

GEOQUÍMICA BRASILIENSSIS

CARACTERIZAÇÃO DA PIROAURITA DO MACIÇO MÁFICO-ULTRAMÁFICO DO VERMELHO - SERRA DOS CARAJÁS, PA

M.L.M. de Carvalho e Silva

NUPEGEL, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 3386, Cep: 01065-970, São Paulo, SP

S.M.B. de Oliveira

Instituto de Geociências e NUPEGEL, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 11348,
Cep: 05422-970, São Paulo, SP

M.E.C. Benique

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 11348, Cep: 05422-970,
São Paulo, SP

Geochim. Brasil., 11(1):087-097, 1997

Recebido em 04/96; aprovado para publicação em 11/96

ABSTRACT

A mineral with general formula $A_6B_2(OH)_{16}X_3 \cdot 4H_2O$ was found in the mafic-ultramafic massif of Vermelho, at Serra dos Carajás, state of Pará, as sub-millimetric to millimetric veins cutting the serpentinite. Optical properties, XRD, IFTR, DTA and SEM revealed a fibrous pyroaurite containing only OH⁻ e CO₃²⁻ as interlayer anions. Microprobe analyses show a chemical composition very similar to the theoretical formula.

Vermelho pyroaurite is believed to have been formed during the late hydrothermal alteration, together with the last generation of serpentines, by the action of a fairly low temperature solutions containing CO₂.

RESUMO

Mineral de fórmula geral $A_6B_2(OH)_{16}X_3 \cdot 4H_2O$ foi encontrado em amostras de serpentinito fresco no maciço máfico-ultramáfico do Vermelho (Serra dos Carajás, PA), na forma de veios fibrosos cortando a rocha e, mais eventualmente, ao redor de restos de olivina ou no centro de antigos cristais de olivina serpentinizados. Estudos efetuados por petrografia óptica, MEV, raios X, IR e ATD mostraram serem os veios constituídos essencialmente por piroaurita fibrosa, contendo apenas OH⁻ e CO₃²⁻ como ânions interfoliares. Nas demais formas de ocorrência, a piroaurita encontra-se intercrescida com serpentina. Análises por microssonda eletrônica, em conjunto com os demais estudos, permitiram chegar a fórmulas estruturais bastante semelhantes à composição teórica.

A piroaurita do Vermelho é de origem hidrotermal, posterior ou, mais raramente, concomitante à última geração de serpentinas. Sua presença indica ter havido um aporte de CO₂ na fase tardia do processo de serpentinização, o qual ter-se-ia desenvolvido a baixas temperaturas.

INTRODUÇÃO

De acordo com Fleischer & Mandarino (1995), existem diversos carbonatos de fórmula geral $A_6B_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, subdivididos em dois grupos. No grupo da hidrotalcita, trigonal-romboédrico (3R), são referidas 8 espécies: combainita, desautelsita, hidrotalcita, iowaita, piroaurita, reevesita, stichtita e takovita, onde A=Mg, Ni; B=Fe³⁺, Al, Cr³⁺, Mn²⁺, Co³⁺. O outro grupo, da manasseíta, congrega os politipos hexagonais (2H) de alguns desses minerais: barbertonita, clormagaluminita, manasseíta e sjögrenita, onde A=Mg; B= Fe³⁺, Al, Cr³⁺. O CO₃ pode ser parcial ou totalmente substituído por ânions como Cl⁻ e OH⁻ no caso da iowaíta-clormagaluminita e takovita, respectivamente. Substituições por outros ânions

como SO₄²⁻ e NO₃²⁻ são possíveis e geram outros minerais que não estão incluídos nos dois grupos citados por Fleischer & Mandarino (1995).

Inicialmente, de acordo com Frondel (1941), foram reconhecidos três grupos de hidroxicarbonatos, com fórmula geral Mg₆B₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O: piroaurita-sjögrenita, hidrotalcita-manasseíta e stichtita-barbertonita, de acordo com variação de B³⁺: Fe, Al e Cr, respectivamente. Os estudos sobre a estrutura dos minerais do tipo piroaurita-sjögrenita, de fórmula Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (Allman, 1968; Taylor et al., 1973), revelaram que esses minerais são, normalmente, constituídos por camadas do tipo brucita, carregadas positivamente [Mg₆Fe₂(OH)₁₆]²⁺, alternadas com camadas desordenadas, carregadas negativamente, [CO₃·4H₂O]²⁻. A distri-

buição de Mg e Fe entre as posições octaédricas é aleatória e o empilhamento das camadas é regular e semelhante ao da gibbsita: as hidroxilas da parte inferior da camada superior estão alinhadas às hidroxilas da parte superior da camada inferior. Uma camada elementar é constituída por uma camada brucítica e uma interfoliar. De acordo com o modo de empilhamento, formam-se dois politipos: a forma romboédrica, piroaurita, com 3 camadas elementares por célula unitária e a hexagonal, sjögrenita, com 2 camadas elementares por célula unitária. Essas duas formas são consideradas, respectivamente, de mais baixa e de mais alta temperaturas.

Têm sido citados, na literatura, diversos modos de ocorrência de minerais do grupo da piroaurita -fórmula geral Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O- prin-

cipalmente associados a rochas maficas e ultramáficas, serpentinizadas em diferentes graus. Atribui-se, a esses minerais, origem por alteração hidrotermal ou alteração intempérica de serpentinitos, dunitos ou peridotitos. Essas ocorrências situam-se, por exemplo, no Japão (Ito & Suzuki, 1979), Austrália (Donaldson, 1981), Costa do Marfim (Noak & Nahon, 1982), Escócia (Wilson et al., 1976), EUA-Califórnia (Mumpton et al., 1965; Jambor et al., 1969), Oman (Taylor et al., 1991) e China (Gu et al., 1989).

No Brasil, foram descritos outros minerais da família dos hidroxicarbonatos, como manasseita, no carbonatito de Jacupiranga - SP (Menezes & Martins, 1984), e stichtita, no serpentinito cromífero de Campo Formoso -BA (Boukili et al., 1983). Neste trabalho, apresentamos, pela primeira vez, uma ocorrência de piroaurita, sua caracterização mineralógica e cristalográfica, e as possíveis implicações genéticas de sua presença.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A região da Serra dos Carajás constitui a mais importante província mineral do Brasil. Conhecida inicialmente pela presença de depósitos de ferro de alto teor, nela hoje são conhecidos depósitos de ouro, alumínio, cobre, manganês e níquel. Está situada no estado do Pará, na Amazônia Brasileira, 500km ao sul da cidade de Belém.

É constituída por rochas do Complexo Xingu (embasamento), do Supergrupo Andorinhas (seqüências vulcânicas sedimentares do tipo "greenstone belts"), do Supergrupo Itacaiúnas (seqüências

vulcano sedimentares) e do Grupo Rio Fresco (seqüência sedimentar clástica, transgressiva), além de intrusões graníticas e corpos máficos-ultramáficos. Entre esses, encontra-se o complexo do Vermelho situado na parte centro-sul da serra dos Carajás, próximo ao Igarapé Vermelho que lhe dá o nome. Os corpos máfico-ultramáficos dessa importante província mineral estão alinhados, principalmente, na direção NE-SW, perpendicular à direção da falha de Carajás. São petrograficamente distintos, podendo-se apresentar deformados ou não (DOCEGEO, 1988).

O complexo máfico-ultramáfico do Vermelho (Fig. 1) é formado por dois corpos de configurações litológicas semelhantes, com três unidades distribuídas de maneira concêntrica. Do centro para a borda, ocorrem serpentinitos derivados da alteração de dunitos e peridotitos, seguidos por

piroxenitos e gabros. A lateritação que afetou esses corpos levou à formação de um manto de alteração enriquecido em Ni, que constitui a jazida de níquel do Vermelho (Bernardelli et al., 1983).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras estudadas, neste trabalho, são provenientes de 4 furos de sondagem efetuados pela DOCEGEO - Rio Doce Geologia e Mineração Ltda. - na fase de pesquisa mineral do depósito de níquel do Vermelho. Trata-se de serpentinito fresco cortado, irregularmente, por veios milimétricos a submilimétricos de carbonato hidratado. O material constituinte desses veios foi utilizado para estudos de detalhe: difração de raios X, ATD-ATG e espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier. Os dados de composição química foram obtidos,

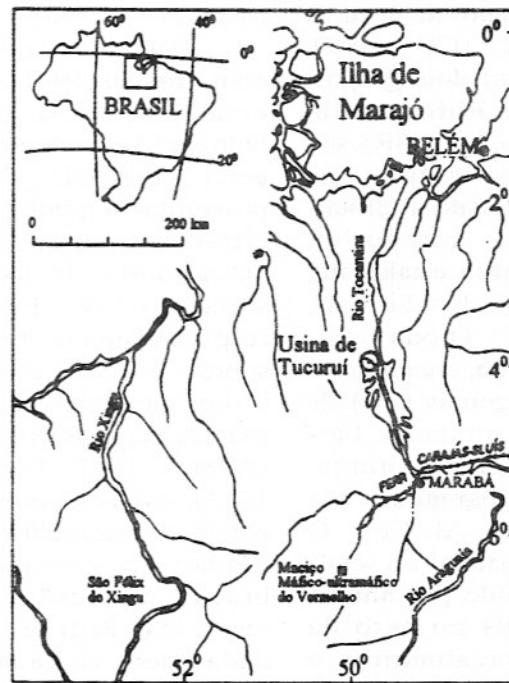


Figura 1 - Localização do maciço máfico-ultramáfico do Vermelho.

em seções delgadas, através de análises pontuais por microsonda eletrônica.

O difratômetro utilizado foi um PHILIPS PW1830, com monocromador e anticátodo de cobre. Os difratogramas de amostra total foram obtidos com contagem de 2 segundos por passo de $0,02^{\circ}/20$, intervalo de 5 a 80° . Em algumas amostras, foi feito detalhamento com contagem de 10 segundos por passo de $0,02^{\circ}/20$, intervalo de 5 a 140° .

O espectro de infravermelho foi obtido com um equipamento NICOLET 510 FTIR, em pastilha confeccionada com KBr, na proporção aproximada de 2 mg de amostra para 300mg de matriz.

As análises por microsonda foram efetuadas em um equipamento JEOL JXA 8600S, corrente de 20,10 nA, diâmetro do feixe de 5mm, 15keV, usando correções ZAF.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em equipamento JEOL JSM - T330A, equipado com EDS TRACOR NORTHERN.

As curvas de ATD e ATG da piroaurita foram obtidas com um intervalo de 10 a 1100°C , com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$, num equipamento Texas Instruments TA 2100.

A PIROAURITA

Ocorrência e características ópticas

Os serpentinitos estudados são rochas de granulação fina, coloração cinza escura a preta, constituídos por diversas gerações de serpentina (lizardita e antigorita), carbonato hidratado, magnetita fina, cromita e, eventualmente, clorita e vermi-

culita. Raros restos de olivina podem ser encontrados.

A piroaurita pode ser vista apenas nas amostras menos afetadas pela alteração intemperíca. Ocorre, principalmente, em veios milimétricos a submilimétricos cortando a rocha, e possui aspecto fibroso, com as fibras perpendiculares às paredes dos veios. Esses são mais freqüentemente compostos apenas por carbonatos hidratados (Fig. 2), mas podem ser zonados, com as bordas externas de

magnetita seguidas por serpentina e contendo o carbonato hidratado no centro (Fig. 3). Em amostras provenientes do corpo V1, piroaurita associada à serpentina ocorre também ao redor de núcleos de olivina, ou quando a olivina já foi totalmente transformada, no centro do antigo cristal, correspondendo ao centro da textura *hourglass*. Os serpentinitos estudados apresentam a textura *mesh* dominante, podendo apresentar, mais raramente, além da

textura *hourglass* citada, as texturas *ribbon-mesh* e *ribbon*.

As relações texturais indicam que a formação desses minerais é posterior ou, mais raramente, concomitante à da última geração de serpentina, correspondendo às últimas manifestações da serpentinização. A piroaurita apresenta pleocroísmo fraco, variável de incolor a castanho, com cores de interferência do fim da primeira ordem/início da segunda.

Ao microscópio eletrônico de varredura, confirma-se o aspecto fibroso do veio que possui limites bem marcados: não há passagem gradual para a serpentina adjacente. Os cristais dos veios têm a forma de pequenos bastões ou fibras e não a de placas, mais comumente descrita na literatura: Hansen & Taylor (1990) e Tomassini & Touray (1982) para produtos de síntese; Wilson et al. (1976) para piroaurita niquelífera, e Taylor et al. (1991) para

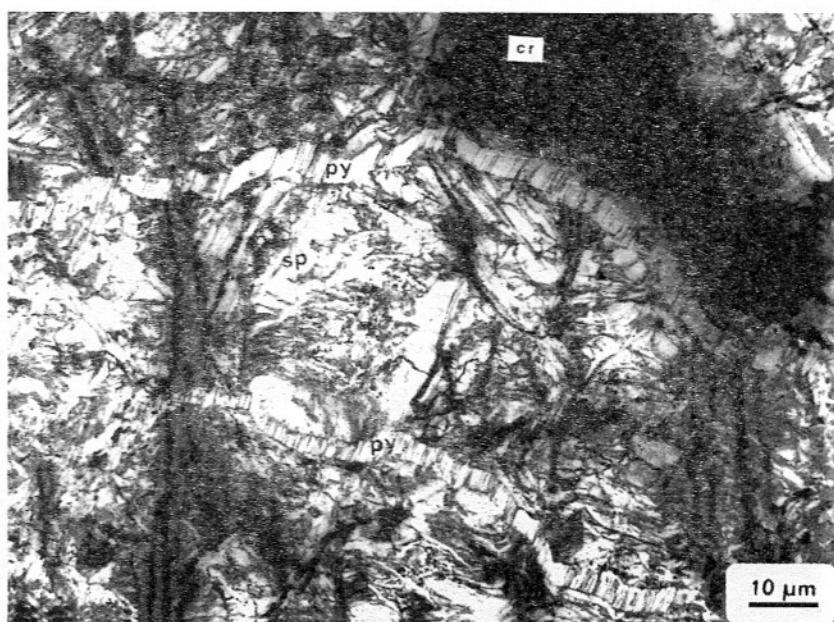


Figura 2 - Fotomicrografia dos veios de piroaurita (sp = serpentina; py = piroaurita; cr = cromita).

piroauritas formadas por intemperismo. Veios fibrosos foram descritos no Japão, em Yoshikawa (Suzuki & Ito, 1979), e citados na China, ambos em serpentinitos. Também, Noack et Nahon (1982) referem-se a mineral fibroso, porém sua ocorrência restringe-se a uma fácie de alteração em torno de cristais de olivina, e que passaria, gradualmente, para serpentina. Os espectros de EDS apresentam picos de Mg e Fe, eventualmente traços de Si, em contraste com os obtidos para as serpentinas, com Mg e Si e pouco Fe. Não foi encontrada evidência de intercrescimento da piroaurita com a serpentina nos veios, nem a presença nos espectros EDS de outros picos, que poderiam sugerir substituições por outros elementos como Ni no lugar do Mg ou Cl no lugar do CO_3 . A Figura 4 apresenta imagens características dos veios de carbonato hidratado.

Uma película esbranquiçada superficial, presente em uma das amostras, foi estudada ao MEV, e o espectro de EDS mostra composição semelhante à dos carbonatos hidratados.

dos em veios. Sua forma, porém, é placóide e semelhante ao material formado por alteração supérgena (Tomassini & Touray, 1982) ou por síntese (Hansen & Taylor, 1990).

Difração de raios X

A presença do carbonato

hidratado nos serpentinitos do Vermelho foi constatada, inicialmente, através dos difragramas de rocha total, devido à presença de fortes reflexões a 7,7 - 7,9 Å e 3,8 - 3,9 Å, bem distintas das reflexões a 7,3 Å - 3,6 Å e 7,1 - 3,5 Å, características, respectivamente, de serpentinas e cloritas. Tão logo os

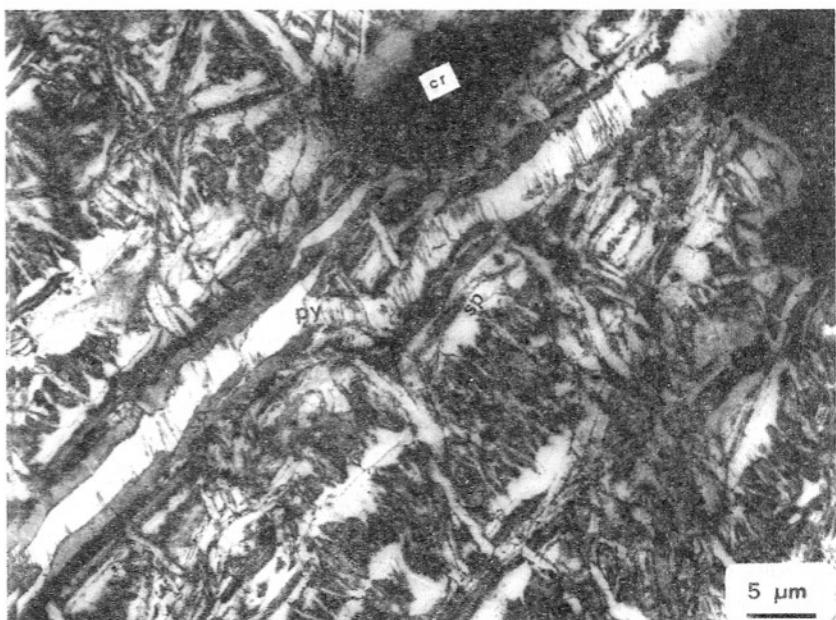


Figura 3 - Fotomicrografia dos veios de piroaurita zonados (sp = serpentina; py = piroaurita; cr = cromita; mg = magnetita).

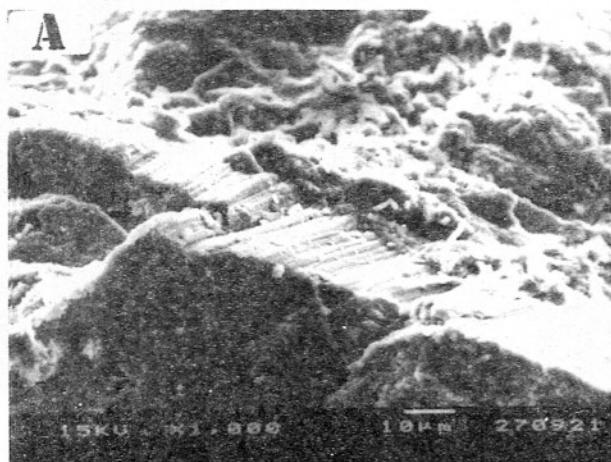


Figura 4 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A) Veios de piroaurita; B) aspecto fibroso de cristais de piroaurita.

primeiros sinais de alteração intempérica são notados, esses picos desaparecem, mostrando a desestabilização do carbonato hidratado pelo intemperismo.

A identificação mais precisa desse mineral como piroaurita foi possível através do difratograma de detalhe apresentado na Figura 5, obtido com o material proveniente dos veios milimétricos, que contêm, ainda, pequenas quantidades de serpentina. Os picos basais, (003) e (006), correspondentes às distâncias interplanares de 7,84 Å e 3,91 Å (valores não corrigidos), bem mais intensos que os demais, sugerem forma dos cristais que favorecem orientação preferencial perpendicular ao eixo *c*, semelhante ao encontrado por Taylor et al. (1991).

O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld (programa DBWS-9411, Young et al., 1995) mostra que o material estudado é constituído, essencialmente, pela piroaurita, embora estejam presentes em pequenas quantidades serpentina e magnetita. Embora seja comumente citada na literatura a presença de sjögrenita em mistura com a piroaurita, o refinamento mostra que, no caso do Vermeilho, o politipo de mais alta temperatura não está presente. A determinação dos parâmetros cristalográficos levou aos seguintes resultados: $a = 3,103(2)$ Å e $c = 23,40(2)$ Å, compatíveis com os resultados apresentados por Taylor (1973), Allmann (1968) e Frondel (1941). Na Tabela 1, são apresentados os dados de difração de raios X, obtidos após correção dos resultados pelo refinamento.

Espectroscopia do Infravermelho

O espectro obtido para a

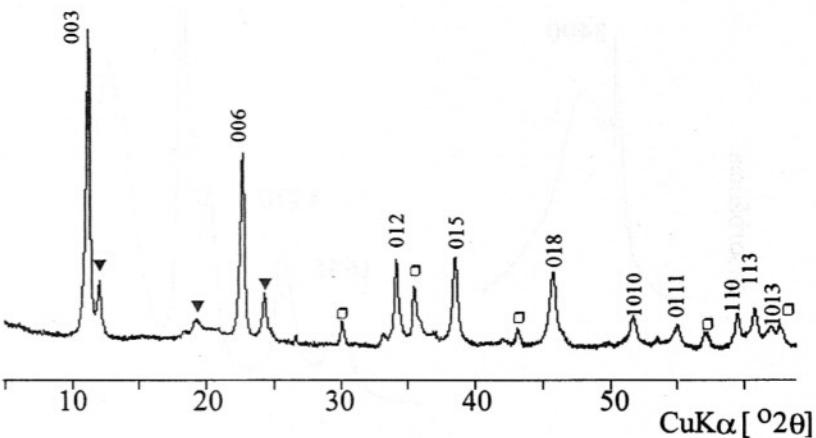


Figura 5 - Difratograma de raios X da piroaurita (*t* = serpentina; *p* = magnetita).

piroaurita estudada neste trabalho (Fig.6) é semelhante aos espectros obtidos para diversos tipos de hidroxicarbonatos, como os obtidos por Mumpton et al. (1965) para sjögrenita, hidrotalcita e coalingita. Também, é semelhante aos espectros dos diferentes tipos de piroaurita estudados por Ito & Suzuki (1979) e por Taylor et al. (1991) e dos produtos sintetizados por Hernandes-Moreno et al. (1985). Verifica-se a presença de uma banda intensa a 3490 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento do OH e outra a 1645 cm^{-1} , correspondente à ligação H-O-H. Uma intensa banda a 1370 cm^{-1} mostra a presença de CO_3^{2-} . Na região das baixas freqüências, a presença de picos da serpentina impossibilita uma melhor atribuição dos picos observados. Não foi verificada a presença de vibrações correspondentes a outros ânions, como SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- , passíveis de existir em substituição ao CO_3^{2-} na camada interfoliar.

Análise Térmica Diferencial

Os estudos de decomposição térmica efetuados para os

minerais do grupo da piroaurita (Mumpton et al., 1965 - coalingita; Ross & Kodama, 1967 - hidrotalcita sintética; Rouxhet & Taylor, 1969 - sjögrenita/piroauritas naturais ; Hansen & Taylor, 1990 - piroaurita sintética) mostram dois picos endotérmicos, que representam as principais transformações sofridas pelo mineral. O primeiro, por volta de 200°C , corresponde à perda de água molecular da camada interfoliar, enquanto o segundo pico, por volta de 400°C , refe-

Tabela 1 - Dados de difração de raios X da piroaurita.

<i>d</i> (Å)	intensity (%)	<i>hkl</i>
7.88	100.0	003
3.92	41.8	006
2.63	11.1	012
2.33	11.2	015
1.98	8.4	018
1.77	2.3	1010
1.67	1.6	0111
1.55	2.8	110
1.52	3.4	113
1.50	1.5	1013



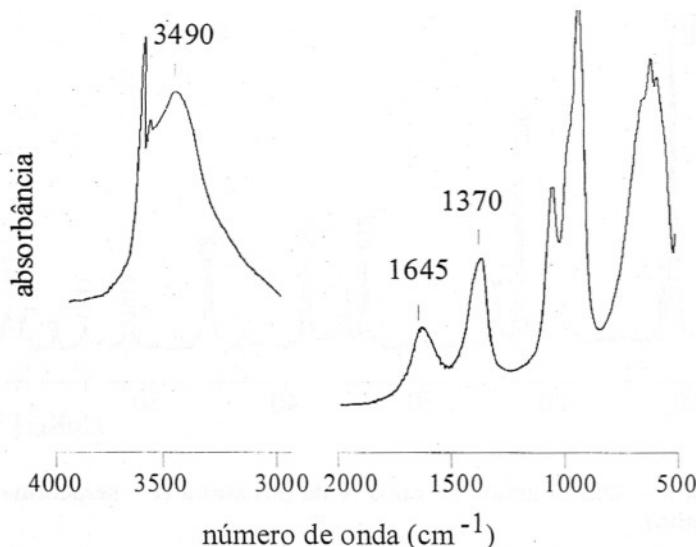


Figura 6 - Espectro de infravermelho (IVTF) da piroaurita.

re-se à perda de CO_2 e OH estruturais.

A curva de ATD, obtida para o carbonato hidratado estudado (Fig. 7), mostra dois picos endotérmicos, a 220 e a 400°C, coincidentes com os encontrados para piroaurita pelos autores citados acima, confirmando, assim, a identificação desse mineral. Os picos endotérmico e exotérmico acima de 600°C correspondem à serpentina.

Composição química

Devido à dificuldade de separação da piroaurita pura, a composição química foi obtida através de análises pontuais por microssonda eletrônica. Vários pontos sobre seções delgadas, provenientes de dois furos de sondagem, foram analisados e os resultados constam da Tabela 2. A piroaurita é um hidróxi-carbonato de magnésio e ferro e, como pode ser visto nas amostras do furo 3, pode conter traços de níquel. Essas análises pontuais são, diferentemente da maior parte das apresentadas na literatura, des-

providas ou eventualmente contendo traços de Si, correspondendo, portanto, de modo geral, à piroaurita pura e não a misturas com serpentinas. Os totais nas análises químicas são variáveis e ultrapassam o valor estequiométrico esperado, provavelmente devido aos problemas de análise a microssonda de materiais hidratados finamente cristalizados. Não obstante, as razões Mg:Fe são razoavelmente uniformes. Uma variação na composição desses minerais é esperada pela sua própria estrutura. Estudos de síntese, efetuados por Hansen &

Taylor (1990), mostram diferenças nas razões Mg:Fe, mesmo para os produtos melhor cristalizados. Taylor (1969), estudando monocristais de sjögrenita e piroaurita analisados, também, por microssonda, mostra variação na composição de um mesmo cristal, sugerindo que, nesse grupo de minerais, poderia haver intercrescimento de duas regiões de composição variada, com razões Mg:Fe bastante diferentes.

Considerando a razão média Mg:Fe para os dois furos, e o fato de os únicos ânions presentes serem OH⁻ e CO₃²⁻, como verificado por IVTR, as seguintes fórmulas para as piroauritas do Vermelho são propostas:

(Mg_{6,1}Fe_{1,9})(OH)₁₆(CO₃).4H₂O, para o furo 4, e (Mg_{5,9}Fe_{2,1})(OH)₁₆(CO₃).4H₂O, para o furo 3.

Essas fórmulas aproximam-se bastante da composição teórica.

DISCUSSÃO

Existem, na literatura, algumas explicações para a gênese dos minerais do grupo piroaurita-sjögrenita e outros minerais correlacionados, como coalingita Mg₁₀Fe₂(CO₃)(OH)₂₄.2H₂O

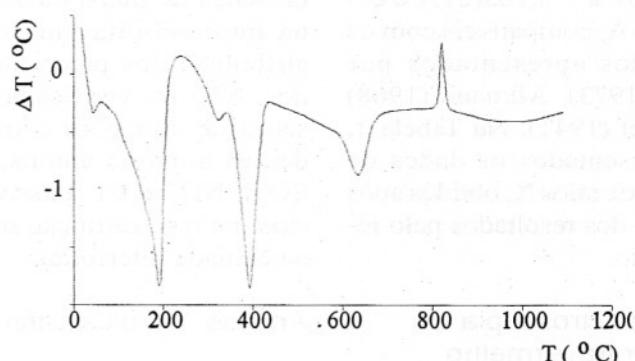


Figura 7 - Curva de ATD da piroaurita do Vermelho.

Tabela 2 - Análises por microssonda eletrônica de piroaurita (% em peso). A) furo 4; B) furo 3.

A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	0,17	0,17	0,36	0,18	0,12	0,05	0,08	0,17	0,14	0,13	0,22	0,11	0,40	0,09	0,23	1,31	0,20	0,21	0,24	0,52	0,08	0,36
Al ₂ O ₃	0,00	0,03	0,10	0,04	0,08	0,00	0,02	0,05	0,02	0,09	0,05	0,11	0,11	0,00	0,00	0,10	0,08	0,14	0,11	0,15	0,11	0,15
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,05	0,01	0,10	0,04	0,00	0,00	0,03	0,09	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,46	0,08
Fe ₂ O ₃	29,79	28,13	28,05	28,14	28,24	24,07	25,48	27,56	26,99	26,46	28,77	29,35	28,71	26,69	29,44	29,00	28,54	21,85	22,49	28,66	29,60	28,77
MnO	0,00	0,08	0,03	0,01	0,00	0,01	0,06	0,01	0,03	0,03	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09	0,02	0,02	0,08	0,03	0,03	0,02
MgO	43,76	44,01	41,40	45,74	44,64	48,05	49,60	45,65	44,33	43,78	47,31	44,49	41,61	39,69	43,88	40,43	47,03	38,92	41,14	46,54	48,10	47,19
NiO	0,02	0,01	0,06	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,03	0,05	0,04	0,07	0,00	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00	0,46	0,20	0,14	
total	73,74	72,43	70,00	74,15	73,08	72,21	75,29	73,51	71,52	70,62	76,49	74,10	70,91	66,50	73,67	70,97	75,97	61,15	64,06	76,36	78,58	76,71
Mg/Fe	2,91	3,10	2,92	3,22	3,13	3,95	3,86	3,28	3,25	3,28	3,26	3,00	2,87	2,95	2,95	2,76	3,26	3,53	3,62	3,22	3,22	3,25

B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	0,13	0,66	0,20	0,24	0,44	2,21	0,23	0,15	0,35	0,36	0,37	0,17	7,31
Al ₂ O ₃	0,10	0,20	0,09	0,13	0,09	0,08	0,05	0,05	0,11	0,07	0,16	0,12	0,22
Cr ₂ O ₃	0,06	0,05	0,04	0,03	0,01	0,02	0,00	0,05	0,00	0,29	0,25	0,06	0,06
Fe ₂ O ₃	35,10	30,24	30,04	31,82	31,32	31,08	31,55	28,22	28,43	32,70	24,18	28,52	23,76
MnO	0,00	0,00	0,08	0,06	0,06	0,02	0,01	0,05	0,07	0,00	0,00	0,01	0,04
MgO	45,63	44,63	41,82	46,76	41,29	42,93	42,32	42,66	42,89	43,70	46,46	42,23	40,04
NiO	0,23	0,69	0,12	0,23	0,37	0,89	0,58	0,39	0,47	0,56	0,10	0,63	0,63
total	81,25	76,47	72,39	79,27	73,58	77,23	74,74	71,57	72,32	77,68	71,52	71,74	72,06
Mg/Fe	2,57	2,92	2,76	2,91	2,61	2,74	2,66	2,99	2,99	2,65	3,81	2,93	3,34

e piroaurita niquelífera. Uma delas propõe a formação em ambiente superficial por intemperismo de serpentinitos, nos quais a brucita transformar-se-ia naqueles minerais (coalingita + piroaurita de New Idria ou de Muskox, Mumpton et al., 1965 e Jambor, 1969). A formação de coalingita a partir de brucita foi observada em testemunhos de sondagens ou blocos expostos à superfície por períodos da ordem de cinco anos (Jambor, 1969). Precipitação alternada de piroaurita e brucita na zona do lençol freático, onde há alternância de condições oxidantes e redutoras, foi observada em Oman por Taylor et al. (1991).

Os estudos efetuados por Noack & Nahon (1982), Donaldson (1981) e Ito & Suzuki (1979) mostraram que a piroaurita pode se formar em condições hidrotermais, associada ao processo de serpentinização de rochas ultramáficas, especialmente dunitos, em resposta à presença de pequenas quantidades de CO₂ nos fluidos. Também nesses casos, a transformação brucita-piroaurita é citada, embora

Donaldson (1981) sugira formação direta da piroaurita.

No Vermelho, a ocorrência de piroaurita, restrita às amostras de rocha fresca e desaparecendo tão logo os primeiros sinais de intemperismo das rochas são notados, indica que o intemperismo não é responsável pela sua formação. Essa deve-se, portanto, provavelmente, à alteração hidrotermal. O aspecto placóide da película esbranquiçada, observada na superfície de uma das amostras, proveniente de testemunho de sondagem armazenado por cerca de 6 anos, pode significar uma outra geração de piroaurita, desta vez superficial.

A presença de brucita não foi detectada em nenhuma das amostras estudadas, seja por petrografia, seja por difração de raios X, o que leva a supor que a piroaurita tenha se formado diretamente a partir de um fluido rico em água, com pequenas quantidades de CO₂. A hipótese de transformação total da brucita em piroaurita não pode, no entanto, ser descartada. Como a piroaurita é posterior ou concomitante à última gera-

ção de serpentinas, teria havido uma modificação na composição do fluido hidrotermal causador da serpentinização dos dunitos do Vermelho, devido a um aporte de CO₂, nas fases tardias do processo. A ausência da sjögrenita, politipo de mais alta temperatura, indica que essa fase do processo de serpentinização deu-se a baixas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Cia. Vale do Rio Doce S/A e a Rio Doce Geologia e Mineração Ltda. - DOCEGEO, pelo apoio para os trabalhos de campo; ao geólogo Marcelo Albuquerque (DOCEGEO), pelo auxílio na amostragem; ao Laboratório "Argiles, Sols et Altérations" (Universidade de Poitiers - França), pelo IVTR, e ao pesquisador Etienne Balan (ORSTOM-NUPEGEL), pelo refinamento dos difratogramas de raios X pelo método de Rietveld.

A FAPESP (95/0296-7) deu suporte material para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLMANN,R. (1968) The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst.*, **B24**:972-977.
- BERNARDELLI, A.L.; MELFI, A.J.; OLIVEIRA, S.M.B. de; TRECSCASES, J.J. (1983) The Carajás nickel deposit. In: Int. Sem. Lat. Proc., 2, São Paulo. Proceedings, p.107-118.
- BOUKILI, H.; NOVIKOFF, A.; BESNUS, Y.; SOUBIES, F.; QUEIROZ, C. (1983) Pétrologie des produits de l'altération des roches ultrabásiques à chromites de campo Formoso, état de Bahia - Brésil. *Sci. Géol. Mém.*, **72**:19-28.
- DOCEGEO (1988) Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: Congr. Bras. Geol., 35, Belém. SBG, Anais, p.11-56.
- DONALDSON, M.J. (1981) Redistribution of ore elements during serpentinization and talc-carbonate alteration of some Archean dunites, Western Australia. *Econ. Geol.*, **76**:1698-1713.
- FLEISCHER M. & MANDARINO, J. A. (1995) Glossary of Mineral Species. The Mineralogical Record Inc., Tucson, Arizona. 280 p.
- FRONDEL, C. (1941) Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. *Am. Min.*, **25**(5):295-315.
- HANSEN, H.C.B. & TAYLOR, R.M. (1990) Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonate minerals under controlled pH conditions: 1. The synthesis of pyroaurite

- and reevesite. Clay Min., **25**:161-179.
- HERNANDES-MORENO, M.J.; ULIBARRI, M.A.; RENDON, J.L.; SERNA, C.J. (1985) IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. Phys. Chem. Min., **12**:34-38.
- ITO, M. & SUZUKI, J. (1979) Pyroaurite-sjögrenite from Yoshikawa, Aichi prefecture, Japan. J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., **74**:376-386.
- JAMBOR, J.L. (1969) Coalingite from the Muskox intrusion, northwest territories. Am. Min., **54**:437-447.
- JIEXIANG, G.; SUREN, T.; HEYE, L. (1989) Preliminary study of fibrous pyroaurite. Geol. Assoc. of Canada, Min. Assoc. of Canada, Canadian Geoph. Un., Joint An. Meeting 14, p.43.
- MENEZES Jr., L.A. & MARTINS, J.M. (1984) The Jacupiranga mine, São Paulo, Brazil. Mineral. Records, **15**:261-270.
- MUMPTON, F.A.; JAFFE, H.W.; THOMPSON, C. S. (1965) Coalingite, a new mineral from the New Idria serpentinite, Fresno and San Benito Counties, California. Am. Min., **50**: 1983-1913.
- NOACK, Y. & NAHON, D. (1982) Sur une association serpentine-carbonate (lizardite-pyroaurite) dans l'altération hypogène de l'olivine des massifs ultrabasiques de Spilou et Moyango (ouest de la Côte-d'Ivoire). C. R. Acad. Sc. Paris, **295**(II):1129-1133.
- ROSS, G.J. & KODAMA, H. (1967) Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. Am. Min., **52**:1036-1047.
- ROUXHET, P.G. & TAYLOR, H.F.W. (1969) Thermal decomposition of sjögrenite and pyroaurite. Chimia, **23**:480-485.
- TAYLOR, H.F.W. (1969) Segregation and cation ordering in sjögrenite and pyroaurite. Mineral. Mag., **37**(287):338-342.
- TAYLOR, H.F.W. (1973) Crystal structures of some double hydroxide minerals. Mineral. Mag., **30**(304):377-389.
- TAYLOR, R.M.; HANSEN, C.B.; STANGER, G.; BENDER KOCH, C. (1991) On the genesis and composition of natural pyroaurite. Clay Min., **26**:297-309.
- WILSON, M.J.; CRADWICK, P.D.; BERRROW, M.L.; MCHARDY, W.J.; RUSSEL, J.D. (1976) Nickelan pyroaurite from Leslie, Aberdeenshire. Mineral. Mag., **40**:447-451.
- YOUNG, R.A.; SAKTHIEVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. (1995) User's guide to program DBWS-9411 for Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns, 61p.