

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS GEOFÍSICAS E GEOLÓGICAS

ELEMENTOS TRAÇOS NO CAULIM DO RIO CAPIM  
ESTADO DO PARÁ

Por :

Reginaldo Wanghon Monteiro

TESE DE MESTRADO EM GEOQUÍMICA

Aprovação da Banca Examinadora :

Roland G. Schwab

(Roland G. Schwab)  
Orientador

Juan Rolando Zuleta Roncal

(Juan Rolando Zuleta Roncal)

Leopoldo Hainberger

(Leopoldo Hainberger)

## R E S U M O

O teor de elementos traços de um depósito de caulim depende da rocha mãe da qual ele provém.

O padrão de distribuição dos elementos traços do caulim do Rio Capim é estudado e utilizado para averificação da proveniência do depósito. O método espectrográfico de emissão ótica é usado para a análise e é descrito em seus principais detalhes, principalmente a construção das curvas de trabalho e a determinação do limite mínimo de detecção dos elementos analisados.

O padrão de distribuição dos elementos traços do depósito é comparado com os padrões de outros depósitos de caulim de origem conhecida e conclui-se que o caulim do Rio Capim provém de rocha granítica que sofreu intemperismo no próprio local de formação, ou próximo do mesmo, o que confirma as observações geológicas sobre a origem do depósito e a associação de minerais pesados do mesmo, indicando uma origem paraautoctônica.

## A B S T R A C T

The parent rock material controls the trace element content of a kaolin.

The trace element association of Rio Capim kaolin is examined and utilized to verify the provenance of the deposit. The method of emission spectrography is used for the analysis and is described in its essential parts, in particular the construction of the work curve and the detection limits of the elements

The trace element association of the deposit is compared with the trace element association of other kaolin deposits of known provenance. On the basis of this comparison, it is concluded that the deposit was formed by weathering of a granitic parent rock. These conclusions confirm geologic observations about the deposit and the assemblage of heavy minerals, indicating a paraautochthonic origin.

## I N D I C E

	<u>PAG.</u>
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - ANÁLISE DOS ELEMENTOS TRAÇOS POR ESPEC TROGRAFIA DE EMISSÃO . . . . .	2
1.1. - Considerações Gerais. . . . .	2
1.2. - Descrição do aparelho utilizado neste trabalho para a análise das amostras . .	5
1.3. - Descrição do método utilizado neste tra balho . . . . .	8
1.3.1. - Condições de trabalho do espec trógrafo . . . . .	8
1.3.2. - Condições para a mistura . . . .	9
1.3.3. - Preparação dos padrões de con centração . . . . .	10
1.3.4. - Preparação dos eletrodos para a queima . . . . .	11
1.3.5. - Processamento da queima das amos tras e revelação das chapas . . .	11
1.3.6. - Análise qualitativa das amostras.	12
1.3.7. - Análise quantitativa das amos tras . . . . .	13
1.3.7.1. - Generalidades . . . . .	13
1.3.7.1.a - Construção das curvas fotomé tricas . . . . .	13

1.3.7.1.b - Leitura dos valo res da função P para cada elemen to . . . . .	14
1.3.7.1.c - Leitura dos valo res do "back ground" . . . .	14
1.3.7.1.d - Transformação dos valores relativos entre a intensi dade da raia do elemento em estu do e a intensida de da raia do pa drão interno . . .	15
1.3.7.2 - Preparação das curvas de trabalho . . . . .	16
1.3.8. - Cálculo do limite mínimo de dete ção . . . . .	23
CAPÍTULO II - ANÁLISE DO CAULIM DO RIO CAPIM . . . . .	25
2.1. - Descrição das amostras . . . . .	25
2.2. - Determinação da concentração dos elemen tos traços . . . . .	28
2.2.1. - Análise qualitativa e quantita tiva das amostras . . . . .	28
2.3. - Minerais pesados e quartzo . . . . .	34
2.3.1. - Discussão dos resultados obtidos pela análise dos minerais pesa dos . . . . .	35
2.3.2. - Origem do caulim do Rio Capim se gundo a associação dos minerais pesados e o grau de arredondamen to do quartzo . . . . .	37

CAPÍTULO III - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES . . . . .	38
3.1. - Discussão . . . . .	38
3.2. - Conclusões . . . . .	44
AGRADECIMENTOS . . . . .	45
BIBLIOGRAFIA . . . . .	46

## ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 1 - Curvas fotométricas para as duas regiões de comprimento de onda .....	50
FIGURA 2 - Curva de trabalho para o Ni (3414 Å) ...	51
FIGURA 3 - Curva de trabalho para o Co (3405 Å) ...	52
FIGURA 4 - Curva de trabalho para o Ag (3382 Å) ...	53
FIGURA 5 - Curva de trabalho para o Cu (3274 Å) ...	54
FIGURA 6 - Curva de trabalho para o Cd (3261 Å) ...	55
FIGURA 7 - Curva de trabalho para o Cr (3021 Å) ...	56
FIGURA 8 - Curva de trabalho para o Pb (2833 Å) ...	57
FIGURA 9 - Curva de trabalho para o Mn (2794 Å) ...	58
FIGURA 10 - Mapa de localização .....	59
FIGURA 11 - Mapa de localização (detalhe) .....	60
FIGURA 12 - Perfil esquemático mostrando a disposição dos poços de amostragem em relação á camada de caulim .....	61
FIGURA 13 - Visão geral dos minerais pesados .....	62
FIGURA 14 - Grão prismático alongado de zircão .....	63
FIGURA 15 - Grão idiomórfico de zircão mostrando es- trutura zonada .....	64
FIGURA 16 - Grão idiomórfico angulosso de turmalina .	65
FIGURA 17 - Graude arredondamento do quartzo .....,	66

## INTRODUÇÃO

Este trabalho trata dos elementos traços do caulim do Rio Capim, no Estado do Pará, Brasil, sendo dividido em duas partes distintas. A primeira parte, analítica, refere-se à determinação quantitativa dos mesmos através do método espectrográfico de emissão ótica. Nesta parte, o método, em si, recebe atenção especial, sendo apresentado em seus principais detalhes, inclusive a técnica da determinação da concentração dos elementos traços com o auxílio de uma programação simples para computador, e a de determinação de limite mínimo de deteção para cada elemento aqui estudado.

A segunda parte trata do significado da distribuição dos elementos no caulim para o esclarecimento de aspectos relativos à gênese do depósito. Neste item são discutidas as possibilidades sugeridas, em termos genéricos, por Hegemann e Albrecht (1954), Schroll (1976) e, especificamente para o caso do caulim, por Köster (1969), para a determinação da gênese de um depósito a partir do estudo do padrão de distribuição dos elementos traços nele contido.

A extensão em que este método é válido, é apreciada com base na comparação dos teores dos elementos traços determinados em 25 amostras do caulim do rio Capim, com aqueles referentes a diferentes outros depósitos de origem conhecida, citados na literatura geoquímica.

Os resultados obtidos a partir desta comparação são

confrontados com o modelo genético obtido a partir das observações geológicas do caúlim do rio Capim citadas na literatura geológica e com as informações obtidas, neste trabalho, a partir do estudo dos minerais pesados do depósito.

CAPÍTULO IANÁLISE DOS ELEMENTOS TRAÇOS POR ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO1.1 - Considerações gerais.

O método da análise quantitativa dos elementos por espectrografia de emissão, utiliza a propriedade que os átomos de elementos tem de poderem ser excitados, sob uma determinada fonte de excitação, para emitir energia radiante. A intensidade  $I$  de uma linha espectral de uma determinada fonte de luz, depende do número de átomos  $N$  contidos nesta fonte, ou seja, do número de átomos do elemento na amostra a ser analisada (Ahrens e Taylor, 1961; Seith e Ruthardt, 1970; Schroll, 1974). Assim:

$$I \propto N \quad (1.1)$$

chamando de  $C$  a concentração do elemento na amostra e sendo  $N$  proporcional a  $C$ , pode-se também escrever:

$$I \propto C \quad (1.2)$$

ou

$$I = k \cdot C \quad (1.3)$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade. Na forma logarítmica obtém-se a equação:

$$\log I = \log k + \log C \quad (1.4)$$

A curva correspondente a esta equação, é geralmente conhecida

como "curva de trabalho".

Pode acontecer o caso da inclinação da curva de trabalho não ser igual à unidade(Ahrens e Taylor, 1961), empre ga-se então a fórmula mais geral:

$$I = k \cdot C^n \quad (1.5)$$

ou

$$\log I = \log k + n \log C \quad (1.6)$$

onde n é a inclinação da curva de trabalho. .

Pode-se utilizar um elemento raro nas amostras a serem analisados e que tenha poucas raias características em diferentes faixas de comprimento de onda, e relacionar as intensidades das raias dos elementos a serem analisados com uma raias deste elemento. Este elemento recebe o nome de padrão interno (ou externo, de acordo com Schroll,1974). O padrão interno é usado para compensar erros de procedimentos ou de variações na queima, como a distância entre os eletrodos durante a mesma, procedimentos de revelação fotográfica e erros da preparação das amostras(Gerlach,1925). Como padrão interno, pode-se utilizar também um elemento já presente na amostra(um dos elementos principais por exemplo) deve-se a penas observar que este elemento tenha uma concentração mais ou menos constante e conhecida(Ahrens e Taylor), 1961 e Schroll,1974). Com a inclusão do padrão interno, fica então a equação para a curva de trabalho:

$$\log \frac{I_{el}}{I_{pi}} = \log k + n \log C_{el}, \quad (1.7)$$

se a concentração do padrão interno é constante (Ahrens e Taylor, 1961), onde:

$I_{el}$  = intensidade da linha do elemento

$I_{pi}$  = intensidade da linha do padrão interno

$C_{el}$  = concentração do elemento

O valor de  $k$  nesta equação é diferente do valor utilizado do na equação (1.6). Aqui  $k_{eq.(1.7)} = k_{eq(1.6)}/I_{pi}$ .

As amostras são submetidas a uma temperatura elevada, o que leva os átomos a serem excitados. Quando os elétrons voltam à sua posição de origem, emitem luz com um ~~de~~ determinado comprimento de onda que é detetada e gravada em uma película fotográfica. Mede-se então a intensidade da raia do elemento registrada na película e esta é relacionada com a intensidade da raia do padrão interno. Estes valores ( $I_{el}/I_{pi}$ ) são plotados em papel log-log como função das ~~esta~~ concentrações do elemento nas amostras previamente preparadas. Têm-se, então, as curvas de concentração versus intensidade relativa ou curvas de trabalho, para este elemento.

A partir das curvas de trabalho, pode-se determinar a concentração de um elemento em uma amostra desconhecida.

1.2 - Descrição do aparelho utilizado neste trabalho para a análise das amostras.

Espectrógrafo de emissão marca Jena Q24

Prisma de quartzo 60° tipo Cornu

Objetivas:

Colimador       $f = 540\text{mm}$  }  
 Câmara           $f = 500\text{mm}$  } para  $\lambda = 2558\text{\AA}$

**Dispersão :**

2500 Å : 7,8 Å/mm

4000 Å : 32 Å/mm

**Iluminação :**

Método da imagem intermediária

**Fonte :**

Gerador de arco universal marca RFT UBI 1

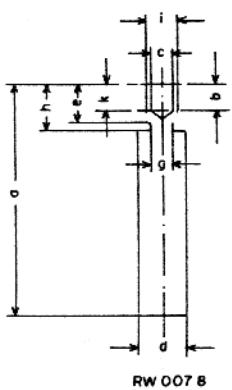
**Eletrodos :**

Marca Ringsdorf, tipo RW 0

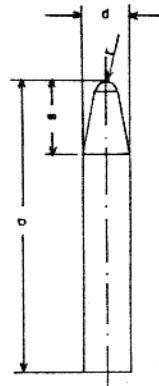
Para amostras - forma RW 0078

Contra eletrodo - forma RW 0063

A seguir é dado um desenho com as especificações dos eletrodos.



	mm
a	30,0
b	3,5
c	3,0
d	6,0
e	5,0
g	3,0
h	6,0
i	3,8
k	3,52
V	0,028 cm³



	mm
a	38,1
d	6,15
r	1,59
s	9,53

ASTM C-50

Película fotográfica:

Chapa Agfa Scientia 34B50

Revelador:

Agfa G 3 p

Tipo de arco usado:

Arco intermitente de corrente contínua, periodicamente ligado durante 1/2 segundo e desligado outro 1/2 segundo.

Fotodensitômetro Jena G II.

Como acessório deste aparelho, foi utilizado um projetor para identificação das raias características de cada elemento, com um dispositivo para marcar, nas chapas, as raias dos elementos selecionados para análise.

O fotodensitômetro utilizado, apresenta uma escala de transparência e uma escala transformada, relacionadas pela seguinte equação.

$$P = \frac{\log(T_0/T) + \log(T_0/T - 1)}{2} \times 100 \quad (1.8)$$

onde:

$P$  = função transformada

$T_0$  = transparência da chapa onde não houve incidência de luz

$T$  = transparência medida em uma região da chapa afetada por incidência de luz

Honerjäger-Söhm e Kaiser (1944), juntaram as duas equações,  $\log T_0/T$  ou função de enegrecimento e  $\log [(T_0/T - 1)]$  ou função de Seidel, que apresentam a dificuldade de não cor-

responderem a retas em toda as suas extensões e verificaram que a média das duas corresponde a uma função de uma reta em quase todo o espectro. A inclinação desta curva como das outras curvas de enegrecimento apresenta diferentes valores que variam de acordo com a região de comprimento de onda e dependem do tempo de revelação da chapa (Honerjäger-Sohm e Kaiser, 1944 e Price, 1952). É preferível, então, utilizar a função transformada P e construir curvas distintas para diferentes faixas de comprimento de onda.

Para este trabalho foram lidos valores da função P e são apresentadas duas curvas; uma para a região de comprimento de onda que fica em torno de 3300 Å e outra para a região em torno de 2700 Å. A figura 1 mostra os gráficos destas funções

1.3. - Descrição do método utilizado neste trabalho

Inicialmente foram buscadas as condições ótimas para o processamento da queima das amostras, determinando as condições ideais de trabalho do espectrógrafo assim como as condições ideais das misturas das amostras.

1.3.1. - Condições de trabalho do espectrógrafo

Os fatores que se devem levar em consideração no aparelho, são: ritmo de queima, fenda de entrada, tempo de queima, película fotográfica e corrente. Para este trabalho, as condições consideradas ideais foram:

- a) ritmo de queima - arco 1/2 segundo ligado e 1/2 segundo desligado
- b) fenda de entrada -  $10\mu$

- c) tempo de queima - 102 segundo
- d) película fotográfica em chapa de vidro tipo Agfa Scientia 34 B 50
- e) corrente de 6 ampère, utilizando a amostra como catodo, o que permite que a temperatura do arco mantenha-se no nível mais alto, fazendo com que o grau de ionização não caia, além de apresentar maior reproduutibilidade quantitativa e maior sensibilidade para as linhas (Mannkopff e Peters, 1931; Ahrens e Taylor, 1961).

### 1.3.2. Condições para a mistura.

#### Mistura A

Grafita	89%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10%
$\text{GeO}_2$	1%

#### Mistura B

A	80%
NaCl	20%

#### Mistura C

B	50%
Amostra	50%

O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  serve para obter as raias do Fe que são comparadas com um espectro padrão deste elemento; o  $\text{GeO}_2$  é o composto que contém o padrão interno, enquanto que o NaCl é utilizado para estabilizar a temperatura do arco.

### I.3.3.-Preparação dos padrões de concentração

Foi utilizada como matriz zero dos padrões, uma amostra de caulim do rio Capim, que em uma análise semiquantitativa, apresentou um baixo teor dos elementos a serem analisados ou até mesmo nenhuma evidência dos mesmos.

Esta amostra foi tratada com ácido clorídrico 1:1 quente e filtrada. O resíduo da filtração, tomou-se como matriz. A esta matriz foram adicionados os elementos para estudo, nas quantidades suficientes para se preparar uma amostra padrão de 1000ppm.

As substâncias utilizadas e suas quantidades foram as seguintes:

CdO	22,8mg
Ag <sub>2</sub> O	21,5mg
MnO <sub>2</sub>	31,6mg
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	27,2mg
NiO	25,5mg
CuO	25,0mg
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,2mg
PbO	21,5mg

A cada quantidade destas substâncias, correspondem 20mg do elemento em estudo.

Estas quantidades foram então misturadas à quantidade de matriz zero, suficiente para perfazer 20mg da mistura e se obteve, assim o padrão 1000ppm para os elementos.

A partir da matriz e do padrão 1000ppm, foram preparados os padrões 10, 30, 100 e 300ppm.

#### 1.3.4. Preparação dos eletrodos para queima

Foram utilizados eletrodos de grafita espectrograficamente pura. Devido ao elevado teor da umidade relativa do ar no local onde foram feitas as análises, os eletrodos foram colocados em um dessecador por 24 horas para se ter certeza de que o mínimo de umidade estaria presente nos mesmos. As amostras foram compactadas nestes eletrodos até que fôrmassem um só corpo juntamente com os mesmos, pois assim se procedendo, a queima das amostras se processa sem que sejam jogadas para fora quando do aquecimento do arco.

#### 1.3.5. Processamento da queima das amostras e revelação das chapas.

Após se verificar se as condições consideradas ideais para a queima no aparelho estavam nas posições pretendidas, deu-se a partida para a queima. Tomou-se o cuidado de verificar se a mesma se processava normalmente, principalmente se as amostras não eram jogadas para fora dos eletrodos.

Após a queima, a chapa foi levada para uma câmara escura e, então mergulhada no revelador e deixada em agitação durante 4 minutos, lavada um pouco em água e mais 4 minutos na solução fixadora. A chapa foi lavada e deixada para secar,

ficando assim pronta para a análise qualitativa e quantitativa dos elementos.

#### 1.3.6. Análise qualitativa das amostras

A chapa é colocada no projetor e os espectros pertinentes à mesma são comparados com espectros padrões de ferro, nos quais são marcados os pontos onde um determinado elemento tem uma raia sensível.

As raias são identificadas e aquelas escolhidas para estudo marcadas com um dispositivo para tal, facilitando a sua identificação quando se estiver procedendo a análise quantitativa.

As raias características para os elementos analisados para este trabalho foram as seguintes:

##### 1. Região em torno de 3300 Å

Ni	3414	Å	} linha de referência do padrão interno -
Co	3405	Å	
Ag	3382	Å	
Cu	3274	Å	
Cd	3261	Å	
Cr	3021	Å	

##### 2. Região em torno de 2700 Å

Pb	2833	Å	} linha de referência do padrão interno -
Mn	2794	Å	
Ge <sub>2</sub>	2651	Å	

### 1.3.7. Análise quantitativa das amostras

#### 1.3.7.1. Generalidades.

A determinação quantitativa dos elementos é efetuada em 5 etapas.

#### 1.3.7.1.a Construção das curvas fotométricas.

Cada espectro, no todo, é dividido em 3 faixas de transparência de luz, resultantes da separação dos filtros que permitem a passagem de diferentes intensidades de luz durante a queima: filtro B - 100% da luz, filtro C - 48% da luz e filtro A 11,5% da luz.

Para a construção das curvas fotométricas, foram tomadas raias contidas nas duas regiões de comprimento de onda em estudo ( $2700\text{ \AA}$  e  $3300\text{ \AA}$ ) e lidos os valores da função P em uma determinada raias do espectro, tendo-se o cuidado para que o valor da função lido no filtro B estivesse em torno de 120 a 160, pois acima de 160 é difícil diferenciar os valores para a função e abaixo de 120 para o filtro B, obtém-se um valor muito baixo para o filtro A, o que torna difícil a leitura de outra linha necessária para a construção da curva. A segunda linha escolhida tinha um valor da função P no filtro B compreendido em torno do valor do filtro A da raias anteriormente lida. Em ambas as raias foram lidos os valores nos 3 filtros. Os seis valores obtidos, foram então plotados em papel mono-log, no qual a função P foi anotada na parte milimetrada e a intensidade na parte logarítmica. A reta pelos pontos mais superiores deve ser paralela à reta pelos mais

inferiores, pois, se necessário, transporta-se os mesmos pelo método das paralelas, para a construção de curva définitiva, obtendo-se assim a curva fotométrica.

1.3.7.1.b. Leitura dos valores da função P para cada elemento.

O valor máximo da função P, foi considerado como o valor para a linha. A leitura é feita de preferência no filtro B, quando o valor da função é superior a 100, toma-se então outro filtro, pois entre - 10 e 100, os valores são mais diferenciáveis entre si.

1.3.7.1.c Leitura dos valores do "background".

Quase todas as linhas no espectro são sobrepostas por um enegrecimento contínuo, o que faz aumentar o valor da função P para as mesmas. Os valores das intensidades das raias são afetados por este enegrecimento e precisam ser corrigidos. Este enegrecimento é conhecido como "background".

A leitura do "background" é feita afastando-se a raia da fenda do densitômetro da mesma distância para a esquerda e para direita, quando a variação do enegrecimento é grande, e a média destes valores é tomada como o valor do "background". Quando a variação não é acentuada, toma-se o valor da função P em um lugar da chapa, próximo à linha em estudo, onde é apresentado o valor mínimo para a função (Honerjäger - Sohm e Kaiser, 1944).

1.3.7.1.d Transformação dos valores da função P em intensidade.

Os valores obtidos para a função P para cada elemento e para o "background" de cada raia, foram transformados em intensidade com o auxílio das curvas fotométricas, de acordo com a região de comprimento de onda em estudo. O valor do "background" é subtraido do valor da intensidade total, tomando-se este como o valor real da intensidade da linha (Honerjäger-Sohm e Kaiser, 1944). Se a leitura foi feita no filtro B, o valor permanece, se feita em C, faz-se a correção dividindo-se o valor encontrado por 0,48. Quando lido em A, o fator de correção é 0,115. Com estes resultados, tem-se a intensidade devida a cada raia.

1.3.7.1.e Obtenção dos valores relativos entre a intensidade da raia do elemento em estudo e a intensidade da raia do padrão interno.

O valor obtido para a função P correspondente ao gerânio, tanto na região de 2700 Å, como na de 3300 Å, foi transformado em intensidade e utilizado para fazer a relação com a dos elementos a serem analizados. Isto faz-se de acordo com a região de comprimento de onda do elemento, de modo que Ni, Ag, Cu, Cd e Cr, tiveram as suas intensidades relacionadas com a do Ge<sub>1</sub> 3269 Å, enquanto que Pb e Mn as tiveram com a do Ge<sub>2</sub> 2651 Å.

Com as cinco etapas acima mencionadas, pôde-se determinar a concentração dos elementos em estudo, com o auxílio das curvas de trabalho.

#### 1.3.7.2 Preparação das curvas de trabalho

Pesou-se a mesma quantidade de padrão previamente preparado e da mistura B (ver item 1.3.2), homogeneizou-se e colocou-se no eletrodo para queima.

Para a determinação dos valores das intensidades relativas dos padrões, neste trabalho, foram feitas 3 queimas para cada padrão e o valor médio obtido para leitura de função P é o citado na tabela 1.1 assim como o valor da intensidade média na tabela 1.2 e a intensidade relativa obtida dos valores médios das intensidades na tabela 1.3.

O padrão Oppm utilizado continha pequenas quantidades de alguns dos elementos em estudo e apresentava então valores para a função P, quando feita a leitura da transparência da raia característica destes elementos. Para eliminar o erro que seria obtido utilizando os valores lidos e posteriormente transformados em intensidades, foi calculado o valor da concentração de cada elemento em estudo no padrão Oppm através da fórmula geral.

$$\frac{I'_{el}}{I'_{Ge}} = k (C + C_0)^n \quad (1.9)$$

ou

$$\log \frac{I'_{el}}{I'_{Ge}} = \log k + n \log (C + C_0) \quad (1.10)$$

onde

$I'_{el}/I'_{Ge}$  = intensidade relativa obtida pela transformação dos valores lidos para a função P do elemento e do germânio em cada padrão.

$k$  = constante

$C$  = concentração adicionada do elemento.

$C_0$  = concentração de cada elemento no padrão Oppm.

$n$  = inclinação da curva para cada elemento.

Assim obter-se-iam 3 incógnitas -  $k$ ,  $C_0$  e  $n$  - que para serem determinadas, precisariam de pelo menos 3 equações. O melhor método para calcular estes coeficientes é o dos mínimos quadrados, por isto utilizou-se, neste trabalho, uma programação simples para computador que consistiu, na sua essência, em uma tentativa da resolução da equação (1.10), ou seja, encontrar as incógnitas procuradas.

Para diminuir ao máximo o erro do cálculo das incógnitas, foram fornecidos ao computador todos os 3 valores obtidos para as intensidades relativas em cada padrão, apesar de aqui serem citados apenas os valores médios.

De posse destes resultados, pôde-se obter os valores para as intensidades relativas correspondentes aos padrões nas suas quantidades adicionadas, que são citados na tabela 1.6.

As curvas fotométricas utilizadas para a transformação dos valores da função P em intensidade, foram as resultantes dos seguintes dados:

	filtro B(100%)	filtro C(48%)	filtro A(11,5%)
região de 3300 Å	150	115	47
região de 2700 Å	49	13	-50
	120	92	37
	39	10	-42

A figura 1 mostra o gráfico desta função.

Para a transformação da função P em intensidade, foram utilizados os coeficientes das curvas fotométricas, que foram obtidos a partir do seguinte procedimento:

As curvas fotométricas apresentam uma inclinação  $\gamma_p$  (Hönerjänger Sohm e Kaiser, 1944), que é definida como:

$$\gamma_p = \Delta P / \Delta I \quad (1.11)$$

No caso deste trabalho, os valores de P e I foram plotados em papel mono-log, sendo a parte logarítmica utilizada para a intensidade e a parte milimetrada para a função P, de forma que a equação acima mencionada, equação (1.11), fica

$$\gamma_p = \Delta P / \Delta \log I \quad (1.12)$$

Os valores de P foram multiplicados por 100, como se observa na equação (1.8), para a construção das curvas fotométricas da figura 1 de modo que aqui, os valores desta função são todos divididos por este fator para efeito do cálculo de

$\gamma_p$

Desenvolvendo-se a equação (1.12), obtém-se:

$$\gamma_p = \frac{P_2 - P_1}{\log I_2 - \log I_1} \quad (1.13)$$

ou

$$\gamma_p = \frac{P - P_0}{\log I - \log I_0} \quad (1.14)$$

para o caso de se levar em consideração um valor qualquer de  $P$  e  $I$ . Tomando-se  $P_0 = 0$ , a equação fica:

$$\gamma_p = \frac{P}{\log I/I_0} \quad (1.15)$$

O valor de  $\gamma_p$  e da intensidade  $I_0$ , correspondente ao valor 0 para a função  $P$ , são abaixo citados:

região de 3300 Å	$\gamma_p = 1,12$	$I_0 = 4,5$
região de 2700 Å	$\gamma_p = 0,90$	$I_0 = 4,6$

Como se quer calcular a intensidade a partir da função  $P$ , obtém-se:

$$\log I/I_0 = P/\gamma_p \quad (1.16)$$

ou

$$\log I = \log I_0 + P/\gamma_p \quad (1.17)$$

onde

$I$  = intensidade procurada

$I_0$  = intensidade correspondente a  $P = 0$

$P$  = função  $P$  lida.

As tabelas a seguir apresentadas, são as obtidas da leitura dos valores das linhas dos padrões preparadas para este trabalho.

Nas figuras 2,3,4,5,6,7,8 e 9 estão plotados os valores calculados para cada padrão, assim como os valores médios para os mesmos nos pontos correspondentes de suas reais concentrações e os desvios máximos dos valores médios.

Tabela 1.1 - Função P para os padrões (média dos valores lidos)

	Ge <sub>1</sub>	Ni	Co	Ag	Cu	Cd	Cr	Ge <sub>2</sub>	Pb	Mn
0ppm	C75	B-306	B16,4	B-4	C49	—	B50	C111	B31	B48
BG	—	—	4,6	-21	—	—	31	-4	—	—
10ppm	C87	B59	B33	C30	C76	B-6	B65	C123	B54	B68
BG	—	—	0	-59	—	-18	25	13	—	—
30ppm	C110	B116	C23	A22	C119	B22	C59	C129	B70	B115
BG	—	—	-61	—	—	-10	-16	18	—	—
100ppm	C95	C104	C42	A58	A64	B48	C90	C123	B93	C119
BG	—	—	—	—	—	-10	0	18	—	—
300ppm	C91	A66	C75	A102	A96	B100	A32	C125	C88	A99
BG	—	—	—	—	—	-11	—	10	—	—
1000ppm	C97	A116	A56	—	—	C95	A119	C123	A96	—
BG	—	—	—	—	—	—	—	13	—	—

Nesta tabela é citado o filtro no qual foi feita a leitura da função P, por exemplo: para o Co 0ppm, foi utilizado o filtro B, apresentando o valor de 15,4 como o total da linha mais o "background" e logo abaixo é citado o valor da função devida ao "background", como sendo 4,6. Estes valores do "background" são sempre citados para cada raia que o apresentou, após o símbolo BG. Para os elementos Ag, Cu e Mn, o valor da função P lido para o padrão 1000ppm foi muito elevado, de modo que preferiu-se não citá-los neste trabalho. Já para o Cd, o valor da função foi muito baixo, confundindo-se com o valor do "background", sendo por isto também não citado.

Tabela 1.2 - Intensidades dos padrões transformadas pelas curvas fotométricas

	Ge <sub>1</sub>	Ni	Co	Ag	Cu	Cd	Cr	Ge <sub>2</sub>	Pb	Mn
0ppm	44	2,4	1,3	1,24	25,6	—	4,1	155	10,2	15,7
10ppm	56	13,7	4,2	14,6	44,8	0,88	9,6	210	18,3	43,7
30ppm	90	49	12,1	61,5	108	3,40	25	245	27,6	87,3
100ppm	67	79,5	22,2	129	146	8,40	50	208	49,7	202
300ppm	60	152	44	318	282	31,6	75,7	223	91	504
1000ppm	69	426	124	—	—	66	449	210	267	—

Os valores acima mencionados foram obtidos pela transformação dos valores para a função P citados na tabela 1.1. A intensidade referente ao "background" já está diminuída, assim como o fator do filtro em que foi feita a leitura da função P já foi levado em consideração.

Tabela 1.3 - Valor relativo das intensidades dos padrões

	Ni	Co	Ag	Cu	Cd	Cr	Pb	Mn
0ppm	0,058	0,030	0,030	0,600	—	0,093	0,068	0,101
10ppm	0,280	0,075	0,260	0,800	0,016	0,170	0,087	0,208
30ppm	0,543	0,134	0,680	1,200	0,040	0,276	0,113	0,356
100ppm	1,187	0,330	1,930	2,200	0,126	0,750	0,240	0,971
300ppm	2,530	0,730	5,300	4,700	0,526	1,260	0,410	2,260
1000ppm	6,170	1,600	—	—	0,960	6,600	1,370	—

Na tabela 1.3 são apresentados os valores das intensidades relativas de cada padrão com a respectiva intensidade do padrão interno de acordo com a região de comprimento de onda. Como o cálculo foi feito a partir dos valores da função P citados na tabela 1.1, estes resultados das intensidades relativas são os valores médios para cada padrão.

Tabela 1.4 - Coeficientes das curvas de trabalho

	Ni	Co	Ag	Cu	Cd	Cr	Pb	Mn
n	0,71	0,756	0,91	0,73	0,944	0,984	0,9	0,86
C <sub>0</sub>	1,31	4,44	1,07	18,7	0,04	17,0	40,6	8,33
k	0,045	0,0096	0,03	0,069	0,0017	0,006	0,0025	0,0163

Os valores da tabela 1.4, foram obtidos com o auxílio da programação para computador proposta para a resolução da equação (1.10).

Tabela 1.5 - Valores das concentrações reais de cada padrão preparado e do desvio máximo da média das intensidades relativas para cada ponto.

	Ni	Co	Ag	Cu	Cd	Cr	Pb	Mn
Oppm	1,3	4,44	1,07	18,7	0,04	17	40,6	8,33
dm	0,0053	0,002	0,007	0,07	---	0,001	0,001	0,004
10ppm	11,3	14,44	11,07	28,7	10,04	27	50,6	18,33
dm	0,017	0,002	0,03	0,06	0,002	0,03	0,003	0,006
30ppm	31,3	34,44	31,07	48,7	30,04	47	70,6	38,33
dm	0,023	0,008	0,06	0,05	0,005	0,036	0,004	0,006
100ppm	101,3	104,44	101,07	118,7	100,04	117	140,6	108,33
dm	0,027	0,003	0,03	0,04	0,01	0,05	0,04	0,031
300ppm	301,3	304,44	301,07	318,7	300,04	317	340,6	308,33
dm	0,11	0,09	0,4	0,5	0,046	0,03	0,05	0,21
1000ppm	1001,3	1004,44	—	—	1000,04	1017	1048,6	—
dm	0,05	0,17	—	—	0,04	0,4	0,12	—

Na tabela 1.5, os valores considerados reais para as concentrações dos padrões preparados, são aqueles da concentração adicionada mais a concentração já contida no padrão Oppm, que foi calculado e é citado na tabela 1.4. O desvio máximo da média da intensidade relativa, é o valor, entre os três medidos, que mais se afastou da média para cada padrão preparado subtraido do valor da média e na tabela é citado após o símbolo dm. Os valores desta tabela estão todos plotados nas curvas de trabalho para os respectivos elementos.

Tabela 1.6 - Intensidades médias calculadas para os padrões

	Ni	Co	Ag	Cu	Cd	Cr	Pb	Mn
10ppm	0,23	0,055	0,244	0,37	0,015	0,058	0,02	0,12
30ppm	0,503	0,126	0,66	0,83	0,042	0,17	0,053	0,3
100ppm	1,18	0,312	1,98	1,99	0,13	0,56	0,158	0,86
300ppm	2,58	0,72	5,38	4,44	0,37	1,64	0,424	2,2
1000ppm	6,07	1,78	(16,1)	(10,7)	1,15	5,37	1,253	(6,2)

Os valores apresentados na tabela 1.6, foram calculados a partir dos valores de  $C_0$ , n e k apresentados na tabela 1.4 e das concentrações de cada elemento adicionado à matriz, aplicados a equação geral para a curva de trabalho (1.7). Os valores citados entre parênteses, são os que seriam obtidos para os padrões 1000ppm de Ag, Cu e Mn, já que os valores obtidos a partir da leitura da função P para estes padrões não foram possíveis de ser obtidos e são, então, aqui citados apenas para efeito de melhor poder traçar as curvas de trabalho. Os gráficos das curvas de trabalho apresentam os valores das tabelas 1.3, 1.5 e 1.6.

### 1.3.8. Cálculo do limite mínimo de detecção

O valor da intensidade relativa de uma determinada linha no seu limite de detecção, deve ser um pequeno múltiplo do desvio padrão( $\sigma$ ) do "background" (Kaiser, 1947). Este múltiplo é escolhido e tem que ser usado no decorrer de todo trabalho. Para o caso aqui apresentado, verificou-se que a maior variação do "background" em relação ao seu desvio padrão foi de 3, fato que levou à escolha deste valor como o múltiplo a ser usado. Pela lei da propagação do erro deve ser multiplicado ainda o fator  $\sqrt{2}$  ao valor escolhido. Assim, a intensidade relativa no limite de detecção, fica:

$$\frac{I_{el} (LD)}{I_{Ge}} = \frac{3\sqrt{2} \sigma_{BG}}{I_{Ge}} \quad (1.18)$$

onde:

$I_{el} (LD)$  = intensidade da linha do elemento no limite mínimo de detecção.

$I_{Ge}$  = intensidade média da linha do germânio nas análises feitas

$\sigma_{BG}$  = desvio padrão da intensidade do "background"

Seguindo a equação adotada por Kaiser(1947), e aplicando a formula geral para espectrografia, equação (1.5), obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{3\sqrt{2} \sigma_{BG}}{I_{Ge}} = k C_{LD}^n \quad (1.19)$$

onde:

$C_{LD}$  = concentração do elemento no limite mínimo de detecção.

Para facilitar o emprego da equação(1.19) no cálculo do valor de  $C_{LD}$ , utilizando as curvas de trabalho para cada elemento, é preferível usá-la na forma logarítmica:

$$\log \frac{3\sqrt{2} \sigma_{BG}}{I_{Ge}} = \log k + n \log C_{LD} \quad (1.20)$$

ou

$$\log C_{LD} = \frac{1}{n} \log \frac{3\sqrt{2} \sigma_{BG}}{k \cdot I_{Ge}} \quad (1.21)$$

O desvio padrão da intensidade de "background", foi calculado, usando-se os valores transformados da função P, citados nas tabelas 1.1 e 2.4, para o "background" das linhas de cada elemento. O valor médio da intensidade da linha do padrão interno foi também calculado a partir dos valores transformados das duas tabelas. A tabela a seguir, 1.7, contém os valores do limite mínimo de detecção para os elementos analisados para este trabalho.

Tabela 1.7 - Desvio padrão das intensidades do "background" e limite mínimo de detecção para os elementos

	Ni	Co	Ag	Cd	Cr	Pb
$\sigma_{BG}$	0,62	0,784	1,84	0,073	1,52	0,718
$I_{Ge}$	74	74	74	74	74	231
$C_{LD}$ (ppm)	0,7	7,7	4	2,6	15	6,5

Na tabela 1.7, é dado o valor de  $\sigma_{BG}$  e da concentração do limite mínimo de detecção para os elementos que apresentaram um valor de "background" que facilmente se pode diferenciar do valor da intensidade da linha. Assim é que para o Cu e para o Mn estes valores não são apresentados devido o fato de que o valor da intensidade da linha ter sido muito forte em relação ao valor da intensidade do "background", o que tornou difícil a determinação deste valor. Para o Cd, que não foi evidenciado na análise das amostras, foi calculado o seu limite mínimo de detecção a partir apenas dos padrões de concentração preparados; os valores das intensidades do "background", foram calculados a partir da tabela 1.1.

## CAPÍTULO II

### ANALISE DO CAULIM DO RIO CAPIM

#### 2.1 - Descrição das amostras.

As amostras de caulim utilizadas neste trabalho foram coletadas em 16 diferentes poços situados às margens do rio Capim, no estado do Pará, Brasil (figuras 1 e 2).

Segundo Hurst e Bósio(1975), o caulim do rio Capim ocorre na parte média superior da Formação Barreiras. O depósito é exposto em alguns lugares do rio Capim e de seus afluentes. A camada aflora em alguns pontos jazendo em outras sob uma cobertura sedimentar que atinge uma espessura de até 10 metros. A espessura da camada de caulim, oscila entre 1 e 19 metros. De acordo com as análises feitas por Hurst e Bósio (1975), o caulim contém proporções variadas de areia quartzosa, mica e minerais pesados, apresentando diferentes granulometrias. A fração de grãos superiores a 62 microns(2,8% do total), contém em média 93% de areia quartzosa e o restante é constituído de mica; a fração inferior a 62 microns é constituída essencialmente de caulinita (99,7%) e o restante de minerais pesados, e o zircão é o mais comum. Neste trabalho, verificou-se que algumas das amostras apresentam um teor de quase 50% de areia quartzosa muito fina. A composição química aproximada da caulinita, segundo Hurst e Bósio(1975), é apresentada na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição química aproximada da caulinita do rio Capim

Substancia	%
SiO <sub>2</sub>	46,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64
MgO	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,10
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,40
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,17
TiO <sub>2</sub>	1,60

O pH das águas do rio Capim e de seus afluentes oscila entre 5,2 e 5,3 na região onde foram coletadas as amostras.

Um perfil esquemático da disposição da camada de caulim, assim como 11 dos poços de onde foram retiradas as amostras, é apresentado na figura 12.

Ao todo foram analisadas 25 amostras extraídas de diferentes profundidades. A localização das amostras, designadas neste trabalho por 1C, 2C, etc., é mostrada nas figuras 11 e 12. As profundidades em que as mesmas foram coletadas, são indicadas na tabela 2.2. Os poços de coleta foram perfuradas apenas até o nível freático, de modo que não foi alcançada a rocha mãe.

Foram feitas as análises espectrográficas para a determi-

Tabela de resultados obtidos

nação do teor dos elementos traços Ni, Co, Ag, Cu, Cd, Cr, Pb e Mn, segundo a metodologia descrita no Capítulo I. A análise dos minerais pesados contidos nas amostras foi feita a partir do concentrado obtido após a centrifugação das mesmas, utilizando-se tetrabromoetano para a separação do material leve do pesado.

Tabela 2.2 - Número dos poços e profundidades de onde foram retiradas as amostras

amostras	poços	profundidades(metros)
1C	1	4,2 - 5,7
2C	1	6,9 - 7,9
3C	1	7,9 - 8,9
4C	3	13,9 - 14,4
5C	7	14,2 - 14,7
6C	14	10,8 - 11,8
7C	14	11,8 - 12,8
8C	5	10,2 - 10,7
9C	4	11,8 - 12,3
10C	4	13,4 - 13,9
11C	2	17,8 - 19,8
12C	6	20,3 - 20,8
13C	16	12,5 - 13,0
14C	8	22,5 - 23,0
15C	13	31,2 - 31,7
16C	13	33,2 - 33,7
17C	9	15,0 - 16,0
18C	10	13,2 - 13,7
19C	11	29,2 - 29,7
20C	11	30,7 - 31,0
21C	11	31,5 - 32,0
22C	15	18,7 - 19,7
23C	15	20,0 - 21,0
24C	15	21,0 - 22,0
25C	12	15,5 - 16,1

## 2.2 - Determinação da concentração dos elementos traços.

Foi feita a análise total das amostras, sem a separação da fase arenosa da fase caulinítica.

Após a sua umidade ter sido retirada, cada amostra foi homogeneizada com a mesma quantidade da mistura B (ver item 1.3.2) e colocada no eletrodo para a queima.

### 2.2.1 - Análise qualitativa e quantitativa das amostras.

A análise foi feita segundo o procedimento descrito para a preparação das curvas de trabalho para os elementos. Deste modo, pôde-se obter os valores das relações entre as intensidades das raias dos elementos e as correspondentes raias do padrão interno, de acordo com a região de comprimento de onda. Estes valores foram comparados com os valores contidos nas curvas de trabalho para cada elemento, a fim de poder-se obter o teor dos elementos nas amostras.

Para efeito de facilidade de cálculos, determinou-se a concentração dos elementos a partir dos valores dos coeficientes das curvas fotométricas e das curvas de trabalho. Para o cálculo das concentrações a partir das intensidades relativas para cada linha nas amostras, foi utilizada a equação (1.7) na seguinte forma:

$$\log C_{el} = 1/n (\log I_{el}/I_{Ge} - \log k) \quad (2.1)$$

onde  $C_{el}$  é a concentração procurada, em ppm.

A seguir são apresentadas as tabelas dos resultados obtidos da leitura dos valores da função P das raias escolhidas para análise, nas amostras utilizadas neste trabalho. Os valo

res tomados são as médias dos lidos para cada amostra, sendo fornecido o valor referente ao "background", quando apresentado pela linha. O Cd não foi evidenciado na análise das amostras, motivo pelo qual os valores a ele relativos não aparecem aqui mencionados. O desvio máximo em relação à concentração média, citada para cada amostra na tabela 2.6, foi o seguinte:

elemento	desvio máximo
Ni	$\pm$ 1,4ppm ou 20%
Co	$\pm$ 3,0ppm ou 19%
Ag	$\pm$ 3,0ppm ou 9,2%
Cu	$\pm$ 2,5ppm ou 12,3%
Cr	$\pm$ 3,0ppm ou ~20%
Pb	$\pm$ 8,0ppm ou 7,7%
Mn	$\pm$ 2,2ppm ou 14%

Como foram feitas 3 análises de cada amostra, não foi possível calcular o desvio padrão. Este desvio apresentado é o máximo acima ou abaixo das médias obtidas nas análises.

Tabela 2.3 - Função P para as amostras analisadas

	Ge <sub>1</sub>	Ni	Co	Ag	Cu	Cr	Ge <sub>2</sub>	Pb	Mn
1C	C98	B91	B50	C90	C125	C33	C140	B118	C104
BG	—	-22	3	-16	—	-22	11	15	—
2C	C107	B75	B28	C91	C122	B40	C141	B101	C61
BG	—	-22	-14	-20	—	29	16	15	—
3C	C109	B64	B42	C91	B113	B46	C141	B107	C101
BG	—	-20	-1	-10	—	35	19	15	—
4C	C94	B69	B46	C75	B102	B48	C121	B84	B37
BG	—	-13	5	-15	—	25	-4	15	—
5C	C106	B44	B25	B104	B98	B42	C120	B84	B40
BG	—	-18	-8	-15	—	25	-16	15	—
6C	C106	B37	B38	C98	C94	B30	C145	B123	B28
BG	—	-26	-6	-13	—	19	17	15	—
7C	C99	B70	B50	C103	C75	B33	C134	B96	B71
BG	—	-12	8	-15	—	19	11	15	—
8C	C100	B33	B38	B122	B103	B14	C137	B116	B104
BG	—	-20	1	-18	—	8	15	16	—
9C	C91	—	B38	C67	B123	B52	C132	B111	B18
BG	—	—	-5	-18	—	37	5	15	—
10C	C104	B66	B38	C80	B115	B37	C139	B96	C69
BG	—	-22	0	-19	—	25	12	16	—
11C	C104	B46	B42	B101	B115	B33	C118	B81	B78
BG	—	-7	12	-9	—	19	-15	16	—
12C	C105	B63	B50	C83	C71	B44	C140	B90	B83
BG	—	-8	12	-9	—	33	12	15	—
13C	C108	B64	B46	C91	B125	B42	C144	B107	B86
BG	—	-12	9	-10	—	30	17	15	—
14C	C100	B40	B30	C72	B86	B35	C136	B86	B107
BG	—	-14	1	-11	—	25	11	15	—
15C	C109	B46	B28	B104	B120	B44	C108	B72	B69
BG	—	-16	0	-12	—	25	-23	15	—
16C	C110	B44	B61	C118	B117	B61	C135	B96	B90
BG	—	3	19	-15	—	46	20	15	—
17C	C107	B44	B35	C121	B68	B28	C136	B96	B90
BG	—	-15	2	-11	—	17	21	15	—
18C	C85	B55	B46	B116	C67	C25	C101	B59	B40
BG	—	3	14	5	—	-29	-20	15	—
19C	C114	—	B42	C111	B35	B33	C106	B63	B69
BG	—	—	11	-12	—	17	-7	25	—
20C	C110	B19	B46	B114	B25	B17	C102	B63	B40
BG	—	-10	5	-16	—	4	-10	30	—
21C	C89	B19	B35	B105	B8	B28	C107	B59	B35
BG	—	-21	-4	-16	—	17	-20	17	—
22C	C97	B67	B33	C98	B113	B40	C102	B65	B89
BG	—	-13	5	-15	—	25	2	16	—
23C	C90	B77	B42	C88	B90	B50	C93	B63	B74
BG	—	-15	7	-15	—	22	1	16	—
24C	C88	B53	B40	B116	B65	B44	C100	B69	B50
BG	—	-6	7	-34	—	17	-24	16	—
25C	C106	B63	B43	C90	B109	B30	C116	B72	B50
BG	—	-4	15	-12	—	17	-11	16	—

Os valores na tabela 2.3 apresentados, representam a média dos três valores lidos para cada amostra. As letras A, B, C, antes de cada valor, indicam os filtros nos quais foram lidos os valores das funções. O símbolo BG, indica o valor da função para o "background", para as linhas que o apresentaram.

Tabela 2.4 - Intensidades transformadas pelas curvas fotométricas

	Ge <sub>1</sub>	Ni	Co	Ag	Cu	Cr	Ge <sub>2</sub>	Pb	Mn
1C	70	26	7,8	53	123	13	331	87	138
2C	85	18	4,6	54	117	2,0	340	57	46
3C	88	14	6,3	53	46	2,3	339	64	127
4C	65	15	6,4	37	37	4,4	203	32	12
5C	83	8	3,7	35	34	3,0	200	32	13
6C	83	24	5,8	64	65	2,0	277	101	9,4
7C	69	16	7,3	71	44	2,6	283	45	28
8C	73	6	5,5	52	37	0,7	305	82	66
9C	60	-	5,7	52	57	3,5	270	71	7,3
10C	79	15	5,3	41	48	2,0	323	46	56
11C	79	8	4,9	32	48	2,6	190	29	34
12C	81	13	6,8	44	41	2,2	331	39	38
13C	86	14	6,0	53	59	2,2	366	64	41
14C	73	7	3,7	34	26	1,7	298	34	70
15C	88	8	3,5	35	54	3,6	147	22	27
16C	90	6	9,2	99	50	4,4	288	46	46
17C	85	8	4,5	105	18	1,6	294	46	46
18C	54	9	6,0	44	38	11	121	14	13,6
19C	98	-	5,0	84	9,3	2,6	136	14	27
20C	90	3	6,0	44	7,6	1,2	124	13	13,6
21C	58	4	5,0	36	5,3	1,6	138	14	11,2
22C	69	15	3,8	64	46	2,6	121	17	45
23C	60	19	5,5	50	29	5,4	94	16	30
24C	57	10	5,0	47	17	4,8	119	20	16,5
25C	83	12	4,8	52	43	2,0	179	22	16,5

Os valores acima mencionados foram obtidos pela transformação dos valores para a função P citados na tabela 2.3. A intensidade referente ao "background" já está subtraída, assim como o fator do filtro em que foi feita a leitura da função P já foi levado em consideração.

Tabela 2.5 - valor relativo entre as intensidades das linhas dos elementos e das linhas do padrão interno

	Ni	Co	Ag	Cu	Cr	Pb	Mn
1C	0,371	0,111	0,76	1,76	0,186	0,263	0,412
2C	0,212	0,054	0,64	1,38	0,024	0,168	0,135
3C	0,160	0,072	0,60	0,52	0,026	0,189	0,375
4C	0,230	0,099	0,57	0,57	0,068	0,158	0,059
5C	0,096	0,045	0,42	0,41	0,036	0,160	0,065
6C	0,290	0,070	0,77	0,78	0,024	0,270	0,025
7C	0,230	0,100	1,00	0,64	0,038	0,158	0,099
8C	0,082	0,075	0,71	0,50	0,010	0,269	0,216
9C	----	0,095	0,87	0,95	0,058	0,263	0,027
10C	0,189	0,067	0,52	0,61	0,025	0,142	0,173
11C	0,101	0,062	0,40	0,61	0,033	0,153	0,179
12C	0,160	0,084	0,54	0,50	0,027	0,118	0,115
13C	0,160	0,070	0,62	0,69	0,026	0,175	0,112
14C	0,096	0,051	0,47	0,36	0,023	0,085	0,230
15C	0,091	0,039	0,40	0,615	0,041	0,153	0,184
16C	0,067	0,100	1,10	0,56	0,049	0,158	0,160
17C	0,094	0,053	1,24	0,21	0,019	0,156	0,156
18C	0,167	0,111	0,81	0,70	0,200	0,119	0,112
19C	----	0,051	0,86	0,095	0,027	0,103	0,199
20C	0,033	0,067	0,49	0,084	0,013	0,105	0,110
21C	0,070	0,066	0,62	0,09	0,028	0,101	0,081
22C	0,217	0,055	0,93	0,67	0,038	0,140	0,372
23C	0,317	0,092	0,83	0,48	0,090	0,170	0,320
24C	0,175	0,068	0,83	0,30	0,084	0,168	0,138
25C	0,145	0,058	0,63	0,52	0,024	0,123	0,092

A tabela 2.5 apresenta o valor relativo entre a intensidade de cada linha escolhida para análise de um elemento e a intensidade da linha de referência do germanio na respectiva amostra, de acordo com o comprimento de onda. Os valores apresentados foram obtidos a partir daqueles da tabela 2.4.

Tabela 2.6 - Concentração, em ppm, dos elementos nas amostra analisadas

	Ni	Co	Ag	Cu	Cr	Pb	Mn
1C	19,5	25,5	35	84,5	33	176,5	43,5
2C	9	10	29	60,5	≤15	107,5	11,5
3C	6	14,5	27	16	≤15	122,5	38,5
4C	10	22	25,5	18	≤15	100,0	4,5
5C	3	≤7,7	16	11,5	≤15	101,5	5,0
6C	14	14	35	27,5	≤15	181,5	1,5
7C	10	22	47	21	≤15	100,0	8,0
8C	2	15	32	15	≤15	181,0	20,0
9C	-	20,5	40	36,5	≤15	176,5	2,0
10C	7,5	13	23	20	≤15	89,0	15,5
11C	3	12	17	20	≤15	96,5	16,0
12C	6	17,5	24	15	≤15	72,5	9,5
13C	6	14	28	23,5	≤15	122,0	9,5
14C	3	9	21	9,5	≤15	50,5	21,5
15C	2,5	≤7,7	17	20	≤15	97,0	16,5
16C	2	22	52,5	17,5	≤15	100,0	14,0
17C	3	9,5	60	4,5	≤15	99,0	14,0
18C	6,5	25,5	37,5	24	36,5	73,0	9,5
19C	-	9	40	1,5	≤15	62,5	17,5
20C	≤0,7	13	21,5	1,5	≤15	63,5	9,0
21C	2	18	28	1,5	≤15	61,0	6,5
22C	9	10	44	22,5	≤15	87,5	38,0
23C	15,5	20	38,5	14,5	≤15	108,5	32,0
24C	7	18,5	38,5	7,5	≤15	107,5	12,0
25C	5	11	28,5	16	≤15	76,0	7,5

Os valores apresentados na tabela 2.6 foram obtidos através da equação 2.1, utilizando os valores das intensidades relativas da tabela 2.5 e coeficientes da tabela 1.4. Os valores que seguem o símbolo < são os inferiores aos limites mínimos de detecção citados na tabela 1.7.

### 2.3 - Minerais pesados e o quartzo.

Minerais pesados são considerados todos aqueles com densidade superior à do bromofórmio ( $d = 2,89$ ), que é o líquido comumente utilizado para a separação dos minerais pesados dos leves (Feo. Codecido, 1956). Neste trabalho foi utilizado, para este fim, o tetrabromoetano, cuja densidade é igual a 2,96, que embora apresente a desvantagem de não separar completamente a biotita ( $d = 2,9$  a 3,1) que possa estar presente (Poole, 1958), possui uma densidade bastante superior a da caulinita que é de 2,63 (Tröger, 1971). A amostra foi adicionada ao líquido pesado e centrifugada a cerca de 3000 rotações por minuto, durante 40 minutos, a camada de minerais leves foi decantada e a camada pesada foi novamente centrifugada por 20 minutos a 3000 rotações por minuto. Este procedimento foi repetido mais duas vezes visando a eliminação total da caulinita presente. Apesar disto, no entanto, sempre foi evidenciada a permanência de pequenas quantidades da mesma após este processo.

Os concentrados de minerais pesados obtidos foram preparados em uma lâmina de pó para análise no microscópio, utilizando Aroclor, com índice de refração igual a 1,665, como meio de imersão. A determinação microscópica dos minerais foi dificultada pela pequena dimensão de seus grãos, sendo possível, nesta fase, reconhecer apenas a presença de grande quantidade de zircão entre eles. Para solução do problema da análise, foi solicitada a extremamente valiosa ajuda do Prof. Dr. Walter

A. Schnitzer, da Universidade de Würzburg, Alemanha Ocidental, que analisou algumas das amostras. Segundo comunicação verbal do Prof. Dr. Walter A. Schnitzer, o caulim deve ter a seguinte associação de minerais pesados:

Minerais pesados	% estimada
Zircão	93,0%
Turmalina	5,5%
Rutilo	0,5%
não identificáveis	1,0%

Na análise dos minerais pesados registrada por Hurst e Bósio(1975), do caulim do rio Capim, foi evidenciada ainda a presença da monazita em uma porcentagem superior a da turmalina.

#### 2.3.1 - Discussão dos resultados obtidos pela análise dos minerais pesados.

Na literatura geológica é citada com bastante frequência a utilização de minerais pesados como indicador da proveniência de sedimentos(Doeglas, 1940; Rittenhouse, 1943; Krynine, 1946; Vatan, 1950; Hoppe, 1957; Tomita, 1954; Feo-Codecido, 1956; Blatt, 1967; Füchtbauer e Müller, 1970; Pettijohn, Potter e Siever, 1972 e muitos outros).

Os minerais pesados do caulim do rio Capim, apresentam, ao microscópio, as seguintes características:

zircão - em pequenos grãos prismáticos alongados, idiomórficos, não arredondados, grande parte dos quais apresentando ~~estrut~~

tura zonada.

turmalina - em grãos idiomórficos, angulosos e apresentando forte plecroismo (marron claro a azul).

rutilo - em grãos muito pequenos.

Fotomicrografias dos minerais pesados são apresentadas nas figuras 13,14,15 e 16.

Turmalina e zircão são os minerais pesados mais comuns (Krynnine, 1946, Vatan, 1950, Poldevaart, 1955, Blatt, 1967) e talvez por isto os mais estudados e utilizados como indicadores da rocha mãe de sedimentos. Callender e Folk (1958) sugerem que o grau de idiomorfismo do zircão é significante para a determinação da rocha original de sedimentos. O zircão de origem granítica apresenta quase sempre hábito de longa forma prismática (Pettijohn, Potter e Siever, 1972). Segundo Hoppe (1962), diferentes condições de formação ocasionam diferentes formas externas para o zircão, de modo que a origem de uma rocha pode ser determinada através da forma e do hábito dos grãos de zircão que ela contém. Grãos de zircão idiomórficos e de hábito alongados são característicos de rochas ígneas (Wyatt, 1954).

A turmalina foi estudada extensivamente por Krynnine (1946) que sugere um método de determinação da origem de sedimentos no qual é levado em consideração a variação da cor e na morfologia da mesma. Segundo este autor, a turmalina proveniente de granito ocorre comumente na forma de cristais idiomórficos pequenos ou médios, frequentemente cheios de bolhas e cavidades, com sua cor variando de marron a verde ou rósea.

Outros estudos feitos sobre zircão e turmalina mostram que nos grãos de zircão derivados de granito existe uma forma de crescimento zonar perturbada (Hoppe, 1962). A turmalina é um mineral muito comum em granito, quase nunca encontrado em um processo hidrotermal (Tröger, 1967).

Além do mais, zircão, turmalina e rutilo são os minerais pesados mais resistentes à decomposição química e a sua presença dos três em um sedimento pode indicar que o mesmo foi submetido a forte lixiviação continental (Vatan, 1950).

#### 2.3.2 - Origem do caulim do rio Capim segundo a associação dos minerais pesados e o grau de arredondamento do quartzo.

O grau de arredondamento dos grãos de quartzo de um sedimento, é dependente da distância percorrida durante o seu transporte (Schnitzer, 1957). Os grãos de quartzo do caulim do rio Capim apresentam um baixíssimo grau de arredondamento sendo a maioria deles totalmente angulosos. Isto leva a concluir que o caulim foi transportado a distâncias muito pequenas ou foi formado no próprio local.

A estrutura zonada e a forma alongada do zircão com grãos idiomórficos não arredondados e o idiomorfismo da turmalina, seu pleocroismo variando de marron a azul e seus grãos angulosos e a presença do rutilo e da monazita, levam à conclusão de que o caulim do rio Capim provém de uma rocha granítica (Feo. Codeci do, 1956 e Pettijohn, Potter e Siever, 1972), submetida a um processo de forte lixiviação continental (intemperismo) no próprio local onde o depósito hoje se encontra, ou ~~muito provavelmente~~.

## CAPÍTULO III

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

#### 3.1. - Discussão.

A utilização do conteúdo de elementos traços de materiais geológicos diversos como base para a determinação de seus processos de formação é uma prática recente. Uma síntese das possibilidades neste campo, é fornecida por Schroll (1976). Este autor conclui que o conteúdo de elementos traços é uma importante ferramenta na determinação da origem de vários tipos de depósitos, que deve ser aplicada em conjunto com outros métodos para diminuir a possibilidade de erro na determinação.

Neste trabalho tenta-se aplicar referido método na determinação da origem do caulim do rio Capim. Como base para comparação, são utilizados teores de elementos traços de caulim da Europa, América, Ásia e África, de condições de formação conhecidas, analisados por diversos autores. O teste de aplicabilidade do método é feito por comparação com as conclusões geológicas citadas na literatura para a formação do depósito de caulim do rio Capim, assim como com as obtidas pelo estudo da associação dos minerais pesados do depósito efetuado neste trabalho.

A distribuição dos elementos traços e a associação dos minerais de um depósito são em geral, dependentes das relações genéticas e das propriedades cristaloquímicas. Assim, as relações genéticas de um depósito devem poder ser extraídas de um exame feito na distribuição dos elementos traços e na associação

ção mineralógica deste depósito (Hegemann e Albrecht, 1954).

Koster (1969), analisou amostras provenientes de 10 diferentes depósitos de caulim da Europa e 3 da América. Embora a associação de elementos traços seja muito variada de caulim para caulim ou mesmo dentro de um mesmo depósito, aqueles formados por processos semelhantes e a partir de um mesmo tipo de rocha, apresentam características no padrão de distribuição dos elementos traços, que os diferenciam dos outros. Assim, por exemplo, os caulins derivados de granito e formados no local de deposição, apresentam alta concentração de Pb e baixa de Ni.

McLaughlin (1959), analisou amostras de 6 diferentes tipos de caulim e sugere que aqueles formados a partir de granito e metamorfito apresentem um teor elevado de Cr.

Segundo Mossner, Weber e Gac (1974), que estudaram caulins originados de xisto anfibólico e de granito, o proveniente de granito contém pouco ou mesmo nenhum Co, Ni e Cr, enquanto que apresentam elevado teor de Pb.

Estudos efetuados por Wolfenden (1965) e Mukherjee, Rao e Karunakaran (1969), registram elevados teores de Cr e Ni para os caulins derivados de rocha básica e formados no local de deposição, assim como um elevado teor de Mn e Cr nos derivados de rochas metamórficas.

Levando em consideração estes dados faz-se, aqui, uma comparação entre o padrão de distribuição dos elementos traços das amostras do caulim do rio Capim e o padrão de distribuição dos elementos traços das amostras de caulim analisa-

das pelos autores acima mencionados, com a finalidade de determinar a possibilidade de aplicação do método para extrair conclusões relativas à genese do depósito em estudo.

A seguir, apresentam-se duas tabelas dos resultados das análises feitas por Wolfenden (1965), Mukherjee, Rao e Karunakaran (1969), Köster (1969) e Mosser, Weber e Gac (1974), contendo as indicações sobre a origem, como o tipo da rocha mãe, o processo de formação e o local em que o depósito foi formado. Na tabela 3.1 é apresentada a variação do teor de cada elemento traço analisado e na tabela 3.2, o teor médio de cada elemento, agrupando-se os depósitos de acordo com as suas semelhanças genéticas. São apresentados, também, os valores obtidos neste trabalho para as concentrações dos elementos traços no caúlim do rio Capim.

O resultado que se pode ter expressa o fato de que o caúlim do rio Capim tem um padrão de distribuição de elemento traços muito semelhante aos dos caulins de número 1 e 2 (nos teores de Ni, Cu, Cr, Pb e Mn), 3 (teores de Ni, Co, Cr e Pb), 5 (teores de Co, Cu, Cr e Pb), 7 (teores de Cu, Cr, Pb e Mn), 6 e 9 (teores de Ni, Cu, Cr e Mn), 4 (teores de Ni, Cu e Cr) e número 16 (teores de Co, Cu e Cr). Destes poder-se-ia eliminar o de número 16, por apresentar um teor muito baixo de Pb em relação ao rio Capim e aos dos outros semelhantes. Ficariam então os caulins 1,2,3,4,5 (originados de granito por intemperismo e formados no próprio local de deposição), 6,7 (originados de granito por processo não bem definido e formados no próprio local de deposição) e 9 (originado de um felsito, que é

uma rocha ácida muito semelhante ao granito, por intemperismo e formado no próprio local de deposição.

Considerando-se a variação do teores médios, constantes da tabela 3.2, verifica-se a semelhança do caulin do rio Capim com os dos grupos 1 e 2 (nas variações das médias dos teores dos elementos Ni, Cu, Cr, Pb e Mn). O grupo 1 é o de caulins originados de granito por intemperismo e formados no próprio local de deposição, enquanto que o grupo 2 é dos caulins originados de granito, formados no próprio local de deposição, cujo processo de formação não é muito bem definido na literatura, se intemperíco ou hidrotermal, se bem que as evidências levem a crer em intemperismo, embora trabalhos anteriores ao de Köster (1969) indiquem um possível processo hidrotermal. Pode-se então considerar a semelhança apenas com o grupo 1.

Desta comparação feita, tanto da tabela 3.1, como da tabela 3.2, pode-se concluir, que a distribuição dos elementos traços do caulin do rio Capim indica claramente que o mesmo foi formado pelo intemperismo de uma rocha granítica, no mesmo local onde hoje o depósito é encontrado, ou próximo do mesmo.

Tabela 3.1 – Variação do teor dos elementos

No.	local	autor	rocha mãe	processo de formação	modo de deposição	Ni	Co	Cu	Cr	Pb	Mn
1	Tischenreuth Alemanha	Küster(1969)	granito	intempérismo	não transportado (autóctono)	2-12	-	5-29	15-20	50-60	7-100
2	Zettlitz Alemanha	Küster(1969)	granito	intempérismo	não transportado (autóctono)	4-6	-	2-8	8-12	67-198	18-22
3	Schwartberg Austria	Küster(1969)	granito	intempérismo	não transportado (autóctono)	-	-	0-4	8-14	52-75	-
4	Fleury sur Loire França	Küster(1969)	granito	intempérismo	não transportado (autóctono)	15	-	20	11	59	-
5	República Central Africana	Mosser, Weber e Gac(1974)	granito	intempérismo	não transportado (autóctono)	25-66	<2-17	11-39	<5	6-81	-
6	Cornwall Inglaterra	McLaughlin(1969)	granito	intempérismo ou proc. hidrotermal?	não transportado (autóctono)	0-10	-	29-40	1-9	20-40	16-63
7	Bretagne França	Küster(1969)	granito	intempérismo ou proc. hidrotermal?	não transportado (autóctono)	-	-	8-19	0-37	112-135	3-5
8	Kemmlitz Alemanha	Küster(1969)	quarzo porfiro	intempérismo	não transportado (autóctono)	-	-	8	-	21	-
9	Burela Espanha	Küster(1969)	felsito	intempérismo	não transportado (autóctono)	0-15	-	2-19	12-23	12-32	29-37
10	Géorgia E.U.A.	McLaughlin(1959)	granito e metamorfito	intempérismo	transportado (alóctono)	31-45	-	12-17	79-158	22-61	0-16
11	Carolina do Sul E.U.A.	Küster(1969)	granito e metamorfito	intempérismo	transportado (alóctono)	47-61	-	10-14	78-116	29-46	-
12	Milos Grecia	Küster(1969)	vulcanito	hidrotermal	não transportado (autóctono)	5	-	-	22	18	47
13	Birbhum Índia	Mukherjee, Rao e Karunakaran(1969)	gneiss	intempérismo	não transportado (autóctono)	25-27	-	39-42	175-190	28-32	167-163
14	Birbhum Índia	Mukherjee, Rao e Karunakaran(1969)	gneiss	intempérismo	transportado (alóctono)	35-36	-	35-37	157-158	26-28	215-238
15	Sarawak Malásia	Wolfenden(1965)	lava andes- sitica	intempérismo	não transportado (autóctono)	90-240	34-100	-	150-360	-	300-2200
16	República Central Africana	Mosser, Weber e Gac(1974)	xisto anfi- bolítico	intempérismo	não transportado (autóctono)	35-128	<2-43	68-117	5-264	<2-6	-
17	Hirschau-Schnaittern- bach - Alemanha	Küster(1969)	arcosito	intempérismo	não transportado (autóctono)	0-17	-	91-226	13-29	250-1060	8-111
18	Novo México E.U.A.	McLaughlin(1959)	?	intempérismo?	transportado (alóctono)	10	-	-	-	9	4

Tabela 3.2 - Teor médio dos elementos

No.	Rocha mãe	Processo de formação	modo de deposição	Ni ppm	Co ppm	Cu ppm	Cr ppm	Pb ppm	Mn ppm
1	granito	intemperismo	não transportado (autoctono)	0-42	0-9	2-21	5-17	27-130	0-53
2	granito	intemperismo ou proc. hidrotermal?	não transportado (autoctono)	0-4	-	14-33	5-19	28-124	4-41
3	quarzo pôrfiro	intemperismo	não transportado (autoctono)	-	-	8	-	21	-
4	felsito	intemperismo	não transportado (autoctono)	11	-	12	18	19	33
5	granito e metamorfito	intemperismo	transportado (alóctono)	36-54	-	12-15	97-105	38-40	0-6
6	vulcanito	hidrotermal	não transportado (autoctono)	5	-	-	22	18	47
7	gneiss	intemperismo	não transportado (autoctono)	26	-	41	178	30	170
8	gneiss	intemperismo	transportado (alóctono)	35,5	-	36	163	27	225
9	lava andesítica	intemperismo	não transportado (autoctono)	170	67	-	160	-	330
10	xisto enfiolítico	intemperismo	não transportado (autoctono)	73	21	86	73	<2	-
11	arcosio	intemperismo	não transportado (autoctono)	6	-	160	20	461	43
CAULIM DO RIO CAPIM BRASIL									
				6,9	15,9	20,4	~15	104,5	15,3

### 3.2. - Conclusão

Segundo Hurst e Bósio (1975), a posição consistente da camada de caúlim no horizonte C de um perfil laterítico de intemperismo, a textura sedimentar característica da ~~Formação~~ Barreiras e a textura secundária do horizonte C, mostram claramente que o caúlim do rio Capim é um produto de ~~a~~ intemperismo tropical local.

A composição mineralógica dos minerais pesados e a forma dos grãos de quartzo do caúlim do rio Capim mostram que é um depósito sedimentar não transportado ou muito pouco transportado, originado de granito por intemperismo.

Estas duas previsões são confirmadas pelo padrão de distribuição dos elementos traços do depósito segundo a comparação feita com o padrão de distribuição de outros depósitos de caúlim. Em outras palavras, o método da determinação da gênese de um depósito de caúlim a partir de seus elementos traços, é válido para o caúlim do rio Capim, o que confirma as afirmações de Hegemann e Albrecht (1954), Köster(1969) e Schroll (1976).

### AGRADECIMENTOS

Ficam aqui os agradecimentos ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas, pela atenção concedida quando da realização do trabalho.

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

Ao Dr. Thomas Scheller pela assistência no decorrer do trabalho.

Não poderia deixar de lembrar a ajuda recebida de George Borinski, durante o trabalho de coleta de amostras.

Ao Prof. Dr. Roland G. Schwab, que como orientador, foi o responsável pela direção do caminho a seguir para à conclusão do trabalho.

Finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuiram para a execução do trabalho e que aqui não puderam ser mencionados.

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L.H. (1954) - Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates - Pergamon Press - London.
- AHRENS, L.H. and TAYLOR, S.R. (1961) - Spectrochemical Analysis, 2º. edição, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. - Reading, Massachusetts.
- BLATT, H. (1967) - Provenance determinations and recycling of sediments, Jour. Sed. Petrology 37, 1031-1044.
- CALLENDER, D.L. and FOLK, R.L. (1958) - Idiomorphic zircon, key to vulcanism in the lower Tertiary sands of Central Texas, Am. Jour. Sci. 257, 257-269.
- DOEGLAS, D.J. (1940) - The importance of the heavy mineral analysis for regional sedimentary petrology, National Research Council, Committee on Sedimentation Report, 1939-1940, 102-121.
- FEO-CODECIDO, G. (1956) - Heavy mineral techniques and their application to venezuelan Stratigraphy, Am. Assoc. Petroleum Geologists, 40, 984-1000.
- FÜCHTBAUER, H. und MÜLLER, G. (1970) - Sedimente und Sedimentgesteine - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung - Stuttgart.
- GERLACH, W. (1925) - Zur Frage der richtigen Ausführung und Deutung der "quantitativen Spektralanalyse", Z. anorg. Chemie, 142, 383-398.
- HEGEMANN, F. und ALBRECHT, F. (1954) - Zur Geochemie oxydischer Eisenerze, Chemie der Erde, 17, 82-103.

- HONERJÄGER-SÖHM, M. und KAISER, H. (1944) - Berücksichtigung des Untergrundes bei Messung von Intensitätsverhältnissen, Spectrochimica Acta, 2, 396-416.
- HOPPE, G. (1957) - Das Erscheinungsbild der akzessorischen Zirkone des Lauzitzer Granodiorits von Wiesa bei Kamenz und seine petrogenetische Auswertung, Geologie, 6, 289-305.
- HOPPE, G. (1962) - Petrogenetisch auswertbare morphologische Erscheinungen an akzessorischen Zirkonen, N. Jb. Miner., Abh. 98, 35-50.
- HURST, V.J. and BÓSIO, N.J. (1975) - Rio Capim Kaolin deposits-Brazil, Economic Geology, 70, 990-992.
- KAISER, H. (1947) - Die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit, Spectrochimica Acta, 3, 40-67.
- KÖSTER, H.M. (1966) - Zur Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse von Rubidium, Strontium, Barium und Blei in Kaolinen und Tonen, Contr. Min. and Petrol., 12, 168-172.
- KÖSTER, H.M. (1969) - Beiträge zur Geochemie der Kaoline, International Clay Conference 1969, vol. 1, 273-281.
- KRYNINE, P.D. (1946) - The tourmaline group in sediments. Journal of Geology, 54, 65-87.
- MANNKOPFF, R. und PETERS, Cl. (1931) - Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen Z. Physik, 70, 444-453.
- McLAUGHLIN, R.J.W. (1959) - The geochemistry of some Kaolinitic clays, Geochimica et Cosmochimica Acta, 17, 1-16.
- MOSSER, C., WEBER, F. et GAC, J.Y. (1974) - Elements dans des Kaolinites d'alteration formées sur granite et schiste amphiphiles

- boliteux en République Centrafricaine, Chemical Geology, 14, 95-115
- MUKHERJEE, B., RAO, M:G: and KARUNAKARAN, C.(1969) - Genesis of haolin deposits of Birbhum, West Bengal, India, Clay Mine tals, 8, 161-170.
- PETTIJOHN, F.J., POTTER,PE., and SIEVER, R.(1972) - Sand and Sandstone - Spring Verlag - Berlin, Heidelberg, New York.
- POLDEVAART, A. (1955) - Zircons in rocks, pt. 1, Sedimentary rocks, Am jour. Sci., 253, 433-461.
- POOLE, D.M. (1958) - Heavy mineral variation in San Antonio and Mesquite bays of the Central Texas coast, Sed. Petrology, 28, 65-74.
- PRICE, W:j: (1952) - Evaluation in spectrographic analysis, Spectrochimica Acta, 5, 278-285.
- RITTENHOUSE, G. (1943) - Transportation and deposition of heavy minerals, Geol. Soc. America Bull., 54, 1725-1780.
- SCHNITZER, W.A. (1957) - Die Lithologie und Paleogeographie des Buntsandsteins am Westrand der Böhmischen Masse, Erlanger Geologische Abhandlungen, 24, 1-130.
- SCHROLL E. (1974) - Analytische Geochemie, Band I, Methodik - Ferdinand Enke Verlag - Stuttgart.
- SCHROLL, E. ( 1976) - Analitische Geochemie, Band, II,Grundlagen und Anwendungen - Ferdinand Enke Verlag - Stuttgart.
- SMALES, A.A. and WAGER, L.R. (1960) - Methods in Geochemistry- Interscience Publishers, Inc. - New York.
- SEITH., W. und RUTHARDT, K. (1970) - Chemische Spektralanalyses - Springer Verlog - Berlin, Heidelberg, New York.
- TOMITA, T. (1954) - Geologic significance of the color of granite

- te Zircon and the discovery of the precrambrian in Japan, Kyushu Univ. Fac. Sci. Memoir, 4, 135-161.
- TRÖGER, W.E. (1967) - Optische Bestimmung der gesteinbildenden Minerale, Teil 2, Textband - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung - Stuttgart.
- TRÖGER, W.E. (1971) - Optische Bestimmung der gesteinbildenden Minerale, Teil 1, Bestimmungstabellen, 4<sup>a</sup> edição - E. Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung - Stuttgart.
- VATAN, A. (1950) - General aspects of sedimentation in the geological basins of France, Juor, Sed. Petrology, 20, 65-73.
- WOLFENDEN, E.B. (1965) - Geochemical Behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Geochimica et Cosmochica Acta, 29, 1051-1062.
- WYATT, M. (1954) - Zircon as provenance indicators. American Mineralogist, 39, 983-980.

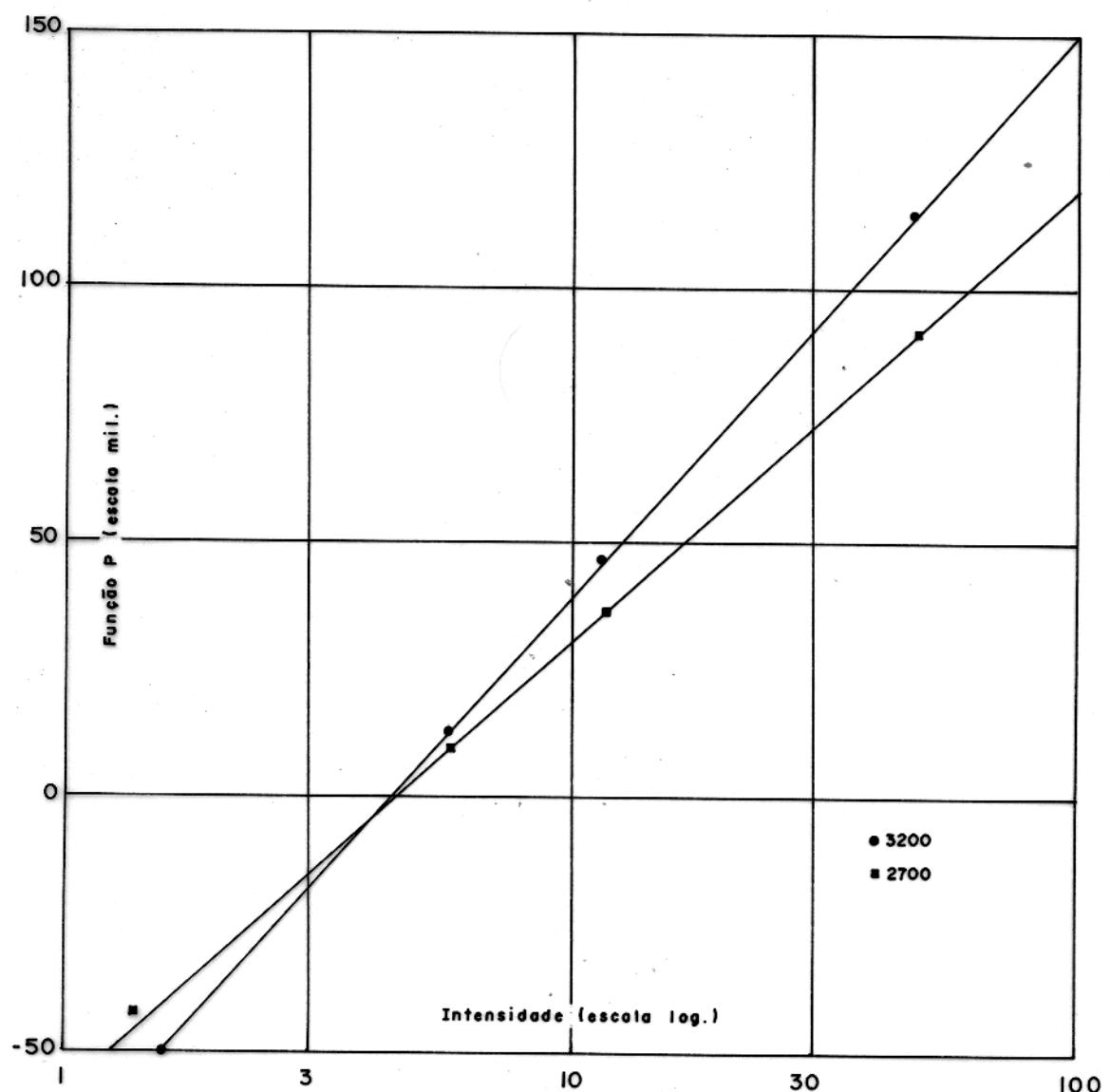


FIGURA 1 - CURVAS FOTOMÉTRICAS PARA AS DUAS REGIÕES  
DE COMPRIMENTO DE ONDA.

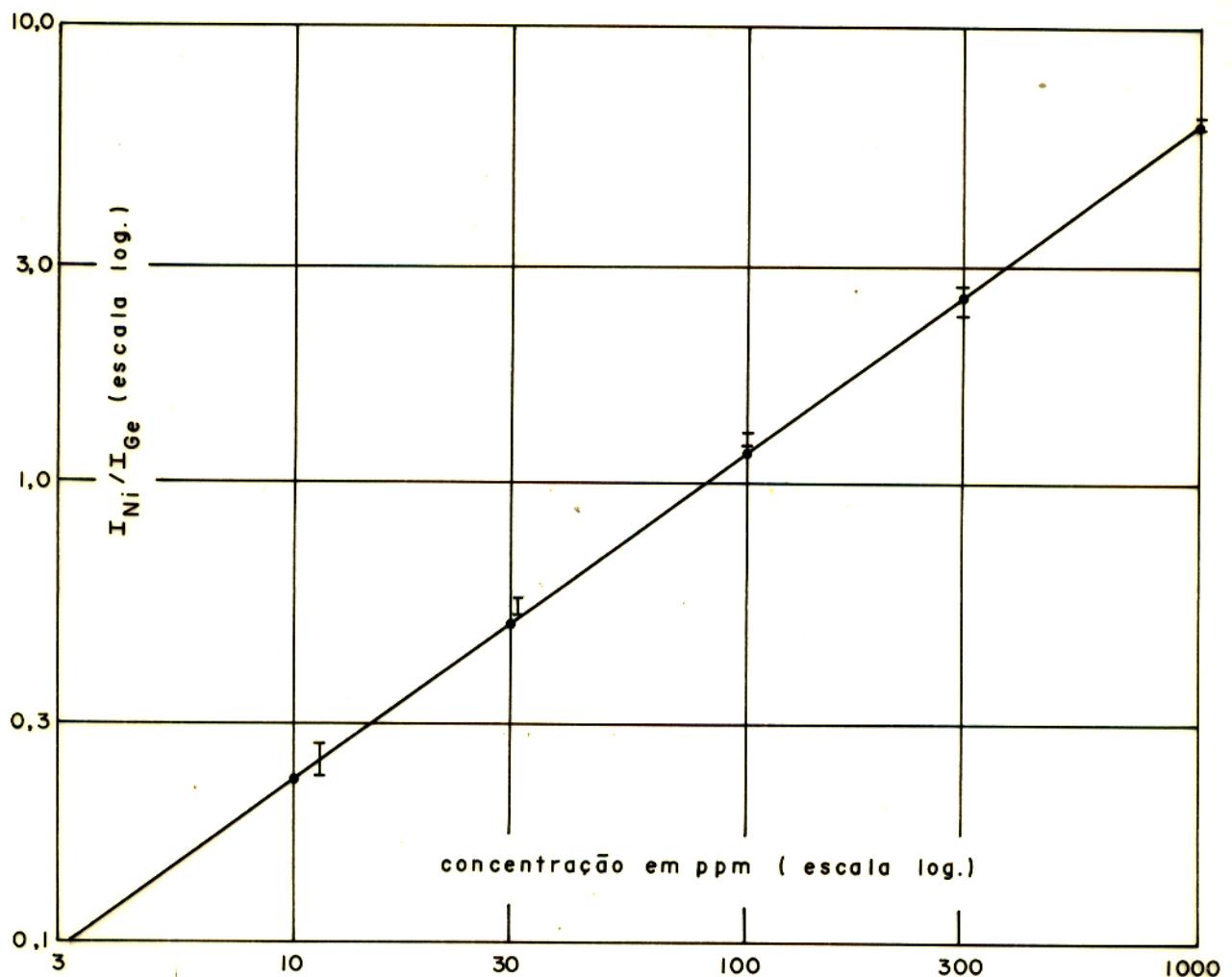


FIGURA 2 - CURVA DE TRABALHO PARA O Ni (3414 Å)

• VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.

▀ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PRÉPARADOS.

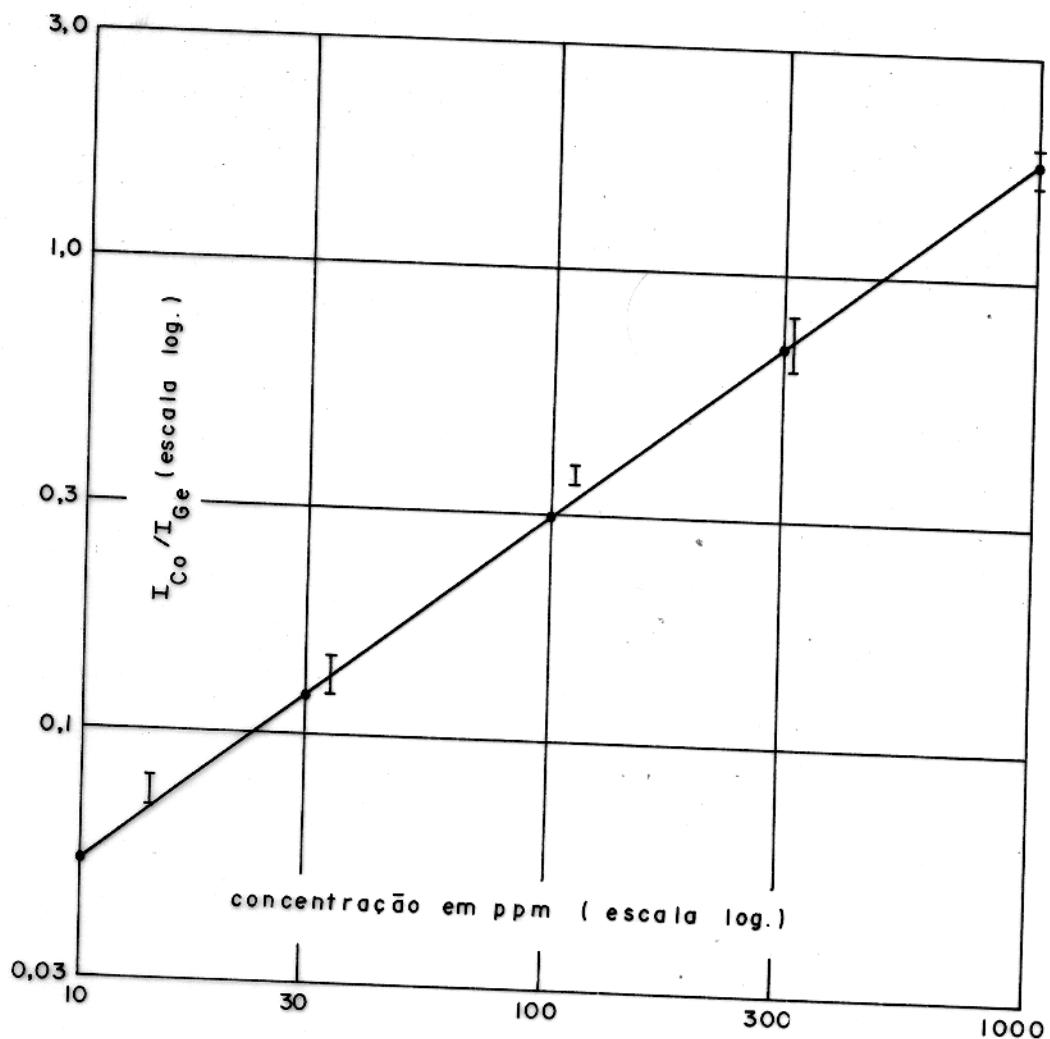


FIGURA 3 - CURVA DE TRABALHO PARA O Co (3405 Å)

• VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.

▀ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PREPARADOS.

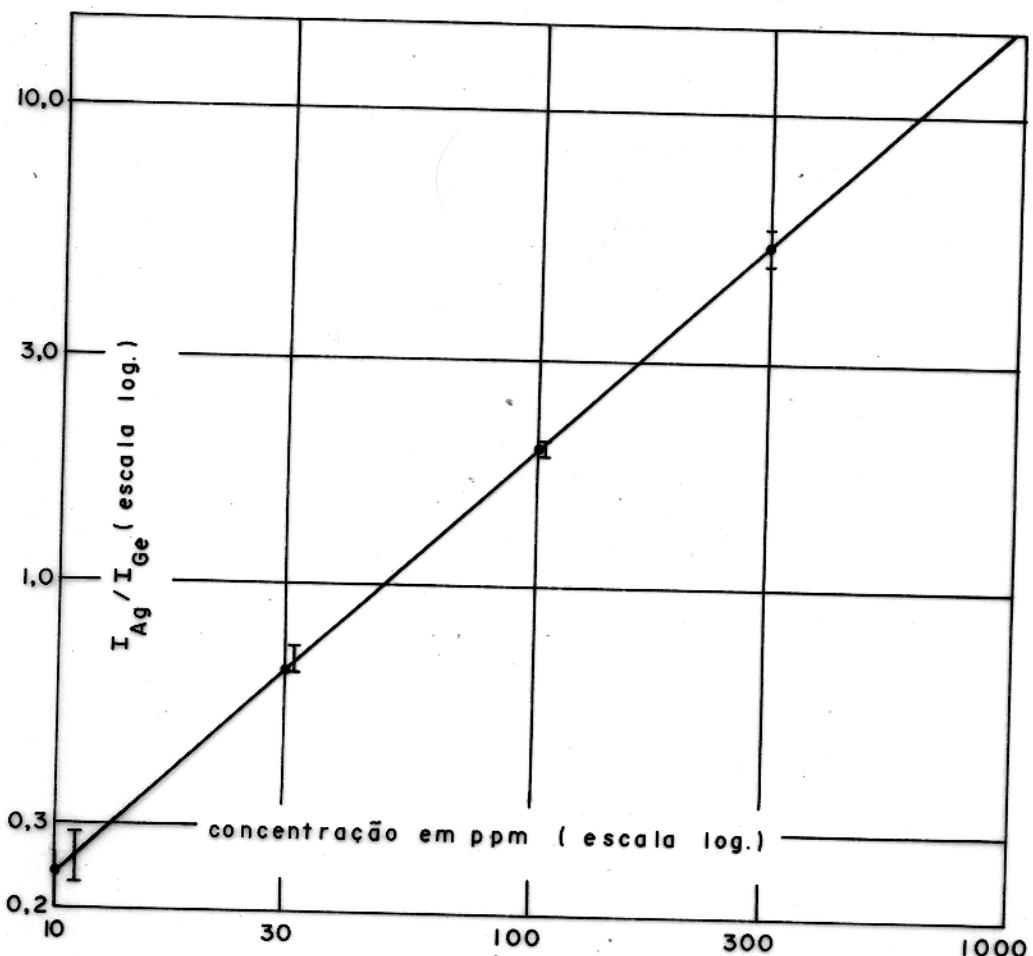


FIGURA 4 - CURVA DE TRABALHO PARA O Ag ( 3382 Å )

- VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.
- ▀ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PREPARADOS.

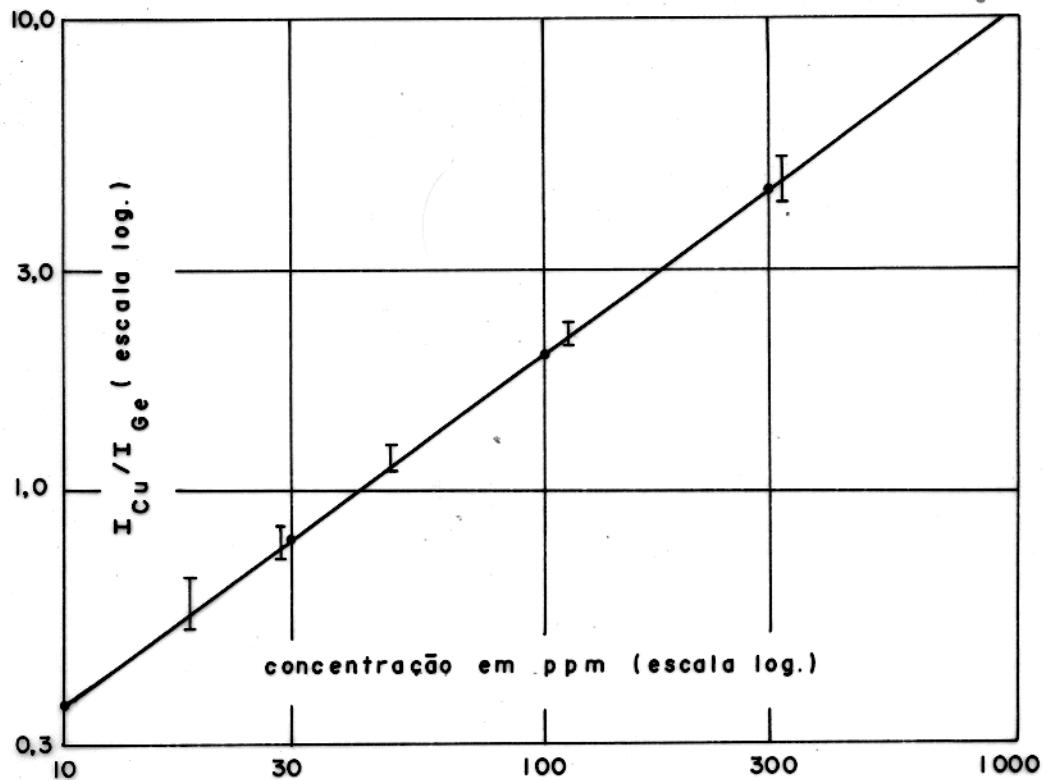


FIGURA 5 - CURVA DE TRABALHO PARA O Cu (3274 Å)

- VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.
- █ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PREPARADOS.

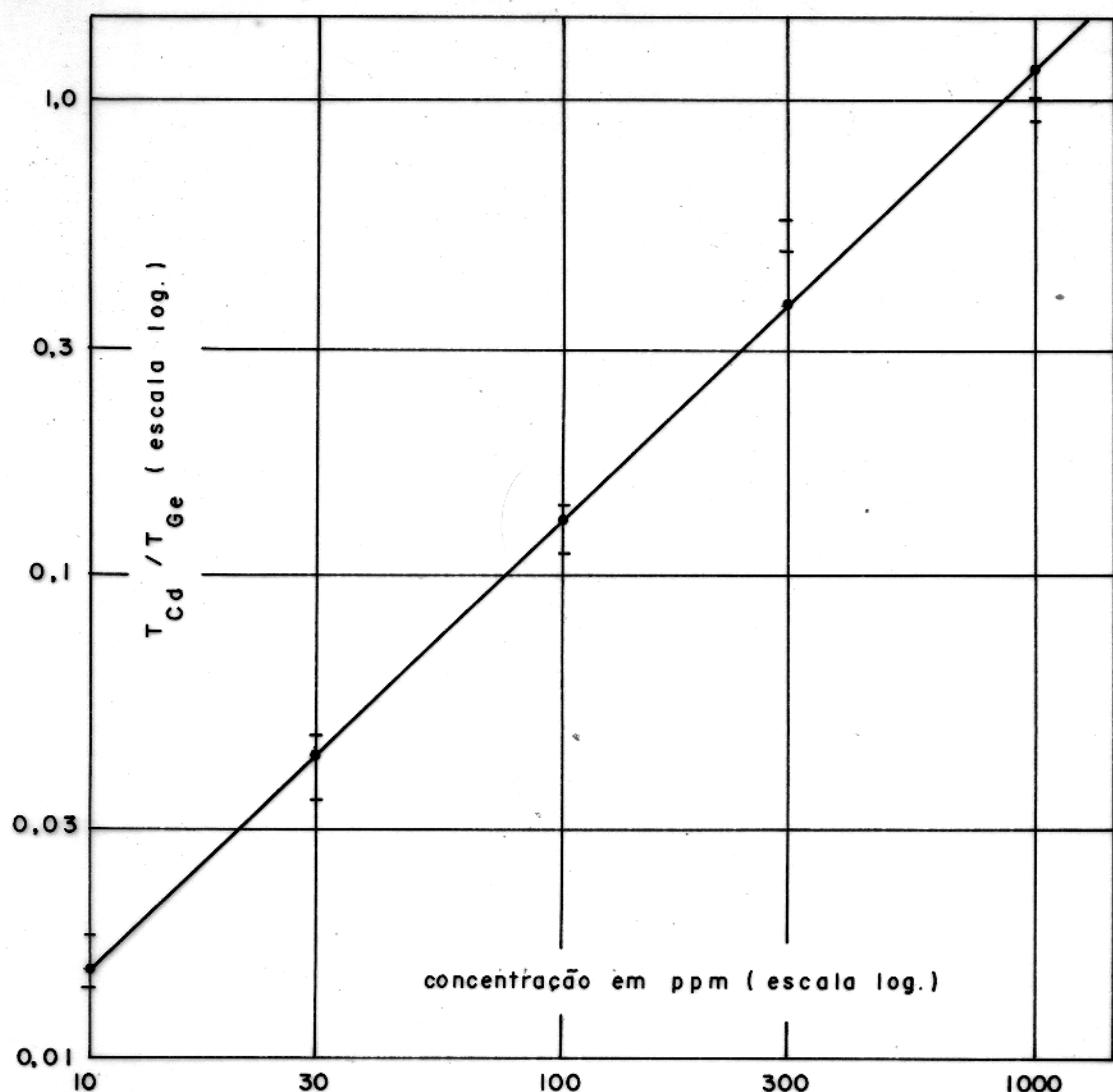


FIGURA 6 - CURVA DE TRABALHO PARA O Cd (3261 Å)

• VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.

[ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PREPARADOS.]

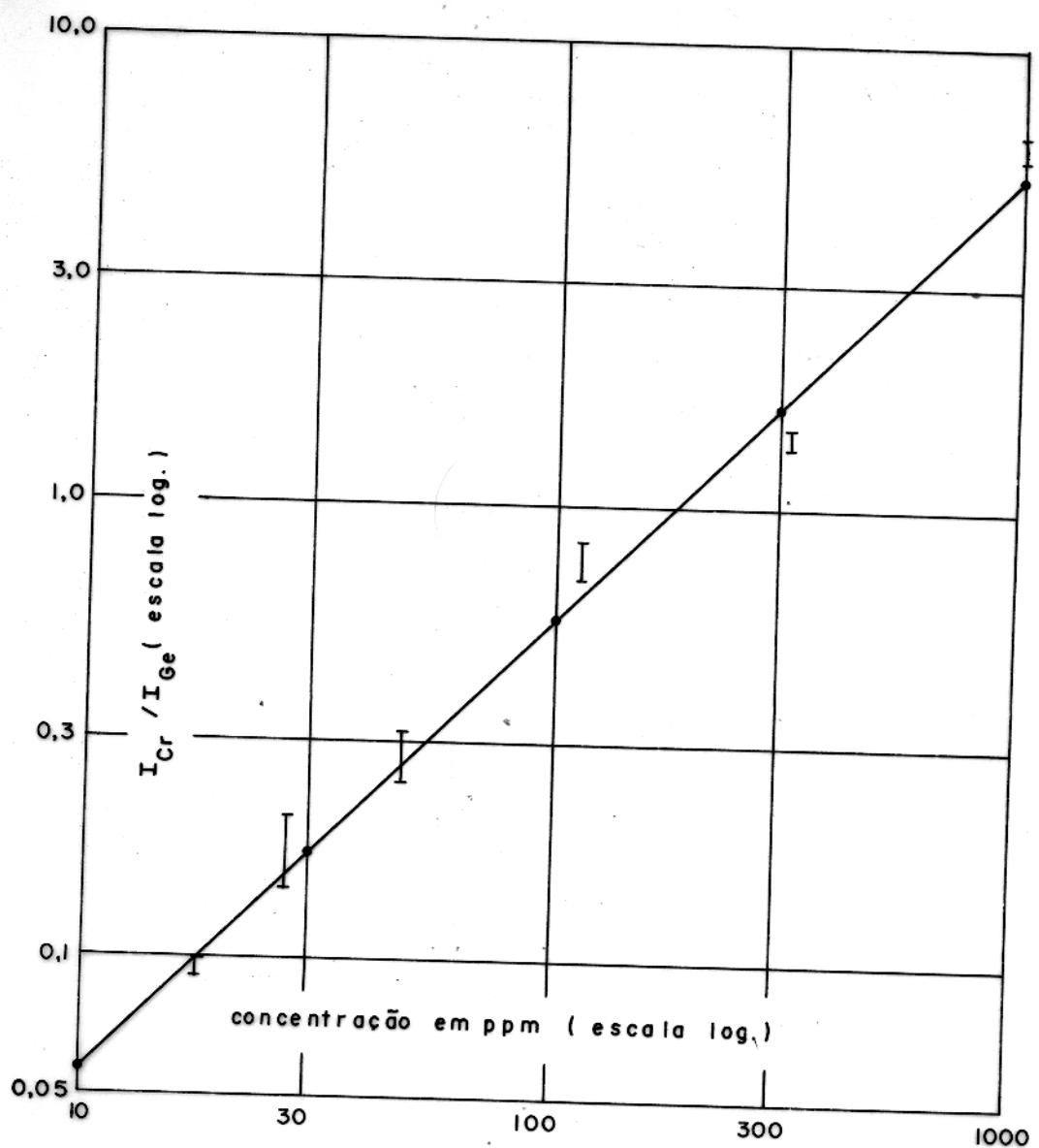


FIGURA 7 - CURVA DE TRABALHO PARA O Cr (3021 Å)

- VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.
- [ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PREPARADOS.

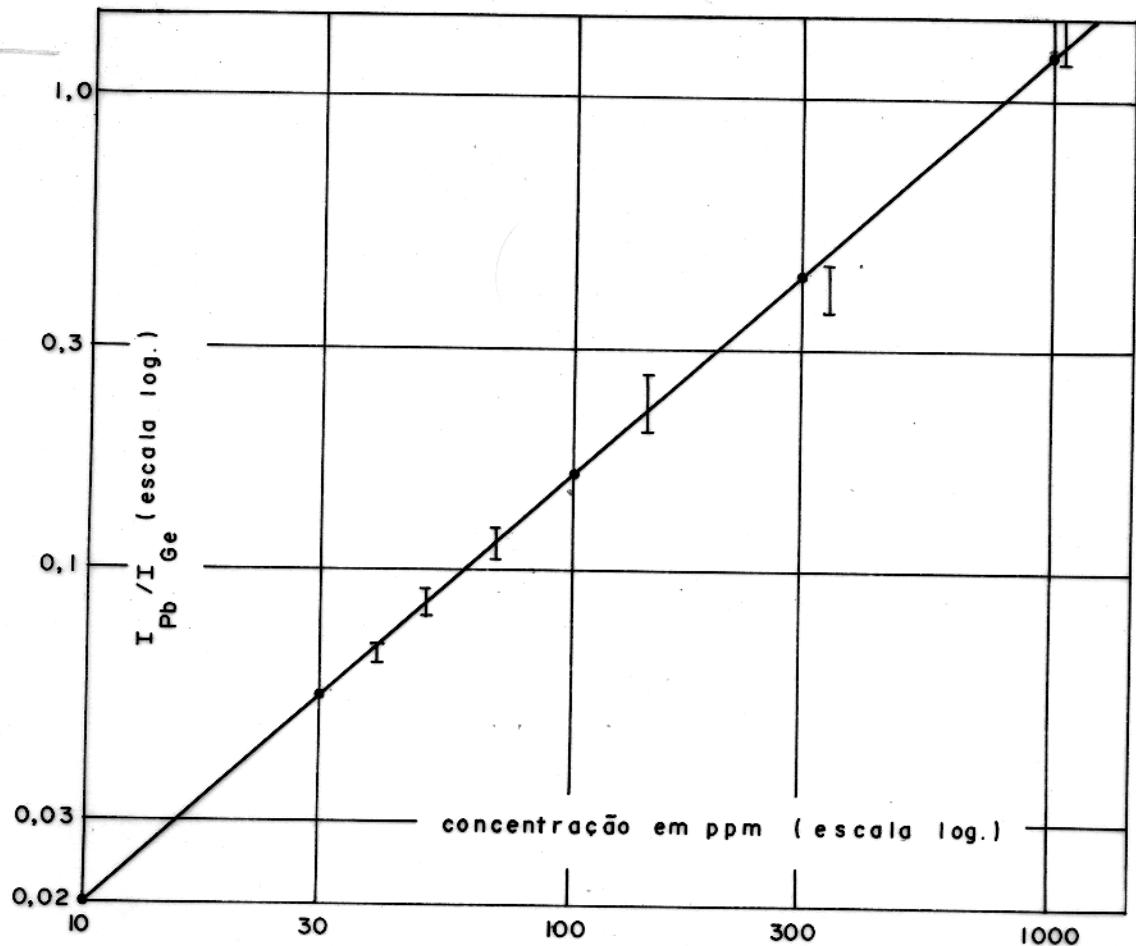


FIGURA 8 - CURVA DE TRABALHO PARA O Pb (2833 Å)

• VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.

[ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÔES PREPARADOS.]

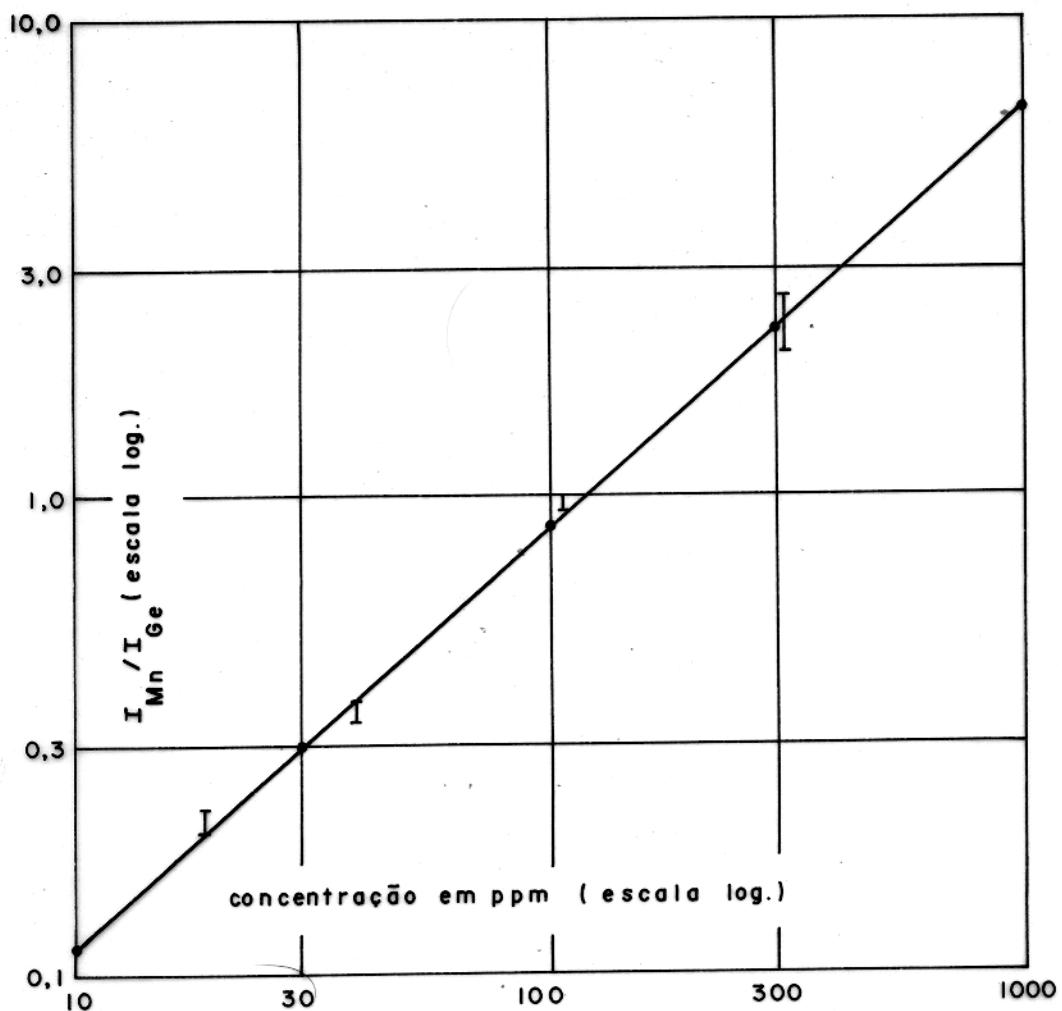


FIGURA 9 - CURVA DE TRABALHO PARA O Mn (2794 Å)

- VALORES CALCULADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES ADICIONADAS.
- └ DESVIO DOS VALORES LIDOS NAS CONCENTRAÇÕES REAIS DOS PADRÕES PREPARADOS.

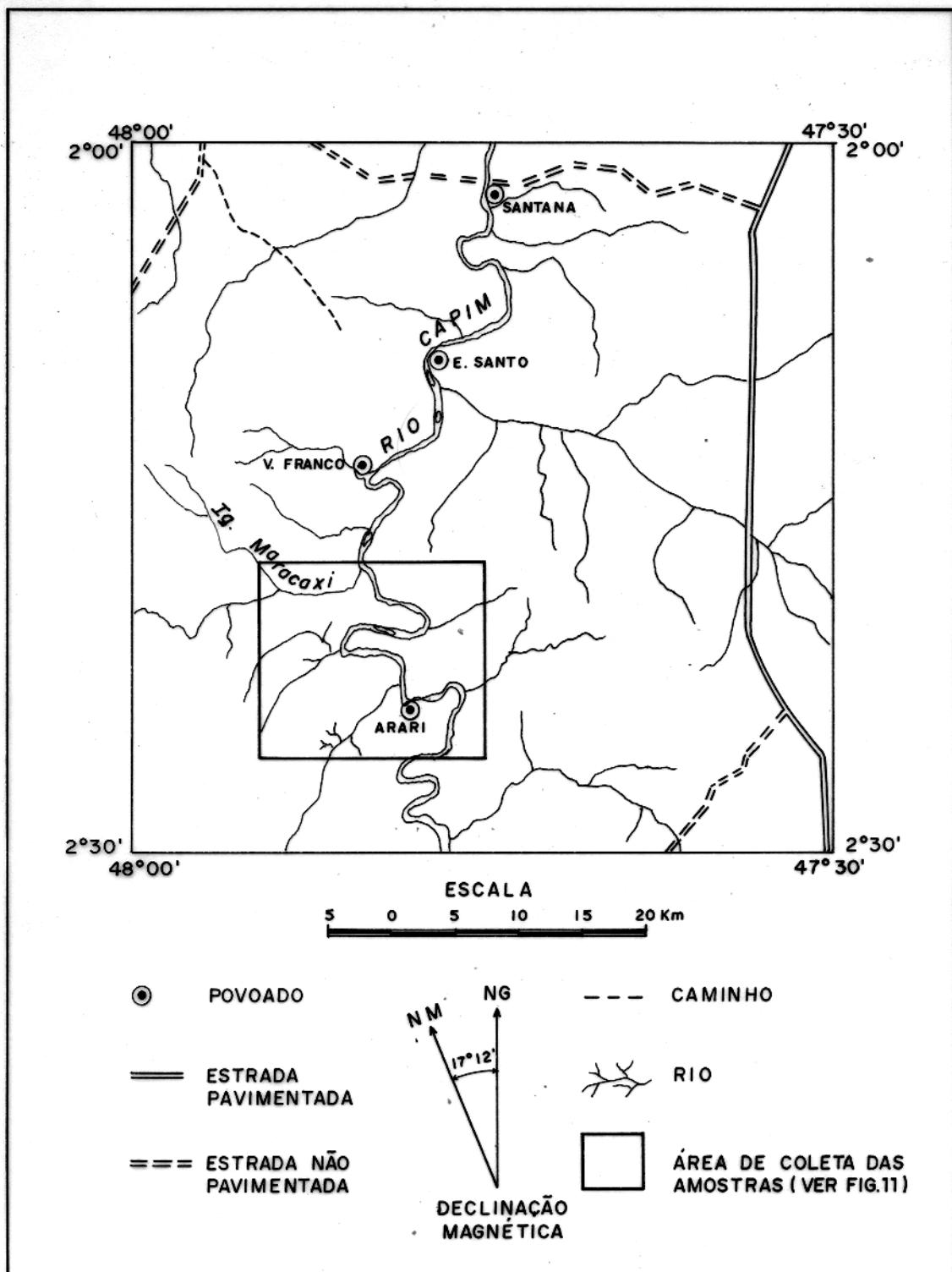
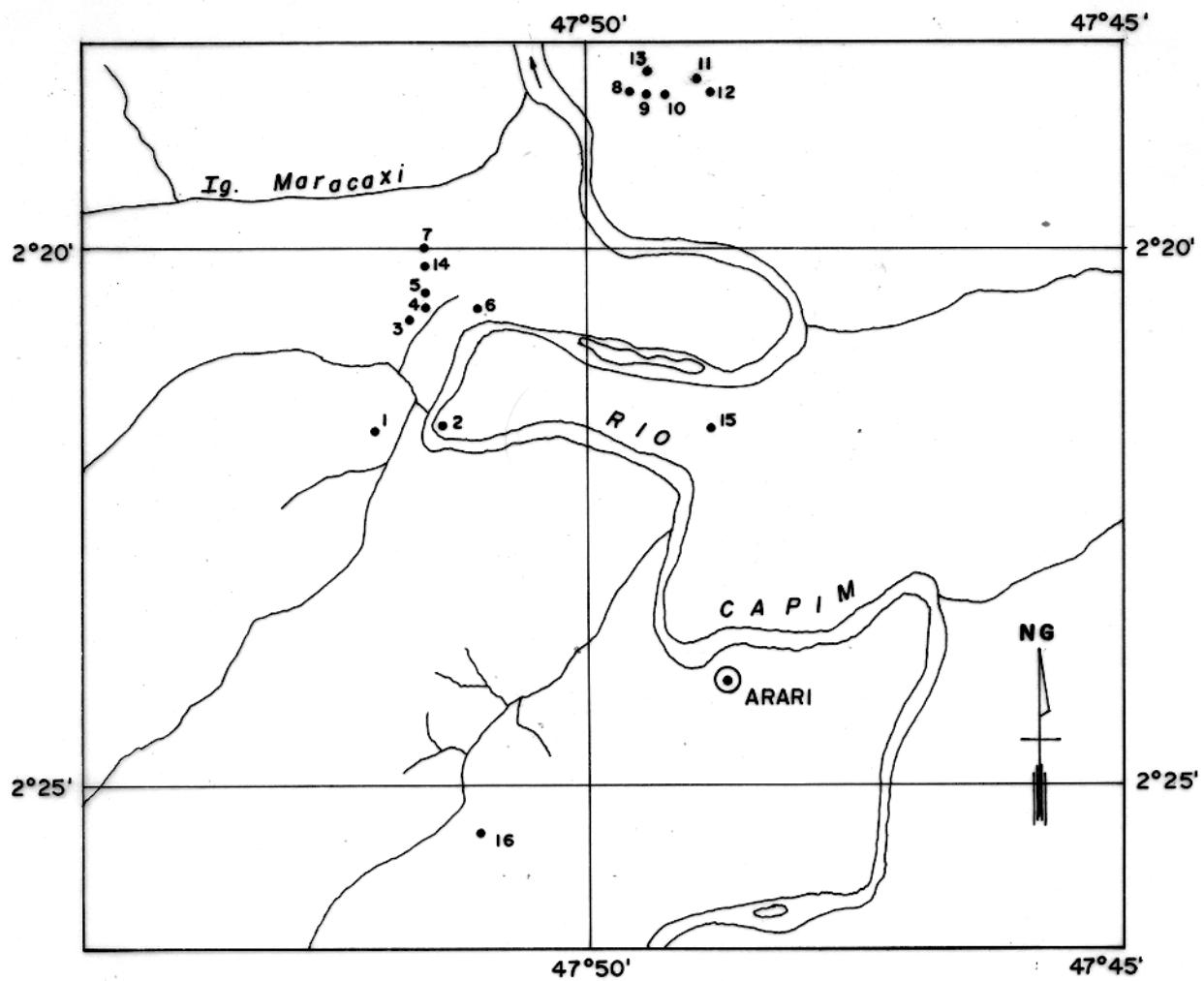


FIGURA 10 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO



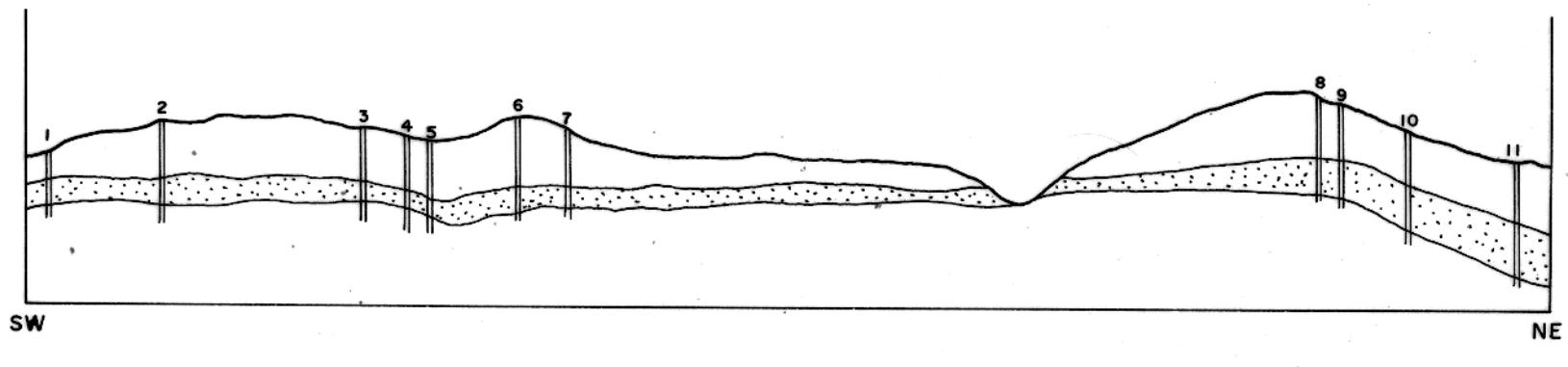
## ESCALA

2 0 2 4 6 8 Km

● Povoado

● Poço

FIGURA II - MAPA DE LOCALIZAÇÃO ( DETALHE )



NÍVEL DE CAULIM

ESCALA HORIZONTAL 500 m

ESCALA VERTICAL 20 m

FIGURA 12 - PERFIL COMPOSTO MOSTRANDO A DISPOSIÇÃO DOS POÇOS DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO À CAMADA DE CAULIM.



Fig. 13 - Visão geral dos minerais pesados, Nicols des  
cruzados, amostra 10C.



Fig. 14 - Grão prismático alongado de zircão, Nicols  
descruzados, amostra 10C.

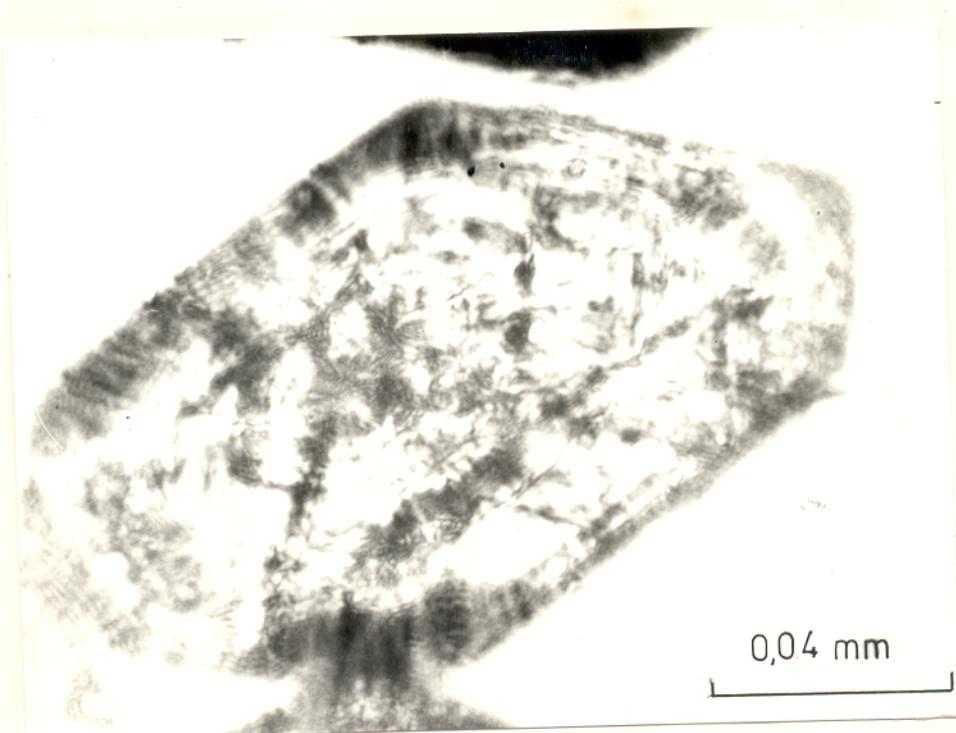


Fig. 15 - Grão idiomórfico de zircão mostrando estrutura  
zonada, Nicols descruzados, amostra 3C.

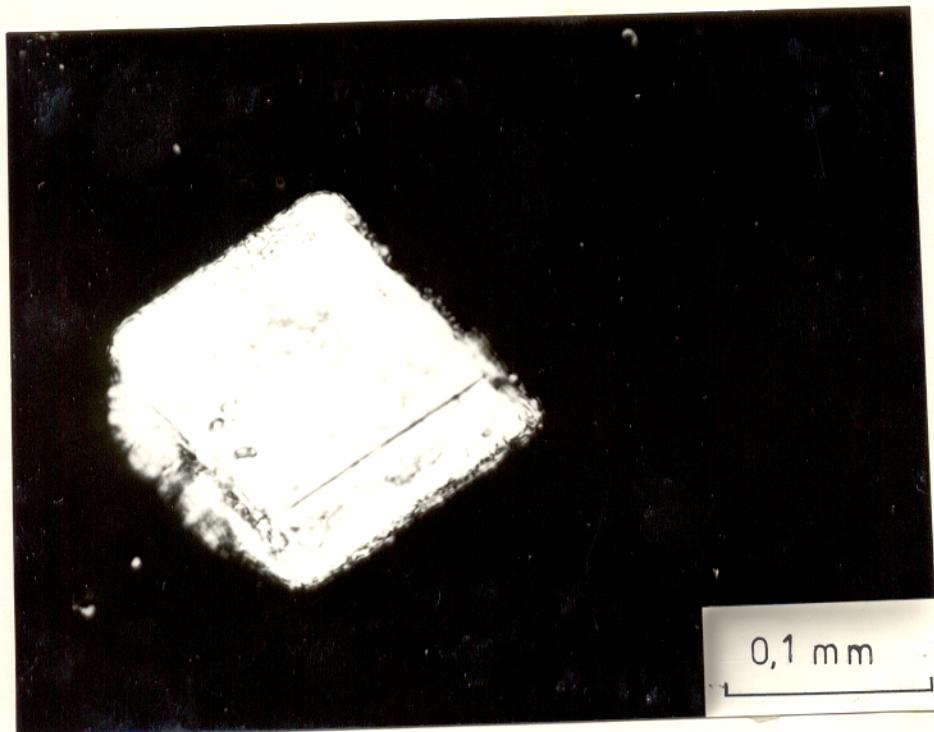


Fig. 16 - Grão idiomórfico anguloso de turmalina, Nicols cruzados, amostra 3C.

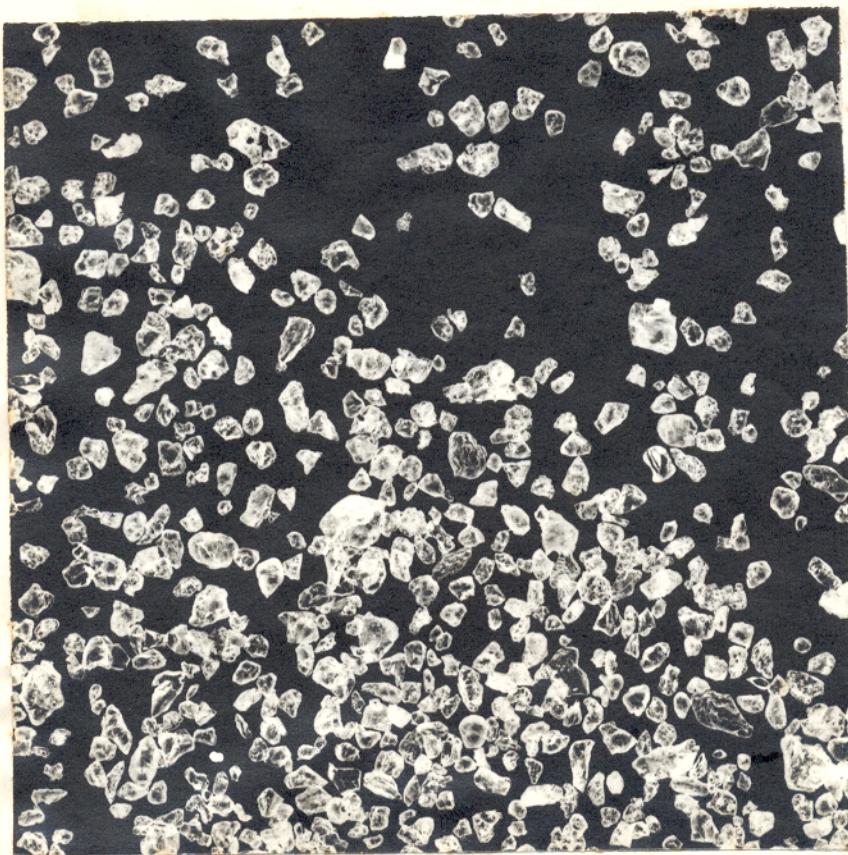


Fig. 17 - Grau de arredondamento do quartzo.