

MORFOLOGIA E QUÍMICA MINERAL DA GOETHITA DE PEDRA DE FERRO DE INTERFACE AREIA-ARGILA EM SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS, AMAZÔNIA ORIENTAL

COSTA, M.L.⁽¹⁾, OLIVEIRA, S.M.B.⁽²⁾, COSTA, G.M.⁽³⁾ &
CHOQUE FERNANDEZ, O.J.⁽¹⁾

¹Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, CG/UFPa, Rua Augusto Correa 1, 66075-110 Belém-PA, mlc@ufpa.br, ochof@ufpa.br

²IG/USP, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cid.Univ., 05422-970, C.P. 11.348 São Paulo-SP, soniaoli@usp.br

³DQ/UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400 000 Ouro Preto-MG, magela@iceb.ufop.br

Recebido em 11/03, aprovado para publicação em 03/05

ABSTRACT

Ironstones of sand-clay interface constitute a typical feature of the coastal area of Pará in Northern Brazil and are placed at the base of the immature laterite profile developed on the Barreiras formation. They are compact and display an alternation of brown and yellow color. Internally millimeter bands described by alternation of brown and yellow bands form each band. The bands consist of quartz and goethite, with smaller amounts of kaolinite and illite/mica. Hematite, a common mineral in the laterite profile, is absent in the ironstones. The goethite is microcrystalline to cryptocrystalline, shows a sub-hexagonal to round platy forms, 300 to 500 hA in diameter. The x-ray diffraction pattern indicate a low crystallinity and some Al content for this goethite. Whole chemical analysis as well as microprobe analysis show that the brown color bands carry slight higher content of Fe and lower of Al and Si than the yellow one, but the difference is too small. Both carry some S and K, which are found in the Barreiras sediments. The trace element contents are below the Earth crustal average and the superimposed laterite profile. The $\delta\text{-}^{18}\text{O}$ (SMOW) data are quite homogeneous, similar to that one of lateritic iron crust and distinct from that of goethite from fossil trees found inside of the ironstones. Although placed partly in the laterite profile, the ironstones doesn't display any relationship to it, and looks like to be formed by ferrolise of pyrite-bearing loamy sediments and remains of fossil trees that locally occur in the Barreiras Formation, near around to studied ironstones.

RESUMO

Pedras de ferro de interface areia-argila são feições comuns encontradas na região costeira do nordeste do Pará, Brasil, situadas na base dos perfis lateríticos imaturos desenvolvidos sobre a Formação Barreiras. As pedras de ferro são compactas e apresentam um aspecto bandado dado pela alternância de bandas de cores marrom e amarela. Internamente cada banda tem outras bandas submilimétricas definidas também pela alternância de bandas marrom e amarela. As bandas são formadas de quartzo e goethita, e pequenas quantidades de caulinita e illita/mica. A hematita, que é um mineral comum nos perfis lateríticos, está ausente nas pedras de ferro. A goethita é microcristalina a criptocristalina, mostra formas placosas com contorno sub-hexagonal a circular, com diâmetro de 300 a 500 nanômetros. Os padrões de difração de raios x indicam goethita de baixa cristalinidade e com alumínio. As análises químicas totais e pontuais por microsonda eletrônica mostram que as bandas marrons são ligeiramente mais ricas em ferro e mais pobres em Al e Si do que as amarelas, embora as diferenças sejam pequenas. Ambas bandas contêm S e K, encontrados nos sedimentos da Formação Barreiras. O conteúdo de elementos-traço encontra-se em nível inferior ao da Crosta da Terra e também do perfil laterítico superimposto. Os dados de $\delta\text{-}^{18}\text{O}$ (SMOW) são quase homogêneos, comparáveis aos da crosta laterítica ferruginosa e distintos da goethita do tronco vegetal fóssil encontrado dentro das pedras de ferro. Embora situadas em parte na base do perfil laterítico, as pedras de ferro não mostram qualquer relação com a lateritização, e seu processo de formação é compatível com a ferrólise de sedimentos lamosos ricos em pirita e restos de vegetais, como aqueles encontrados na formação Barreiras às proximidades das pedras de ferro aqui estudadas.

INTRODUÇÃO

Pedras de ferro (*ironstones* ou cuirasses) são formações geológicas superficiais encontradas no mundo inteiro. Elas se apresentam com diferentes modos de ocorrências e se formam sob diferentes condições, embora quase todas relacionadas com os ambientes superficiais ou sub-superficiais (Schwertmann, 1959; Maignien, 1966; Koljonen et al., 1976; Schwarz, 1992; Taylor & Thornber, 1992; Cornell & Schwertmann, 1996). As formações lateríticas e gossânicas são as mais contudentes expressões de pedras de ferro. Enquanto as primeiras estão relacionadas com condições climáticas específicas, os gossans não estão, da mesma forma como outros tipos de *ironstones* ou pedras de ferro. Pedras de ferro “interestratificadas” ou estratigráficas em estratos sedimentares são relativamente freqüentes (Taylor & Thornber, 1992; Cornell & Schwertmann, 1996), inclusive na região Amazônica, onde estão associadas principalmente com seqüências sedimentares cenozóicas, em especial do Quaternário (Costa, 1991; Costa & Horbe, 1995; Costa et al., 1996). Suas relações texturais, estruturais e mineralógicas indicam formação pós-sedimentar e quiçá pós-diagênese. Na região amazônica também é possível observar a formação atual destes *ironstones* ao longo de barrancos de rios, falésias marinhas, bancos de areia, praias e dunas, entre outros, quando há exposição ou quebra do lençol freático. Quando isto acontece, ocorre a

precipitação de material marrom a ocre, de textura argilosa a terrosa, inicialmente amorfa e posteriormente microcristalina, e constituída de oxi-hidróxidos de ferro. Na região Nordeste do Pará encontram-se excelentes expressões de pedras de ferro na forma de pseudo-estratos, como se fossem camadas-guia dentro da formação Barreiras. O mais intrigante é que nesta região a formação Barreiras está intensamente lateritizada e as pedras de ferro são encontradas tanto dentro dos sedimentos Barreiras não intemperizados quanto na frente inicial de intemperismo.

Nesta região as pedras de ferro se destacam pelo aspecto rochoso, daí o seu nome pedra de ferro, pela natureza compacta, mas formada por bandas marrom e amarela alternadas. Sua resistência à erosão marinha, origina as pontas de terras (pequenas penínsulas) que delineiam em parte o formato agolfadado da linha costeira do Nordeste Paraense. O presente trabalho investiga os aspectos mineralógicos e químicos destas pedras de ferro, dominadas por goethita, que contrastam com os da rocha encaixante sã e lateritizada.

MODO DE OCORRÊNCIA

As pedras de ferro investigadas no presente trabalho afloram nas falésias, praias e em ilhotas da Ilha de Mosqueiro, Município de Belém, Estado do Pará (Figura 1), que são banhadas pelas águas da baía do Marajó.

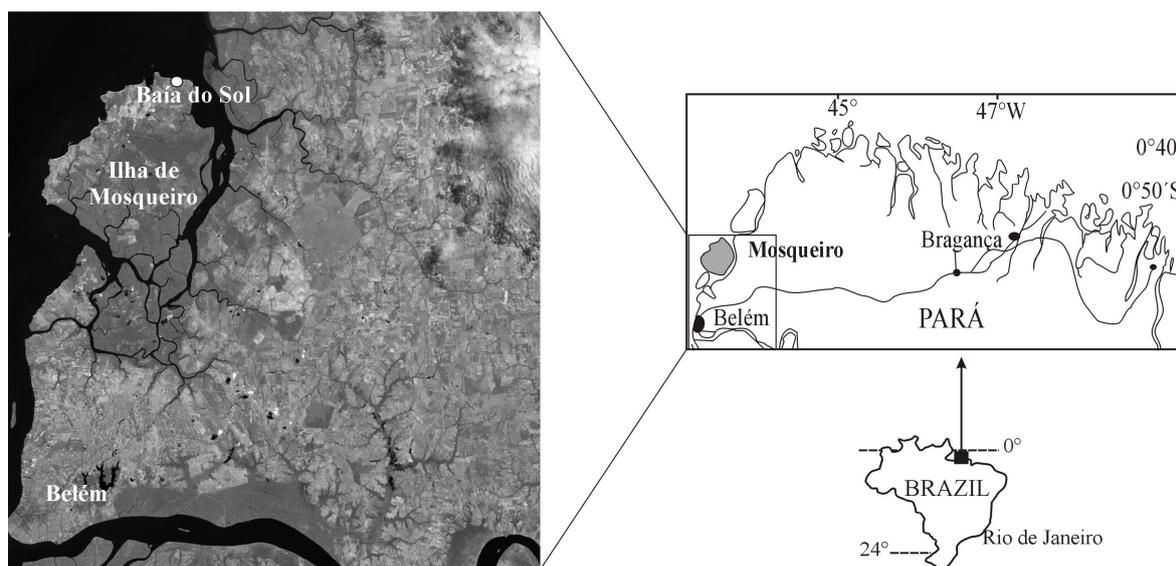


Figura 1 - Mapa de localização da pedra de ferro estudada na Baía do Sol em Mosqueiro, região metropolitana de Belém, Pará.



Figura 2 - “Camada” aparente ou “crosta” sub-horizontal de pedra de ferro bandada, na zona de contato entre as camadas silto-argilosas sotopostas e areno-conglomeráticas sobrepostas, na Baía do Sol em Mosqueiro.

As pedras de ferro formam “camadas” aparentes ou “crostas” sub-horizontais, compactas, duras, situadas na zona de contato entre as camadas silto-argilosas sotopostas e areno-conglomeráticas sobrepostas (Figuras 2 e 3), e ocupam em geral a porção basal de um perfil laterítico imaturo (Figura 4). Em face desse modo de ocorrência foram denominadas neste trabalho de PEDRAS DE FERRO DE CONTATO OU DE INTERFACE. A “camada” tem espessura variando entre 10 e 20 cm, com contato ligeiramente ondulado e abrupto no topo e gradual na base (Figuras 2 e 3). A cor é marrom escura para o topo e marrom clara a ocre para a base. A coesão diminui do topo para a base, quando grada para as argilas cinzas da Formação Barreiras. A camada embora interrompida em faixas de dezenas a centenas de metros, no conjunto assume extensão quilométrica. Pode ser



Figura 3 - Detalhe da “Camada” aparente ou “crosta” sub-horizontal da pedra de ferro, na zona de contato entre as camadas silto-argilosas sotopostas e areno-conglomeráticas sobrepostas, correspondendo a base do perfil laterítico imaturo.

observada também na baía de Marajó, por vários quilômetros mar adentro, mas só é visível na baixa-mar, quando constitui um estorvo à navegação e pesca. No continente a camada de pedra de ferro aflora na base das falésias ou está ao nível da linha de praia. As ilhotas próximas à costa são extensões interrompidas destas pedras de ferro promovidas pela erosão marinha.



Figura 4 - Detalhe da passagem da pedra de ferro para as argilas cinzas não alteradas da formação Barreiras, substrato do atual perfil laterítico imaturo.

Nas falésias as pedras de ferro são encontradas na sua base, geralmente na porção inferior do perfil laterítico imaturo. Quando a pedra de ferro está situada dentro da encaixante parcialmente intemperizada, abaixo dela desenvolvem-se belos jogos de auréolas ou frentes de difusão descritas por óxi-hidróxidos de ferro disperso na argila, na forma de alternância de bandas retas, curvadas ou em formações concêntricas, em cores brancas ou amarelas e vermelhas ou lilases. Na região



Figura 5 - Troncos sub-métricos de vegetais goethitizados encontrados dentro da zona de domínio das pedras de ferro, na base do perfil laterítico imaturo.

estudada, Mosqueiro, a pedra de ferro contém ainda, como fato raro, troncos centimétricos a métricos de vegetais fósseis goethitizados (Figura 5). Pedra de ferro similar e contendo fragmentos de ossos fósseis de vertebrados foram descritas por Medeiros (2001) na ilha de Pedras na costa maranhense.

ASPECTOS TEXTURAIS E MINERALÓGICOS

A pedra de ferro da ilha de Mosqueiro apresenta-se claramente bandada (Figura 6), sendo as bandas sub-paralelas entre si, em parte sugerindo um possível acamamento sedimentar ou simplesmente um paralelismo com a superfície de contato pedra de ferro-sedimentito

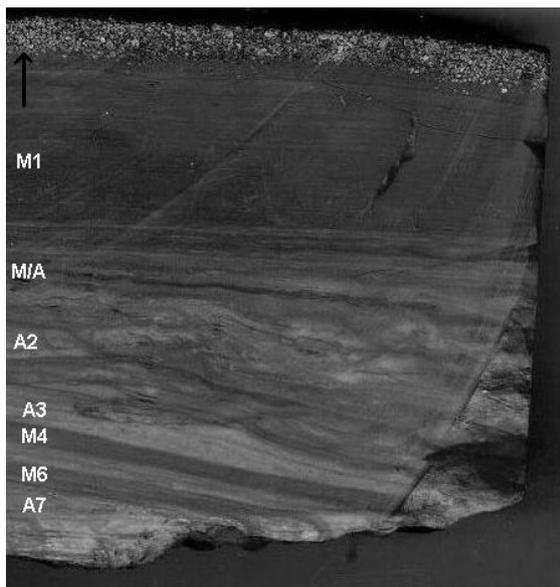


Figura 6 - A pedra de ferro da Baía do Sol mostrando a sua estruturação em bandas paralelas. A letra M indica cor marrom e a A amarela; a M1 é marrom escura; M/A corresponde a alternâncias difusas de bandas amarelas e marrons.

(encaixante) preservados e ressaltados. As bandas, observáveis macroscopicamente, têm espessura variando de unidade de mm a unidades de cm. São bandas marrons se alternando com bandas amarelas ocres. O contato com os sedimentos arenosos a conglomeráticos sobrepostos é feito por uma banda mais espessa (2 a 4 cm) e marrom escura (ME). À medida que a pedra de ferro converge para os argilitos cinzas subjacentes, as bandas amarelas (A) são mais espessas e as marrons (M) mais delgadas e difusas. Na banda marrom escura (ME) a goethita, que é marrom escura, cimenta os grãos de quartzo e, por vezes placas de illita-muscovita. Esta banda quando, observada com auxílio de lupa de bolso, é por sua vez também microbandada, dada pela alternância de microbandas marrons escuras e marrons. As bandas amarelas por outro lado contêm discretas e delgadas bandas marrons alternadas às amarelas (dominantes), gerando assim uma microalternância, também. Este padrão de alternância de bandas confere às pedras de ferro uma beleza singular e uma aparente similitude com materiais silicosos, reforçada pela dureza e pela fratura cortante, desenvolvida mais caracteristicamente na banda marrom escura. Sob o microscópio ótico o bandeamento é pouco evidente, mas é possível observar um cimento plásmico de hidróxidos de ferro incluindo os grãos de quartzo e raras plaquetas de mica/illita. Em imagens de MEV esse plasma é microgranular e microporoso (Figuras 7 e 8). Ele é de fato constituído de cristalitos placóides com arestas desenvolvendo contorno pseudo-hexagonal a simplesmente arredondado com diâmetro variando entre 300 e 500 nanômetros (Figuras 9 e 10). Os cristalitos formam agregados maiores e difusos num mesmo plano, são sub-paralelos entre si, como se

estivessem preservando uma estruturação primária, como o acamamento. Os grãos de quartzo são angulosos a ligeiramente arredondados (Figuras 7 e 8). Plaquetas maiores de 2 a 3 ¼m são normalmente relictos de muscovita/illita. Estas características da goethita bem como do quartzo e mica são comuns às bandas marrons escuras, marrons e amarelas, não havendo qualquer contraste entre elas nestes aspectos.

A goethita foi identificada por difração de raios X (Figuras 11 e 12) e ainda analisada por microscopia ótica. Sua composição química total foi realizada por ICP-MS e pontual por microsonda eletrônica (MSE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/SED). Os difratogramas de raios x mostram que a goethita

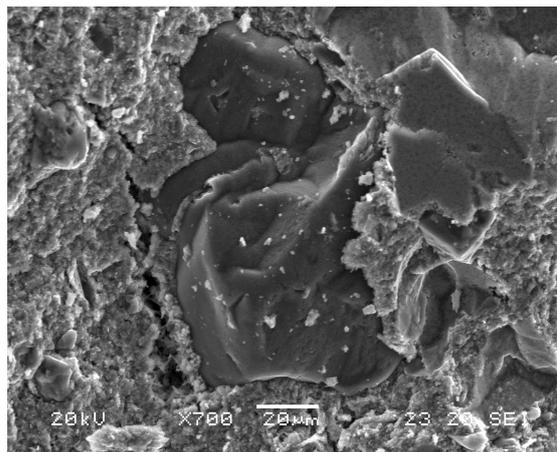
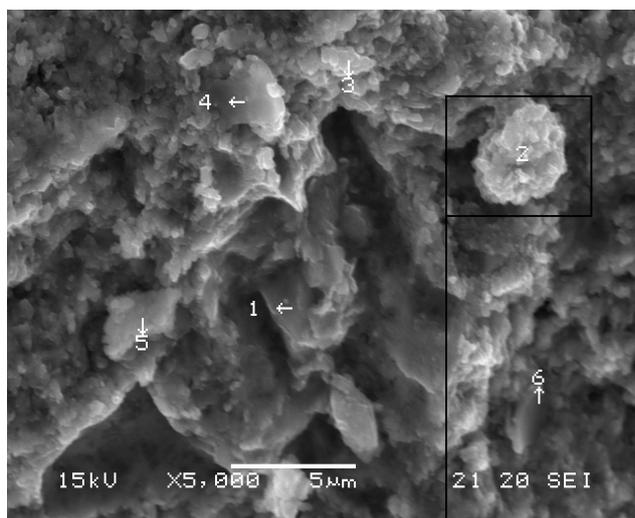
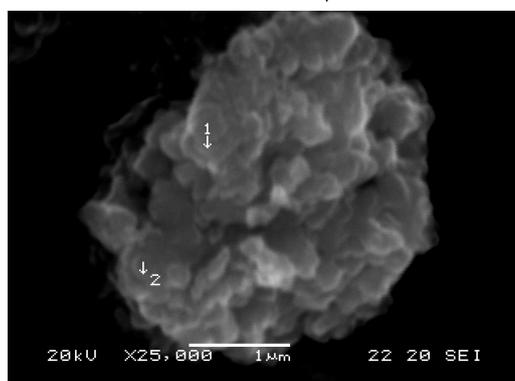


Figura 7 - Imagem obtida com microscopia eletrônica de varredura (MEV/SED) da banda marrom escura da pedra de ferro (Go-8, Gom1-7) mostrando detalhe da morfologia e superfície do grão de quartzo e da matriz de goethita microcristalina.

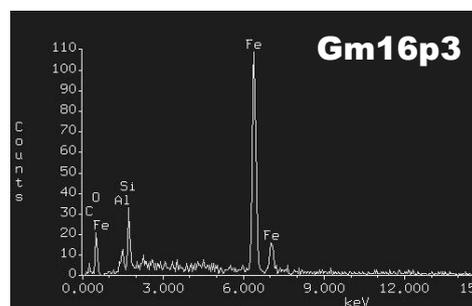
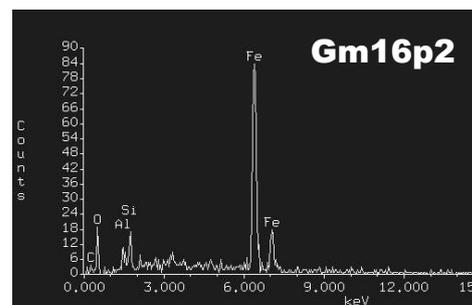
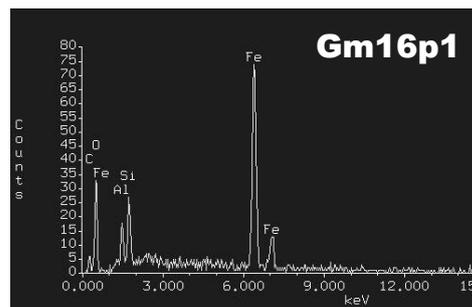
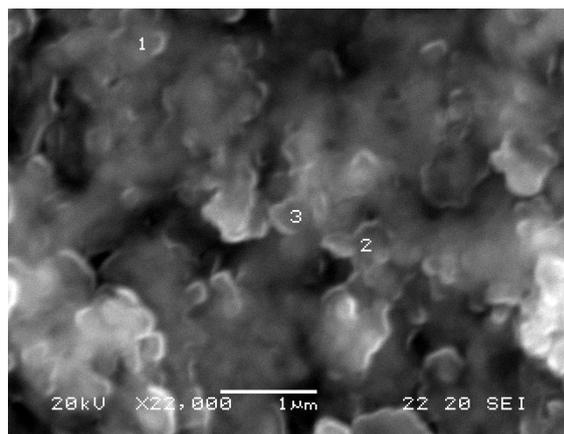


	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	14,15	20,97	21,79	24,25	20,01	28,17
Al ₂ O ₃	5,13	15,15	10,37	14,97	9,63	17,31
Fe ₂ O ₃	74,87	60,38	64,29	52,89	67,59	48,33
K ₂ O	-	0,90	-	3,21	0,77	2,58
TiO ₂	-	0,68	-	-	-	1,01
S	0,95	-	1,13	0,68	-	-



	1	2
SiO ₂	7,21	16,29
Al ₂ O ₃	3,83	7,38
Fe ₂ O ₃	87,09	73,41
K ₂ O	-	0,46
TiO ₂	-	0,66
SO ₃	-	0,59

Figura 8 - Na parte superior, imagem obtida com microscopia eletrônica de varredura (MEV/SED) da banda marrom escura da pedra de ferro (Go-8, gom 1-2p). Na parte inferior detalhe. Ao lado suas respectivas micro-análises.do MEV/SED.



	Gm16p1	Gm16p2	Gm16p3
SiO ₂	14,70	9,20	12,02
Al ₂ O ₃	10,15	4,40	5,05
Fe ₂ O ₃	74,60	83,32	80,02
K ₂ O	-	0,77	0,42
SiO ₂	-	-	0,79
S	-	0,41	-

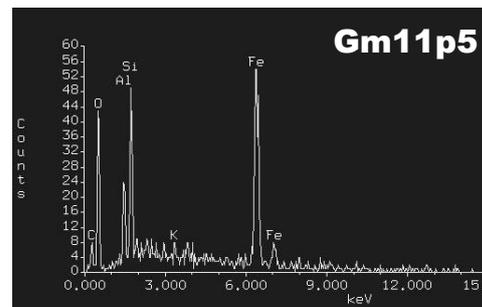
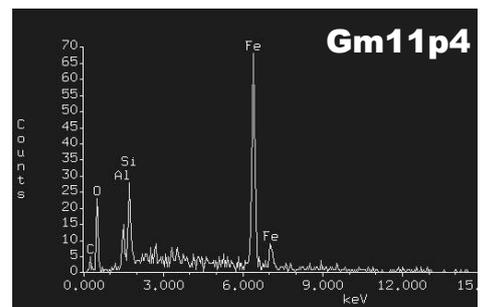
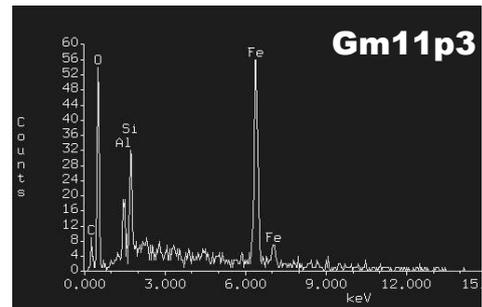
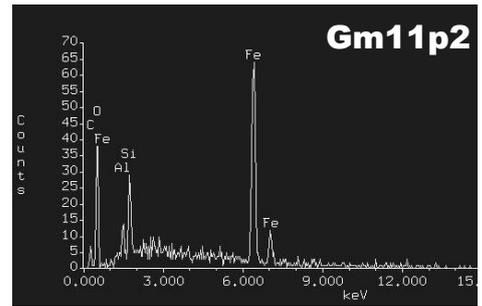
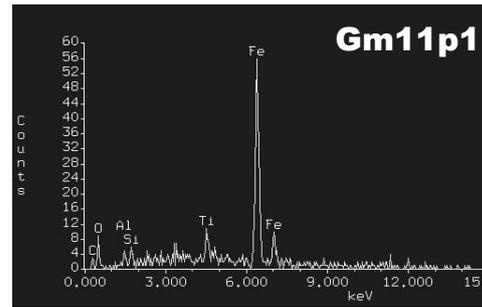
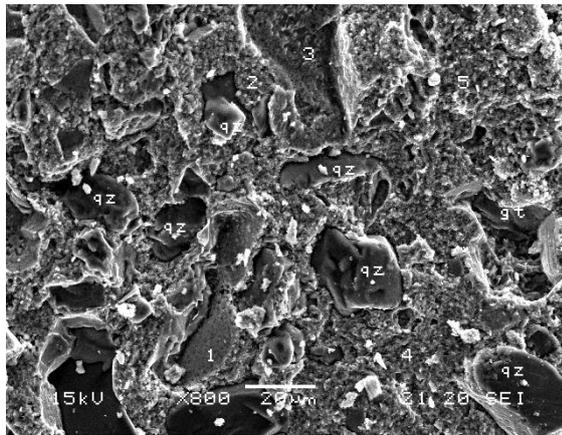
Figura 9 - Imagem obtida com microscopia eletrônica de varredura (MEV/SED) da goethita da banda marrom escura (Gom1-6p, Go8) de cristais nanométricos de contornos arredondados, discóides e difusos, por vezes pseudo-hexagonais, bem como seus espectros de MEV/SED e respectivas análises semiquantitativas.

nas bandas marrons apresenta melhor índice de cristalinidade do que aquela das bandas amarelas, que tem padrão de Al-goethita. Enquanto a goethita se apresenta como mineral neoforado na pedra de ferro assumindo forma placóide nanométrica (Figuras 8 a 10), quartzo, caulinita e mica/illita são minerais herdados, pois são encontrados nas camadas argilosas a arenosas da Formação Barreiras, encaixantes da pedra de ferro. Os grãos de quartzo são límpidos e corroídos, indicando forte ação ácida, de ambiente de ferrólise.

Um aspecto muito instigante é que a hematita, embora um mineral comum do perfil laterítico sobreposto, e de suas frentes de difusão, está ausente na pedra de ferro.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As bandas da pedra de ferro de Mosqueiro, como era de esperar pela sua natureza mesoscópica e pela composição mineralógica, são constituídas fundamentalmente de Fe₂O₃ (57 a 69 %), seguido por Al₂O₃, SiO₂ e H₂O (Tabela 1) segundo as análises químicas totais. A banda larga marrom escura (GO-8) de fato apresenta o teor mais alto de Fe₂O₃ (69 %) e o mais baixo de Al₂O₃ e de SiO₂, confirmando o domínio de goethita, que segundo a difração de raios X é não-aluminosa. Por sua vez não se observam diferenças contundentes na composição química entre as bandas marrons e amarelas alternadas (GO-9 a GO-15), onde os teores de Fe₂O₃ se situam na faixa de 60 a 62%, independente da cor da banda.



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	S
Gm11p1	5,08	2,79	84,14	0,53	5,88	0,93
Gm11p2	16,98	6,87	68,22	-	-	0,92
Gm11p3	21,77	11,32	60,14	0,81	1,28	1,63
Gm11p4	24,69	12,68	57,98	-	0,76	0,83
Gm11p5	18,90	10,93	65,80	0,71	-	-

Figura 10 - Imagem obtida com microscopia eletrônica de varredura (MEV/SED) da banda marrom escuro da pedra de ferro (Go-8, Gom1-1) mostrando grãos de quartzo envoltos e matriz microcristalina de goethita. Vide espectros do MEV dessa matriz à direita e suas respectivas micro-análises semiquantitativas.

Go-13siCgUfpa

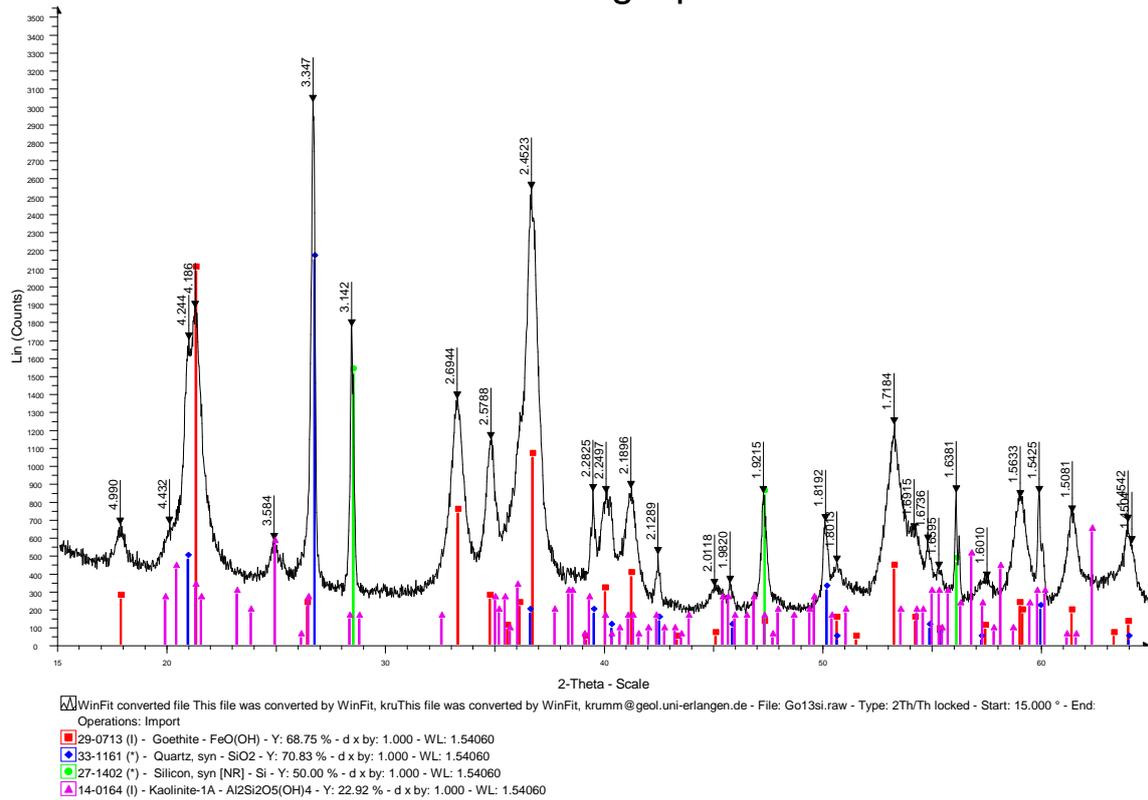


Figura 11 - Difratoograma de raios x mostrando os principais minerais constituintes de uma banda amarela da pedra de ferro: goethita, quartzo e caulinita acessória.

Go-8CgUfpa

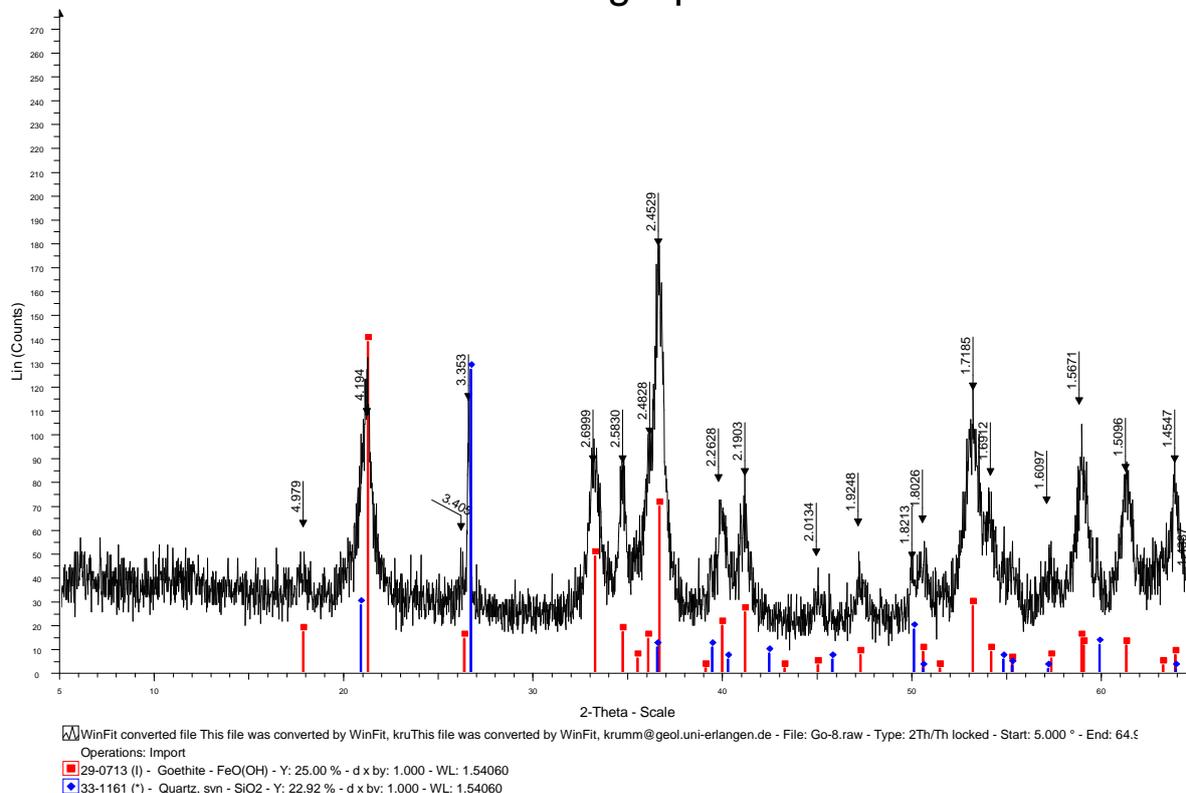


Figura 12 - Difratoograma de raios x mostrando os principais minerais constituintes de uma banda marrom escura da pedra de ferro: goethita, quartzo e traços de illita e talvez caulinita.

Tabela 1 – Composição química total de cada banda da pedra de ferro bandada de Mosqueiro, formadas por goethita e quartzo com traços de caulinita.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	TOTAL
Banda	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
GO-8ME	8,65	4,66	69,45	0,004	0,02	-0,01	0,04	0,10	0,228	0,22	15,90	99,29
GO-9A-AM	18,25	7,69	57,56	0,004	0,04	-0,01	-0,01	0,19	0,477	0,04	15,31	99,58
GO-10M- MQ-84	20,11	6,63	58,02	0,016	0,18	0,04	0,06	0,21	0,350	0,24	12,80	98,67
GO-13A-A ₃	17,79	8,95	56,74	0,005	0,07	0,01	0,02	0,30	0,504	0,04	14,31	98,76
GO-15M-M ₄	17,13	8,00	59,44	0,007	0,05	-0,01	0,02	0,24	0,450	0,06	13,47	98,88

Análises realizadas por ICP-MS pelo ActLab/Canadá, em abril/2001. ME: marrom escuro; A: amarelo. GO-8ME (BSGtBd-01M1): banda marrom escura compacta e dura; GO-9 A (BSGtBd-01AM): banda amarela larga com microbandas marrons claras, zona transição; GO-10 M (MQ-84-12,ISO-9), banda marrom larga; GO-13, A-A3 (BSGtBd-01-A3,): banda amarela larga; GO-15 M-M4 (BSGtBd-01M4): banda marrom larga. (-) abaixo limite de detecção.

As análises químicas pontuais realizadas com microsonda eletrônica também mostram que de fato a banda larga marrom escura é mais rica em Fe₂O₃ (66,27 %), embora em valor ligeiramente menor do que as análises totais e mais pobres em SiO₂ e Al₂O₃ do que as bandas marrons (Tabela 2) com 61,95 % de Fe₂O₃ e mesmo do que as amarelas. Essas análises por sua vez mostram que as microbandas da banda marrom escura espelham apenas sutilmente esta tendência do ferro concentrar-se nas bandas ou microbandas mais escuras e o alumínio e silício na banda marrom ou amarela. Fato similar se observa também nas microbandas das bandas marrons e amarelas (Tabela 3). Em termos gerais se pode dizer que a goethita da banda marrom

escura tem tendência a ser mais férrica e a das bandas e microbandas marrons e amarelas, a ser aluminosas (Figura 13).

As análises de microsonda eletrônica e de MEV/SED mostram que o cimento de goethita contém ainda enxofre, principalmente como sulfato (em torno de 0,7%) ligeiramente superior na banda marrom escura. A presença de sulfato reforça a relação da pedra de ferro com as argilas cinzas da Formação Barreiras, encaixantes, ricas em pirita e matéria orgânica. Os teores de TiO₂ são relativamente baixos, 0,3 % na marrom escura e 0,4 % na marrom, bem inferior ao perfil laterítico. Os teores de P₂O₅ são mais altos na goethita marrom e amarela, em média 0,28 %, da mesma forma como K₂O, em média 0,18 %.

Tabela 2 - Composição química (% peso) da larga banda marrom escura (GO-8 ou M1 BSGtBd-01 da figura 3) obtida por microsonda eletrônica. Ao microscópio ótico esta banda é por sua vez micro-bandada com alternância de micro-banda marrom e amarela ainda mais delgada.

	1 me	2 a	3 m	4 me	5 a	6 me	7 a	8 m	9 a	10 vênula	Média GO-8 Marrom escura	Média GO-11 Marrom clara
SiO ₂	5,13	6,31	6,54	6,06	6,42	5,20	6,17	6,66	7,87	6,44	6,28	11,31
TiO ₂	0,10	0,11	0,09	0,32	0,18	0,28	0,28	0,29	0,99	0,19	0,29	0,42
Al ₂ O ₃	4,47	5,37	5,54	5,12	5,53	4,56	5,29	4,65	6,75	5,48	5,27	8,82
Fe ₂ O ₃	67,25	66,16	65,26	66,40	65,36	67,45	65,92	68,00	63,79	67,10	66,27	61,95
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,03	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	-	0,03	-	0,05	<0,05	0,07
SO ₃	0,74	0,74	0,73	0,78	0,71	0,79	0,75	0,75	0,55	0,67	0,72	0,67
P ₂ O ₅	0,28	0,23	0,26	0,22	0,31	0,23	0,34	0,23	0,35	0,35	0,28	0,09
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	0,05	0,06	0,03	0,03	-	-	-	0,08	0,05	<0,08	0,18
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	78,06	79,04	79,09	79,03	78,63	78,59	78,81	79,55	80,41	80,36	79,24	83,51
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1,15	1,17	1,18	1,18	1,16	1,14	1,17	1,43	1,16	1,17	1,16	1,28

Tabela 3 - Composição química (% peso) do cimento goethítico das bandas amarelas e marrons alternadas (seqüência de bandas A₃, M₄, A₅, M₆ da sub-amostra GO-11 da amostra BSGtBd-01-coração) da pedra de ferro obtida por microsonda eletrônica.

	1 a	3 a	4 m	5 m	6 a	7 a	8 a	9 m	10 m	11 a	12 a	Média
SiO ₂	11,97	11,05	12,54	9,49	10,99	11,82	10,95	11,34	10,98	12,31	10,98	11,31
TiO ₂	0,38	0,24	0,24	0,52	0,30	0,35	0,92	0,25	0,26	0,29	0,29	0,42
Al ₂ O ₃	9,73	8,01	9,76	7,58	8,49	9,35	8,70	8,63	8,55	9,70	8,50	8,82
Fe ₂ O ₃	58,15	60,38	61,70	63,84	62,68	60,49	61,64	63,12	64,49	62,05	62,95	61,95
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,09	0,05	0,06	0,09	0,07	0,11	0,09	0,06	0,08	0,07	0,05	0,07
SO ₃	0,70	0,81	0,72	0,66	0,72	0,54	0,56	0,76	0,73	0,67	0,55	0,67
P ₂ O ₅	0,26	-	0,09	0,15	0,04	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,08	0,09
Na ₂ O	0,05	-	-	0,04	-	-	-	0,03	-	0,05	-	-
K ₂ O	0,27	0,12	0,20	0,16	0,15	0,22	0,24	0,22	0,16	0,15	0,15	0,18
CaO	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	81,64	80,75	85,38	82,57	83,48	83,03	83,23	84,51	85,34	85,36	83,61	83,51
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1,23	1,38	1,28	1,25	1,29	1,26	1,26	1,31	1,28	1,27	1,29	1,28

A, a: banda amarela; M, m: banda marrom, (-) abaixo do limite de detecção

Pelo exposto o cimento goethítico marrom e amarelo, além dos mais altos teores de SiO₂ e Al₂O₃, contém também os mais altos de TiO₂, P₂O₅ e K₂O em relação ao cimento goethítico marrom escuro. Não foram identificados minerais de Ti e de P, mas muscovita/illita foi possível identificar localmente tanto por DRX como através de análises MEV/SED (Tabela 4) (Figura 12) e ainda microscopia ótica. As microanálises de MEV/SED (Figura 12) realizadas em plaquetas mostram conteúdos relativamente elevados de K₂O, que aliados aos de SiO₂ e Al₂O₃, foram interpretados como muscovita/illita, localmente detectados por DRX.

O elevado valor de PF, associado aos teores de Al₂O₃ e SiO₂ (Tabelas 1 a 3) e o expressivo *background* dos difratogramas de raios X (Figuras 11 e 12), indicam a presença ainda de caulinita de baixa cristalinidade ou aluminossilicatos amorfos, fato comum neste tipo de ambiente de ferrólise. As microanálises pontuais sobre zonas ricas em cristalitos placoides submicrométricos de goethita mostraram que a razão SiO₂/Al₂O₃ = 1,16 na banda marrom e amarela é praticamente idêntica a da caulinita teórica, 1,18 (Tabelas 2 e 3). Na banda marrom escura esta razão é ligeiramente superior, em média 1,28, sugerindo a presença

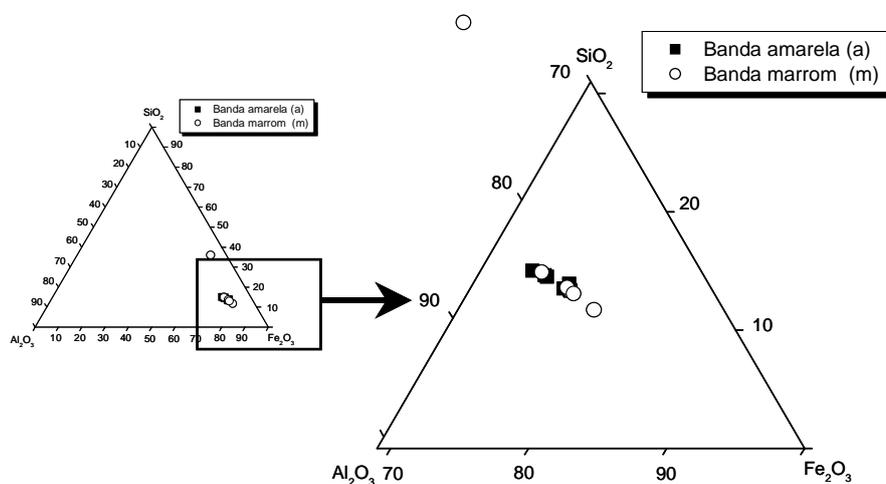
**Figura 13** - Diagrama SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ mostrando a variação composicional das bandas marrons e amarelas (GO-11). Análises microquímicas obtidas por microsonda eletrônica.

Tabela 4 - Composição química semiquantitativa (% peso) (MEV/SED, Universidade de Halle, Alemanha) de fases minerais da goethita bandada da pedra de ferro (amostra BSGtBd01-A3 ou Go-13, marrom escura) do perfil laterítico da Baía do Sol.

	1	2m	3	4	5	6	7	8 a	9 a	10	11	12	13	14 m
										Cristais discóides pseudo-hexagonais < 0,5 µm				
SiO ₂	16,32	23,59	20,15	16,34	36,08	13,40	22,23	17,74	17,97	16,45	11,18	19,74	16,27	16,33
Al ₂ O ₃	7,98	8,33	14,32	11,77	26,28	8,47	12,54	7,82	11,49	11,44	6,54	12,85	10,80	11,31
FeO	74,76	66,96	64,33	70,39	36,15	76,74	63,80	73,22	69,14	70,96	81,49	66,23	71,77	71,24
TiO ₂	0,28	0,18	0,29	0,41	0,99	0,27	0,47	0,37	0,37	0,19	0,27	0,31	-	0,37
SO ₃	0,83	0,94	0,91	1,09	0,51	1,13	0,96	0,86	1,04	0,96	0,53	0,87	1,02	0,75

1, Borda externa; 2, banda marrom; 3, zona interna com cristais de goethita e hematita; 4, Domínio de Fe ao redor de quartzo na cartografia eletrônica; 5, Domínio de Si da cartografia eletrônica; 6, Domínio de Fe próximo grão de quartzo da cartografia; 7, Matriz dos hidróxidos de Fe; 8, Banda amarela externa; 9, Zona externa da banda amarela; 10 a 14: cristais pseudo-hexagonais.

de quartzo interferindo na análise. Isto leva a crer que os cristalitos placóides nanométricos encontrados nestas bandas podem ser formas herdadas de cristalitos de caulinita, em grande parte substituída pseudomorficamente por goethita, ou teriam que ser admitidos como constituintes da própria goethita.

Outro fato importante, é que, embora dominada por goethita, as bandas da pedra de ferro apresentam baixas concentrações de elementos-traço (Tabela 5), mesmo naqueles que normalmente se concentram neste mineral, principalmente quando de baixa cristalinidade (V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo), exceto As, enriquecido. Este fato pode ser verificado através das análises químicas para amostra total de cada banda. Valores muito baixos são observados principalmente entre os ETR, Sr, Ba, Ga, Rb, Y, Zr, Nb e Th, sendo que os ETR representam apenas 10 % dos valores observados no perfil

laterítico. Todos esses valores estão abaixo da média crustal e dos teores dos lateritos do perfil sobreposto, exceto arsênio. Comparativamente a banda marrom escura, mais rica em goethita, dominante férrica, contém os valores mais altos apenas de V, As e ETRL (La ao Gd), os demais estão preferencialmente nas bandas marrons e amarelas, que são em geral quase homogêneas (Tabela 5). Portanto o ambiente em que se formou a pedra de ferro lixiviou drasticamente os elementos-traço, mesmo admitindo uma composição inicial de média crustal ou das argilas cinzas.

A composição isotópica (Tabela 6) mostra que os dados de δ -¹⁸O (SMOW) são homogêneos entre si e semelhante ao da crosta ferruginosa laterítica, mas distinta da goethita dos troncos vegetais fossilizados encontrados entre as pedras de ferro.

Tabela 5 - Concentrações dos elementos-traço nas bandas marrons e amarelas (amostra total) da pedra de ferro de Mosqueiro, obtidas por ICP-MS.

Banda	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba	Be	Sc
GO-8ME	285	50	-1	-20	-10	-30	6	-1	29	4	1	3	49	2	-2	-0,5	-0,2	-1	-0,5	-0,5	21	-1	7
GO-9A	104	64	-1	-20	-10	37	11	-1	12	11	3	7	147	7	2	-0,5	-0,2	1	-0,5	0,9	41	-1	8
GO-10M	181	49	1	-20	-10	-30	9	-1	61	15	7	6	147	5	-2	-0,5	-0,2	1	-0,5	1,2	40	-1	17
GO-13A	83	53	1	-20	38	-30	11	-1	6	14	76	6	143	8	-2	-0,5	-0,2	2	-0,5	1,0	47	-1	10
GO-15M	109	51	1	119	130	-30	10	1	10	11	6	6	142	8	-2	-0,5	-0,2	3	-0,5	0,9	42	-1	11
Banda	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	
GO-8ME	10,1	16,9	1,92	6,0	1,1	0,25	0,9	0,2	0,9	0,2	0,5	0,08	0,5	0,08	1,2	0,3	-1	-0,1	16	0,5	4,3	1,8	
GO-9A	6,4	10,8	1,22	3,9	0,8	0,17	0,7	0,2	1,1	0,3	0,8	0,14	0,9	0,17	3,5	0,7	19	-0,1	18	1,2	11,2	2,1	
GO-10M	8,9	13,0	1,48	4,7	0,9	0,19	0,8	0,2	1,0	0,2	0,7	0,11	0,8	0,14	3,5	0,6	-1	0,1	13	0,9	7,6	4,9	
GO-13A	6,9	11,0	1,15	4,0	0,7	0,15	0,7	0,1	0,9	0,2	0,7	0,13	0,8	0,14	2,2	0,7	1	0,3	56	-0,4	8,7	1,6	
GO-15M	6,1	10,1	1,09	3,8	0,7	0,14	0,7	0,1	0,8	0,2	0,6	0,11	0,8	0,13	2,2	0,6	2	-0,1	15	-0,4	8,0	1,7	

a: amarela; m: marrom; me: marrom escura; (-) abaixo limite de detecção

Tabela 6 - Composição isotópica da pedra de ferro, dos troncos vegetais fossilizados e da crosta ferruginosa laterítica da Baía do Sol.

	Banda	Descrição	Resultados	$\delta\text{-}^{18}\text{O}$ (SMOW)	% peso H ₂ O	H/D
Pedra de ferro	GO-8ME	gt+qz+cau	8,5	-6,6	12,9	-127
	GO-9A	gt+cau+qz	12,4	7,8	12,0	-123
	GO-13A	gt+cau+qz	12,1	8,8	12,3	-118
	GO-15M	gt+qz+cau	11,6	8	11,4	-125
Laterito		hm+gt+qz+cau	13,2	8,6	6,8	-90
Tronco vegetal fossilizado		gt+ (qz)	11	2,3	8,6	-136

gt = goethita; hm = hematita; qz = quartzo; cau =caulinita

CONCLUSÕES

Do ponto de vista do modo de ocorrência a pedra de ferro situada na base do perfil laterítico imaturo da Baía do Sol, em Mosqueiro, já se apresenta como um elemento estranho ao perfil. A presença de troncos vegetais goethitizados realça ainda mais esta anomalia. Por outro lado sua instalação na interface areia (conglomerado) acima e argila abaixo é contundente. Seu aspecto bandado a microbandado sub-paralelo e quase horizontal, bem como sua composição mineralógica dominada por goethita mostra que a mesma está discordante com zona de intemperismo. Localmente está situada praticamente dentro da argila cinza inalterada. Hematita encontra-se ausente e caulinita não é comum. Essas goethitas apresentam também baixas concentrações de elementos-traço mesmo quando comparadas com o perfil laterítico. Contém por sua vez bastante enxofre e As como no perfil laterítico. Pirita é muito comum nas argilas cinzas, e em geral o arsênio está associado com este mineral. Os troncos encontrados na pedra de ferro são formados por goethitas essencialmente férricas, de elevada cristalinidade e que contém enxofre também.

Os dados isotópicos mostram que as goethitas bandadas, independentemente da natureza das bandas, são também homogêneas entre si, comparáveis com o único dado da crosta

laterítica do perfil de Mosqueiro, por outro lado distinto dos troncos vegetais goethitizados.

A morfologia dos cristalitos de goethita, com formas placóides ou discóides, nanométricos, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ similar ao da caulinita, idênticas tanto para a goethita das bandas marrons escuras como para as marrons e amarelas, sugerem que a goethita formou-se substituindo pseudomorficamente a caulinita da argila cinza, na zona de contato argila e areia. Isto ocorreu quando as argilas cinzas com pirita e matéria orgânica entraram em contato com águas subterrâneas ricas em oxigênio, as quais no contato argila-areia, perderam sua velocidade de penetração, infiltrando-se apenas lentamente ou difundindo-se, o suficiente para promover a lenta oxidação de S, Fe e matéria orgânica, originando um ambiente muito ácido (geração de ácido sulfúrico) e conseqüente ferrólise, ou seja, formação de complexos oxidados de ferro, que substituíram paulatinamente os argilo-minerais (caulinita e restritamente illita/muscovita). A ferrólise antecedeu a lateritização ou aconteceu imediatamente anterior ao início desta.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro através de bolsa de pós-doutorado e auxílio pesquisa (Proc. No. 466533/00-4).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. 1996. The iron oxides. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Germany), 573p.
- COSTA, M.L. 1991 Aspectos geológicos dos lateritos na Amazônia. *Rev. Bras. Geoc.*, **21**:146-160.

- COSTA, M.L. & HORBE, A.C. 1995. Pedras de ferro de interface areia-argila no perfil laterítico da ilha de Mosqueiro (região norte, Brasil). *Cadernos de Geociências (IBGE)*, **14**:61-68
- COSTA, M.L., RAITH, A., SCHUMAN, T. & POELLMANN, H. 1996. Geoquímica elementar e isotópica de goethita de veios em crostas laterito-gossânicas da mina de ouro do Igarapé Bahia (Carajás, Brasil). In: V Simp. Geol. Amaz. Belém, 1996. Anais...Belém, SBG/NO. p. 257-260.
- KOLJONEN, T.; LAHERMO, P. & CARLSON, L. 1976. Origin, mineralogy and chemistry of manganeseiferous and ferruginous precipitates found in sand and gravel deposits in Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland* **48**:111-135.
- MAIGNIEN, R. (1966). Review of research on laterites. Unesco, Paris, 148p.
- MEDEIROS, M. A. 2001. A Laje do Coringa (ilha do Cajual, Bacia de São Luís, baía de São Marcos, MA): conteúdo fossilífero, bioestratinomia, diagênese e implicações na paleobiogeografia do meso-Cretáceo do Nordeste brasileiro. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências (Tese de Doutorado). 137 p.
- SCHERTMANN, U. 1959. Mineralogische und chemische Untersuchungen und Eisenoxyden in Boeden und Sedimenten. *Neus Jahrb. Miner. Abh.* **93**:67-86.
- SCHWARZ, T. 1992. Produkte und Prozesse exogener Fe-Akkumulation: Eisenoolithe und lateritische Eisenkrusten im Sudan. *Berlin Geowissenschaftliche Abhandlung*, 142, FU Berlin.
- TAYLOR, G.F. & THORNBURGH, M.R. 1992 Gossan formation and gossan surveys: introduction. In: C.R. Butt, H. Zeegers (eds.) *Regolith Exploration Geochemistry in Tropical and Subtropical Terrains. Handbook of Exploration Geochemistry*, vol.4, Elsevier, London, p.115-118.