



ANAIS do 34º Congresso Brasileiro de Espeleologia

Ouro Preto SP, 13-18 de junho de 2017 - ISSN 2178-2113 (online)



O artigo a seguir é parte integrando dos Anais do 34º Congresso Brasileiro de Espeleologia disponível gratuitamente em www.cavernas.org.br/34cbeanais.asp

Sugerimos a seguinte citação para este artigo:

ALBUQUERQUE, A. R. L.; *et al.*. Contribuição do guano de morcego na formação de espeleotemas fosfáticos em cavernas ferríferas de Carajás. In: RASTEIRO, M.A.; TEIXEIRA-SILVA, C.M.; LACERDA, S.G. (orgs.) CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 34, 2017. Ouro Preto. *Anais...* Campinas: SBE, 2017. p.301-311. Disponível em: <http://www.cavernas.org.br/anais34cbe/34cbe_301-311.pdf>. Acesso em: *data do acesso*.

A publicação dos Anais do 34º CBE contou com o apoio do Instituto Brasileiro de Mineração. Acompanhe a cooperação SBE-IBRAM em www.cavernas.org.br/sbe-ibram

Esta é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia.
Consulte outras obras disponíveis em www.cavernas.org.br



IBRAM 40 anos
INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO
Brazilian Mining Association
Câmara Mineira de Brasil

CONTRIBUIÇÃO DO GUANO DE MORCEGO NA FORMAÇÃO DE ESPELEOTEMAS FOSFÁTICOS EM CAVERNAS FERRÍFERAS DE CARAJÁS

CONTRIBUTION OF THE BAT GUANO TO FORMATION OF PHOSPHATIC SPELEOTHEMS FROM CARAJÁS' IRON CAVES

Alan Rodrigo Leal de ALBUQUERQUE (1); Daniele Freitas GONÇALVES (2); Simone Patrícia Aranha da PAZ (1); Rômulo Simões ANGÉLICA (1)

(1) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará-UFPA, Belém PA.

(2) Gerência de Meio Ambiente Ferrosos Norte, Núcleo Urbano de Carajás, Parauapebas PA.

Contatos: alanalbuquerquegeo@gmail.com; alanalbuquerque16@hotmail.com.

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 se objetivou detalhar os minerais fosfáticos e sua gênese mediante dados geoquímicos, petrográficos e difratometria de raios-X. A pesquisa consistiu no estudo de oito cavernas, onde o desenvolvimento dos espeleotemas fosfáticos indicava estar diretamente relacionado à presença de guano. Os dados de petrografia óptica, bem como difratometria de raios-X, ajudaram na diferenciação de dois grupos de fosfatos: leucofosfita-esfeniscidita e strengita-fosfosiderita. Mediante os dados geoquímicos, observou-se um enriquecimento considerável de P₂O₅, bem como de Zn, Ni e Rb, sugerindo o guano de morcego como potencial fonte para tais elementos. O guano, ao sofrer decomposição, libera ácido fosfórico que, ao percolar o substrato laterítico, reage e substitui hidróxidos de ferro por minerais fosfáticos, com concomitante assimilação dos elementos metálicos, que por sua vez são bioacumulados e excretados por morcegos.

Palavras-Chave: 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 phosphatic speleothems in iron caves in the Carajás Mineral Province. The objectives of this study were to describe the phosphatic minerals and their formation processes based on data from geochemical and petrographic analysis in concert with X-ray diffraction (XRD). We studied eight caves where the development of phosphatic speleothems appeared to be directly associated with the presence of guano. The petrographic and X-ray diffraction data allowed us to identify two phosphatic group: leucophosphite-spheniscidite e strengite-phosphosiderite. 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.

Key-words: iron cave; phosphatic speleothem; spheniscidite; Carajás.

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. E 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 a atividade minerária.

Maurity & Kotschoubey (1995) identificaram espeleotemas constituídos de óxido-hidróxidos, sulfatos e fosfatos de Fe e Al em cavernas ferríferas de Serra Norte, mais precisamente no platô N1. Eles descreveram a leucofosfita [$KFe_2(PO_4)_2(OH).2H_2O$], strengita e fosfoserita (polimorfos de $FePO_4.2H_2O$), 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 a interação entre excrementos de morcegos (guano) e as rochas circundantes (AXELROD *et al.* 1952, SIMMONS 1963, MAURITY & KOTSCHOUBEY 1995, GIURGIU & TĂMAȘ 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 e difratometria de raios-X. Além disso, essa pesquisa visa contribuir com os estudos de cavernas ferríferas, onde 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.

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 1). 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 &

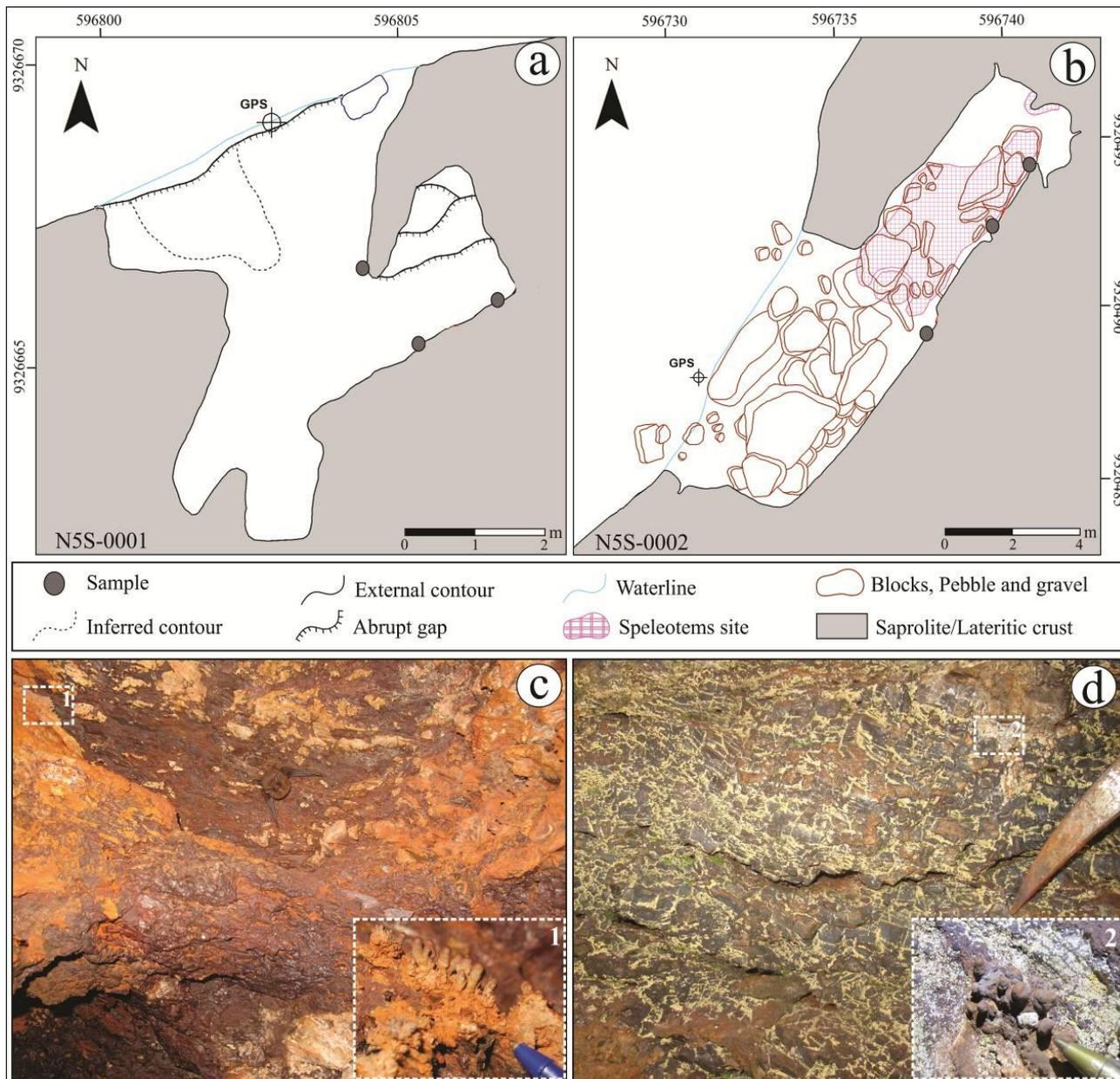


Figura 2: Aspectos geológicos das cavernas do platô N5S: (a) e (b) croquis em planta baixa das cavernas N5S-0001 e N5S-0002, mostrando os pontos de coleta das amostras; (c) saprólito de jaspilito dessilicificado e, em destaque “1”, pequenos coraloides compostos por óxido-hidróxidos de ferro e fosfatos 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.

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 1 e 3), desenvolveram-se na interface da crosta laterítica com o saprólito de jaspilito, entre 622 e 663 m de altitude. O saprólito preserva ainda a estrutura reliquiar da rocha matriz e localmente ocorrem porções de jaspilito preservado (Figura 3 e). A crosta laterítica apresenta aspecto

brechoide e porosidade disposta segundo a orientação preferencial das laminações do jaspilito. É composta por clastos angulosos de jaspilito, 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.

As cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072, situadas na porção sudoeste do platô N4 (Figura 1 e 4), 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 4 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

4 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 4 d). Nas duas cavernas de N4WS, os espeleotemas são bem desenvolvidos e constituem-se mineralogicamente de fosfatos de ferro, como: esfeniscidita, leucofosfita, strengita e fosfoderita. Essas cavernas abrigam grandes colônias de morcegos, com acumulações centimétricas de guano.

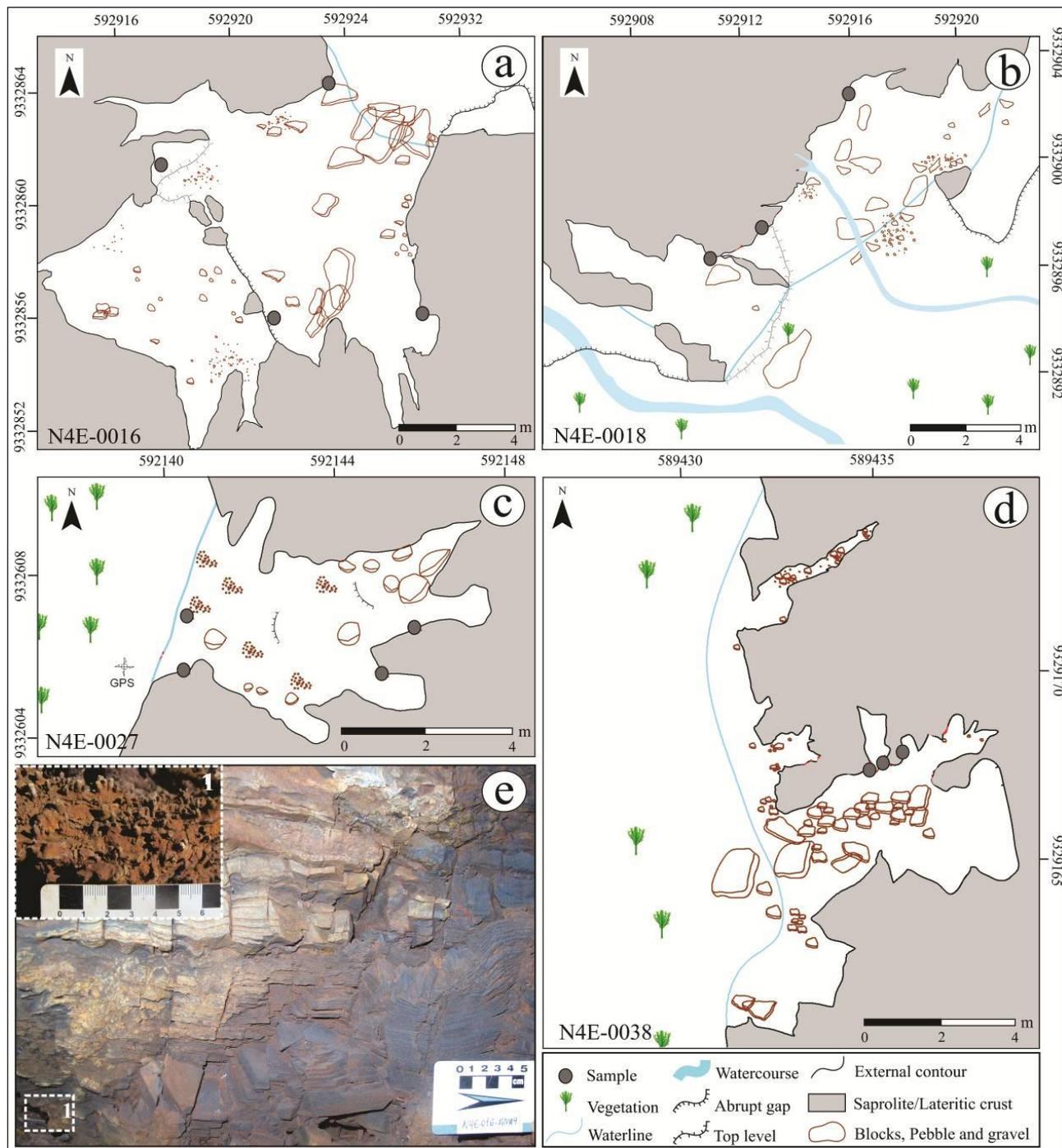


Figura 3: Aspectos geológicos das cavernas do platô N4E: (a)-(d) esboços de planta baixa das cavernas N4E-0016, N4E-0018, N4E-0027 e N4E-0038, mostrando os pontos de coleta das amostras; (e) saprólito ligeiramente dessilicificado e, em destaque “1”, coraloides milimétricos constituídos essencialmente de óxido-hidróxidos de ferro.

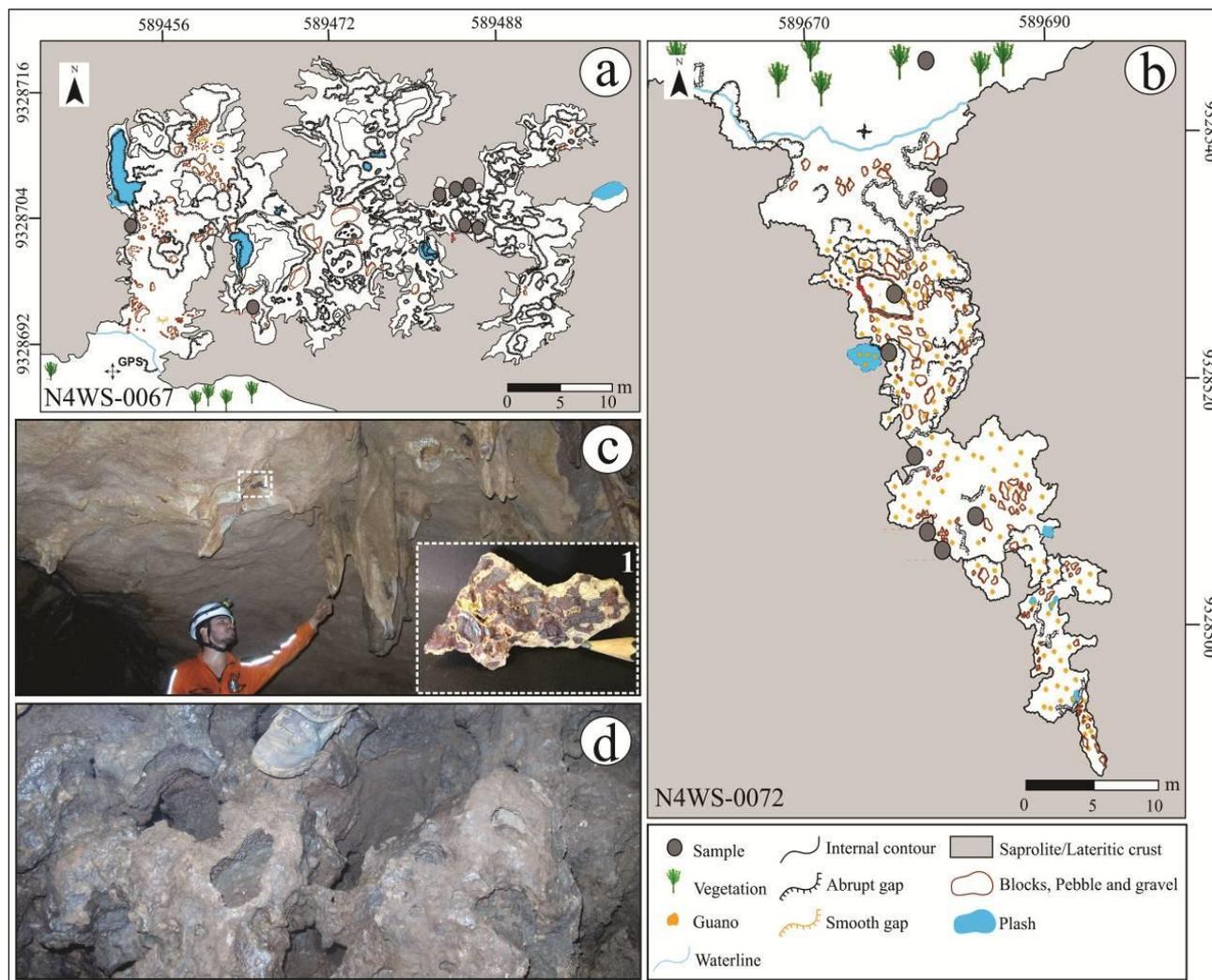


Figura 4: Aspectos geológicos das cavernas do platô N4WS: (a) e (b) croquis em planta baixa das cavernas N4WS-0067 e N4WS-0072, mostrando os pontos de coleta das amostras; (c) estalactites fosfáticas e, em detalhe “1”, crosta laterítica composta por clastos de jaspilite envolvidos por material fosfático; (d) piso da caverna N4WS-0067 apresentando marmitas e ravinas irregulares.

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 jaspilite e nódulos de óxido-hidróxidos de ferro cimentados por material fosfático, ora cristalino, ora amorfo. As bordas desses fragmentos e nódulos (Figura 5 a e b) e, por vezes, núcleos de cristais pseudomorfo de hematita (Figura 5 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 incongruente e origina os fosfatos de ferro por processo estritamente inorgânico. O processo de fosfatização é amplamente discutido na 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):



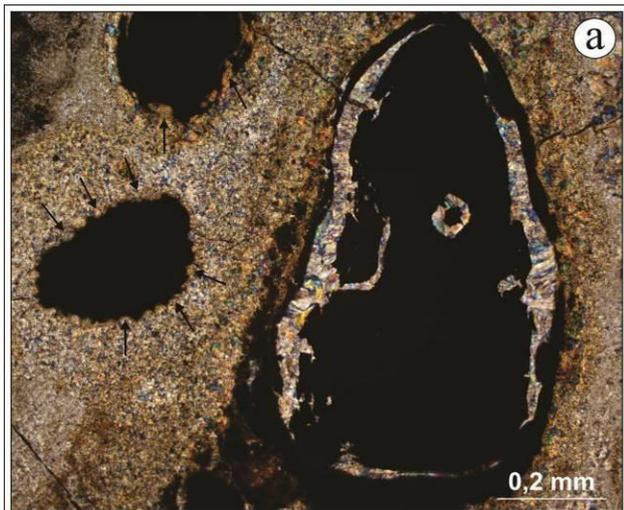


Figura 5: Crosta laterítica com nódulos de óxido-hidróxidos de ferro cimentados e substituídos parcialmente por fosfatos de ferro (nicóis cruzados).

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 6 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 5 a). 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 6 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). 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 óptico, 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.

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:

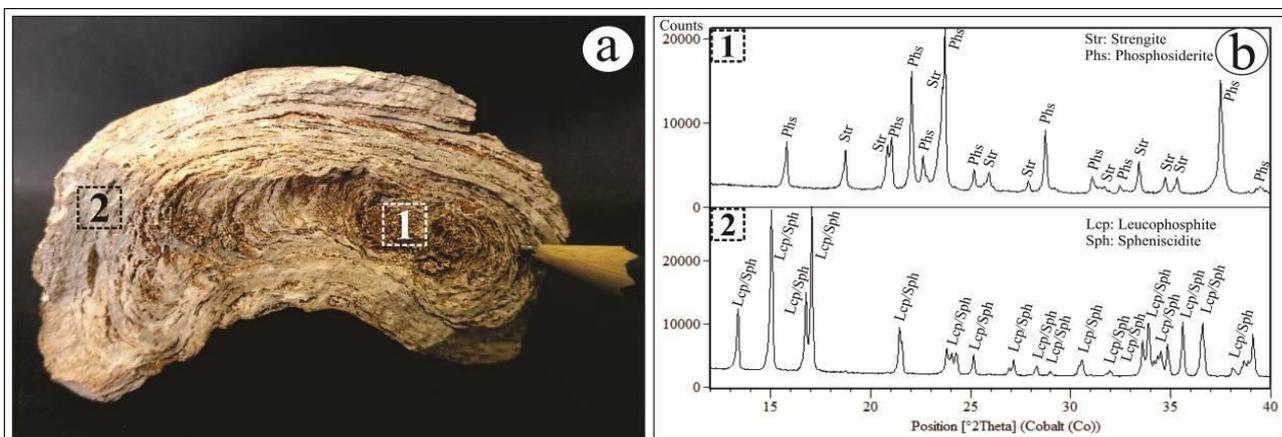
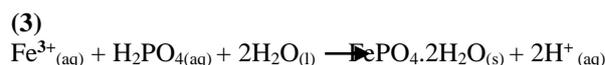
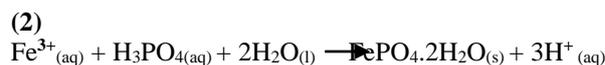


Figura 6: Composição mineralógica do espeleotema fosfático: (a) estalactite com lâminas concêntricas, constituída em seu núcleo de strengita-fosfosiderita “1” e bordas de leucofosfita-esfeniscidita “2”; (b) difratogramas correspondentes a composição mineralógica do espeleotema fosfático, o qual apresenta núcleo de strengita-fosfosiderita “1”, e bordas de leucofosfita-esfeniscidita “2” (Str: strengita, Phs: fosfosiderita, Lcp: leucofosfita, Sph: esfeniscidita).

4.4 CONTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DO GUANO

A Tabela 1 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 & Schrank (2002).

Analisando os teores médios de P₂O₅, 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 Fe₂O₃ são herdados das rochas encaixantes das cavernas, as quais são representadas por crosta laterítica e/ou saprólito de rochas do Grupo Grão-Pará.

O aporte de P₂O₅ 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.

4.5 MODELO DE FORMAÇÃO DOS ESPELEOTEMAS FOSFÁTICOS

A Figura 7 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.

Tabela 1: Análises químicas de espeleotemas fosfáticos (E0, laterita fosfatizada (LF), crosta laterítica/saprólito de jaspilito (CL/SJ), e como parâmetro de comparação, composição química da Formação Ferrífera Bandada (BIF) de Macambira & Schrank (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 componentes alóctones (PO₄, NH₄, 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).

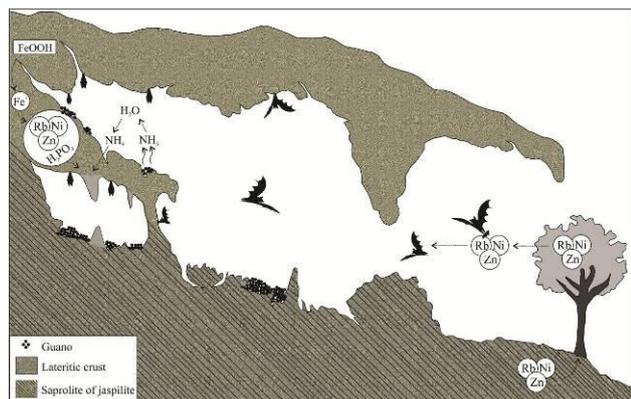


Figura 7: Desenho representativo de uma típica caverna ferrífera de Carajás habitada por morcegos e ilustração dos principais processos envolvidos na formação de minerais fosfáticos e enriquecimento de elementos metálicos.

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, a desidroxilação e saída de NH_3 da esfeniscidita demandariam temperaturas acima de 250 °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.

5. 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 e aos colaboradores do Laboratório de Caracterização Mineral-LCM/UFPA.

REFERÊNCIAS

- ALBARÈDE F. 2009. *Geochemistry: An Introduction*. 2nd Edition. Cambridge University Press, 92 p.
- 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.
- 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.
- 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., TĂMAȘ T. 2013. Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. *Studia UBB Geologia*. **58 (2)**: 13-18.
- HUTCHINSON G.E. 1950. Survey of existing knowledge of biogeochemistry. The biogeochemistry of vertebrate excretion. *Bull Am Mus Nat Hist*. **96**:1–554.
- 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.
- 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. Químio-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*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.
- 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.

- OLIVEIRA S.M.B., PESSEDA L.C.R., GOUVEIA S.E.M., FÁVARO D.I.T., BABINSKI M. 2009. Evidência geoquímica de solos formados pela interação de guanós com rochas vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). *Geologia USP, Série Científica*. **9**: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.
- 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. Disponível em: http://www.cavernas.org.br/anais30cbe/30cbe_181-186.pdf.
- 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.
- 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 crysols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. *Geoderma*. **138**:191-203.
- SIMMONS G.C. 1963. Canga caves in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gérias, 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.
- 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 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.