrômetro de fluorescência de raios-X, Philips modêlo PW1606, dispersão de comprimento de onda, tubo tipo **end window** com anôdo de ródio, operando a 25 mA e 40 kV, e composto por 23 canais fixos de leitura simultânea e um canal de leitura sequencial. Nos canais fixos foram medidos os elementos: ferro, alumínio, titânio, silício, gálio , vanádio e no canal sequêncial nióbio, zircônio e cromo.

Na determinação do nióbio e zircônio assumiu-se uma inclinação da linha base decaindo linearmente na região entre 28,00º e 31,00º2θ, sendo calculado ponderalmente o valor do **background** a partir de medidas de contagens da linha base em posições limpas assimétricas em relação ao pico, conforme sugerido por FERREIRA & MORAES (1987). Empregou-se a linha K_β do zircônio, devido a possibilidade de superposição da linha Zr K_α com a linha Sr k_α (Figura 3.3), elemento não analisado. A linha Cr K_β ocorre na parte linear do espectro , onde o **background** é pequeno e constante, sendo portanto, sua correção negligenciável.

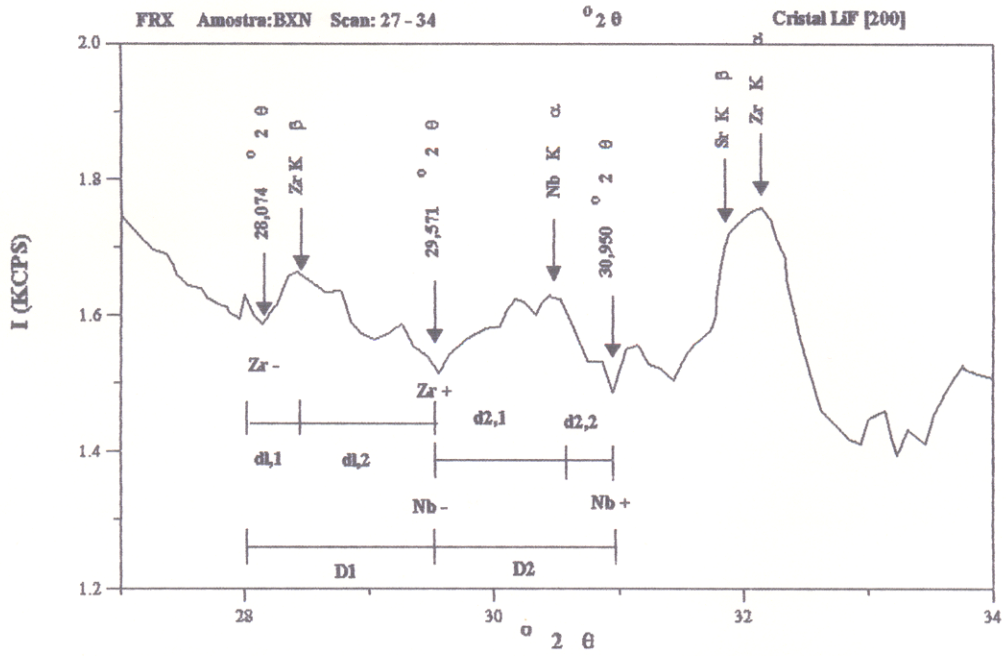


Figura 3.3 : Espectro parcial (FRX) do padrão internacional de bauxita BXN, demonstrando posição angular de leitura (2θ) para correção de background variável do Zr e Nb.

TABELA 3.4: Posição e deslocamento angular para medida do "background" do elementos Zr e Nb

ELEMENTO	LINHA (2θ) Pico	background	OFFSET
		Zr- 28.07	-offset = 0.46
Zr	K_β 28.53		
		Zr+ 29.57	+offset = 1.041
		Nb- 29.57	-offset = 0.869
Nb	K_α 30.44		
		Nb+ 30.95	+offset = 0.510

Cristal LiF 220.

$$R_{corrigido} = d \bullet I_{medido} + b \qquad \text{equação (3.7)}$$

$$d = r(1) / r(n) \qquad \text{equação (3.8)}$$

$$b = r(1) - r(n) \qquad \text{equação (3.9)}$$

O tempo de contagem foi determinado para dar 1% de desvio relativo padrão a um nível de 95% de confiança (ADLER, 1966). Devendo-se ressaltar que os tempos reais de medida para os canais fixos foram na verdade maiores, dada a rigidez de software que os mantém acionados durante a leitura dos elementos programados para o canal de varredura. A Tabela 3.5 ilustra as condições operacionais empregadas na medida das contagens de padrões e amostras.

TABELA 3.5 : Condições Instrumentais para análise elementar por FRX

Elemento	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
Linha (Å)	K_α 0,834	K_α 0,712	K_α 0,275	K_α 0,94	K_α 0,250	K_β 0,209	K_α 0,134	K_β 0,079	K_α 0,075
Take off (°)	44	44	44	29	29	29	29	29	29
Cristal	PE	PE	LIF (200)	LIF (200)	LIF (200)	LIF (220)	LIF (200)	LIF (220)	LIF (220)
Canal:	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Varredura	Fixo	Varredura	Varredura
2θ:	-	-	-	-	-	94.140	-	28.530	30.440
Background	-	-	-	-	-	-	-	0.46/1.04	0.87/0.51
Atenuador	$2x2^{1/2}$	4	2	$2x2^{1/2}$	2	$2^{1/2}$	2	$2^{1/2}$	$2^{1/2}$
Tempo de Medida(s):									
Pico	60	60	60	60	60	120	60	40	80
Background	-	-	-	-	-	-	-	40	40
Detector:	FL	FL	PS	PS	PS	SC	PS	SC	SC
Janela	PLP 1µm	PLP 1µm	Be 100µm	Be 100µm	Be 100µm	Be 300µm	Be300µm	Be 300µm	Be 300 µm
Gás	P10	P10	Kr	Kr	Kr	-	Xe	-	-
Vazão (L/h)	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-
Discriminador	60/20	50/30	35/35	35/35	30/40	60/20	30/40	60/20	60/20

3.1.3.2 - Modelo de calibração

A calibração consta no processo de conversão de contagens medidas pelo equipamento em concentrações, através de análise de regressão múltipla envolvendo intensidades e concentrações para um conjunto de amostras de calibração, junto a cálculos matemáticos para correção de matriz.

O modelo de calibração empregado foi desenvolvido pelos laboratórios de aplicação da Philips-Eindhoven (software PW1692 versão 3.1) e reune termos dos modelos de Lucas Tooth & Pyne, Lachance & Trail, Claisse & Quintin, De Jongh's apud RASBERRY & HEINRICH (1974), segundo a equação (3.10).

$$C(i)= D(i) - \Sigma (L(l) \cdot Z(i)) + E(i) \cdot r(i) / r(s) \cdot \{ 1 + \Sigma (a(i,j) \cdot Z(j)/100) + \Sigma(b(i,k) \cdot Z(k)/(100+c(i))) + \Sigma(g(i,m,n) \cdot Z(m) \cdot Z(n)/10000)\} \qquad \text{equação (3.10)}$$

O **software** possibilita o emprego de alfas (coeficientes matemáticos de correção de matriz) práticos, calculados durante a rotina de calibração e baseados na configuração e geometria do espectrômetro, nas condições operacionais, linha medida, espectro do tubo, coeficientes de absorção, rendimento fluorescente, concentração e contagens dos padrões de trabalho, e de alfas empíricos calculados **on line** com base em condições operacionais médias e nas concentrações e contagens dos padrões.

Trabalhos preliminares comparando-se a eficiência dos dois modelos de cálculo dos coeficientes de matriz para um conjunto de calibração composto por 40 de padrões de trabalho. Utilizando a correção de matriz pelos alfas práticos, foram observadas distorções nos resultados para os elementos maiores, principalmente SiO_2 e Al_2O_3 quando as concentrações de Fe_2O_3

eram baixas, provavelmente devido ao efeito mineralógico provocado por variações no teor de caulinita, quartzo e gibbsita e efeitos absorção-reforço da radiação secundária pelo ferro, insuficientemente corrigidos, enquanto os alfas empíricos forneciam um melhor alinhamento dos padrões, porém, o número limitado de padrões disponíveis, levavam a não convergência matemática dos canais por ocasião da medida das amostras, tornando impraticável a análise.

Desta forma, decidiu-se trabalhar em faixas de concentração mais estreitas com variações mineralógicas menos acentuadas, selecionando-se padrões e desdobrando o conjunto de calibração original em dois outros menores, denominados arbitrariamente de **HSUP**, para amostras de níveis menos argilosos e com maiores teores de ferro e **HINF** para amostras mais aluminosas e com baixo teor em ferro, com o cálculo dos efeitos de matriz pelo modelo de alfas práticos, obtendo-se resultados analíticos satisfatórios.

Amostras com teores de vanádio, cromo ou zircônio fora de um destes conjuntos de padrões, foram análisadas usando-se padrões da série **HADD** composta pelos padrões da série **HSUP** e pelas tres amostras que sofreram adição (secção 3.12.4).

3.1.3.3 - Resultados e erros analíticos

A composição nominal dos conjuntos de calibração, os alfas calculados, os parâmetros e as curvas de calibração dos elementos analisados para cada matriz, são mostrados no anexo a.

Os erros na medida da concentração das amostras podem ser estimados diretamente, a partir da variância das contagens dos padrões e variância das contagens das amostras, ou indiretamente, como descrito por PLESCH (1978), através de um fator (S_c), estimador do ajuste dos pontos experimentais à reta de calibração (equação 3.11), e um fator (S_a), estimador do desvio

das concentrações das amostras analisadas, em relação à média do conjunto de calibração (equação 3.12), com o erro sobre as concentrações das amostras (S_X) dado pela combinação dos fatores S_c e S_a (equação 3.13), sendo esta última aproximação empregada neste trabalho.

Os resultados analíticos e os êrros analíticos calculados estão também apresentados no anexo a, onde os teores de Al, Si, Ti, Fe encontram-se expressos como percentagem em óxidos enquanto os teores de V, Cr, Ga, Zr e Nb, sob a forma elementar em ppm.

$$S_c = (\Sigma(C_{quím.} - C_{calc.}) / (n-k))^{1/2} \qquad \text{equação (3.11)}$$

$$Sa = \{1 + (1/n) + ((C_i - C_{médio})^2 / \Sigma((C_i - C_{médio})^2)\}^{1/2} \qquad \text{equação (3.12)}$$

$$S_X = S_a \cdot S_c \qquad \text{equação (3.13)}$$

3.1.3.4 - Exatidão e precisão.

A exatidão relaciona a composição determinada à composição real da amostra, e pode ser entendida como um desvio absoluto médio do valor da concentração real de uma dada amostra, enquanto a precisão expressa a concordância entre o valor observado e o valor verdadeiro da medida. Um resultado preciso torna-se acurado quando a conversão das contagens em composição é correta.

A precisão estima os erros na preparação da amostra, tais como má homogenização e acabamento superficial deficiente; erros na concentração dos padrões, erros na estatística de contagem, erros inerentes à falta de correspondência entre composição da amostra e e do conjunto de calibração e erros aleatórios devido ao arranjo analítico.

Na espectrometria de fluorescência de raios-X, a precisão é fácil de ser determinada diretamente, porém, a exatidão sómente pode ser estabelecida por comparação com outros métodos analíticos.

3.1.3.4.1 - Exatidão

Na avaliação da exatidão, empregou-se o padrão internacional BXN do Centro de Pesquisas Petrográficas e Geoquímicas (CRPG) de Nanci (França), e quatro outras amostras - B18, BO6 e C10, C13 para os conjuntos de calibração HSUP e HINF, respectivamente - analisadas no laboratório de Hannover.

A Tabela 3.6, lista os valores composicionais recomendado, médio e desvio padrão para o padrão internacional de bauxita BXN e os os resultados analíticos encontrados com erros analíticos associados. As Tabelas 3.7 e 3.8 apresentam a concordância entre os valôres analíticos encontrados neste trabalho e os valores nominais para as amostras B18, B06, C10, C13. A concordância entre os resultados analíticos encontrados neste trabalho e valores recomendados internacionalmente ou por outros laboratórios é boa, sendo os maiores desvios apresentados pelos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3, determinado para a amostra BXN, quando analisada pelo conjunto de calibração HINF, provavelmente devido a fatores mineralógicos, porém, mesmo estes resultados mais discrepantes, encontram-se dentro do intervalo de aceitação (I_a), dado pelo limite de distinção ao nível de 95% de confiança (equação 3.15).

$$\Delta_U = t(f,p) \cdot S_x \cdot 2^{1/2} \qquad \text{equação (3.14)}$$

$$Ia = C_i \pm \Delta_U \qquad \text{equação (3.15)}$$

Tabela 3.6: Concordância entre resultados analíticos e valores propostos na literatura para o padrão internacional BXN, - medidas isoladas de uma mesma preparação para os conjuntos de calibração HSUP e HINF.

BXN	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	T iO2 (%)	Fe2O3 (%)	Total[1] (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
Recomendado	54,21[a]	7,40[a]	2,37[a]	23,17[a]	99,9	310[a]	290[a]	70[a]	520[a]	58[a]
Médio	54,53[b]	7,39[b]	2,41[b]	23,27[b]	99,2	330[a]	307[a]	75[a]	512[a]	58[a]
Desvio	1,27[b]	0,48[b]	0,26[b]	0,87[b]	2,2	77[a]	75[a]	19[a]	89[a]	5[a]
HSUP	54,59	7,43	2,38	23,07	99,8	301*	283*	68	512	48@
Sx	1,77	0,39	0,08	0,68	2,0	34	31	1	31	2
HINF	53,88	6,71	2,37	22,98	97,7	301*	283*	72	507	52
Sx	1,35	0,87	0,08	0,68	1.9	30	31	5	33	4

(a. GOVINDARAJU & ROELANDTS, 1989; b. SCHORIN,1979; *, Matriz HADD; @, Fora da Curva; 1 - P.F. Incluso)

TABELA 3.7: Concordância entre resultados analíticos e valores nominais para amostras B18 e B06

			MATRIZ HSUP							
AMOSTRA	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	Fe2O3 (%)	TOTAL[1] (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
B18										
Nominal	59,95	1,96	1,60	5,82	99,6	116	97	74	533	44
Encontrado	60,26	2,45	1,59	5,50	99,8	112	112	68	554	44
Erro (Sx)	1,81	0,39	0,07	0,46	2,0	5	8	1	31	2
BO6										
Nominal	57,90	5,85	1,26	4,98	99,5	115	93	58	487	37
Encontrado	57,50	5,12	1,20	5,29	98,9	125	92	61	493	38
Erro (Sx)	1,79	0,39	0,07	0,46	2,0	14	8	1	31	2

1 - P.F. inclusa

TABELA 3.8: Concordância entre resultados analíticos e valores nominais para as amostras C10 e C13.

			MATRIZ HINF							
AMOSTRA	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	Fe2O3 (%)	TOTAL[1] (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)
C10										
Nominal	51,78	15,04	2,01	5,07	99,9	130	106	65	948	54
Encontrado	51,46	16,12	1,94	5,35	100,9	125	112	66	945	57
Erro (Sx)	1,33	0,84	0,08	0,45	1,7	29	1	5	31	4
C13										
Nominal	38,75	29,14	1,80	11,52	99,9	208	136	70	607	56
Encontrado	39,06	29,25	1,89	11,04	100,9	215	156	74	627	57
Erro (Sx)	1,36	0,87	0,08	0,43	1,7	29	1	5	32	4

1- P.F. inclusa

3.1.3.4.2 - Precisão

Partindo-se de uma amostra de bauxita e outra de laterita, coletadas em Almeirim e de composição aproximada as utilizadas na fase de preparo de amostras, foram preparados em igualdade de condições, cinco pastilhas de cada uma, cujas concentrações foram determinadas na matriz **HINF** e **HSUP** respectivamente, para determinação da precisão do método. As Tabelas 3.9 e 3.10 mostram os resultados e erros analíticos, médias e desvios padrões.

Os dados estatísticos mostram que a precisão dos resultados é satisfatória e os erros analíticos totais estimados, suplantam os erros de preparação. As principais causas de êrro parecem resultar de problemas na homogeneização e de variações instrumentais não compensadas.

TABELA 3.9: Análise em quintuplicata para uma amostra de bauxita - conjunto de calibração HINF.

AMOSTRA	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	Fe2O3 (%)	P.F.[1] (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Total (%)
BX-01	59,49	6,32	1,57	1,39	30,63	150	157	96	452	32	99,5
	1,45	0,82	0,08	0,53	0,44	34	8	6	39	4	1,9
BX-02	59,87	6,32	1,58	1,40	30,58	152	150	95	438	32	99,8
	1,46	0,82	0,08	0,53	0,44	33	8	6	40	4	1,9
BX-03	59,74	6,37	1,57	1,38	30,33	148	174	96	433	31	99,5
	1,46	0,82	0,08	0,53	0,44	35	8	6	40	4	1,9
BX-04	59,60	6,36	1,57	1,39	30,45	154	166	96	432	32	99,5
	1,45	0,82	0,08	0,53	0,44	33	8	6	40	4	1,9
BX-05	59,77	6,36	1,57	1,38	30,52	152	158	96	445	31	99,7
	1,46	0,82	0,08	0,53	0,44	33	8	6	39	4	1,9
Média	59,69	6,35	1.57	1,39	30,50	151	161	96	440	32	99,6
Desv. Padrão	0,15	0,02	0,01	0,01	0,12	2	9	0,4	9	0,6	0,2
Sx	0,16	0,03	0,01	0,01	0,12	2	10	0,5	9	0,6	0,2

1 - P.F. por gravimetria

TABELA 3.10: Análise em quintuplicata para uma amostra de laterita - conjunto de calibração HSUP.

AMOSTRA	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	Fe2O3 (%)	P.F. (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Total (%)
LT-01	30,64	17,21	1,39	39,98	10,46	1268	1302	70	326	22	100,0
	1,41	0,38	0,07	0,49	0,12	37	33	1	57	2	1,7
LT-02	30,05	17,05	1,39	40,00	10,28	1293	1291	71	340	23	99,1
	1,42	0,38	0,07	0,49	0,12	37	33	1	57	2	1,7
LT-03	30,52	17,06	1,38	38,69	10,45	1273	1366	70	301	22	98,4
	1,41	0,38	0,07	0,49	0,12	37	33	1	58	2	1,7
LT-04	30,24	17,15	1,39	39,54	10,33	1253	1298	71	309	23	98,9
	1,41	0,38	0,07	0,49	0,12	37	33	1	58	2	1,7
LT-05	30,32	17,10	1,39	39,95	10,64	1271	1286	70	320	22	99,7
	1,41	0,38	0,07	0,49	0,12	37	33	1	58	2	1,7
Média	30,35	17,11	1,39	39,63	10,43	1272	1309	70	319	22	99,3
Desv. Padrão	0,23	0,07	0,004	0,56	0,14	14	33	0,6	15	0,6	0,6
Sx	0,24	0,07	0,005	0,59	0,15	15	34	0,6	16	0,6	0,6

1- P.F. por gravimetria.

Na avaliação da reprodutibilidade do método, uma amostra aleatoriamente separada de cada grupo utilizado na determinação da exatidão, BX-3 e LT-1, foi análisada cinco vezes. Os resultados para concentração estão apresentados nas Tabelas 3.11 e 3.12.

TABELA 3.11: 5 medidas da pastilha de bauxita BX-3 na matriz HINF.

AMOSTRA	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	Fe2O3 (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Total[1] (%)
BX-3.1	59,86	6,35	1,58	1,40	146	149	96	439	31	99,6
	1,46	0,82	0,08	0,53	36	8	6	39	4	1,9
BX-3.2	59,77	6,37	1,57	1,38	149	157	96	432	32	99,5
	1,46	0,82	0,08	0,53	35	8	6	40	4	1,9
BX-3.3	59,83	6,37	1,57	1,38	151	154	96	432	32	99,6
	1,46	0,82	0,08	0,53	34	8	6	40	4	1,9
BX-3.4	59,88	6,37	1,57	1,38	150	153	95	436	31	99,6
	1,46	0,82	0,08	0,53	34	8	6	40	4	1,9
BX-3.5	59,66	6,36	1,57	1,39	152	156	96	430	32	99,4
	1,46	0,82	0,08	0,53	33	8	6	40	4	1,9
Média	59,80	6,36	1,57	1,39	150	154	96	434	32	99,5
Desv. Padrão	0,09	0,009	0,004	0,009	2	3	0,5	4	0,6	0,1
Sx	0.09	0.009	0.005	0.009	2	3	0,5	4	0.6	0.1

1 - P.F. - Incluso

TABELA 3.12: 5 medidas da pastilha de laterita LT-1 na matriz HSUP.

AMOSTRA	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	Fe2O3 (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Total[1] (%)
LT-1.1	30,68	17,19	1,38	39,80	1293	1302	71	326	22	99,8
	1,41	0,38	0,07	0,49	37	33	1	57	2	1,7
LT-1.2	30,58	17,16	1,39	39,90	1288	1347	70	320	23	99,8
	1,41	0,38	0,07	0,49	37	34	1	58	2	1,7
LT-1.3	30,43	17,12	1,39	39,93	1269	1317	70	313	22	99,6
	1,41	0,38	0,07	0,49	37	33	1	58	2	1,7
LT-1.4	30,80	17,16	1,39	39,91	1282	1352	70	306	22	100,0
	1,41	0,38	0,07	0,49	37	34	1	58	2	1,7
LT-1.5	30,33	17,07	1,39	39,95	1264	1290	70	338	22	99,5
	1,41	0,38	0,07	0,49	37	33	1	57	2	1,7
Media	30,56	17,14	1,39	39,90	1279	1322	70	321	22	99,8
SDes	0,19	0,05	0,004	0,058	12	27	0,5	12	0,5	0,2
Sx	0,20	0,05	0,005	0,061	13	29	0,5	13	0,5	0,2

1- P.F. incluso

Análises estatísticas para comparação de médias e variâncias, entre a média dos resultados destas medidas e a média de cada grupo mostraram que nenhuma diferença ao nível de confiança de 95% pode ser assinalada. Desta forma, o método apresenta precisão, exatidão e reprodutibilidade adequadas.

3.2 - ANÁLISES MINERALÓGICAS

3.2.1 - Bases do método

Uma fase cristalina é definida por um arranjo ordenado e periódico de átomos, íons ou moléculas. Este arranjo geométrico, definido por um dos retículos de Bravais, apresenta espaçamentos interplanares característicos e descritos matematicamente pelos índices de Miller.

Na difração de raios-x, a interferência da radiação espalhada na estrutura cristalina é observada apenas em direções discretas (picos de difração), os ângulos entre o feixe de radiação primária e a difratada (2θ), estão relacionadas com com os parâmetros do retículo através da equação de Bragg (equação 3.16), possibilitando a identificação de fase responsável por uma dada reflexão através de pesquisa e comparação de seu padrão difratométrico, áqueles constantes de biblioteca de padrões como o PDF-2 do **JCPDS - International Center for Diffraction Data (Joint Comitee of Powder Diffraction Samples).**

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \qquad \text{equação (3.16)} \qquad \text{(Equação de Bragg)}$$

Mudanças na estrutura por substituição diadóquica, provocam em geral, alterações nos ângulos de difração e nas intensidades da radiação difratada, possibilitando em alguns casos, a medida da extensão da substituição. Não havendo para uma dada fase particular, mudanças estruturais, a intensidade de um pico de difração pode ser empregada na determinação da concentração desta fase.

A análise quantitativa pela difratrômetria de raios-X (DRX) pode ser realizada por um dos seguintes métodos: ❶ padrão interno, no qual um mineral padrão é adicionado às amostras e, as medidas de difração são conduzidas sobre o analito e o mineral adicionado; ❷ medida direta em que são determinadas o coeficiente de absorção de massa da amostra, além dos picos de difração do analito; ❸ método da dupla diluição, que relaciona intensidades de difração de amostras preparadas com aglomerantes adequados em duas razões de diluição distintas versus concentração de padrões; ❹ regressão múltipla determinando constantes de calibração para curva de trabalho, relacionando intensidade de uma linha de difração a concentração da respectiva fase.

A intensidade de qualquer reflexão (hkl) dos raios-X difratados por uma amostra polifásica cristalina, de orientação aleatória e infinitamente espessa pode ser relacionada a quantidade de um composto na amostra, a matriz e geometria instrumental (KLUG & ALEXANDER, 1954; NORRISH & TAYLOR, 1962).

$$I_{(hkl)} = K\{(F)^2 \cdot LP \cdot P \cdot T \cdot A(\theta) \cdot (V/v^2)\}_{(hkl)} \qquad \text{equação (3.17)}$$

Para uma reflexão particular, verificada em um difratrômetro específico, vários destes parâmetros podem ser reduzidos a uma constante, e a equação anterior fica reduzida a:

$$I_{(hkl)} = K \cdot (C/\mu) \qquad \text{equação (3.18)}$$

Onde, $I_{(hkl)}$ é a intensidade do pico considerado; K é uma constante de proporcionalidade; C é a concentração da fase em interesse e, μ é o coeficiente de absorção em massa.

3.2.2 - Análise Qualitativa por DRX

3.2.2.1 - Descrição do equipamento

Nos trabalhos de análise qualitativa e quantitativa, foi empregado um goniômetro Philips PW3020, com monocromador de grafite, fenda de divergência automática e detector proporcional selado de xenônio, sendo usado como fonte de radiação um tubo de raios-x para difração com anôdo de cobre e foco longo fino (LFF), controlado eletronicamente pela unidade PW3710 acoplada a um micro computador com **software** PC-APD versão 3.5b. As condições analíticas instrumentais, para um difratrograma contínuo com tamanho de passo de 0,020º 2θ e um tempo de medida de 0,4 segundos, foram as seguintes:

Varredura:

Início: 5º2θ Fim: 65º2θ

Tamanho de Passo: 0.02º 2θ Tempo de medida: 0.4 segundos

Tubo:

Tensão:45 KV Corrente: 40 mA

Fendas:

Fenda de Recepção: 0,2 Fenda de Dispersão: 0.2

Monocromador:

α_1: 1,54060 Å α_2: 1,54439 Å

3.2.2.2 - Leitura de amostras

O excedente da amostra pulverizada a úmido após secagem, foi disposto sobre porta amostra de alumínio, com área útil de 3 cm^2, e suavemente prensados contra uma lâmina de vidro, minimizando efeitos de orientação (NORRISH & TAYLOR, 1962). Sendo irradiado um comprimento útil de amostra da ordem de 12 mm.

A Tabela 3.13 apresenta os minerais detectados por DRX e número das fichas JCPDS consultadas e parâmetros de caracterização empregados.

A boehmita, fase mineralógica de constatação rara em depósitos amazônicos foi detectada em pequenos teores nas seguintes amostras: 1, 2 e 3 do poço Al2613, 1 e 2 do poço CRO2 localizados no Distrito de Almeirim e amostra 1 do poço CE780 do Distrito de Paragominas.

TABELA 3.13: Fases detectadas por DRX

Mineral	Fórmula	Sistema Cristalino	Ficha JCPDS	Reflexão	d (Å)	I/I_o (%)
Gibbsita	α- $Al(OH)_3$	Monoclínico	7-324	(002)	4.85	100
Boehmita	γ- AlOOH	Ortorrômbico	21-1307	(020)	14.50	100
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Triclínico	29-1488	(001)	7.10	100
Quartzo	α-SiO_2	Hexagonal	33-1161	(101)	4.257	100
Goethita	α -FeO(OH)	Ortorrômbico	29-713	(110)	4.183	100
Alumo-goethita	$(Fe_{1-x}Al_x)O(OH)$	Ortorrômbico	29-713	(110)	* [a]	100
Hematita	α-Fe_2O_3	Romboédrico	33-664	(110)	2.519	100
Alumo hematita	$(Fe_{2-2x}Al_{2-2x})O_3$	Romboédrico	33-664	(110)	* [b]	100
Anátasio	TiO_2	Tetragonal	21-1272	(101)	3.52	100
Rutilo:	TiO_2	Tetragonal	21-1276	(110)	3.247	100

* - d variável em função do grau de substituição: a. 3.99 à 4.18 Å; b. 2.38 à 2.58 Å.

3.2.3 - Análise Quantitativa por DRX

A caolinita e o quartzo foram analisados quantitativativamente, pelo método do padrão interno, por DRF em decorrência de sua maior simplicidade, sendo utilizada a fluorita (CaF_2 - Merck), como fase padrão dada sua ausência no domínio laterítico e portanto, não sendo detectado em quaisquer das amostras estudadas. Seu pico 111 foi o escolhido como referência devido a sua intensidade elevada (92 %) e localização em posição angular livre de interferência (d = 3,154 Å; 28,30°2θ) das fases em interesse.

Devido à ausência de padrões mineralógicos adequados, a calibração baseou-se no método da adição padrão, onde quantidades determinadas de caolinita e quartzo foram adicionadas a amostra de bauxita (BX) e laterita ferruginosa (LT), constituindo as séries de calibração BK (bauxita e caolinita), e LQ (laterita ferruginosa e quartzo), respectivamente. Caolinita e quartzo, foram escolhidos para análise devido à ausência ou reduzida ocorrência de substituições isomórficas, e escassa coincidência de picos de outras fases, sobre picos destas fases minerais (WILLIAMS, 1959; BRINDLEY & KURTOSSY, 1961; NORRISH & TAYLOR, 1962; NISKANEN, 1964).

3.2.3.1 - Preparo de amostras.

A pastilha empregada na análise elementar, foi desagregada a sêco em moinho Retsch modelo 3200 por 3 minutos, após o que, uma massa de 9,0 g da amostra foi misturada em grau de ágata com 1,0 g de fluorita, e posteriormente homogenisada a úmido com 30 ml de álcool isopropílico em agitador planetário Retsch KG - com 30 g de bolas de ágata de aproximadamente

10 mm de diâmetro e 1,4 g de peso cada - por 30 minutos, sêca em estufa (100°C) e desagregada à sêco em moinho Retsch modelo 3200, por 3 minutos (Figura 3.1.b).

Segundo Hincley apud BRINDLEY & KURTOSSY (1961), a presença do aglomerante orgânico remanescente da fase anterior, antes de ser encarada como interferente, desde que não mostra picos ou bandas específicas na região do difratograma em interesse, apresenta-se como agente de eliminação de orientação preferêncial

3.2.3.2 - Preparo de padrões

Foram preparadas duas séries de padrões, pela adição de caolinita e quartzo naturais de alta pureza, previamente micropulverizados, sobre amostra de bauxita (**série BK**) e laterita ferruginosa (**série LQ**) respectivamente, para dar concentrações aparentes de 0, 5, 10, 20, 30 e 50%.

As amostras base para adição foram processados de forma similar as amostras para análise por XRF, a menos da prensagem, desnecessária aos propósitos da DRX, seguida da adição da fluorita numa razão de 1,00 g de CaF_2 para 9,00g de amostra adicionada e homogenização a úmido com álcool isopropílico por 30 minutos, nas mesmas condições apresentadas na Figura 3.5.b. Para corrigir eventuais flutuações instrumentais, foi preparada em condições idênticas a dos padrões, uma amostra monitora denominada MF, composta por 25% da amostra LQ e 25% da amostra BK, 25% de quartzo e 25% de caolinita.

A Figura 3.5 apresenta um difratograma parcial da amostra MF, com os picos de interesse para as fases investigadas neste trabalho. Amostras e padrões de calibração foram submetidos ao mesmo equipamento e nas mesmas condições dos ítens 3.2.2.1 e 3.2.2.2.

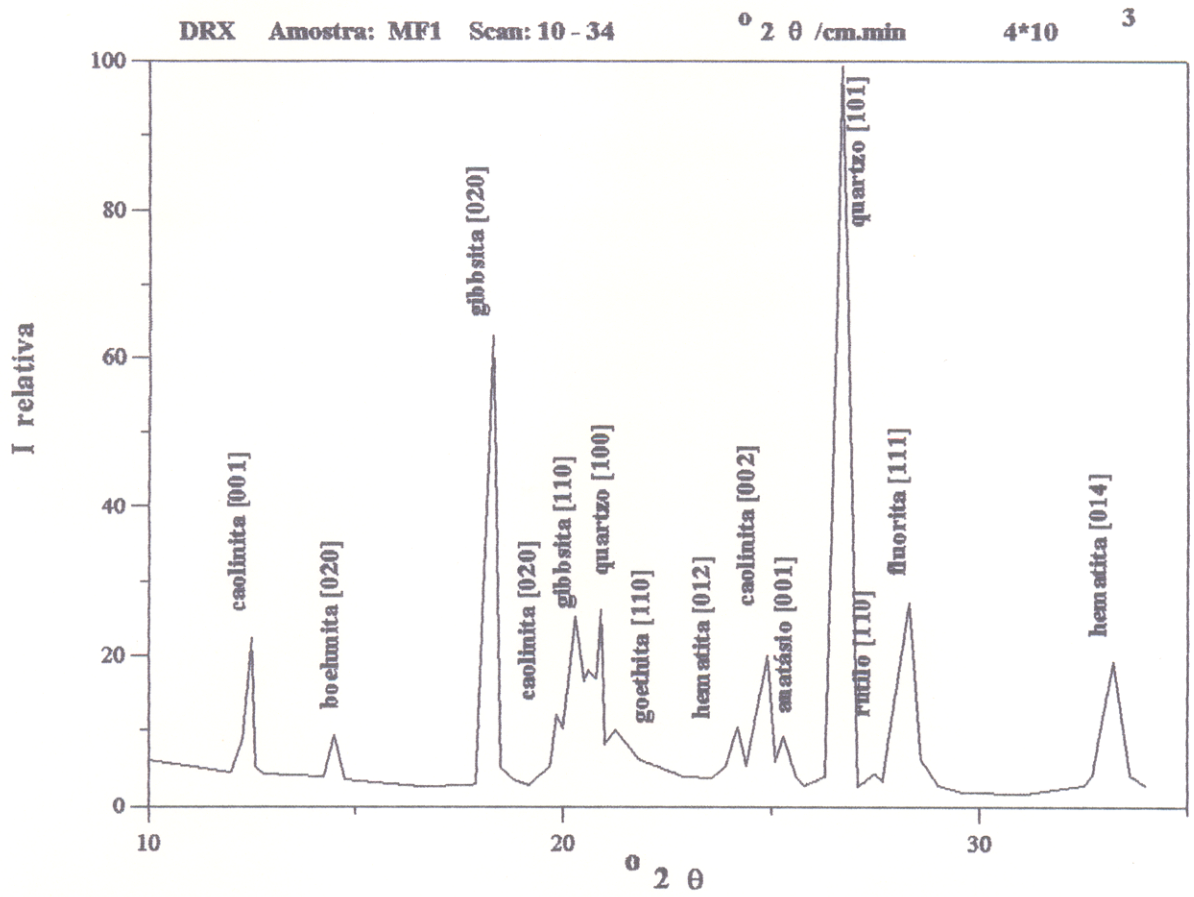


Figura 3.4: Difratrograma parcial para amostra monitora MF, indicando Reflexões de Bragg utilizadas na qualificação e quantificação das fases estudadas.

3.2.3.3. - Calibração

No método do padrão interno, a curva de calibração tipica consiste em uma regressão linear entre razões de intensidade (Ifase(hkl) / Ipadrão(hkl)) versus concentrações reais dos padrões, possibilitando assim, a determinação dos parâmetros **m** (coeficiente ângular) e **b** (coeficiente linear), que descrevem a equação da reta de calibração. No método da adição padrão, o intercepto da reta de regressão com o eixo da concentração adicionada define a concentração original das amostras que sofreram a adição padrão. O uso da formulação matricial dos mínimos quadrados balanceada, conduz segundo SMITH & MATHEWS (1967), a uma curva de calibração com pontos experimentais mais ajustados pela melhor distribuição dos êrros experimentais.

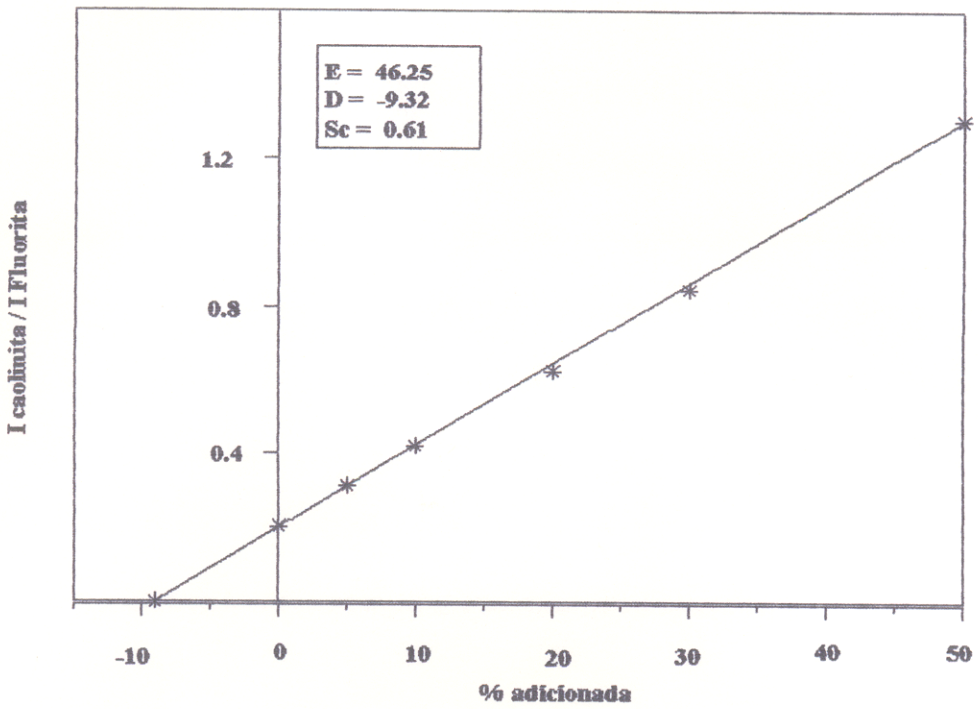
As sensibilidades (m - coeficiente ângular) e as concentrações originais (C_o) de quartzo e caolinita nas amostras LT e BX , foram determinadas através de uma regressão linear balanceada entre razões de intensidade liquidas corrigidas $I_{caolinita(002)} / I_{fluorita(111)}$ e $I_{quartzo(101)} / I_{fluorita(111)}$ versus concentração adicionada, respectivamente, e foram respectivamente de 9.32 ± 0.01 de caolinita na matriz BK e 0.64 ± 0.30 de quartzo na matriz LQ, conforme demonstrado nas Tabela 3.14 e 3.15, e Figura 3.6. Com base nestes dois parâmetros (C_o, m) foram determinadas as concentrações das amostras. Os erros sobre as concentrações das amostras foram estimados a partir dos erros sobre os parâmetros de regressão, segundo as equações:

$$I = m \,.\, C + b \quad \Rightarrow \quad \sigma_m, \sigma_b$$

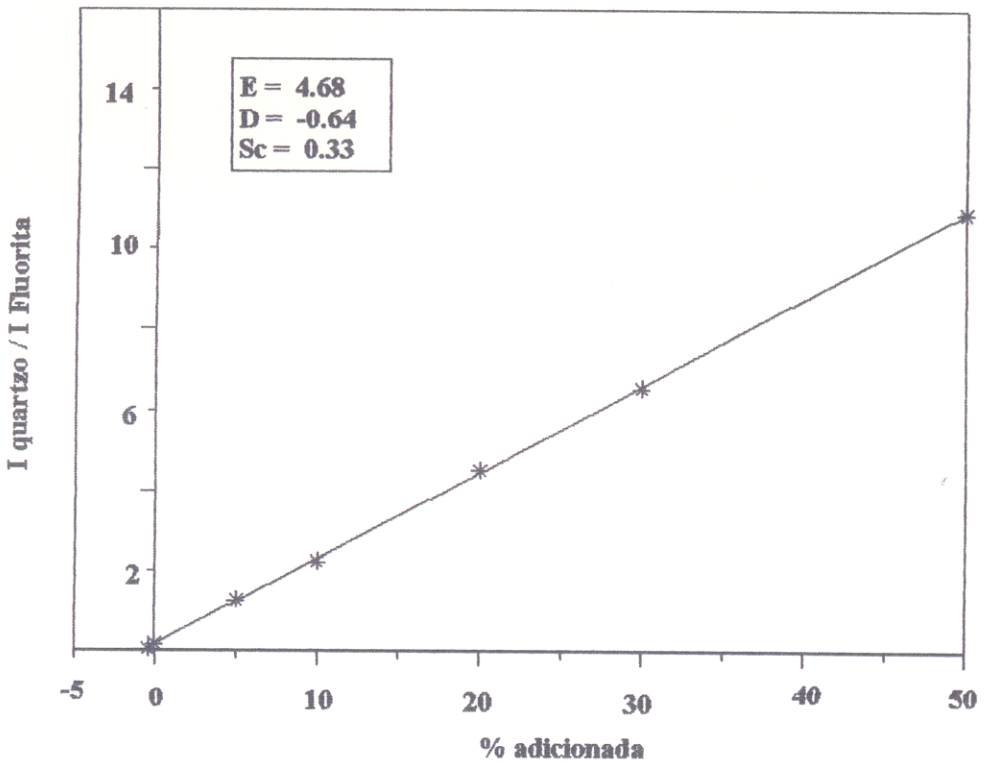
$$C = E \bullet . I - C_o \qquad \sigma_D = \{(1/m) \,.\, (\sigma_b^2 + (\sigma_m \,.\, D)^2)^{1/2}\} \quad \text{equação (3.19)}$$

$$\sigma_E = \sigma_m / m^2 \qquad \text{equação (3.20)}$$

$$\sigma_C = (\sigma_E^2 I^2 + \sigma_I^2 E^2 + \sigma_D^2)^{1/2} \qquad \text{equação (3.21)}$$



a. Matriz Bk



b. Matriz LQ

Figura 3.5 : Curvas de calibração para adição padrão - concentrações adicionadas

TABELA 3.14: Correlação linear com erros sobre regressão C = D + E • I inversa a I = b + m • C

	% caolinita				
Amostra	Nominal	Calculada	Δ	Δ^2	E %
bk00	0	-0,07	0,07	0,0049	-
bk05	5	5,04	-0,04	0,0018	-0,9
bk10	10	10,20	-0,20	0,0414	-2,0
bk20	20	19,39	0,61	0,3777	3,1
bk30	30	29,76	0,24	0,0564	0,8
bk50	50	51,00	-1,00	1,0062	-2,0
b = 0,20152 ± 0,00013			m = 0,02162 ± 0,00001		
D = -9,32007 ± 0,00676			E = 46,24775 ± 0,00001		
r = 0,99944			Sc = 0,61835		

Série BK - Adição Padrão - Concentração Nominal.

TABELA 3.15: Correlação linear com erros sobre regressão C = D + E • I inversa a I = b + m • C

	% quartzo				
Amostra	Nominal	Calculada	Δ	Δ^2	E %
lq00	0	0,03	-0,03	0,0007	-
lq05	5	5,09	-0,09	0,0076	-1,7
lq10	10	9,61	0,39	0,1509	3,9
lq20	20	20,43	-0.43	0,1859	-2,2
lq30	30	29,95	0,05	0,0025	0,2
lq50	50	50,30	-0,30	0,0912	-0,6
b = 0,13759 ± 0,06402			m = 0,21391 ± 0,00228		
D = -0,64325 ± 0,29935			E = 4,67497 ± 0,00228		
r = 0,99987			Sc = 0,33121		

Série LQ - Adição Padrão - Concentração Nominal.

Na falta de padrões mineralógicos adequados à verificação da exatidão do método, os padrões de calibração foram lidos como amostras, ao menos no sentido de verificar sua reprodutibilidade, que se mostrou adequada satisfatória, como apresentado na Tabela 3.16.

TABELA 3.16: Leitura de padrões de calibração como amostras

Amostra	% caolinita			Amostra	% quartzo		
	Creal	Cdeterminada	Δ		Creal	Cdeterminada	Δ
bk00	9.32	9.27	0.03	lq00	0.64	0.63	0.01
bk05	14.32	14.36	0.04	lq05	5.64	5.70	0.06
bk10	19.32	19.47	0.05	lq10	10.64	10.30	0.34
bk20	29.32	28.65	0.67	lq20	20.64	21.15	0.51
bk30	39.92	38.85	1.07	lq30	30.64	30.55	0.09
bk50	59.32	59.90	0.58	lq50	50.64	50.88	0.24

3.2.3.4 - Cálculo estequiométrico

A estequiometria permite converter os resultados da análise química elementar diretamente em resultados mineralógicos, apenas quando o número de constituintes elementares analisados for igual ou maior que o número de fases minerais relacionadas. Nas bauxitas estudadas, os constituintes elementares principais Fe, Al, Si, Ti correspondem aos seguintes minerais encontrados: goethita, hematita, gibbsita, boehmita, caolinita, quartzo, anatásio e rutilo, junto a substituições estruturais diversas, diante deste quadro complexo e face a naturesa deste trabalho, algumas simplificações foram assumidas, não sendo determinadas as possíveis substituições de titânio, vanádio e ferro na estrutura da caolinita e água na estrutura da hematita, aqui consideradas desprezíveis e, apenas foram consideradas as substituições estruturais nos óxi-hidróxidos de ferro, mais importantes em extensão. Desta maneira, o teor das fases minerais detectadas por DRX, foi conduzida parcialmente via dados de difração de raios-x, e parcialmente via estequiometria baseada nos resultados da análise química elementar:

- nas amostras ricas em caolinita, o teor de caolinita foi determinada através de regressão em curva de calibração, e o excesso de silício reportado como quartzo (Figura 3.6);

TABELA 3.17: Medidas difratométricas e cálculos relacionados a quantificação das fases minerais detetadas.

Analíto	Medida	Característica	Referência
Razão	razão entre intensidades	mol%-goe d (110)	King, (1971)
Al-Goe/Al-Hem	Al-Goe (110)	mol%hem d (012)	
	R = 0.7 • Igoe/Ihem		
mol% Al-Goe	Deslocamento da posição		
	angular	Goe d (110)	Andrews & Crisps, (1963)
	$m = \frac{d_{goe} - d_{smp}}{d_{goe} - d_{dias}} \times 100$		
mol% Al-Hem	Regressão em curva c x mol%	Hem d (110)	Steinwehr (1967)
Quartzo	Regressão em curva Iqz/IFl	QZ I (101)	Anjos (1989)
		CaF2 I (111)	
Caolinita	Regressão em curva Ikao/IFl	Cao I (101)	Brindley & Kurtossy
		CaF2 I (111)	(1961)

Sinônimia: Hem-hematita; Goe - goethita; QZ-quartzo; CaF2-Fluorita; Cao-caolinita; mol%goe-substituição percentual do ferro pelo alumínio na estrutura da goethita; mol%hem-substituição percentual do ferro pelo alumínio na estrutura da hematita; d - espaçamento interplanar.

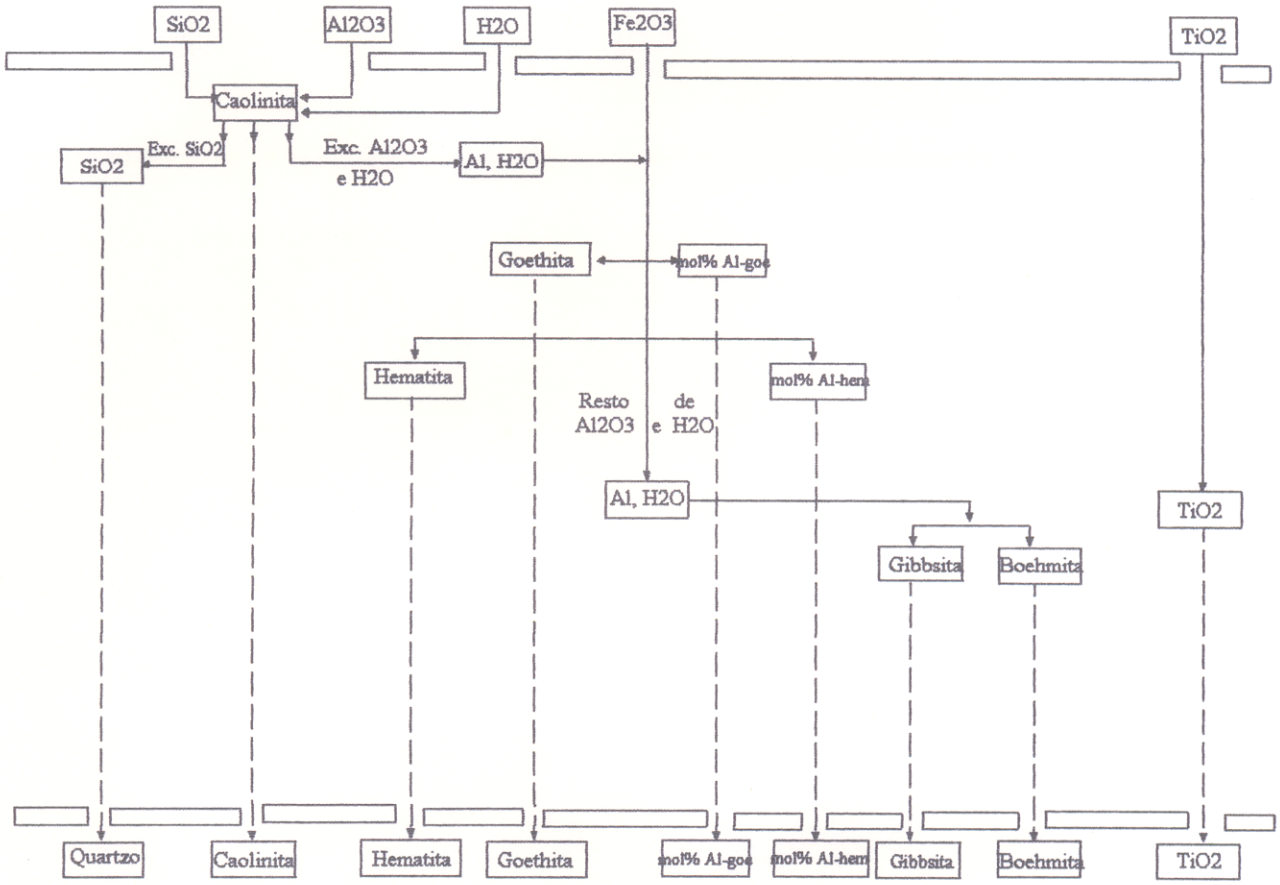


FIGURA 3.6: Base de cálculo estequiométrico para mineralogia dos horizontes aluminosos.

❷ nas amostras ricas em ferro, o teor de quartzo foi determinada através de regressão em curva de calibração, e o excesso de silício reportado como caolinita (Figura 3.7);

❸ A determinação do teor de goethita e hematita, baseou-se na razão entre intensidades líquidas dos picos da goethita 110, hematita 012 e no teor de Fe2O3 total obtido por FRX, segundo KING (1971). O grau de substituição do ferro pelo alumina na estrutura da goethita foi obtido por deslocamento do pico 110 da Goethita (ANDREWS & CRISP, 1980); no caso da hematita, o grau de substituição foi determinado através do parâmetro de cela c e, interpolação em curva de regressão c x mol% (STEINWEHR, 1967). O residual de alumínio e P.F. foram distribuídos entre gibsita e boehmita, esta última caso presente.

❹ O teor de Ti determinado por fluorescência de raios-x foi transcrito como soma de anatásio e rutilo.

Na grande maioria de perfis estudados, os picos selecionados para medida de intensidade ou deslocamento, mostraram-se satisfatóriamente nítidos, agudos e resolvidos, indicando ao menos, um caráter cristalino dominante.

Os erros experimentais sobre os teores calculados por estequiometria, tomaram por base os parâmetros de regressão e na propagação de erros. A determinação da exatidão e precisão não foram estabelecidos devido à ausência de padrões adequados. Porém, os resultados da análise mineralógica mostraram-se adequados e em boa concordância com a litologia dos perfis lateríticos estudados. Assim, a despeito da série de aproximações empregadas, os valores obtidos constituem-se em excelente estimativa para o estudo dos perfis lateríticos. O anexo b apresenta a base de cálculo matemático empregada na quantificação das fases minerais e os resultados analíticos com os devidos erros experimentais estimados.

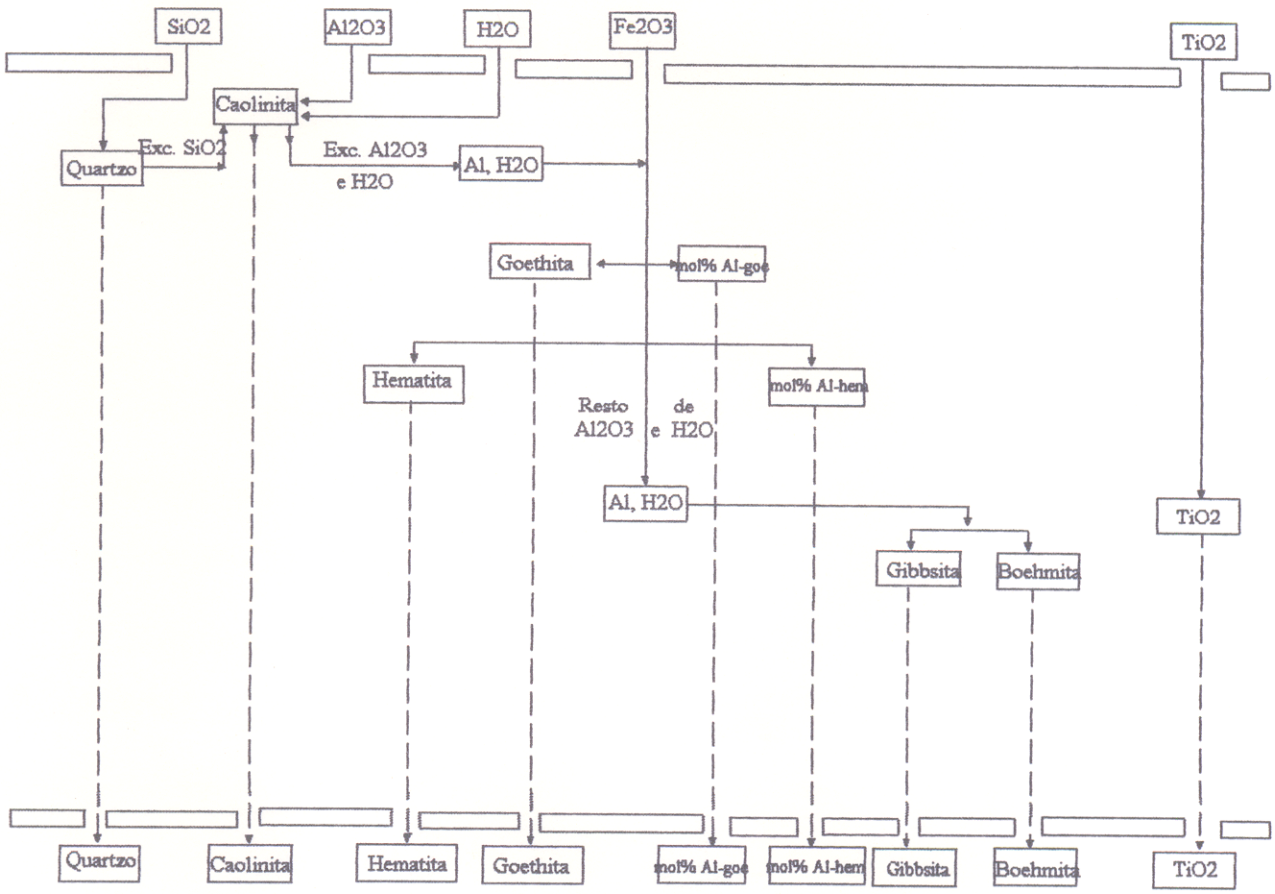


FIGURA 3.7: Base do cálculo estequiométrico para mineralogia dos horizontes ferruginosos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - COMPOSIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA NOS PERFIS.

A composição mineralógica média dos materiais que constituem os litotipos estudados estão apresentadas nas Tabelas 4.1.a e 4.1.b, sendo ilustradas pelas Figuras 4.1.a e 4.1.b. As Figuras 4.2 a 4.4 apresentam a distribuição entre os teores dos minerais analisados por litotipo de cada perfil e o grau de substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na estrutura de goethitas e hematitas no Distrito de Almeirim e Paragominas-Camoaí, respectivamente.

4.1.1 - Distrito de Almeirim.

Os perfis lateríticos bauxíticos do Distrito de Almeirim são formados principalmente de gibbsita, caolinita, hematita, goethita, quartzo, boehmita, anatásio e rutilo. A gibbsita é o mineral dominante nos litotipos aluminosos, estando em maior concentração nos pisólitos aluminosos e na bauxita creme, nessa ordem. A caolinita é o segundo mineral em abundância, com destaque na bauxita esbranquiçada.

A hematita e goethita são muito abundantes nos horizontes ferruginosos (pisolítico e maciço), embora suas concentrações absolutas sejam ainda inferiores as de gibbsita e até equivalentes aos teores de caolinita nesses horizontes. Hematita e goethita, entretanto encontram-se em concentrações muito baixas nas bauxitas. O quartzo apresenta-se em concentrações abaixo de 10 %, e seu teor independe do litotipo. Os minerais de titânio,anatásio e rutilo, ainda que em baixas concentrações (1 a 2 %) totais, encontram-se em menores teores nos litotipos ferruginosos, alcançando suas maiores concentrações na bauxita rosada. A boehmita com teores de até 2,6 % foi observada, porém, apenas nos horizontes bauxíticos superiores.

As bauxitas creme e rosada, são mineralogicamente idênticas, sendo assim provável que estejam geneticamente relacionadas entre si

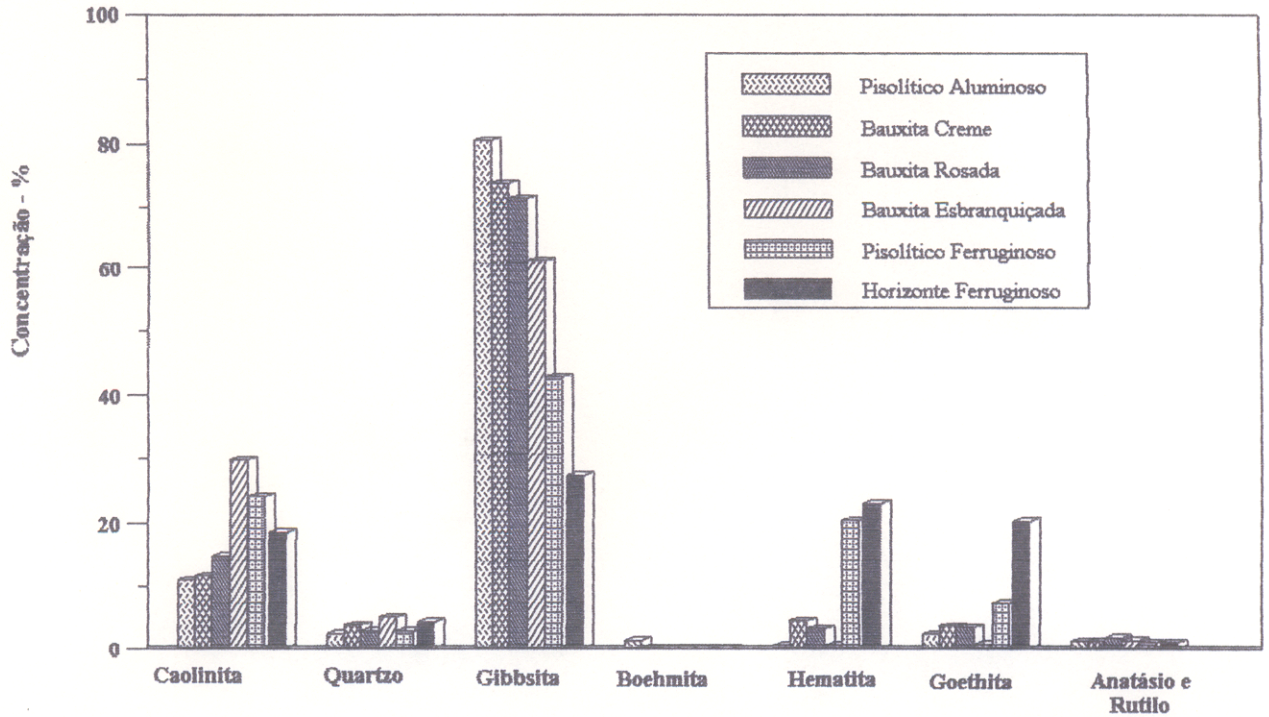
As Figuras 4.2 e 4.4 mostram de forma mais clara, que os horizontes bauxíticos foram localizadamente invadidos por dispersões ferruginosas, com subsequente formação de minerais de ferro (hematita e/ou goethita), empobrecendo-os em gibbsita.

Tabela 4 .1.a : Estatística básica da composição mineralógica para os litotipos do Distrito de Almeirim

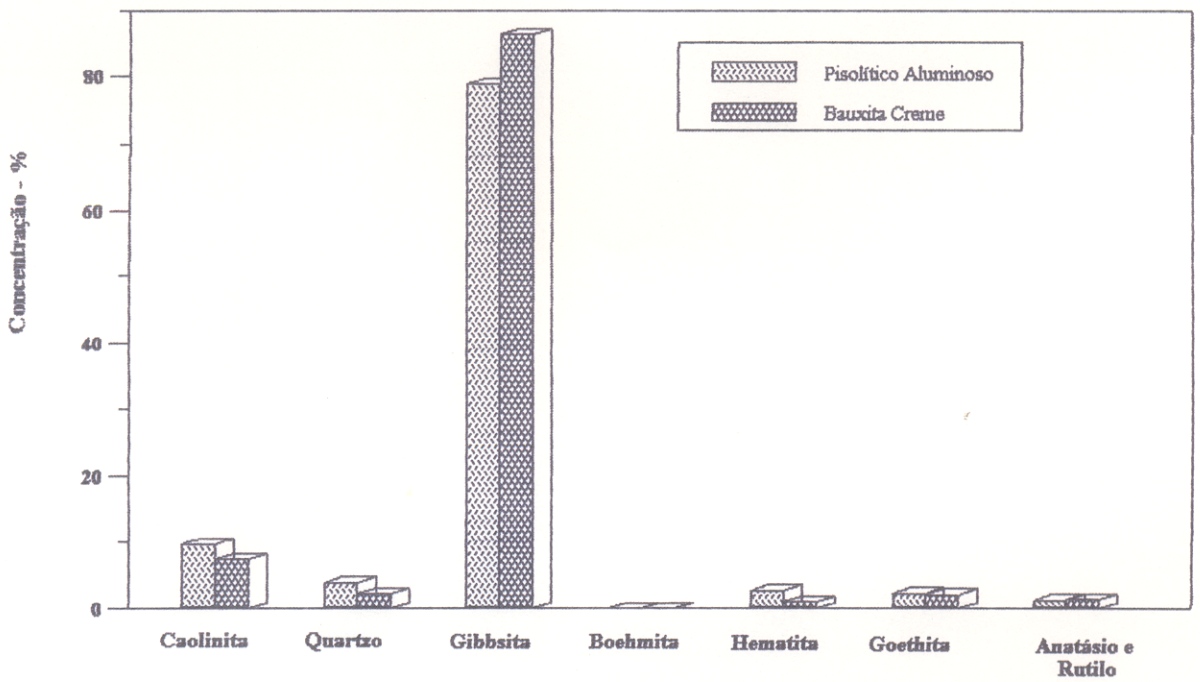
	Pisólito Aluminoso			Bauxita Creme			Bauxita Rosada			Bauxita Esbranquiçada			Pisólito Ferruginoso			Horizonte Ferruginoso		
Fase	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max.	Média
Caolinita	5,5	15,4	**11,0**	8.7	14,7	**11,6**	10,0	25,0	**14,9**	26,0	35,7	**29,9**	24,1	24,3	**24,2**	11,8	28,6	**18,6**
Quartzo	1,4	5,4	**2,6**	4,2	6,9	**4,0**	0,7	5,1	**3,0**	2,9	10,3	**5,1**	2,6	3,3	**3,0**	1,0	8,1	**4,5**
Gibbsita	76,4	83,7	**80,5**	69,3	82,1	**73,8**	56,2	78,5	**71,3**	53,1	67,1	**61,3**	35,2	50,7	**42,9**	16,4	25,2	**27,4**
Boehmita	0,0	2,6	**1,5**	0,0	0,6	**0,1**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hematita	0,4	1,0	**0,7**	1,1	11,3	**4,5**	0,4	8,4	**3,3**	0,4	0,8	**0,6**	16,5	24,3	**20,4**	3,7	38,0	**23,0**
Goethita	0,9	7,0	**2,5**	1,3	6,5	**3,7**	0,8	6,1	**3,5**	0,8	1,1	**0,9**	5,6	9,1	**7,3**	12,0	32,6	**20,3**
Anatásio e Rutilo	1,2	1,7	**1,4**	1,3	1,5	**1,4**	1,6	2,4	**2,0**	1,5	1,7	**1,5**	1,2	1,3	**1,2**	1,1	1,3	**1,2**
n		05			05			06			05			02			03	

Tabela 4.1.b: Estatística básica da composição mineralógica para os litotipos do Distrito de Paragominas-Camoaí

	Pisólito Aluminoso			Bauxita Creme		
Elemento	Min	Max	Média	Min	Max	Média
Caolinita	6,6	15,1	**9,7**	5,1	9,2	**7,4**
Quartzo	1,0	6,9	**2,5**	1,3	6,5	**3,7**
Gibbsita	73,4	82,9	**78,8**	81,9	88,7	**86,3**
Boehmita	-	-	-	-	-	-
Hematita	1,8	3,6	**2,7**	0,2	1,7	**1,0**
Goethita	0,9	4,5	**2,3**	0,9	5,2	**2,1**
Anatásio e Rutilo	1,3	1,4	**1,3**	1,2	1,5	**1,4**
n		03			04	



a. Almeirim



b. Camoai

Figura 4.1 : Composição mineralógica por litotipo dos Distritos de Almeirim e Paragominas

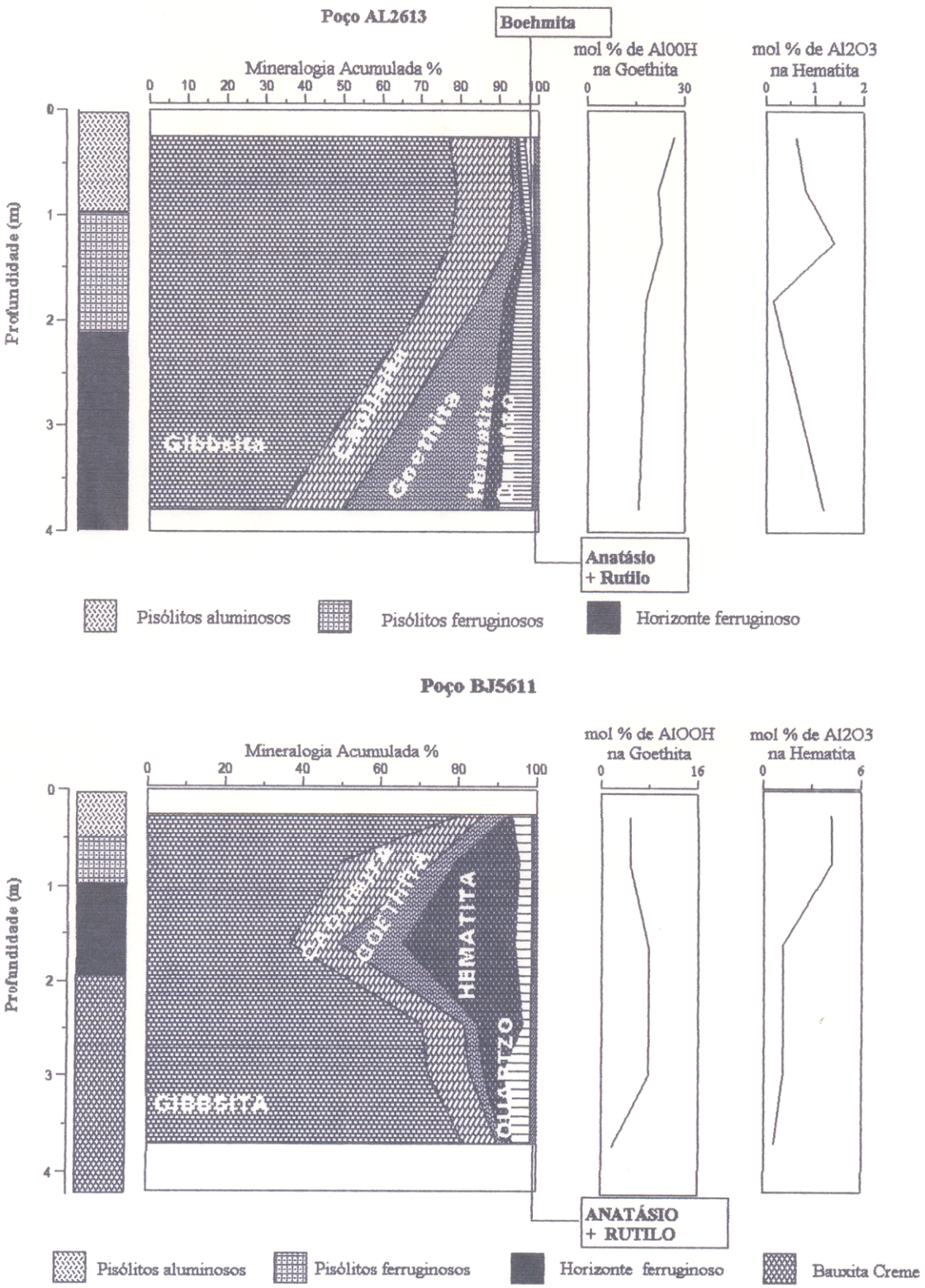


Figura 4.2: Distribuição vertical da composição mineralógica e da substituição do ferro pelo alumínio nos perfis de Almeirim: Poços AL2613 e BJ5611

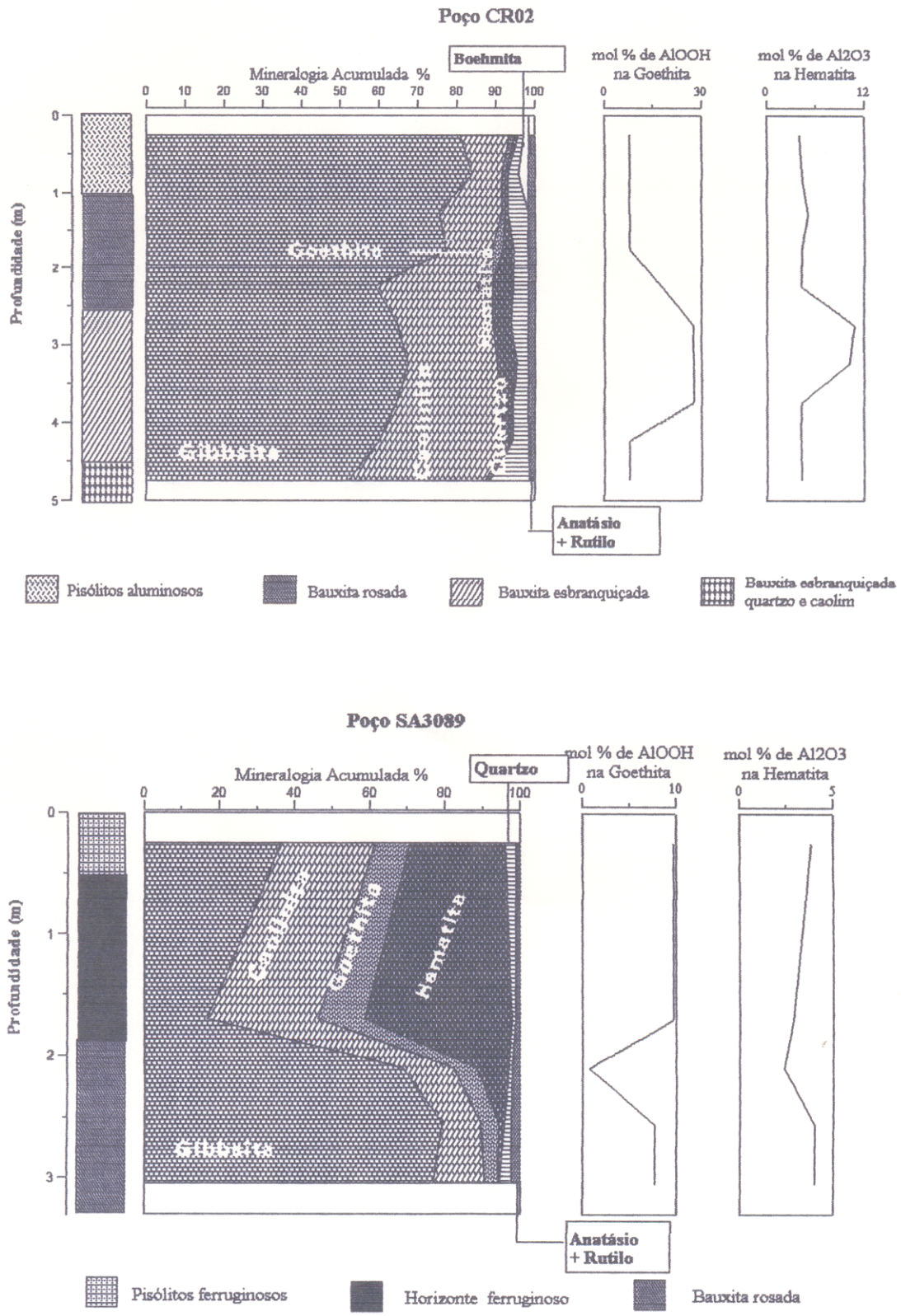


Figura 4.3: Distribuição vertical da composição mineralógica e substituição do ferro pelo alumínio nos perfis de Almeirim (cont.): Poços CR02 e SA3089

4.1.2 - Perfis do Distrito de Paragominas (Camoaí)

Os litotipos deste distrito, embora observados em apenas um perfil, apresentam composição mineralógica análoga a de Almeirim. Aqui porém, é a bauxita creme e não os pisólitos aluminosos, que apresenta os mais elevados teores de gibbsita. A boehmita está também presente no topo desse perfil, porém, seus pequenos teores não permitiram quantificação pelo método empregado (< 0,5 %).

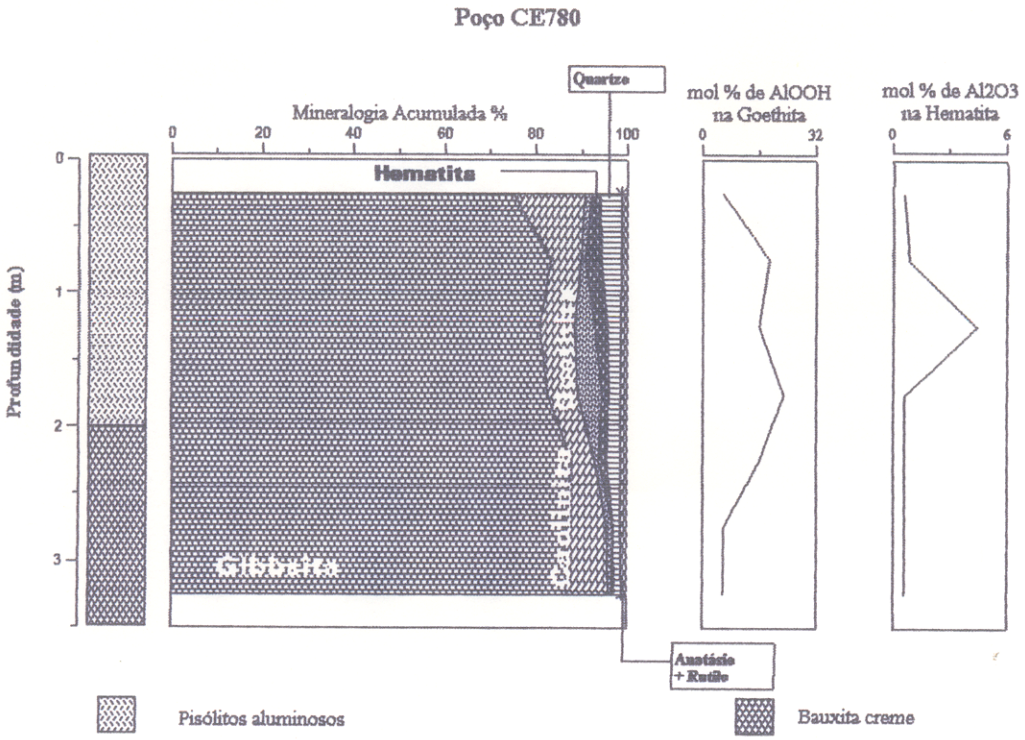


Figura 4. 4: Distribuição vertical da composição mineralógica e substituição do ferro pelo alumínio no perfil de Camoaí

4.1.3 - Discussão

Os diferentes materiais estudados no distrito de Almeirim e Paragominas-Camoaí, apresentam composição mineralógica equivalente. Respeitadas pequenas diferenças composicionais, pisólitos aluminosos, bauxita creme e rosada apresentam as mais elevadas concentrações de gibbsita, enquanto a bauxita esbranquiçada as de caolinita e quartzo, e menores de hematita e goethita. Estes últimos minerais estão mais concentrados nos litotipos ferruginosos, embora em termos absolutos sejam inferiores à gibbsita. Nos pisólitos ferruginosos a hematita predomina sobre a goethita, já no horizonte ferruginosos maciço, estes minerais estão presentes em concentrações praticamente equivalentes e da ordem de 20%

A boehmita é encontrada apenas nos pisólitos aluminosos e a na bauxita creme e ainda em pequenas concentração que decresce com a profundidade. Anatásio + rutilo, apresentam concentrações médias aproximadamente constante nas bauxitas, sendo levemente mais baixos no horizonte ferruginoso.

As cores observadas para estes litotipos, parecem depender tanto da concentração do ferro total como da natureza de seus minerais portadores aliada a sua forma de fixação, já que a bauxita creme e a rosada além de teores similares de Fe_2O_3 , apresentam concentrações idênticas de hematita e goethita, sugerindo que o ferro estaria nelas ligado por mecanismos distintos como a quimisorção e adsorção. A penetração do ferro do interior da estrutura do colóide ou de fases má cristalizadas (quimisorção) ao tempo da ferruginização, produziria por envelhecimento a bauxita creme. Já sua adsorção superficial sobre óxi-hidróxidos de alumínio levaria à formação das bauxitas rosadas (YARIV & CROSS, 1979). A cor das bauxitas esbranquiçadas seria decorrente de seus menores teores de ferro e de seu recobrimento por argilominerais.

4.1.4 - Substituições isomórficas do alumínio pelo ferro nas goethitas e hematitas

O teor de alumínio estruturalmente incorporado na goethita e hematita é função de aspectos genéticos e evolutivos e seu valor pode ser usado na inferência de processos geoquímicos (admissões estruturais, dinâmica de evolução) e o uso econômico de bauxitas pela indústria do alumínio, uma vez que parte do Al_2O_3 total não está disponível para aproveitamento industrial (VEEN,1968). Esse e outros aspectos econômicos serão abordados no ítem 5.1. Os valores médios para o grau de substituição na estrutura da hematita e goethita para os diferentes aspectos texturais dos distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, estão apresentados e ilustrados na Tabela 4.2 e Figura 4.5, respectivamente.

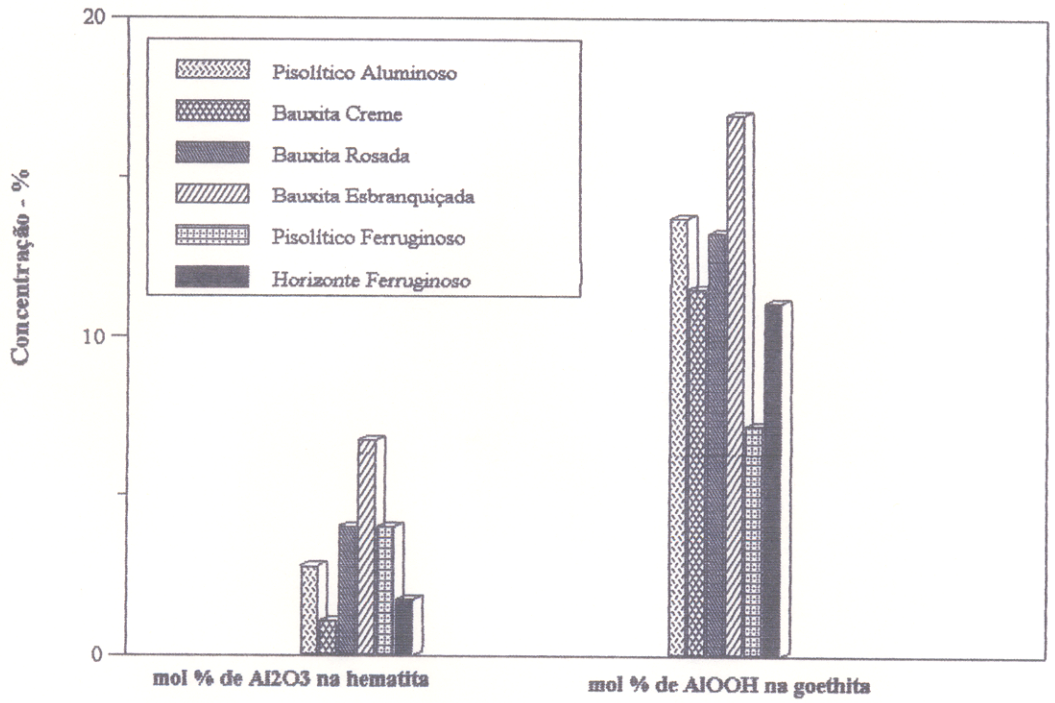
No Distrito de Almeirim, o grau de substituição estrutural do ferro pelo alumínio (AlOOH) na estrutura da goethita varia entre 1,7 e 19,6 mol%. A bauxita esbranquiçada apresenta a maior extensão de substituição estrutural, enquanto os demais litotipos aluminosos apresentam, em média, o mesmo grau de substituição (11,5 - 13,7 mol%). Já nos litotipos ferruginosos, a substituição é mais baixa variando entre 7,2 e 11,1 mol%.

A extensão da substituição estrutural (Al_2O_3) para a hematita, é bem menor oscilando entre 1,1 (pisólitos aluminosos) e 10,9 mol% (bauxita esbranquiçada). Nos litotipos aluminosos, o grau de substituição é máximo na bauxita esbranquiçada, e mínimo na bauxita creme (1,1 mol%), o que a diferencia das bauxitas rosadas que apresentam substituições levemente superiores (4,0 mol%). A hematita presente nos pisólitos ferruginosos e no horizonte ferruginoso apresenta substituição equivalentes às encontradas nas bauxitas rosada e creme, respectivamente

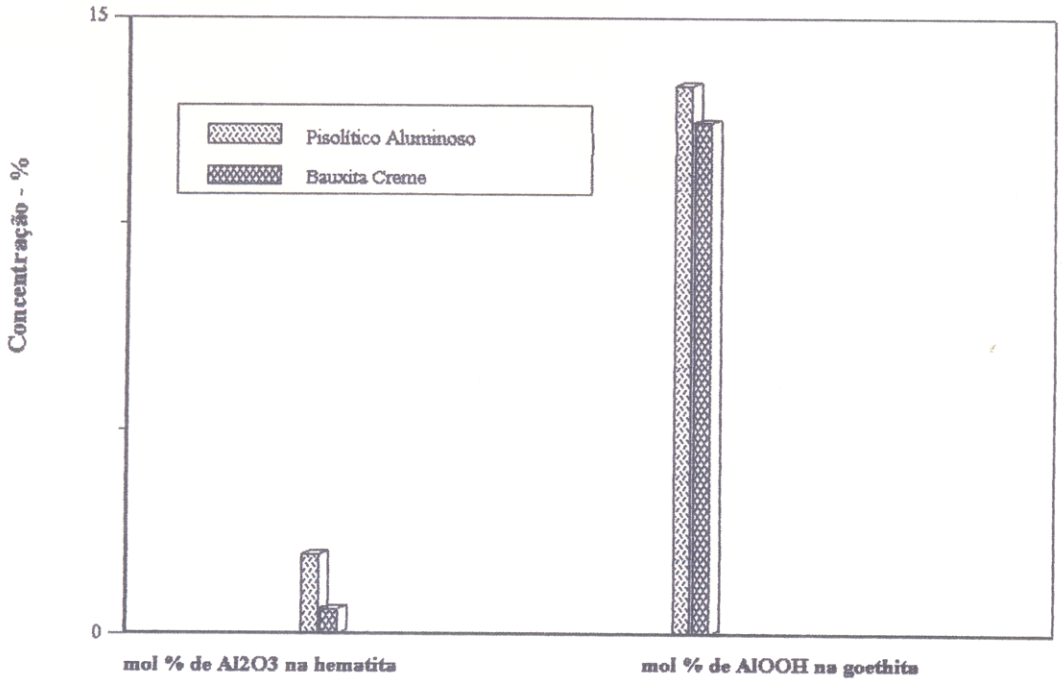
Nos litotipos do Distrito de Paragominas-Camoaí, o grau de substituição do ferro pelo alumínio na estrutura de hematitas e goethitas, segue o mesmo padrão de Almeirim, com teores na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.2 : Estatística da substituição do ferro pelo alumínio na estrutura de goethitas e hematitas por litotipo para amostras do Distrito de Almeirim e Camoaí

	Pisólito Aluminoso			Bauxita Creme			Bauxita Rosada			Bauxita Esbranquiçada			Pisólito Ferruginoso			Horizonte Ferruginoso		
Fase	Min	Max	**Média**	Min	Max	**Média**	Min	Max	**Média**	Min	Max	**Media**	Min	Max	**Media**	Min	Max.	Média
Almeirim																		
Hematita	0,4	1,0	**0,7**	1,1	11,3	**4,5**	0,4	8,4	**3,3**	0,4	0,8	**0,6**	16,5	24,3	**20,4**	3,7	38,0	**23,0**
mHem	0,6	4,3	**2,8**	0,6	1,4	**1,1**	2,4	5,1	**4,0**	4,2	10,9	**6,8**	3,8	4,2	**4,0**	1,2	2,9	**1,8**
Goethita	0,9	6,9	**2,5**	1,3	6,5	**3,7**	0,8	6,1	**3,5**	0,8	1,1	**0,9**	5,6	9,1	**7,3**	12,0	32,6	**20,3**
mGoe	4,7	26,6	**13,7**	1,7	22,7	**11,5**	7,7	17,7	**13,2**	7,7	27,6	**19,6**	4,7	9,7	**7,2**	7,7	15,7	**11,1**
n		05			05			06			05			02			03	
Camoaí																		
Hematita	1,8	3,6	**2,7**	0,2	1,7	**1,0**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mHem	0,6	4,4	**2,0**	0,6	0,6	**0,6**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Goethita	0,9	4,5	**2,3**	0,9	5,2	**2,1**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mGoe	5,7	18,7	**13,4**	5,7	22,7	**12,5**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n		03			04			0,0			0,0			0,0			0,0	



a. Almeirim



b. Paragominas

Figura 4.5: Grau de substituição isomórfica média por litotipo dos Distritos de Almeirim e Paragominas -Camoaí

4.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR NOS PERFIS

4.2.1 - Distrito de Almeirim

Os perfis selecionados neste Distrito obedecem em linhas gerais, ao perfil tipo levantado para a área (Figura 2.1.a), sendo constituídos pelos seguintes litotipos do topo para a base: pisólitos aluminosos e/ou ferruginosos, bauxita creme, horizonte ferruginoso; bauxita rosada e bauxita esbranquiçada, em espessura e profundidade variáveis. A composição química de cada um destes litotipos, independentemente de cada perfil, está apresentada na Tabela 4.3 e ilustrada na Figura 4.6.a, onde pode ser constatado que em média os pisólitos aluminosos contêm os mais elevados teores de Al_2O_3 e P.F., concentrações muito baixas de Fe_2O_3 e os mais baixos teores de em SiO_2. A bauxita creme apresenta conteúdo de Al_2O_3 elevado, embora ligeiramente inferior ao encontrado nos pisólitos aluminosos. Já a bauxita rosada apresenta teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 similares a bauxita creme, dela diferindo pelas seus teores de SiO_2 e TiO_2 ligeiramente maiores. A bauxita esbranquiçada é caracterizada pelos mais altos teores de SiO_2 e as menores concentrações de Fe_2O_3. Os pisólitos ferruginosos e o horizonte ferruginoso, contêm as concentrações mais elevadas em Fe_2O_3, e as mais baixas em Al_2O_3 e TiO_2, embora os teores de Al_2O_3 sejam relativamente elevados.

Em termos dos elementos traços analisados, segundo a Tabela 4.3, ilustrada pela figura 4.6.b, é observado que os teores médios de nióbio Nb ((37-38 ppm) são idênticos para as bauxitas creme e rosada, o mesmo se dando com relação ao gálio (92 ppm), enquanto no horizonte pisolítico aluminoso e a bauxita esbranquiçada apresentam teores levemente superiores em Ga e Nb e por sua vez o zircônio está mais concentrado na bauxita rosada, alcançando até 1292 ppm.

Os litotipos ferruginosos apresentam as mais altas concentrações de vanádio e cromo, sendo que o cromo predomina no horizonte pisolítico ferruginoso e o vanádio no horizonte ferruginoso maciço. Nesse último são encontrados os teores mais baixos de gálio, zircônio e nióbio, assinalando a afinidade do V e Cr para com o Fe, assim como do Ga, e possivelmente Zr e Nb, para com o Al.

Os aspectos texturais dos horizontes ferruginosos sugerem que o ferro foi incorporado na zona de bauxita, ferruginizando-a em condições favoráveis à coprecipitação de vanádio e cromo.

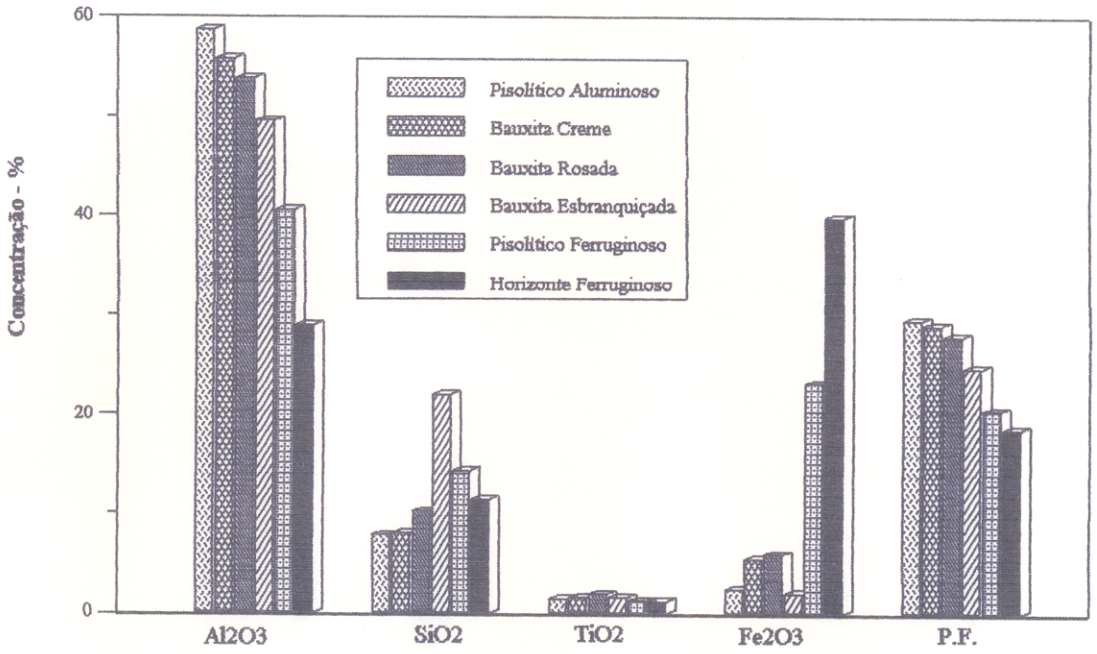
As Figuras 4.6 até 4.13 ilustram as distribuições das concentrações químicas segundo os diferentes aspectos texturais dos materiais bauxíticos e ferruginosos, ao longo dos perfis do Distrito de Almeirim, tornando evidente a mudança da composição química na passagem dos litotipos bauxíticos para os ferruginosos e realçando a expressiva relação entre os teores de Al_2O_3 para com os teores de TiO_2, Ga, Zr e, entre os teores de Fe_2O_3 para com os teores de V e Cr.

O paralelismo entre as concentrações de Fe_2O_3 e o V é marcante em todos os perfis enquanto o paralelismo entre os teores de Fe_2O_3 e Cr sómente é marcante nos perfis onde o horizonte ferruginoso esta bém desenvolvido. As concentrações de TiO_2 e Zr também apontam ligeiro paralelismo entre si, da mesma forma que entre os teores de TiO_2 e Nb, embora menos marcante. Outro forte paralelismo é também observado entre as concentrações de Al_2O_3 e Ga, apenas perturbado na base dos perfis do depósito de Caracuru.

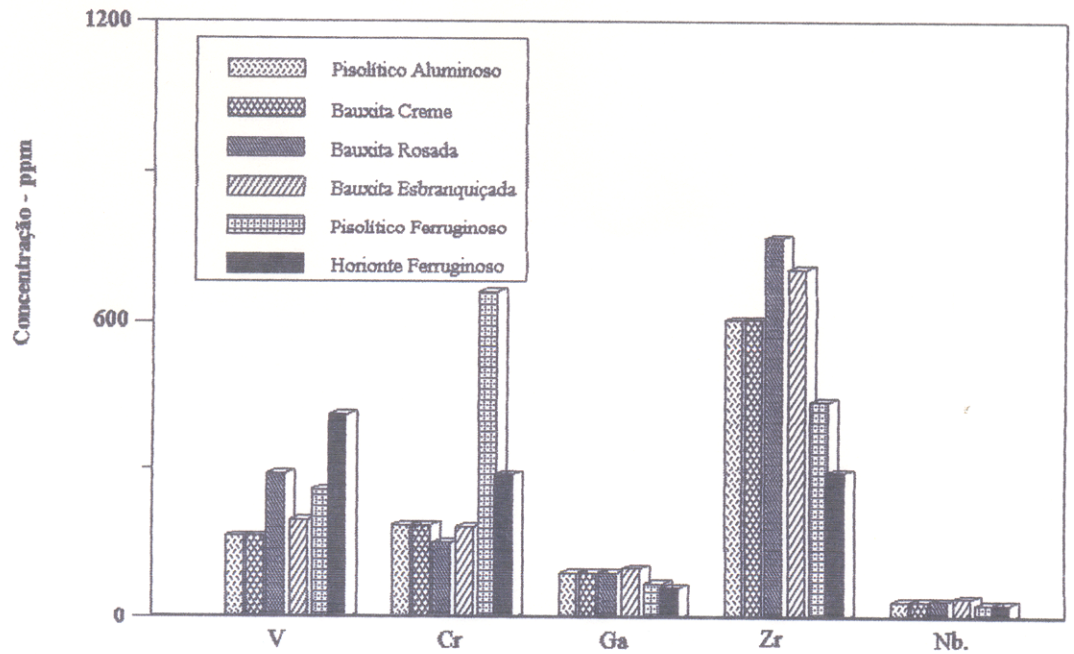
Esses paralelismos sugerem correlações químicas inter-elementares, assim como incorporação estrutural do elemento traço com o mineral portador do elemento maior.

Tabela 4.3: Estatística básica para a composição química para os litotipo do Distrito de Almeirim

	Pisólito Aluminoso			Bauxita Creme			Bauxita Rosada			Bauxita Esbranquiçada			Pisólito Ferruginoso			Horizonte Ferruginoso		
Elemento	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max.	Média
Al_2O_3	55,77	60,40	**58,64**	50,15	60,03	**55,88**	46,65	59,15	**53.82**	40,18	57,02	**49,50**	33,65	44,17	**40,55**	20,10	42,68	**28,89**
SiO_2	5,29	11,58	**7,82**	5,08	11,75	**8,04**	1,92	16,89	**10,21**	10,86	35,61	**22,07**	13,77	14,65	**14,30**	8,61	15,28	**11,36**
TiO_2	1,07	1,77	**1,44**	1,30	2,10	**1,53**	1,55	2,40	**1,89**	1,46	1,86	**1,62**	1,19	1,29	**1,25**	0,90	1,36	**1,16**
Fe_2O_3	0,95	6,83	**2,41**	1,00	14,52	**5,45**	1,32	13,89	**5,94**	1,12	3,37	**1,93**	15,67	32,49	**23,22**	26,22	49,23	**39,83**
LOI	27,30	30,60	**29,44**	26,30	30,50	**28,90**	22,50	29,50	**27,86**	20,30	29,00	**24,77**	18,70	24,20	**20,53**	12,30	20,80	**18,60**
V	110	197	**152**	140	231	**166**	168	553	**291**	150	278	**200**	197	327	**260**	298	560	**412**
Cr	119	337	**225**	70	316	**190**	10	377	**154**	50	276	**187**	524	798	**658**	206	370	**290**
Ga	83	109	**98**	76	108	**92**	77	104	**92**	95	118	**102**	68	76	**72**	60	67	**64**
Zr	297	831	**519**	325	967	**603**	393	1292	**767**	417	1093	**703**	385	465	**438**	164	450	**295**
Nb	29	41	**35**	31	46	**37**	32	46	**38**	32	60	**43**	27	32	**30**	31	32	**31**
n		12			09			14			10			03			05	



a. Elementos maiores



b. Elementos traço

Figura 4.6: Composição química média por litotipo do Distrito de Almeirim.

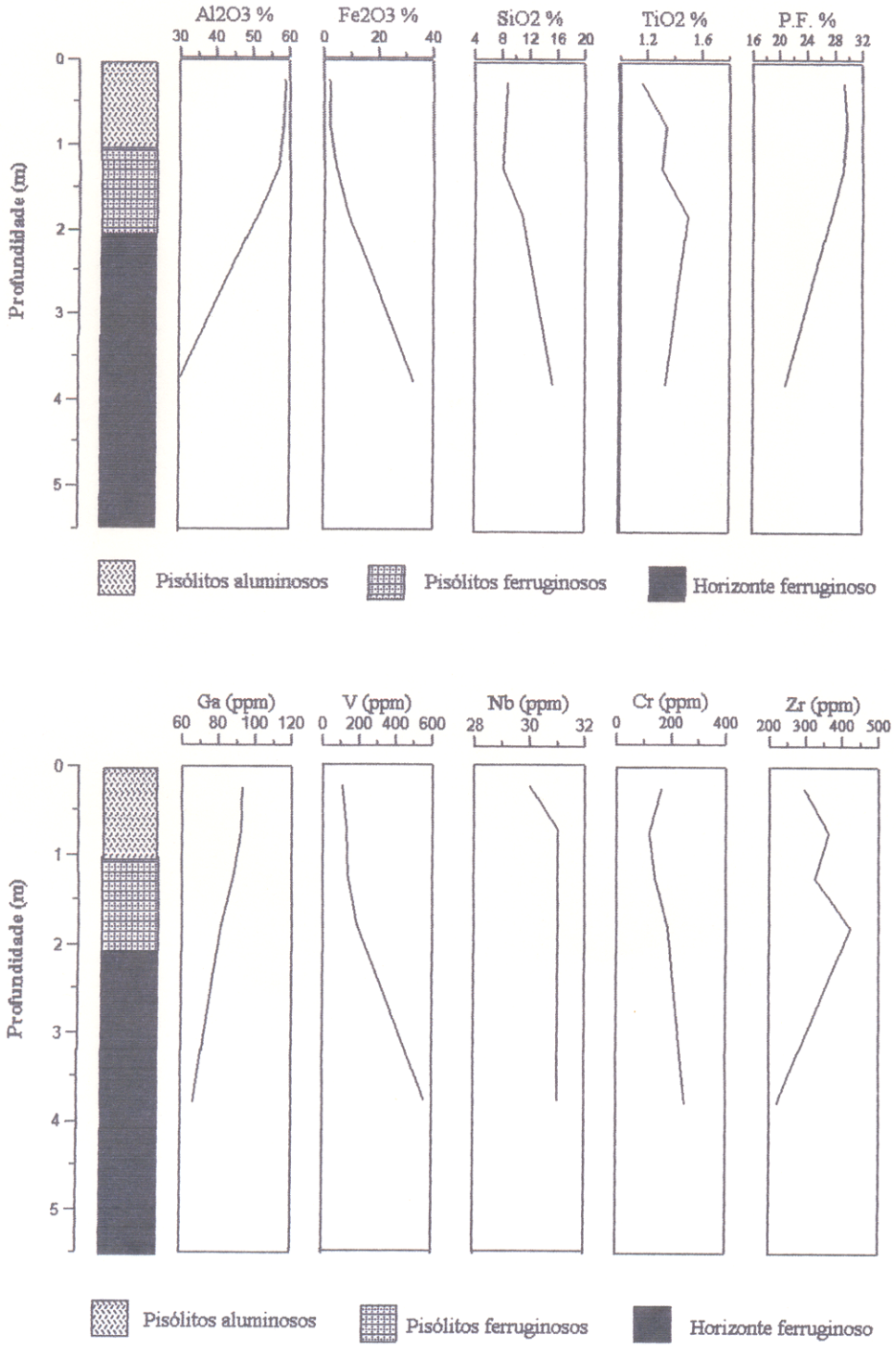


Figura 4.7: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil AL-2613

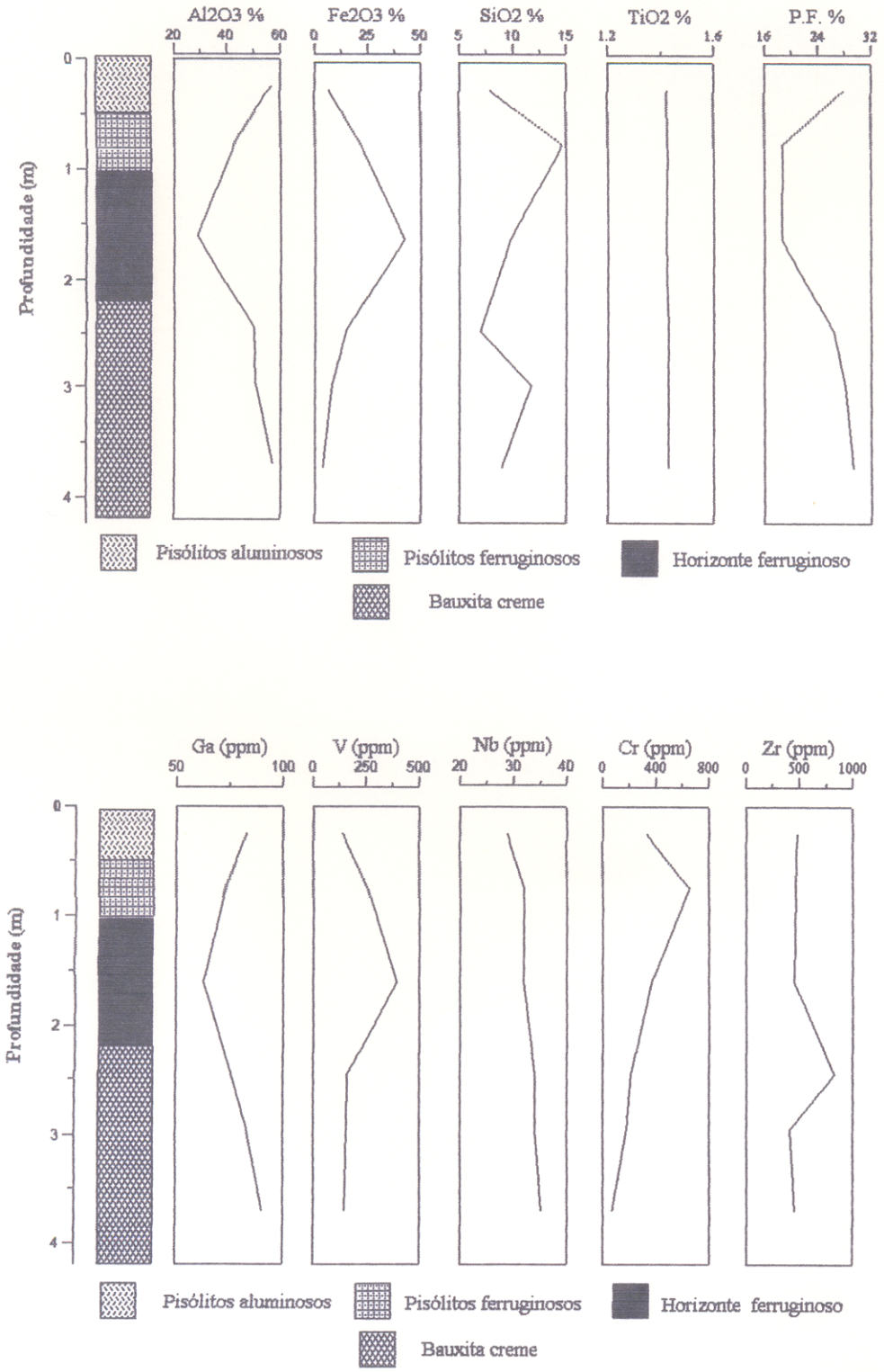
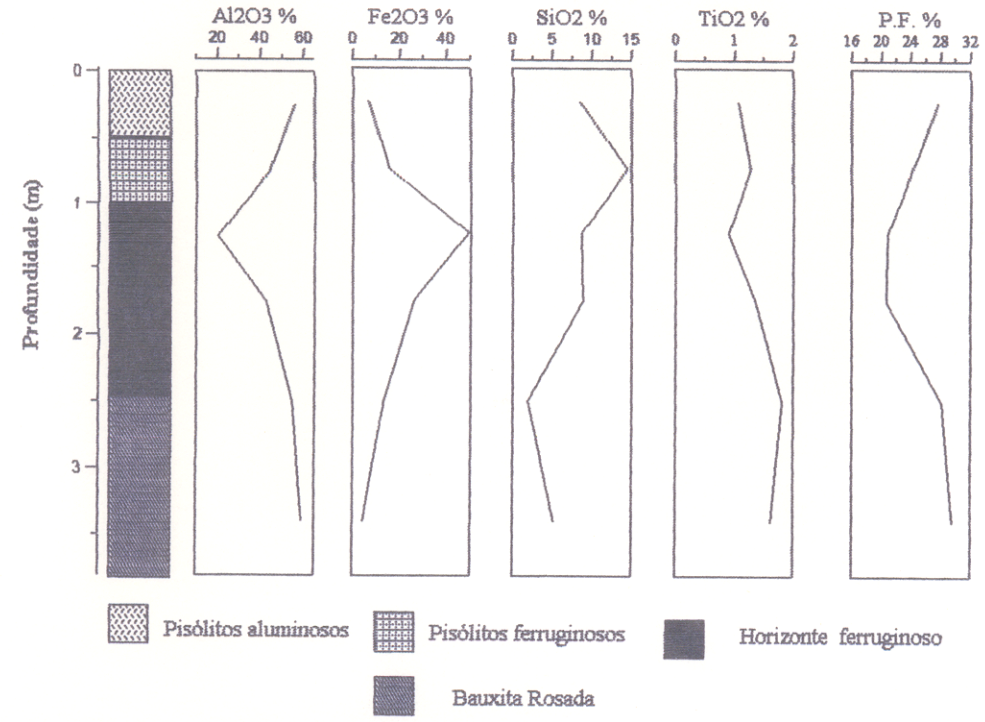


Figura 4.8: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil BJ-5611



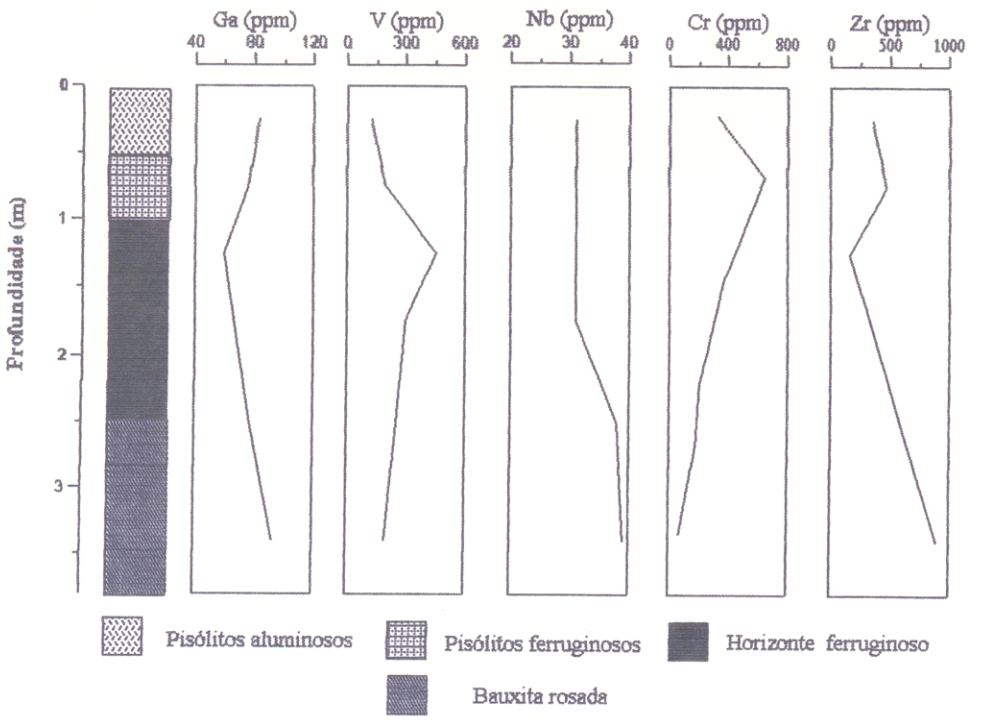


Figura 4.9: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil BJ-9619

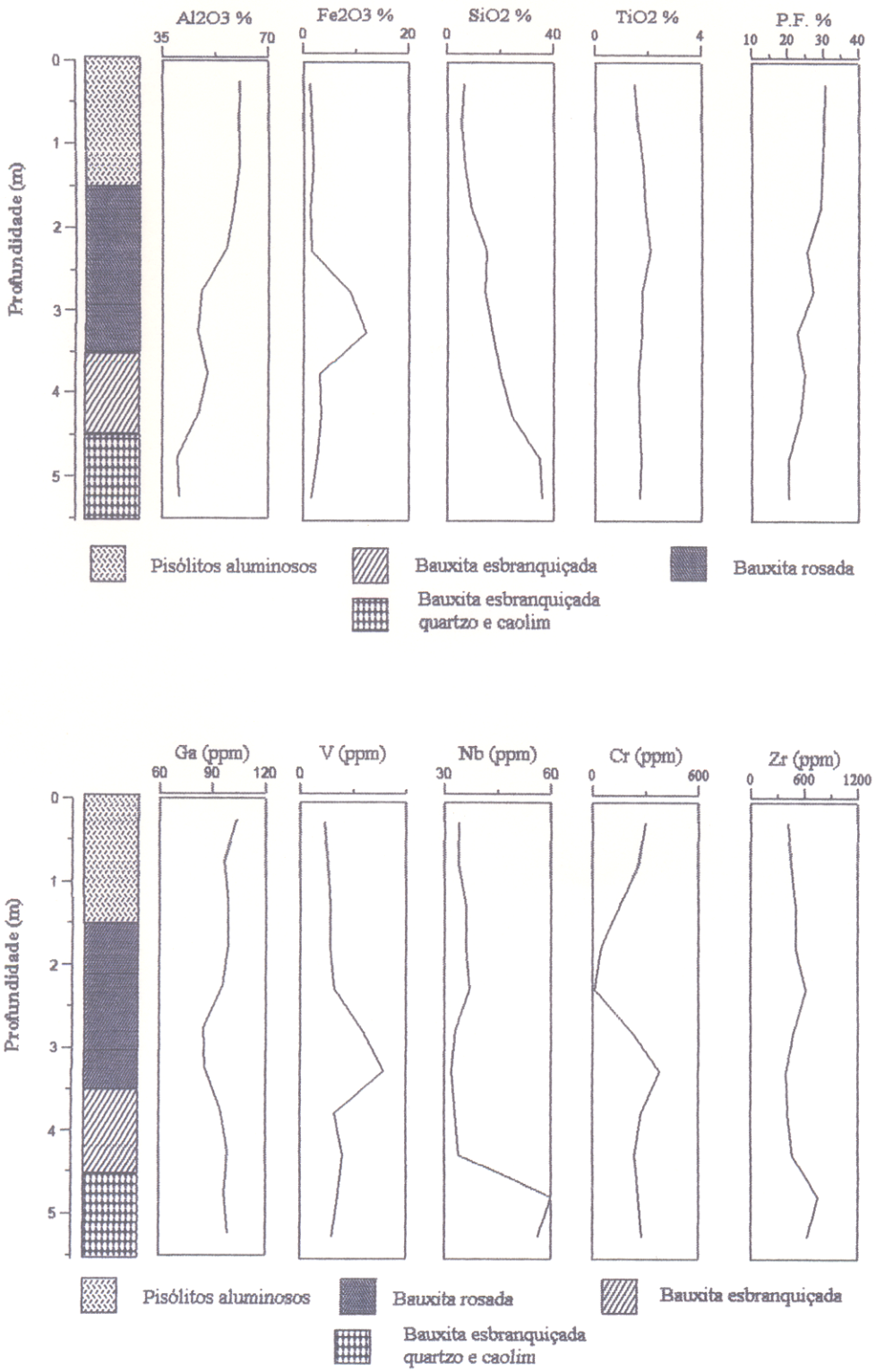


Figura 4.10: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CR-01

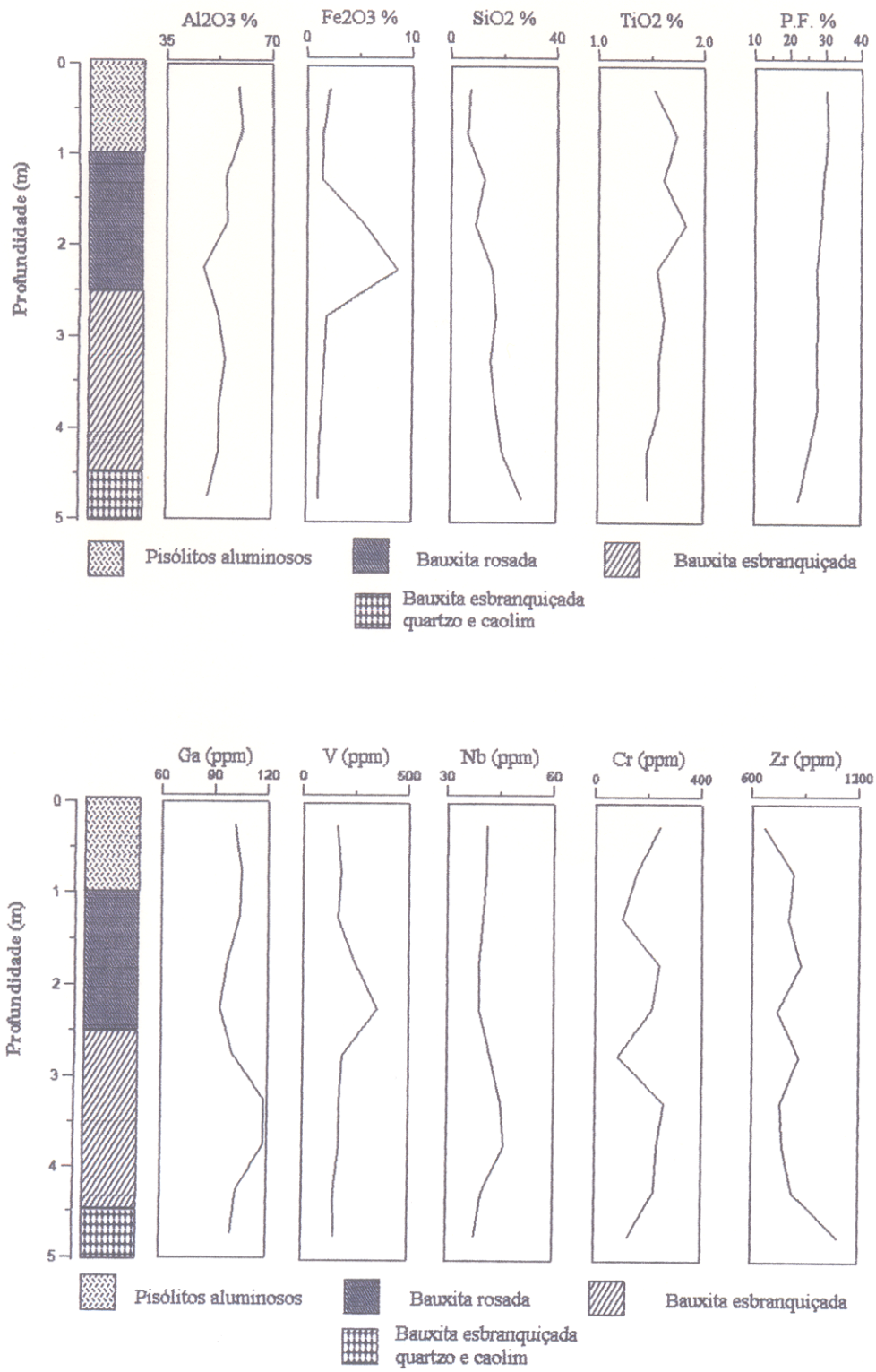
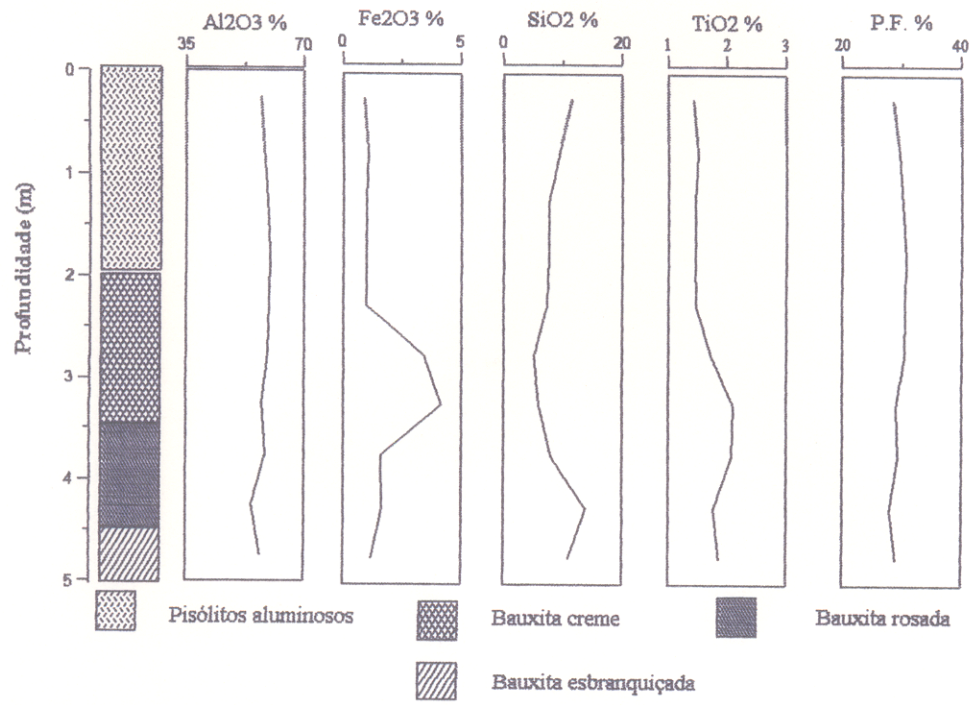


Figura 4.11: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CR-02



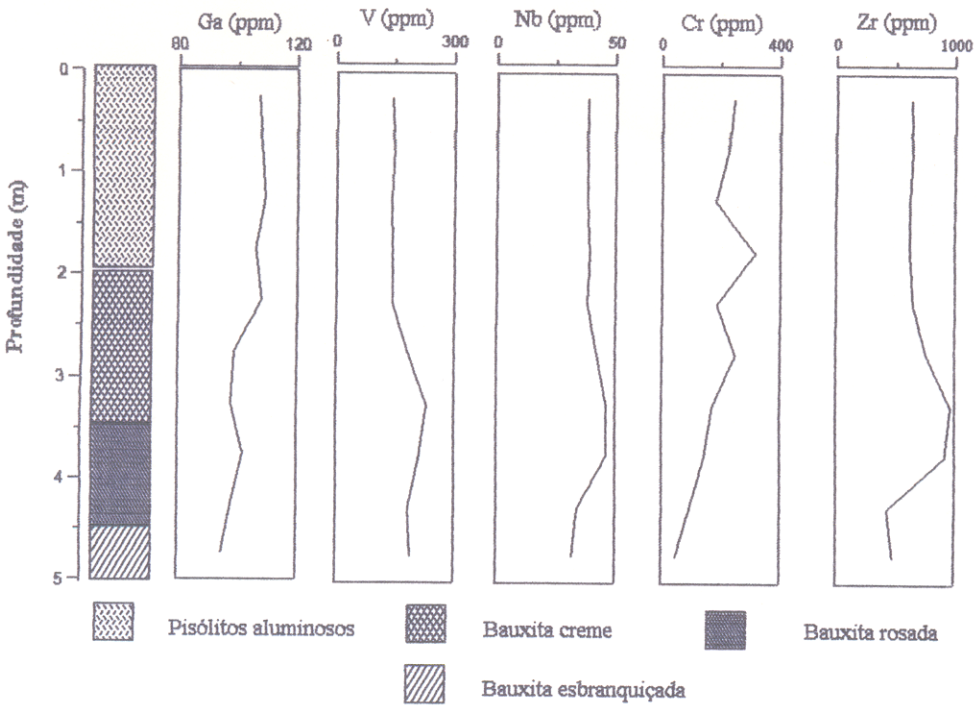


Figura 4.12: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CR-03

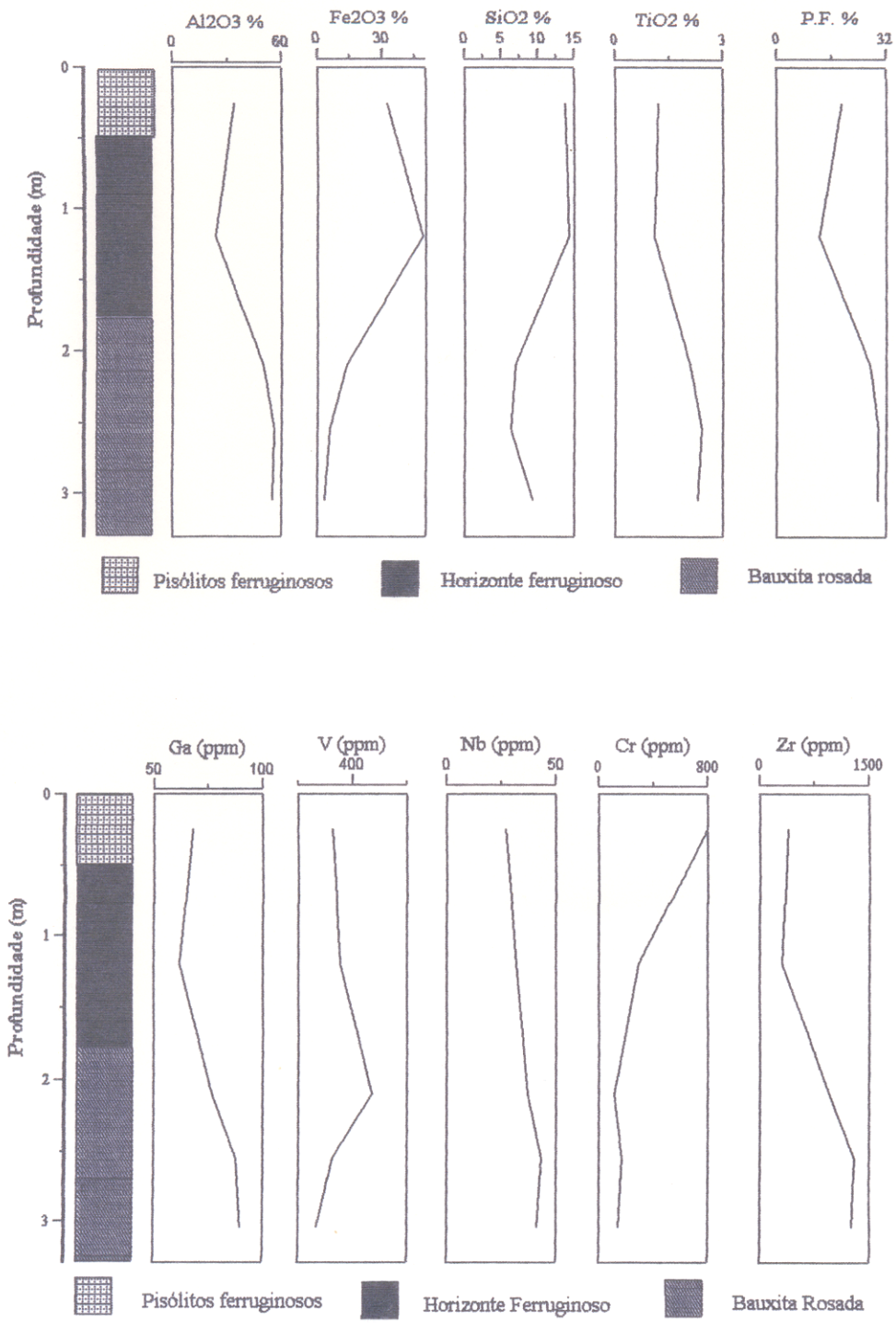


Figura 4.13: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil SA-3089

4.2.2. Distrito de Paragominas - Camoaí

Os perfis estudados neste depósito correspondem, em primeira aproximação, ao perfil tipo apresentado na Figura 2.2.b, porém as feições de bauxita rosada e esbranquiçada estão ausentes. A composição química média para os litotipos deste Distrito (Tabela 4.4 e Figura 4.11) mostra que, neste depósito, ao contrário de Almerim, a bauxita creme é mais rica em Al_2O_3 e P.F. que os pisólitos aluminosos. Nos pisólitos ferruginosos, os teores de Al_2O_3 são ainda elevados (48,09 %) e as concentrações de Fe_2O_3 intermediárias entre as bauxitas e o horizonte ferruginoso maciço. Este último caracterizado pelos máximos teores de Fe_2O_3 e pelas mais baixas concentrações de Al_2O_3 (27,77 %) e TiO_2 (1,16 %). Nos litotipos ferruginosos, os teores de SiO_2 são equivalentes entre si (cerca de 9 %).

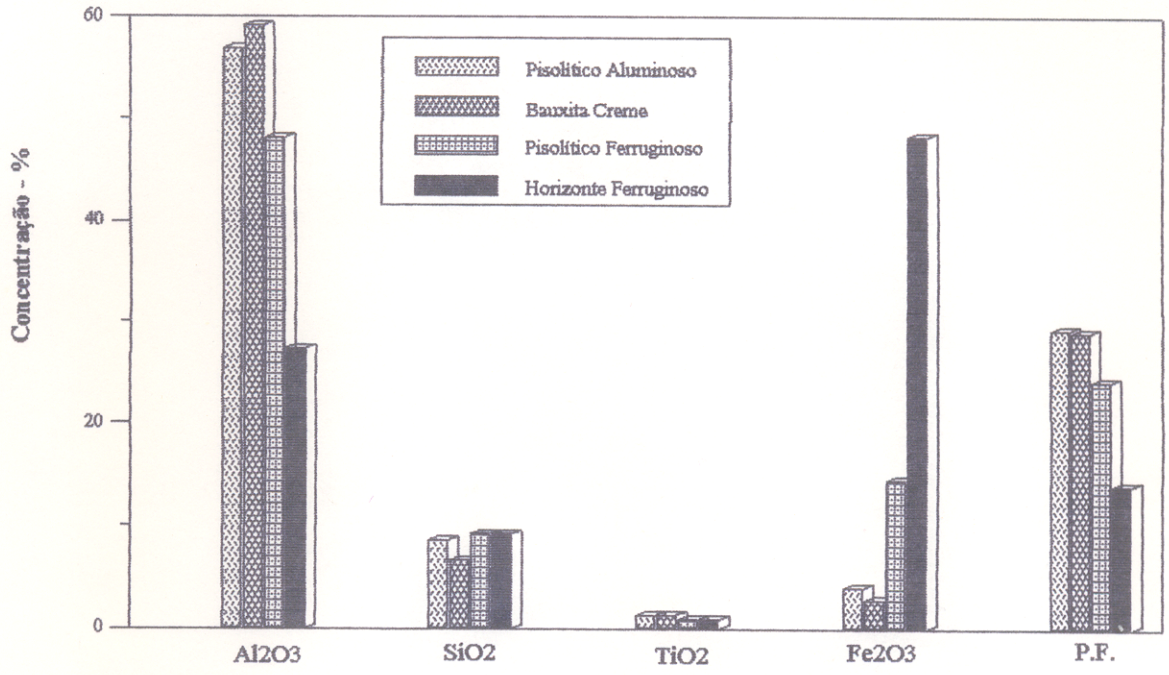
Os teores de elementos traços são semelhantes aos observados no distrito de Almeirim, e as concentrações do Nb (34-35 ppm) e Ga (86-89 ppm) são também muito uniformes nos litotipos aluminosos. Nos litotipos ferruginosos (pisolítico e maciço), os teores para ambos elementos são menores (31 ppm para o Nb e 62 a 73 ppm para o Ga) que nas bauxitas.

Os litotipos de Camoaí apresentam, em geral, teores de Zr maiores que os observados em Almeirim, a concentração de Zr é máxima na bauxita creme de Camoaí (1011 ppm) e na bauxita rosada de Almeirim (767 ppm). O Cromo apresenta concentração mais elevada no horizonte pisolítico ferruginoso em ambos os Distritos, porém, nos litotipos aluminosos de Almeirim a concentração desse elemento é cerca de duas vezes inferior a de Camoaí. Já no horizonte ferruginoso maciço, o Cr esta presente em concentrações da mesma ordem de grandeza nos dois Distritos. O vanádio apresenta concentração máxima nos pisólitos ferruginosos em Camoaí e ao contrário de Almeirim em que está no ferruginoso maciço.

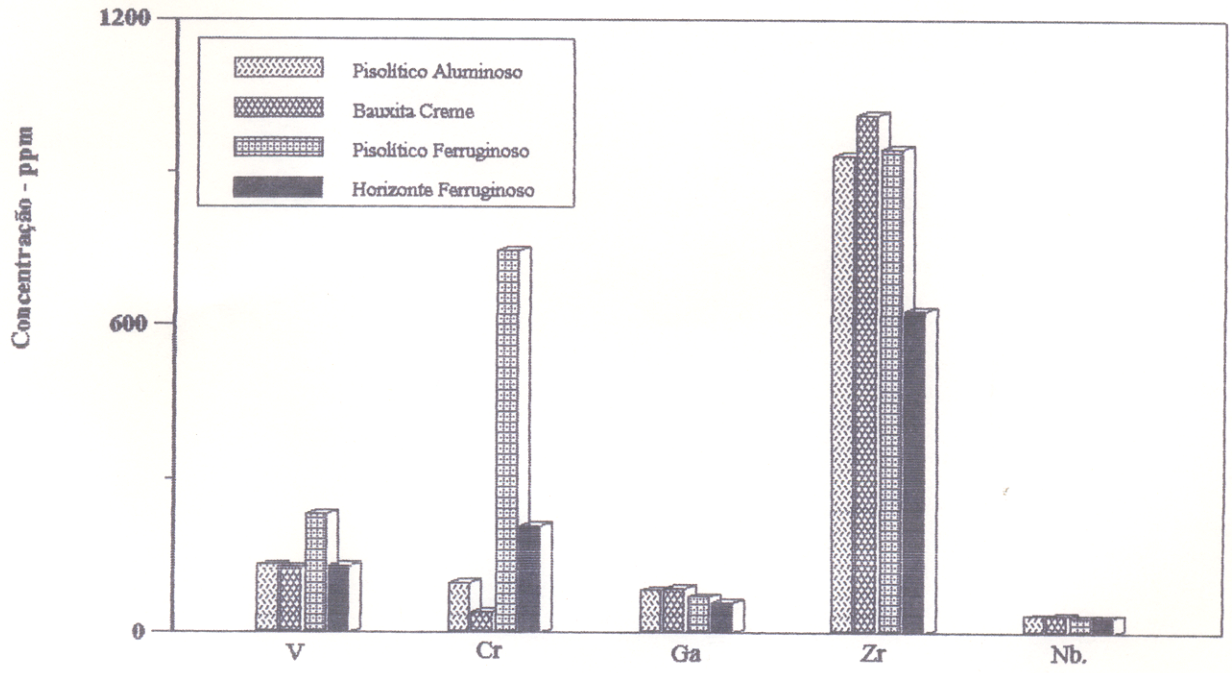
As Figuras 4.15 a 4.18 ilustram o comportamento químico elementar desse Distrito, colocando em destaque a variação da comportamento dos elementos segundo o litotipo em cada perfil. Nelas, pode ser verficado o forte paralelismo nas concentrações entre Al_2O_3▪Ga, Fe_2O_3▪V, TiO_2▪ Nb, TiO_2▪ Zr , praticamente da mesma forma que em Almeirim. O paralelismo entre os teores de Fe_2O_3 ▪ Cr, apenas é expresso no perfil CE-600 (Figura 4.16).

Tabela 4. 4 : Estatística básica da composição química para os litotipo do Distrito de Camoaí- Paragominas

	Pisólito Aluminoso			Bauxita Creme			Pisolítico Ferruginoso			Horizonte Ferruginoso		
Elemento	**Min**	**Max**	**Média**	**Min**	**Max**	**Média**	**Min**	**Max.**	**Média**	**Min**	**Med**	**Média**
Al_2O_3	54,00	60,48	**56,92**	56,93	60,75	**59,10**	-	-	48,09	23,18	32,58	27,77
SiO_2	5,33	12,09	8,53	5,34	10,86	**6,68**	-	-	9,11	5,06	14,13	**9,18**
TiO_2	1,10	1,3	**1,27**	1,09	1,54	**1,34**	-	-	0,93	0,73	1,05	**0,95**
Fe_2O_3	1,92	6,71	**4,06**	1,27	6,19	**2,90**	-	-	17,47	38,91	56,50	**48,12**
LOI	26,50	30,60	**29,19**	27,20	30,90	**29,80**	-	-	24,10	12,60	16,00	**13,92**
V	111	155	**133**	104	168	**130**	-	-	**233**	101	155	**132**
Cr	14	147	**101**	10	77	**43**	-	-	**746**	143	301	**210**
Ga	82	89	**86**	83	93	**89**	-	-	**73**	61	64	**62**
Zr	707	1342	**931**	718	1453	**1011**	-	-	**943**	377	757	**630**
Nb	33	36	**34**	33	37	**35**	-	-	**31**	30	32	**31**
n		**07**			**08**			**01**			**04**	



a. Elementos maiores



b. Elementos traço

Figura 4.14: Composição química média por litotipo do Distrito de Paragominas-Camoaí

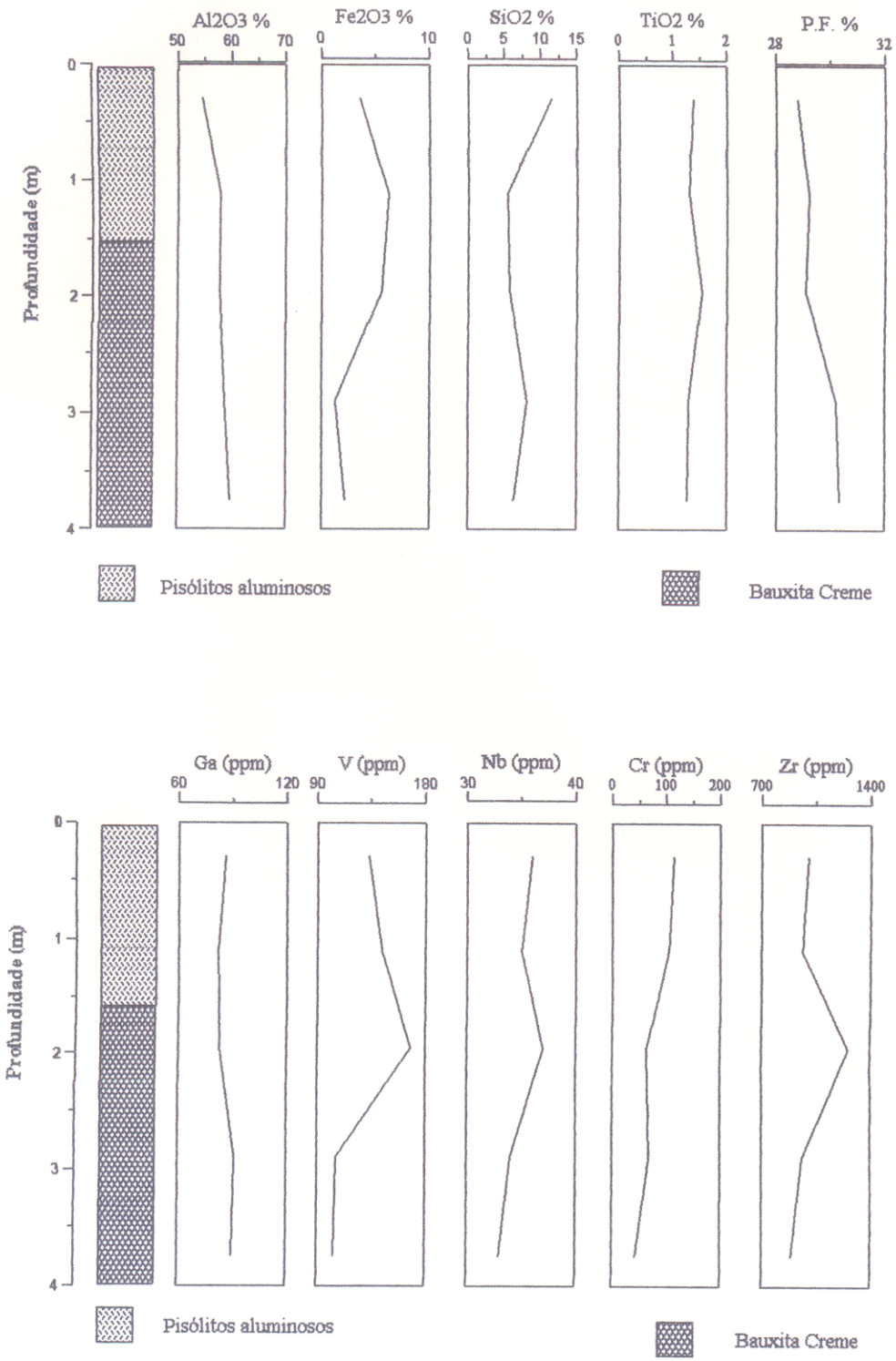


Figura 4.15: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CE-750

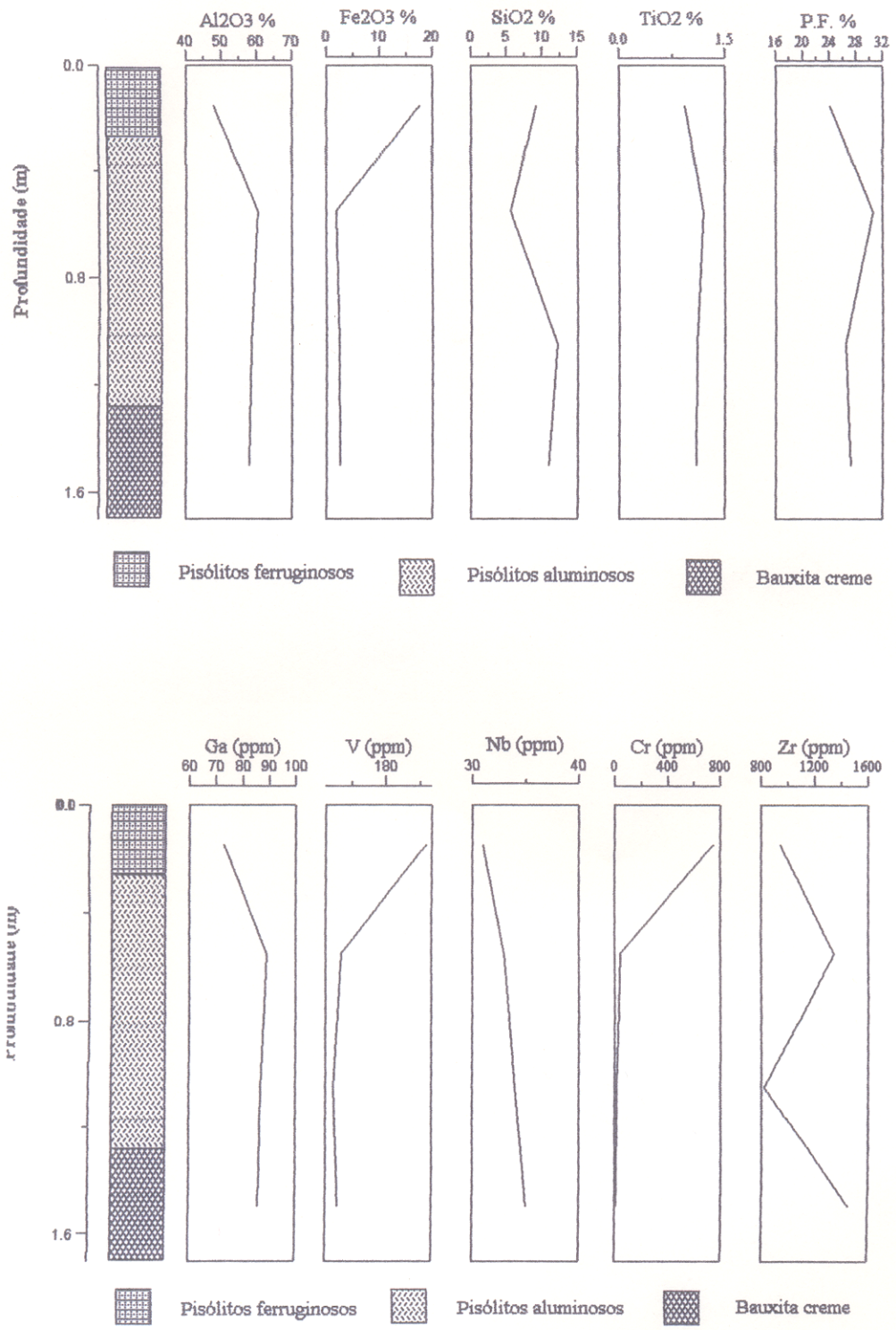


Figura 4.16: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CE-600

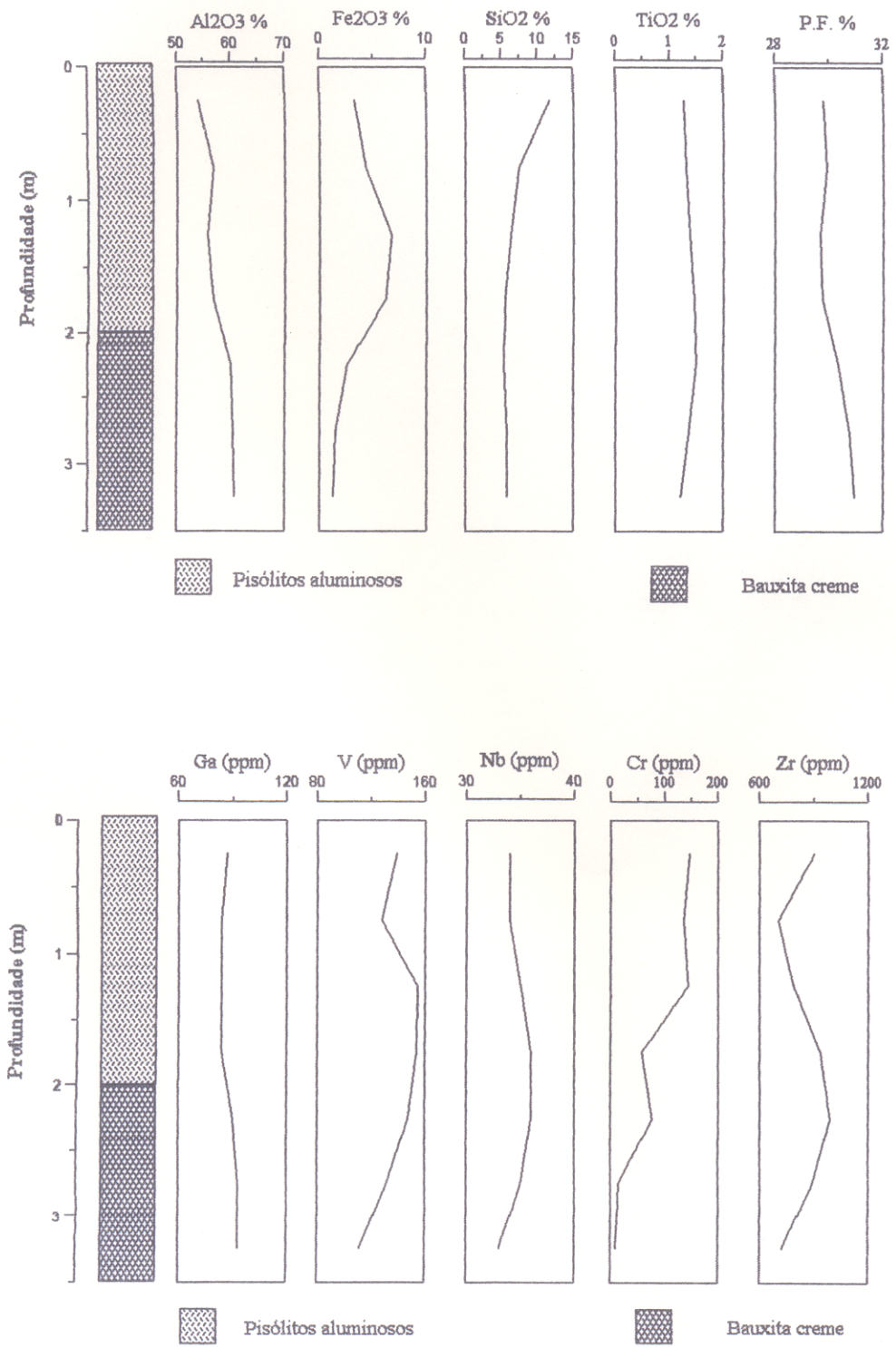
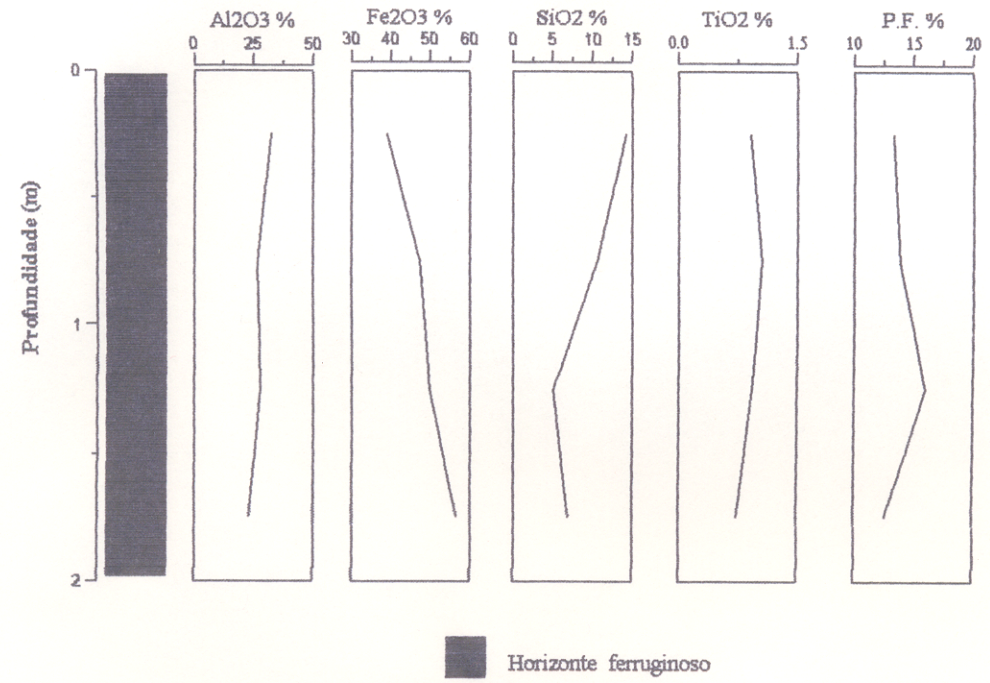


Figura 4.17: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CE-780



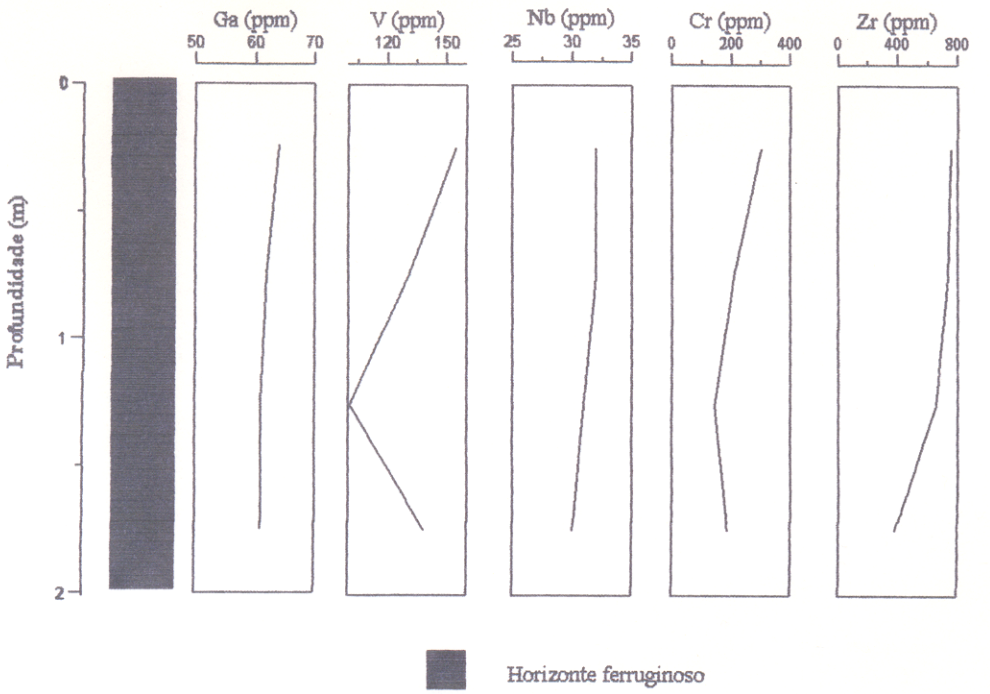


Figura 4.18: Distribuição geoquímica vertical de elementos maiores e traços no perfil CE-982

4.2.3 Discussão

Os Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, embora separados por grandes distâncias (aproximadamente 560 Km em linha reta), apresentam aspectos texturais comuns de composição química similar entre si.

Os níveis pisolíticos aluminosos e a bauxita creme apresentam os maiores teores de Al_2O_3 e P.F. Embora a bauxita rosada apresente concentrações de óxidos de alumínio e de ferro assemelhadas, seus teores de SiO_2 e TiO_2 são levemente maiores que aos encontrados na bauxita creme. Os teores de Fe_2O_3 são os mais elevados nos horizontes pisolíticos ferruginosos e ferruginoso maciço, embora contenha teores relativamente elevados em Al_2O_3. A bauxita esbranquiçada contém as menores concentrações de Fe_2O_3 e os teores mais elevados de SiO_2 . O teor de TiO2 é mais elevado nos litotipos aluminosos que nos ferruginosos.

As concentrações médias dos elementos Al, Fe, Ti, Ga, V, Zr e Nb, são superiores aos teores crustais (WEDEPOHL, 1995) assinalando enriquecimento desses elementos em todos os litotipos. O Cr apresenta comportamento análogo, embora seja marcante seu empobrecimento em direção a base dos perfis, onde atinge concentrações abaixo do valor crustal (126 ppm).

No Distrito de Almeirim, teores de Al_2O_3 são levemente mais elevados nos pisólitos aluminosos que na bauxita creme e o V no horizonte ferruginoso; enquanto em Camoaí, estes elementos predominam nos pisólitos aluminosos e ferruginosos, respectivamente.

Nos dois Distritos, os teores médios de Nb (35-38 ppm) e Ga(86-98 ppm) são similares tanto para os litotipos aluminosos como nos litotipos ferruginosos, embora nesses últimos, em menores patamares de concentração: 30 à 31 ppm para o nióbio e 62-73 para o gálio. A bauxita esbranquiçada apresenta os teores mais altos em Nb e Ga , 43 e 102 ppm, respectivamente. O

vanádio e o cromo são mais abundantes nos litotipos ferruginosos enquanto o zircônio nos litotipos aluminosos.

O paralelismo na composição química desses distritos são marcantes e se espelha nas correlações positivas entre o Fe▪V, Al▪Ga, Ti▪Zr, Ti▪Nb.

4.3 - GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TRAÇOS.

4.3.1 - Gálio.

O gálio está amplamente distribuído na crosta terrestre (15 ppm), não formando minerais específicos em escala apreciável, galita ($CuGaS_2$) e sohingeita ($Ga(OH)_3$) são de ocorrência rara, não constituindo minérios. Segundo HYGLEY et al. (1988), apenas a Mina de Apex (Utah, EUA), hoje desativada, operou na extração de Ga e Ge que ocorrem respectivamente na estrutura da jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_2$) e goethita (FeOOH). Outros minerais hospedeiros para o gálio correspondem a germanita ($Cu_{26}Fe_4Ge_4S_{32}$) e renierita ($(Cu,Zn)_{11}(Ge,As)_2Fe_4S_{16}$), que podem conter até 1,5% de gálio. Nas bauxitas o gálio pode ser encontrado na estrutura da gibbsita($Al(OH)_3$) , goethita e caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), (GOTTARDI et al., 1970).

Atualmente, esse metal vem sendo extraído a partir de concentrados de zinco, do licor Bayer resultante do beneficiamento de bauxitas metalúrgicas, de finos e cinzas resultantes da queima de combustíveis fósseis e de rochas fosfatadas de onde a partir de sucessivas recristalizações é produzido com grau eletrônico (LEE et al., 1994).

A geoquímica do gálio parece ser ditada por sua forte afinidade pela coordenação octaédrica. Entretanto, na presença e disponibilidade simultânea de sítios tetraédricos do Al^{3+} e Fe^{3+}, o gálio ocupa preferencialmente o lugar do Fe^{3+}, o que explica sua concentração em minerais ferro-magnéticos, devido seu maior tamanho (GOODMAN, 1972). Já para sítios octaédricos, parece substituir unicamente o alumínio.

Tabela 4.5: Raios iônicos para o Ga 3+ e espécies relacionadas segundo o número de coordenação

Elemento	**Ga**		**Al**		**Fe**
N° de Coordenação	IV	VI	IV	VI	VI
Raio iônico (Å)	0,55	0,70	0,47	0,61	0,73

segundo GOODMAN (1972)

VICENT & NIGTHINGALE (1974) verificaram certa preferência pela coordenação octaédrica e afinidade com Fe^{3+}, Porém, até que ponto a fração Al^{3+} e Fe^{3+} em posições tetraédricas ou intercâmbios iônicos nos sítios octaédricos pode explicar o comportamento do gálio é ainda matéria de estudo (FIGUEIREDO, 1991).

Segundo BORISENOK (1959), na coordenação octaédrica, o gálio (Ga^{3+} , VI) tem condições de substituir diadoquimicamente, além do alumínio, o Fe^{3+} (R_i = 0,67), Cr^{3+}(R_i = 0,64) e o Ti^{4+} (R_i = 0,64).

O gálio (Ga^{3+} , VI), apresenta raio iônico similar ao alumínio (Al^{3+} , VI), e portanto comportamento químico assemelhado, formando α-Ga_2O_3, γ-Ga_2O_3, GaOOH e $Ga(OH)_3$. No β Ga_2O_3, o gálio ocupa posições octaédricas e tetraédricas e o sistema é caracterizado por extrema solução sólida entre Al e Ga, chegando a alcançar até 33 mol% Ga_2O_3, porém, não é conhecido o hidrato de gálio similar a boehmita (HILL et al., 1952).

Nos ambientes intempéricos, a redução do pH leva a precipitação do óxido de gálio (III) hidratado, Ga_2O_3. x H_2O, na forma de um gel complexo, com teor variável de água, o gel por evolução, condensa por eliminaçao de água assumindo a estrutura do metahidróxido de gálio, GaOOH, que apresenta a estrutura do diásporo, entrando na estura dos alumino minerais, silicato minerais e da goethita (ROY et al., 1952).

O $Ga(OH)_3$ é um ácido mais forte que o $Al(OH)_3$, estando completamente precipitado no p^H=3,4, comparado a 4,1 para o alumínio, porém, em geral, acompanha o alumínio, na lixiviação ferralítica clássica sob condições ácidas, estando enriquecido nos produtos do intemperismo intenso, sua concentração aumenta com a profundidade do perfil, junto aos materiais residuais. Porém, seu comportamento é alterado quando ocorre lixiviação simultânea do ferro, em que o gálio pode ser tanto retido pelo ferro (óxido, hidróxido) ou com ele mobilizado (HIERONYMUS et al. 1990), o que pode ser em princípio atribuído a diferença de solubilidade dos hidróxidos de ferro, gálio e alumínio em meios extremamente ácidos de alguns horizontes superficiais (HIERONIYMUS, 1984), onde o alumínio é mais móvel, sendo lixiviado preferencialmente, levando a concentração no horizonte pisolítico, e precipitação em meio redutor, com perda de correlação com o alumínio (WOLFENDEN, 1965).

O forte paralelismo entre as concentrações de Al_2O_3 e gálio, para os distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, está ilustrado na figura 4.19, através da continuidade de comportamento ao longo do horizonte ferruginoso, pisólitos ferruginosos, bauxita rosada, bauxita creme e pisólitos aluminosos, indicando que todos estes litotipos faziam parte de um mesmo conjunto. A figura também deixa claro, que as bauxitas rosada e esbranquiçada de Caracuru, formam um conjunto distinto, certamente representando uma modificação mais intensa por remoção conjunta de ferro e alumínio em ambiente ácido, o que explicaria seus teores mais elevados em gálio.

A introdução de ferro é indicada pela Figura 4.20, onde as concentrações de Fe_2O_3 e Ga apresentam correlação geométrica negativa, com manutenção da continuidade entre os campos de bauxitas para os horizontes ferruginosos, agora de forma ainda mais nítida.

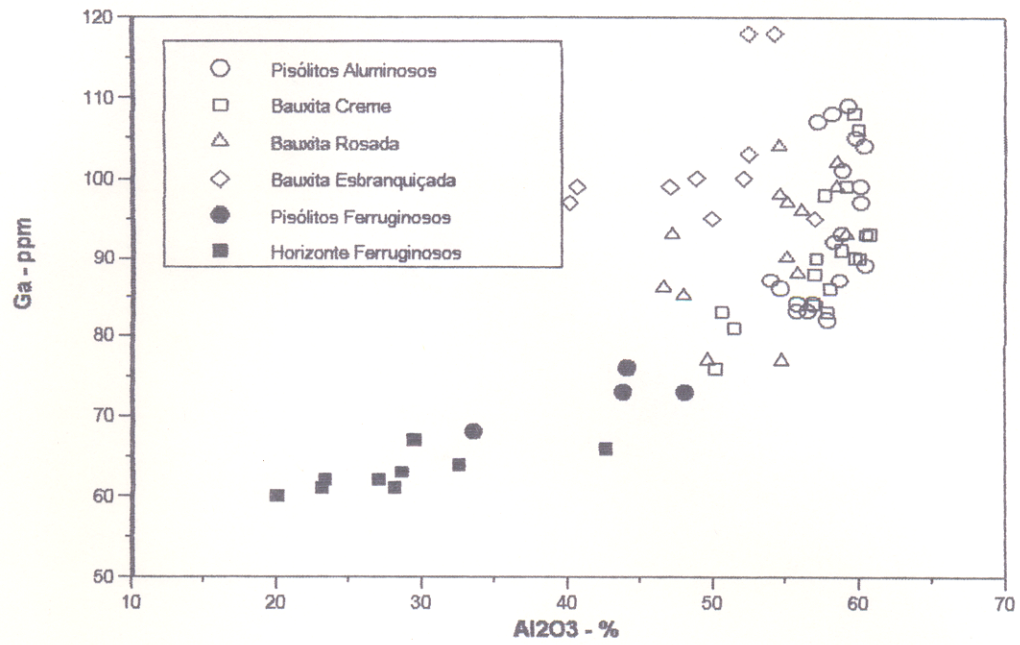


Figura 4. 19: Correlação química entre os teores de Al_2O_3 e gálio

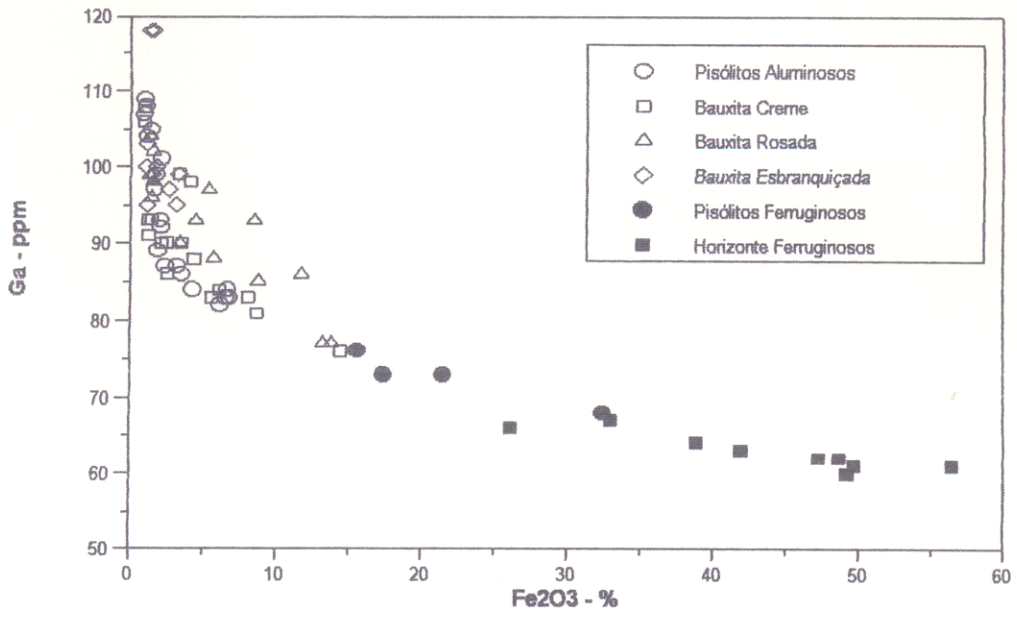


Figura 4. 20: Correlação química entre os teores de Fe_2O_3 e gálio

A associação entre a gibbsita e o gálio, está ilustrada na Figura 4.21, através de uma correlação geométrica, onde é verificada uma continuidade dos campos de bauxita (maiores teores de gálio) para os ferruginosos (menores teores de gálio), sugerindo que os atuais litotipos, evoluiram a partir de um mesmo material e ainda que as bauxitas rosada e esbranquiçada de Caracuru e a bauxita creme e pisólitos aluminosos de Camoaí formem conjuntos distintos, apresentando teores acima e abaixo, respectivamente, da tendência do conjunto principal, a ausência de correlação entre o Ga e a caolinita, indica que nestes depósitos, a gibbsita é o mineral portador principal para este elemento.

As Figuras 4.22 e 4.23, indicam que a hematita e a goethita apresentam correlações negativas com o gálio, porém, sendo preservada a continuidade dos campos: bauxita esbranquiçada, pisólitos aluminosos e bauxita creme, bauxita rosada, pisólitos ferruginosos e horizonte ferruginosos maciço, sugerindo um processo de ferruginização de uma bauxita previamente formada.

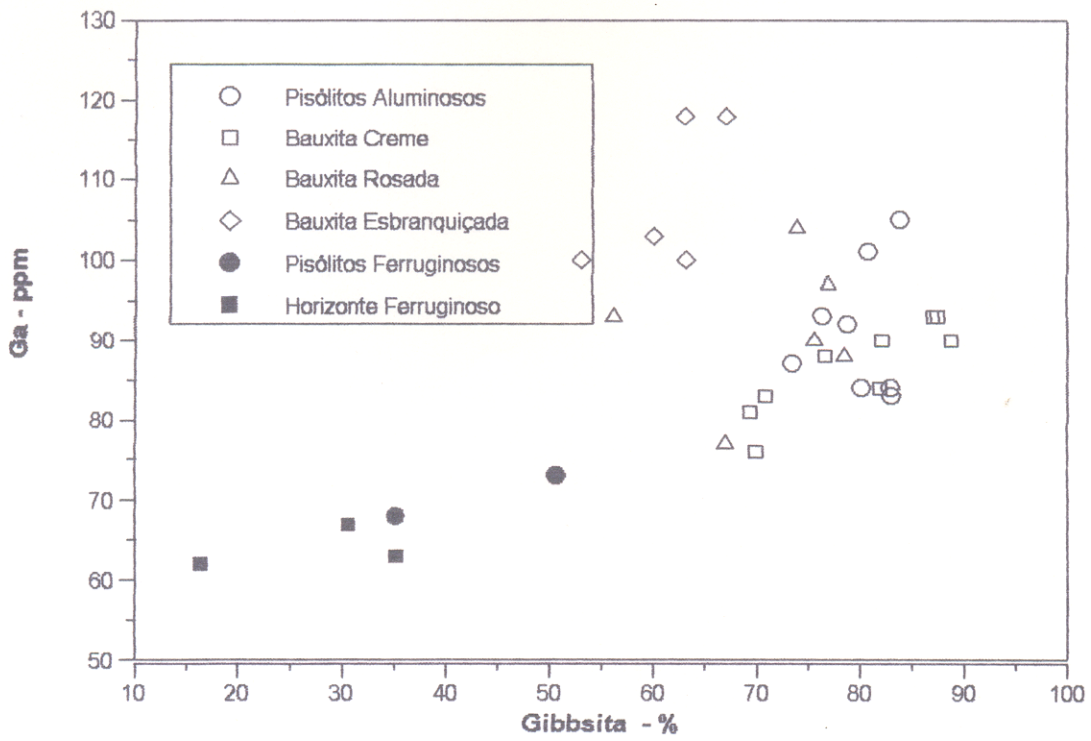


Figura 4.21: Correlação entre o teor de gibbsita e o de gálio

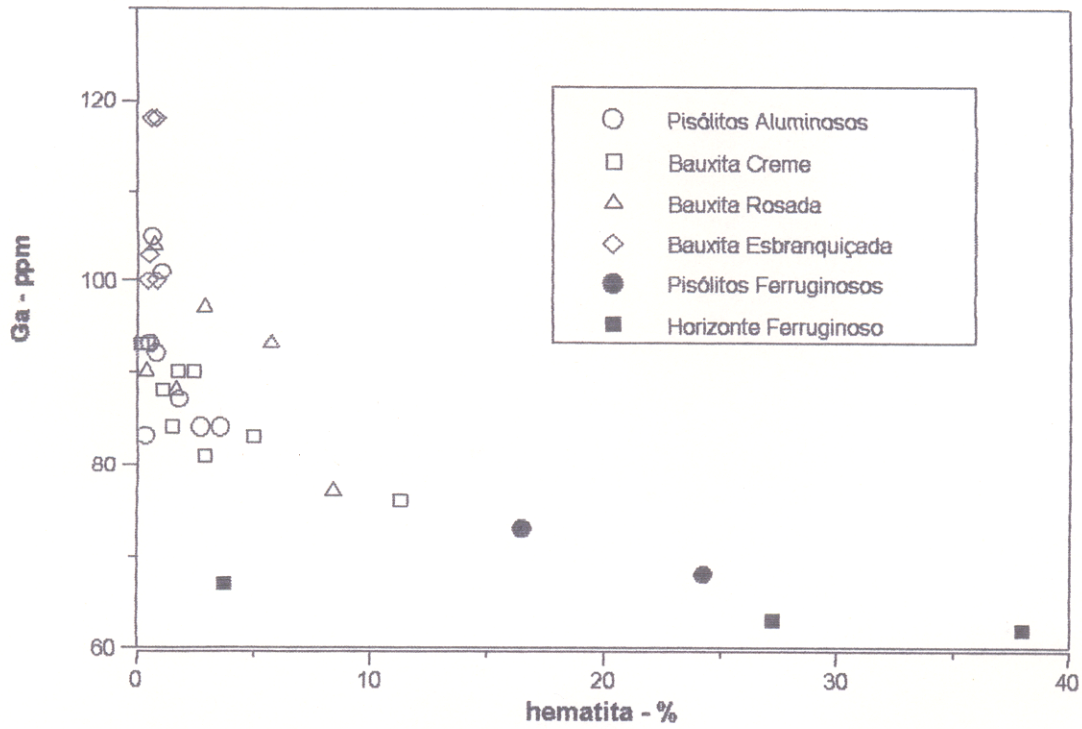


Figura 4.22: Correlação entre os teores de hematita e gálio

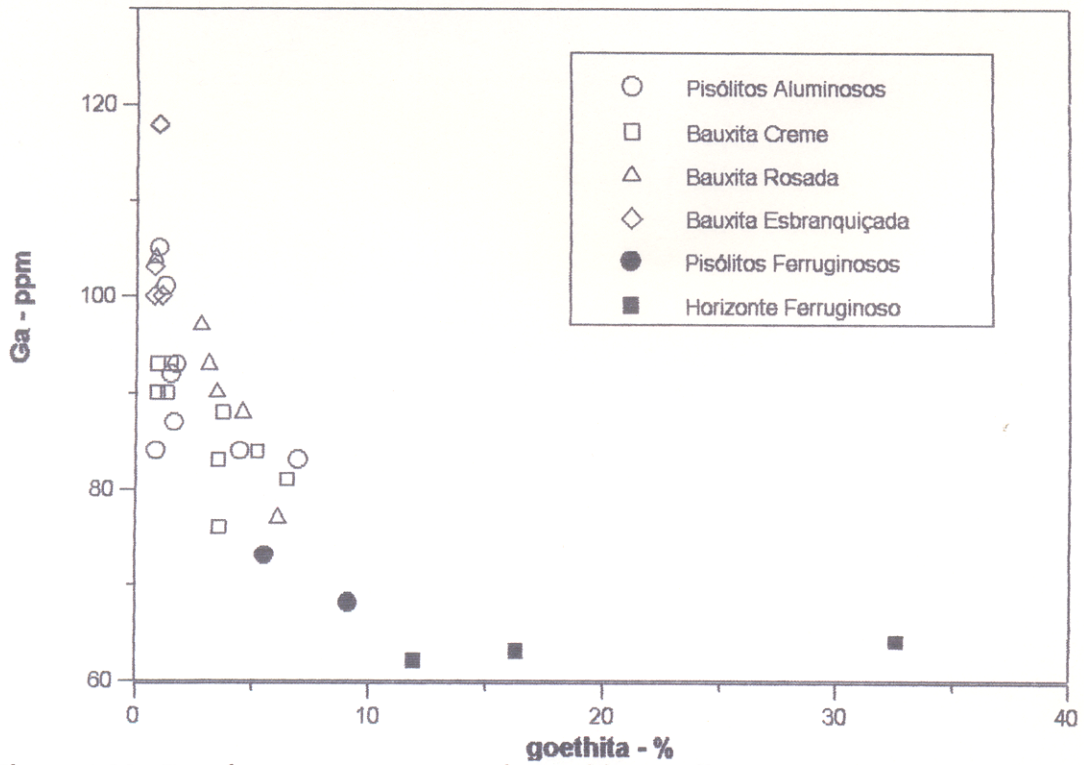


Figura 4.23: Correlação entre os teores de goethita e gálio

O teor de hematita e o de alumínio incorporado isomorficamente em sua estrutura não apresenta paralelismo de comportamento com o gálio sugerindo que a hematita não é o mineral portador desse elemento. Embora não haja forte paralelismo, o grau de substituição isomórfica nas goethitas acompanha os teores de Al_2O_3 e portanto, também aos teores de Ga.

De fato, os perfis da Serra de Almeirim e Serra Azul mostram correlação logaritímica positiva para gálio (Figura 4.24) e a inclusão estrutural do alumínio nas goethitas, indicando que as goethitas aluminosas são favoráveis ao gálio, e simultaneamente colocando-as como prováveis portadoras de gálio, ao lado da gibbsita, e de certa forma explicando a forma de ocorrência do gálio nas bauxitas esbranquiçadas onde tanto o gálio como as substituições estruturais na goethita são máximas

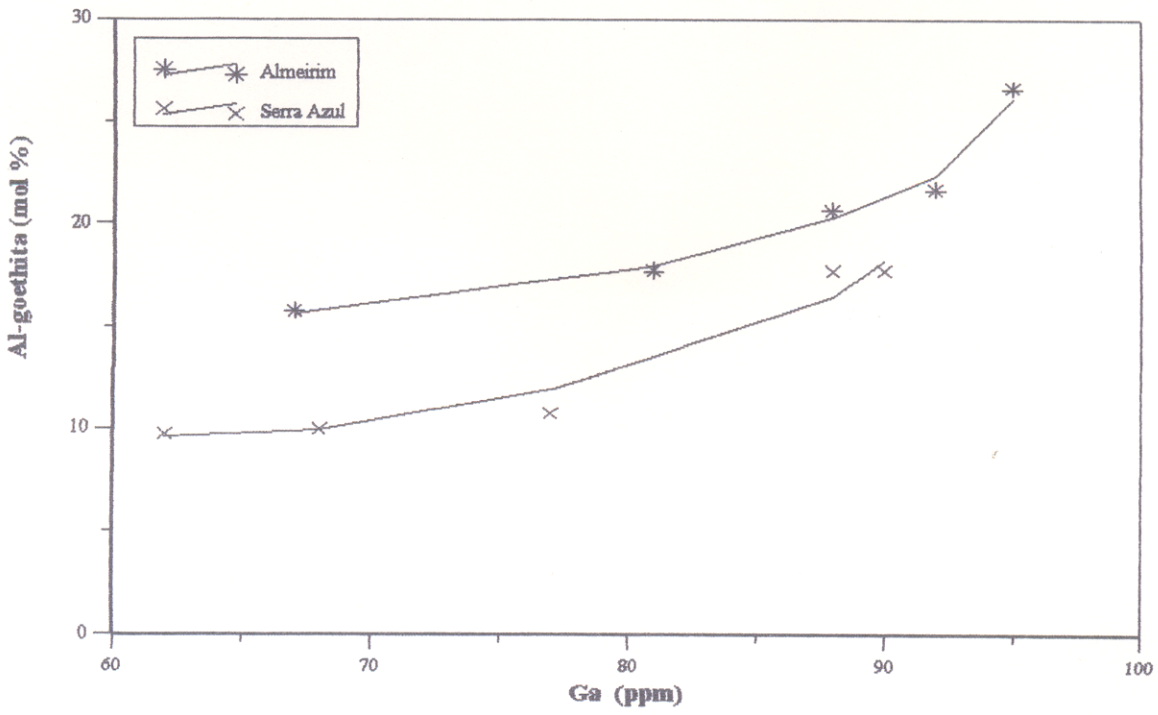


Figura 4.24: Correlação entre o grau de substituição isomórfica nas goethitas e o teor de gálio.

4.3.2 Vanádio

O vanádio ocorre de forma dispersa na natureza (abundância 98 ppm), embora sejam conhecidos cerca de 60 de seus minerais, os mais importantes ocorrem em complexos sulfídicos como a patronita(VS_4), vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) e carnotita ($K(UO_2)VO_4.3\ H_2O$) e apenas alguns depósitos permitem a recuperação comercial unicamente do vanádio, como as magnetitas titaníferas da Africa do Sul, Rússia, China e Nova Zelândia (SAGE, 1992), sendo em outros países recuperados como coproduto de outros minerais ou extraído da cinza de combustíveis fósseis, da escória de alto fornos e do processamento de bauxitas (MITCHELL, 1994).

O vanádio ($R_i = 0,65$ Å) ocorre nos meios naturais em um grande intervalo de estados de oxidação. Compostos vanadosos (V^{2+}) são iônicos, fortemente redutores e básicos como o Fe^{2+}, os íons V^{3+} ($R_i = 0,61$ Å) assemelham-se ao Fe^{3+} ($R_i = 0,67$ Å) e acompanham seu comportamento, coprecipitando quantitativamente entre p^H 5 e 6, substituindo-o na forma de (VOOH, octaédrico), porém como a floculação é lenta em atividades aquosas baixas é considerado mais móvel que o ferro (EVANS Jr & LANDERGREEN, 1970).

O comportamento químico do íon V^{4+} é regido quase inteiramente pelo íon oxovanádio ou vanadilo, contendo a unidade VO. Nas condições propícias a presença de vanádio +4, i.é, maiores fugacidades de oxigênio, é possível certa substituição ao Ti^{+4} ($R_i = 0,64$ Å) (WOLFENDEN, 1965). As formas mais oxidadas de vanádio semelhantemente ao cromo (VO_3^{2-} e CrO_4^{2-}) são as mais solúveis. Os íons vanadatos, tetraédricos, mononucleares, existem apenas em meios fortemente alcalinos, com redução do p^H, são protonados e possuem tendência à associação, em espécies di e trinucleares, com eliminação de água, separando o óxido de vanádio (+5) hidratado já a partir do p^H 6,8 , continuando a deposição até o ponto isoelétrico do óxido ($p^H = 2,2$).Sistemas

apresentando misturas de V^{2+} e VO_2^+, formam o íon V^{3+} passando intermediariamente por espécies contendo uma ponte oxo, $((VOV)^{4+})$, apresentando um comportamento, neste ponto, similar ao cromo (III),$((CrOCr)^{4+})$.

No ambiente supergênico, o vanádio pode permanecer residualmente, entrar na estrutura de argilominerais e ou ainda ser adsorvido por óxidos-hidróxidos de ferro recem precipitados. SCHELLMANN (1986) considera que a razão V/Fe da rocha matriz é mais ou menos preservada durante o processo de intemperização e sugere seu uso na diferenciação de lateritas residuais de outros produtos intempéricos ferruginosos (p/ex. **gossans**), que apresentam em geral valores mais baixos.

A Figura 4.25 mostra que para a maioria das amostras estudadas (cerca de 70 %) do total, os teores de vanádio concentram-se entre 100 e 250 ppm, enquanto nesse intervalo, os teores de Fe_2O_3, praticamente não variam e estão abaixo de 5 %. Acima de 5% em Fe_2O_3, observa-se então uma certa correlação positiva entre o Fe_2O_3 e vanádio, onde a variação na razão Fe_2O_3 / V entra em dependência do depósito e litotipo considerado. Constata-se que as bauxitas (rosada e esbranquiçada) apresentam relativamente mais vanádio que os litotipos mais ferruginososos, de tal modo que nos horizontes ferruginosos de Camoaí, contendo os maiores teores de ferro, não é verificada a correlação com o vanádio.

Essas figuras sugerem que o ferro foi fortemente incorporado ao horizonte de bauxita, provavelmente sem o acompanhamento integral do vanádio, que teria sido parcialmente retido pela bauxita rosada em graus variáveis.

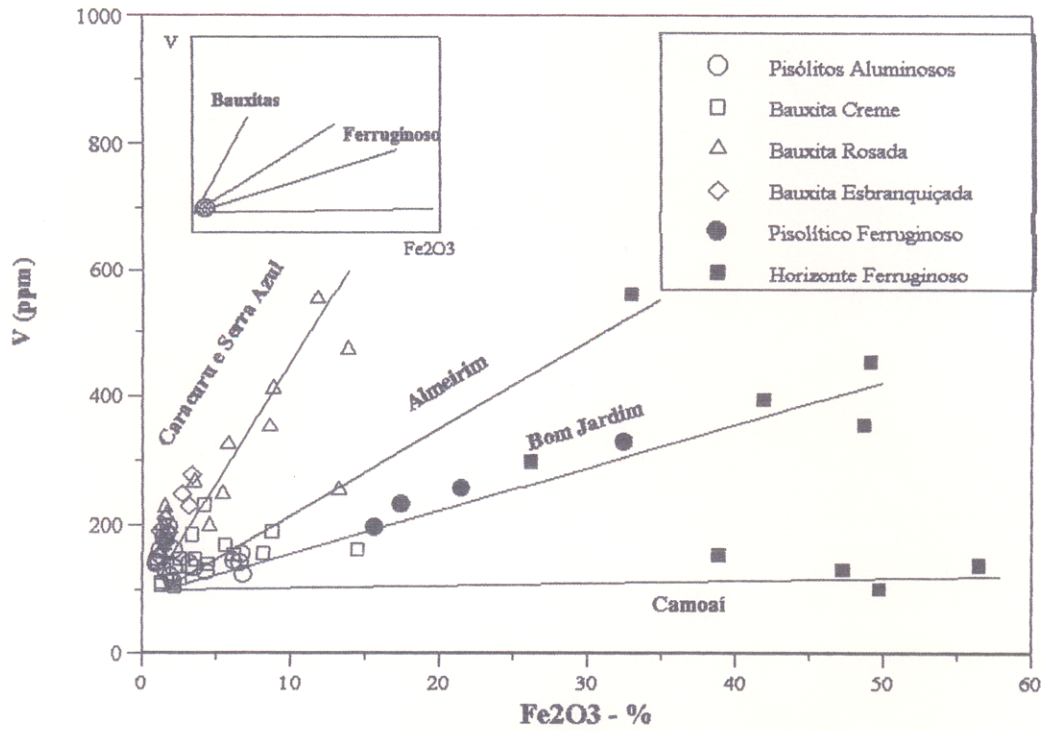


Figura 4.25: Correlação química entre os teores de Fe_2O_3 e vanádio

As relações entre os teores de vanádio e as concentrações dos minerais ferruginosos (hematita e goethita), para as amostras dos Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, estão apresentadas nas Figuras 4.26 e 4.27, e mostram que para uma boa parte das amostras, os teores de vanádio variam entre 100 e 250 ppm, enquanto os teores de minerais ferruginosos são aproximadamente constantes (0 a 5% para a hematita e 0 a 2% para a goethita), sendo verificado a partir daí, correlações lineares positivas entre eles, cujas variações nas razões hematita/V e goethita/V dependem do litotipo e depósito considerado. Embora aparentemente, o litotipo exerça um papel mais importante sobre a razão goethita/V.

Assim, as concentrações de vanádio na hematita decrescem segundo a ordem dos depósitos: Serra de Almeirim, Caracuru e Serra Azul, Serra de Bom Jardim e Serra Azul. Em Camoaí, os teores de minerais ferruginosos e vanádio, estão dentro da região onde a correlação não é válida, motivo pelo qual não são discriminados nesses gráficos. Quanto ao litotipo, constata-se que a bauxita rosada apresenta mais vanádio que os litotipos ferruginosos e esse sobre os demais litotipos aluminosos.

Adicionalmente, essas figuras mostram que as razões descritivas dos teores de minerais ferruginosos versus vanádio são convergentes a um dado valor inicial (ou final) característico, exceção feita para a razão goethita/vanádio, sugerindo uma fonte distinta para os minerais ferruginosos.

A Figura 4.28 mostra que nos perfis da Serra de Almeirim e Serra Azul, o vanádio está anticorrelacionado com os teores de alumínio incorporados estruturalmente nas goethitas, indicando assim que as goethitas menos aluminosas apresentam maior afinidade pelo vanádio, em oposição ao Ga.

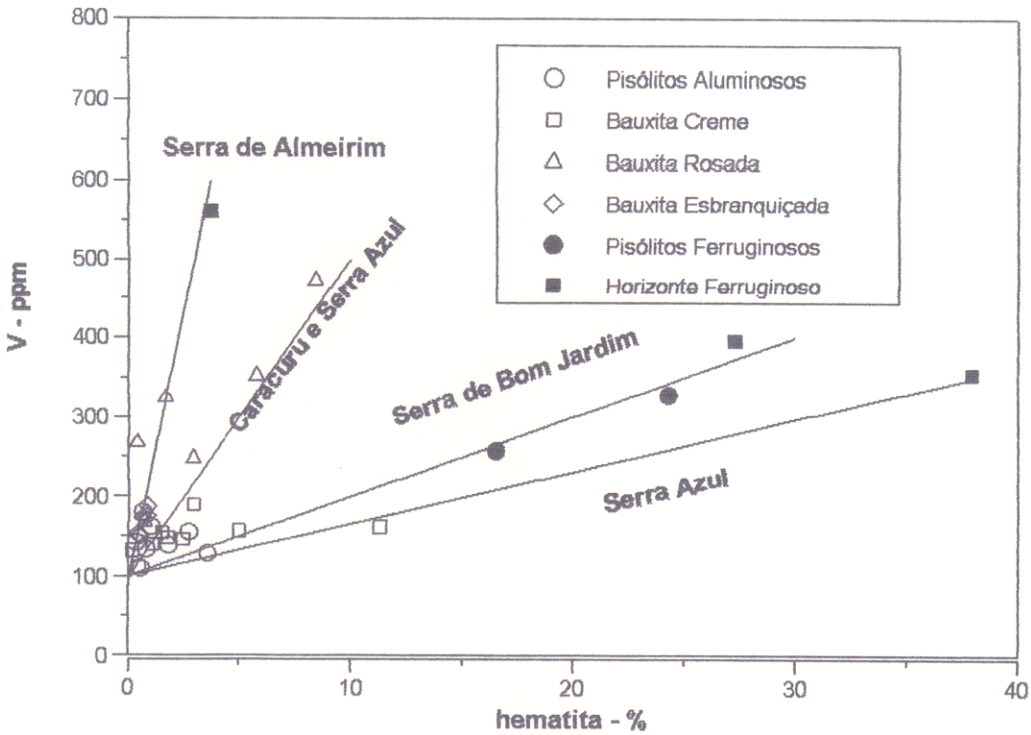


Figura 4.26: Correlação entre os teores de hematita e vanádio

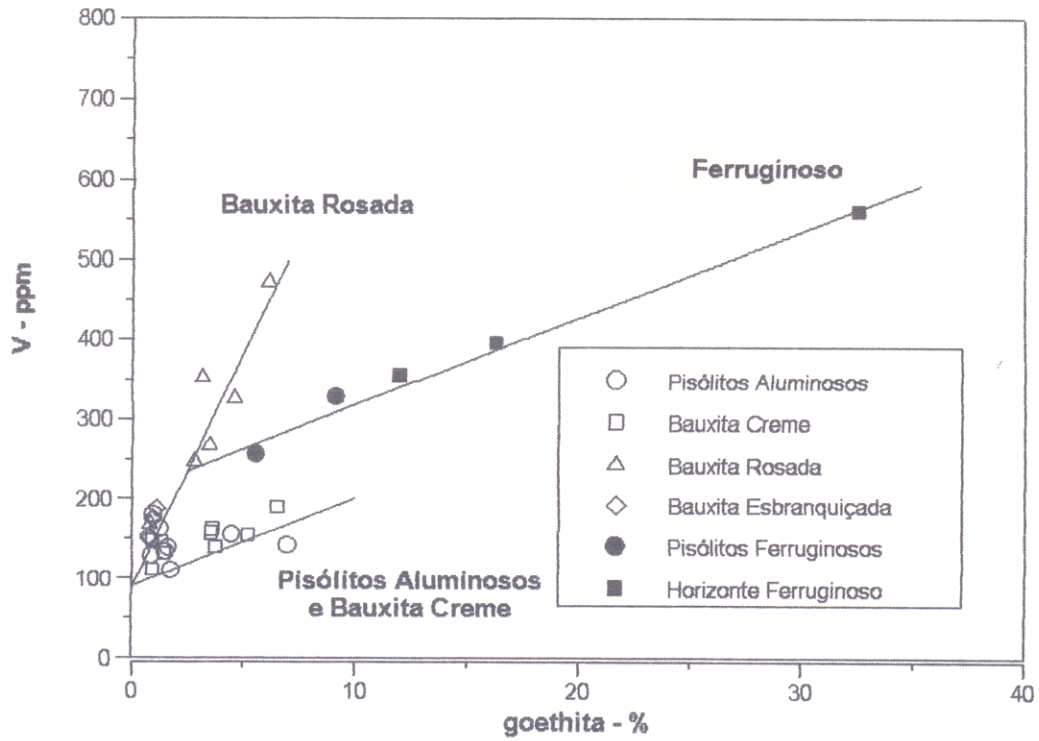


Figura 4.27: Correlação entre os teores de goethita e vanádio

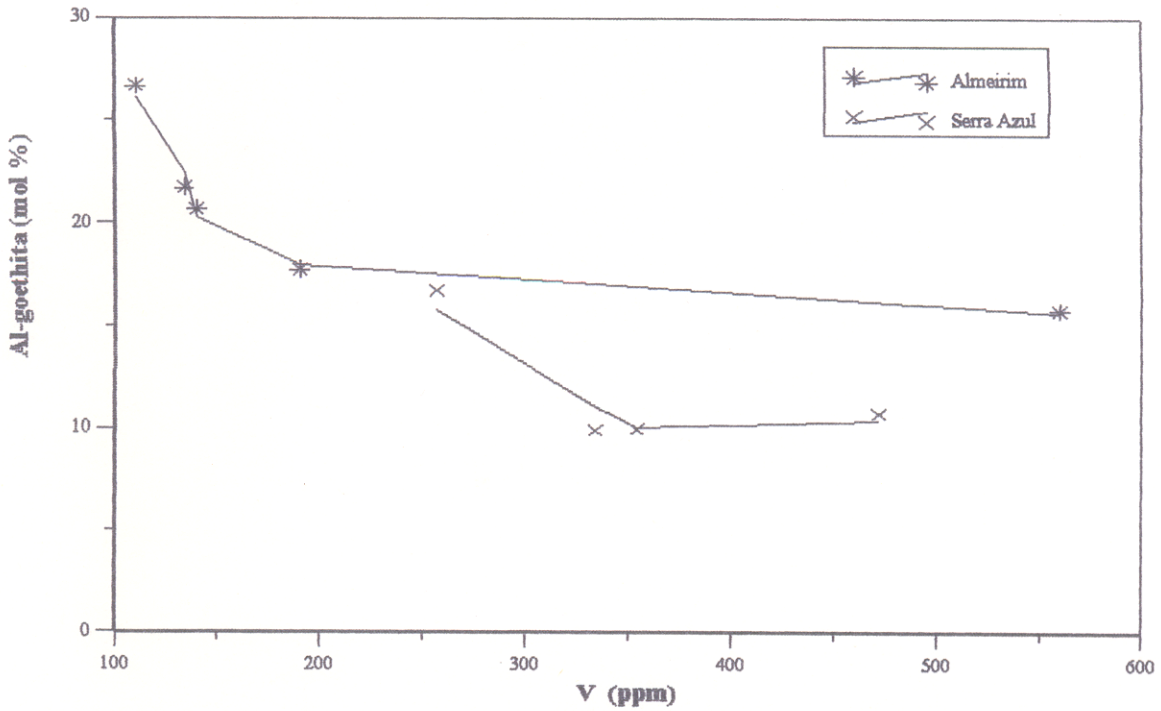


Figura 4.28: Correlação entre o grau de substituição isomórfica nas goethitas e o teor de vanádio.

4.3.3 Zircônio

Zircônio ocorre em ampla extensão na crosta terrestre (203 ppm), porém não na forma de depósitos de elevada concentração. Seu principal mineral é o zircão ($ZrSiO_4$) e suas principais fontes são os depósitos de areia monazítica e de rochas alcalinas (nefelina e sienitos alcalinos). O zircônio ocorre nas bauxitas frequentemente como minerais residuais (zircão) e também como óxidos e hidróxidos coloidais, adsorvido na forma iônica em minerais secundários ou ainda substituindo isomorficamente o ferro, alumínio e titânio em óxidos e/ou hidróxidos.

A química do zircônio é extremamente complexa em virtude da intensa hidrólise de suas soluções e da formação de polímeros mesmo em presença de elevada ácidez Apenas seus compostos no estado de oxidação +4, são estáveis em solução aquosa, apresentando forte

tendência à formação de complexos. Em soluções livres de agentes complexantes, o Zr^{4+} sofre hidrólise cujo grau depende do p^H do meio. A completa hidrólise envolve a formação do dióxido de zircônio hidratado e sua solubilidade, mesmo em soluções alcalinas, é baixa formando soluções menos estáveis que titanatos. Em pH < 2,5, a espécie predominante é o Zr^{4+}. Na faixa de pH 5-7 predomina um produto de hidrólise com carga tríplice $Zr_2(OH)_5^{3+}$ ou $Zr_3(OH)_9^{3+}$. Para concentrações algo mais elevadas que as que causam coagulação, as soluções de zircônio, invertem a carga dos agentes coagulantes.

Segundo SOUBIES et al. (1991), a ocorrência nos mantos de intemperismo de fases zirconíferas secundárias, seria indicativa de certa mobilização do zircônio nos meios superficiais. Caso o titânio ou zircônio sejam removidos pelo intemperismo, o titânio será sempre removido mais rapidamente, o zircônio é mais denso e menos móvel, tendendo a ser retido na suíte de minerais pesados, como por exemplo no zircão, sendo portanto, dificilmente mobilizado ou transportado em suspensão por soluções.

O zircônio mostra comportamento bastante complexo nos litotipos estudados de ambos os Distritos, sua relação com o alumínio é apenas marginal, o diagrama Al_2O_3 X Zr (Figura 4.29) discrimina apenas os litotipos ferruginizados dos aluminosos. Sua relação com o nióbio é mais evidente, estando ilustrada pela Figura 4.30, que identifica os litotipos aluminosos por Distrito; mostra que não há correlação entre nióbio e zircônio, nos litotipos ferruginizados e na bauxita esbranquiçada, além de que os litotipos aluminosos de Almeirim apresentam maior razão Nb/Zr.

A Figura 4.31, relacionando as concentrações de anatásio+rutilo e o Zr, indicando a existência de tres razões Zr/anatásio+rutilo correspondentes aos litotipos de Camoaí, Almeirim e dentro desse depósito a bauxita rosada dos demais litotipos, pelos seus maiores teores de titânio.

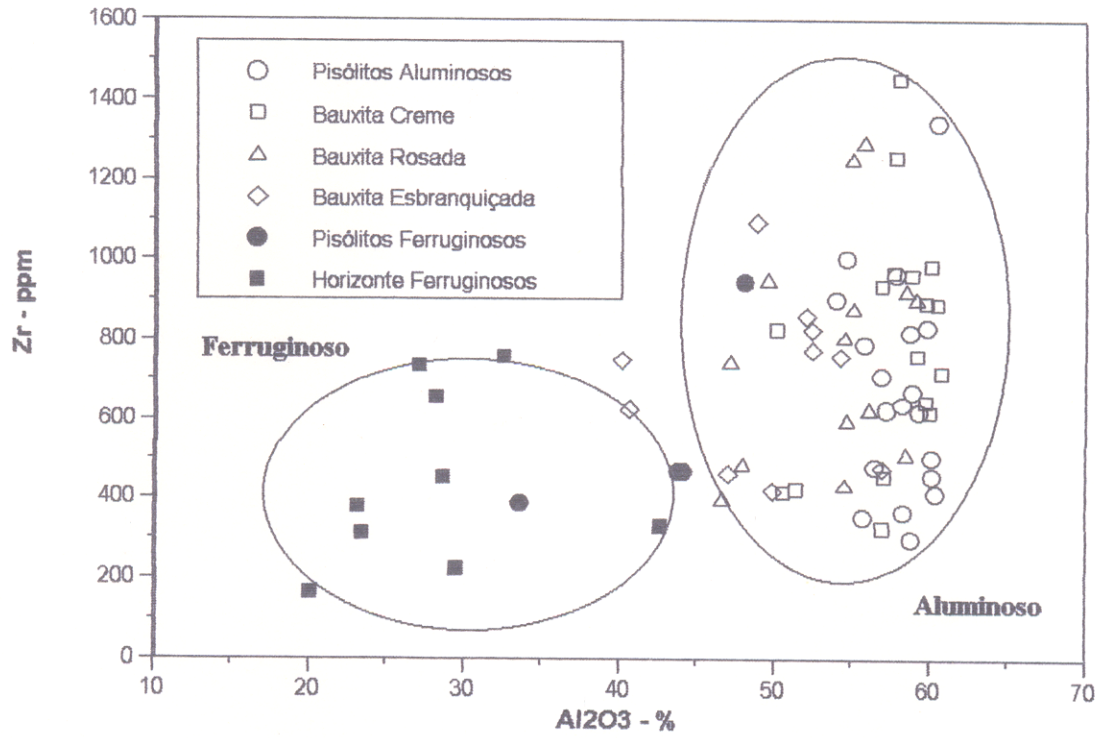


Figura 4.29 :Correlação química entre os teores de Al2O3 e Zr

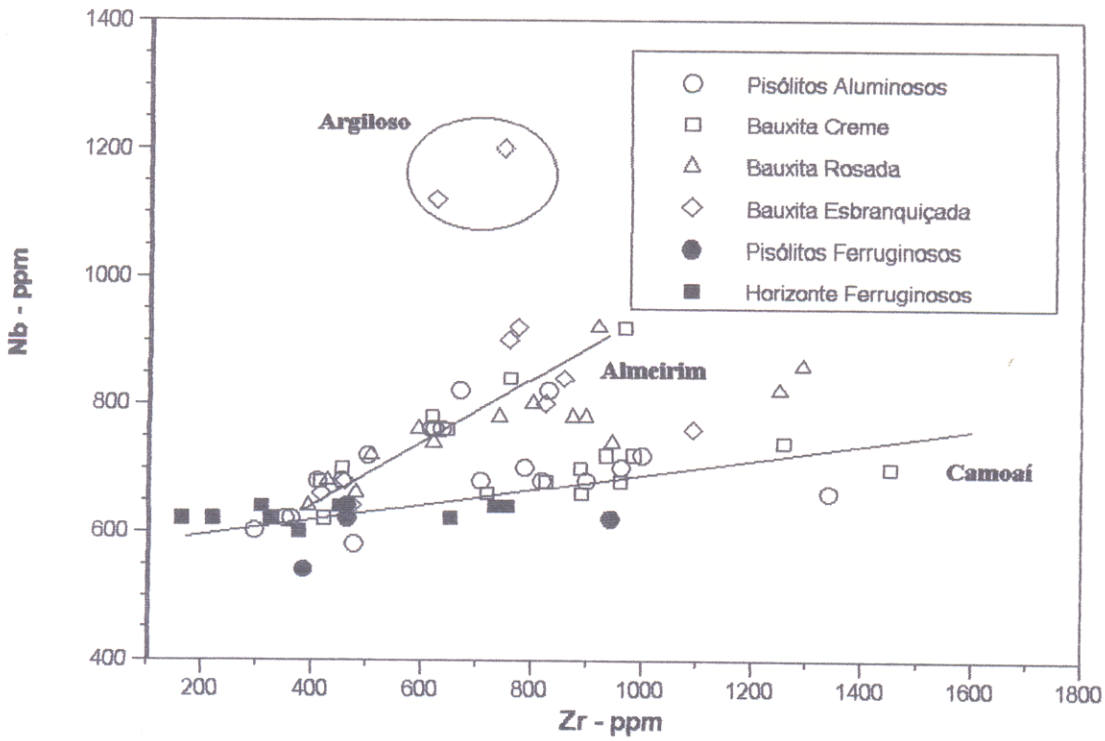


Figura 4.30 :Correlação química entre os teores de Zr e Nb(ppm x 300)

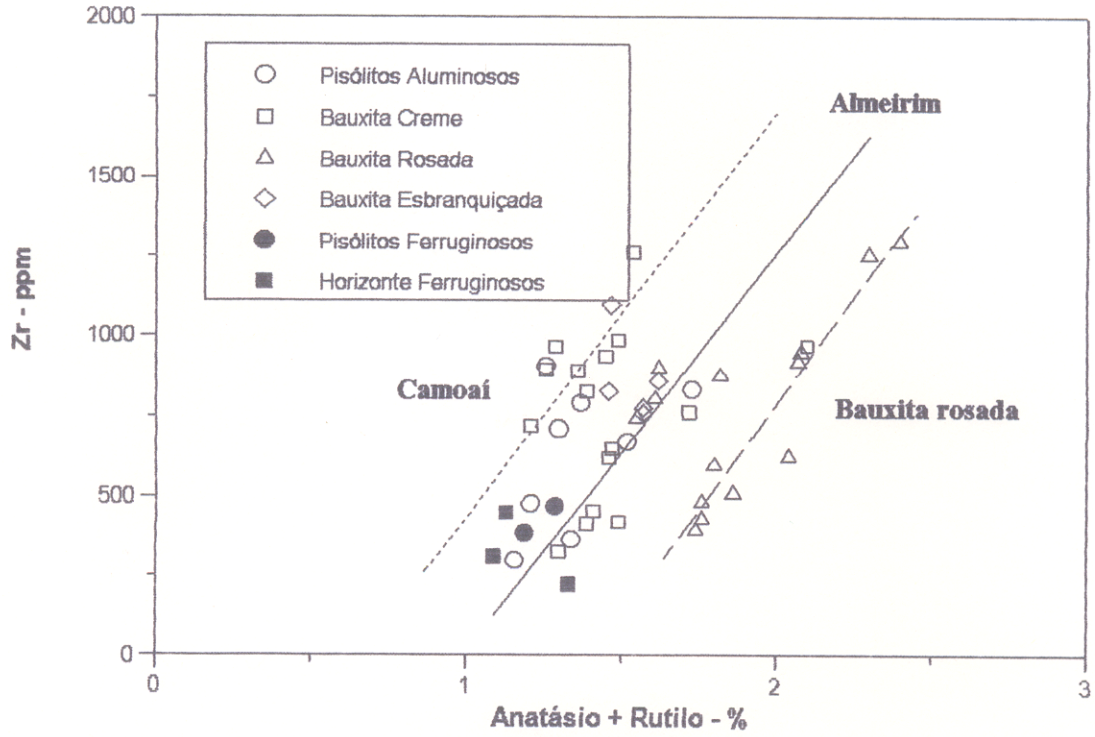


Figura 4.31:Correlação entre os teores de Anatásio+rutilo e Zr

4.3.4 Nióbio.

Nióbio é relativamente raro (19 ppm), e suas principais fontes são o pirocloro $((Na,Ca,Ce)_2(Nb,Ti,Ta)_2(O,OH,F)_7$ e a columbita-tantalita $((Fe,Mn)(Nb,Ta,O_3)_2)$. O Brasil, segundo BARBOSA & MARON (1994), detem 86% das reservas mundiais de nióbio (pirocloro), com depósitos em Araxá (MG) e Catalão (GO), participando com 80% da produção mundial. Nas bauxitas, este elemento ocorre associado principalmente aos óxidos e hidróxidos de alumínio, na estrutura dos minerais de titânio e nos zircões.

Este elemento pode ser colocado em solução pelo intemperismo de seus minerais hospedeiros como a biotita, anfibólio e minerais de titânio, incorporando-se principalmente na estrutura do anatásio, porém, pode também acumular-se residualmente, na estrutura de minerais resistatos como a ilmenita ($FeTiO_3$) , rutilo (TiO_2) e zircão ($ZrSiO_4$).

Tabela 4.6: Raios iônicos de acordo com o número de coordenaçãoe valência do nióbio.

Valência	2	3	4	5		
N° de Coordenação	VI	VI	VI	IV	VI	VII
Raio iônico (Å)	0,79	0,78	0,77	0,40	0.72	0,74

Para o nióbio, a coordenação VI é a preferida, a IV ocorre raramente e a VII não ocorre em minerais. GORDON Jr & MURATA (1952) assinalam a concentração de Nb (IV), em bauxitas do Arkansas, com fatores de concentração da mesma ordem de grandeza que o Al_2O_3, correspondendo a teores de 4 à 5 vezes maiores que os da rocha mãe, assim como o gálio e em alguns casos, o vanádio.

Nas amostras estudadas, as correlações entre os teores de nióbio e alumina total são apenas evidentes nas bauxitas esbranquiçadas (Figura 4.32) os demais litotipos aparentemente não guardam relação entre esses elementos. A Figura 4.33, ilustra o paralelismo de comportamento entre os teores de anatásio+rutilo e nióbio, mostrando que a exceção dos litotipos ferruginosos e da bauxita esbranquiçada, os demais litotipos mantêm correlações próprias entre os teores dos minerais de titânio e nióbio. Essas figuras sugerem que, na bauxita esbranquiçada, o Nb está associado ao alumínio, enquanto nos demais litotipos aluminosos esse elemento encontra-se na estrutura dos minerais de titânio.

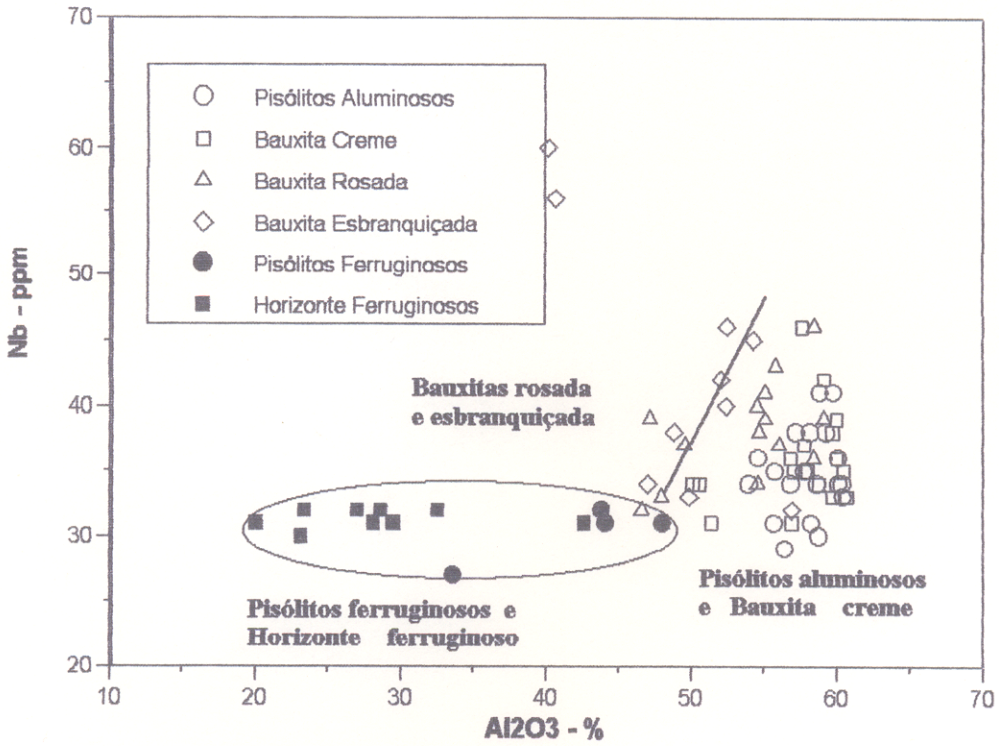


Figura 4.32 :Correlação química entre os teores de Al_2O_3 e Nb

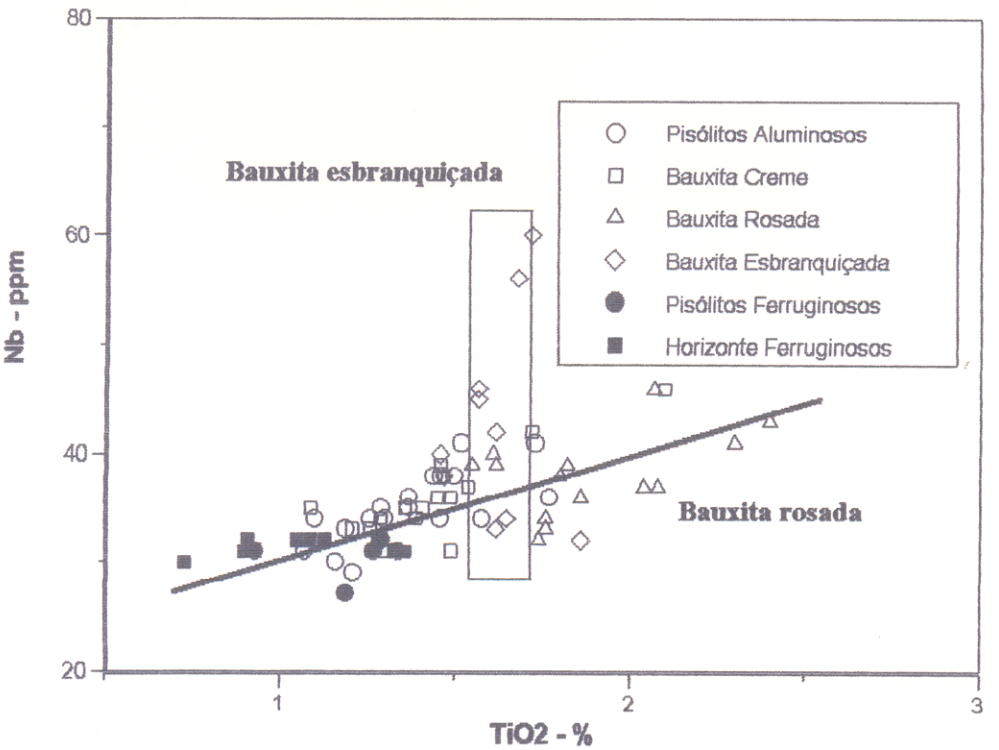


Figura 4.33 :Correlação química entre os teores de TiO_2 e Nb

4.3.5 Cromo

O cromo é encontrado na crosta terrestre em concentrações de 126 ppm e está concentrado em apenas uns poucos minerais como elemento principal, dentre os quais se destaca a cromita ($(Fe,Mg)Cr_2O_4$) de onde pode ser economicamente extraído. Nas bauxitas, o cromo está adsorvido nas goethitas ou como resistato (cromita, magnetita e ilmenita).

Cromo apresenta estados de oxidação entre 1+ e 6+, Cr^{6+} é mais estável, a valência 2+ é estabilizada pela formação de complexos. Os compostos crômicos (3+) são mais importantes e estáveis, embora em meio alcalino sejam facilmente oxidáveis a Cr^{6+}, que são espécies solúveis e oxidantes muito fortes incluindo os íons cromato e dicromato.

Suas propriedades ácidas aumentam com o número de oxidação. Compostos do Cr^{2+} são iônicos e o $Cr(OH)_2$ é básico. $Cr(OH)_3$ e Cr_2O_3 são anfóteros, embora sejam mais básicos do que ácidos. O Cr^{+6} é covalente e o CrO_3 é fortemente ácido, ambos apresentam forte tendência à condensação.

. Esse elemento na forma iônica (Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$,$Cr(OH)_2^{+}$) , apresenta raio iônico (0,69 Å) e propriedades químicas similares ao Fe^{3+} e Al^{3+} comportando-se de forma similar a esses íons durante o intemperismo, podendo ser incorporado estruturalmente, fixado por oclusão ou adsorção principalmente na goethita, concentrando-se na fração argilosa, nos horizontes e concreções ferruginosas, de forma que em muitos lateritos, seus fatores de concentração excedem ao do ferro, semdo empregado como elemento indicador. O cromo como o vanádio são altamente controlados pelos óxidos e hidróxidos de ferro.

A variação no comportamento entre os teores de cromo e ferro, está ilustrada na Figura 4.34, onde é possível verificar que o paralelismo entre suas concentrações sómente é alcançado nos níveis estritamente ferruginosos, e que os pisólitos ferruginosos apresentam os maiores teores de cromo. Complementarmente, a figura também mostra que no horizonte ferruginoso maciço de Camoaí, a correlação entre os teores desses elementos é negativa.

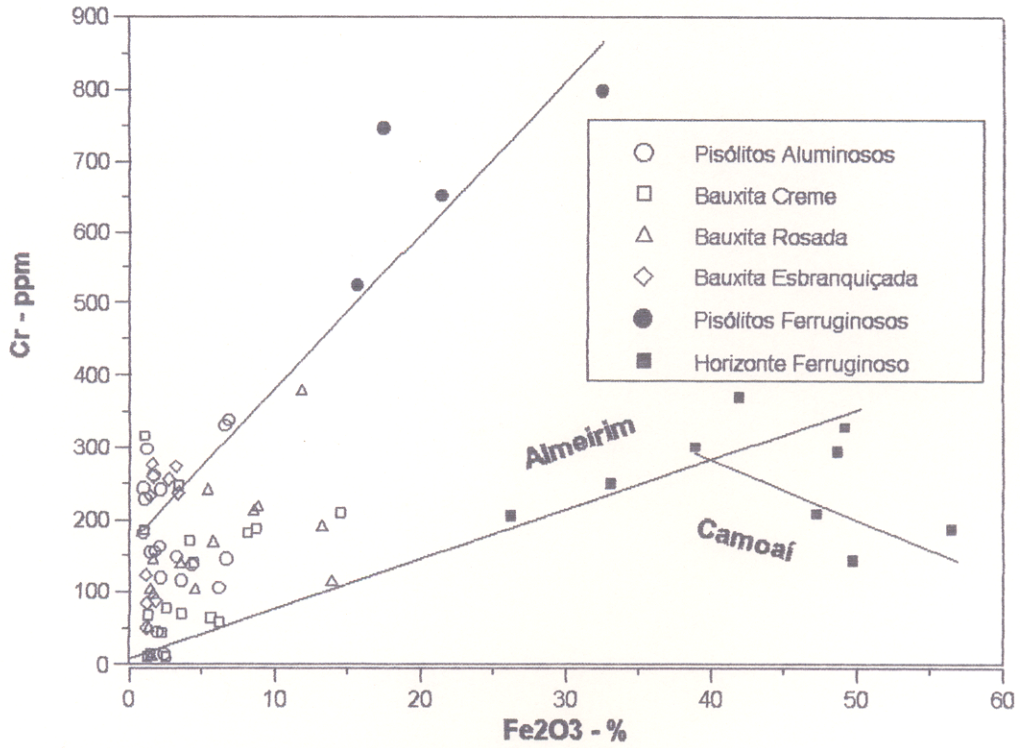


Figura 4. 34 :Correlação química entre os teores de Fe_2O_3 e cromo

Segundo as Figuras 4.35 a 4.36 , no horizonte pisolítico ferruginoso, o cromo está associado à hematita e goethita, enquanto no horizonte ferruginoso maciço parece estar associado apenas a goethita, suas maiores concentrações no nível pisolítico parece indicar uma maior associação entre esse elemento e a hematita, possivelmente substituindo o ferro estruturalmente. A Figura 4.36 mostra também, que nas bauxitas rosadas os teores de goethita e cromo estão anticorrelacionados.

Figura 4.35 : Correlação entre os teores de hematita e cromo.

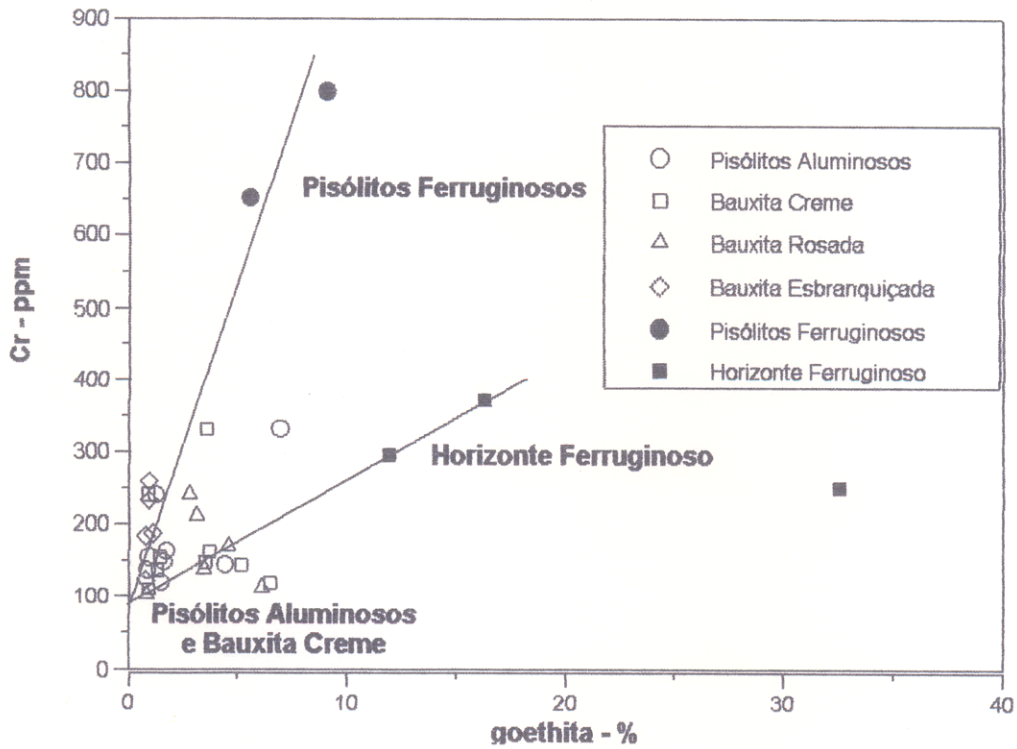


Figura 4.36 :Correlação entre os teores de goethita e cromo

4.4 - COMPARAÇÃO ENTRE DISTRITOS.

4.4.1 - Geologia

Os perfis bauxíticos desenvolvidos nos Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, são ambos formados a partir de sedimentos da Formação Alter do Chão e Ipixuna/Itapecurú, respectivamente, e apresentam em termos gerais, a mesma estrutura e os mesmos litotipos, formados pelos mesmos minerais e em quantidades equivalentes.

4.4.2 - Aspectos químicos e mineralógicos.

A análise de médias mostrou que, segundo aspectos composicionais dos elementos maiores e dos elementos traço Nb, Ga e V, que as bauxitas creme do distrito de Paragominas, são equivalentes as do distrito de Almeirim, embora neste último, os teores de Cr sejam maiores, enquanto o Zr apresenta maiores teores para este litotipo em Camoaí. Um comportamento similar é verificado para o horizonte ferruginoso de ambos os distritos, conforme pode ser verificado por inspeção das Figuras 4.37 e 4.38.

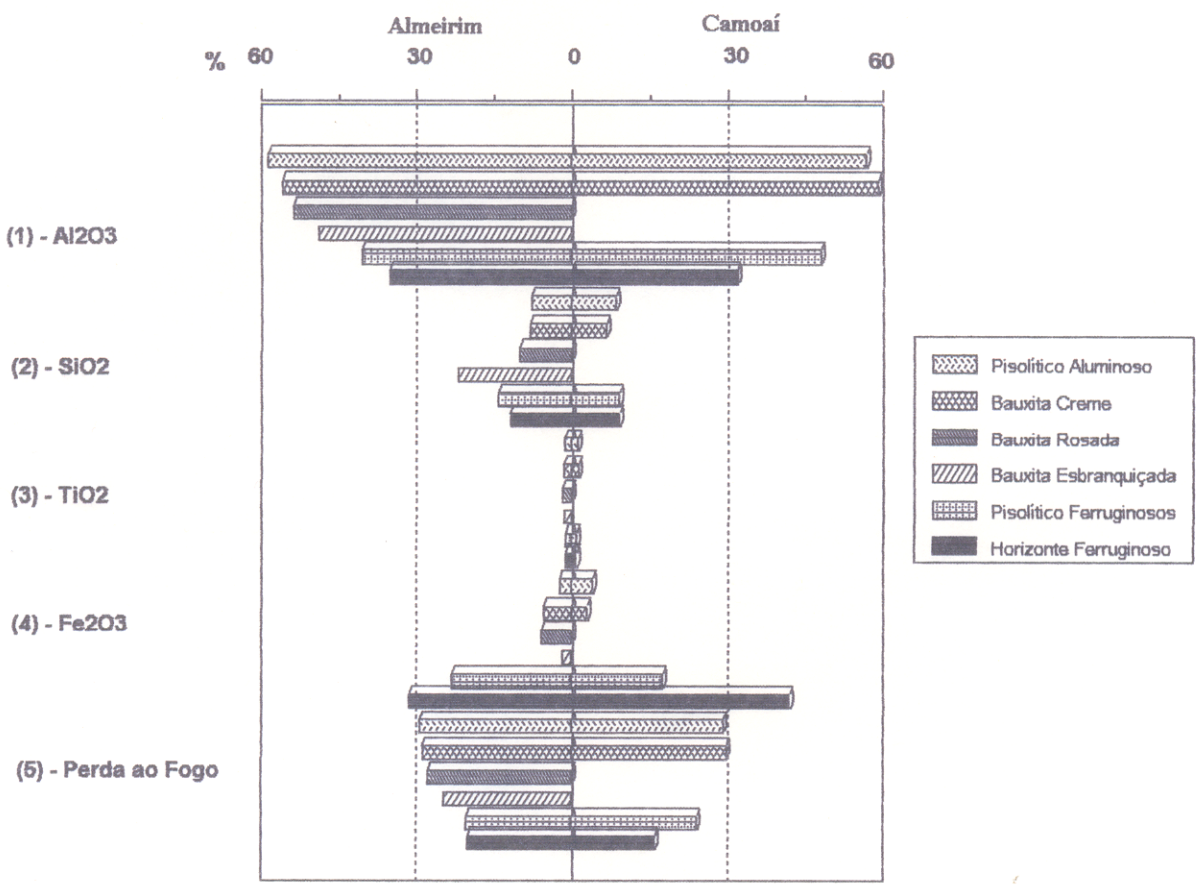


Figura 4.37: Comparação química entre os Distritos, segundo os litotipos - elementos maiores

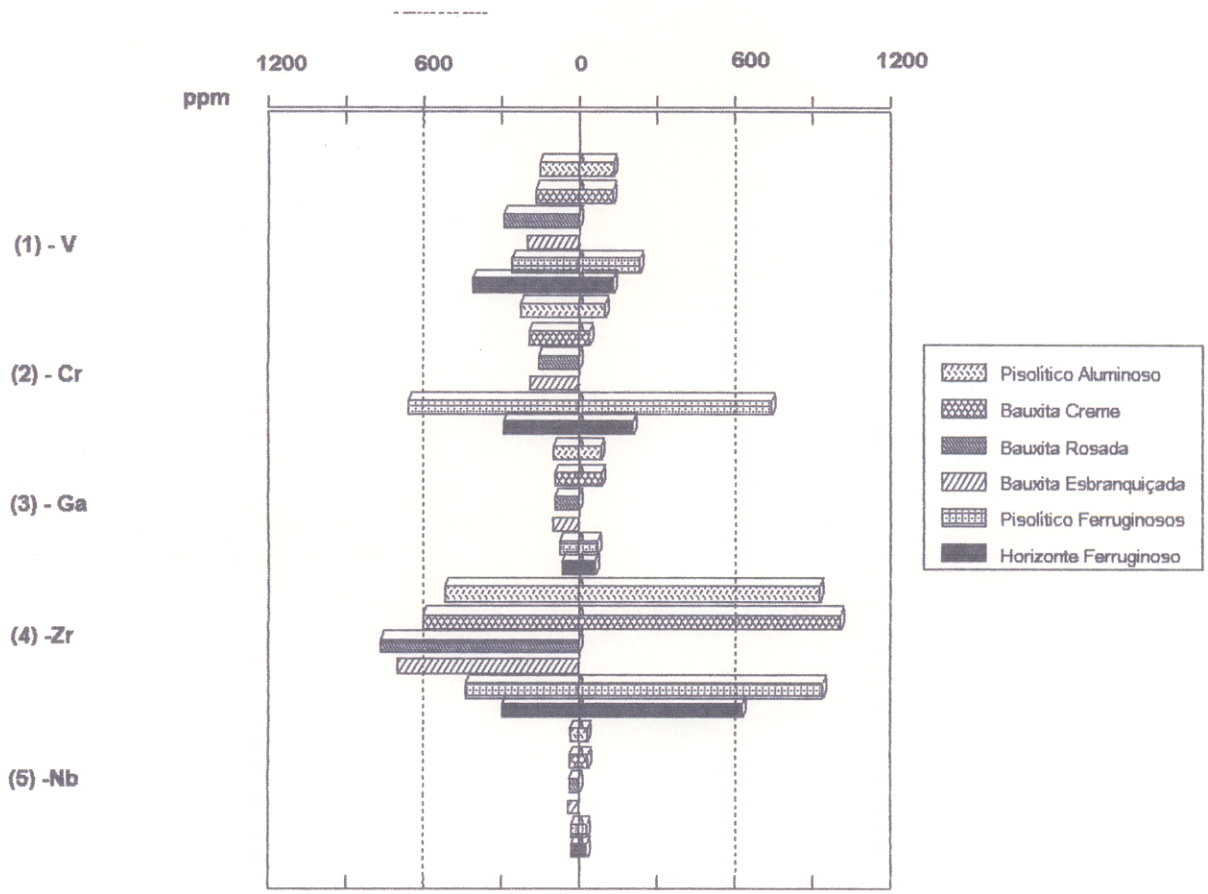


Figura 4.38: Comparação química entre os Distritos, segundo os litotipos - elementos traços

As duas primeiras componentes principais (CP's), obtidas pelo método de análise de componentes principais (ACP), aplicado à composição química das amostras de Almeirim e Caracuru (Figura 4.39), distinguiram os litotipos aluminosos dos ferruginosos e dentro desses, identificaram os litotipos ferruginosos de Almeirim e de Camoaí. Já os litotipos aluminosos foram separados em dois conjuntos, quanto à litologia e não por área: um primeiro grupo formado pela bauxita creme e pisólitos aluminosos e a outra constituída pelas bauxitas esbranquiçada e rosada. As duas primeiras CP's indicam ainda que os pisólitos ferruginosos e o horizonte maciço são composicionalmente assemelhados, o mesmo ocorrendo com os pisólitos aluminosos e a bauxita creme. A estatística básica para as composição química média dos grupos discriminados pela ACP está apresentada no anexo c.

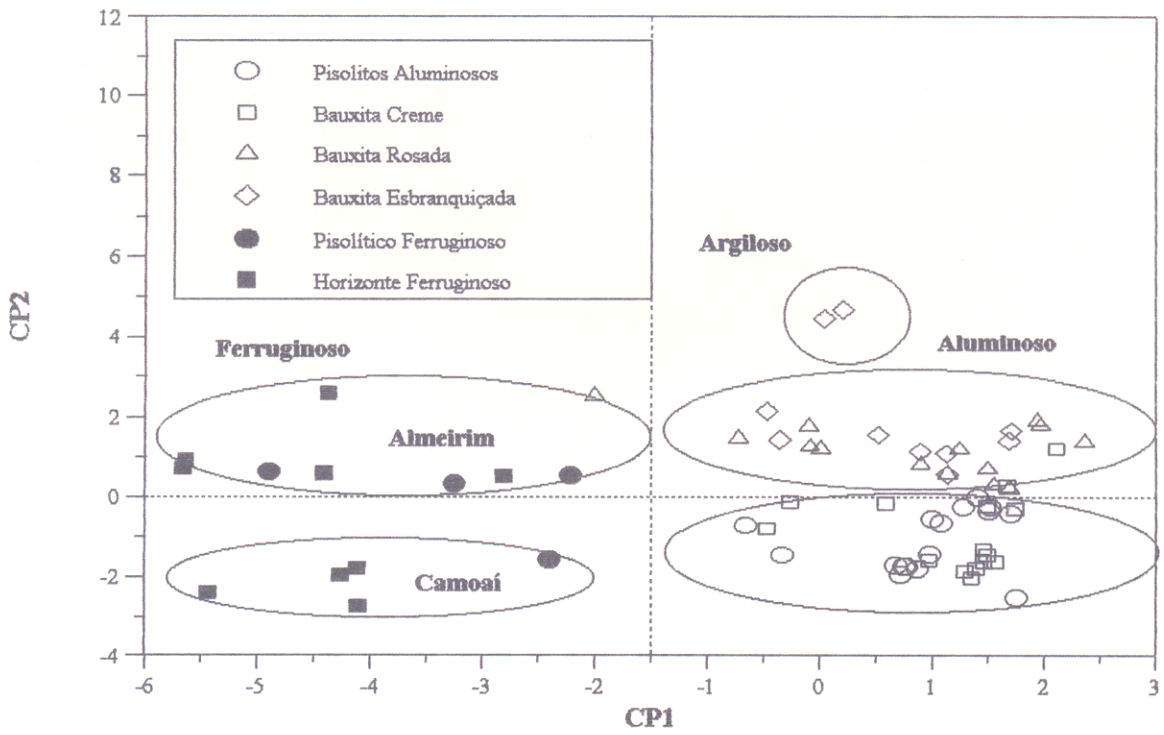


FIGURA 4.39: Plote das duas primeiras CP's - composição química - Amostras totais.

Considerando a mineralogia média, sómente foi possível estabelecer comparações entre a bauxita creme e os pisólitos aluminosos para estes depósitos. Equivalendo-se, dentro dos limites de erros experimentais, os teores de goethita, hematita, anatásio e rutilo, e quartzo. Desta forma, o teor de gibbsita é ligeiramente mais elevado na bauxita creme de Camoaí e nos pisólitos aluminosos de Almeirim, conforme ilustrado pela Figura 4.40.

A análise gráfica das duas primeiras componentes principais (Figura 4.41) estratificou as amostras quanto à composição mineralógica, em tres populações identificadas com os litotipos: pisólitos aluminosos e bauxita creme; bauxitas rosada e esbranquiçada; pisólitos ferruginosos e horizonte ferruginoso, em distribuição similar à apresentada pela ACP aplicada aos resultados da análise elementar, mostrando a estreira relação entre a composição química e mineralogia para estes materiais. A composição mineralógica média dos grupos identificados pela ACP está apresentada no anexo c. Esse método estatístico permitiu assim, diferenciar os principais litotipos apenas com base na composição química ou mineralógica, indicando que existe dois grandes fácies (litotipos) de bauxitas e, ainda que os dois distritos apresentam composição química e mineralógica assemelhadas entre si.

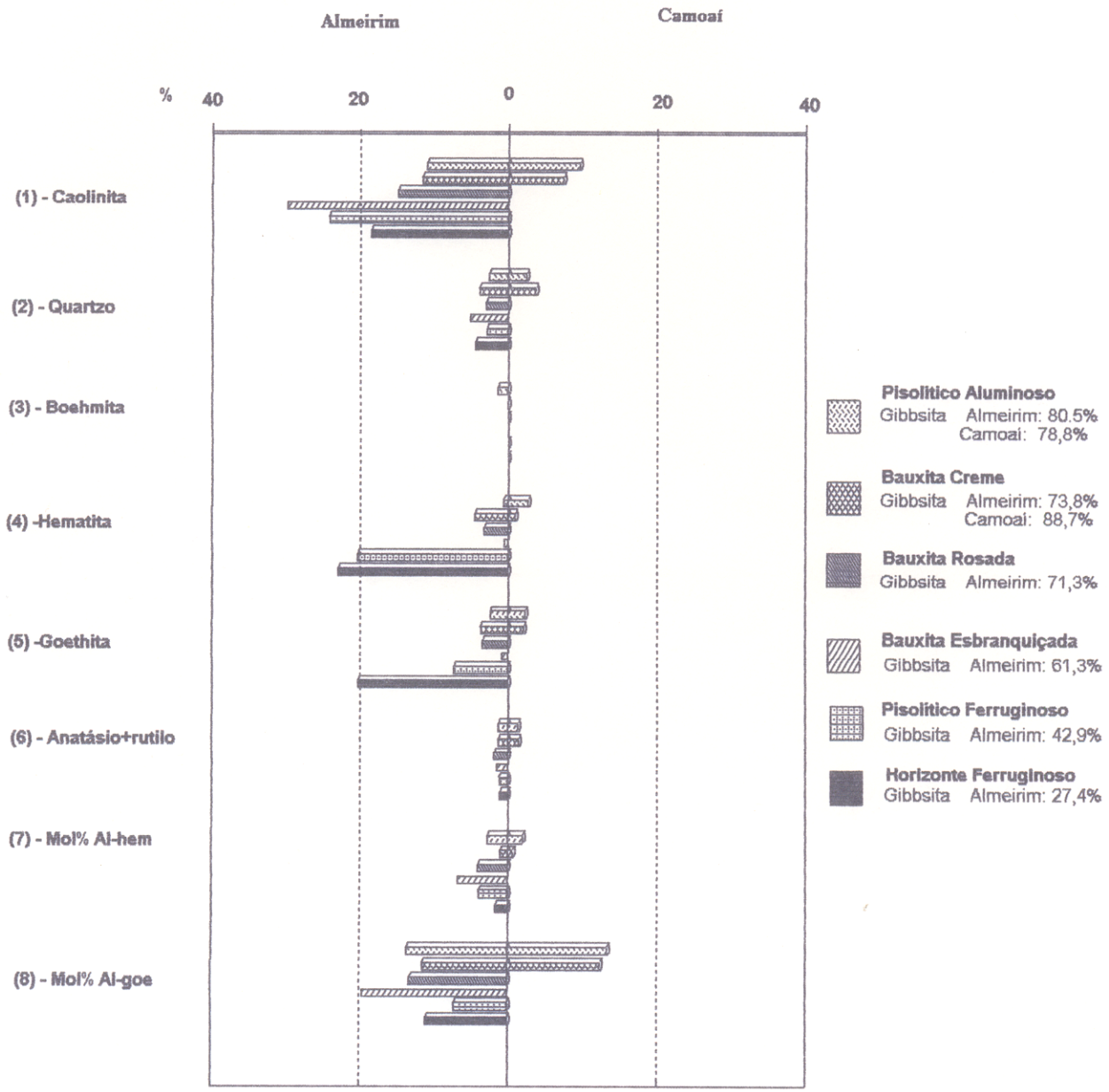


Figura 4.40: Comparação mineralógica entre os Distritos segundo os litotipos.

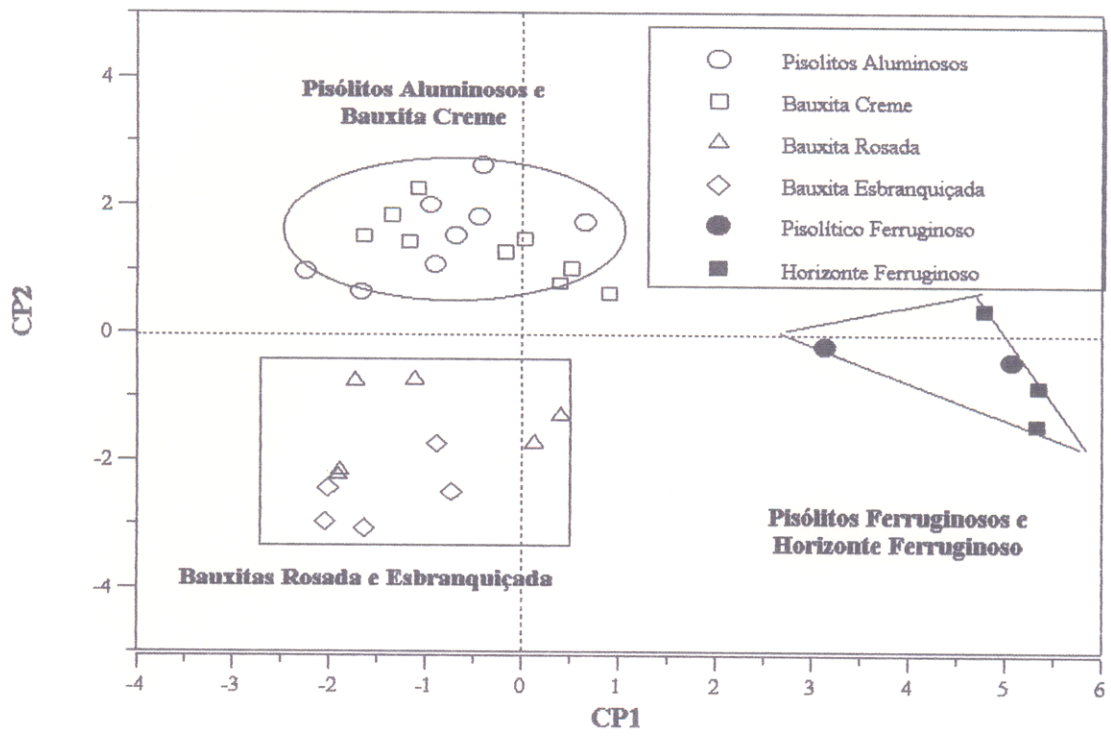


Figura 4.41: Plote das duas primeiras CP's - composição mineralógica - amostras totais.

4.4.3 - Cristaloquímica

O confronto entre a composição química e mineralógica, mostra que não há diferença significativa entre os litotipos estudados nos Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, e que os minerais portadores dos elementos traços são os mesmos para esses dois Distritos. O vanádio e o cromo estão relacionados à goethita e hematita, o gálio à gibbsita e, em alguns perfis, está incorporado na estrutura da goethita junto ao alumínio, enquanto o nióbio está relacionado ao titânio e ao zircônio.

4.4.4 - Protólito

O diagrama binário TiO2 x Zr (Figura 4.42), mostra que a quase totalidade das amostras, independentemente de sua litologia, encontram-se dentro do campo entre rochas félsicas e máficas, e tendo em vista o domínio de rochas sedimentares silto-argilosas, em alguns locais areníticas, como substrato dos horizontes bauxíticos e argilosos, conclui-se que as bauxitas tando de Almeirim como de Paragominas-Camoaí sejam derivadas de rochas sedimentares de composição química equivalente a de rochas intermediárias, principalmente em termos dos teores de titânio e zircônio.

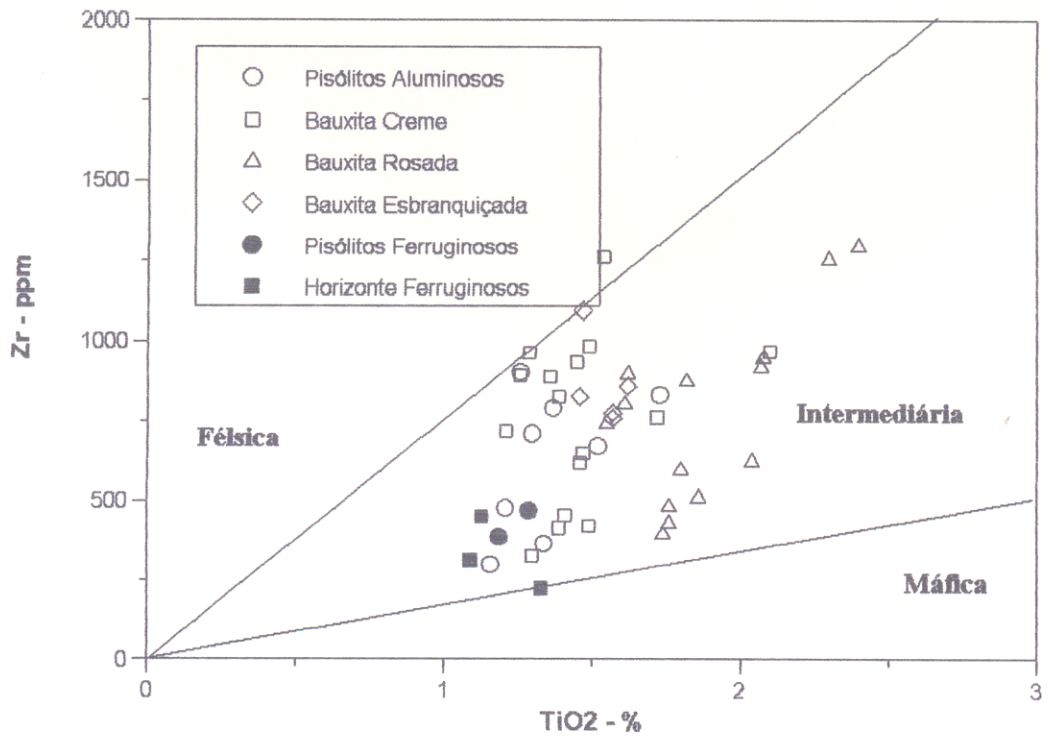


Figura 4.42: Diagrama TiO_2 x Zr

4.4.5 - Ferruginização e suas consequências.

A posição variável do nível ferruginoso, seu aspecto maciço e os baixos teores de TiO_2, sugerem ferruginização variável de níveis bauxíticos pretéritos que posteriormente diferenciaram-se de forma complexa, polifásica, produzindo os litotipos atuais. O diagrama ternário Fe_2O_3●Al_2O_3●SiO_2 (Figura 4.43) mostra que a grande maioria das amostras apresentam composição normalizada com teores de Al_2O_3 superiores a 80% e de Fe_2O_3 e SiO_2 abaixo de 20% e 10%, respectivamente. Valores fora desses limites, apresentam duas tendências principais, em que os litotipos ferruginosos e a bauxita rosada assentam-se paralelamente ao eixo Al_2O_3-Fe_2O_3 do diagrama e a bauxita esbranquiçada disposta paralelamente ao eixo Al_2O_3-SiO_2, que poderiam ser interpretados respectivamente como uma ferruginização e uma caolinização. A ferruginização se estabeleceu sobre bauxitas pré-existentes e especialmente sobre as bauxita creme. Na caolinização, a gibbsita (bauxita) foi parcialmente transformada em caolinita. Esse mecanismo é confirmado pelos elevados teores de galio na bauxita esbranquiçada (até 118 ppm), pois segundo KOPEYKIN (1984), a caolinita formada por silificação da gibbsita (bauxita) apresenta uma maior relação Ga / Al_2O_3 .

O balanço isoquímico pode ser uma ferramenta eficaz para verificar a intensidade do processo de ferruginização e determinar a mobilidade relativa dos elementos.

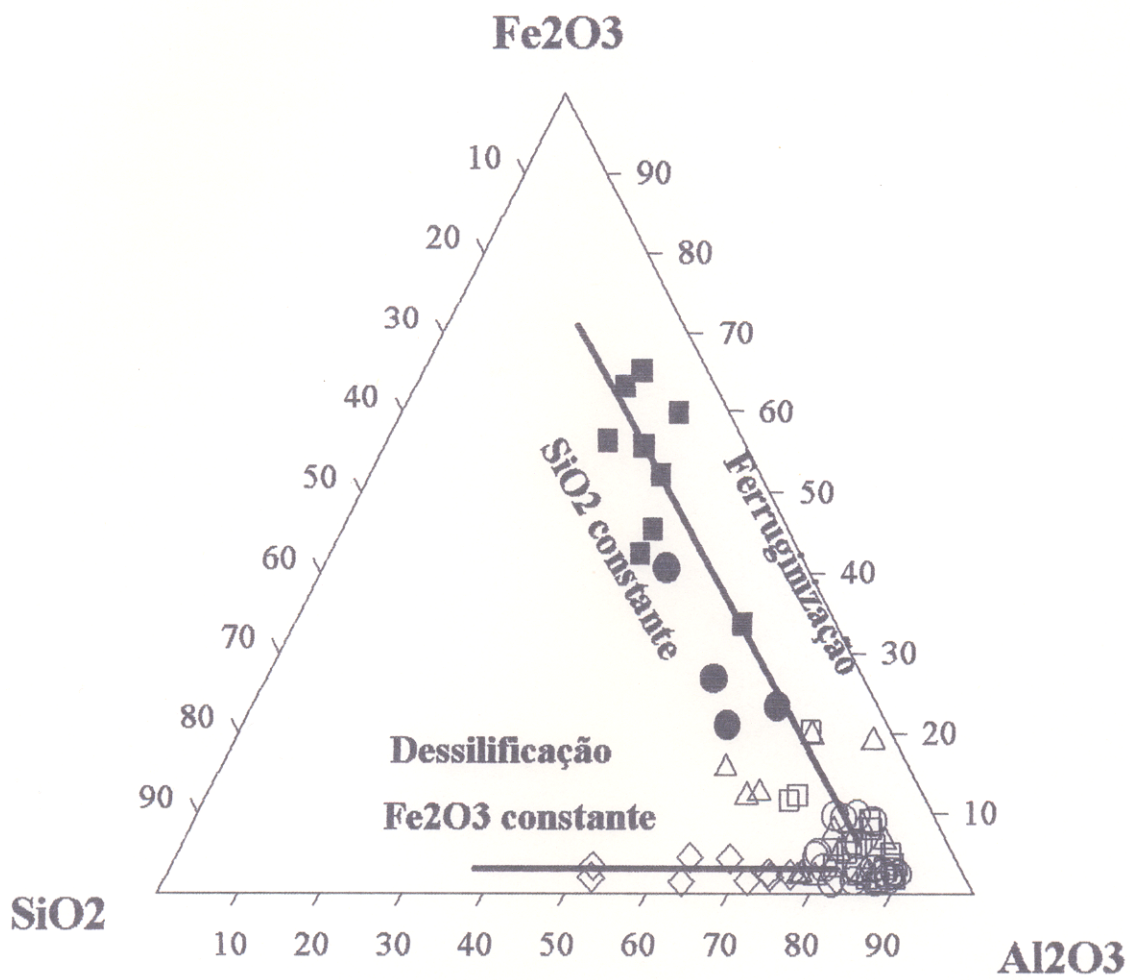


Figura 4.38: Diagrama triângular Fe_2O_3●Al_2O_3●SiO_2

4.4.5.1 Balanço Isoquímico

O tratamento isoquímico é de grande importância na avaliação do fator de enriquecimento em dado horizonte, definindo os elementos concentrados, lixiviados e aqueles que permaneceram imóveis, além de quantificar os ganhos e perdas em relação à composição química de um horizonte definido como referência e um elemento tomado como padrão interno, assumido como para todos os fins práticos, imóvel. O fator de enriquecimento foi determinado segundo TARDY (1966), e o cálculo de perdas e ganhos percentuais de acordo com KRAUSKOPF (1972), segundo as equações (4.1)e (4.2) utilizando como referência a composição química média da bauxita creme encontrada nesses Distritos e como padrões internos o titânio (balanço isotitânio) e o nióbio (balanço isonióbio), sobre a composição química padronizada a 100%.

$$Fe_i = C^i_L * C^b_{BC} / C^i_{BC} * C^b_L \qquad \text{equação (4.1)}$$

$$GP\% = [(C^i_L * C^b_{BC} - C^i_{BC}) / C^i_{BC}] * 100 \qquad \text{equação (4.2)}$$

onde:

Fe_i = fator de enriquecimento do elemento i

C^i_L = concentração do elemento i no litotipo considerado

C^b_{BC} = concentração do elemento de balanço na bauxita creme

C^i_{BC} = concentração do elemento i na bauxita creme

C^b_L = concentração do elemento de balanço no litotipo considerado

Elementos com fator de enriquecimento superiores a 1,1 foram considerados concentrados, aqueles con fator de enriquecimento inferiores a 0,9, lixiviados, os elementos com fatores de enriquecimento situados nesse intervalo, imóveis. A Tabela 4.7 apresenta os fatores de enriquecimento e as Figuras 4.44 a 4.45 ilustram as perdas e ganhos percentuais para os litotipos

dos Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí. Os valores numéricos por litotipo e por elemento para os balanços isoquímicos encontram-se apresentadas no anexo c.

Tabela 4.7 : Fatores de enriquecimento (isotitânio) segundo litotipos

		ALMEIRIM	CAMOAÍ
PA	Lixiviados	Zr>Fe	-
	Concentrados	Cr	Si,Zr
	Imóveis	Al, Si, Ti, V, Ga, Cr e Nb	Al, Si, Ti, V, Ga, Cr e Nb
BC	Lixiviados	Zr	Cr>Fe>V
	Concentrados	Cr>Fe	Zr
	Imóveis	Al, Si, Ti, V, Ga, e Nb	Al, Si, Ti, V, Ga, Cr e Nb
PF	Lixiviados	Al>Zr	Al
	Concentrados	Fe=Cr>Si>V	Cr>Fe>V>Nb>Si>Zr>Al
	Imóveis	Ti, Ga, e Nb	Ti, Ga
HF	Lixiviados	Ga>Al>Zr	Al
	Concentrados	Fe>V>Cr>Si	Fe>>Cr>Si>V=Nb>Zr
	Imóveis	Ti e Nb	Ti, Ga
BR	Lixiviados	Ga=Nb>Al=Zr	
	Concentrados	V	
	Imóveis	Si,Ti, Fe e Cr	
BB	Lixiviados	Fe>Al=Zr	
	Concentrados	Si>Cr>V	
	Imóveis	Ti, Ga e Nb	

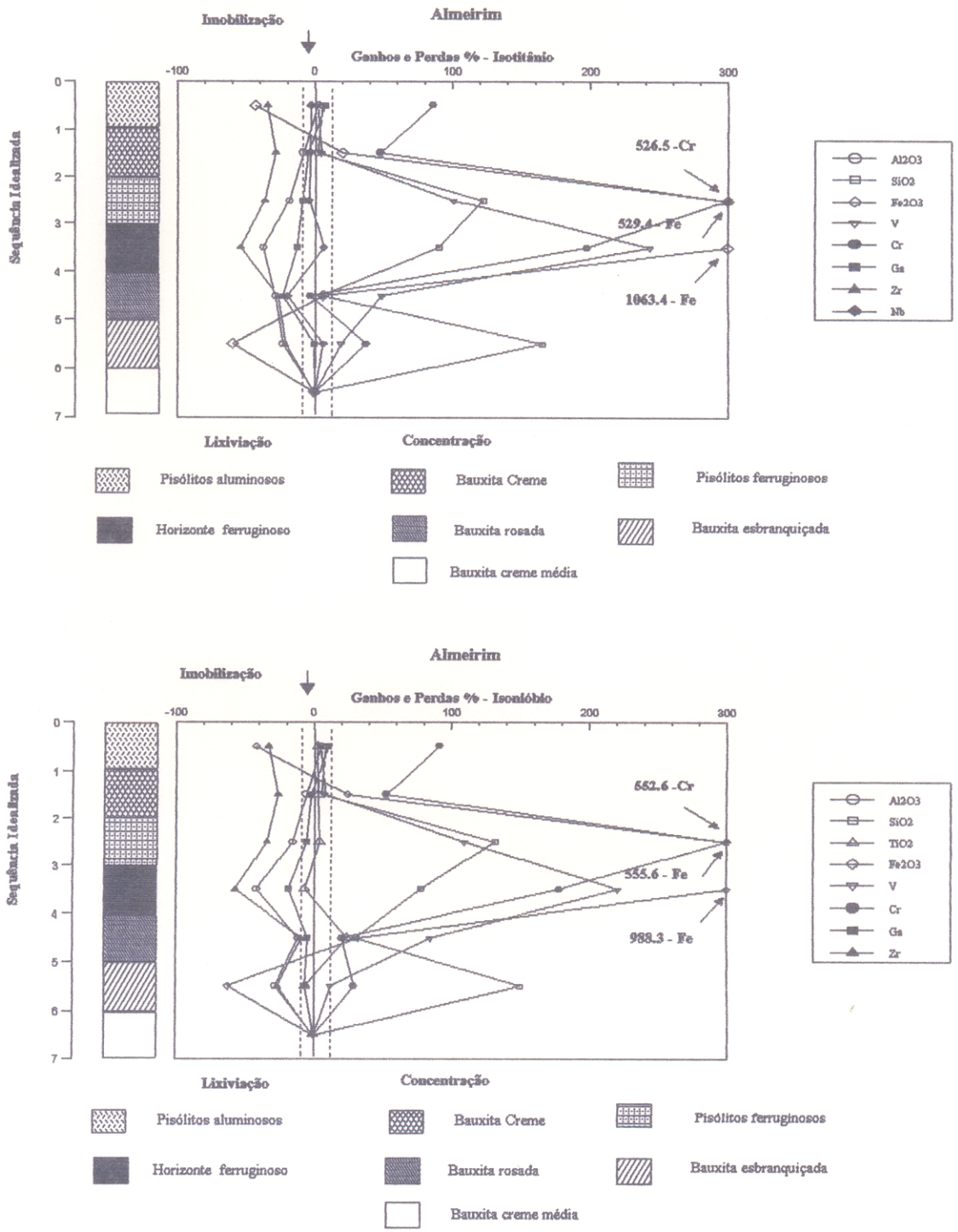


Figura 4.44: Perdas e ganhos percentuais isotitânio e isonióbio para os litotipos do Distrito de Almeirim, relativos à bauxita creme média..

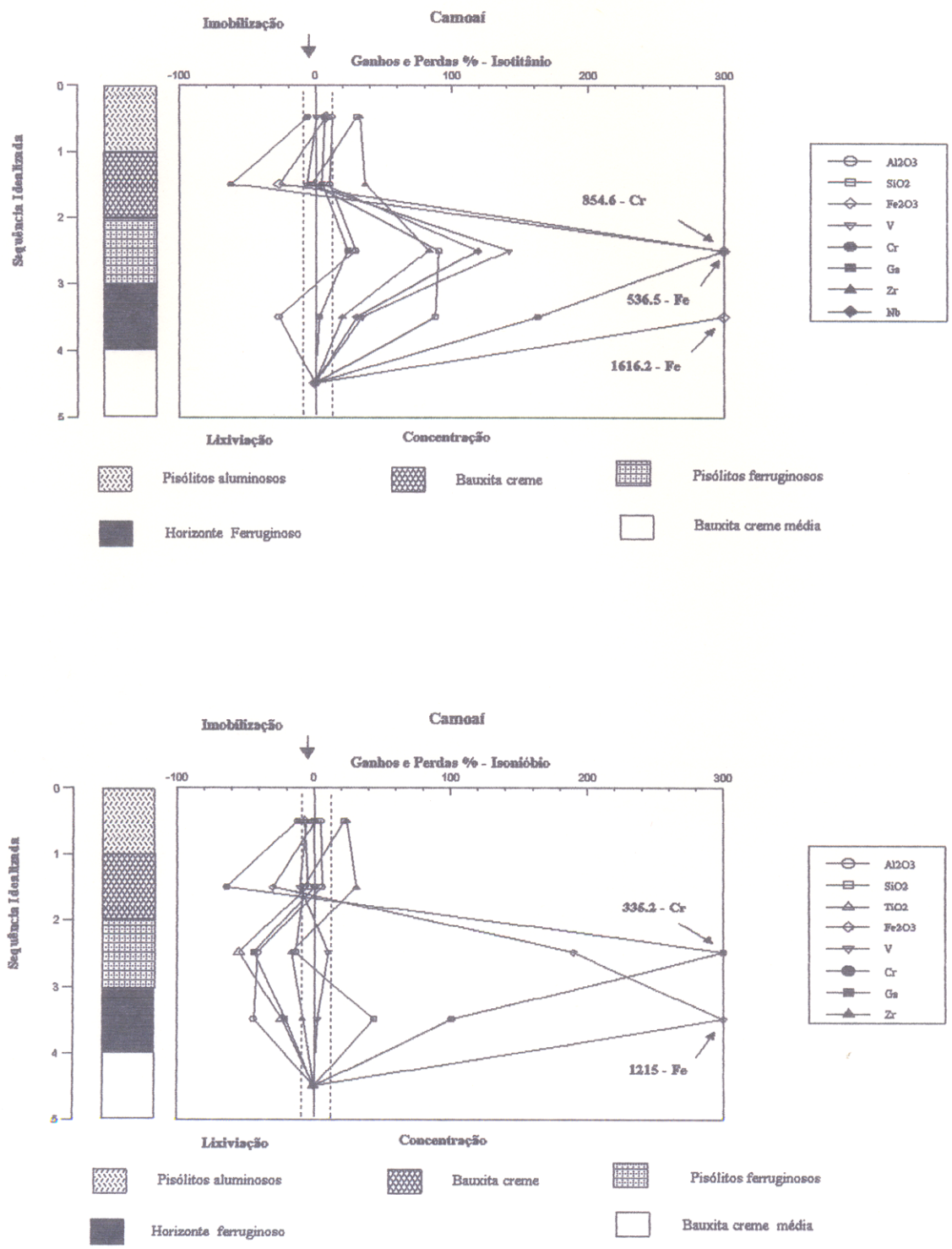


Figura 4.45: Perdas e ganhos percentuais isotitânio e isonióbio para os litotipos do Distrito de Paragominas Camoaí, em relação a bauxita creme média.

As Figuras 4. 44 à 4.45 ilustram um comportamento muito similar de mobilidades para os elementos estudados nesses dois Distritos, tanto no balanço isotitânio e isonióbio, exceção feita aos litotipos ferruginosos de Camoaí que apresenta resultados discordantes entre balanços, devido ao baixo teor de TiO_2, característico do processo de ferruginização. De qualquer forma, essas figuras ressaltam que a ferruginização promove a concentração do Cr, V e Si e remoção do Al, Zr e Ga em escalas variáveis, indicando ainda que os maiores teores de Ti, Ga e Nb na bauxita esbranquiçada são consequência da concentração relativa desses elementos devido principalmente a lixiviação do ferro e, em menor escala, do alumínio.

5. ASPECTOS ECONÔMICOS.

Segundo WILBURN & BUCKINGHAM (1989), as reservas mundiais de bauxitas são da ordem de 55 a 75 bilhões de toneladas métricas, com reservas econômicas em torno de 22,5 bilhões de toneladas métricas. No Brasil, segundo estatística oficial (MARTIRES, 1994), as reservas totais são de 2,8 bilhões de toneladas, 87,0 % das quais concentradas na região norte e 85,5 % no estado do Pará.

Dados oficiais registraram no ano de 1993, uma produção nacional da ordem de 9,4 milhões de toneladas de bauxita beneficiada, contribuindo o estado do Pará com cerca de 76 % deste total. Neste mesmo ano, o balanço comercial foi de US$ 3,000,000,00 em importações, principalmente de minério de grau refratário, contra US$ 167,000,000,00 em exportações. Segundo HUMPHREYS (1995), a produção de bauxita no Brasil em 1994 foi de 10,96 milhões de toneladas, estes dados colocam o País como quarto produtor mundial de bauxita e responsável por 9,6 % da produção mundial, atrás da Jamaica (9,9 %), Guiné (13,6 %) e Austrália (36,7 %).

A produção do estado do Pará em 1994 (DNPM, informação verbal) foi da ordem de 7,1 milhões de toneladas sendo 94,4 % de grau metalúrgico e 4,6 % de grau refratário (crú e calcinado), contribuindo com cerca de 20 % do valor da produção mineral do estado atrás, apenas, do ferro e do ouro.

Segundo LOTZE (1978), apenas 12% do total das reservas mundiais ditas economicamente viáveis apresentam baixo custo de processamento, tornando imprescindivel o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e o aproveitamento de subprodutos a fim de otimizar custos e manter a posição de mercado. Neste sentido destacam-se os elementos traços Ga e V, economicamente extraídos a partir de rejeitos do beneficiamento de bauxitas na França, Alemanha, China, Japão, antigas USRR e Republica Checoeslovaca, Hungria e Austrália (METALS & MINERALS

ANNUAL REVIEW, 1993), que apresentam em conjunto uma capacidade nominal de produção de gálio primário superior a 78 tpa.

O Brasil, prepara-se para o domínio da tecnologia de recuperação desses elementos (BORGES & MASSON, 1991; MAGALHÃES & TUBINO, 1991) e para a instalação de uma usina piloto para produção de gálio primário (DANILO, 1991). Segundo a literatura, o nióbio constitui-se em um outro elemento traço com potencial econômico de aproveitamento, concentrando-se junto ao gálio e vanádio no líquor Bayer, enquanto o cromo, zircônio, titânio entre outros, passam a lama vermelha junto com o ferro (GORDON Jr & MURATA, 1952; AUGUSTITHIS, 1967; BARDOSSY et al., 1975)

O conhecimento dos mecanismos geoquímicos de redistribuição dos elementos traço durante o intemperismo bem como das relações existentes entre eles e os minerais constituintes das bauxíticas lateríticas são de fundamental importância para a localização desses elementos traço, e para uma abordagem tecnológica mais eficiente do aproveitamento de resíduos e subprodutos no ciclo do alumínio.

5.1 APLICAÇÕES DO GÄLIO

Suas aplicações clássicas incluem a manufatura de termômetros, termopares, fusíveis, alarme automático para detecção de incêndios e substituição do mercúrio nos amálgamas dentários. Produção de ligas supercondutoras com o Ni ou V, no refino do magnésio, elevando sua resistência e ductibilidade, produção de ligas Ga-In-Zn para janelas de sistemas a vácuo, espelhos de equipamentos óticos e **displays** de cristal líquido (PETKOF, 1980).

Atualmente, é empregado na produção de catalisadores a base de argilas intercaladas com esse metal (BELLABOUI et al., 1990) e monocristais de arseneto (GaAs), fosfeto de gálio (GaP) e outros (InGaAs, AlGaAs, GaAsP). O arseneto de gálio é o segundo material semicondutor mais importante na manufatura de dispositivos eletrônicos, apresentando uma tecnologia madura e de uso crescente em aplicações que exigem alta velocidade ou freqüência operacional, como na eletrônica de microondas e na opto-eletrônica devido sua capacidade de emissão e recepção de radiação infravermelha (GRANT, 1988). Nos comprimentos de onda mais longos, são usados os semicondutores a base de InGaAs, enquanto na região do visível são utilizados semicondutores de GaAsP e Al GaAs.

Esses materiais estão provocando na atualidade uma grande revolução na indústria de telecomunicação, sendo empregados em dispositivos de processamento de sinais analógicos de microondas e nos circuitos integrados digitais monolíticos de chaveamento rápido aplicados em equipamentos de defesa, radar, instrumentação eletrônica e controle remoto que funcionam enviando sinais por fibras óticas seguida por decodificação por fotodiodos, além de sistemas sensores para abertura automática de portas, diodos emissores de luz (LED's), células solares e memórias magnéticas de bolha a base de gálio-gadolínio-granada (GGG) usados em computadores de alto performance.

Estimativas sugerem que somente a produção anual de gálio com grau eletrônico (99,9999 ou 4X) seja da ordem de 40-50 toneladas, desse total 60% são destinadas a produção de GaP e 40% de GaAS.

5.2 APLICAÇÕES DO VANÄDIO

Seu emprego é amplo incluindo a indústria química, em que é utilizado na preparação de pigmentos, mordentes, catalisadores, cerâmicas, filtros para radiação ultravioleta; a indústria metalúrgica onde é usado como agente de liga entre o ferro e titânio na produção de aços estruturais (estruturas de pontes, edifícios, tanques e tubulações industriais pressurizadas, material bélico), aços para ferramentas de alta velocidade, como estabilizador da liga Al-Ti de uso frequente na indústria aero-espacial e ainda, no setor nuclear como moderador e material estrutural para reatôres.

5.3 - ANÁLISE ECONÔMICA

O alumínio incorporado à estrutura da goethita e da hematita não é dissolvido durante o tratamento industrial das bauxitas, sendo irrecuperável pelo processo Bayer e passa a lama vermelha. Análises químicas elementares interpretam estes teores como parte do alumínio disponível total, o que é falso, bauxitas com baixos teores de alumínio disponível, e elevados teores de sílica reativa (sílica correspondente a caolinita), apresentam menor valor econômico na sua conversão em alumina-alumínio. Já sua aplicação na industria de refratários e cimento é função direta de sua composição elementar total em base calcinada .

Para avaliar a possibilidade de aplicação dos litotipos identificados nos distritos de Almeirim e Camoaí, calculou-se a partir das composições químicas e mineralógicas, os teores de SiO_2 e Al_2O_3 em base calcinada (equação 5.1) e teores de alumina aproveitável (equação 5.2) e sílica reativa teóricas (equação 5.3).

$$\text{Base Calcinada} = \text{Base Sêca} \bullet 100/(100 - PF) \qquad \text{equação (5.1)}$$

$$\text{Alumina Aproveitável} = Al_2O_{3\ total} - Al_2O_{3\ hematita} - Al_2O_{3\ goethita} \qquad \text{equação (5.2)}$$

$$\text{Sílica Reativa} = SiO_{2\ total} - SiO_{2\ quartzo} \qquad \text{equação (5.3)}$$

Com base nesses cálculos, representados nas Figuras 5.1 e 5.2 e na Tabela 1.2, infere-se que apenas os pisólitos aluminosos e a bauxita creme apresentam os teores exigidos para sua aplicação direta pela industria de bauxita (alumina, alumínio,refratários, abrasivos, cimento, produtos químicos), porém, as bauxitas rosadas e as esbranquiçadas podem atender as especificações requeridas para argilas fire clay e argilas para produção de chamotes calcinados (Al2O3 > 40% e Fe2O3 < 2 %).

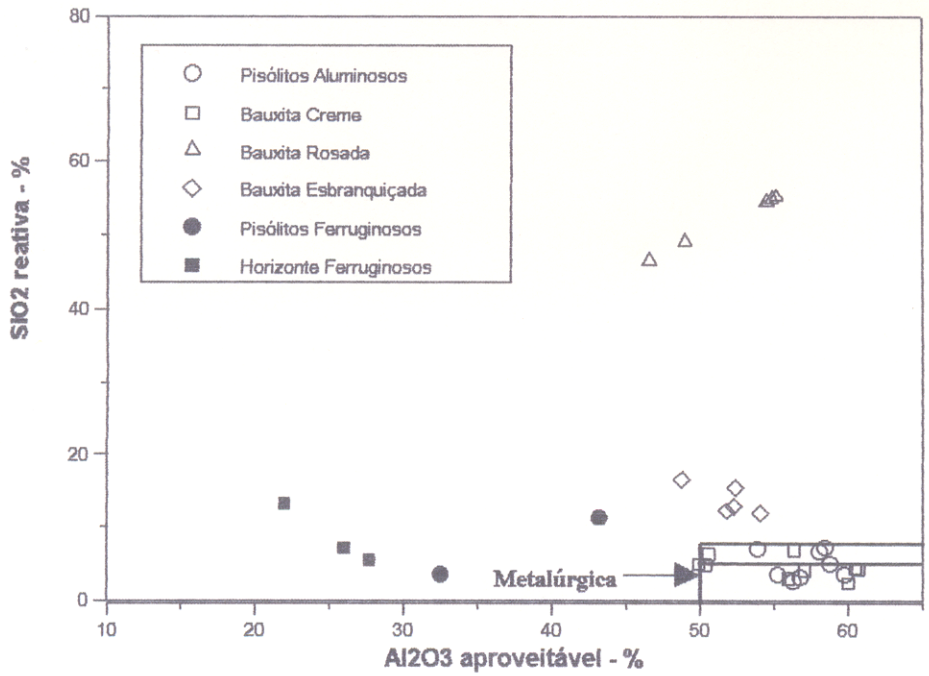


Figura 5.1: Diagrama Al_2O_3 aproveitável x SiO_2 reativa teórica

A bauxita creme e os pisólitos aluminosos, quando processados nas refinárias de alumina ou por plantas para conversão química podem ser tratados para recuperação econômica dos elementos gálio e vanádio por extração a partir dos licores alcalinos.

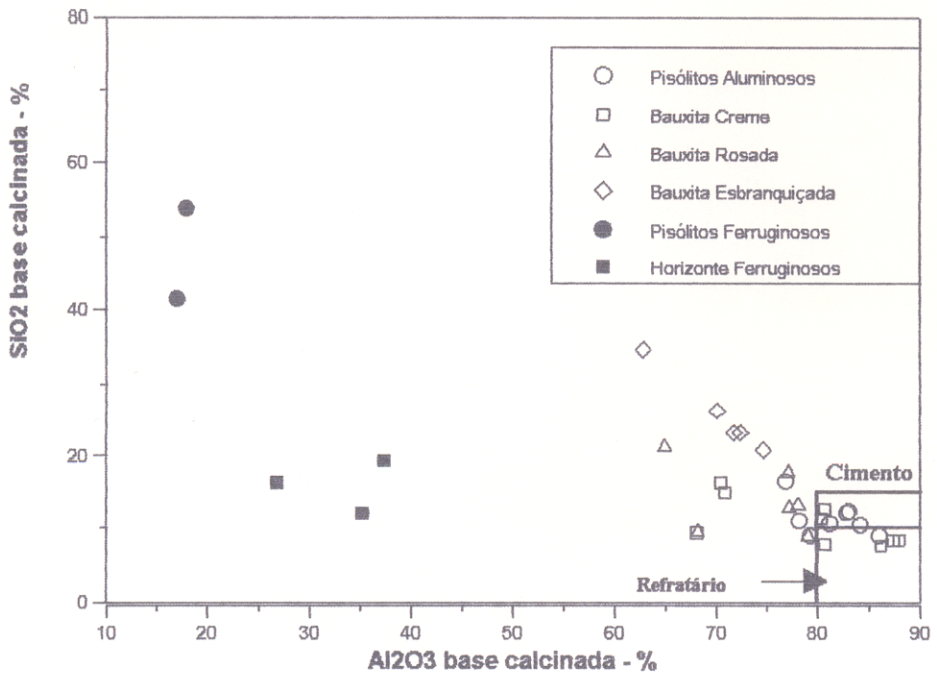


Figura 5.2 : Diagrama Al_2O_3 x SiO_2 em base calcinada

5.4 - PERSPECTIVAS ECONÔMICAS PARA AMAZÔNIA.

O impacto econômico positivo resultante do aproveitamento de subprodutos do tratamento de bauxitas pode ser facilmente demonstrado considerando-se um fator de conversão bauxita/alumina de 2121 kg / t e alumina / alumínio de 1930 kg / t (CVRD, 1983), e teor médio de gálio de 50 ppm (KATRAK & AGARWAL, 1981) e de 700 ppm para o vanádio (Tabela 5.1) e uma eficiência de processo de 70% (BARDOSSY et al., 1975). Verifica-se que a produção brasileira de alumínio primário em 1993 ou seja 1,170 mil toneladas, seria equivalente a 168 toneladas de gálio e 2347 toneladas de vanádio ou 4342 toneladas de V_2O_5.

Assumindo-se as cotações para o gálio de US$ 425/kg (METALS & MINERALS ANNUAL REVIEW, 1993), para o vanádio de US$ 1,80/lb (SAGE, 1992), para a bauxita metalúrgica e alumina calcinada, respectivamente de U$28.00/t e £ 280/t (INDUSTRIALS MINERALS, 1995), a recuperação desses metais representaria uma cifra de US$ 88,6 milhões, 29 % do valor correspondente à produção brasileira do minério beneficiado em 1994.

No âmbito regional, a produção dimensionada da ALUNORTE de 1,100,000 tpa., corresponderia a 82 toneladas de gálio e 1143 toneladas de vanádio ou 2115 toneladas do óxido, isto é, 9% do faturamento total projetado da ALUNORTE.

6 . CONCLUSÕES

Os resultados da análise elementar mostraram-se precisos e exatos, e os resultados da análise mineralógica mostraram-se adequados e em boa concordância com a litologia dos perfis lateríticos estudados, e considerando-se as aproximações empregadas, os valores obtidos constituem-se em excelente estimativa no estudo mineralógico.

A cobertura bauxítica dos Distritos de Almeirim e Paragominas-Camoaí, desenvolvidas sobre sedimentos, está constituída da base para o topo por um saprólito caolínitico seguido de ❶ uma zona de transição formada por blocos de bauxita porosa esbranquiçada; ❷ um horizonte de bauxita porosa rosada, seguido ou não por ❸ um horizonte ferruginoso maciço à pisolítico; ❹ uma zona de bauxita creme maciça em contato com um horizonte superior pisolítico nodular, ❺ recoberto por argila gibbsítica (Argila de Belterra).

Esses Distritos, embora distantes entre si, apresentam composição química e mineralógica equivalentes. Os pisólitos aluminosos, bauxitas creme e rosada apresentam as mais elevadas concentrações de gibbsita, enquanto a bauxita esbranquiçada as de caolinita e quartzo, e menores de hematita e goethita. Estes últimos minerais estão mais concentrados nos litotipos ferruginosos, embora em termos absolutos sejam inferiores à gibbsita. Nos pisólitos ferruginosos, a hematita predomina sobre a goethita; já no horizonte ferruginoso maciço, estes minerais estão presentes em concentrações praticamente equivalentes e da ordem de 20%

A boehmita é encontrada em pequenas concentrações (< 3 %) apenas nos pisólitos aluminosos e na bauxita creme do topo. Anatásio + rutilo, apresentam concentrações médias aproximadamente constante nas bauxitas (inferiores a 2%), sendo levemente mais baixos no horizonte ferruginoso.

A composição química retrata um padrão único no comportamento elementar entre os litotipos desses diferentes distritos. Os elementos Al, Fe, Ti, Ga, V, Zr e Nb, apresentam teores superiores aos crustais assinalando enriquecimento desses elementos em todos os litotipos. O Cr apresenta comportamento análogo, embora tenha sua concentração sensivelmente reduzida em direção a base dos perfis. Correlações positivas entre o Fe▪V e Fe▪Cr , Al▪Ga, Ti▪Zr, Ti▪Nb, sugerindo incorporações estruturais e migrações conjuntas.

Essa similaridade é também manifestada pela composição mineralógica, em que é constante a ocorrência de gibbsita, caolinita, hematita, goethita, quartzo, anatásio e rutilo, indicando comportamento similar aos demais depósitos de bauxita brasileiros, exceto pela ocorrência de boehmita, reconhecida e quantificada em perfis específicos da Serra de Almeirim e de Caracuru.

O vanádio e o cromo estão relacionados a goethita e hematita, nesta ordem de preferência, gálio a gibbsita e, em alguns perfis, está incorporado na estrutura da goethita junto ao alumínio, enquanto o nióbio está relacionado ao titânio e ao zircônio.

A comparação da composição química e mineralógica através da análise de médias ou de métodos estatísticos multivariados (ACP) mostraram que os litotipos comuns aos depósitos estudados, podem ser divididos em apenas tres populações: ❶ predominantemente gibbsítica (pisólitos aluminosos e bauxita creme amarelada); ❷ gibbsítica-caulínitica (bauxita esbranquiçada) ou gibbsítica-goethítica (bauxita rosada); ❸ horizonte ferruginoso, variável entre pisolítico e maciço. Esses resultados considerados em conjunto tornam clara a marcada semelhança textural, química e mineralógica para os litotipos encontrados nesses diferentes depósitos e sugerem que esses materiais foram formados em condições geológicas e climáticas similares, atuando sobre uma bauxita previamente formada e posteriormente ferruginizada, conduzindo à diferenciação geoquímica e a formação dos litotipos atuais. Evidências desta ferruginização constituem na assinatura geoquímica goethita/V, diferenciada entre bauxitas e o horizonte ferruginoso, a posição variável do nível ferruginoso, seu aspecto maciço e os baixos teores de TiO_2, e que, em conjunto sugerem ferruginização de níveis bauxíticos pretéritos, provavelmente sem o acompanhamento integral do vanádio, que teria sido parcialmente retido pela bauxita rosada em graus variáveis, que posteriormente se diferenciaram de forma complexa, polifásica, produzindo os litotipos atuais.

A despeito da grande semelhança mantida entre esses distritos deve ser destacada algumas distinções: a bauxita creme de Almeirim apresenta maiores teores de V, Cr e Ga, enquanto em Paragominas - Camoaí são mais ricas em Zr e as lateritas ferruginosas de Almeirim distinguem-se das do distrito de Paragominas, pelos seus teores algo mais elevados em alumínio, silício e titânio; com relação aos elementos traços o comportamento é identico ao observado para as bauxitas creme. A bauxita rosada e esbranquiçada são mais comuns no distrito de Almeirim, particularmente no depósito de Caracurú, sendo raramente observadas no depósito de Camoaí.

Balanços isoquímicos, ilustram um comportamento muito similar de mobilidades para os elementos estudados nesses dois Distritos, tanto no balanço isotitânio e isonióbio, exceção feita aos litotipos ferruginosos de Camoaí que apresenta resultados discordantes entre balanços, devido ao baixo teor de TiO_2, característico do processo de ferruginização. Confirmando o aporte de ferro e concentração conjunta do Cr, V e Si em escala variável, indicando ainda que os maiores teores de Ti, Ga e Nb na bauxita esbranquiçada é devida à concentração relativa desses elementos devido principalmente a lixiviação do ferro e, em menor escala, do alumínio.

Os fatores de enriquecimento, em relação à composição média da bauxita creme indicam que ferro e cromo foram concentrados e o zircônio lixiviado da bauxita creme de Almeirim, enquanto em Camoaí ocorre justamente o inverso. Esta diferença pode ser indicativa de diferenças composicionais no substrato que levaram a formação das bauxitas nestes dois Distritos.

Esses dados em conjunto sugerem que o ferro liberado de rochas primárias do Terciário teria impregnado uma bauxita jovem, formando horizontes ferro-aluminosos, que evoluiram a níveis bauxíticos maturos, processo favorecido pelos processos geomorfológicos que levaram a soerguimento e individualização de platôs, e que estes materiais estariam funcionando como estoques de ferro, gerando as bauxitas de grau refratário quando condições locais favoreçam sua completa remoção.

Análise econômica dos grupos litológicos, segundo aspectos de composição química e mineralógica, permitiu verificar que os pisólitos aluminosos e a bauxita creme atendem plenamente as especificações exigidas para sua aplicação direta pela indústria de bauxita (alumina, alumínio, refratários, abrasivos, cimento, produtos químicos), já as bauxitas rosada e esbranquiçada, apresentam teores similares àqueles requeridos para argilas **fire clay** e argilas refratárias.

As bauxitas creme e os pisólitos aluminosos, quando processados nas refinarias de alumina ou em plantas para conversão química, geram licores alcalinos a partir dos quais o gálio e o vanádio podem ser extraídos economicamente. O aproveitamento desses metais, implicaria numa economia de aproximadamente 29 % do valor correspondente à produção brasileira da bauxita beneficiada em 1994. .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLER, I. 1966. **X-ray emission spectrography in geology.** New York, Elsevier. p. 285.

ANDREWS, W.H. 1984. Uses and specifications of bauxite. In: BAUXITE SYMPOSIUM, Los Angeles, 1984. **Proceedings.** Los Angeles. v.1, p. 49-66.

ANDREWS, W. H. & CRISP, A. J. .1980.Correlaction of bauxite analysis with mineralogy. **Light Metals.,** 1: 3-18.

ANJOS, A. M. .1989.Determinação quantitativa de sílica livre cristalizada por difração de raios-X. **Revista Brasileira da Saúde Ocupacional.,** 17: 55-59.

ASSAD, R. & ALMEIDA NETTO, A. P. 1976. Depositos de Bauxita de Almeirim. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, São Paulo, 1976. **Anais.** São Paulo, SBG. v.3, p. 113-118.

AUGUSTITHIS, S.S. 1967. On the phenomonology and geochemistry of differential leaching and element agglutination process. **Chemical Geology**, 2:311-329.

BARBOZA, F. L. M. & MARON, M. A. C. 1994. Brazil. **Mining Annual Review**. p. 81-83.

BARDOSSY, G. 1966. X-ray diffraction determination of the mineral composition of bauxite. **Kohaszati Lapok.,** 8: 355-362.

BARDOSSY, G. 1970. Possibilities of joint application of X-ray diffractometer and derivatograph to the quantitative phase analysis of bauxites and dimilar rocks. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**, 63:267-277

BARDOSSY, G. & ALEVA, G.J.J. 1990. **Lateritic Bauxites**. Amsterdam, Elsevier. 624p.

BARDOSSY, G.; CRIGER, A.; BOHYAN, L.; GADO, P.; SASVARI, J. .1980.Automated quantitative phase analysis of bauxites. **American Mineralogist.**, 65: 135-141.

BARDOSSY, G. , PANTÓ, G.; VARHEGY, G .1975. Rare metals of hungarian bauxites and conditions of their utilization. In: SYMPOSIUM ON ADVANCES IN GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND TREATMENT OF BAUXITE. Zagreb, 1975. **Proceedings.** Zagreb, ICSOBA. p. 221-231.

BELLALOUI, A.; PLEE, D.; MERIAUDEAU, P. .1990. Gallium containing pillared interlayer clays - preparation, characterization and catalytic properties. **Applied Catalysis.** , 63: L7-L10.

BIDJIN, O & SARC-LAHODNY, S. O. 1975. A rapid X-ray diffraction method for the quantitative determination of boehmite and kaolinite, in bauxites. In: SYMPOSIUM ON ADVANCES IN GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND TREATMENT OF BAUXITE. Zagreb, 1975. **Proceedings**. Zagreb, ICSOBA. p. 351-356.

BLACK, R.H. 1953. Analysis of bauxite exploration samples: X-ray diffraction methods. **Anal. Chem.**, 25:743-748

BORGES, P. P. & MASSON, I. O. C. 1991. Recuperação do galio contido numa solução fraca de aluminato de sódio através da extração por solventes. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 46., São Paulo, 1991. Anais. São Paulo, AMB. v. 2 , p. 643-657.

BORISENOK, L. A. .1959. Distribuition of gallium in the rocks of Soviet Union. **Geochemystry,** 1:. 52-70.

BOULANGE, B.; MULLER J. P. ; SIGOLO, J B. 1990. Behaviour of the rare earth elements in a lateritic bauxite from syenite (Brazil). **Chemical Geology.**, 84: 350-351.

BRAGA, J. B. P. & ALVES, C. A. S. 1988. Depositos de Bauxita Refrataria do Pará e Amapa. DNPM, . IN: PRINCIPAIS depósitos minerais do Brasil. Brasilia, DNPM. v. III(XLIX), p.641- 653.

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral.1989. **Anuário mineral brasileiro**. Brasilia, 180p.

BREDEL, J. H. .1983. Calculation of available alumina in bauxite during reconnaissance exploration. **Econ. Geol.**, 78: 319-325.

BRINDLEY, G. W. & KURTOSSY, S. S. 1961.Quantitative determination of kaolinite by X-ray diffraction. **American Mineralogist**., 46: 1205-1215.

BURKE, K. E. 1985. First cooperative on four tropical soil samples and one lateritic bauxite (Suriname) proposed as geochemical reference samples. **Geosandards Newsletters**., 9: 69-78.

CARBÓ, M. T. D.; REIG, F. B.; ADELANTADO, J. V. G.; MARTINEZ, V. P. .1994.Analysis of Archaeological Pottery by X-ray Fluorescence Spectrometry Applying the Limit Diluition Method. **X-ray Spectrometry**., 23: 53-58.

CHUNG, F. H.; LENTZ, A. J.; SCOTT, R. W. .1974.A versatile thin film method for quantitative X-ray emission analysis. **X Ray Spectrometry**., 3: 172-175.

COSTA, M. L. 1984 . A Dinâmica de Formação de Lateritas: O exemplo do NE do Pará e do NW do Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. 33 , Rio de Janeiro, 1984. **Anais**. Rio de Janeiro. p 4823-4837.

COSTA, M. L. & ARAUJO, E. S. .1990. Projeto Lateritinga: Um Estudo Geoquimico Orientativo Para Os Lateritos Da Amazonia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. 36 , Natal, 1990. **Anais**. Natal, SBG. v.2, p. 837-854.

CVRD .1983. Albrás-Alunorte. **CVRD-revista**, 4: 27-38.

DAEMON, R. F. .1975. Contribuição a datação da formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. **Revista Brasileira de Geociências.** 5: 78-84.

DANILO, S. 1991. País terá primeira usina de gallium. **Gazeta Mercantil**, 11/10/91.

DANILO, S. 1992. Brasil começa a dominar tecnologia de ponta para produção de gálio metálico. **Gazeta Mercantil**, 27/01/92.

DENNEN, W. H. & NORTON, H. A. .1977.Geology and Geochemistry of Bauxite Deposits in the Lower Amazon Basin. **Econ. Geol.**, 72: 82-89.

DUARTE, A. L. S. & KOTSCHOUBEY, B. .1994. Cobertura caolínica da região do Baixo Rio Jari - Proposta de Evolução. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. v. 1, p. 79-82.

DUTRIZAC, J. E.; JAMBOR, J. L.; CHEN, T. T.1986. Host Minerals for the Gallium-Germanium Ores of the Apex Mine, Utah. **Econ. Geol.**, 81: 946-950.

EDLIN, M. G. & TENIAKOV, V. A. .1993. The possibility of identifying the parent rocks of lateritic bauxites from geochemical data. **Geochemistry International**, 30 (8): 144-146.

EVANS JR, H. T. & LANDERGREN, S. 1970. Vanadium. In: WEDEPOHL, K. H.; CORRENS, C.; SHAW, D. M.; TUREKIAN, K. K. ed. **Handbook of Geochemistry**. Berlin, Springler Werlag. v. II.1, ficha 23.

FAZEY, P. E.; O'CONNOR, B. H. ; HAMMOND, L. C. 1991.Powder diffraction reltveld characterization of synthetic aluminum - substitued goethite. **Clays and Clay Minerals**. 39: 248.

FEATHER, C.E. & WILLIS, J.P. 1976. A simple method for back ground and matrix correction of spectral peaks in trace element determination by X-ray fluorescence spectrometry. **X-ray Spectrometry**, 5: 41-48.

FERREIRA, O. L. & MORAIS, D. .1987. Solução de alguns problemas críticos em fluorescência de raios X, II - Determinacao de traços de Nb e Ta em concentrados. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1., Porto Alegre, 1987. **Anais**. Porto Alegre, SBGq. v.2, p. 245-249.

FIGUEIREDO, B. R. .1991.Ocorrencia de Galio no minerio polimetalico de Serrote de Laje, Alagoas, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3., 1991. **Anais.** SBGq. v.1, p. 568-573

FRANZINI, M.; LEONI, L. e SAITTA, M. .1976. Determination of X-ray mass absorption coefficient by measurement of the intensity of Ag Ka compton scattered radiation. **X Ray Spectrometry.,** 5: 84-87.

FYSH, S. A. & CLARK, P. E. .1983. Mossbauer study of the iron mineralogy of acid-leached bauxite. **Hydrometallurgy**. 10 : 285-303.

GOODMAN, R. J. .1972.The distribuition of Ga and Rb in coexisting groundmass and phenocryst phases of some basis volcanic rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta.,**36: 303-317.

GORDON JR, M. & MURATA, K. J. .1952. Minor elements in Arkansas Bauxite. **Economic Geology**., 47: 169-179.

GOTTARDI, G.; BURTON, J. D.; CULKIN, F. 1970. Gallium. In: WEDEPOHL, K. H.; CORRENS, C.; SHAW, D. M.; TUREKIAN, K. K. ed. **Handbook of Geochemistry** . Berlin, Springler Werlag. v. II.2, ficha 31.

GOVINDARAJU, K. & ROELANDTS, I. .1989. Compilation report on trace elements in six ANRT rock reference samples: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N, dithene DL-N, granite GS-N, and potash feldspar FK-N. **Geostandards Newsletter;** 13: 5-67.

GRANT, I. R. .1988.Gallium arsenide from mine to microcircuit. **Trans. Instn. Min. Metall.**, 97: C48-C52.

HAUKA, M. T. & THOMAS, I. L. .1977.Total X-ary fluorescence analysis of geological samples using low diluition lithium metaborate fusion method. Matrix correction for major elements. **X Ray Spectrometry.,** 6: 204-212.

HIERONYMUS, B. 1984. Distribuition des quelques elements en traces dans les alterites de l'ouest du Cameroun. In: CONGRES NATIONAL DES SOCIETES SAVANTES, 109., Dijon, 1984. **Proceedings**, Dijon, p. 299-309

HIERONYMUS, B.; BOULEGUE, J.; KOTSCHOUBEY, B. 1990. Gallium behaviour in some intertropical environment alterations. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF GEOCHEMISTRY OF THE EARTH'S SURFACE AND OF MINERAL FORMATION, 2., Aix en Provence, 1984. **Proceedings**, Aix en Provence, p. 78-82.

HILL, V.G. & OSTOJIC S. 1984. The characteristics and classifications of bauxites. In: BAUXITE SYMPOSIUM, Los Angeles, 1984. **Proceedings.** Los Angeles, v.1, p. 31-48.

HILL, V. G.; ROY, R.; OSBORN, E. F. 1952. The system alumina-gallia-water. **Journal of American Ceramic Society,** 35: 135-142.

HILSUM, C. & LEE, R. A. 1988. Metals for the eletronic industry - 1. **Trans Instn. Min. Metall.**, 97: C31-C34.

HORBE, A. C. & COSTA, M. L. 1994. a. Alumino-goethita em latossolos Amazônicos. in: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. v. 1, p.172-175.

HORBE, A. C. & COSTA, M. L. .1994. b. Formação de solos na amazônia a partir de crostas lateríticas.In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., Camboriu, 1994. **Anais**. Camboriu, SBG. v.3, p.146-147.

HUMPHREY, W. .1995. Aluminum. **Mettals and Minerals Annual Review**. p. 44-59.

HYGHLEY, D. E.; SLATER, D.; CHAPMAN, G. R. 1988. Geological occurrence of the elements consumed in the eletronics industry. **Trans IMM,** 97: C34-C42.

JANEKOVIC, A & IVEKOVIC, H . 1975. Total mineral analisis of bauxites. In: SYMPOSIUM ON ADVANCES IN GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND TREATMENT OF BAUXITE. Zagreb, 1975. **Proceedings**. Zagreb, ICSOBA. p.365-378.

JENKINS, R. & DE VRIES, J. L. 1970. **Worked examples in X-ray analysis**. New York, Springer Verlag. 350 p

JONAS, K. & SOLYMAR, K. .1970.Preparation X-ray derivatographic and infrared study of aluminum-substituted goethites. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae,** 66:. 383-394.

KALMAN, Z.H. & HELLER, I. 1962. Theoretical study of X-ray fluorescent determination on traces of heavy elements in a light matrix. **Analytical Chemistry**, 34: 946-951.

KAMPF, N. & SCHWERTMANN, U. 1982. Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitic soils by X-ray diffraction. **Clay Minerals,** 17: 359-366.

KATRAK, F. E. & AGARWAL, J. G. .1981. Gallium: long run supply. **Journal of Metals,** Sept: 33-36.

KING, L. C. .1967. **The morphology of the earth**. 2. ed . 726 p.

KING, W. R. .1971. The iron minerals in Jamaican Bauxites. **Light Metals**. february : 3-18.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. 1954. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycristaline and Amorphous Materials**. New York, John Willey and Sons.

KONHAUSER, K. O.; FYFE, W. S.; KRONBERG, B. I. .1994.Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. **Chemical Geology,** 111: 155-175.

KOPEYKIN, V.A. 1984. Geochemical features of the behaviour of gallium in laterization. **Geochemistry International**, 21:16-20.

KOTSCHOUBEY, B. 1988. Geologia do Aluminio. DNPM, . IN: PRINCIPAIS depósitos minerais do Brasil. Brasilia, DNPM. v. III(XLIX), p.599-619.

KOTSCHOUBEY, B. & LEMOS, V. P. 1985.Considerações sobre a origem e a gênese das bauxitas da Serra dos Carajás. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1., Belém, 1985. **Anais**. Belém, SBG. v. 2, p. 48-61.

KOTSCHOUBEY, B. & TRUCKENBRODT, W. .1981.Evolução poligenética das bauxitas do Distrito de Paragominas - Açailândia (Estados do Pará e Maranhão). **Rev. Bras. Geol.**, 11: 193-202.

KOTSCHOUBEY, B. & TRUCKENBRODT, W. .1994.Evidências da bauxitização tardia do NE do estado do Pará . In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém, 1994. **Anais**. Belém, SBG. v. 1, p. 269-271.

KRAUSKOPF, K. B. .1972. **Introdução a geoquímica**. São Paulo. Ed. da USP. v. 1, p. 82-85.

KRONBERG, B. I.; COUSTON, J. F.; STILIANIDI Fo., B.; NASH, R. A.; SUDGEN, D. 1979a. Minor element Geochemistry of the Paragominas Bauxite, Brazil. **Econ. Geol,** 74: 1869-1875.

KRONBERG, B. I.; FYFE, W. S.; LEONARDOS JR, O. H. e SANTOS, A. M. .1979b. The chemistry of some brazilian soils: element mobility during intense weathering. **Chemical Geology,** 24: 211-229.

KRONBERG, B. I ; FYFE, W.S.; McKINNON, B.J.; COUSTON, J.T.; STILIANIDI, F.; NASH, R.A. 1982. Model for Bauxite Formation, Paragominas (Brazil). **Chemical Geology**, 35: 311-320.

LA BRECQUE, J. J. .1977. Photon-induced X-ray fluorecence method for the determination of total iron in laterite samples as iron (III) oxide. **Radiochem. Radional. Letters,** 31: 1-8.

LABRECQUE, J. J. & SCHORIN, H. .1980. Analysis of the major constituents in Venezuelan laterites; a comparision of atomic absorption, X-ray fluorescence, and classical methods. **Applied Spectroscopy,**. 34: 39-43.

LEE, H. Y.; KIM, S. G.; OH, J. K. 1994. Process for recovery of gallium from zinc residues. **Trans Instn Min Metall.**,103: C76-C79.

LEMOS, V. P. & VILLAS, R. N. .1983.Altera ao supergênica de rochas basicas do Grupo Grão Pará - Implicações sobre a gênese do depósito de bauxita N5. Serra dos Carajás. **Rev. Bras. Geoc.**, 13:165-177.

LOTZE, J. 1978. Okonomishe bewetung der welt-bauxitvorrate. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR THE STUDY OF BAUXITES ALUMINA AND ALUMINIUM, 4., Athens,1978. **Proceedings**. Athens, ICSOBA. v. 2, p.493-506.

LUCAS-TOOTH, J. & PYNE, C. .1964.The accurate determination of a major constituints by X-ray fluorescent analysis in the presence of large interelement effects. **Advan. X-ray Anal.**, 7 : 523-541.

MAGALHAES, M. G. A. & TUBINO, M. .1991.Recovering gallium from residual Bayer process liquor. **Journal of Metals,** 43: 37-39.

MARTIRES, R.A.C.M. 1994. Alumínio. In: BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. ed. **Sumário mineral brasileiro,** v 12, p. 18-13; 22-23

MARTIRES, R.A.C.M. & ROMANO, C.R. 1988. Alumínio. In: BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. ed. **Balanço mineral brasileiro**. p. 21-30

METALS & MINERALS ANNUAL REVIEW .1993. **Gallium and Germanium**. 186p.

METALS & MINERALS ANNUAL REVIEW .1995. **Sumary of Prices**. 220 p.

MIKHEEVA, L. M. & GRIGOR'EV, A. N. .1984. Some aspects of the chemistry of gallium - An element predicted by D. I. Mendeleev. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**., 29: 241-243.

MITCHELL, P. S. 1994. Vanadium. **Metals & Minerals Annual Review,** 65-66.

NISKANEN, E. 1964. Quantitative mineral analysis of kaolins bearing rocks by X-ray diffraction. **Anal. Chem.,** 36:1269-1271.

NORRISH, K. & TAYLOR, R. M. .1962. Quantitative Analysis by X-ray diffraction. **Clay Minerals Bull.,** 5: 98-109.

ORREL, E.W. & GIDLEY, P.J. 1964. The analysis of Alumino-silicates by X-ray fluorescence, **Trans. Brit. Ceram. Soc.,** 63: 19-30.

PARÁ. Secretária de Estado de Industria, Comércio e Mineração. 1990. **Sumário Mineral**. Belém, p. 12-18.

PARRA, L. M. M.; GREAVES, E. D.; PAZ, J. L. e BOHUS SAJO, L. 1993. Simultaneous Determination of Rare Earths by X-ray fluorescence spectrometry using a fundamental parameters method. **X-ray Spectrometry.,** 22: 362-367.

PASCUAL, J. .1987.Determination of several trace elements in silicate rocks by an XRF method with background and matrix corrections. **Talanta.,** 34: 1027-1031.

PATTERSON, S.H. 1984. Bauxite and non bauxite aluminium resources and oproduction - An up date. In:BAUXITE SYMPOSIUM, Los Angeles, 1984. **Proceedings.** Los Angeles, v.1, p. 3-30.

PETKOF, B. .1980.Mineral facts and Problems: Gallium. **U.S. BUREAU OF MINES**.1980: 323-328.

PLESCH, R. .1978. Praktische fehlertheorie der Rontgenspektrometrie. **X-ray Spectrometry.,** 7: 156-159.

RAMOS, C.R. . 1982. **Perfil Analítico do Alumínio**. Brasilia, Departamento Nacional da Produção Mineral. (boletim ,55).

RANKAMA, K. .1947. On the geochemistry of Columbium. **Science**.,106:13-15.

RASBERRY, S. D. & HEINRICH, K. F. J. .1974. Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis. **Anal. Chem.,** 46: 81-89.

RENGASAMY, P. 1976. Substitution of iron and titanium in kaolinites. **Clays and Clay Minerals.,** 24: 265-266.

ROHNER, F. .1958. Zur anwendung des Rontgen-diffraktometers fur die bauxite analyse. **Chimia.**, 12: 287-314.

ROY, R.; HILL, V. G.; OSBORN, E. F. 1952. Polimorphism of Ga2O3 and System Ga2O3-H2O. **Journal of American Ceramic Society** , 35:. 719-722.

SAGE, A. M. .1992.Vanadium. **Metals & minerals annual review**. p. 73.

SANTOS, F. F.; ALVES, C. A.; ASSAD, R. .1985. Descoberta de Bauxita Refrataria - Camoai - Paragominas. in: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2., Belém, 1994. **Anais.** Belém, v. 1, p. 113-114.

SCHELLMANN, W. 1986.On the geochemistry of laterites. **Chem. Erde.,** 45: 39-52.

SCHORIN, H. .1979. Quantitative determination of Si, Al, Ti, and Fe in laterites and Bauxites by X-ray fluorescence using a computer for correction of interelement effects. **Applied Spectroscopy.,** 33: 634-637.

SCHORIN, H. 1983. Behaviour of the trace elements Zr, Ga, Zn, Cu, Ni, Mn, Cr, Ca, Sr and Ba during the lateritic wethering of a diabase sill from the Serrania de Los Guaiacas, Venezuela. In: AUGUSTHITIS, S. S. ed. **Trace elements in Petrogenesis.** Athens, Theophrasthus Publications S.A. 917p.

SCHORIN, H. & CARIAS, O. 1987. Analysis of natural and beneficiated ferruginous bauxites by both X-ray diffraction and X-ray fluorescence. **Chemical Geology.,** : 60:199-204.

SCHUCKMANN, W. K. 1984. **Análises de lateritas e bauxitas por espectrometria de fluorescência de raios-x com correção de matriz pelo método dos fatores de influência**. Belém, UFPA. Centro de Geociências. 6p. (Relatório Técnico).

SCHULZE, D. G. .1984.The influence of Aluminum on Iron Rocks. VIII. Unit-Cell Dimension of Al-Substituted Goethites and Estimation of Al From Them. **Clays and Clay Minerals.**, 32:36-44

SCHULZE, D. G. & SCHWERTMANN, U. 1984. The influence of aluminium on iron oxides: : X. properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals.**, 19: 521-539.

SIGHINOLFI, G.P.; AZEVEDO, L.S.P.; LINHARES, P.S..; MONIZ, A.C. 1973. Mineralogical and chemical variations induced by tropical weathering of granulitic rocks from brazilian basement. **Revista Brasileira de Geociências**, 3:71-83.

SILVA, M. A. R. .1993. **A Industria Mineral do Estado do Para: Iserção no mercado Mundial e repercussões Regionais.** These (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. 154 p.

SMITH, E. D. & MATHEWS, D. M. .1967.Least squares regression lines - calculations assuming constant percent error. **Journal of Chemical Education,** 44: 757-761.

SOUBIES, F.; MELFI, A. J.; DELVIGNE, J. ; SARDELA, I. A. .1991.Mobilidade do zirconio na bauxitizacao de rochas alcalinas do macico de Pocos de Caldas, Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geociências.**, 21: 7-22.

STANJEK, H. & SCHWERTMANN, U. 1992.The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI: Hidroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. **Clays and Clay Minerals.**, 40: 347-354.

STEINWEHR, H. E. V. .1967.Gitterkonstanten im system a(Al,Fe,Cr)2O3 und ihr abweeichen von der vergadredel. **Z. Kristallogr Mineral.,** 125: 377-403.

STERN, W. B. .1976.On trace element analysis of geological samples by X-ray fluorescence. **X Ray Spectrometry.,** 5: 56-60.

SUN, S. C. .1959.Fluorescent X-ray spectrometric estimation of aluminium, silicon and Iron in the flotation products of clays and bauxites. **Anal. Chem.,** 31:1322.

TARDY, Y .1966. Mobilité relative des elements au cours des phenomenes d'alteration de quelques roches cristallines. **Bull. serv. carte geol. als. Lorr.**, 19:255-270

TARDY, Y .1969. Geóchimie des alterations étude des arénes et des eaux di quelques massifs cristalins d'Europe et d'Afrique. **Memoire du service de la carte géologique dÁlsace et Loraine.**, 20:235-256

TAYLOR, R. M. .1987. Non-silicate oxydes and Hydroxides. In: Newman, A. C. D . ed. **Chemistry of clays and clay minerals**. London, Longman Scientific & Technical. p. 129-218.

TERTIAN, R. .1975.A self consistent method for industrial X-ray spectrometric analysis. **X Ray Spectrometry.**, 4: 52-62.

TERTIAN, R. & HOUSSEMAINE, R. .1954.Analyse quantitative, l'aide de la diffraction des rayons X, des melanges d'hydrates d lumine. **Chim. Anal.** 36:182-186.

THIEL, R. .1963.Zum system a-FeOOH-a-Al2OOH. **Zeitschrift fur Anorganische Allg Chem.**, 326: 70-78.

TRUCKENBRODT, W. & KOTSCHOUBEY, B. .1981.Argila de Belterra - Cobertura terciaria das bauxitas amazônicas. **Rev. Bras. Geoc.,** 11: 203-208.

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

VICENT, E. A. & NIGHTINGALE, G. .1974. Gallium in rocks and Minerals of the Skaergaards intrusion. **Chemical Geology**. 14: 63-73.

VEEN, A. H. .1968.Quantitative analysis of the available alumina content by (D.T.A.) in bauxite from "ONVERDACHT", Surinam. **Geology in Mijnbouw**., 47 : 469-478.

VERDUMEN, E. A. .1977. Accuracy of X-ray fluorescence spectrometric determinations of Rb and Sr concentations in rock samples. **X Ray Spectrometry**., 6: 11.

WEDEPOHL, K. H. .1995. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**., 59: 1217-1232.

WILBURN, D. R. & BUCKINGHAN, D. A. .1989.Assesing the avaibility of bauxite alumina and aluminium through the 1990s. **Journal of Metals**., 41: 28-36.

WILLIAMS, P. P. 1959.Direct quantitative difractometric analysis. **Anal. Chem**., 31: 1842-1844.

WOLFENDEN, E. B. .1965.Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Malaysia. **Geochimica et Cosmochimica Acta.**, 29:1051-1062.

YARIV, S. & CROSS, H. 1979. **Geochemistry of Colloid Systems**. Berlim, Springer-Verlag, 450 p.

ANEXOS

ANEXO A - FRX

TABELA 1: Composição química parcial de perfis do Distrito de Almeirim

Amostra	Prof. (m)	Litotipo	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	LOI	V	Cr	Ga	Zr	Nb	Total
					(%)				(ppm)				(%)
SERRA DE ALMEIRIM													
Poço Al 2613													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**58,81**	**8,64**	**1,16**	**2,09**	**29,21**	**110**	**162**	**93**	**297**	**30**	**100,0**
			1,38	0,38	0,07	0,47	0,41	15	8	1	58	2	1,7
Amostra -2	**1,0**	**PG**	**58,34**	**8,46**	**1,34**	**2,14**	**29,64**	**134**	**119**	**92**	**363**	**31**	**100,0**
			1,38	0,38	0,07	0 ,47	0,42	14	8	1	57	2	1,7
Amostra -3	**1,5**	**BC**	**56,99**	**8,02**	**1,30**	**4,44**	**29,14**	**140**	**140**	**88**	**325**	**31**	**100,0**
			1,37	0,38	0,07	0,47	0,41	14	8	1	58	2	1,7
Amostra -4	**2,1**	**BC**	**51,44**	**10,85**	**1,49**	**8,74**	**27,36**	**190**	**187**	**81**	**422**	**31**	**100,0**
			1,36	0,38	0,07	0,46	0,38	14	8	1	56	2	1,6
Amostra -5	**5,5**	**HF**	**29,54**	**15,28**	**1,33**	**33,02**	**20,75**	**560**	**250**	**67**	**222**	**31**	**100,0**
			1,42	0,38	0,07	0,48	0,26	35	9	1	60	2	1,7
SERRA DE BOM JARDIM													
Poço BJ 5611													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**56,60**	**7,89**	**1,21**	**6,59**	**27,78**	**142**	**330**	**83**	**477**	**29**	**100,1**
			1,37	0,38	0,07	0,46	0,39	14	10	1	55	2	1,7
Amostra -2	**1,0**	**PF**	**43,34**	**14,65**	**1,29**	**21,50**	**18,70**	**257**	**651**	**73**	**465**	**32**	**100,1**
			1,35	0,38	0,07	0,46	0,23	16	16	1	56	2	1,6
Amostra -3	**2,2**	**HF**	**28,69**	**9,74**	**1,13**	**41,94**	**18,59**	**395**	**370**	**63**	**450**	**32**	**100,2**
			1,43	0,38	0,07	0,49	0,23	23	11	1	56	2	1,7
Amostra -4	**2,7**	**BC**	**50,15**	**6,95**	**1,39**	**14,52**	**26,34**	**162**	**210**	**76**	**826**	**34**	**99,5**
			1,35	0,39	0,07	0,46	0,36	14	9	1	56	2	1,6
Amostra -5	**3,2**	**BC**	**50,61**	**11,75**	**1,39**	**8,16**	**28,13**	**157**	**182**	**83**	**414**	**34**	**100,1**
			1,35	0,38	0,07	0,46	0,39	14	8	1	56	2	1,7
Amostra -6	**4,2**	**BC**	**57,10**	**8,91**	**1,41**	**3,60**	**29,25**	**147**	**70**	**90**	**454**	**35**	**100,3**
			1,37	0,38	0,07	0,47	0,42	14	8	1	56	2	1,7
Poço 9619													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**55,77**	**8,49**	**1,07**	**6,83**	**27,70**	**123**	**337**	**83**	**352**	**31**	**100,0**
			1,37	0,38	0,07	0,46	0,39	15	10	1	57	2	1,7
Amostra -2	**1,0**	**PF**	**44,17**	**14,49**	**1,27**	**15,67**	**24,20**	**197**	**524**	**76**	**465**	**31**	**99,9**
			1,35	0,38	0,07	0,46	0,32	14	14	1	56	2	1,6
Amostra -3	**1,5**	**HF**	**20,10**	**8,61**	**0,90**	**49,23**	**20,80**	**452**	**329**	**60**	**164**	**31**	**99,7**
			1,50	0,38	0,07	0,51	0,27	27	10	24	61	2	1,8
Amostra -4	**2,0**	**HF**	**42,68**	**8,89**	**1,36**	**26,22**	**20,70**	**298**	**206**	**66**	**328**	**31**	**99,9**
			1,36	0,38	0,07	0,47	0,26	18	9	1	57	2	1,6
Amostra -5	**3,0**	**BR**	**54,69**	**1,92**	**1,80**	**13,25**	**28,10**	**254**	**190**	77	**593**	**38**	**99,9**
			1,36	0,39	0,07	0,46	0,39	16	9	1	55	2	1,6
Amostra -6	**3,8**	**BR**	**59,15**	**5,18**	**1,62**	**4,55**	**29,50**	**198**	**103**	**93**	**897**	**39**	**100,1**
			1,36	0,39	0,07	0,46	0,39	16	9	1	55	2	1,6
Poço SA 3089													
Amostra -1	**0,5**	**PF**	**33,65**	**13,77**	**1,19**	**32,49**	**18,79**	**327**	**798**	**68**	**385**	27	**100,1**
			1,39	0,38	0,07	0,47	0,23	19	20	1	57	2	1,7
Amostra -2	**1,9**	**HF**	**23,45**	**14,29**	**1,09**	**48,72**	**12,39**	**354**	**295**	**62**	**309**	**32**	**100,0**
			1,47	0,38	0,07	0,51	0,15	21	10	1	58	2	1,7
Amostra -3	**2,3**	**BR**	**49,60**	**6,90**	**2,08**	**13,89**	**27,22**	**472**	**114**	77	**945**	**37**	**99,9**
			1,35	0,39	0,07	0,46	0,38	29	8	1	57	2	1,7
Amostra -4	**2,8**	**BR**	**55,84**	**6,30**	**2,40**	**5,78**	**29,44**	**324**	**168**	**88**	**1292**	**43**	**100,0**
			1,37	0,39	0,08	0,46	0,42	19	8	1	66	2	1,7
Amostra -5	**3,3**	**BR**	**55,08**	**9,33**	**2,30**	**3,50**	**29,50**	**267**	**138**	**90**	**1250**	**41**	**99,9**
			1,37	0,38	0,08	0,47	0,42	16	8	1	64	2	1,7

Sinonimia: BC- Bauxita creme; HF - Horizonte ferruginoso; BC; bauxita creme; BR - Bauxita rosada; BB - Bauxita esbranquiçada;PG - Pisólitos Gibbsíticos; PF - Pisólitos Ferruginosos,

TABELA 1: Composição química parcial de poços do Distrito de Almeirim- Continuação
Depósito de Caracuru - poços I e II

Amostra	Prof. (m)	Litotipo	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	LOI	V	Cr	Ga	Zr	Nb	Total
			(%)					(ppm)					(%)
CARACURU													
Poço CR 1													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**60,40**	**6,36**	**1,46**	**1,19**	**30,60**	**162**	**297**	**104**	**410**	**34**	**100,1**
			1,47	0,82	0,08	0,53	0,44	29	13	6	40	4	1,9
Amostra -2	**1,0**	**PG**	**60,16**	**5,29**	**1,58**	**1,68**	**30,30**	**184**	**260**	**97**	**455**	**34**	**99,1**
			1,47	0,83	0,08	0,52	0,44	29	11	6	39	4	1,9
Amostra -3	**1,5**	**PG**	**60,14**	**6,55**	**1,77**	**1,77**	**29,70**	**197**	**155**	**99**	**502**	**36**	**100,0**
			1,47	0,82	0,08	0,52	0,42	29	8	6	39	4	1,9
Amostra -4	**2,0**	**BR**	**58,48**	**8,83**	**1,86**	**1,32**	**29,30**	**200**	**50**	**99**	**507**	**36**	**99,9**
			1,43	0,81	0,08	0,53	0,42	29	10	6	39	4	1,8
Amostra -5	**2,5**	**BR**	**56,12**	**14,72**	**2,04**	**1,52**	**25,40**	**228**	**LD**	**96**	**620**	**37**	**99,9**
			1,39	0,79	0,08	0,52	0,34	29	-	6	38	4	1,8
Amostra -6	**3,0**	**BR**	**47,19**	**14,06**	**1,76**	**8,84**	**27,20**	**410**	**217**	**85**	**481**	**33**	**100,0**
			1,31	0,79	0,08	0,45	0,38	35	9	5	39	4	1,7
Amostra -7	**3,5**	**BR**	**46,65**	**16,89**	**1,74**	**11,82**	**22,50**	**553**	**377**	**86**	**393**	**32**	**99,7**
			1,31	0,79	0,08	0,46	0,29	44	18	5	40	4	1,7
Amostra -8	**4,0**	**BB**	**49,39**	**20,17**	**1,62**	**3,22**	**24,90**	**229**	**273**	**95**	**417**	**33**	**99,9**
			1,32	0,79	0,08	0,50	0,33	29	12	6	40	4	1,7
Amostra -9	**4,5**	**BB**	**47,05**	**24,11**	**1,65**	**3,37**	**23,60**	**278**	**237**	**99**	**460**	**34**	**99,9**
			1,31	0,80	0,08	0,49	0,31	30	10	6	39	4	1,7
Amostra -10	**5,0**	**BB**	**40,18**	**34,82**	**1,72**	**2,71**	**20,40**	**248**	**255**	**97**	**748**	**50**	**100,0**
			1,35	0,85	0,08	0,50	0,26	30	11	6	37	4	1,8
Amostra -11	**5,5**	**BB**	**40,67**	**35,61**	**1,68**	**1,55**	**20,30**	**209**	**276**	**99**	**623**	**46**	**99,9**
			1,34	0,85	0,08	0,52	0,26	29	12	6	38	4	1,8
Poço CR 2													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**58,90**	**7,26**	**1,52**	**2,14**	**30,06**	**161**	**240**	**101**	**669**	**41**	**100,0**
			1,38	0,39	0,07	0,47	0,43	14	9	2	55	2	1,7
Amostra -2	**1,0**	**PG**	**59,81**	**6,23**	**1,73**	**1,45**	**30,52**	**180**	**154**	**105**	**831**	**41**	**99,9**
			1,39	0,39	0,07	0,47	0,44	14	8	2	56	2	1,7
Amostra -3	**1,5**	**BR**	**54,56**	**12,49**	**1,61**	**1,42**	**29,24**	**168**	**103**	**104**	**802**	**40**	**99,4**
			1,36	0,80	0,08	0,53	0,42	28	8	6	37	4	1,8
Amostra -4	**2,0**	**BR**	**55,12**	**9,07**	**1,82**	**5,41**	**28,56**	**248**	**240**	**97**	**873**	**39**	**100,1**
			1,37	0,81	0,08	0,47	0,40	48	10	6	37	4	1,8
Amostra -5	**2,5**	**BR**	**47,16**	**15,39**	**1,55**	**8,58**	**27,28**	**351**	**211**	**93**	**741**	**39**	**100,1**
			1,31	0,79	0,08	0,45	0,38	68	9	6	37	4	2,0
Amostra -6	**3,0**	**BB**	**52,09**	**16,76**	**1,62**	**1,82**	**27,50**	**188**	**87**	**100**	**858**	**42**	**99,9**
			1,33	0,79	0,08	0,52	0,38	27	9	6	37	4	1,7
Amostra -7	**3,5**	**BB**	**54,31**	**15,01**	**1,57**	**1,65**	**27,32**	**175**	**258**	**118**	**758**	**45**	**100,0**
			1,36	0,79	0,08	0,52	0,38	27	11	8	37	4	1,8
Amostra -8	**4,0**	**BB**	**52,50**	**16,84**	**1,57**	**1,44**	**27,50**	**174**	**232**	**118**	**774**	**46**	**100,0**
			1,34	0,79	0,08	0,52	0,38	27	10	8	37	4	1,8
Amostra -9	**4,5**	**BB**	**52,45**	**19,63**	**1,46**	**1,18**	**25,16**	**150**	**183**	**103**	**825**	**40**	**100,0**
			1,34	0,79	0,08	0,53	0,34	34	9	6	37	4	1,8
Amostra -10	**5,0**	**BB**	**48,85**	**26,88**	**1,47**	**1,12**	**22,19**	**153**	**123**	**100**	**1093**	**38**	**100,7**
			1,34	0,79	0,08	0,53	0,34	34	9	6	37	4	1,8

Sinonimia: BC- Bauxita creme; HF - Horizonte ferruginoso; BR - Bauxita rosada;
BB - Bauxita esbranquiçada; PG - Pisólitos Gibbsíticos; PF - Pisólitos Ferruginosos.

TABELA 1: Composição química parcial de poços do Distrito de Almeirim- Continuação
Depósito de Caracuru - Poço 03

Amostra	Prof. (m)	Litotipo	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	LOI	V	Cr	Ga	Zr	Nb	Total
			(%)					(ppm)					(%)
CARACURU Poçó CR 3													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**57,25**	**11,58**	**1,44**	**0,95**	**28,50**	**141**	**242**	**107**	**623**	**38**	**99,8**
			1,41	0,80	0,08	0,53	0,40	29	11	7	38	4	1,8
Amostra -2	**1,0**	**PG**	**58,26**	**9,46**	**1,50**	**1,08**	**29,50**	**148**	**227**	**108**	**636**	**38**	**99,9**
			1,43	0,81	0,08	0,53	0,42	29	10	7	38	4	1,8
Amostra -3	**1,5**	**PG**	**59,33**	**7,61**	**1,46**	**1,00**	**30,00**	**142**	**181**	**109**	**617**	**38**	**99,5**
			1,45	0,81	0,08	0,53	0,43	29	8	7	38	4	1,9
Amostra -4	**2,0**	**BC**	**60,03**	**7,55**	**1,46**	**1,00**	**30,50**	**143**	**316**	**106**	**618**	**39**	**100,7**
			1,46	0,81	0,08	0,53	0,44	29	14	7	38	4	1,9
Amostra -5	**2,5**	**BC**	**59,76**	**7,29**	**1,47**	**1,00**	**30,40**	**143**	**186**	**108**	**645**	**38**	**100,0**
			1,46	0,81	0,08	0,53	0,44	29	8	7	38	4	1,9
Amostra -6	**3,0**	**BC**	**59,17**	**5,08**	**1,72**	**3,40**	**30,30**	**185**	**247**	**99**	**760**	**42**	**99,8**
			1,45	0,83	0,08	0,49	0,44	29	11	6	37	4	1,9
Amostra -7	**3,5**	**BC**	**57,68**	**5,99**	**2,10**	**4,17**	**28,90**	**231**	**171**	**98**	**967**	**46**	**99,0**
			1,42	0,82	0,08	0,48	0,41	29	8	6	37	4	1,8
Amostra -8	**4,0**	**BR**	**58,51**	**7,98**	**2,07**	**1,60**	**29,20**	**214**	**143**	**102**	**918**	**46**	**99,5**
			1,43	0,81	0,08	0,52	0,41	29	8	6	37	4	1,8
Amostra -9	**4,5**	**BR**	**54,59**	**13,89**	**1,76**	**1,64**	**27,90**	**185**	**96**	**98**	**428**	**34**	**99,9**
			1,36	0,79	0,08	0,52	0,39	29	9	6	40	4	1,8
Amostra -10	**5,0**	**BB**	**57,02**	**10,86**	**1,86**	**1,20**	**29,00**	**19**	**50**	**95**	**474**	**32**	**100,0**
			1,40	0,80	0,08	0,53	0,41	29	10	6	39	4	1,8

Sinonimia: BC- Bauxita creme; HF - Horizonte ferruginoso; BR - Bauxita rosada;
BB - Bauxita esbranquiçada, PG - Pisólitos Gibbsíticos; PF - Pisólitos Ferruginosos.

TABELA 2: Composição química parcial em poços do Distrito de Paragominas - Camoaí

Amostra	Prof. (m)	Litotipo	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	LOI	V	Cr	Ga	Zr	Nb	Total
			(%)					(ppm)					(%)
CAMOAÍ-ESTE													
Poço CE 600													
Amostra -1	**0,3**	**PF**	**48,09**	**9,11**	**0,93**	**17,47**	**24,10**	**233**	**746**	**73**	**943**	**31**	**99,9**
			1,35	0,38	0,07	0,46	0,32	15	18	1	57	2	1,6
Amostra -2	**0,8**	**PG**	**60,48**	**5,59**	**1,19**	**1,92**	**30,60**	**121**	**44**	**89**	**1342**	**33**	**99,9**
			1,39	0,39	0,07	0,47	0,44	15	8	1	67	2	1,7
Amostra -3	**1,3**	**PG**	**58,73**	**12,09**	**1,10**	**2,43**	**26,50**	**111**	**LD**	**87**	**819**	**34**	**101,0**
			1,38	0,38	0,07	0,47	0,36	15	-	1	56	2	1,7
Amostra -4	**1,7**	**BC**	**58,05**	**10,86**	**1,09**	**2,57**	**27,20**	**117**	**LD**	**86**	**1453**	**35**	**99,9**
			1,38	0,38	0,07	0,47	0,38	15	-	1	71	2	1,7
Poço CE 750													
Amostra -1	**0,6**	**PG**	**54,66**	**11,36**	**1,37**	**3,58**	**28,80**	**133**	**115**	**86**	**1001**	**36**	**99,9**
			1,36	0,80	0,08	0,49	0,41	29	8	5	37	4	1,8
Amostra -2	**1,6**	**PG**	**57,85**	**5,33**	**1,29**	**6,19**	**29,20**	**144**	**105**	**82**	**963**	**35**	**100,0**
			1,42	0,83	0,08	0,46	0,41	29	8	5	37	4	1,8
Amostra -3	**2,3**	**BC**	**57,84**	**5,71**	**1,54**	**5,61**	**29,10**	**168**	**64**	**83**	**1258**	**37**	**100,0**
			1,42	0,82	0,08	0,47	0,41	29	10	5	38	4	1,8
Amostra -4	**3,5**	**BC**	**58,85**	**8,19**	**1,29**	**1,29**	**30,20**	**106**	**68**	**91**	**961**	**34**	**99,9**
			1,44	0,81	0,08	0,53	0,43	30	10	6	37	4	1,9
Amostra -5	**4,0**	**BC**	**59,79**	**6,24**	**1,26**	**2,21**	**30,30**	**104**	**44**	**90**	**890**	**33**	**99,9**
			1,46	0,82	0,09	0,51	0,44	30	11	5	37	4	1,9
Poço CE 780													
Amostra -1	**0,5**	**PG**	**54,00**	**11,60**	**1,26**	**3,25**	**29,78**	**139**	**147**	**87**	**899**	**34**	**100,0**
			1,36	0,38	0,07	0,47	0,43	14	8	1	57	2	1,7
Amostra -2	**1,0**	**PG**	**56,93**	**7,42**	**1,30**	**4,32**	**29,90**	**128**	**136**	**84**	**707**	**34**	**100,0**
			1,37	0,39	0,07	0,47	0,43	14	8	1	55	2	1,7
Amostra -3	**1,5**	**PG**	**55,82**	**6,35**	**1,37**	**6,71**	**29,65**	**155**	**144**	**84**	**788**	**35**	**100,0**
			1,37	0,39	0,07	0,46	0,42	14	8	1	55	2	1,7
Amostra -4	**2,0**	**BC**	**56,93**	**5,52**	**1,45**	**6,19**	**29,75**	**154**	**58**	**84**	**934**	**36**	**100,0**
			1,37	0,39	0,07	0,46	0,43	14	8	1	57	2	1,7
Amostra -5	2,5	BC	60,08	5,34	1,49	2,55	30,33	148	57	90	985	36	99,9
			1,39	0,39	0,07	0,47	0,44	14	8	1	58	2	1,7
Amostra -6	**3,0**	**BC**	**60,51**	**5,82**	**1,36**	**1,48**	**30,74**	**132**	**LD**	**93**	**888**	**35**	**100,0**
			1,39	0,39	0,07	0,47	0,45	14	-	1	56	2	1,7
Amostra -7	**3,5**	**BC**	**60,75**	**5,77**	**1,21**	**1,27**	**30,94**	**111**	**LD**	**93**	**718**	**33**	**100,0**
			1,39	0,39	0,07	0,47	0,45	15	-	1	55	2	1,7
Poço CE 982													
Amostra -1	**0,5**	**HF**	**32,58**	**14,13**	**0,91**	**38,91**	**13,30**	**155**	**301**	**64**	**757**	**32**	**100,0**
			1,40	0,38	0,07	0,49	0,16	14	10	1	55	2	1,6
Amostra -2	**1,0**	**HF**	**27,10**	**10,62**	**1,05**	**47,31**	**13,80**	**131**	**209**	**62**	**734**	**32**	**100,0**
			1,44	0,38	0,07	0,51	0,16	14	9	1	55	2	1,7
Amostra -3	**1,5**	**HF**	**28,20**	**5,06**	**0,93**	**49,76**	**16,00**	**101**	**143**	**61**	**653**	**31**	**100,0**
			1,43	0,39	0,07	0,51	0,19	15	8	1	55	2	1,7
Amostra -4	**2,0**	**HF**	**23,18**	**6,90**	**0,73**	**56,50**	**12,60**	**139**	**188**	**61**	**377**	**30**	**100,0**
			1,47	0,39	0,07	0,53	0,15	14	9	1	57	2	1,7

Sinonimia: BC- Bauxita creme; HF - Horizonte ferruginoso; BR - Bauxita rosada;
BB - Bauxita esbranquiçada, PG - Pisólitos Gibbsíticos; PF - Pisólitos Ferruginosos.

TABELA 3 :Composição nominal do set de calibração (Óxidos)

Amostra	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
SB-01	20,82	3,50	0,70	59,51	336	77	82	769	32
SB-02	22,86	15,01	1,20	59,51	412	341	90	1434	42
SB-03	33,83	38,10	1,84	14,84	411	46	96	713	50
SB-04	35,87	37,70	2,34	10,37	499	57	101	1733	61
SB-05	35,93	5,60	0,92	38,63	260	102	87	1933	34
SB-06	37,75	41,00	1,38	8,63	174	5	99	1233	36
SB-07	57,45	4,38	1,28	6,98	302	161	71	708	53
SB-08	59,35	7,04	1,50	1,58	291	149	129	633	43
SB-09	59,52	6,87	1,50	1,62	292	249	129	630	44
SB-10	59,54	2,22	1,47	5,68	212	142	74	794	60
SB-11	59,57	6,96	1,54	1,63	274	170	126	595	44
SB-12	59,65	1,26	1,52	6,64	216	178	112	675	57
SB-13	59,65	6,87	1,57	1,44	291	222	129	618	57
SB-14	59,78	6,88	1,50	1,57	279	142	129	599	45
Média	47,25	13,10	1,45	14,72	304	146	104	869	46

a, Matriz HSUP

Amostra	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
SK-01	36,12	34,89	2,90	8,81	266	259	109	1976	113
SK-02	37,03	26,98	2,35	15,26	678	229	83	1379	100
SK-03	41,12	30,06	2,39	6,63	173	254	110	1509	89
SK-04	41,30	29,41	2,55	6,89	212	254	113	1733	96
SK-05	41,55	22,33	1,98	13,15	459	238	93	1217	81
SK-06	41,85	22,80	2,50	6,54	198	260	144	1620	94
SK-07	45,61	14,14	2,91	14,00	500	213	102	1539	120
SK-08	52,70	4,81	1,28	13,85	480	164	73	677	56
SK-09	57,45	4,38	1,28	6,98	302	161	71	708	53
SK-10	59,65	1,26	1,52	6,64	216	178	105	675	57
SK-11	60,42	3,76	0,90	3,46	139	98	58	504	40
Média	46,80	18,26	2,06	9,29	329	210	94	1226	82

b, Matriz HINF

Amostra	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
SB-01	20,82	3,50	0,70	59,51	336	77	82	769	32
SB-02	22,86	15,01	1,20	59,51	412	341	90	1434	42
SB-03	33,83	38,10	1,84	14,84	411	46	96	713	50
SB-04	35,87	37,70	2,34	10,37	499	57	101	1733	61
SB-05	35,93	5,60	0,92	38,63	260	102	87	1933	34
SB-06	37,75	41,00	1,38	8,63	174	5	99	1233	36
SB-07	57,45	4,38	1,28	6,98	302	161	71	708	53
SB-08	59,35	7,04	1,50	1,58	291	149	129	633	43
SB-09	59,52	6,87	1,50	1,62	292	249	129	630	44
SB-10	59,54	2,22	1,47	5,68	212	142	74	794	60
SB-11	59,57	6,96	1,54	1,63	274	170	126	595	44
SB-12	59,65	1,26	1,52	6,64	216	178	112	675	57
SB-13	59,65	6,87	1,57	1,44	291	222	129	618	57
SB-14	59,78	6,88	1,50	1,57	279	142	129	599	45
SB -31	33,83	38,10	1,84	14,84	1399	1044	93	1691	49
SB -32	33,83	38,10	1,84	14,84	2396	2043	90	2670	47
SB - 33	33,83	38,10	1,84	14,84	3374	3042	87	3648	46
Média	47,25	13,10	1,45	14,72	304	146	104	869	46

c, Matriz HADD

Tabela 4: Fatores de correção de matriz (alfas) para os diferentes sets de calibração

Composto/Canal	Al	Fe	Ti	Si	Nb	Cr	Zr	V	Ga
Fe_2O_3	1,733	0,905	-0,428	-0,177	9,009	-0,447	9,135	-0,467	8,003
TiO_2	0,683	3,597	0,329	0,554	4,206	3,577	4,266	0,245	3,731
SiO_2	0,094	0,140	0,142	-0,696	0,146	0,140	0,147	0,141	0,139
Nb_2O_5	1,252	2,374	2,522	-0,218	8,884	2,573	7,308	2,538	1,087
Cr_2O_3	1,159	5,887	-0,103	-0,377	6,751	1,181	6,837	0,577	6,075
ZrO_2	1,288	2,183	2,369	-0,211	8,708	2,410	9,845	2,382	0,719
V_2O_5	0,790	3,822	0,202	-0,516	4,427	3,803	4,488	0,313	3,953
Ga_2O_3	3,484	-0,022	0,374	0,471	15,565	0,373	15,793	0,367	2,659

a. MATRIZ HSUP

Composto/Canal	Al	Fe	Ti	Si	Nb	Cr	Zr	V	Ga
Fe_2O_3	1,760	0,930	-0,453	-0,181	9,115	-0,485	9,244	-0,495	8,097
TiO_2	0,692	3,639	0,300	0,564	4,256	3,619	4,318	0,211	3,776
SiO_2	0,101	0,141	0,144	-0,704	0,148	0,142	0,149	0,143	0,141
Nb_2O_5	1,270	2,376	2,534	-0,223	8,987	2,575	7,398	2,548	1,096
Cr_2O_3	1,173	5,955	-0,174	-0,386	6,831	1,133	6,920	0,524	6,147
ZrO_2	1,245	2,179	2,376	-0,216	8,811	2,408	9,962	2,388	0,724
V_2O_5	0,800	3,867	0,168	-0,525	4,480	3,848	4,543	0,278	4,000
Ga_2O_3	3,,534	-0,082	0,342	0,474	15,743	0,319	15,976	0,331	2,694

b. MATRIZ HINF

Composto/Canal	Al	Fe	Ti	Si	Nb	Cr	Zr	V	Ga
Fe_2O_3	1,733	0,905	-0,428	-0,177	9,009	-0,447	9,135	-0,482	8,003
TiO_2	0,683	3,597	0,329	0,554	4,206	3,531	4,266	0,245	3,731
SiO_2	0,094	0,140	0,142	-0,696	0,146	0,138	0,147	0,143	0,139
Nb_2O_5	1,252	2,374	2,522	-0,218	8,884	2,508	7,308	2,604	1,087
Cr_2O_3	1,159	5,887	-0,103	-0,377	6,751	1,098	6,837	0,577	6,075
ZrO_2	1,288	2,183	2,369	-0,211	8,708	2,344	9,845	2,280	0,719
V_2O_5	0,790	3,822	0,202	-0,516	4,427	3,756	4,488	0,306	3,953
Ga_2O_3	3,,484	-0,022	0,374	0,471	15,565	0,303	15,793	0,300	2,659

c. MATRIZ HADD

Tabela 5: Parâmetros de calibração para os diferentes sets de padrões

Elemento	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
E (ppm/cps)	0,40007	0,63219	0,14428	0,03791	0,10418	2,87122	0,00333	0,03813	0,00814
D (ppm)	-2,78952	-0,55222	-0,26428	-0,01441	-0,03385	-0,12553	-0,00059	-0,00204	0,00027
Sensitividade									
m=1/E (Kcps%)	2,49956	1,58180	6,93097	26,37826	9,59877	0,34828	300,3003	26,2607	122,85012
Background									
b = -D/E (ppm)	6,97258	0,87350	1,83172	0,38011	0,32492	0,04372	0,17788	0,053501	0,03317
LD (ppm)	44	25	8	1	3	64	0,1	3	0,2
Sc	1,30267	0,36915	0,06453	0,44396	13,42386	7,86130	1,38170	29,64182	1,73205

a. Matriz HSUP

Elemento	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
E (ppm/cps)	0,44882	0,56820	0,15450	0,04049	0,09668	2,14991	0,00362	0,03354	0,00828
D (ppm)	-0,40070	-0,5522 2	-0,41020	-0,87241	-0,02824	-0,07344	-0,00044	-0,00508	-0,00012
Sensitividade									
m=1/E (Kps%)	2,22807	1,75995	6,47249	24,69746	10,34340	0,46514	276,2430	29,81514	120,7729
Background									
b=-D/E (ppm)	0,89279	0,97188	2,65502	2,15471	0,29210	0,03416	0,12155	0,15146	0,014449
LD (ppm)	18	28	13	9	2	34	0,1	2	0,1
Sc	1,25947	0,76158	0,07717	0,43526	28,02578	7,62398	4,76969	35,60372	3,517812

b. Matriz HINF

Elemento	Al	Si	Ti	Fe	V	Cr	Ga	Zr	Nb
E (ppm/cps)	0,40007	0,63219	0,14428	0,03791	0,15768	2,44185	0,00333	0,04520	0,00814
D (ppm)	-2,78952	-0,55222	-0,26428	-0,01441	-0,09131	-0,10459	-0,00059	-0,01513	0,00027
Sensitividade									
m=1/E (Kcps%)	2,49956	1,58180	6,93097	26,37826	9,34196	0,40953	300,3003	22,0799	122,85012
Background									
b = -D/E (ppm)	6,97258	0,87350	1,83172	0,38011	0,57908	0,04283	0,17788	0,33407	0,03317
LD (ppm)	44	25	8	1	6	44	0,1	4	0,2
Sc	1,30267	0,36915	0,06453	0,44396	33,10489	29,73214	1,38170	28,53653	1,73205

c. Matriz HADD

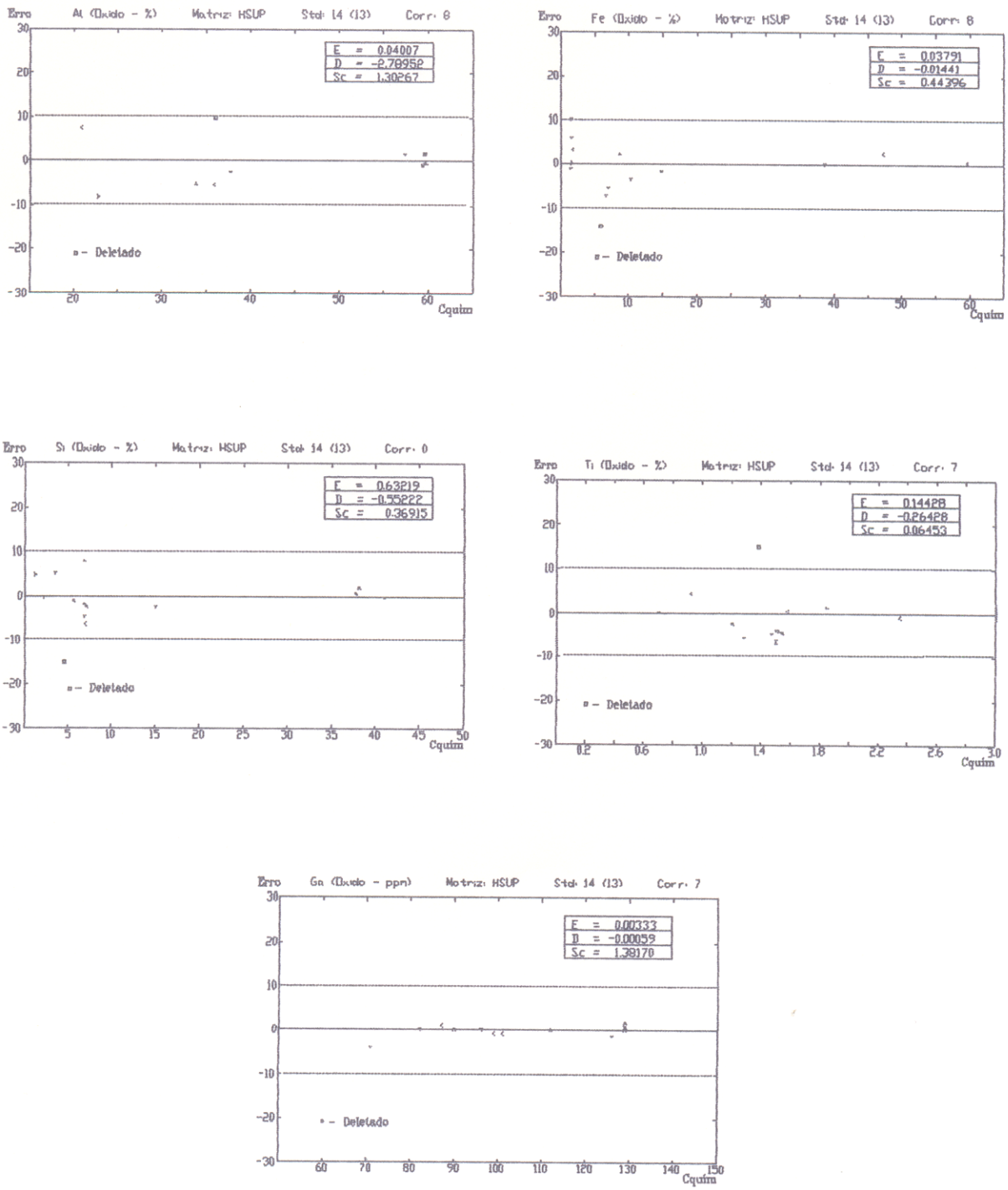
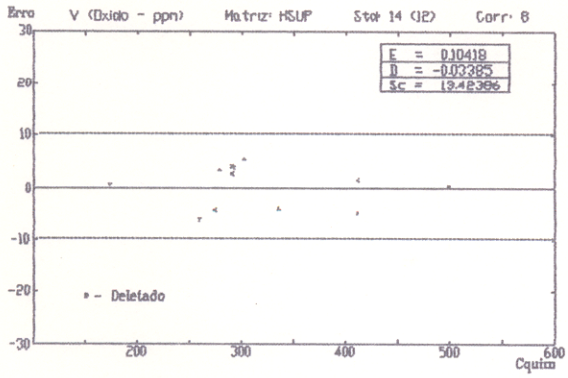
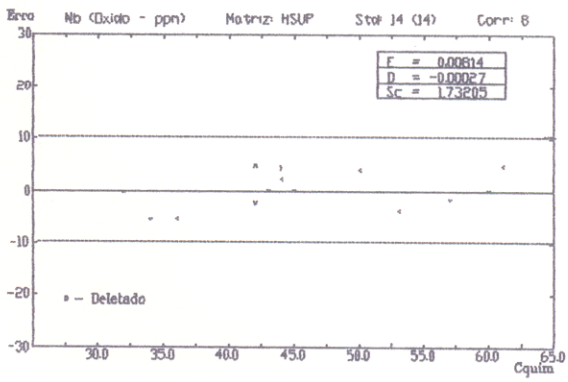
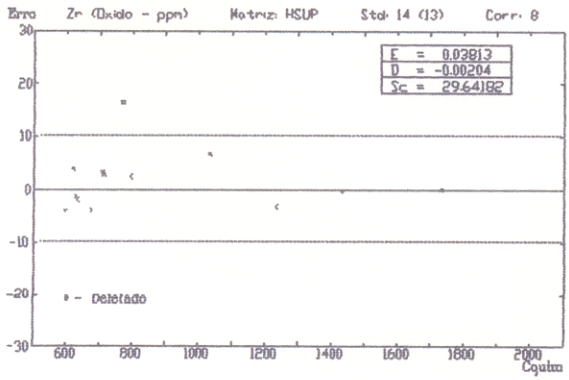


Figura 1: Curvas de Calibração FRX - Matriz HSUP







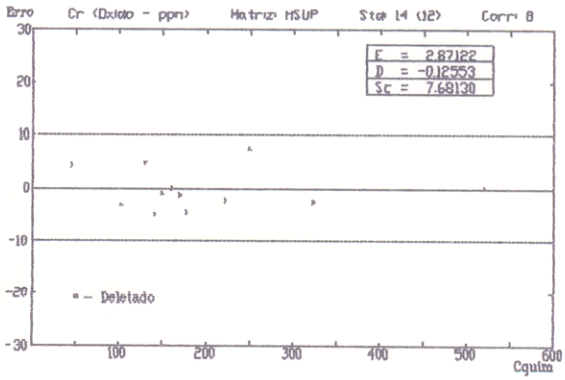
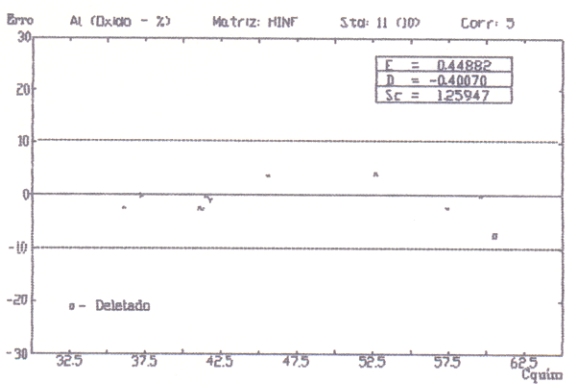
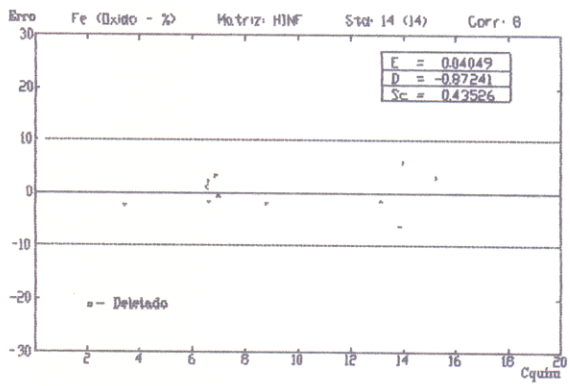
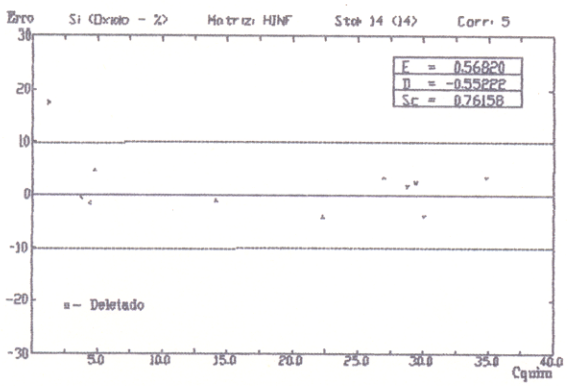
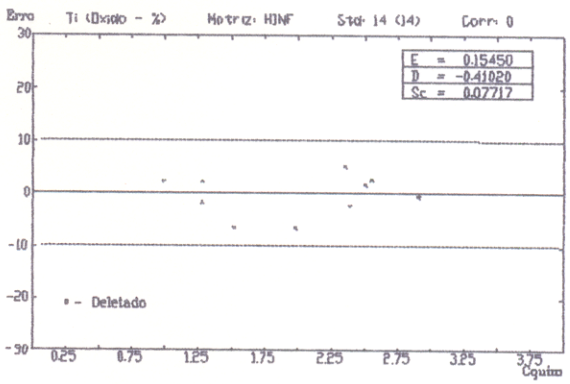


Figura 1: Curvas de Calibração FRX - Matriz HSUP (Continuação)









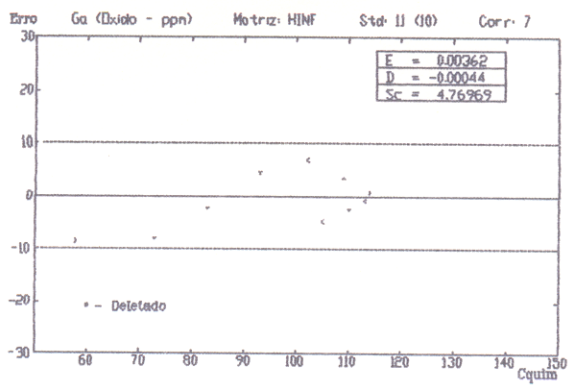


Figura 2: Curvas de Calibração FRX - Matriz HINF

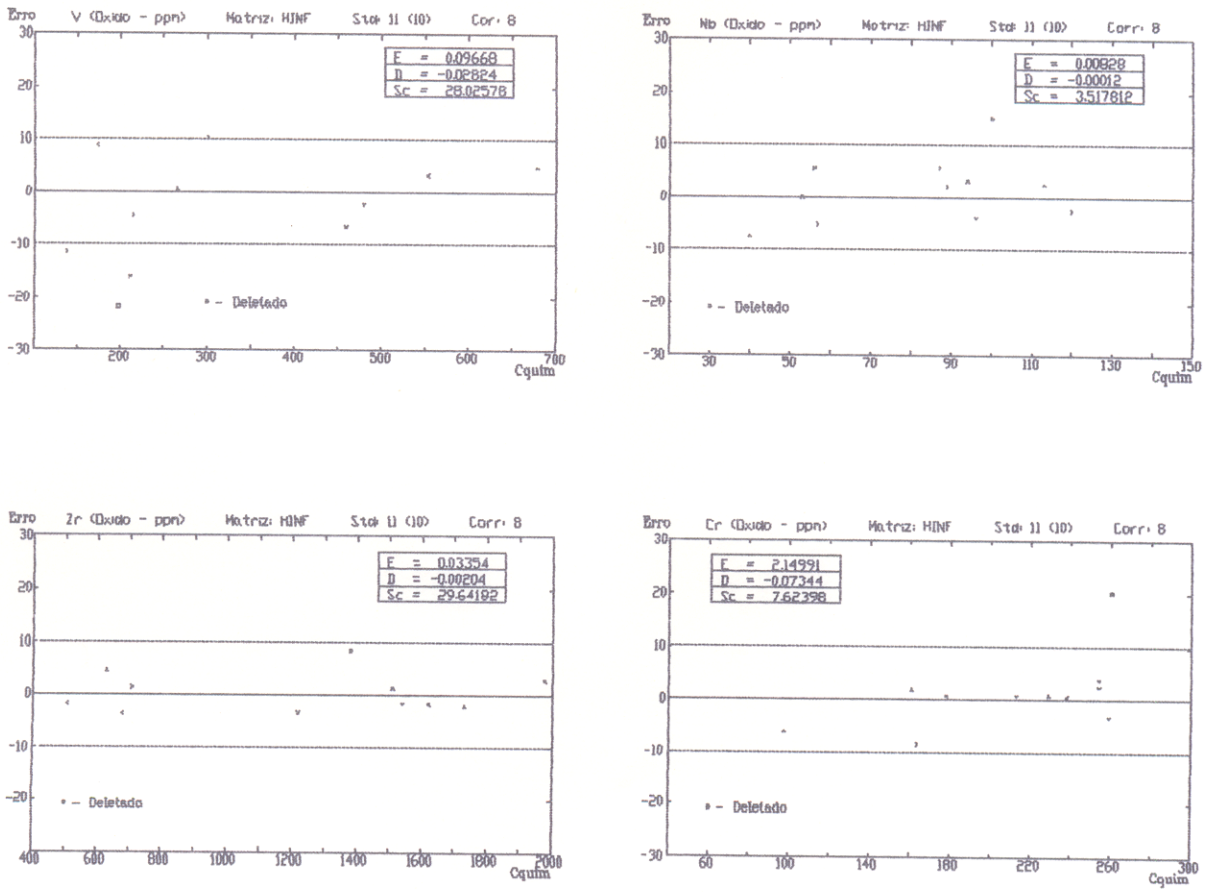
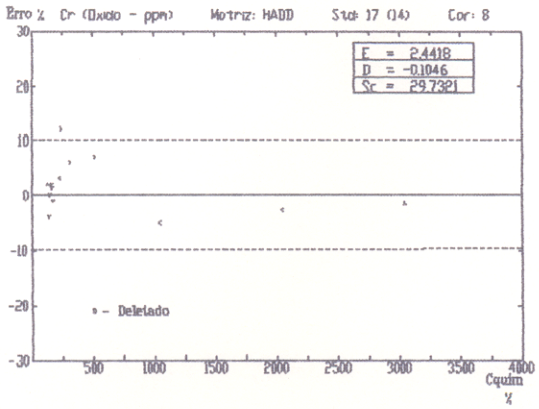
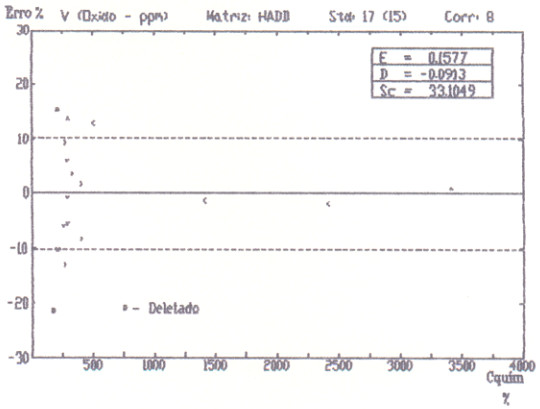


Figura 2: FRX - Matriz HINF (Continuação)





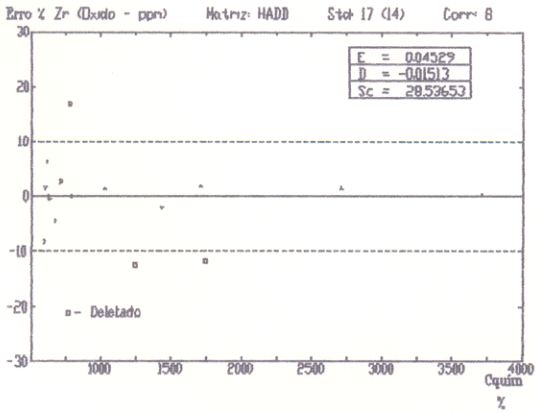


Figura 3: FRX - Matriz HADD

ANEXO B - DRX

Tabela 1 : Composição Mineralógica - DRX (continua)

Amostra	Caolinita	Quartzo	Gibbsita	Boehmita	hematita	Al-hem$_{mol\%}$	Goethita	Al-goe$_{mol\%}$	TiO2	Total
SERRA DE ALMEIRIM - Perfil Al2613										
Amostra - 1	**15,36**	**1,49**	**76,35**	**2,57**	**0,53**	**0,61**	**1,73**	**26,60**	**1,49**	**99,6**
	0,82	0,03	2,11	1,16	0,19	0,03	0,84	1,76	0,03	2,7
Amostra - 2	**14,16**	**1,87**	**78,80**	**1,19**	**0,81**	**0,80**	**1,48**	**21,67**	**1,34**	**99,9**
	0,82	0,04	2,15	0,71	0,25	0,16	0,81	1,49	0,07	2,8
Amostra - 3	**14,67**	**1,19**	**76,57**	**0,61**	**1,08**	**1,37**	**3,73**	**22,65**	**1,30**	**99,8**
	0,82	0,02	2,11	0,41	0,59	0,15	0,85	1,55	0,07	2,7
Amostra - 4	**13,50**	**4,57**	**69,32**	**0,00**	**2,92**	**1,14**	**6,48**	**17,70**	**1,49**	**99,1**
	0,04	0,38	2,08	0,00	0,56	0,08	0,81	1,26	0,07	2,3
Amostra - 5	**15,34**	**8,14**	**30,55**	**0,00**	**3,74**	**1,18**	**32,58**	**15,72**	**1,33**	**95,2**
	0,04	0,38	2,20	0,00	0,59	0,06	2,23	1,14	0,77	3,4
SERRA DE BOM JARDIM - Perfil BJ5611										
Amostra - 1	**5,45**	**5,35**	**83,00**	**0,00**	**0,35**	**4,19**	**6,94**	**4,72**	**1,21**	**102,5**
	0,04	0,38	2,63	0,00	0,16	0,02	1,09	0,37	0,07	2,5
Amostra - 2	**24,32**	**3,33**	**50,67**	**0,00**	**16,52**	**4,19**	**5,55**	**4,72**	**1,29**	**102,3**
	0,04	0,38	2,07	0,00	0,47	0,02	0,73	0,37	0,07	2,3
Amostra - 3	**11,83**	**4,23**	**35,23**	**0,00**	**27,28**	**1,18**	**16,31**	**7,73**	**1,13**	**97,0**
	0,04	0,38	2,19	0,00	0,58	0,06	0,79	0,59	0,07	2,4
Amostra - 4	**10,61**	**2,01**	**69,93**	**0,00**	**11,29**	**1,18**	**3,59**	**7,73**	**1,39**	**99,1**
	0,04	0,39	2,07	0,00	0,47	0,06	0,73	0,59	0,37	2,3
Amostra - 5	**10,41**	**6,90**	**70,83**	**0,00**	**4,98**	**1,18**	**3,54**	**7,73**	**1,39**	**98,3**
	0,04	0,38	2,07	0,00	0,49	0,06	0,75	0,59	0,07	2,3
Amostra - 6	**8,69**	**4,86**	**82,08**	**0,00**	**2,43**	**0,61**	**1,31**	**1,70**	**1,41**	**100,8**
	0,04	0,38	2,10	0,00	0,49	0,03	0,01	0,14	0,07	2,3
SERRA AZUL - Perfil SA3089										
Amostra - 1	**24,05**	**2,57**	**35,15**	**0,00**	**24,30**	**3,81**	**9,11**	**9,73**	**1,19**	**97,6**
	0,04	0,38	2,14	0,00	0,49	0,17	0,75	0,74	0,07	2,4
Amostra - 2	**28,58**	**0,98**	**16,38**	**0,00**	**37,98**	**2,88**	**11,95**	**9,73**	**1,09**	**98,4**
	0,04	0,38	2,26	0,00	0,52	0,13	0,81	0,74	0,07	2,5
Amostra - 3	**13,32**	**0,70**	**67,00**	**0,00**	**8,40**	**2,40**	**6,11**	**10,73**	**2,08**	**98,2**
	0,04	0,39	2,07	0,00	0,50	0,02	0,75	0,81	0,07	2,3
Amostra - 4	**10,00**	**1,64**	**78,47**	**0,00**	**1,66**	**4,01**	**4,58**	**17,70**	**2,40**	**99,4**
	0,04	0,39	2,10	0,00	0,58	0,16	0,82	1,26	0,08	2,4
Amostra - 5	**13,31**	**3,13**	**75,57**	**0,00**	**0,38**	**4,01**	**3,47**	**17,70**	**2,30**	**98,6**
	0,04	0,38	2,10	0,00	0,26	0,16	0,99	1,26	0,08	2,6

Tabela 1: Resultados Mineralógicos - XRD (conclusão)

Amostra	Caolinita	Quartzo	Gibbsita	Boehmita	Hematita	Al-hem$_{mol\%}$	Goethita	Al-goe$_{mol\%}$	An+R	Total
CAMOAÍ-ESTE - Perfil 780										
Amostra - 1	**15,10**	**4,57**	**73,40**	**0,00**	**1,80**	**0,61**	**1,61**	**5,72**	**1,26**	**97,8**
	0,04	0,38	2,08	0,00	0,51	0,03	0,78	0,45	0,07	2,3
Amostra - 2	**6,58**	**4,36**	**82,93**	**0,00**	**3,56**	**0,86**	**0,85**	**18,69**	**1,30**	**99,7**
	0,04	0,39	2,10	0,00	0,48	0,18	0,65	1,32	0,07	2,3
Amostra - 3	**7,40**	**2,90**	**80,09**	**0,00**	**2,70**	**4,41**	**4,46**	**15,72**	**1,37**	**99,5**
	0,04	0,39	2,10	0,00	0,54	0,23	0,79	1,14	0,07	2,3
Amostra - 4	**6,42**	**2,53**	**81,88**	**0,00**	**1,51**	**0,61**	**5,21**	**22,65**	**1,45**	**99,9**
	0,04	0,39	2,10	0,00	0,58	0,03	0,83	1,55	0,07	2,4
Amostra - 5	**5,06**	**2,98**	**88,72**	**0,00**	**1,74**	**0,61**	**0,90**	**15,72**	**1,49**	**101,0**
	0,04	0,39	2,13	0,00	0,49	0,03	0,56	1,14	0,07	2,3
Amostra - 6	**9,15**	**1,56**	**86,98**	**0,00**	**0,17**	**0,61**	**1,45**	**5,72**	**1,36**	**100,7**
	0,04	0,39	2,13	0,00	0,37	0,03	0,68	0,45	0,07	2,4
Amostra - 7	**9,07**	**1,55**	**87,43**	**0,00**	**0,46**	**0,61**	**0,90**	**5,72**	**1,21**	**100,6**
	0,04	0,39	2,13	0,00	0,48	0,03	0,64	0,45	0,07	2,4
CARACURU - Perfil 02										
Amostra - 1	**12,58**	**1,40**	**80,75**	**1,26**	**1,02**	**4,00**	**1,24**	**7,73**	**1,52**	**99,9**
	0,05	0,40	2,17	0,36	0,55	0,16	0,28	0,59	0,07	2,6
Amostra - 2	**7,41**	**2,78**	**83,74**	**2,48**	**0,61**	**4,32**	**0,94**	**7,73**	**1,73**	**99,7**
	0,04	0,39	2,21	0,98	0,51	0,16	0,61	0,59	0,07	2,7
Amostra - 3	**15,78**	**5,14**	**73,85**	**0,00**	**0,71**	**5,09**	**0,79**	**7,73**	**1,61**	**99,4**
	0,05	0,80	2,08	0,00	0,58	0,35	0,69	0,59	0,07	2,5
Amostra - 4	**11,73**	**3,61**	**76,92**	**0,00**	**2,90**	**4,32**	**2,79**	**7,73**	**1,82**	**100,0**
	0,04	0,81	2,10	0,00	0,55	0,13	0,80	0,59	0,05	2,5
Amostra - 5	**25,04**	**3,73**	**56.18**	**0,00**	**5,77**	**4,32**	**3,13**	**17,70**	**1,55**	**96,0**
	0,06	0,79	2,01	0,00	0,49	0,13	0,74	1,26	0,08	2,3
Amostra - 6	**26,48**	**4,43**	**63,24**	**0,00**	**0,84**	**10,87**	**1,09**	**27,58**	**1,62**	**98,0**
	0,06	0,79	2,04	0,00	0,60	0,34	0,78	1,81	0,08	2,4
Amostra - 7	**26,02**	**2,90**	**67,11**	**0,00**	**0,81**	**10,15**	**0,94**	**27,58**	**1,57**	**99,5**
	0,05	0,79	2,08	0,00	0,59	0,32	0,77	1,81	0,08	2,5
Amostra - 8	**27,83**	**3,88**	**63,18**	**0,00**	**0,61**	**4,32**	**0,92**	**27,58**	**1,57**	**98,2**
	0,06	0,79	2,05	0,00	0,56	0,13	0,79	1,81	0,08	2,4
Amostra - 9	**33,26**	**4,15**	**60,08**	**0,00**	**0,49**	**4,20**	**0,77**	**7,73**	**1,46**	**100,3**
	0,06	0,79	2,05	0,00	0,52	0,13	0,71	0,59	0,08	2,5
Amostra -10	**35,68**	**10,27**	**53,11**	**0,00**	**0,44**	**4,32**	**0,76**	**7,73**	**1,47**	**101,8**
	0,07	0,80	2,01	0,00	0,62	0,13	0,91	0,59	0,08	2,4

CALCULO ESTEQUIOMÉTRICO

a. Bases do cálculo estequiométrico das fases mineralógicas não analisadas por DRX.

A estequiometria permite transformar os resultados da análise química elementar analisada por FRX e das fases analíticas determinadas por DRX química rotineira na composição mineralógica total das amostras. A tabela abaixo (Tabela 3), ilustra a convenção que sera utilizada doravante para explicitar a forma de cálculo da composição mineralógica para as amostras analisadas.

Tabela 2: Estimativa da mineralogia a partir da análise química elementar.

Analise Elementar		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	P.F.	TiO_2
Fase		A	S	F	L	T
Caolinita	%K =	A1	S1	F1	L1	T1
Gibbsita	%GB =	A2	-	-	L2	-
Boehmita	%BH =	A3	-	-	L3	-
Al-Hem	%HM =	A4	-	**F4**	L4	T4
Al-Goe	%GH =	A5	-	**F5**	L5	-
Quartzo	%QZ =	-	S6	-	-	-
AN+RT	%AR =	-	-	-	-	T7

Considerando:

M1 = Mol H_2O =18,0153

M2 = Mol SiO_2 = 60,084

M3 = Mol $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ = 258,128

M4 = Mol $Al_2O_3.3H_2O$ = 156,003

M5 = Mol $Al_2O_3.H_2O$ = 119,972

M6 = 2 x Mol AlOOH = 119,972

M7 = Mol Al_2O_3 = 101,953

M8 = Mol Fe_2O_3 = 159,691

M9 = 2 * Mol FeOOH = 177,706

1. Balanço de Sílica

a. Matriz LQ (Quartzo determinado por DRX)

%QZ = S6 equação (1)

A1 = S1 • M7/(2 • M2) equação (2)

L1 = S1 • M1/M2 equação (3)

%K = S1• M3/(2 • M2) equação (4)

b. Matriz BK (Caolinita determinada por DRX)

S1 = %K • (2 • M2 / M3) equação (5)

S6 = SiO_2 - S1 equação (6)

A1 = %K • M7/M3 equação (7)

L1 = %K • (2 • M1 / M3) equação (8)

b. Estimativa de Substituições

As substituições mais importantes com fins aplicativos, devido a sua maior extensão, estão representadas pela entrada de alumínio na estrutura da goethita e hematita.

b.1 Determinação do teor de alumo-goetita e alumo-hematita.

A relação entre a fração do ferro total como hematita e goethita pode ser aproximadamente determinado pela relação entre intensidades para picos selecionados medidos por difração de raios-X

$$R = \text{Al-Goethita como: } 2\,(Fe,Al)OOH = 0.7 \bullet (I_{goe(d(110)=4.183\ Å)} / I_{hem(d(102)=3.67\ Å)}$$

equação (9)

O conteúdo de alumínio na alumo-goethita pode ser determinado com base na regra de Vegard, para os picos acima. Assumindo que para uma substituição hipotética de 100 mol% de alumínio, o pico da goethita deslocar-se-á para valôres mais baixos de d = 3.99 Å, correspondente a reflexão (110) do diásporo. Supondo-se X, a posição em angstrons da reflexão (110) da goethita, determinada pela equação de Bragg:

$$\text{mol\% AlOOH na goethita} = MG = 100 \bullet ((4.183 - X)/(4.183-3.990))$$ equação (10)

$$F5 = (1 - F4) \bullet F$$ equação (11)

Considerando 100 moles de 2 (Fe,Al)OOH

$$YG = \frac{\text{massa } Fe_2O_3 \text{ na goethita aluminosa}}{\text{massa de alumo-goethita como 2 (Fe,Al)OOH}} = \frac{M8 \bullet (100-MG)}{M9 \bullet (100-MG) + M5 \bullet MG}$$

equação (12)

$$R \cdot YG = \frac{\text{massa } Fe_2O_3 \text{ na goethita aluminosa}}{\text{massa } Fe_2O_3 \text{ como Hematita}} = \frac{F5 \cdot F}{(1-F5) \cdot F} \qquad \text{equação (13)}$$

Daí,

$$F5 = \frac{R \cdot YG}{1 + (R \cdot YG)} \qquad \text{equação (14)}$$

$$F4 = F - F5$$

$$\%HM = F4 \qquad \text{equação (15)}$$

$$\%GH = F5 \times (M9/M8) \qquad \text{equação (16)}$$

O teor de Al2O3 e P.F. associado com a Al-goethita será:

$$ZG = \frac{\text{massa Al2O3 na goethita aluminosa}}{\text{massa de Fe2O3 na goethita aluminosa}} = \frac{M7 \cdot MG}{M8 \cdot (100 - MG)} \qquad \text{equação (17)}$$

$$A5 = F5 \cdot F \cdot ZG \qquad \text{equação (18)}$$

$$L5 = M1 \cdot ((A5 / M7) + (F5 \cdot F / M8)) \qquad \text{equação (19)}$$

b.2 - Estimativa da substituição na alumo-hematita

A estimativa do grau de substituição na hematita foi efetuada através do cálculo dos parâmetros de cela e regressão na equação de Steinwher:

parâmetro a:

para $a >= 4.578$ e $a < 4.990$

$$mol\%_{hem} = -16.4070 + 3.4483 \cdot a \qquad \text{equação (20)}$$

para $a >= 4.990$ e $a <= 5.0356$

$$mol\%_{hem} = -21.0860 + 4.3860 \cdot a \qquad \text{equação (21)}$$

parâmetro c:

para $c >= 12.991$ e $c < 13.066$

$$mol\%_{hem} = -17.3213 + 1.3333 \cdot c \qquad \text{equação (22)}$$

$c >= 13.066$ e $c <= 13.489$

$$mol\%_{hem} = -27.7000 + 2.1277 \cdot c \qquad \text{equação (23)}$$

e,

$$mol\%\ Al2O3 = 1 - mol\%\ hem \qquad \text{equação (24)}$$

Definindo:

$$zh = 0.6384 \cdot ((1 - mol\%\ hem)/mol\%\ hem) \qquad \text{equação (25)}$$

$$A4 = \%HM \cdot zh \qquad \text{equação (26)}$$

c. Balanço de alumina e água

$$A = A1 + A2 + A3 + A4 + A5 \qquad \text{equação (27)}$$

Na presença de Al-goethita e Al-hematita, as expressões para alumina e água na gibbsita e boehmita tornam-se:

$$A3 + A2 = A - A1 - A5 - A4 \qquad \text{equação (28)}$$

A água adsorvida (não cristalina) determinada a 130 ^{o}C, junto a matéria orgânica e outros, e ainda a água estrutural da hematita (L4) foram despresadas:

$$L = L1 \cdot (2\,M1/M7) + L2 \cdot (3\,M1/M7) + L3 \cdot (M1/M7) + L5 \cdot (M1/M7)$$

equação (29)

daí, rearranjando-se os termos:

$$L3 + L2 = L - L1 - L5$$ equação (30)

e os teores de gibbsita e boehmita, podem ser obtidos por resolução de um sistema simples

$$A2 + A3 = A - A1 - A5 - A4$$ equação (31)

$$L2 + L3 = L - L1 - L5$$ equação (32)

$$A2 = 1/2 \cdot ((m7/m1) \cdot (L2 + L3) - (A2 + A3)$$ equação (33)

$$L2 = 3 \cdot A2 \cdot M1 / M7$$ equação (34)

$$A3 = (A2 + A3) - A2$$ equação (35)

$$L3 = (L2 + L3) - L2$$ equação (36)

$$\%BH = A3 \cdot M5 / M7$$ equação (37)

$$\%GB = A2 \cdot M4/M7$$ equação (38)

Na ausência de boehmita

$$A2 = A - A1 - A4 - A5$$ equação (39)

$$L2 = L - L1 - L4 - L5$$ equação (40)

$$\%GB = A2 \cdot M4/M7$$ equação (41)

ANEXO C - Balanço Isoquímico e Estatísticas Complementares.

TABELA 1: Estatística básica por grupo identificado pela ACP - Composição Química.

	Grupo I				Grupo II				Grupo III			
	Bauxita Creme				**Bauxita Rósea e esbranquiçada**				**Nível Ferruginoso**			
Variável	Min	Máx	**Média**	S.D.	Min	Máx	**Média**	S.D.	Min	Máx	**Média**	S. D.
Al_2O_3	50,15	60,75	**57,72**	2,72	40,18	59,15	**52,02**	5,19	20,10	48,09	**32,71**	9,15
SiO_2	5,08	12,09	**7,76**	2,16	1,92	35,61	**15,15**	8,57	5,06	15,28	**11,20**	3,41
TiO_2	1,07	2,10	**1,40**	0,21	1,46	2,40	**1,78**	0,25	0,73	1,36	**1,09**	0,20
Fe_2O_3	0,95	14,52	**3,60**	2,91	1,12	13,89	**4,27**	4,03	15,67	56,50	**36,83**	13,52
P.F.	26,30	30,90	**29,34**	1,22	20,30	29,50	**26,57**	2,89	12,30	24,20	**18,03**	4,13
V	104	231	**147**	28	150	553	**253**	103	101	560	**277**	138
Cr	L.D.	337	**152**	94	L.D.	377	**168**	90	143	798	**385**	221
Ga	76	109	**92**	9	77	118	**96**	10	60	76	**66**	5
Zr	297	1453	**730**	287	393	1292	**740**	253	164	943	**481**	228
Nb	29	46	**35**	4	32	60	**40**	7	27	32	**31**	1
n			**36**				**24**				**13**	

Sinonimia: S.D.- Desvio Padrão; n - Número de amostras.

Tabela 2 Estatística básica por grupo identificado pela ACP -Composição Mineralógica

	Grupo I				Grupo II				Grupo III			
	Bauxita Creme				**Bauxita Rósea e esbranquiçada**				**Nível Ferruginoso**			
Variável	Min	Máx	**Média**	S.D.	Min	Máx	**Média**	S.D.	Min	Máx	**Média**	S. D.
caolinita	5,06	15,36	**10,10**	3,53	10,00	35,68	**21,68**	9,12	10,61	28,58	**19,12**	7,49
quartzo	1,19	6,90	**3,11**	1,69	0,70	10,27	**3,96**	2,44	0,98	8,14	**3,54**	2,51
gibbsita	69,32	88,72	**79,58**	6,05	53,11	78,47	**66,79**	8,58	16,38	69,93	**39,65**	18,45
boehmita	0,00	2,57	**0,48**	0,88	-	-	-	-	-	-	-	-
hematita	0,17	11,29	**2,23**	2,67	0,38	8,40	**2,09**	2,64	3,74	37,98	**20,18**	12,22
Al-hem	0,61	4,41	**1,63**	1,51	2,40	10,87	**5,27**	2,67	1,18	4,19	**2,40**	1,41
goethita	0,85	6,94	**2,73**	2,04	0,76	6,11	**2,30**	1,85	3,59	32,58	**13,18**	10,53
Al-goe	1,70	26,60	**12,70**	7,83	7,73	27,58	**16,14**	8,44	4,72	15,72	**9,23**	3,67
An+R	1,16	1,73	**1,38**	0,14	1,46	2,40	**1,77**	0,34	1,09	1,39	**1,24**	0,12
n			**17**				**11**				**05**	

Sinonimia: S.D.- Desvio Padrão; n - Número de amostras; An+R - Anatasio + rutilo.

Tabela 3: Fatores de enriquecimento isonióbio

Litotipo	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	PF	V	Cr	Ga	Zr	Nb
ALMEIRIM										
PA	1.1	1.1	1.0	0.6	1.0	1.0	1.9	1.1	0.7	1.0
BC	0.9	1.1	1.0	1.2	1.0	1.1	1.5	1.0	0.7	1.0
PF	0.8	2.3	1.0	6.6	0.8	2.1	6.5	0.9	0.7	1.0
HF	0.6	1.8	0.9	10.9	0.7	3.2	2.8	0.8	0.4	1.0
BR	0.9	1.3	1.2	1.3	0.9	1.9	1.2	1.0	0.9	1.0
BB	0.7	2.5	0.9	0.4	0.7	1.1	1.3	0.9	0.7	1.0
CAMOAÍ										
PA	1.0	1.2	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9	1.0	1.2	1.0
BC	1.1	0.9	1.0	0.7	1.0	0.9	0.4	1.0	1.3	1.0
PF	0.6	0.9	0.5	2.9	0.6	1.1	4.4	0.6	0.8	1.0
HF	0.6	1.4	0.8	13.1	0.6	1.0	2.0	0.8	0.9	1.0

Sinonimia: PA - Pisólitos aluminosos; BC - Bauxita creme; PF - Pisólitos ferruginosos; HF - Horizonte ferruginoso; BR - Bauxita rosada; BB - Bauxita branca.

Tabela 4 : Fatores de enriquecimento isotitânio

Litotipo	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	PF	V	Cr	Ga	Zr	Nb
ALMEIRIM										
PA	1.0	1.1	1.0	0.6	1.0	1.0	1.9	1.1	0.7	1.0
BC	0.9	1.0	1.0	1.2	0.9	1.0	1.5	1.0	0.7	1.0
PF	0.8	2.2	1.0	6.3	0.8	2.0	6.3	0.9	0.6	1.0
HF	0.6	1.9	1.0	11.6	0.8	3.4	3.0	0.9	0.5	1.1
BR	0.7	1.1	1.0	1.1	0.7	1.5	1.0	0.8	0.7	0.8
BB	0.8	2.7	1.0	0.4	0.8	1.2	1.4	1.0	0.8	1.1
CAMOAÍ										
PA	1.1	1.3	1.0	1.1	1.1	1.0	0.9	1.1	1.3	1.1
BC	1.1	1.0	1.0	0.7	1.1	0.9	0.4	1.1	1.4	1.0
PF	1.3	1.9	1.0	6.4	1.3	2.4	9.5	1.2	1.8	2.2
HF	0.7	1.9	1.0	17.2	0.7	1.3	2.6	1.0	1.2	1.3

Sinonimia: PA - Pisólitos aluminosos; BC - Bauxita creme; PF - Pisólitos ferruginosos; HF - Horizonte ferruginoso; BR - Bauxita rosada; BB - Bauxita branca.

Tabela 5: Concentração de Elementos Traços (ppm) em bauxitas da Amazônia.

Elemento	Teor Crustal	Cruz Alta	Saracá	Trucará	Açailândia	Carajás	Acapuzal	Paragominas	Trombetas
As	1.7	15	-	13	36	-	-	4	< 7
Ba	584	< 15	< 15	< 15	< 15	-	50	7	< 50
Bi	85*	< 10	-	< 10	15	-	-	0.06	< 10
Ce	60	66	25	136	71	-	-	18	< 35
Co	24	< 20	< 20	< 20	< 20	121	-	0.6	< 10
Cr	126	173	211	322	539	340	676	3	105
Cu	25	< 5	31	118	46	56	260	15	< 10
La	30	28	3	90	71	-	-	25	-
Mo	1.1	5	-	4	8	-	-	4	< 4
Nb	19	48	47	16	20	66	-	25	38
Rb	78	< 3	< 3	14	< 3	-	-	0.6	< 5
Sc	16	16	10	42	42	-	-	30	-
Sn	2.3	<20	-	<20	<20	-	-	4	38
Sr	333	9	-	4	9	-	57	7	< 5
Ta	1.1	<10	-	<10	<10	-	-	-	< 10
Th	8.5	60	53	< 5	33	-	-	40	32
U	1.7	7	-	8	6	-	-	4	< 5
V	98	553	364	965	2293	-	233	264	192
Y	24	13	8	17	13	31	-	9	< 5
Zn	65	8	5	24	8	40	-	6	< 7
Zr	203	908	369	260	434	789	1916	835	496
P	757	2000	1000	800	500	6664#	293	-	-
Ga	15	-	-	-	-	-	130	9	58
Pb	14.8	-	-	-	-	-	10	19	< 10
Mn	716	-	-	-	-	265	40	-	10
Hf	4.9	-	-	-	-	-	-	16	< 18
Fonte	1	2	2	2	2	3	4	5	6

Fontes: [4.] DENNEN & NORTON, 1977; [5.] KROMBERG et al, 1979.a; [3.] LEMOS & VILLAS, 1983; [2.] TRUCKENBRODT et al., 1991; [1.] WEDEPOHL, 1995; [6.] TRUCKENBRODT (Informação verbal); * - ppb, # - óxido.