



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 496

**ESPELEOTEMAS FOSFÁTICOS EM CAVERNAS
FERRÍFERAS DE CARAJÁS E UMA NOVA OCORRÊNCIA
DE ESFENISCIDITA**

Dissertação apresentada por:

ALAN RODRIGO LEAL DE ALBUQUERQUE

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

**BELÉM
2017**

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

Albuquerque, Alan Rodrigo Leal de, 1991-

Espeleotemas fosfáticos em cavernas ferríferas de Carajás e uma nova ocorrência de esfeniscidita / Alan Rodrigo Leal de Albuquerque. – 2017.

xii, 46 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Rômulo Simões Angélica

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

1. Geoquímica - Carajás, Serra dos (PA). 2. Mineralogia - Carajás, Serra dos (PA). 3. Cavernas - Carajás, Serra dos (PA). 4. Espeleotemas - Carajás, Serra dos (PA). I. Título.

CDD 22. ed. 551.9098115



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

**ESPELEOTEMAS FOSFÁTICOS EM CAVERNAS FERRÍFERAS
DE CARAJÁS E UMA NOVA OCORRÊNCIA DE
ESFENISCIDITA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
ALAN RODRIGO LEAL DE ALBUQUERQUE

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

Data de Aprovação: 26/02/2017

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
(Orientador-UFPA)


Prof. Dr. Ivo Karmann
(Membro-USP)


Prof. Dr. Maria Cristina Motta de Tolledo
(Membro-USP)

À minha amada mãe, Eva,
À minhas irmãs, Louise, Larissa e Juliana,
À minha sobrinha, pequena Clarinha,
Dedico a vocês esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG–UFPA) pela disponibilidade de infraestrutura;

Ao projeto PROCAV – UNIFESSPA e à CAPES pelo apoio financeiro;

Aos membros do laboratório de Laminação, Microanálises, Análises Químicas e LaMiGa, pelo suporte na aquisição dos dados analíticos;

À VALE S.A. em nome de Carlos Teles e Rafael Guimarães pela assistência de campo;

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica pela orientação, incentivo, confiança e, sobretudo, pelo exemplo de dedicação e profissionalismo;

À Msc. Daniele Gonçalves pela oportunidade, suporte de campo, correções e pela constante ajuda;

À Prof. Dr^a. Simone Paz pelo conhecimento compartilhado, pelas correções e ajuda na aquisição dos dados de refinamento;

Aos colaboradores do Laboratório LCM, Manoella Cavalcante, Pedro Torres, Emanuele Nogueira, Giulliana Paraense e, em especial, à Bruna Gomes pela importante ajuda nas discussões e correções;

Ao Prof. Dr. Antônio Emídio pelo incentivo e apoio;

Ao Pro. Dr. Dorsan Moraes pela orientação na aquisição dos dados de infravermelho;

À minha família, em especial, à minha mãe, irmãs e sobrinha, pelo apoio, inspiração, confiança e incentivo;

Aos meus queridos amigos Laís Aguiar, Fabrícia Silva, Katiane Santos, Wilma Sousa Ana Karita, Estevão Barbosa e Caio Mesquita, pelos momentos de amizade e descontração;

E a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização desse trabalho. Muito obrigado!

“De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que estamos sempre começando, a certeza de que precisamos continuar e a certeza de que seremos interrompidos antes de terminar.”

Fernando Sabino

RESUMO

A mineração de ferro no Brasil tem um importante papel na balança comercial favorável do país. O minério de ferro está entre os principais produtos de exportação e, por conta de sua intensa atividade de extração, novas políticas de controle ambiental estão sendo implementadas. Visando balancear a atividade econômica com a preservação do patrimônio ambiental, a partir de 2008, a catalogação e a classificação do grau de relevância de cavernas passaram a ser critérios de licenciamento ambiental para implantação de empreendimentos ligados a atividades minerárias. Isso motivou o desenvolvimento do presente trabalho de investigação acerca dos espeleotemas fosfáticos das cavernas ferríferas de Carajás, em que objetivou-se detalhar os minerais fosfáticos e sua gênese mediante dados geoquímicos, petrográficos, em conjunto com dados de difratometria de raios-X, análise térmica, infravermelho e microscopia eletrônica. A pesquisa consistiu no estudo de oito cavernas ao longo das encostas dos platôs de N4 e N5 da Serra Norte, Carajás. As curvas DSC-TG ajudaram na diferenciação de dois grupos de fosfatos, pois a leucofosfita-esfeniscidita apresentou dois eventos endotérmicos em 323,4 e 400°C atribuídos, respectivamente, à remoção de OH e NH₄, enquanto a strengita-fosfosiderita não apresentou. O espectro no infravermelho permitiu a identificação do grupo funcional NH₄, reconhecido pelas bandas de absorção centralizadas em 1430 e 3040 cm⁻¹ que, associado a outros dados da pesquisa, puderam confirmar a presença da esfeniscidita. Os valores dos parâmetros de cela unitária da esfeniscidita, calculados pelo refinamento Rietveld em dados de DRX, revelaram dimensões e angulações ligeiramente menores ao descrito na literatura ($a = 9,803 \text{ \AA}$, $b = 9,722 \text{ \AA}$, $c = 9,858 \text{ \AA}$, $\beta = 102,78^\circ$); isso deve-se a uma maior substituição de K por NH₄ e Al por Fe. Baseado nos dados geoquímicos dos espeleotemas fosfáticos e da laterita fosfatizada, observou-se um enriquecimento considerável de P₂O₅, Zn, Ni e Rb quando comparados aos teores encontrados no saprólito de jaspilite e na crosta laterítica. Os dados geoquímicos e petrográficos, associados à presença do guano no interior das cavernas, apontaram forte relação genética entre os minerais fosfáticos e os excrementos de morcegos. O guano, ao sofrer decomposição, liberou ácido fosfórico que, ao percolar o substrato laterítico, reagiu e substituiu hidróxidos de ferro por minerais fosfáticos, com concomitante assimilação dos elementos metálicos, que por sua vez foram bioacumulados ao longo da cadeia alimentar dos morcegos, com uma alimentação de plantas ou insetos.

Palavras-chave: Geoquímica. Mineralogia. Caverna ferrífera. Espeleotema fosfático. Esfeniscidita. Carajás.

ABSTRACT

Iron ore mining in Brazil is important for maintaining the country's positive trade balance. Iron ore is among the country's main exports, and as a result of intense extraction, new environmental policies have been implemented. In an attempt to balance economic activity and environmental conservation, an inventory and a relevance-based classification of caves were implemented in 2008 as criteria for environmental licensing of mining ventures. This implementation motivated the present study of phosphate speleothems in iron caves in the Carajás Mineral Province. The objectives of this study were to describe the phosphate minerals and their formation processes based on data from geochemical and petrographic analysis in concert with X-ray diffraction, differential scanning calorimetry coupled with thermogravimetry, infrared and scanning electron microscopy. We studied eight caves where the development of phosphate speleothems appeared to be directly associated with the presence of guano. DSC-TG curves allowed us to identify two phosphate groups: leucophosphite-spheniscidite, which displayed two endothermic events at 323.4 and 400 °C attributed to OH and NH₄ removal, respectively, and strengite-phosphosiderite, which displayed no such events. Infrared spectra allowed us to identify the NH₄ functional group, related to the presence of spheniscidite, based on absorbance bands centered at 1430 and 3040 cm⁻¹. Values of the unit cell parameters for spheniscidite, calculated by Rietveld refinement, revealed dimensions and angulations slightly lower than those reported in the literature ($a = 9.803 \text{ \AA}$, $b = 9.722 \text{ \AA}$, $c = 9.858 \text{ \AA}$, $\beta = 102.78^\circ$). These smaller values are attributed to increased substitutions of K for NH₄ and Al for Fe. Based on the geochemical analysis, significant enrichment in P₂O₅, Zn, Ni and Rb was detected, suggesting that bat guano was a potential source of these elements. Guano decomposition releases phosphoric acid, which percolates the lateritic substrate reacting and substituting iron hydroxides for phosphate minerals, with simultaneous assimilation of metals that had been bioaccumulated and excreted by bats.

Keywords: Mineralogy. Geochemistry. Iron Cave. Phosphatic Speleothem. Spheniscidite. Carajás.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa geológico simplificado com a localização das cavernas estudadas.	3
Figura 2 – Mapa geológico de Carajás	13
Figura 3 – Mapa geológico simplificado com a localização das cavernas estudadas.	17
Figura 4 – Aspectos geológicos das cavernas do platô N5S.	20
Figura 5 – Aspectos geológicos das cavernas do platô N4E.	21
Figura 6 – Aspectos geológicos das cavernas do platô N4WS.....	22
Figura 7 – Crosta laterítica com cimento fosfático.....	23
Figura 8 – Micromorfologia e composição mineralógica dos espeleotemas fosfáticos.....	25
Figura 9 – Curvas DSC e TG reportadas para minerais de strengita-fosfosiderita, e difratograma correspondente ao produto do aquecimento até 1000 °C com comprovada formação de FePO_4 com estrutura tipo <i>low</i> -quartzo.....	26
Figura 10 – Curvas DSC e TG designadas a cristais de leucofosfita-esfeniscidita.....	28
Figura 11 – Espectros de infravermelho de amostras representativas de strengita-fosfosiderita (linha cheia), bem como leucofosfita-esfeniscidita (linha tracejada).	29
Figura 12 – Gráfico do refinamento Rietveld com perfil da diferença, sobreposição dos difratogramas de raios-X medido (linha pontilhada) e calculado (linha cheia) da esfeniscidita, bem como os parâmetros de cela unitária calculados para a esfeniscidita reportada no trabalho (1).	30
Figura 13 – Desenho representativo de uma típica caverna ferrífera de Carajás habitada por morcegos e ilustração dos principais processos envolvidos na formação de minerais fosfáticos e enriquecimento de elementos metálicos.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de amostragem.....	10
Tabela 2 – Padrão de difração de raios-X de esfeniscidita.....	31
Tabela 3 – Análises químicas de espeleotemas fosfáticos, laterita fosfatizada, crosta laterítica/saprólito de jaspilite das cavernas ferríferas de Carajás, e como parâmetro de comparação, composição química da Formação Ferrífera Bandada.....	33

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 LOCALIZAÇÃO DAS CAVERNAS FERRÍFERAS DE CARAJÁS	2
1.2 OBJETIVOS	2
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 FEIÇÕES CÁRSTICAS EM ROCHAS FERRÍFERAS	4
2.2 FOSFATOS DE FERRO EM AMBIENTE CAVERNÍCOLA.....	5
3 MATERIAIS E MÉTODOS	7
3.1 CAMPO	7
3.2 LABORATÓRIO	7
3.2.1 Microscopia Óptica (MO)	7
3.2.2 Difratomia de Raios-X (DRX)	7
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS).....	8
3.2.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial e Termogravimétrica (DSC-TG)...	8
3.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	8
3.2.6 Análises geoquímicas	9
4 CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO	11
4.1 GEOLOGIA DE CARAJÁS	11
4.2 GEOMORFOLOGIA DE CARAJÁS	12
5 ESPELEOTEMAS FOSFÁTICOS EM CAVERNAS FERRÍFERAS DE CARAJÁS E UMA NOVA OCORRÊNCIA DE ESFENISCIDITA	14
5.1 INTRODUÇÃO.....	15
5.2 CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO	16
5.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.4.1 Cavernas do Platô N5	19
5.4.2 Cavernas do Platô N4	19
5.4.3 Evidências de fosfatização e composição mineralógica	22
5.4.4 Comportamento térmico dos fosfatos de ferro	26
5.4.4.1 Strengita – Fosfosiderita	26
5.4.4.2 Leucofosfita – Esfeniscidita	27
5.4.5 Identificação dos grupos funcionais	27
5.4.6 Refinamento Rietveld da esfeniscidita	29
5.4.7 Contribuição geoquímica do guano	30
5.4.8 Modelo de formação dos espeleotemas fosfáticos	32
5.5 CONCLUSÕES	35
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

As cavernas ferríferas de Carajás, sudeste do estado do Pará – compreendidas aqui como cavernas desenvolvidas na interface da crosta laterítica com o saprólito das rochas do Grupo Grão-Pará (jaspilito e rochas máficas associadas) – ocorrem normalmente no entorno ou na área de exploração de minério de ferro da Unidade Geomorfológica Serra Norte, pertencente à Província Mineral de Carajás, que representa uma das maiores províncias minerais do mundo.

Muito embora as cavernas ferríferas de Carajás representem ambientes minerogenéticos peculiares, diferentes das rochas carbonáticas clássicas, elas também podem ser consideradas como um sistema cárstico, visto que exibem feições de dissolução, tais como aquelas detectadas por Simmons (1963) no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. De acordo com a classificação de Gillieson (1996), terrenos cársticos abrangem cavernas desenvolvidas tanto em rochas carbonáticas e evaporíticas, quanto em arenitos, basaltos, granitos e lateritas.

Axelrod *et al.* (1952) foram responsáveis por um importante registro sobre cavernas ferríferas, em que descreveram a ocorrência de caverna formada em minério de ferro maciço nos Montes Bomi, no noroeste da Libéria. No Brasil, os trabalhos pioneiros voltados às cavernas ferríferas, formadas em minério de ferro e rochas associadas, foram desenvolvidos por Simmons (1963), no Quadrilátero Ferrífero, centro-sul de Minas Gerais, e por Tolbert *et al.* (1971) e Maurity & Kotschoubey (1995) na Serra dos Carajás, sudeste do estado do Pará.

No princípio, os estudos da formação e dos ecossistemas das cavernas ferríferas brasileiras eram puramente de curiosidade científica. Atualmente, mais precisamente a partir de 2008 (pelo decreto nº 6.640), a catalogação e a classificação do grau de relevância desses ecossistemas passaram a ser critérios de licenciamento ambiental para implantação e funcionamento de empreendimentos ligados à atividade minerária.

Maurity & Kotschoubey (1995) identificaram espeleotemas constituídos de óxido-hidróxidos, sulfatos e fosfatos de Fe e Al em cavernas ferríferas da Serra Norte, mais precisamente no platô N1. Eles descreveram a leucofosfita [$\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], strengita e fosfosiderita (polimorfos de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como os minerais constituintes de espeleotemas mais abundantes nesse ambiente, os quais ocorrem ao longo de paredes, pisos e tetos, sob forma de estalactites, estalagmites, crostas e coraloides.

A gênese desses minerais fosfáticos, em ambiente cavernícola, tem sido atribuída à interação entre excrementos de morcegos (guano) e as rochas circundantes (Axelrod *et al.* 1952, Simmons 1963, Maurity & Kotschoubey 1995, Giurgiu & Tămaş 2013, Sauro *et al.*

2014, Wurster *et al.* 2015). Todavia, nas cavernas ferríferas de Carajás, não foram discutidos os processos genéticos e evolutivos dos minerais fosfáticos, tão pouco qual a assinatura geoquímica do guano na formação dos mesmos.

Nesse contexto, uma investigação acerca dos espeleotemas fosfáticos das cavernas ferríferas de Carajás foi realizada com o objetivo de detalhar os minerais fosfáticos presentes e sua origem mediante dados geoquímicos, petrográficos, juntamente com dados de difratometria de raios-X, análise térmica, infravermelho e microscopia eletrônica. Além disso, essa pesquisa visa a contribuir com os estudos de cavernas ferríferas, já que seus processos genéticos e evolutivos são pouco conhecidos, mostrando novas perspectivas para trabalhos futuros em ambientes cársticos em formações lateríticas, visto que envolve conflitos entre atividades minerárias e a conservação patrimonial espeleológica.

1.1 LOCALIZAÇÃO DAS CAVERNAS FERRÍFERAS DE CARAJÁS

As oito cavernas aqui estudadas estão inseridas nos platôs de N4 e N5 da Unidade Geomorfológica Serra Norte. Esta, por sua vez, localiza-se no município de Parauapebas, integrante da Mesorregião Sudeste do Estado do Pará. Seu acesso, a partir da cidade de Parauapebas, é realizado pela Rodovia Raimundo Mascarenhas até o Núcleo Urbano de Carajás, seguindo por vicinais que percorrem o interior da Floresta Nacional de Carajás, que ligam o Núcleo Urbano aos sítios de prospecção e exploração mineral (Figura 1).

1.2 OBJETIVOS

Essa pesquisa tem por objetivo detalhar os minerais constituintes dos espeleotemas fosfáticos, bem como discutir a interação e contribuição do guano na sua formação. Além disso, visa contribuir com o conhecimento acerca de cavernas ferríferas, visto que consistem de um patrimônio natural com ecossistema frágil e vulnerável, com grande necessidade de catalogação e ranqueamento para preservação de espécies animais, vegetais e minerais.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação consiste de introdução, localização das cavernas estudadas, objetivos, revisão bibliográfica, materiais e métodos e o contexto geológico e geomorfológico da Serra Norte-Carajás. A seção de resultados está estruturada sob a forma de artigo intitulado “Espeleotemas fosfáticos em cavernas ferríferas de Carajás e uma nova ocorrência de

esfeniscidita” que será submetido para publicação no periódico *Geomorphology*. Ao final da dissertação estão apresentadas as considerações finais obtidas no trabalho, bem como as referências bibliográficas consultadas.

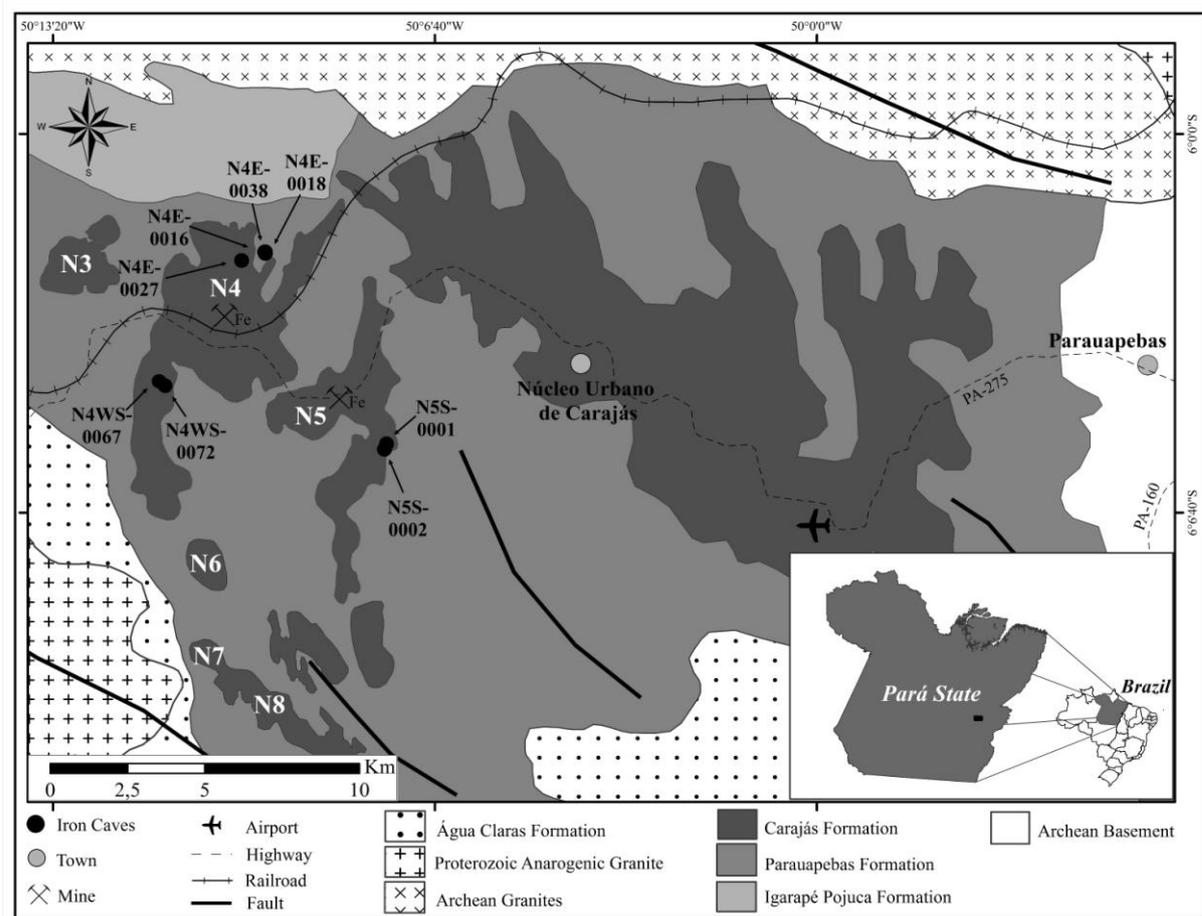


Figura 1 – Mapa geológico simplificado com a localização das cavernas estudadas.

Fonte: Adaptado de (Vasquez *et al.* 2008).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FEIÇÕES CÁRSTICAS EM ROCHAS FERRÍFERAS

Feições cársticas em terrenos lateríticos vêm sendo estudadas no Brasil desde o século XIX. Essas feições são semelhantes às que ocorrem em terrenos carbonáticos, apresentando tubos verticalizados (“pipes”), cavernas, dolinas, sumidouros e surgências de drenagens perenes e temporárias. Além do Brasil, essas feições também são comuns em regiões da Austrália e da África (Simmons 1963, Maurity & Kotschoubey 1995).

Segundo Vann (1963) e Moss (1965) *apud* Maurity & Kotschoubey (1995), em trabalhos desenvolvidos no Brasil e na Nigéria, respectivamente, notaram que as cavernas são geradas abaixo da crosta laterítica, mais especificamente nos horizontes argilosos, onde ocorre remoção pela água do material saprolítico. Em trabalhos em Serra Leoa, Thomas (1974) considerou que a diferença de porosidade, permeabilidade e resistência entre os horizontes argilosos e a crosta laterítica são os principais fatores condicionantes para a formação de depressões, uma vez que essas diferenças físicas facilitam a dissolução e erosão pela água dos produtos de alteração supergênica. Na mesma região, Bowden (1980) demonstrou que o desenvolvimento de feições cársticas somente ocorre posteriormente à formação de uma crosta laterítica litificada, onde “pipes” e túneis, desenvolvidos abaixo dessa crosta, evoluem para cavernas com amplos salões e galerias.

Cavernas desenvolvidas em terrenos lateríticos podem ser consideradas como feições cársticas, pois as soluções de percolação promovem tanto a remoção de partículas detríticas, quanto à dissolução dos constituintes mineralógicos da crosta laterítica, como: óxido-hidróxido de ferro, gibbsita, caulinita e quartzo. A dissolução mineral na crosta laterítica é corroborada pela presença de cavidades subterrâneas nas porções centrais dos platôs, as quais não exibem ligação direta com canais de escoamento, sendo expostas à medida que há recuo de vertente (Simmons 1963, McFarlane & Twidale 1987, Maurity & Kotschoubey 1995, Piló & Auler 2009). A terminação cárstica, antes considerada como pseudocárstica, foi adotada por McFarlane & Twidale (1987), os quais acreditavam na ação de microorganismos para a dissolução e formação dessas feições em terrenos lateríticos. Além disso, segundo a classificação de Gillieson (1996), terrenos cársticos abrangem cavernas desenvolvidas tanto em rochas carbonáticas e evaporíticas, quanto em arenitos, basaltos, granitos e lateritas.

No Brasil, as feições cársticas em terrenos lateríticos foram pouco reportadas, embora sejam conhecidas desde o século XIX por Pissis (1842) e Henwood (1871). Simmons (1963)

foi responsável por um importante registro sobre cavernas ferríferas, ao descrever a ocorrência de caverna formada em minério de ferro maciço no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Segundo o autor, essas cavernas possuíam singular importância devido aos processos genéticos e evolutivos tão poucos conhecidos e até então enigmáticos, acreditando serem diferentes dos processos genéticos envolvidos em outras litologias, como o calcário.

Na região Amazônica também há terrenos lateríticos com feições cársticas. Na serra de Seis Lagos-AM, cavernas e dolinas foram formadas sobre granitos, rochas ultrabásicas e complexo carbonatítico (Viégas Filho & Bonow 1976). No Amapá, foram reportadas depressões superficiais em terrenos lateríticos, designadas como “baixos” por Vann (1963) *apud* Maurity & Kotschoubey (1995). Na serra de Maecuru e Maracanaí-PA, as cavernas e dolinas com lagos são desenvolvidas em crostas lateríticas fosfáticas e titaníferas sobre complexos alcalinos-ultramáfico-carbonáticos (Oliveira *et al.* 1988). Na serra do Piriá-PA, as cavernas ocorrem ao longo das encostas do platô sustentado por laterita ferruginosa e fosfática (Oliveira & Costa 1984, Pinheiro *et al.* 2001). Na serra do Trucará, próximo a Tucuruí-PA, ocorrem feições dolimiformes na crosta laterítica sobre basaltos (Hieronymus *et al.* 1989).

Na serra dos Carajás, as feições dolimiformes foram inicialmente interpretadas como predominantemente calcárias por Barbosa *et al.* (1966). Tolbert *et al.* (1971) fez a primeira menção de cavernas lateríticas nessa região e, a partir de 1985, iniciou-se o cadastramento das inúmeras cavernas que ocorrem no entorno e na área de exploração de minério de ferro da Província Mineral de Carajás. No entanto, os estudos sobre as cavernas ferríferas foram intensificados a partir de 2008 (pelo decreto nº 6.640), quando a catalogação e a classificação do grau de relevância desses ecossistemas passaram a ser critério de licenciamento ambiental para a implantação e funcionamento de empreendimentos ligados à atividade minerária.

2.2 FOSFATOS DE FERRO EM AMBIENTE CAVERNÍCOLA

A ocorrência de minerais fosfáticos em ambiente cavernícola tem sido amplamente associada à interação de excrementos de morcegos (guano) com as rochas encaixantes das cavernas (Hill & Forti 1986). Axelrod *et al.* (1952) foram responsáveis por um dos primeiros registros acerca de minerais fosfáticos nesse ambiente. Eles descreveram a ocorrência de leucofosfita, estrengita e fosfosiderita associados a soluções derivadas do guano de morcego inseridas em minério de ferro das cavernas ferríferas do Monte Bomi, ao noroeste da Libéria. Outra ocorrência similar foi mencionada por Simmons (1963) em uma caverna na Serra do Tamanduá, Minas Gerais, onde a leucofosfita foi formada por soluções derivadas da interação

guano com o óxido de ferro do itabirito. Esses minerais fosfáticos também foram registrados por Giurgiu & Tămaş (2013) e Wurster *et al.* (2015) em cavernas carbonáticas na Romênia e ao Sudeste da Ásia, respectivamente. Sauro *et al.* (2014) também fizeram menção a esses minerais e reportaram a primeira ocorrência de esfeniscidita em ambiente de caverna, porém em rochas quartzíticas.

Os fosfatos de ferro são uns dos minerais de espeleotemas mais abundantes nas cavernas ferríferas de Carajás; constituem revestimentos de espessura centimétrica a métrica do piso, parede e teto das cavidades. Podem ocorrer sob a forma de estalactites, estalagmites, crostas e coraloides. Os minerais fosfáticos predominantes são leucofosfita, strengita e fosfosiderita, os quais apresentam forte relação genética com as acumulações de guano de morcego, uma vez que as rochas encaixantes apresentam teores de P_2O_5 inferiores a 1% em peso (Maurity & Kotschoubey 1995, Piló & Auler 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CAMPO

Foram realizadas três campanhas de campo nos meses de agosto e novembro de 2015. Nesses campos houve amostragem de 33 pontos distribuídos em 8 cavernas situadas nos platôs N4 e N5 da Unidade Geomorfológica Serra Norte, Carajás (Figura 1). Os pontos amostrados consistiram de 5 amostras de laterita fosfatizada (LF), 14 de crosta laterítica (CL) e saprólito de jaspilito (SJ), bem como 14 amostras de espeleotemas (E), dos quais 4 amostras foram particionadas em centro e borda, assim totalizando 41 amostras (Tabela 1).

3.2 LABORATÓRIO

3.2.1 Microscopia Óptica (MO)

A caracterização petrográfica consistiu no estudo macroscópico sistemático de 41 amostras de mão e a partir da triagem por DRX foram selecionados 23 lâminas delgadas polidas para análise sob microscópio petrográfico da marca LEICA, modelo DM2700 P (Tabela 1). Nessa etapa, obteve-se composição mineralógica, aspectos texturais e estruturais de diferentes tipos de espeleotemas, bem como das rochas encaixantes das cavernas, as quais são representados por saprólito de jaspilito e crosta laterítica.

3.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

A identificação mineralógica também consistiu nas análises de 37 amostras (Tabela 1) sob Difractometria de Raios-X (DRX). Foi aplicado o método do pó, utilizando-se difratômetro modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1=1,790 \text{ \AA}$), filtro $K\beta$ de Fe, com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, tamanho do passo $0,02^\circ$ em 2θ , varredura de 5° a 75° em 2θ , fenda divergente $1/4^\circ$ e anti-espalhamento $1/2^\circ$, máscara 10mm e tempo/passo de 70,125 s.

Medidas cristalográficas da esfeniscidita foram calculadas por refinamento Rietveld, utilizando-se o programa FullProf versão 2011 (Rodriguez-Carvajal, 1993) e interface gráfica FULL versão 2012 (Paz *et al.* 2012). O modelo estrutural de partida de esfeniscidita foi ICSD-39654 (Yakubovich & Dadashov 1992).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

As análises mineralógicas, texturais e micromorfológicas foram realizadas sobre 21 fragmentos indeformados e 11 lâminas delgadas polidas (Tabela 1) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), combinado a análise química qualitativa pontual por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). O equipamento utilizado foi o MEV modelo LEO-1430, sob condições de análises de Elétrons Retro-Espalhados (ERE) e Elétrons Secundários (ES), corrente de feixe de elétrons = $90\mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante 20 kv, distância de trabalho = 15mm e tempo de contagem para aquisição de elementos = 30s.

3.2.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial e Termogravimétrica (DSC-TG)

As medidas Calorimétricas Exploratórias Diferenciais (DSC) e Termogravimétricas (TG) foram obtidas para 10 amostras de espeleotemas fosfáticos puros (Tabela 1), utilizando um equipamento modelo NETZSCH STA 449F3 Jupiter, com analisador térmico simultâneo da NETStanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical de platina, faixa de temperatura entre 25 °C e 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio 50ml/min, razão de aquecimento de 10 °C/min e cadinho de platina como referência. O produto pós aquecimento até 1000 °C também foi submetido à análises de DRX.

3.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho foram também obtidos para as mesmas 10 amostras (Tabela 1) analisadas por DSC-TG, utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo IR100, na região espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, a 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas com KBr com razão de 5 mg de amostra para 150 mg de KBr. Essas análises permitiram selecionar duas amostras representativas dos dois grupos de fosfato (strengita-fosfosiderita e leucofosfita-esfeniscidita), os quais foram analisados em um segundo espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70, com região espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, 16 scans e resolução 4 cm^{-1} . As amostras foram secas a 110 °C por 24 horas, seguida pela preparação em pastilhas com KBr com razão de 3 mg de amostra para 150 mg de KBr.

3.2.6 Análises geoquímicas

O estudo geoquímico consistiu na análise de 12 amostras: 4 amostras de espeleotemas fosfáticos (E), 4 de laterita fosfatizada (LF) e 4 de crosta laterítica e saprólito de jaspilito (CL/SJ). Para efeito de comparação foram utilizados os teores médios de 62 amostras de jaspilito (BIF) de Macambira & Schranck (2002). Os teores dos elementos maiores e menores foram obtidos por Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), e os teores dos elementos traços e terras raras (ETR) foram determinados por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). A abertura da amostra foi por fusão com metaborato de lítio (LiBO_2). Os teores de Fe_2O_3 e P_2O_4 , acima de 75% e 25%, respectivamente, foram determinados por Colorimetria. Essa metodologia também foi empregada na determinação do teor de NH_4 em 4 amostras de espeleotemas fosfáticos (Tabela 1). Os valores de Perda ao Fogo (P.F.) foram determinados por calcinação de 2 gramas de cada amostra a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Tabela 1 – Tabela de amostragem.

Amostras	Tipo	DRX	MO	MEV/EDS Lâmina	MEV/EDS Fragmento	DSC-TG	IR	ICP OES/MS	Colorimetria
N4WS-67-AM01	E	X	X	X	X	X	X	X	X
N4WS-67-AM02a	E	X	X	X	X			X	X
N4WS-67-AM02b	E	X		X					
N4WS-67-AM03a	E	X	X	X	X	X	X	X	X
N4WS-67-AM03b	E	X		X		X	X		
N4WS-67-AM04	E	X	X	X	X	X	X		
N4WS-67-AM05	LF	X	X						
N4WS-67-AM06	LF	X	X	X	X	X	X	X	
N4WS-67-AM07	CL	X							
N4WS-72-AM01a	E	X	X	X	X	X	X	X	X
N4WS-72-AM01b	E	X				X	X		
N4WS-72-AM02	E	X	X	X	X				
N4WS-72-AM03	LF	X	X	X		X	X		
N4WS-72-AM04	LF	X						X	
N4WS-72-AM05	LF	X	X		X				
N4WS-72-AM08a	E	X	X	X	X	X	X		
N4WS-72-AM08b	E	X		X		X	X		
N4E-16-AM01	CL	X							
N4E-16-AM02	E	X	X					X	X
N4E-16-AM03	E	X	X	X					
N4E-16-AM04	CL	X							
N4E-16-AM05	CL	X						X	X
N4E-16-AM06	CL	X						X	
N4E-18-AM01	E	X	X	X				X	X
N4E-18-AM02	CL	X							
N4E-18-AM03	E	X	X		X			X	
N4E-27-AM01	CL	X	X	X				X	X
N4E-27-AM02	CL	X							
N4E-27-AM03	SJ	X							
N4E-27-AM04	E	X	X						
N4E-38-AM01	CL	X	X					X	
N5S-01-AM01	E	X	X	X					
N5S-01-AM02	CL	X	X		X			X	
N5S-01-AM03	CL	X							
N5S-02-AM01	CL	X	X	X				X	
N5S-02-AM02	E	X	X	X					
N5S-02-AM03	CL	X							

Nota: Espeleotema (E), Laterita fosfatizada (LF), Crosta Laterítica (CL) e Saprólito de jaspilito (SJ).

4 CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO

4.1 GEOLOGIA DE CARAJÁS

As cavernas ferríferas selecionadas para esse trabalho estão situadas na região de Carajás (Figura 2), a qual consiste de um embasamento geológico arqueano que contém rochas granulíticas e enderbíticas do Complexo Pium (Pidgeon *et al.* 2000), bem como granitos, granodioritos, anfibolitos, gnaisses e migmatitos do Complexo Xingu (Machado *et al.* 1991, Feio 2011).

Os eventos magmáticos reportados na região são representados pelo vulcanismo máfico do Supergrupo Itacaiúnas (Machado *et al.* 1991), magmatismo máfico-ultramáfico do Complexo Luanga (Rio Doce Geologia e Mineração - DOCEGEO 1988, Machado *et al.* 1991) e intrusões graníticas subcalcinas como o Complexo Granito Estrela, Granito Serra do Rabo, Granito Igarapé Gelado e Granito Velho Salobo (Machado *et al.* 1991, Barros *et al.* 2004, Sardinha *et al.* 2006).

O Supergrupo Itacaiúnas engloba os grupos Igarapé Salobo, Igarapé Pojuca, Grão Pará, Igarapé Bahia e Buritirama, tendo como principal característica a predominância de rochas vulcano-sedimentares arqueanas (DOCEGEO 1988, Macambira 2003).

O Grupo Igarapé Salobo consiste de rochas vulcanossedimentares, metarcóseo, quartzito, anfibolito, paragnaisse, além de formações ferríferas (Machado *et al.* 1991).

O Grupo Igarapé Pojuca é formado por rochas metavulcanossedimentares, xisto, anfibolito, bem como rochas sedimentares siliciclásticas e químicas (Machado *et al.* 1991, Macambira 2003).

O Grupo Grão Pará é representado por rochas metavulcanossedimentares sobrepostas por espessas crostas lateríticas, nas quais estão inseridas as cavernas aqui estudadas (Tolbert *et al.* 1971, Macambira 2003, Zucchetti 2007). A Formação Parauapebas, correspondente à base do Grupo supracitado, é constituída de rochas metavulcânicas félsicas e máficas que ocorrem de forma intercalada (Araújo & Maia 1991, Macambira 2003, Zucchetti 2007). A Formação Carajás, representante da porção superior do Grupo Grão Pará, é constituída predominantemente de formações ferríferas bandadas do tipo jaspilito, o qual encontra-se, em grande parte, transformado em minério de ferro (Tolbert *et al.* 1971, Meireles *et al.* 1984, Araújo & Maia 1991, Maurity & Kotschoubey 1995, Macambira 2003, Zucchetti 2007).

O Grupo Igarapé Bahia consiste de rochas metavulcanossedimentares, intercaladas com formações ferríferas (Galarza *et al.* 2008).

O Grupo Buritirama compreende sequências supracrustais de rochas metassedimentares clásticas e químicas (Schwars 2010).

O Complexo Luanga representa intrusões máficas acamarades, como gabros e anortositos (Machado *et al.* 1991).

Os granitos subalcalinos, que interceptam as sequências supracrustais do Supergrupo Itacaiúnas, são representados pelo Complexo Granítico Estrela, o qual consiste de monzogranitos, sienogranitos, granodioritos e tonalitos (Barros *et al.* 2004), Granito Serra do Rabo correspondente a um *stock* com composição álcali-feldspato granito e sienogranito (Sardinha *et al.* 2006); Granito Igarapé Gelado constituído por granodioritos e monzogranitos e, subordinadamente, tonalitos, leucomonzogranitos e sienogranitos (Barbosa 2005); e Granito Velho Salobo que exhibe foliação e quimismo alcalino moderado, levemente sódico e metaluminoso (Lindenmayer *et al.* 1994).

A Formação Águas Claras representa uma cobertura siliciclástica arqueana, a qual ocupa uma ampla área da região de Carajás e recobre grande parte das unidades do Supergrupo Itacaiúnas (Macambira *et al.* 2002).

4.2 GEOMORFOLOGIA DE CARAJÁS

O platô que individualiza a Unidade Geomorfológica Serra Norte - na qual estão inseridas as cavernas ferríferas - faz parte do maciço residual da Serra dos Carajás. Os platôs de Carajás, integrantes do Planalto Dissecado do Sul do Pará, são considerados como superfícies de aplainamento resultantes de uma pediplanação do Plioceno e, em parte, representam antigos pediplanos cretáceos ou pré-cretáceos (Boaventura *et al.* 1974). Por sua vez, o Planalto Dissecado do Sul do Pará é caracterizado por maciços residuais de topo aplainado e conjunto de picos e cristas interceptados por faixas de terrenos rebaixados (Boaventura *et al.* 1974).

A Unidade Geomorfológica Serra Norte é sustentada por perfis lateríticos profundos e complexos (superior a 100 m), estando relacionados à Superfície Sul-Americana (Lopes 1999, Macambira 2003). Esses perfis lateríticos ocorrem sobre as rochas metavulcânicas e formações ferríferas bandadas do Grupo Grão Pará, e seu elevado grau de complexidade foi conferido pela superposição de eventos intempéricos (Souza & Kotschoubey 1991, Maurity & Kotschoubey 1995, Lopes 1999, Macambira 2003, Piló & Auler 2009).

A contínua degradação física e química do manto de intemperismo ocasionou a formação de expressivas feições cársticas. Nas porções centrais do platô ocorrem diversas

depressões dolimiformes com lagos perenes e intermitentes; ao longo das encostas dos platôs registram-se inúmeras cavidades subterrâneas, expostas à medida que se tem recuo de vertentes (Maurity & Kotschoubey 1995, Macambira 2003, Piló & Auler 2009).

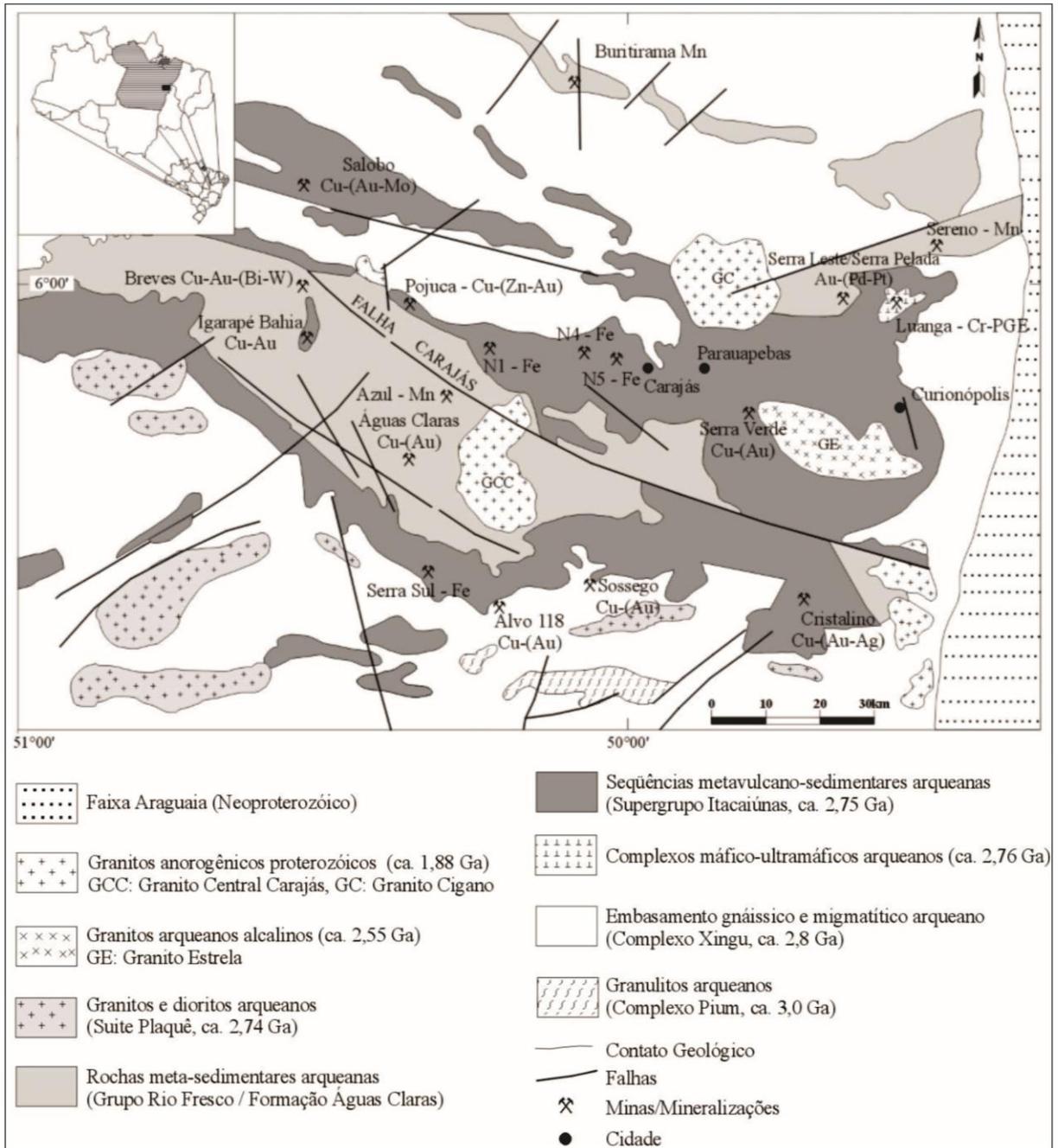


Figura 2 – Mapa geológico de Carajás.

Fonte: Tallarico *et al.* 2000

5 ESPELEOTEMAS FOSFÁTICOS EM CAVERNAS FERRÍFERAS DE CARAJÁS E UMA NOVA OCORRÊNCIA DE ESFENISCIDITA

RESUMO

A mineração de ferro no Brasil tem um importante papel na balança comercial favorável do país. O minério de ferro está entre os principais produtos de exportação e, por conta de sua intensa atividade de extração, novas políticas de controle ambiental estão sendo implementadas. Visando balancear a atividade econômica com a preservação do patrimônio ambiental, a partir de 2008, a catalogação e a classificação do grau de relevância de cavernas passaram a ser critérios de licenciamento ambiental para implantação de empreendimentos ligados a atividades minerárias. Isso motivou o desenvolvimento do presente trabalho de investigação acerca dos espeleotemas fosfáticos das cavernas ferríferas de Carajás, em que objetivou-se detalhar os minerais fosfáticos e sua gênese mediante dados geoquímicos, petrográficos, em conjunto com dados de difratometria de raios-X, análise térmica, infravermelho e microscopia eletrônica. A pesquisa consistiu no estudo de oito cavernas ao longo das encostas dos platôs de N4 e N5 da Serra Norte. As curvas DSC-TG ajudaram na diferenciação de dois grupos de fosfatos, pois a leucofosfita-esfeniscidita apresentou dois eventos endotérmicos em 323,4 e 400°C atribuídos, respectivamente, à remoção de OH e NH₄, enquanto a strengita-fosfosiderita não apresentou. O espectro no infravermelho permitiu a identificação do grupo funcional NH₄, reconhecido pelas bandas de absorção centralizadas em 1430 e 3040 cm⁻¹ que, associado a outros dados da pesquisa, puderam confirmar a presença da esfeniscidita. Os valores dos parâmetros de cela unitária da esfeniscidita, calculados pelo refinamento Rietveld em dados de DRX, revelaram dimensões e angulações ligeiramente menores ao descrito na literatura ($a = 9,803 \text{ \AA}$, $b = 9,722 \text{ \AA}$, $c = 9,858 \text{ \AA}$, $\beta = 102,78^\circ$); isso deve-se a uma maior substituição de K por NH₄ e Al por Fe. Baseado nos dados geoquímicos dos espeleotemas fosfáticos e da laterita fosfatizada, observou-se um enriquecimento considerável de P₂O₅, Zn, Ni e Rb quando comparados aos teores encontrados no saprólito de jaspilite e na crosta laterítica. Os dados geoquímicos e petrográficos, associados à presença do guano no interior das cavernas, apontaram forte relação genética entre os minerais fosfáticos e os excrementos de morcegos. O guano, ao sofrer decomposição, liberou ácido fosfórico que, ao percolar o substrato laterítico, reagiu e substituiu hidróxidos de ferro por minerais fosfáticos, com concomitante assimilação dos elementos metálicos, que por sua vez foram bioacumulados ao longo da cadeia alimentar dos morcegos.

Palavras-chave: Caverna ferrífera. Espeleotema fosfático. Esfeniscidita. Carajás.

5.1 INTRODUÇÃO

As cavernas ferríferas de Carajás, sudeste do estado do Pará – compreendidas aqui como cavernas desenvolvidas na interface da crosta laterítica com o saprólito das rochas do Grupo Grão-Pará (jaspilito e rochas máficas associadas) – ocorrem normalmente no entorno ou na área de exploração de minério de ferro da Unidade Geomorfológica Serra Norte, pertencente à Província Mineral de Carajás, que representa uma das maiores províncias minerais do mundo.

Muito embora as cavernas ferríferas de Carajás representem ambientes minerogenéticos peculiares, diferentes das rochas carbonáticas clássicas, elas também podem ser consideradas como um sistema cárstico, visto que exibem feições de dissolução, tais como aquelas detectadas por Simmons (1963), no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. De acordo com a classificação de Gillieson (1996), terrenos cársticos abrangem cavernas desenvolvidas tanto em rochas carbonáticas e evaporíticas, quanto em arenitos, basaltos, granitos e lateritas.

Axelrod *et al.* (1952) foram responsáveis por um importante registro sobre cavernas ferríferas; em que descreveram a ocorrência de caverna formada em minério de ferro maciço nos Montes Bomi, no noroeste da Libéria. No Brasil, os trabalhos pioneiros voltados às cavernas ferríferas, formadas em minério de ferro e rochas associadas, foram desenvolvidos por Simmons (1963), no Quadrilátero Ferrífero, centro-sul de Minas Gerais, e por Tolbert *et al.* (1971) e Maurity & Kotschoubey (1995) na Serra dos Carajás, sudeste do estado do Pará.

No princípio, os estudos da formação e dos ecossistemas das cavernas ferríferas brasileiras eram puramente de curiosidade científica. Atualmente, mais precisamente a partir de 2008 (pelo decreto nº 6.640), a catalogação e a classificação do grau de relevância desses ecossistemas passaram a ser critérios de licenciamento ambiental para implantação e funcionamento de empreendimentos ligados à atividade minerária.

Maurity & Kotschoubey (1995) identificaram espeleotemas constituídos de óxido-hidróxidos, sulfatos e fosfatos de Fe e Al em cavernas ferríferas da Serra Norte, mais precisamente no platô N1. Eles descreveram a leucofosfita [$\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], strengita e fosfosiderita (polimorfos de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como os minerais constituintes de espeleotemas mais abundantes nesse ambiente, os quais ocorrem ao longo de paredes, pisos e tetos, sob forma de estalactites, estalagmites, crostas e coraloides.

A gênese desses minerais fosfáticos, em ambiente cavernícola, tem sido atribuída à interação entre excrementos de morcegos (guano) e as rochas circundantes (Axelrod *et al.* 1952, Simmons 1963, Maurity & Kotschoubey 1995, Giurgiu & Tămaş 2013, Sauro *et al.*

2014, Wurster *et al.* 2015). Todavia, nas cavernas ferríferas de Carajás, não foram discutidos os processos genéticos e evolutivos dos minerais fosfáticos, tão pouco qual a assinatura geoquímica do guano na formação dos mesmos.

Nesse contexto, uma investigação acerca dos espeleotemas fosfáticos das cavernas ferríferas de Carajás foi realizada com o objetivo de detalhar os minerais fosfáticos presentes e sua origem mediante dados geoquímicos, petrográficos, juntamente com dados de DRX, DSC-TG, IR e MEV. Além disso, essa pesquisa visa a contribuir com os estudos de cavernas ferríferas, já que seus processos genéticos e evolutivos são pouco conhecidos, mostrando novas perspectivas para trabalhos futuros em ambientes cársticos em formações lateríticas, visto que envolve conflitos entre atividades minerárias e a conservação patrimonial espeleológica.

5.2 CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO

As cavernas investigadas nesse trabalho ocorrem ao longo das encostas dos platôs N4 e N5, que são parte integrante da Unidade Geomorfológica Serra Norte, a qual está inserida no maciço residual da Serra dos Carajás, localizado a sudoeste do estado Pará, Brasil (Figura 3). Os platôs da Serra dos Carajás integram parte do Planalto Dissecado do Sul do Pará e são considerados como superfícies de aplainamento resultantes de uma pediplanação do Plioceno e, em parte, representam antigos pediplanos cretáceos ou pré-cretáceos. Por sua vez, o Planalto Dissecado do Sul do Pará é caracterizado por maciços residuais de topo aplainado, e conjunto de picos e cristas interceptados por faixas de terrenos rebaixados (Boaventura *et al.* 1974).

A Unidade Geomorfológica Serra Norte é sustentada por espessas crostas lateríticas, que recobrem rochas do Grupo Grão Pará. Esse Grupo consiste de rochas metavulcânicas e Formações Ferríferas Bandadas (BIF) do tipo jaspilito (Tolbert *et al.* 1971, Maurity & Kotschoubey 1995, Macambira 2003, Piló & Auler 2009).

A interface da crosta laterítica com o saprólito das rochas do Grupo Grão-Pará representa o horizonte mais propício ao desenvolvimento das cavernas, onde ocorrem zonas de baixa densidade, que correspondem a níveis altamente permo-porosos (Simmons 1963, Maurity & Kotschoubey 1995, Piló & Auler 2009).

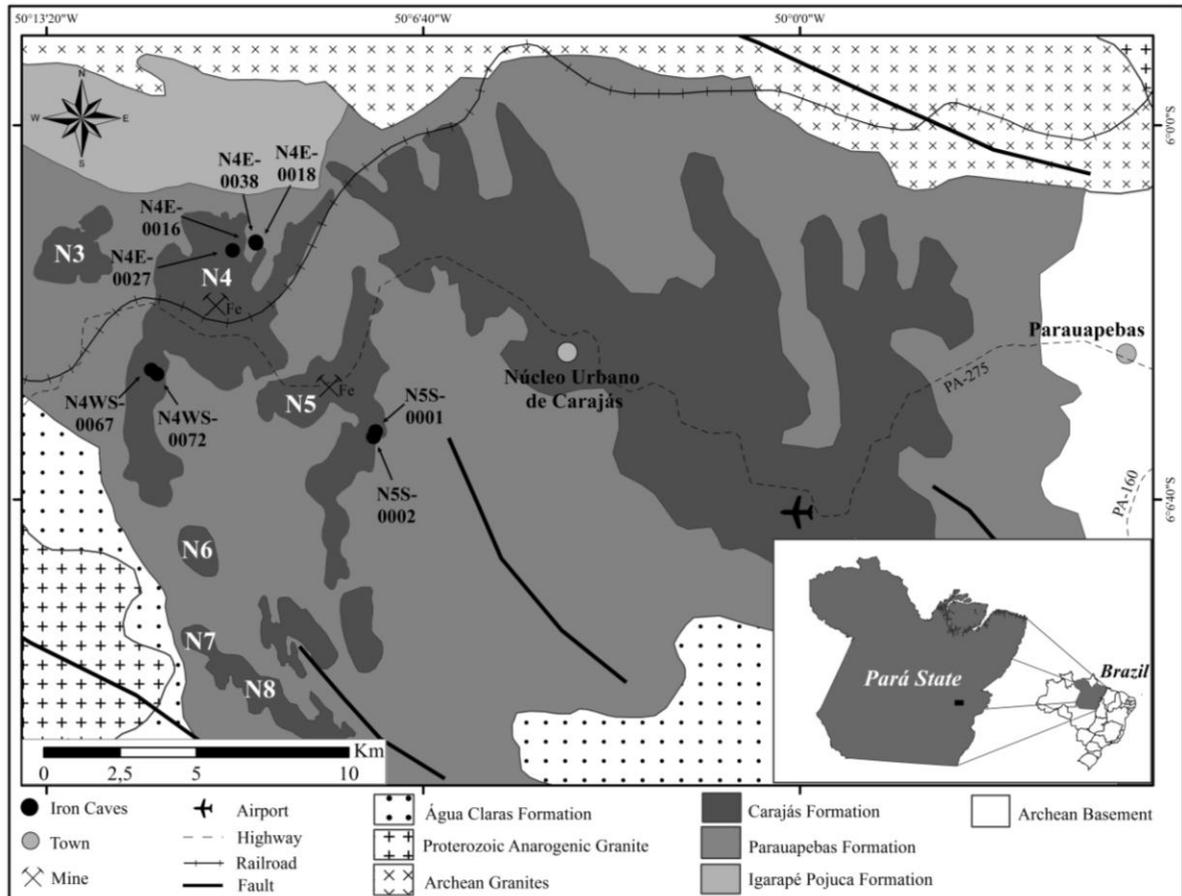


Figura 3 – Mapa geológico simplificado com a localização das cavernas estudadas. Fonte: Adaptado de Vasquez *et al.* (2008).

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram amostrados 33 pontos distribuídos em 8 cavernas situadas nos platôs N4 e N5 (Figura 1). Os pontos amostrados consistiram em 5 amostras de laterita fosfatizada, 14 de crosta laterítica e saprólito de jaspilite, bem como 14 amostras de espeleotemas, dos quais 4 amostras foram particionadas em centro e borda, desdobrando-se em mais 8 amostras. Assim, trabalhou-se com um total de 41 amostras.

Os aspectos texturais e mineralógicos foram obtidos mediante análises de 23 lâminas delgadas polidas sob microscópio petrográfico da marca LEICA, modelo DM2700 P. Seguido, foram analisados 21 fragmentos indeformados e 11 lâminas delgadas polidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), combinado a análise química qualitativa pontual por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). O equipamento utilizado foi o MEV modelo LEO-1430, sob condições de análises de Elétrons Retro-Espalhados (ERE) e Elétrons Secundários (ES), corrente de feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração

constante 20 kv, distância de trabalho = 15mm e tempo de contagem para aquisição de elementos = 30s.

A identificação mineralógica também consistiu em análises de 37 amostras sob Difratomia de Raios-X (DRX). Foi aplicado o método do pó, utilizando-se difratômetro modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1=1,790 \text{ \AA}$), filtro $K\beta$ de Fe, com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, tamanho do passo $0,02^\circ$ em 2θ , varredura de 5° a 75° em 2θ , fenda divergente $1/4^\circ$ e anti-espalhamento $1/2^\circ$, máscara 10mm e tempo/passo de 70,125 s.

Medidas cristalográficas da esfeniscidita foram calculadas por refinamento Rietveld, utilizando-se o programa FullProf versão 2011 (Rodriguez-Carvajal 1993) e interface gráfica FULL versão 2012 (Paz *et al.* 2012). O modelo estrutural de partida de esfeniscidita foi ICSD-39654 (Yakubovich & Dadashov 1992).

Medidas Calorimétricas Exploratórias Diferenciais (DSC) e Termogravimétricas (TG) foram obtidas para 10 amostras de espeleotemas fosfáticos, utilizando um equipamento modelo NETZSCH STA 449F3 Jupiter, com analisador térmico simultâneo da NETStanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical de platina, faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C , sob fluxo de nitrogênio 50ml/min, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e cadinho de platina como referência. O produto pós aquecimento até 1000°C também foi submetido a análises de DRX.

Os espectros no infravermelho foram também obtidos para as mesmas 10 amostras analisadas por DSC-TG, utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo IR100, na região espectral de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, a 64 scans e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas com KBr com razão de 5 mg de amostra para 150 mg de KBr. Essas análises permitiram selecionar duas amostras representativas dos dois grupos de fosfato (strengita-fosfosiderita e leucofosfita-esfeniscidita), os quais foram analisadas em um segundo espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70, com região espectral de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, 16 scans e resolução 4 cm^{-1} . As amostras foram secas a 110°C por 24 horas, seguida pela preparação em pastilhas com KBr com razão de 3 mg de amostra para 150 mg de KBr.

O estudo geoquímico consistiu na análise de 12 amostras: 4 amostras de espeleotemas fosfáticos (E), 4 de laterita fosfatizada (LF) e 4 de crosta laterítica e saprólito de jaspilito (CL/SJ). Para efeito de comparação foram utilizados os teores médios de 62 amostras de jaspilito (BIF) de Macambira & Schranck (2002). Os teores dos elementos maiores e menores foram obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), e os teores dos elementos traços e terras raras (ETR) foram determinados por

Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). A abertura da amostra foi por fusão com metaborato de lítio (LiBO_2). Os teores de Fe_2O_3 e P_2O_4 , acima de 75% e 25%, respectivamente, foram determinados por Colorimetria. Essa metodologia também foi empregada na determinação do teor de NH_4 em 4 amostras de espeleotemas fosfáticos. Os valores de Perda ao Fogo (P.F) foram determinados por calcinação de 2 gramas de cada amostra a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Cavernas do Platô N5

As cavernas N5S-0001 e N5S-0002, estão inseridas na porção mediana do platô N5 (Figura 3 e 4), e ocorrem na interface saprólito de jaspilite e crosta laterítica, ambas com 648 m de altitude. O saprólito de jaspilite ocorre localmente dessilicificado, mostrando ainda sua estrutura primária, a qual é caracterizada pela alternância de bandas silicosas (jaspe) e bandas de minerais opacos (óxido-hidróxidos de ferro) (Figura 4 c). A crosta laterítica exibe textura porosa, aspecto brechoide e é composta por clastos angulosos de jaspilite, que por sua vez são cimentados por óxido-hidróxidos de ferro (Figura 4 d). Os espeleotemas descritos ocorrem sob a forma de crostas e coraloides com espessura milimétrica (Figura 4 c e d), constituídos de hematita, goethita, bem como esfeniscidita, leucofosfita, strengita e fosfosiderita. Nessas cavernas ocorrem pequenas colônias de morcegos.

5.4.2 Cavernas do Platô N4

As cavernas estudadas no platô N4 foram agrupadas em dois grupos: as que ocorrem na porção leste (N4E) e as que ocorrem na porção sudoeste (N4WS).

As cavernas N4E-0016, N4E-0018, N4E-0027 e N4E-0038, localizadas na porção leste do platô N4 (Figura 3 e 5), desenvolveram-se na interface da crosta laterítica com o saprólito de jaspilite, entre 622 e 663 m de altitude. O saprólito preserva ainda a estrutura reliquiar da rocha matriz e localmente ocorrem porções de jaspilite preservado (Figura 5 e). A crosta laterítica apresenta aspecto brechoide e porosidade disposta segundo a orientação preferencial das laminações do jaspilite. É composta por clastos angulosos de jaspilite, que são cimentados por óxido-hidróxidos de ferro. Nessas cavernas ocorrem espeleotemas do tipo crosta e coraloides com dimensões milimétricas e constituídos essencialmente de óxido-

hidróxidos de ferro e, em menor proporção, de fosfatos de ferro (Figura 3 e). Foram observados poucos morcegos nessas cavernas.

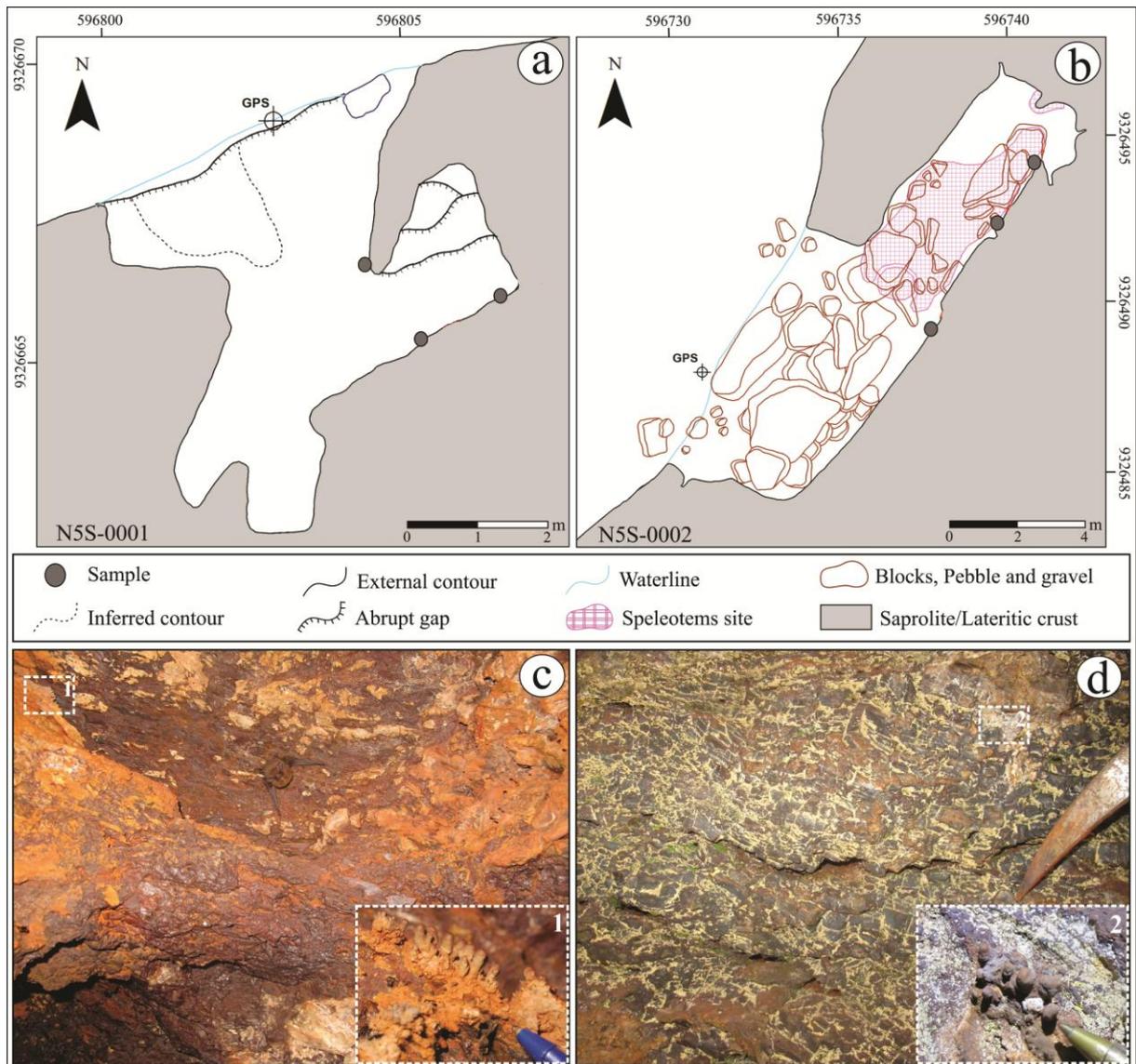


Figura 4 – Aspectos geológicos das cavernas do platô N5S: (a) e (b) croquis em planta baixa das cavernas N5S-0001 e N5S-0002, mostrando os pontos de coleta das amostras; (c) saprólito de jaspilito dessilicificado e, em destaque “1”, pequenos coraloides compostos por óxido-hidróxidos de ferro e fosfatos de ferro; (d) crosta laterítica brechoide com clastos de jaspilito e, em detalhe “2”, crosta esbranquiçada de fosfatos de ferro e coraloide de óxido-hidróxido de ferro.

As cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072, situadas na porção sudoeste do platô N4 (Figura 3 e 6), desenvolveram-se em crosta laterítica, a 567 m e 631 m, respectivamente. A crosta laterítica apresenta textura porosa, aspecto brechoide e constitui-se de fragmentos angulosos de jaspilito, os quais são envolvidos por material fosfático (Figura 6 c). Essas cavernas apresentaram uma maior variedade de espeleotemas em relação as demais apresentadas nesse trabalho, destacando-se: estalactites, estalagmites, crostas e coraloides. Essas feições ocorrem ao longo de paredes e sob a forma de revestimento de piso e teto das

cavernas (Figura 6 c). No piso da caverna N4WS-0067 foram observadas ravinas alcançando profundidades, por vezes, maiores que 2 m e com a ocorrência de paleopisos (Figura 6 d). Nas duas cavernas de N4WS, os espeleotemas são bem desenvolvidos e constituem-se mineralogicamente de fosfatos de ferro, como: esfeniscidita, leucofosfita, strengita e fosfosiderita. Essas cavernas abrigam grandes colônias de morcegos, com acumulações centimétricas de guano.

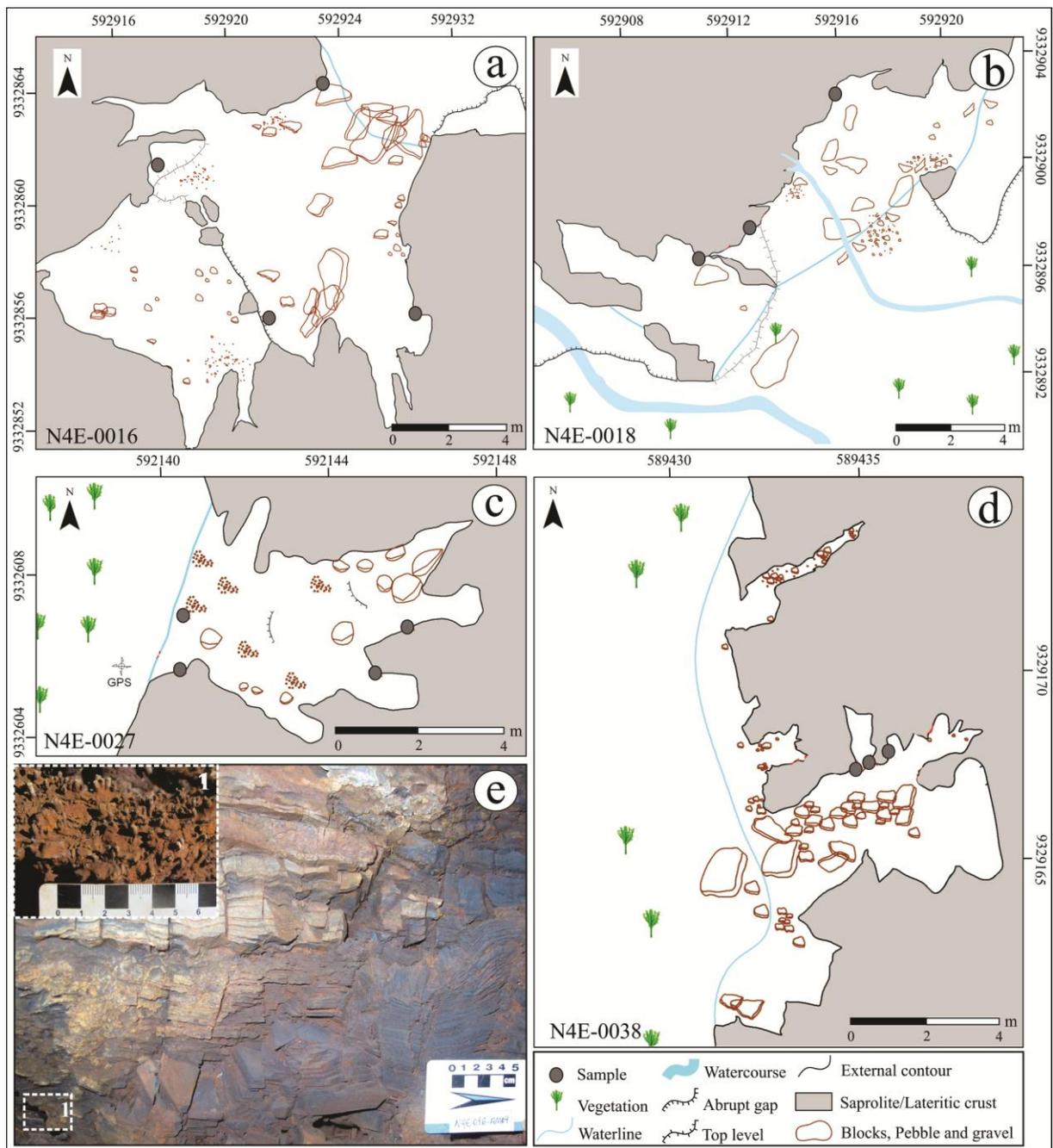


Figura 5 – Aspectos geológicos das cavernas do platô N4E: (a)-(d) esboços de planta baixa das cavernas N4E-0016, N4E-0018, N4E-0027 e N4E-0038, mostrando os pontos de coleta das amostras; (e) saprólito ligeiramente dessilicificado e, em destaque “1”, coraloídes milimétricos constituídos essencialmente de óxido-hidróxidos de ferro.

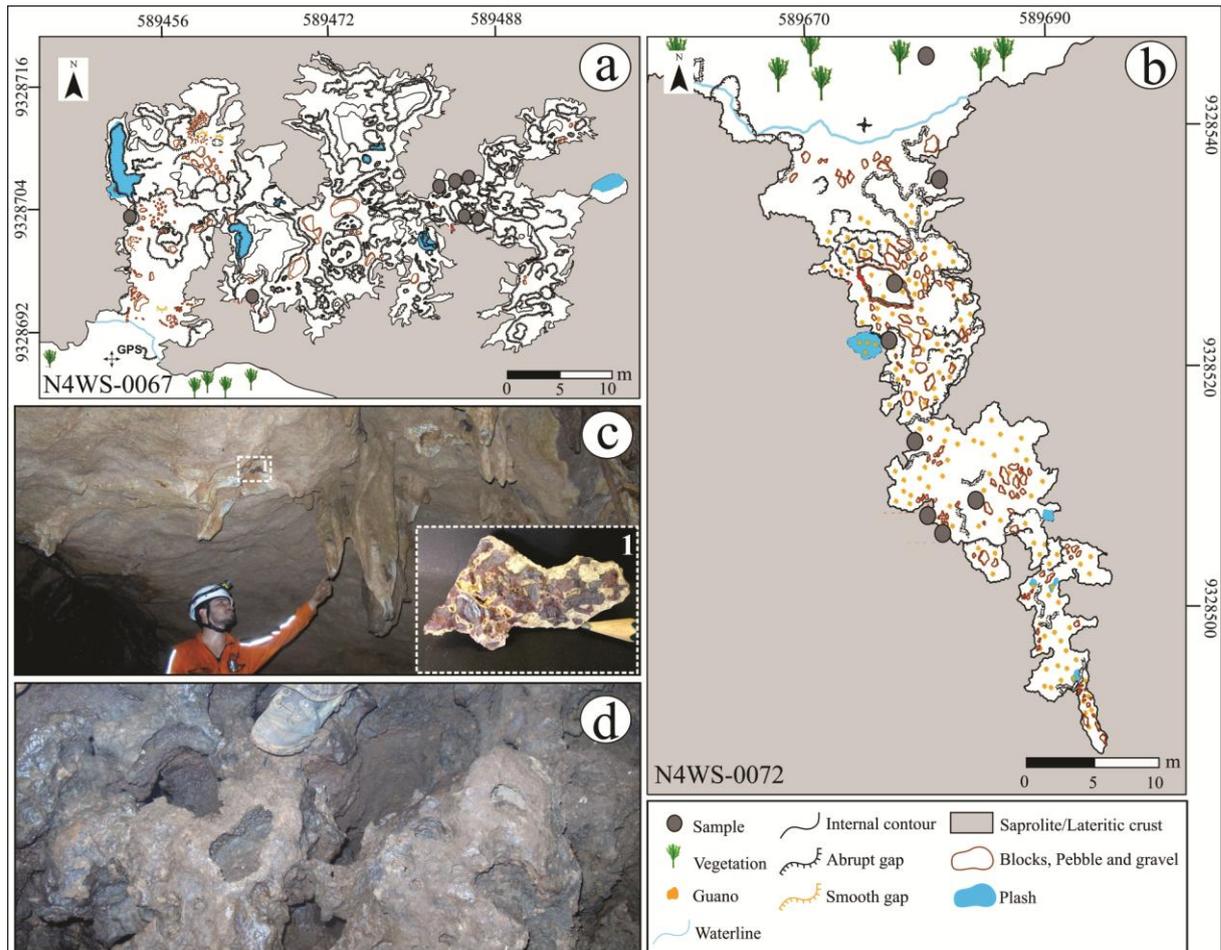


Figura 6 – Aspectos geológicos das cavernas do platô N4WS: (a) e (b) croquis em planta baixa das cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072, mostrando os pontos de coleta das amostras; (c) estalactites fosfáticas e, em detalhe “1”, crosta laterítica composta por clastos de jaspilito envolvidos por material fosfático; (d) piso da caverna N4WS-0067 apresentando marmitas e ravinas irregulares.

5.4.3 Evidências de fosfatização e composição mineralógica

Os espeleotemas fosfáticos estudados na Serra dos Carajás foram mais significativos nas cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072, as quais ocorrem inteiramente em crosta laterítica e apresentam espessas acumulações de guano. Nessas cavernas, a crosta laterítica é constituída de fragmentos angulosos a subarredondados de jaspilito e nódulos de óxido-hidróxidos de ferro cimentados por material fosfático, ora cristalino, ora amorfo. As bordas desses fragmentos e nódulos (Figura 7 a e b) e, por vezes, núcleos de cristais pseudomorfos de hematita (Figura 7 c), encontram-se substituídos por fosfatos de ferro como esfeniscidita, leucofosfita, strengita e fosfosiderita.

A ocorrência desses minerais fosfáticos é atribuída a processos químicos de fosfatização, nos quais o ácido fosfórico, produto da decomposição do guano, ao interagir com os óxido-hidróxidos de ferro, normalmente amorfos, reage produzindo dissolução e origina os fosfatos de ferro por processo estritamente inorgânico. O processo de fosfatização é

também associado à formação de minerais fosfáticos em solos de ilhas oceânicas, principalmente no território Antártico, onde é comum a acumulação de guano de pássaros e pinguins (Tatur & Barczuk 1985, Tatur 1989, Flicoteaux & Melfi 1999, Forti 2001, Onac & Veres 2003, Simas *et al.* 2007, Wurster *et al.* 2015).

Considerando que o principal íon de fosfato sob condições ácidas seja H_3PO_4^- , sugere-se a seguinte reação (Eq. 1) para a formação de fosfatos de ferro por dissolução (Lima & Reymão 1983):

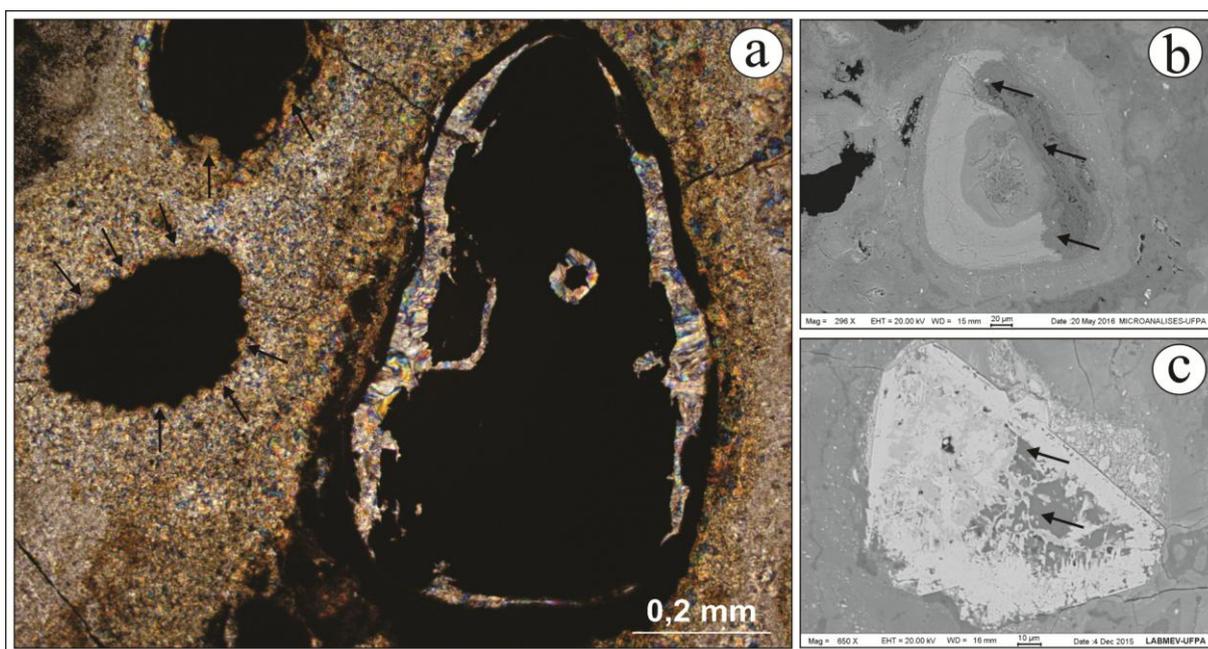
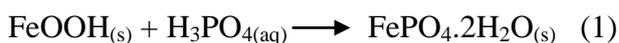


Figura 7 – Crosta laterítica com cimento fosfático: (a) nódulos de óxido-hidróxidos de ferro cimentados e substituídos parcialmente por fosfatos de ferro (nicóis cruzados); (b) fosfato de ferro substituindo parcialmente núcleo e bordas de nódulo goethítico (ERE-MEV); (c) cristal pseudomorfo de hematita com núcleo substituído por fosfatos (ERE-MEV).

Os minerais constituintes dos espeleotemas mais abundantes nas cavernas de Serra Norte são: strengita, fosfosiderita, leucofosfita e esfeniscidita. Além desses minerais, também foram encontrados goethita, hematita, alunita, barita, quartzo e anatásio.

Os espeleotemas fosfáticos ocorrem sob a forma de estalactite, estalagmite, coraloide e crostas. São estruturas porosas, comumente laminadas e concêntricas, com núcleos constituídos normalmente de strengita e fosfosiderita, e bordas compostas por leucofosfita e esfeniscidita. Esses minerais ocorrem como agregados de cristais finos, com coloração cinza esbranquiçado a amarelo pálido (Figura 8 a e b).

Sob análises de microscopia óptica, esses minerais não apresentam diferenças texturais, uma vez que ocorrem como aglomerados de pequenos cristais, comumente, associados (Figura 8 c e d). A strengita e fosfosiderita podem ser diferenciadas por DRX, uma

vez que são polimorfos de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ao contrário da leucofosfita e esfeniscidita (Figura 8 b) que são isomorfos do sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ e apresentam solução sólida entre K e NH_4 , respectivamente (Wilson & Bain 1976). Ao MEV/EDS, não foi possível a diferenciação desses minerais, pois a amônia não é detectada por análises de EDS e a strengita e fosfosiderita são polimorfos e ocorrem associados. Dessa forma, para os aspectos gerais descritos nesse trabalho, strengita e fosfosiderita, bem como leucofosfita e esfeniscidita foram descritas de maneira conjunta (strengita-fosfosiderita e leucofosfita-esfeniscidita).

Ao microscópio petrográfico, os cristais de strengita-fosfosiderita, bem como leucofosfita-esfeniscidita mostram-se como agregados criptocristalinos e, por vezes, com hábitos fibro-radial, prismático, oolítico e esferulítico. Esses minerais são transparentes quando ocorrem de maneira pura e translúcidos a opacos quando misturados com hidróxidos de ferro. Ao MEV, os cristais de strengita-fosfosiderita são diferenciados dos de leucofosfita-esfeniscidita por apresentar apenas hábito prismático, enquanto que os de leucofosfita-esfeniscidita exibem formas prismáticas com intercrescimento de estruturas tabulares.

Além dos processos de substituição, os fosfatos de ferro ocorrem também por precipitação direta sob a forma de espeleotemas puros, os quais apresentam lâminas delgadas concêntricas e uniformes. Para o processo de precipitação direta, sugere-se as seguintes reações (Eq. 2 e 3), de acordo com Lima & Reymão (1983) e Scaccia *et al.* (2002), respectivamente:



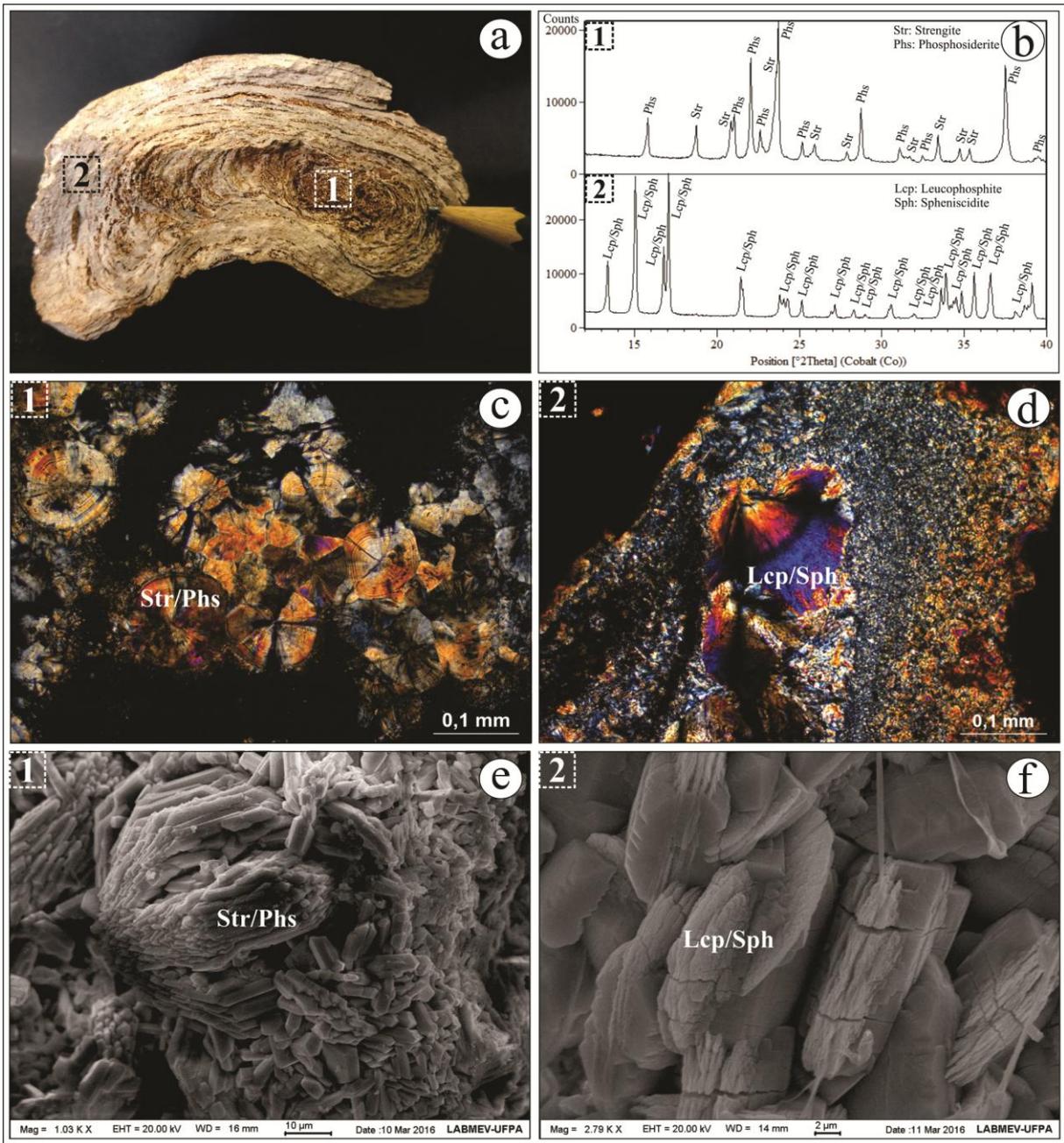


Figura 8 – Micromorfologia e composição mineralógica dos espeleotemas fosfáticos: (a) estalactite com lâminas concêntricas, constituída em seu núcleo de strengita-fosfosiderita “1” e bordas de leucofosfita-esfeniscidita “2”; (b) difratogramas correspondentes a composição mineralógica do espeleotema fosfático, o qual apresenta núcleo de strengita-fosfosiderita “1”, e bordas de leucofosfita-esfeniscidita “2” (Str: strengita, Phs: fosfosiderita, Lcp: leucofosfita, Spn: esfeniscidita); (c) agregado esferulítico de cristais indiferenciados de strengita-fosfosiderita (nicóis cruzados); (d) cristais indiferenciados de leucofosfita-esfeniscidita com estrutura fibro-radial envolvidos por fosfato criptocristalino (nicóis cruzados); (e) agregado cristalino de strengita-fosfosiderita com hábito prismático (ES-MEV); (f) cristais prismáticos de leucofosfita-esfeniscidita com intercrescimentos de cristais tabulares (ES-MEV).

5.4.4 Comportamento térmico dos fosfatos de ferro

5.4.4.1 Strengita – Fosfosiderita

As curvas DSC-TG medidas para amostras de espeleotemas de strengita-fosfosiderita de temperatura ambiente até 1000 °C exibiram quatro efeitos térmicos bem definidos (Figura 9). São eles, de acordo com Arlidge *et al.* (1963), Nathan *et al.* (1988) e Reale *et al.* (2003):

- (1) Evento endotérmico fraco e difuso, a ~ 100 °C, está relacionado à saída de água de umidade, com perda de massa ~ 0,9%;
- (2) Evento endotérmico a 207.9 °C, caracterizado por pico forte e simétrico, está associado a remoção de duas moléculas de água estrutural, resultando na perda de massa ~ 19,60%. A saída das duas moléculas de H₂O confere caráter anidro a esses minerais, seguida pelo colapso estrutural e formação de fases minerais semi-amorfas. Esse processo reacional pode ser observado na Figura 9, em que o declínio na linha de base da curva DSC, após a remoção das moléculas de H₂O, pode estar associado a reordenamento estrutural e encolhimento da cela unitária, o que demonstra que o processo de amorfização ocorre de maneira lenta e envolve transformações minerais;
- (3) Evento exotérmico a 648.5 °C é atribuído ao processo de recristalização e formação de nova fase mineral de FePO₄ com estrutura tipo *low*-quartzo, como pode ser observado no difratograma também mostrado na Figura 9;
- (4) Evento endotérmico a 712.8 °C é conferido pelo processos de decomposição e fusão da amostra, visto que o FePO₄ puro é estável até 710 °C.

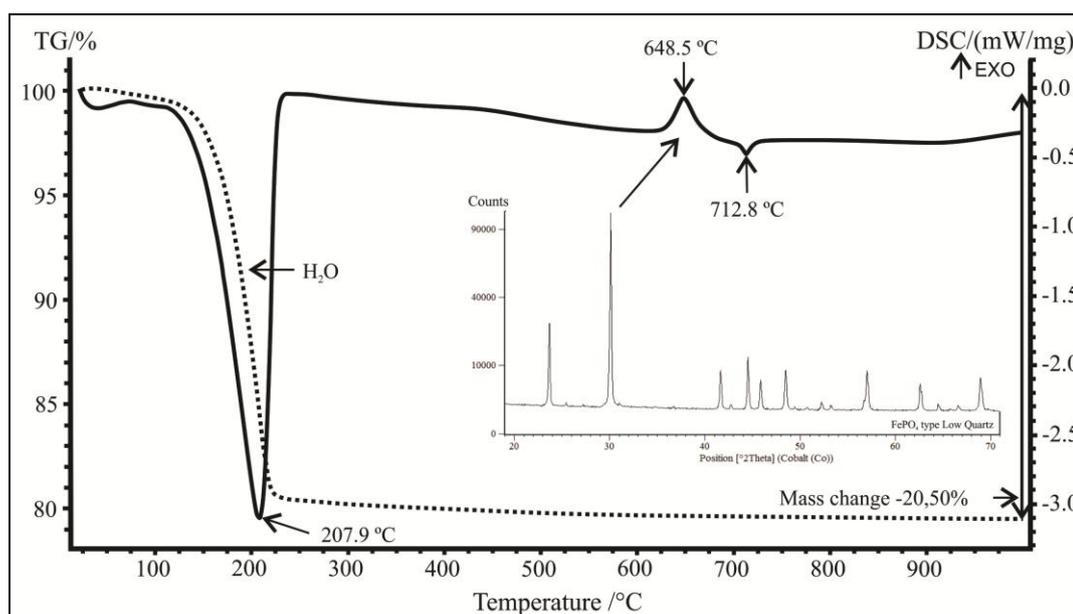


Figura 9 – Curvas DSC (linha cheia) e TG (linha pontilhada) reportadas para minerais de strengita-fosfosiderita, e difratograma correspondente ao produto do aquecimento até 1000 °C com comprovada formação de FePO₄ com estrutura tipo *low*-quartzo.

5.4.4.2 Leucofosfita – Esfeniscidita

As curvas DSC-TG medidas para amostras de leucofosfita-esfeniscidita de temperatura ambiente até 1000 °C exibem efeitos térmicos bem definidos (Figura 10). São eles, de acordo com Arlidge (1963), Moore (1972), Wilson & Bain (1976), King *et al.* (1991), Dick & Zeiske (1997), Marincea *et al.* (2002), Reale *et al.* (2003), Shi *et al.* (2008), Yuan *et al.* (2008) e Cao *et al.* (2010):

- (1) Evento endotérmico fraco e difuso, a ~ 100 °C, é atribuído à remoção de água de umidade, com perda de massa ~ 0,32%;
- (2) Evento endotérmico a 174.5 °C configura a remoção de uma molécula de H₂O “livre”, geralmente localizada em cavidades estruturais. A remoção dessa molécula representa perda de massa ~ 7,23%, conferindo-lhe caráter mono-hidratado, porém sem significativo rearranjo estrutural;
- (3) Evento endotérmico a 236.9 °C está associado à remoção da segunda molécula de H₂O, com perda de massa ~ 4,43% e formação de mineral anidro, porém se exposto a umidade e temperatura ambiente, retoma sua estrutura cristalina original;
- (4) Evento endotérmico a 323.4 °C está relacionado à remoção do grupo OH⁻, seguido pela saída de NH₃⁻ a 400 °C, acarretando uma perda de massa ~ 7,71%. A saída do grupo OH⁻ e da NH₃⁻ resulta no colapso total da estrutura e conseqüentemente sua completa amorfização;
- (5) Eventos exotérmicos a 512.8 °C e 579.9 °C são atribuídos a recristalização e formação de nova fase mineral de FePO₄ com estrutura tipo *low*-quartzo, similar ao padrão observado no difratograma da Figura 9;
- (6) Eventos endotérmicos a 709,9°C e 845,2°C configuram processos de decomposição e fusão da amostra.

5.4.5 Identificação dos grupos funcionais

Os espectros no infravermelho (Figura 11), obtidos de amostras representativas de strengita-fosfosiderita, bem como leucofosfita-esfeniscidita, exibem bandas de absorção correspondentes aos grupos funcionais de fosfato [(PO₄³⁻) e (HPO₄)²⁻], hidroxila (OH), água (H₂O) e amônio (NH₄), detalhados a seguir, de acordo com o que foi descrito por Marincea *et al.* (2002), Marincea & Dumitraş (2003), Reale *et al.* (2003), Dumitraş *et al.* (2004), Marincea *et al.* (2004), Onac *et al.* (2004), Shi *et al.* (2008), Yuan *et al.* (2008), Frost *et al.* (2011a), Frost *et al.* (2011b), Frost *et al.* (2013) e Stefanovsky *et al.* (2015).

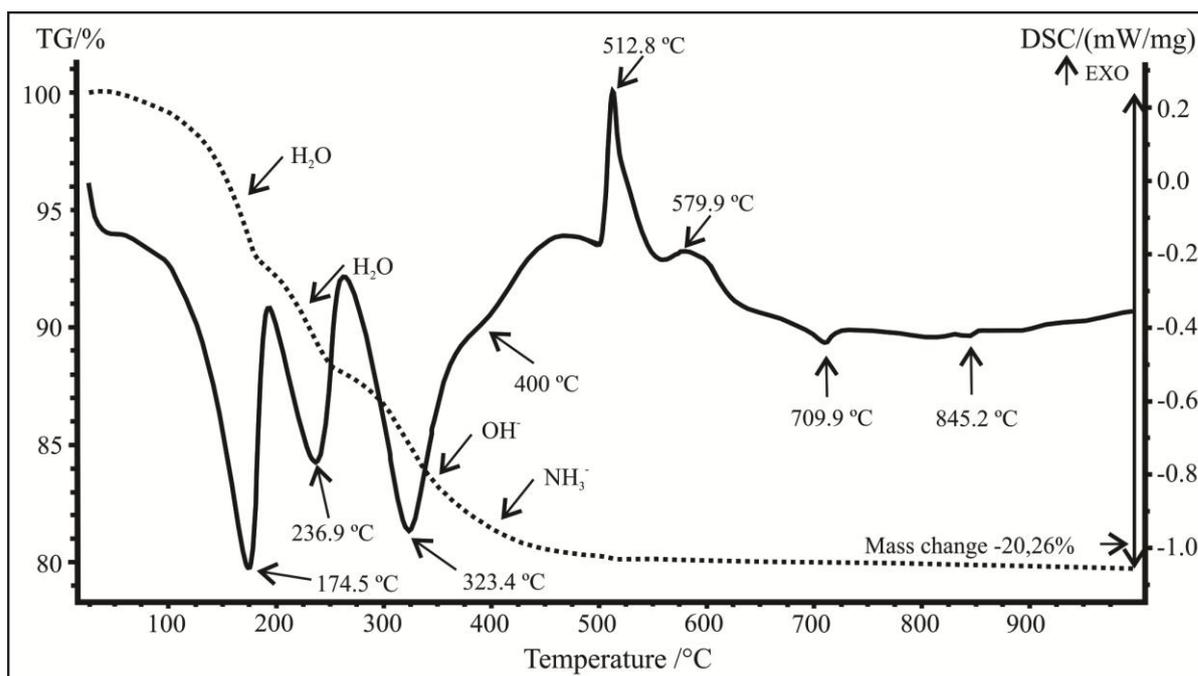


Figura 10 – Curvas DSC (linha cheia) e TG (linha pontilhada) designadas à cristais de leucofosfita-esfeniscidita

As bandas de absorção de intensidade média e fraca, centralizadas em 3500 e 3560 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo OH. As bandas médias a fortes, observadas na região espectral entre 3100 e 3380 cm^{-1} , são conferidas pelo estiramento simétrico e assimétrico de H_2O , enquanto aquelas entre 1630 e 2100 cm^{-1} , correspondem a bandas médias e fracas, atribuídas a deformação no plano de H-O-H.

A banda de absorção de estiramento (P)O-H em 2845 cm^{-1} , bem como as bandas de deformação P-O-H em 760 e 840 cm^{-1} , estão relacionadas à presença de $(\text{HPO}_4)^{2-}$, enquanto o íon PO_4^{3-} é representado por bandas de estiramento assimétrico observadas no intervalo espectral entre 1010 e 1150 cm^{-1} e por bandas de deformação em 420, 460, 620 e 630 cm^{-1} .

Os octaedros de FeO_6 são reconhecidos pelas bandas de deformação P-Fe-O produzidas no intervalo espectral entre 550 e 595 cm^{-1} . A banda de absorção produzida em 1430 cm^{-1} , bem como a centralizada em 3040 cm^{-1} , correspondem, respectivamente, ao modo de vibração de deformação e estiramento do grupo funcional NH_4 , o que associado aos outros dados da pesquisa, poderia confirmar a presença de esfeniscidita.

Sauro *et al.* (2014) reportaram pela primeira vez a presença de esfeniscidita em ambiente de caverna e depois Wurster *et al.* (2015) também fizeram a mesma descrição, porém em caverna quartzítica e em cavernas carbonáticas, respectivamente.

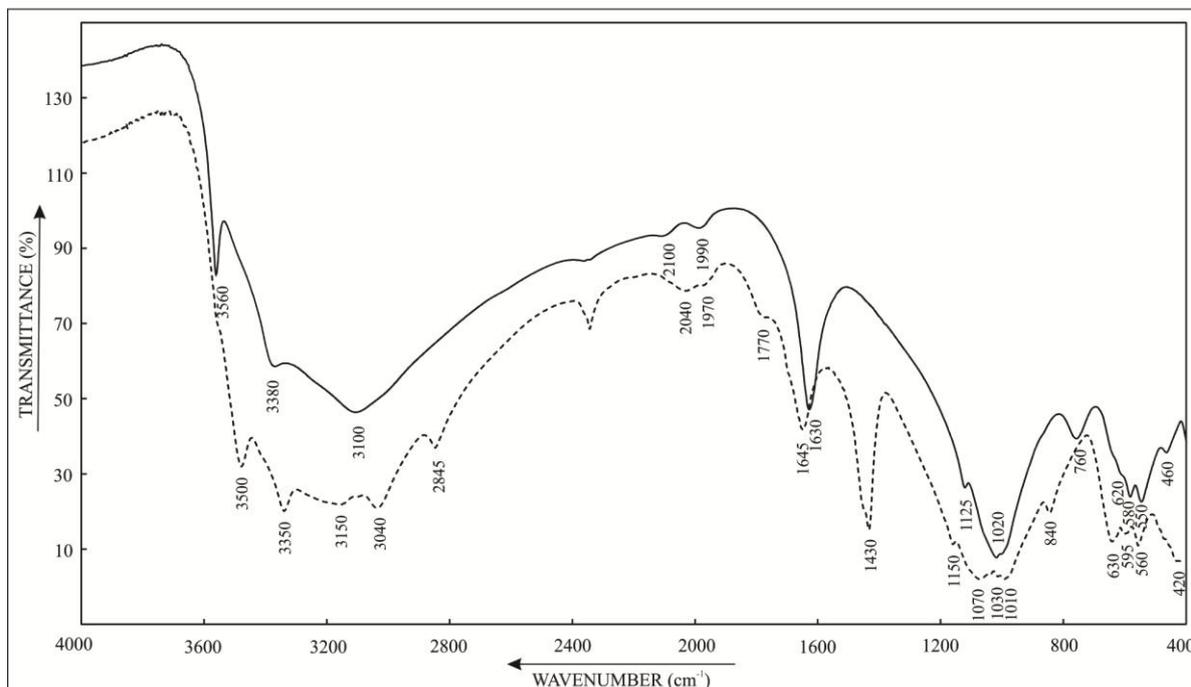


Figura 11 – Espectros de infravermelho de amostras representativas de strengita-fosfoserita (linha cheia), bem como leucofosfita-esfeniscidita (linha tracejada).

5.4.6 Refinamento Rietveld da esfeniscidita

Dados cristalográficos de uma típica esfeniscidita que ocorre na caverna N4WS-0067, foram calculadas por refinamento Rietveld. Os parâmetros refinados incluíram: fator de escala, deslocamento da amostra, função polinomial com quatro coeficientes para o background, função de perfil Thompson-Cox-Hastings (TCH) com três coeficientes adicionais de assimetria, parâmetros de cela unitária, posições atômicas permitidas e o parâmetro Y da função TCH, uma vez que o pequeno tamanho dos cristalitos foi o parâmetro microestrutural que mais contribuiu para o alargamento dos picos.

A Figura 12 apresenta a sobreposição de difratogramas de raios-X medido e calculado da esfeniscidita estudada no presente trabalho. Os dados cristalográficos obtidos por Yakubovich & Dadashov (1992) para esfeniscidita sintética (ICSD 39654) foram usados como valores de partida ($a = 9,819 \text{ \AA}$, $b = 9,737 \text{ \AA}$, $c = 9,874 \text{ \AA}$, $\beta = 102,82^\circ$ e grupo espacial $P2_1/n$). Os parâmetros da cela unitária calculados para a esfeniscidita (1) revelaram dimensões e angulações ligeiramente menores aos dados de partida (2), e também a uma segunda referência comparada (3) de Cavellec *et al.* (1994). A redução no comprimento do eixo b da cela unitária da esfeniscidita investigada (1) deve-se, provavelmente, pelo incremento da substituição de K por NH_4 ; enquanto que a substituição de Al por Fe pode ter proporcionado o decréscimo de todos os outros parâmetros de rede (Marincea *et al.* 2002). O refinamento

Rietveld também permitiu estimar as distâncias interplanares (d_{cal}) da esfeniscidita, bem como suas respectivas intensidades relativas (I_{cal}), as quais estão indexadas na Tabela 2.

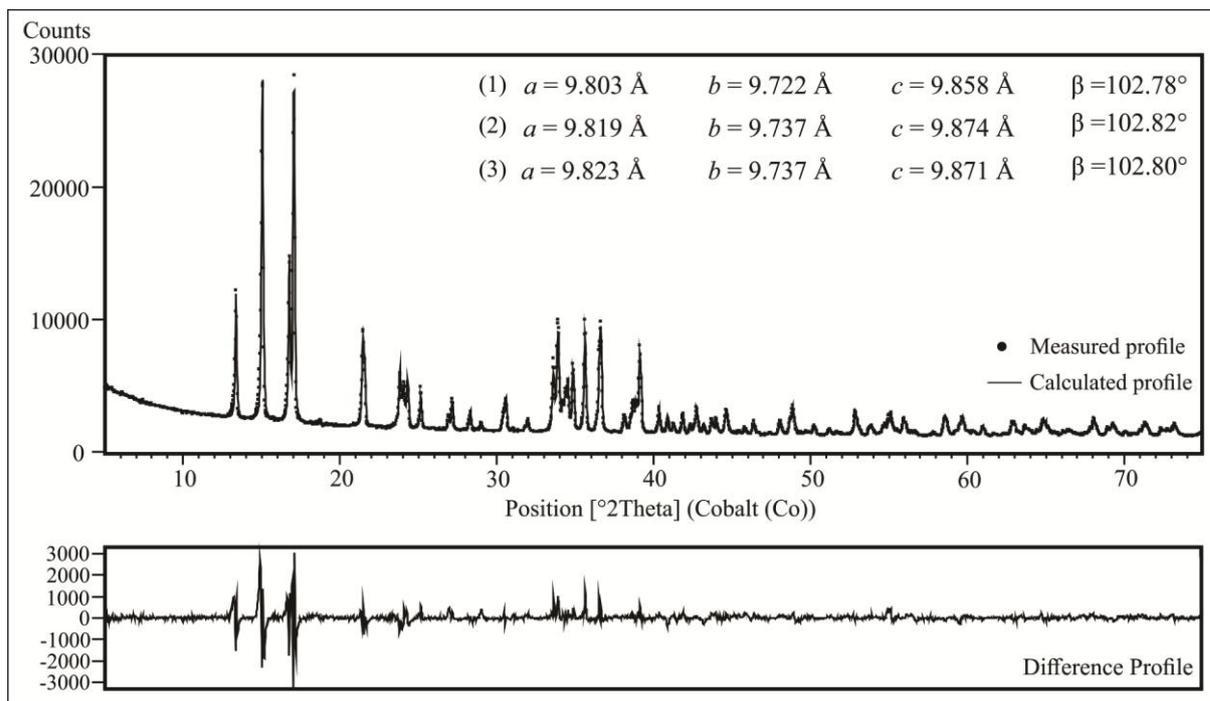


Figura 12 – Gráfico do refinamento Rietveld com perfil da diferença, sobreposição dos difratogramas de raios-X medido (linha pontilhada) e calculado (linha cheia) da esfeniscidita, bem como os parâmetros de célula unitária calculados para a esfeniscidita reportada nesse trabalho (1), valores de partida de esfeniscidita sintetizada (2) por Yakubovich & Dadashov (1992) e esfeniscidita sintetizada (3) por Cavellec *et al.* (1994).

5.4.7 Contribuição geoquímica do guano

A Tabela 3 mostra a composição química média (elementos maiores, menores, traços e terras raras) das amostras de espeleotemas fosfáticos (E), laterita fosfatizada (LF), crosta laterita e saprólito de jaspilito (CL/SJ) e, para efeito de comparação, amostras de Formação Ferrífera Bandada (BIF) do tipo jaspilito de Macambira & Schranck (2002).

Analisando os teores médios de P_2O_5 , perda ao fogo (P.F.) e dos metais Zn, Ni e Rb, observou-se que há um aumento considerável dos referidos componentes nas amostras de espeleotemas e laterita fosfatizada. Esse enriquecimento sugere uma fonte alóctone para tais elementos, uma vez que as rochas encaixantes das cavernas não representam uma potencial fonte. Em contrapartida, os elevados valores de Fe_2O_3 são herdados das rochas encaixantes das cavernas, as quais são representadas por crosta laterítica e/ou saprólito de rochas do Grupo Grão-Pará.

Tabela 2 – Padrão de difração de raios-X de esfeniscidita.

No.	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>I</i> _{calc} (%)	No.	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>I</i> _{calc} (%)
1	$\bar{1}$ 0 1	7.6823	37.8	43	2 3 1	2.5046	5.8
2	0 1 1	6.8363	60.0	44	$\bar{2}$ 3 2	2.4770	2.4
3	1 1 0	6.8171	49.5	45	3 2 1	2.4541	9.2
4	1 0 1	6.1344	45.0	46	0 4 0	2.4307	2.6
5	$\bar{1}$ 1 1	6.0278	100.0	47	0 0 4	2.4035	4.6
6	0 0 2	4.8070	22.7	48	4 0 0	2.3902	2.5
7	2 0 0	4.7804	19.2	49	$\bar{1}$ 1 4	2.3880	2.5
8	0 2 1	4.3383	5.7	50	0 4 1	2.3566	5.3
9	1 2 0	4.3334	10.1	51	3 3 0	2.2724	4.5
10	0 1 2	4.3091	5.9	52	$\bar{1}$ 2 4	2.1974	4.9
11	2 1 0	4.2899	10.8	53	2 2 3	2.1702	2.7
12	$\bar{1}$ 1 2	4.2577	7.6	54	0 4 2	2.1692	2.4
13	$\bar{2}$ 1 1	4.2437	10.6	55	1 1 4	2.1623	8.1
14	$\bar{1}$ 2 1	4.1080	12.5	56	$\bar{4}$ 1 3	2.1072	3.9
15	$\bar{2}$ 0 2	3.8412	4.8	57	4 2 1	2.0104	4.2
16	1 2 1	3.8101	8.9	58	$\bar{3}$ 3 3	2.0093	5.8
17	2 1 1	3.6567	5.8	59	3 1 3	2.0010	3.2
19	2 2 0	3.4085	5.2	60	2 0 4	1.9788	2.5
20	$\bar{1}$ 2 2	3.3923	8.8	61	$\bar{3}$ 4 1	1.9459	3.2
21	$\bar{3}$ 0 1	3.2473	3.0	62	0 4 3	1.9367	6.0
22	$\bar{1}$ 1 3	3.0943	21.5	63	3 4 0	1.9327	3.0
23	0 3 1	3.0712	15.1	64	$\bar{4}$ 0 4	1.9206	2.5
24	1 3 0	3.0694	2.5	65	$\bar{4}$ 3 2	1.9069	7.6
25	1 2 2	3.0692	10.8	66	$\bar{5}$ 0 3	1.8299	2.8
26	2 2 1	3.0639	13.4	67	4 2 2	1.8283	5.6
27	0 1 3	3.0436	7.0	68	2 5 0	1.8012	2.7
28	3 1 0	3.0284	10.8	69	$\bar{4}$ 3 3	1.7965	5.4
29	$\bar{2}$ 2 2	3.0139	15.3	70	$\bar{3}$ 4 3	1.7630	4.4
30	$\bar{1}$ 3 1	2.9861	22.0	71	3 1 4	1.7152	4.6
31	2 1 2	2.9251	36.0	72	1 2 5	1.6956	3.1
32	1 0 3	2.8542	10.9	73	$\bar{5}$ 3 1	1.6773	2.8
33	$\bar{2}$ 1 3	2.8534	9.5	74	$\bar{1}$ 5 3	1.6706	3.2
34	$\bar{3}$ 1 2	2.8464	26.0	75	$\bar{3}$ 5 1	1.6683	4.8
35	1 1 3	2.7386	6.1	76	0 0 6	1.6023	3.0
36	$\bar{1}$ 2 3	2.7099	3.0	77	$\bar{3}$ 3 5	1.5974	4.2
37	$\bar{3}$ 2 1	2.7003	10.9	78	1 3 5	1.5798	2.6
38	0 3 2	2.6872	8.7	79	5 3 1	1.5741	5.0
39	$\bar{2}$ 3 1	2.6712	25.7	80	$\bar{3}$ 1 6	1.5582	2.7
40	2 2 2	2.5940	8.9	81	$\bar{6}$ 2 2	1.5400	3.1
41	$\bar{3}$ 0 3	2.5608	5.7	82	$\bar{1}$ 6 2	1.5332	3.2
42	$\bar{3}$ 2 2	2.5387	3.0	83	1 6 2	1.4996	3.5

O aporte de P_2O_5 está relacionado à ocorrência de guano nas cavernas ferríferas, uma vez que os excrementos de morcegos, ricos em matéria orgânica, apresentam além de carbono, nitrogênio e enxofre, elevados teores de fósforo, o qual é liberado sob a forma de ácido fosfórico pela ação orgânica em meio ácido (Hutchinson 1950, McKelvey 1967, Forti 2001, Albarède 2009).

Os metais de transição Zn e Ni, os quais encontram-se concentrados nas amostras PS e PL (Tabela 3), são considerados elementos que confirmam a herança geoquímica do guano nos minerais fosfáticos (Tatur 1989, Tatur & Keck 1990, Liu *et al.* 2008, Oliveira *et al.* 2009, Wurster *et al.* 2015). Além desses elementos, também foi observado elevados teores de Rb, que também pode representar uma característica herdada do guano, pois a crosta laterítica é empobrecida nesse componente químico. Segundo Oliveira *et al.* (2009) e Wurster *et al.* (2015), os elementos metálicos são incorporados aos excrementos de morcego por bioacumulação ao longo da sua cadeia alimentar, seja por consumo de plantas ou de insetos, que vivem no entorno das cavernas.

5.4.8 Modelo de formação dos espeleotemas fosfáticos

A Figura 13 ilustra a relação das colônias de morcegos e produção de guano com a formação dos minerais fosfáticos, tal como observado nas cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072. Ademais, essa figura contextualiza os principais processos de formação dos minerais fosfáticos, bem como seu enriquecimento em elementos metálicos, destacando-se Zn, Ni e Rb.

Os componentes alóctones (PO_4 , NH_4 , Zn, Ni e Rb), envolvidos na formação dos minerais fosfáticos das cavernas ferríferas, podem ser fornecidos por decomposição dos excrementos de morcegos, a qual ocorre relativamente rápida. O guano fresco, rico em matéria orgânica, ao sofrer decomposição por ação bacteriana, libera grande quantidade de NH_3 , enquanto o fósforo e alguns elementos metálicos são acumulados residualmente (McKelvey 1967, Bridge 1973, McFarlane *et al.* 1995, Forti 2001, Wurster *et al.* 2015).

O fósforo, sob a forma de ácido fosfórico em solução aquosa, ao percolar o substrato laterítico, ocasiona processos de dissolução incongruente e, concomitantemente, substitui total ou parcialmente os hidróxidos de ferro, comumente amorfos. Os elementos metálicos (Zn, Ni e Rb), incorporados ao guano por bioacumulação, são igualmente assimilados aos minerais neoformados ao longo do processo de fosfatização (Liu *et al.* 2008, Oliveira *et al.* 2009, Wurster *et al.* 2015).

Tabela 3 – Análises químicas de espeleotemas fosfáticos (E), laterita fosfatizada (LF), crosta laterítica/saprólito de jaspilite (CL/SJ), e como parâmetro de comparação, composição química da Formação Ferrífera Bandada (BIF) de Macambira & Schranck (2002).

%	E	LF	CL/SJ	BIF
SiO₂	<0.01	0.43	2.76	44.60
Al₂O₃	0.63	0.78	0.85	0.63
Fe₂O₃	43.20	61.16	91.13	53.96
MgO	0.13	0.08	<0.01	0.1
MnO	0.01	0.03	0.05	0.06
CaO	<0.01	<0.01	<0.01	0.04
Cr₂O₃	<0.01	<0.01	<0.01	-
Na₂O	0.02	0.01	0.01	0.04
K₂O	0.62	0.29	0.03	0.02
TiO₂	0.09	0.23	0.13	0.02
P₂O₅	38.23	23.74	0.60	0.01
NH₄	2.33	-	-	-
P.F._{1000°C}	15.98	13.49	2.94	0.73
ppm				
Ba	55.33	37.5	64.33	29.73
Co	<0.5	0.62	2.27	11.1
Cs	<0.05	<0.05	0.08	-
Cu	30.25	47.0	52.25	29.79
Ga	8.0	8.05	3.57	21.16
Hf	0.96	1.30	0.67	-
Nb	1.42	2.84	2.25	-
Ni	16.0	11.0	6.25	7.83
Rb	43.02	20.45	0.65	-
Th	2.62	3.62	2.77	-
U	0.17	0.59	0.30	-
V	46.0	73.5	61.25	-
Y	1.43	3.05	4.10	-
Zn	542.25	331.25	18.0	66.68
Zr	53.0	61.5	32.0	16.89
Mo	3.25	3.75	<2.0	-
Sn	0.4	0.67	<0.3	-
W	0.95	1.67	1.27	-
ΣETR	21.05	36.94	35.77	-

Nota: (<) valores inferiores ao limite de detecção pelo método de análise utilizado; (-) valores não analisados.

Os minerais esfeniscidita, leucofosfita, strengita e fosfosiderita, além de indicar condições de pH ácido, temperatura ambiente e umidade elevada no momento de sua formação, também podem sugerir mudanças na concentração de amônia na atmosfera local, pois a formação de esfeniscidita é condicionada pela disponibilidade de amônio (NH_4), que por sua vez é gerada pela reação de amônia (NH_3) e água (Albarède 2009). Essa mudança é evidenciada pelo zoneamento composicional dos espeleotemas puramente fosfáticos, os quais exibem núcleos de strengita-fosfosiderita, e bordas de leucofosfita-esfeniscidita. Esse zoneamento também poderia estar condicionado à decomposição de leucofosfita-esfeniscidita; entretanto, conforme observado anteriormente nas curvas DSC-TG (Figura 10), a desidroxilação e saída de NH_3 da esfeniscidita demandariam temperaturas acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$.

A presença de espeleotemas fosfáticos no teto das cavernas, o que é esperado apenas no piso e, menos comumente, nas paredes, quando admite-se o guano como principal fonte de fósforo, pode ser explicado por inversão de paleopisos em tetos durante o processo evolutivo das cavernas. Esse processo incluiria intensa dissolução e erosão do piso, os quais seriam ocasionados por ação da água meteórica e por soluções de ácido fosfórico, seguido pelo colapso do antigo teto e obtenção de uma nova configuração da caverna.

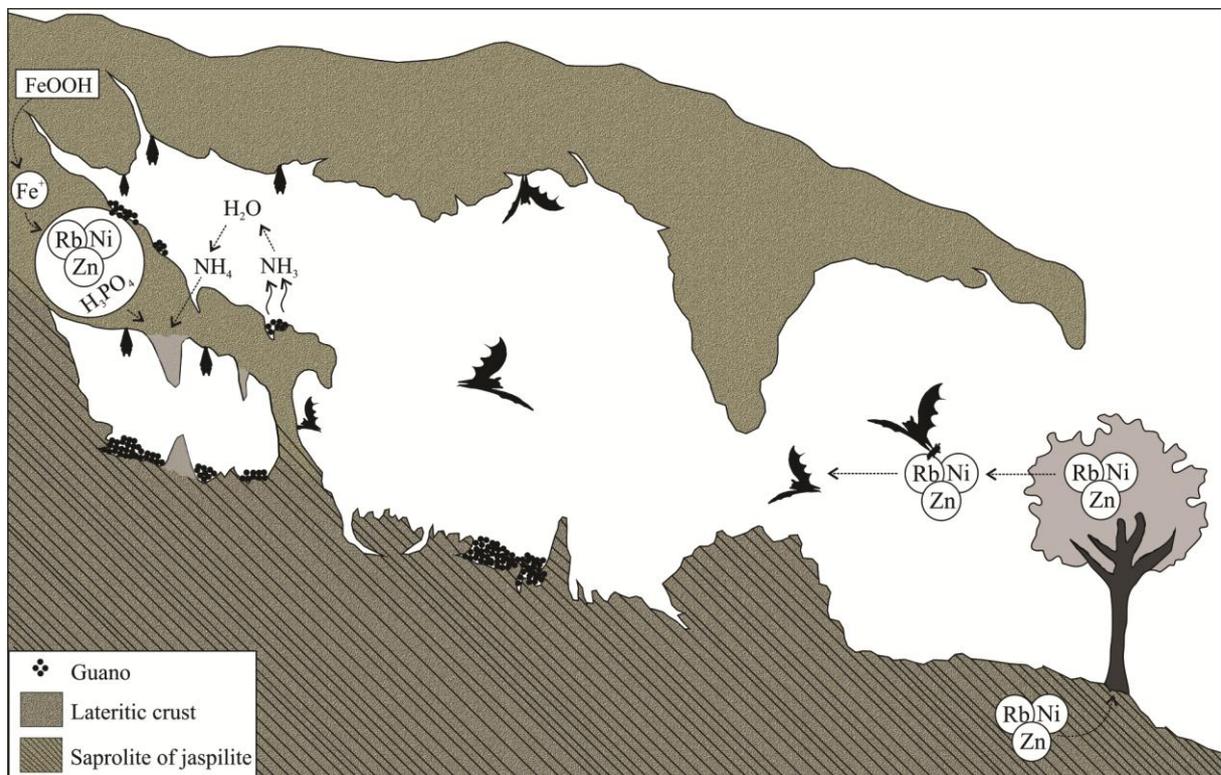


Figura 13 – Desenho representativo de uma típica caverna ferrífera de Carajás habitada por morcegos e ilustração dos principais processos envolvidos na formação de minerais fosfáticos e enriquecimento de elementos metálicos.

5.2 CONCLUSÕES

Os minerais de fosfato de ferro das cavernas ferríferas de Carajás resultaram de processos de fosfatização da crosta laterítica e/ou do saprólito de jaspilite, ocasionado pela ação de ácido fosfórico advindo da decomposição do guano. Além do PO_4 e NH_4 , a assinatura geoquímica do guano preservada nos minerais fosfáticos foi caracterizada por elevados teores de Zn, Ni e Rb, que foram incorporados aos excrementos de morcegos por bioacumulação.

Dessa maneira, a pesquisa colaborou com os estudos que indicam o guano como principal fonte de fósforo para a formação dos espeleotemas fosfáticos, bem como trouxe uma nova ocorrência de esfeniscidita em ambiente de caverna. Assim, o presente trabalho vem fomentar novas pesquisas acerca de cavernas ferríferas, bem como corroborar com seus estudos de relevância, atestando a necessidade de preservação das cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072 em decorrência do rico conteúdo mineralógico e espeleológico.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao grupo de pesquisa “Levantamento Geoespeleológico de Cavidades Naturais da Unidade Espeleológica de Carajás, Província Mineral de Carajás-PROCAV”, à VALE na pessoa Carlos Teles e Rafael Guimarães pela assistência na pesquisa de campo, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica-PPGG/UFPA pelo suporte laboratorial, aos colaboradores do Laboratório de Caracterização Mineral-LCM/UFPA, e à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albarède F. 2009. *Geochemistry: An Introduction*. 2nd ed. Cambridge University Press, 92 p.
- Arlidge E.Z., Farmer V.C., Mitchell B.D., Mitchell W.A. 1963. Infra-red, x-ray and thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates. *J. appl. Chem.* **13**:17-27. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5010130104>
- Axelrod J.M., Carron M.K., Milton C., Thayer T.P. 1952. Phosphate mineralization at Bomi Hill and Bambuta, Liberia, West Africa. *The American Mineralogist*. **37** (11-12): 883-909.
- Boaventura R.S., Rennó C.V., Marita C., Franco E.M.S, Boaventura F.M.C, D’Avila L.M, Ventura L.M. 1974. Geomorfologia da Folha SB.22 Araguaia e parte da Folha SC.22 Tocantins. Relatório Técnico, RADAM. Rio de Janeiro, Brasil.
- Bridge P.J. 1973. Guano minerals from Murra-el-elevyn Cave Western Australia. *Mineralogical Magazine*. **39**:467-469.

- Cao S., Zhua Y., Cui J. 2010. Iron hydroxyl phosphate microspheres: Microwave-solvothermal ionic liquid synthesis, morphology control, and photoluminescent properties. *Journal of Solid State Chemistry*. **183**:1704–1709.
- Cavellec M., Riou D., Ferey G. 1994. Synthetic spheniscidite. *Acta Crystallographica*. **50**:1379-1381. <https://doi.org/10.1107/S0108270194003896>
- Dick S., Zeiske T. 1997. Leucophosphate $K[Fe_2(PO_4)_2(OH)] \cdot H_2O$: Hydrogen bonding and structural relationships. *Journal of Solid State Chemistry*. **133**:508-515.
- Dumitraş D., Marincea S., Fransolet A.-M. 2004. Brushite in the bat guano from the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). *Neues Jahrbuch Für Mineralogie*. **180**:45-64. <http://dx.doi.org/10.1127/0077-7757/2004/0180-0045>
- Flicoteaux R., Melfi A. 1999. Les croûtes phosphatées des basaltes de l’archipel d’Abrolhos (Bahia, Brésil): des roches formées au Quaternaire récent à partir de guanos. *Earth and Planetary Sciences*. **330**:193–200. [http://dx.doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)00138-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1251-8050(00)00138-5)
- Forti P. 2001. Biogenic speleothems: an overview. *International Journal Speleology*. **30**:39-56. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.30.1.4>
- Frost R.L., Xi Y., Palmer S.J., Millar G.J., Tan K., Pogson R.E. 2011a. Vibrational spectroscopy of synthetic stercorite $H(NH_4)Na(PO_4) \cdot 4H_2O$ —A comparison with the natural cave mineral. *Spectrochimica Acta Part A*. **84**:269-274.
- Frost R.L., Palmer S.J., Pogson R.E. 2011b. Raman spectroscopy of newberyite $Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O$: A cave mineral. *Spectrochimica Acta Part A*. **79**:1149-1153.
- Frost R.L., Xi Y., Scholz R., Belotti F.M., Filho M.C. 2013. Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of the Phosphate Mineral Leucophosphate $K(Fe^{3+})_2(PO_4)_2(OH) \cdot 2(H_2O)$. *Spectroscopy Letters*. **46**:415-420.
- Gillieson D.S. 1996. *Caves: processes, development, and management: The cave system and karst*. First edition: Blackwell Publishers Inc. Malden, Massachusetts, USA, 1-11 p.
- Giurgiu A., Tămaş T. 2013. Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. *Studia UBB Geologia*. **58** (2):13-18. <http://dx.doi.org/10.5038/1937-8602.58.2.2>
- Hutchinson G.E. 1950. Survey of existing knowledge of biogeochemistry. The biogeochemistry of vertebrate excretion. *Bull Am Mus Nat Hist*. **96**:1–554.
- King H.E., Jr. Mundi L.A., Strohmaier K.G., Haushalter R.C. 1991. A synchrotron single crystal X-ray structure determination of a small crystal: MO-MO double bonds in the 3-D microporous molybdenum phosphate $NH_4[Mo_2P_2O_{10}] \cdot H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry*. **92**:1-7. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90236-B](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(91)90236-B)
- Liu X.-D., Sun L.-G., Cheng Z.-Q., Zhao S.-P., Liu K.-X., Wu X.-H., Xie Z.-Q., Yin X.-B., Luo H.-H., Ding X.-F., Fu D.-B., Wang Y.-H. 2008. Paleoenvironmental implications of the guano phosphatic cementation on Dongdao Island in the South China Sea. *Marine Geology*. **247**:1-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2007.03.014>

- Lima W.N., Reymão M.F.F. 1983. Estudo termodinâmico teórico aplicado a gênese e às alterações de hidroxifosfatos naturais: Fosfatos lateríticos de Jandiá (PA) e Pirocaua (MA). *Revista Brasileira de Geociências*. **13**:41-51.
- Lopes C.M. 1999. As lateritas em Carajás. Relatório Técnico, DOCEGEO, Belém, Brasil.
- Maurity C.W., Kotschoubey B. 1995. Evolução Recente da Cobertura de Alteração no Platô NI-Serra dos Carajás-PA. Degradação, pseudocarstificação, espeleotemas. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*. **7**:331-362.
- Macambira J.B., Schrank A. 2002. Químico-estratigrafia e Evolução dos Jaspilitos da Formação Carajás (Pa). *Revista Brasileira de Geociências*, **32**(4):567-578.
- Macambira J.B. 2003. *O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará*. TS de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.
- Marincea S., Dumitraş D., Gibert R. 2002. Tinsleyite in the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania): the second occurrence. *Eur. J. Mineral.* **14**:157-164.
- Marincea S., Dumitraş D. 2003. The occurrence of taranakite in the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). *Neues Jahrbuch Für Mineralogie*. **3**:127-144.
- Marincea S., Dumitraş D., Diaconu G., Bilal E. 2004. Hydroxylapatite, brushite and ardelite in the bat guano deposit from Peştera Mare de la Mereşti, Perşani Mountains, Romania. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie*. **10**:464-488. <http://dx.doi.org/10.1127/0028-3649/2004/2004-0464>
- McFarlane D.A., Keeler R.C., Mizutani H. 1995. Ammonia volatilization in a Mexican bat cave ecosystem. *Biogeochemistry*. **30**:1-8. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02181037>
- McKelvey V.E. 1967. Phosphate deposits: Contributions to economic geology. *Geological Survey Bulletin*. **1252**-D:13-14.
- Moore P.B. 1972. Octahedral tetramer in the crystal structure of leucophosphite, $K_2[Fe^{3+}_4(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)_4].2H_2O$. *American Mineralogist*. **57**:397-410.
- Nathan Y., Panczer G., Gross S. 1988. The thermal analysis of some phosphate minerals: strengite, lipscombite, cyrilovite and goyazite. *Thermochimica Acta*. **135**:259-266.
- Oliveira S.M.B., Pessenda L.C.R., Gouveia S.E.M., Fávoro D.I.T., Babinski M. 2009. Evidência geoquímica de solos formados pela interação de guanos com rochas vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). *Geologia USP, Série Científica*. **9**:3-12. <http://dx.doi.org/10.5327/z1519-874x2009000300001>
- Onac B.P., Vereş D.Ş. 2003. Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Măgurici Cave (Romania). *Eur. J. Mineral.* **5**:741-745. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0741>
- Onac B.P., Kearns J., Breban R., Pânzaru S.C. 2004. Variscite ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) from Cioclovina Cave (Şureanu Mountains, Romania): a tale of a missing phosphate. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*. **1**:3-14.

Paz S.P.A, Angélica R.S., Scheller T. 2012. X-ray diffraction (XRD) studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high sílica bauxites from the Brazilin Amazon region. *In: International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium – ICSOBA, Belém, p. 1-7.*

Piló L.B., Auler A. 2009. Geoespeleologia das cavernas em rochas ferríferas da Região de Carajás, PA. *In: Congresso Brasileiro de Espeleologia, Anais, Montes Claros, MG, Brasil, p. 181-186.*

Reale P., Scrosati B., Delacourt C., Wurm C., Morcrette M., Masquelie C. 2003. Synthesis and thermal behavior of crystalline hydrated Iron (III) phosphates of interest as positive electrodes in Li batteries. *Chem. Mater.* **15**:5051-5058.

Rodriguez-Carvajal J. 1993. *Physica B.* n.55, v. 192.

Sauro F., Waele J., Onac B.P., Galli E., Dublyansky Y., Baldoni E., Sanna L. 2014. Hypogenic speleogenesis in quartzite: The case of Corona 'e Sa Craba Cave (SW Sardinia, Italy). *Geomorfology.* **211**:77-88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.12.031>

Scaccia S., Carewska M., Bartolomeo A.D., Prosini P.P. 2002. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica.* **383**:145-152. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00686-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00686-4)

Shi F.N., Santos A.M., Cunha-Silva L., Costa B.F.O., Klinowski J., Paz F.A.A. Amaral V.S., Rocha J., Trindade T. 2008. Syntesis, struture and magnetic behaviour of mixed metal leucophosphite. *Journal of Solid State Chemistry.* **181**:1330–1336.

Simas F.N.B., Schaefer C.E.G.R., Melo V.F., Albuquerque-Filho M.R., Michel R.F.M., Pereira V.V., Gomes M.R.M., Costa L.M. 2007. Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. *Geoderma.* **138**:191-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.11.011>

Simmons G.C. 1963. Canga caves in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerias, Brazil. *The National Speleological Society Bulletin.* **25**:66-72.

Souza C.I., Kotschoubey B. 1991. Alguns aspectos micromorfológicos e gênese da cobertura residual sobre as rochas sedimentares da aba norte da Serra dos Carajás-PA. *In: Simpósio Geologia da Amazônia, Anais, Belém, Brasil, p. 569-583.*

Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Belanova E.A., Kozlov P.V., Glazkova Ya.S. Sobolev A.V., Presniakov I.A., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. 2015. FTIR and Mössbauer spectroscopic study of sodium – aluminium – iron phosphate glassy materials for high level waste immobilization. *Journal of Nuclear Materials.* **466**:142-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.007>

Tatur A., Barczuk A. 1985. Ornithogenic phosphates on King George Island, Maritime Antarctic. *In: Siegfried, W.R., Condy, P.R., Laws, R.M. (Eds.), Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs. Springer-Verlag, Berlin, p. 163–169.*

Tatur A. 1989. Ornithogenic soils of the maritime Antarctic. *Polish Polar Research.* **10(4)**:481-532.

Tatur A., Keck A. 1990. Phosphates in ornithogenic soils of the Maritime Antarctic. Proc. NIPR Symp. *Polar Biol.* **3**:133-150.

Tolbert G.E., Tremaine J.W., Melcher G.C., Gomes C.B. 1971. The recently discovered Serra dos Carajás iron deposits, northern Brazil. *Economic Geology.* **66**:985-994.

Vasquez M.L., Rosa-Costa L.T. 2008. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas–SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. Escala 1:1.000.000. Relatório Técnico, CPRM, Belém, Brasil.

Wilson M.J., Bain D.C. 1976. Occurrence of leucophosphate in a soil from Elephant Island, British Antarctic Territory. *American Mineralogist.* **61**:1027-1028.

Wurster C.M., Munksgaard N., Zwart C., Bird M. 2015. The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia. *Biogeochemistry.* **124**:163–175. <http://dx.doi.org/10.1007/s10533-015-0089-0>

Yakubovich O.V., Dadashov M.S. 1992. Synthesis, crystal structure of the ammonium analog of leucophosphate $\text{NH}_4\{\text{Fe}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}.\text{H}_2\text{O}$. *Soviet Physics, Crystallography.* **37**: 757-760.

Yuan A.Q., Wu J., Huang Z.Y., Wu K., Liao S., Tong Zh.F. 2008. Synthesis of $\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ nano-plats via solid-state reaction at low temperature and its thermochemistry properties. *Materials Research Bulletin.* **43**:1339-1345.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização dos espeleotemas fosfáticos das cavernas ferríferas de Carajás possibilitaram a identificação dos minerais strengita, fosfosiderita, leucofosfita e esfeniscidita. A presença de esfeniscidita foi confirmada pela combinação de técnicas analíticas, as quais possibilitaram o reconhecimento das bandas vibracionais atribuídas ao grupo funcional NH_4 (1430 e 3040 cm^{-1}), bem como a determinação da temperatura de saída da amônia ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) e sua quantificação ($\sim 2,33\%$). Obtiveram-se também os parâmetros da cela unitária calculados para a esfeniscidita ($a = 9,803 \text{ \AA}$, $b = 9,722 \text{ \AA}$, $c = 9,858 \text{ \AA}$, $\beta = 102,78^\circ$), os quais apresentaram eixos e angulações ligeiramente menores aos dados de partida.

Esses minerais fosfáticos resultaram da fosfatização de crosta laterítica e de saprólito de jaspilite, ocasionado por sua interação com o ácido fosfórico produzido pela decomposição do guano. Além do PO_4 e NH_4 , a contribuição geoquímica do guano foi assinalada por elevadas concentrações de Zn, Ni e Rb, que foram incorporados aos excrementos de morcegos por bioacumulação ao longo da sua cadeia alimentar.

Dessa maneira, essa pesquisa contribuiu com os estudos que apontam o guano como a principal fonte de fósforo para a formação dos espeleotemas fosfáticos e trouxe uma nova ocorrência de esfeniscidita em ambiente cavernícola. Além disso, esse trabalho vem contribuir com o reconhecimento das cavernas ferríferas de Carajás, bem como colaborar com seus estudos de relevância, atestando a necessidade de preservação das cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072 em decorrência ao rico conteúdo mineralógico e espeleológico.

REFERÊNCIAS

- Albarède F. 2009. *Geochemistry: an introduction*. 2nd ed. Cambridge, Cambridge University Press, 92 p.
- Araujo O.J.B., Maia R.G.N. 1991. *Serra dos Carajás. Folha SB.22-Z-A. Estado do Pará. Escala 1:250.000*. Brasília, DF, DNPM–Serviço Geológico do Brasil, 136 p. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).
- Arlidge E.Z., Farmer V.C., Mitchell B.D., Mitchell W.A. 1963. Infra-red, x-ray and thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates. *J. appl. Chem.* **13**:17-27.
- Axelrod J.M., Carron M.K., Milton C., Thayer T.P. 1952. Phosphate mineralization at Bomi Hill and Bambuta, Liberia, West Africa. *The American Mineralogist*. **37** (11-12): 883-909.
- Barbosa O., Andrade Ramos J.R. de, Gomes F. A. de, Hembold R. 1966. *Geologia estratigráfica, estrutural e econômica da área do “Projeto Araguaia”*. MM.DNPM.DGM. Monografia 19 p.
- Barbosa J.P.O. 2005. *Petrologia e estrutura de rochas granitoides da região do Salobo, Serra dos Carajás, Estado do Pará, Brasil*. MS Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 98 p.
- Barros C.E.M., Macambira M.J.B., Barbey P., Scheller T. 2004. Dados isotópicos Pb-Pb em zircão (evaporação) e Sm-Nd do Complexo Granítico Estrela, Província Mineral de Carajás, Brasil: Implicações Petrológicas e Tectônicas. *Revista Brasileira de Geociências*, **34**:531-538.
- Boaventura R.S., Rennó C.V., Marita C., Franco E.M.S, Boaventura F.M.C, D’Avila L.M, Ventura L.M. 1974. *Geomorfologia da Folha SB.22 Araguaia e parte da Folha SC.22 Tocantins*. Rio de Janeiro, Projeto Radam. p. 111-129.
- Bowden D. J. 1980. Sub-laterite cave systems and other pseudokarst phenomena in the humid tropics: the example of the Kasewe Hills, Sierra Leone. *Z. Goemorph.* **24**: 77-90.
- Bridge P.J. 1973. Guano minerals from Murra-el-elevyn Cave Western Australia. *Mineralogical Magazine*. **39**:467-469.
- Cao S., Zhua Y., Cui J. 2010. Iron hydroxyl phosphate microspheres: Microwave-solvothermal ionic liquid synthesis, morphology control, and photoluminescent properties. *Journal of Solid State Chemistry*. **183**:1704–1709.
- Cavellec M., Riou D., Ferey G. 1994. Synthetic spheniscidite. *Acta Crystallographica*. **50**:1379-1381.
- Dick S., Zeiske T. 1997. Leucophosphite $K[Fe_2(PO_4)_2(OH)].H_2O$: Hydrogen bonding and structural relationships. *Journal of Solid State Chemistry*. **133**:508-515.
- Rio Doce Geologia e Mineração (DOCEGEO) 1988. Revisão litoestratigráfica da província mineral de Carajás. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, Belém. Anais.* v. 35, p. 11-56.

- Dumitraş D., Marincea S., Fransolet A.-M. 2004. Brushite in the bat guano from the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). *Neues Jahrbuch Für Mineralogie*. **180**:45-64.
- Feio G.R.L. 2011. *Magmatismo Granitoide arqueano da área de Canaã dos Carajás: Implicações para a evolução crustal da Província Carajás*. TS Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 205 p.
- Flicoteaux R., Melfi A. 1999. Les croûtes phosphatées des basaltes de l’archipel d’Abrolhos (Bahia, Brésil): des roches formées au Quaternaire récent à partir de guanos. *Earth and Planetary Sciences*. **330**: 193–200.
- Forti P. 2001. Biogenic speleothems: an overview. *International Journal Speleology*. **30**:39-56.
- Frost R.L., Xi Y., Palmer S.J., Millar G.J., Tan K., Pogson R.E. 2011a. Vibrational spectroscopy of synthetic stercorite $H(NH_4)Na(PO_4) \cdot 4H_2O$ —A comparison with the natural cave mineral. *Spectrochimica Acta Part A*. **84**:269-274.
- Frost R.L., Palmer S.J., Pogson R.E. 2011b. Raman spectroscopy of newberyite $Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O$: A cave mineral. *Spectrochimica Acta Part A*. **79**:1149-1153.
- Frost R.L., Xi Y., Scholz R., Belotti F.M., Filho M.C. 2013. Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of the Phosphate Mineral Leucophosphate $K(Fe^{3+})_2(PO_4)_2(OH) \cdot 2(H_2O)$. *Spectroscopy Letters*. **46**:415-420.
- Galarza M. A, Macambira M.J.B., Villas R.N. 2008. Dating and isotopic characteristics (Pb and S) of the Fe oxide–Cu–Au–U–REE Igarapé Bahia ore deposit, Carajás Mineral Province, Pará state, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. **25**:377–397
- Gillieson D.S. 1996. *Caves: processes, development, and management: the cave system and karst*. First edition: Blackwell Publishers Inc. Malden, Massachusetts, USA, 1-11 p.
- Giurgiu A., Tămaş T. 2013. Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. *Studia UBB Geologia*. **58** (2): 13-18.
- Henwood W. J. 1871. On the gold mines of Minas Gerais. In: Observações on metalliferous deposits. *Transactions at the Royal Geological Society of Cornwall*. **8**:168-370.
- Hieronimus B., Kotschoubey B., Truckenbrodt W., Boulegue J. 1989. Bauxites and laterites of the Serra de Trucará (States of Pará, Brasil): Geologica survey and baixitic evolution. *Sci. Geol. Bull., Strasbourg*. **42** (1):3-14.
- Hill C.A., Forti P. 1986. *Cave Minerals of the World*. first ed: Huntsville, Ala., National Speleological Society, 238 p.
- Hutchinson G.E. 1950. Survey of existing knowledge of biogeochemistry. The biogeochemistry of vertebrate excretion. *Bull Am Mus Nat Hist*. **96**:1–554.

- King H.E., Jr. Mundi L.A., Strohmaier K.G., Haushalter R.C. 1991. A synchrotron single crystal X-ray structure determination of a small crystal: MO-MO double bonds in the 3-D microporous molybdenum phosphate $\text{NH}_4[\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*. **92**:1-7.
- Lima W.N., Reymão M.F.F. 1983. Estudo termodinâmico teórico aplicado a gênese e às alterações de hidroxifosfatos naturais: Fosfatos lateríticos de Jandiá (PA) e Pirocaua (MA). *Revista Brasileira de Geociências*. **13**:41-51.
- Lindenmayer Z.G., Fyfe W.S., Bocalon V.L.S. 1994. Nota Preliminar sobre as Intrusões Granitoides do Deposito de Cobre do Salobo, Carajás. *Acta Geológica Leopoldensia*, **17**(40):153-184.
- Liu X.-D., Sun L.-G., Cheng Z.-Q., Zhao S.-P., Liu K.-X., Wu X.-H., Xie Z.-Q., Yin X.-B., Luo H.-H., Ding X.-F., Fu D.-B., Wang Y.-H. 2008. Paleoenvironmental implications of the guano phosphatic cementation on Dongdao Island in the South China Sea. *Marine Geology*. **247**:1-16.
- Lopes C.M. 1999. As lateritas em Carajás. Belém, DOCEGEO. 29 p.
- Macambira J.B., Schrank A. 2002. Químico-estratigrafia e Evolução dos Jaspilitos da Formação Carajás (Pa). *Revista Brasileira de Geociências*, **32**(4):567-578.
- Macambira J.B. 2003. *O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará*. TS Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 217 p.
- Machado N., Lindenmayer Z., Krogh T.E., Lindenmayer D. 1991. U-Pb geochronology of Archaean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, **49**:329-354.
- Marincea S., Dumitraş D., Gibert R. 2002. Tinsleyite in the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania): the second occurrence. *Eur. J. Mineral.* **14**:157-164.
- Marincea S., Dumitraş D. 2003. The occurrence of taranakite in the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). *Neues Jahrbuch Für Mineralogie*. **3**:127-144.
- Marincea S., Dumitraş D., Diaconu G., Bilal E. 2004. Hydroxylapatite, brushite and ardelite in the bat guano deposit from Peştera Mare de la Mereşti, Perşani Mountains, Romania. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie*. **10**:464-488.
- Maurity C.W., Kotschoubey B. 1995. Evolução Recente da Cobertura de Alteração no Platô N1–Serra dos Carajás–PA. Degradação, pseudocarstificação, espeleotemas. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **7**:331-362.
- McFarlane M.J., Twidale C.R. 1987. Karstic features associated with tropical weathering profiles. *Zeitschrift für Geomorphologie Suppl. Bd.* **64**:73-95.
- McFarlane D.A., Keeler R.C., Mizutani H. 1995. Ammonia volatilization in a Mexican bat cave ecosystem. *Biogeochemistry*. **30**:1-8.

- McKelvey V.E. 1967. Phosphate deposits: Contributions to economic geology. *Geological Survey Bulletin*. **1252**-D:13-14.
- Meireles E.M., Hirata W.K., Amaral A.F., Medeiros Filho C.A., Gato W.C. 1984. Geologia das Folhas Carajás e Rio Verde, Província Mineral de Carajás, Estado do Pará. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro. Anais*. v. 33, p. 2164-2174.
- Moore P.B. 1972. Octahedral tetramer in the crystal structure of leucophosphate, $K_2[Fe^{3+}_4(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)_4].2H_2O$. *American Mineralogist*. **57**:397-410.
- Nathan Y., Panczer G., Gross S. 1988. The thermal analysis of some phosphate minerals: strengite, lipscombite, cyrilovite and goyazite. *Thermochimica Acta*. **135**:259-266.
- Oliveira J. O., Costa M. L. 1984. Os fosfatos aluminosos do Pará e do Maranhão: estágio atual de conhecimento e estágio para o aproveitamento econômico. *Ciência da Terra*. **10**:16-19.
- Oliveira C. M., Fonseca L.R., Oliveira N. P. 1988. A laterita titanífera de Maracanaí (PA). *In: Cong. Bras. Geol., 35, Belém. Anais*. v. 1, p. 271-285.
- Oliveira S.M.B, Pessenda L.C.R., Gouveia S.E.M., Fávoro D.I.T., Babinski M. 2009. Evidência geoquímica de solos formados pela interação de guanos com rochas vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). *Geologia USP, Série Científica*, São Paulo, **9**(3):3-12.
- Onac B.P., Vereş D.Ş. 2003. Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Măgurici Cave (Romania). *Eur. J. Mineral.* **5**:741-745.
- Onac B.P., Kearns J., Breban R., Pânzaru S.C. 2004. Variscite ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) from Cioclovina Cave (Şureanu Mountains, Romania): a tale of a missing phosphate. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*. **1**:3-14.
- Paz S.P.A, Angélica R.S., Scheller T. 2012. X-ray diffraction (XRD) studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high sílica bauxites from the Brazilian Amazon region. *In: International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium – ICSOBA, Belém*, p. 1-7.
- Pidgeon R.T., Macambira M.J.B., Lafon J.M. 2000. Th-U-Pb isotopic systems and internal structures of complex zircons from an enderbite from the Pium Complex, Carajas Province, Brazil: evidence for the ages of granulite facies metamorphism and the protolith of the enderbite. *Chemical Geology*, **166**:159-171.
- Piló L.B., Auler A. 2009. Geoespeleologia das cavernas em rochas ferríferas da Região de Carajás, PA. *In: Congresso Brasileiro de Espeleologia, Anais*, Montes Claros, MG, Brasil, p. 181-186.
- Pinheiro R. V. L. *et al.* 2001. As grutas bauxíticas da serra do Piriá-Pa. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi*, **13**:65-97.
- Pissis N. A. 1942. Mémoire sur la position géologique des terrains de la partie australe du Brésil et sur les soulèvements qui, à diverses époques, ont changé le relief de cette contrée. *Mémoire de L'Institute de France*. **10**:353-413.

Reale P., Scrosati B., Delacourt C., Wurm C., Morcrette M., Masquelie C. 2003. Synthesis and thermal behavior of crystalline hydrated Iron (III) phosphates of interest as positive electrodes in Li batteries. *Chem. Mater.* **15**:5051-5058.

Rodriguez-Carvajal J. 1993. *Physica B.* n.55, v. 192.

Sardinha A.S., Barros C.E.M., Krymsky R. 2006. Geology, geochemistry, and U-Pb geochronology of the Archean (2.74 Ga) Serra do Rabo granite stocks, Carajas Province, northern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences.* **20**:327-339.

Sauro F., Waele J., Onac B.P., Galli E., Dublyansky Y., Baldoni E., Sanna L. 2014. Hypogenic speleogenesis in quartzite: The case of Corona 'e Sa Craba Cave (SW Sardinia, Italy). *Geomorfology.* **211**:77-88.

Scaccia S., Carewska M., Bartolomeo A.D., Prosini P.P. 2002. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions. *Thermochimica.* **383**:145-152.

Schwars M.R. 2010. *Depósito de cobre e zinco do Pojuca Corpo Quatro, mineralização do tipo VMS na Província Mineral de Carajás.* MS mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 6-36 p.

Shi F.N., Santos A.M., Cunha-Silva L., Costa B.F.O., Klinowski J., Paz F.A.A. Amaral V.S., Rocha J., Trindade T. 2008. Synthesis, structure and magnetic behaviour of mixed metal leucophosphate. *Journal of Solid State Chemistry.* **181**:1330–1336.

Simas F.N.B., Schaefer C.E.G.R., Melo V.F., Albuquerque-Filho M.R., Michel R.F.M., Pereira V.V., Gomes M.R.M., Costa L.M. 2007. Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. *Geoderma.* **138**:191-203.

Simmons G.C. 1963. Canga caves in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *The National Speleological Society Bulletin.* **25**:66-72.

Souza C.I., Kotschoubey B. 1991. Alguns aspectos micromorfológicos e gênese da cobertura residual sobre as rochas sedimentares da aba norte da Serra dos Carajás-PA. *In: Simpósio Geologia da Amazônia, Anais*, Belém, Brasil, p. 569-583.

Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Belanova E.A., Kozlov P.V., Glazkova Ya.S. Sobolev A.V., Presniakov I.A., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. 2015. FTIR and Mössbauer spectroscopic study of sodium – aluminium – iron phosphate glassy materials for high level waste immobilization. *Journal of Nuclear Materials.* **466**:142-149.

Tallarico F.H.B., Oliveira C.G., Figueiredo B.R. 2000. A descriptive model for the Igarapé Bahia Cu-Au hypogene mineralization, Carajás Province Brazil. *In: International Geological Congress. Rio de Janeiro, Abstracts.* SBG: CD-ROM.

Tatur A., Barczuk A. 1985. Ornithogenic phosphates on King George Island, Maritime Antarctic. *In: Siegfried, W.R., Condy, P.R., Laws, R.M. (Eds.), Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs.* Springer-Verlag, Berlin, p. 163–169.

Tatur A. 1989. Ornithogenic soils of the maritime Antarctic. *Polish Polar Research.* **10(4)**:481-532.

Tatur A., Keck A. 1990. Phosphates in ornithogenic soils of the Maritime Antarctic. Proc. NIPR Symp. *Polar Biol.* **3**:133-150.

Thomas M.F. 1974. *Tropical Geomorfology: a study of weathering and landform development in warm climates*. Macmillan, London. 332 p.

Tolbert G.E., Tremaine J.W., Melcher G.C., Gomes C.B. 1971. The recently discovered Serra dos Carajás iron deposits, northern Brazil. *Economic Geology*. **66**:985-994.

Vasquez M.L., Rosa-Costa L.T. 2008. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas–SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. Escala 1:1.000.000. Relatório Técnico, CPRM, Belém, Brasil.

Viégas Filho J. R., Bonow C. W. 1976. Projeto Seis Lagos. DPRM. Relatório final. Vol. I e II.

Wilson M.J., Bain D.C. 1976. Occurrence of leucophosphite in a soil from Elephant Island, British Antarctic Territory. *American Mineralogist*. **61**:1027-1028.

Wurster C.M., Munksgaard N., Zwart C., Bird M. 2015. The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia. *Biogeochemistry*. **124**:163–175.

Yakubovich O.V., Dadashov M.S. 1992. Synthesis, crystal structure of the ammonium analog of leucophosphite $\text{NH}_4\{\text{Fe}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Soviet Physics, Crystallography*. **37**: 757-760.

Yuan A.Q., Wu J., Huang Z.Y., Wu K., Liao S., Tong Zh.F. 2008. Synthesis of $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano-plats via solid-state reaction at low temperature and its thermochemistry properties. *Materials Research Bulletin*. **43**:1339-1345.

Zucchetti M. 2007. *Rochas máficas do Grupo Grão Pará e sua relação com a mineralização de ferro dos depósitos N4 e N5, Carajás, PA*. TS de Doutorado, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 125 p.