



## 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](http://www.cavernas.org.br/34cbeanais.asp)

Sugerimos a seguinte citação para este artigo:

FIGUEIRA, R. L.; HORBE, A. M. C.. Estruturas cristalinas de sulfatos e fosfatos em cavernas de Carajás-PA. 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.345-354. Disponível em: <[http://www.cavernas.org.br/anais34cbe/34cbe\\_345-354.pdf](http://www.cavernas.org.br/anais34cbe/34cbe_345-354.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](http://www.cavernas.org.br/sbe-ibram)

Esta é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia.  
Consulte outras obras disponíveis em [www.cavernas.org.br](http://www.cavernas.org.br)



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

## ESTRUTURAS CRISTALINAS DE SULFATOS E FOSFATOS EM CAVERNAS DE CARAJÁS-PA

CRYSTALLINE STRUCTURES OF THE SULPHATES AND PHOSPHATES IN CAVES FROM  
CARAJÁS-PA

Ricardo Lima FIGUEIRA; Adriana Maria Coimbra HORBE

Universidade de Brasília (UnB), Brasília DF.

Contatos: [ricardolimageo@hotmail.com](mailto:ricardolimageo@hotmail.com); [ahorbe@unb.br](mailto:ahorbe@unb.br).

### Resumo

Este artigo mostra a caracterização das estruturas cristalinas de sulfatos e fosfatos formados nas cavernas de Carajás, para contribuir no entendimento das condições de formação dos espeleotemas e dos processos geológicos relacionados à gênese das cavernas da Serra Norte, região de Carajás-PA. Os sulfatos e fosfatos têm distorções na da rede cristalina, e ampla variedade composicional, indicando que os mesmos foram formados por meio de soluções sólidas, em que a entrada do  $S^{6+}$  no tetraedro T, e do  $Al^{3+}$  no octaedro B, formou aluminita e basaluminita. A entrada do  $Fe^{3+}$  no octaedro B, e  $K^+$  no cátion A, cristalizou a jarosita. O  $P^{5+}$  no tetraedro T, e  $Fe^{3+}$  no octaedro B, formou a fosfosiderita. O sítio A recebeu  $NH^{4+}$  e cristalizou a esfeniscidita. A “captura” de íons na estrutura cristalina dos minerais distorceu os eixos cristalográficos e conseqüentemente ampliou a célula unitária.

**Palavras-Chave:** espeleotemas; célula unitária; sulfatos e fosfatos.

### Abstract

*This papershows the characterization of crystalline structures of sulfates and phosphates formed in caves from Carajás, to contribute to understanding of the formation conditions of speleothems and geological processes related to the genesis of the caves from Serra Norte, Carajás-PA region. Sulfates and phosphates have distortions in the crystalline lattice, and wide compositional variety, indicating that they were formed by means of solid solutions, in which the entry of  $S^{6+}$  in the tetrahedron T, and  $Al^{3+}$  in the octahedro B, formed aluminite and basaluminite . The entry of  $Fe^{3+}$  into octahedron B, and  $K^+$  into cation A, crystallized the jarosite. The filling for  $P^{5+}$  in tetrahedron T, and  $Fe^{3+}$  in octahedron B, formed phosphosiderite. Site A received  $NH^{4+}$  and crystallized Spheniscidite. The "capture" of ions in the crystalline structure of the minerals distorted the crystallographic axes and consequently enlarged the unit cell.*

**Key-words:** speleothems; unit cell; sulfates and phosphates.

## 1. INTRODUÇÃO

A Serra dos Carajás compreende um conjunto de platôs: Serra Norte, Serra Leste, Serra Bocaina, Serra Tarzan e Serra Sul, situados em cotas entre 500 e 850 metros, os quais expõem topos ligeiramente ondulados (GONÇALVES & SOUZA, 2011). Na Serra Norte, são encontradas cerca de 2000 cavernas desenvolvidas em formações ferríferas bandadas (FFB), crosta laterítica ou na interface entre essas. A maioria delas tem comprimentos entre 20 e 30 metros, e algumas delas apresentam espeleotemas que revestem paredes, tetos e blocos abatidos (MAURITY & KOTSCHOUBEY, 1995; PILÓ & AULER, 2009).

Maurity & Kotschoubey (1995); Gonçalves & Souza (2011) caracterizaram espeleotemas da Serra Norte nos tipos cortina, estalactite, estalagmite, crosta, coluna, coralóides entre outros.

Os espeleotemas sulfáticos são jarosita, aluminita, balsaluminita, alunita, silvialita, gipsita e os fosfáticos são fosfosiderita, esfeniscidita, brushita, monetita, fluorapatita, estregita e leucofosfita (MAURITY & KOTSCHOUBEY, 1995; PILÓ & AULER, 2009; VIANNA, 2016). Os substratos são as FFB e crostas lateríticas, constituídas por hematita, quartzo, goethita e gibbsita (MAURITY & KOTSCHOUBEY, 1995).

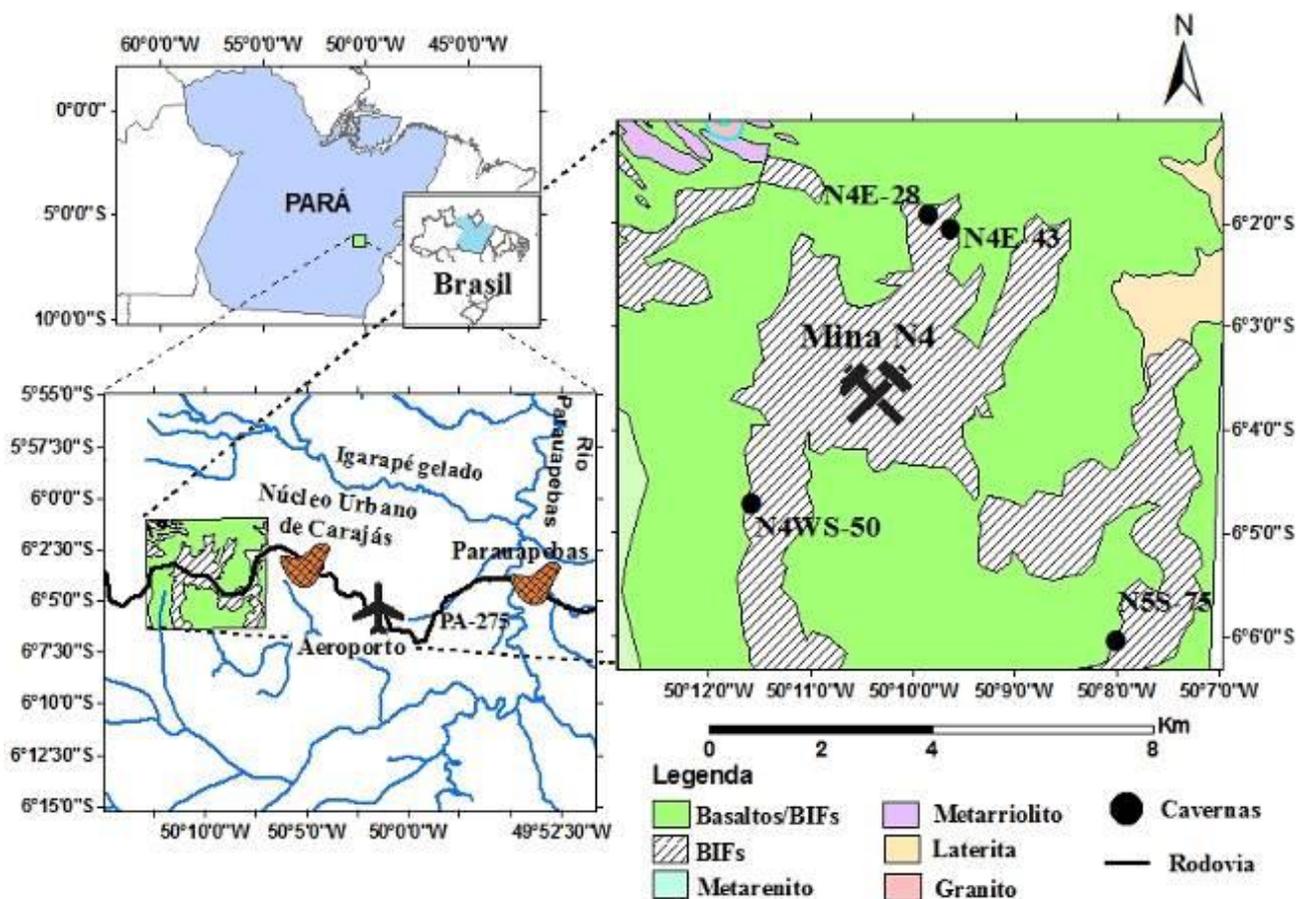
Neste trabalho, são apresentadas características das estruturas cristalinas de sulfatos e fosfatos identificados em espeleotemas de quatro cavernas da Serra Norte, região de Carajás-PA. Essa caracterização visa contribuir para o entendimento das condições e dos processos geológicos relacionados à gênese dessas cavernas.

## 2. METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho se deu a partir da coleta de cinco amostras de espeleotemas presentes no substrato ferruginoso de quatro cavernas da Serra Norte, região de Carajás-PA (Fig.1). De cada uma das cavernas N4E-43, N4WS-50 e N4E-57, foi extraída uma amostra, e da caverna N5S-75 foram extraídas duas amostras. As amostras coletadas foram pulverizadas em cadinho de ágata. Para a determinação da composição mineral dessas amostras, foram realizadas análises por difratometria de raio-X (DRX) no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências, Universidade de Brasília (IG-UnB). As análises ocorreram dentro das seguintes condições: Equipamento Modelo Rigaku-Ultimate IV; Lâmpada de Cu, 35Kv, 15 Ma, velocidade 5°/min, passo: 0,05°/min. 2θ, 2-80°/min. A interpretação dos dados difratométricos foi realizada com o auxílio do *software* JADE. Os parâmetros de rede foram estabelecidos por meio do refinamento dos dados difratométricos pelo método Rietveld, utilizando o *software* General Structure Analysis System (GSAS). A célula unitária dos minerais estudados foi produzida pelo *software* VESTA 2.1.X. A

caracterização dos aspectos morfológicos dos minerais identificados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) (IG-UnB). O microscópio eletrônico utilizado é um equipamento da marca FEI QUANTA 450, operado nas seguintes condições: feixe de elétrons com resolução nominal de 0,0035μm, regulável para tensões de 15 ou 20 kV, vácuo da análise de 10<sup>-4</sup> Pa e vácuo da metalização de 10<sup>-5</sup> bar, magnitudes de 40x, 50x, 60x, 230x e 270x.

Para determinar a composição química dos minerais identificados, foram confeccionadas cinco seções polidas de espeleotemas para análises de microsonda eletrônica no Laboratório de Microsonda Eletrônica (LME) (IG-UnB). O equipamento usado foi um JEOL JXA 8230-EPMA (*electron probe micro analyzer*) operado em condições de 15 kv, 10nA, diâmetro do feixe entre 1μm a 5μm. Para o cálculo da fórmula estrutural dos minerais foram utilizados os dados composicionais obtidos por microsonda e as seguintes quantidades de oxigênio: 11 para a jarosita; 9 para a esfenicidita; 6 para a aluminita; 4 para a fosfosiderita; e 3 para a basaluminita.



**Figura 1:** Mapa de localização das cavernas de Serra Norte em Carajás, com as principais vias de acesso.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Cavernas e espeleotemas da Serra Norte

As cavernas N4E-43 e N4E-57 têm piso de FFB e teto de crosta laterítica. A caverna N4WS-50 tem teto de FFB e piso de crosta laterítica, enquanto a caverna N5S-75 está desenvolvida em crosta laterítica, e são do tipo espongiforme.

A caverna N4E-43 tem uma área de 16,3m<sup>2</sup> (Tabela 1). Seu salão têm 2m de altura, 3m de largura e aproximadamente 4m de comprimento. Ao final do salão, aflora à FFB, que é o piso das cavernas em contato abrupto com a crosta laterítica que forma teto e paredes. Esta última tem cor marrom, e é formada por brechas de clastos angulosos centimétricos de hematita, e matriz argilosa constituída por hematita e goethita. A caverna tem direção principal NW-SE. Espeleotemas do tipo esfera são identificados no setor SW dessa caverna.

A caverna N4WS-50 tem área de 122,2m<sup>2</sup> (Tabela 1). Suas dimensões são cerca de 7m de comprimento, 4m de altura por 5m de largura. O teto da caverna é a FFB, que é formada por camadas de 1cm de espessura de hematita alternada com sílica, ao passo que a crosta laterítica formam as paredes e piso. Essa última tem coloração marrom escuro, textura brechóide, composta por fragmentos angulosos de hematita bordejados por goethita imerso em uma matriz argilosa de cor vermelha. A caverna tem direção principal NW-SE, ao final do salão, ocorre um conduto alongado na direção NE-SW (Fig.2B). Espeleotemas foram encontrados no setor NE da caverna.

**Tabela 1:** Dados das cavernas estudadas

Caverna	Sistema de projeção UTM	
	Datum SAD 69	Fuso 22S
N4E-43	592515	16,3
	9333191	
N4WS-50	589314	122,2
	9328038	
N5S-75 a-b	595870	88,1
	9325601	
N4E-57	592563	71,2
	9333188	

A caverna N5S-75 tem área de 88,1m<sup>2</sup>. Esta tem aproximadamente 12m de comprimento, sua entrada está a 2m acima do nível de base atual, conectada ao salão de 2,5m de altura por uma rampa

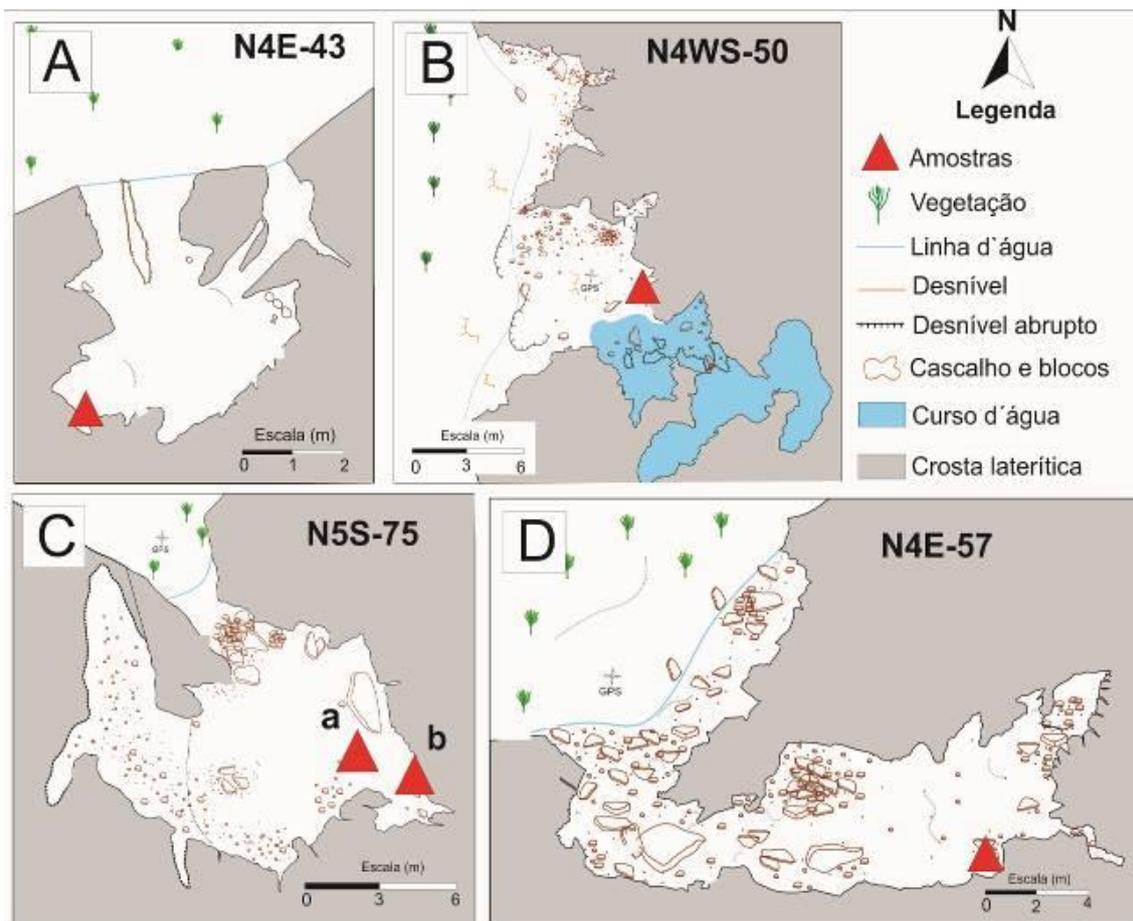
estreita. A crosta laterítica forma o teto, parede e piso dessa caverna. Esta é formada por clastos centimétricos de hematita com textura brechóide envolvidos por uma matriz de coloração amarela escura e com aspecto areno-argiloso. O desenvolvimento principal da caverna segue a direção NW-SE (Fig.2C). Os espeleotemas couve-flor foram localizados no setor SE da caverna.

A caverna N4E-57 compreende uma área de 71,2m<sup>2</sup>. Esta tem cerca de 13m de comprimento. Entrada ampla, com cerca de 4m de altura por 8m de largura. O Teto e a parede é a crosta laterítica com fragmentos subarredondados a angulares de hematita, com espessura variando entre milimétricas a centimétricas. O piso é a FFB, formada por laminações centimétricas de hematita alternando com sílica. A estruturação principal da caverna tem a direção NE-SW (Fig. 2D). Os espeleotemas botrioidal foram encontrados no setor SE.

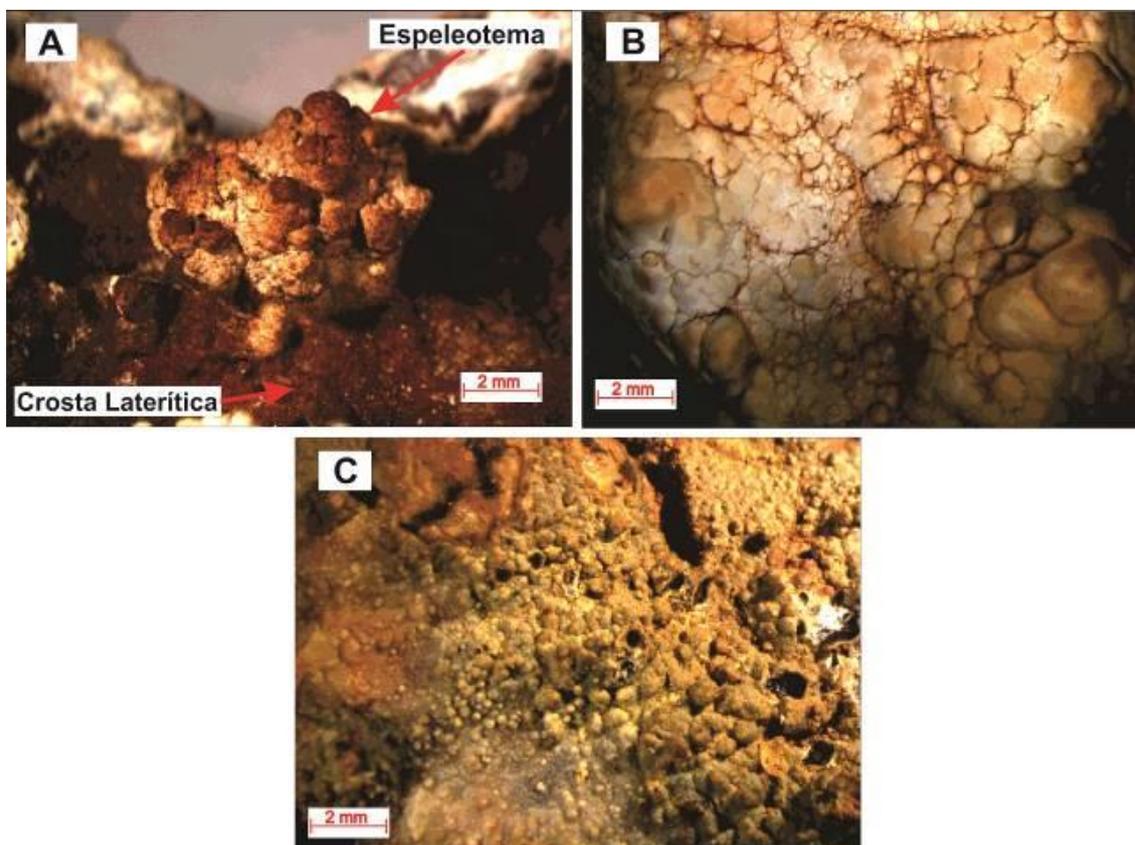
Os espeleotemas em contato brusco com a crosta laterítica são do tipo coralóides, eles recobrem piso, paredes e blocos de crosta laterítica abatidos nas cavernas, formando revestimentos de espessuras milimétricas a centimétricas. A coloração dos coralóides varia entre branco, marrom e laranja, eles têm formas botrioidal, couve-flor e esfera. Têm textura granular e aspecto porcelanado. O espeleotema tipo couve-flor é bastante friável, em contraste com o tipo esfera e o botrioidal que são maciços e mais duros (Fig. 3).

A crosta laterítica do platô N1 da Serra Norte foi subdividida por Maurity & Kotschoubey (1995) em crosta ferro-aluminosa, brecha hematítica e conglomerado laterítico. A crosta ferro-aluminosa tem cor vermelha, consistência argilosa e é estruturada. Composta por caulinita, hematita e goethita. Tem textura esferulítica formada por pseudo-oólitos milimétricos de gibbsita, Al-goethita e hematita, com teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 19,79 e 35,41%, e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 31,41 e 41,21%.

A brecha hematítica é desenvolvida a partir da FFB. É constituída por fragmentos hematíticos de tamanho centimétricos, angulosos e sem orientação. Matriz de coloração marrom, argilosa, composta por hematita e goethita, com teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 21,41 e 29,83%. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem 47,39 e 59,86%. O conglomerado laterítico é formado por seixos provenientes do dismantelamento de crostas adjacentes a este. Os seixos são angulosos com matriz de cor vermelha e com textura argilosa. Constituída com hematita e caulinita, com teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 22,85 e 27,90% e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 50,53 e 59,64%.



**Figura 2:** Planta das cavernas estudadas com a localização das amostras. Fonte: VALE.



**Figura 3:** Formas dos espeleotemas: A) Couve-flor; B) Botrioidal; C) Esfera.

### 3.2. SULFATOS E FOSFATOS

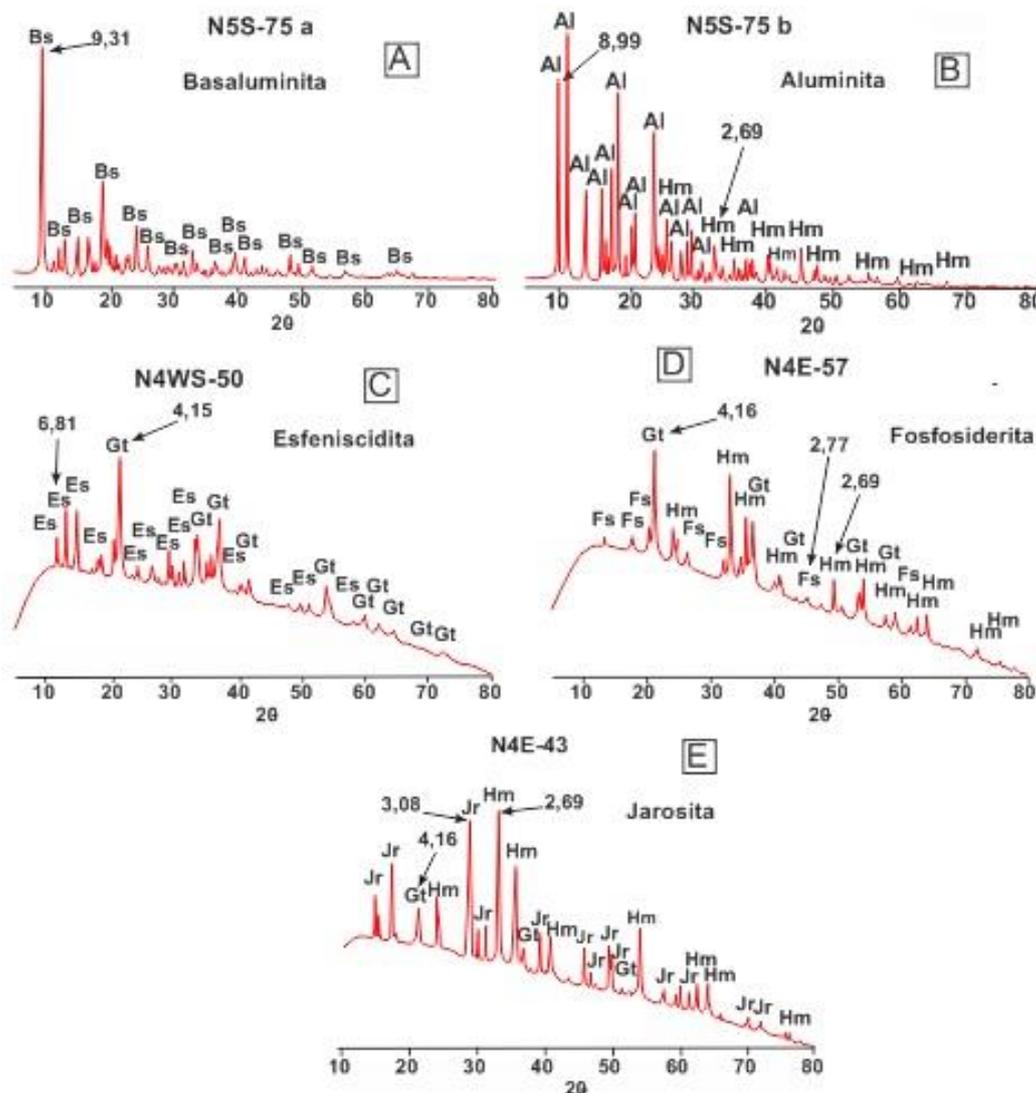
#### 3.2.1. Composição Mineral

Os espeleotemas das cavernas N4E-43, N4WS-50, N4E-57 e N5S-75, da Serra Norte, têm composição mineral representada por sulfatos e fosfatos. A Hematita e goethita ocorrem no substrato desses espeleotemas.

Basaluminita ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$ ) (Fig.4A) e aluminita ( $Al_2(SO_4)(OH)_4(7H_2O)$ ) (Fig.

4B) são os sulfatos que constituem os espeleotemas do tipo couve-flor, presentes na caverna N5S-75. Jarosita ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) (Fig.4E) constitui o sulfato do espeleotema do tipo esfera, presente na caverna N4E-43.

Esfeniscidita ( $(NH_4)Fe_2(PO_4)_2(OH)2H_2O$ ) (Fig. 4C) e fosfosiderita ( $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ) (Fig. 4D) são os fosfatos que constituem os espeleotemas do tipo botrioidal, presentes nas cavernas N4WS-50 e N4E-57, respectivamente.



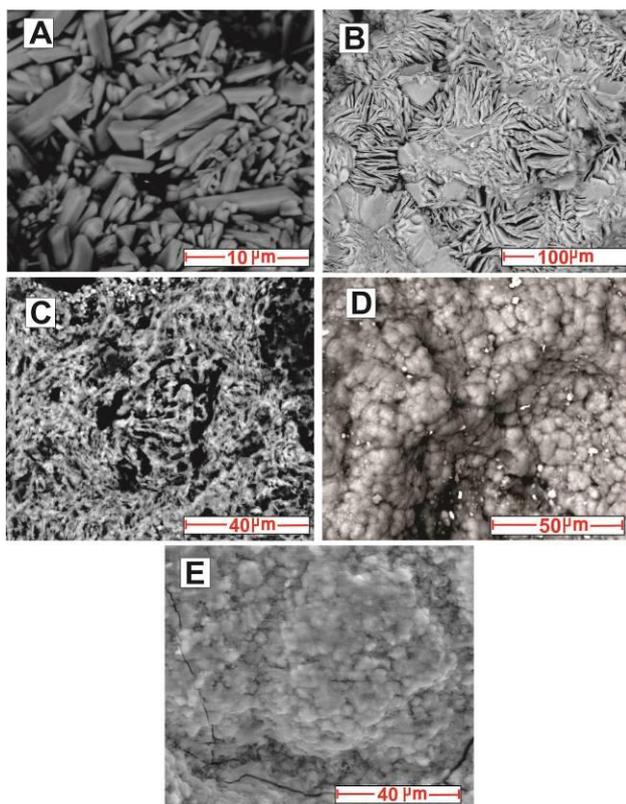
**Figura 4:** Difratoograma dos espeleotemas das cavernas da Serra Norte, Carajás. A) Basaluminita; B) Aluminita; C) Esfeniscidita; D) Fosfosiderita e E) Jarosita. As setas indicam o pico de maior intensidade de reflexão do mineral.

#### 3.2.2. Morfologia

As espécies minerais dos espeleotemas estudados variam uma relação à outra, em formas e tamanhos dos cristais (Fig. 5).

A aluminita tem hábito prismático e cristais com tamanho máximo de 10µm (Fig. 5A). A

basaluminita apresenta hábito placóide e cristais com tamanho máximo em torno de 50µm (Fig. 5B), ou seja, forma cristais maiores que a aluminita. A jarosita tem hábito fibroso e cristais com tamanhos mal definidos de escala micrométrica (Fig.5C). A esfeniscidita e a fosfosiderita tem textura globular e cristais com tamanhos entre 0,5 e 15µm (Fig.5D-E).



**Figura 5:** Imagens obtidas por elétron secundário – SE: A) Cristais prismáticos de aluminita; B) Basaluminita placóide; (C) Jarosita com textura fibrosa; (D-E) Esfeniscidita e fosfosiderita com textura globular.

### 3.2.3. Química Mineral

As espécies minerais de sulfatos e fosfatos estudadas constituem minerais hidratados, com moléculas de H<sub>2</sub>O ou do íon (OH)<sup>-</sup> nas suas composições químicas.

O teor de SO<sub>4</sub> da basaluminita e aluminita é similar, e varia entre 21,42 e 26,45% (Tabela 2). Ao passo que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está entre 25,12 a 40,78%. A jarosita é mais empobrecida em SO<sub>4</sub> em relação aos outros sulfatos, pois esta última variam 22,4 e 26,4%. Contudo, o seu teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está entre 45,85 a 50,01%. Os teores de SO<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram ser maiores em relação aos trabalhos de Alpers *et al.* (2000), com exceção a jarosita que mostrou ser mais empobrecida em SO<sub>4</sub>.

A esfeniscidita e fosfosiderita têm teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> variando entre 22,71 e 41,55%, enquanto que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varia entre 24,03% a 45,52%. Contudo o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é menor em comparação a jarosita (Tabela 2). A esfeniscidita e a fosfosiderita mostrou ser mais enriquecida em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação aos trabalhos de Kohn *et al.* (2002).

**Tabela 2:** Resultados da composição química em % dos espeleotemas obtidos por análise de microsonda eletrônica

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	SO <sub>4</sub>	SrO	H <sub>2</sub> O	Soma
Aluminita														
0,02	32,71	0,09	0,04	0,04	0,02	0,03	0,04	0,01	0,05	0,13	22,55	<0,1	44,34	100,02
0,05	25,12	0,15	0,13	0,03	0,02	0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	21,42	<0,1	53,06	100
<0,1	34,55	<0,1	0,01	0,04	<0,1	0,02	<0,1	<0,1	0,05	<0,1	23,11	0,02	42,19	99,99
<0,1	30,48	0,01	0,06	0,06	<0,1	0,03	<0,1	<0,1	0,03	<0,1	22,42	<0,1	46,9	99,99
<0,1	31,74	0,01	0,07	0,01	<0,1	0,18	0,04	<0,1	<0,1	<0,1	23,85	0,01	44,14	100
Basaluminita														
<0,1	40,78	<0,1	0,12	0,03	0,01	0,14	0,03	0,04	<0,1	<0,1	25,35	<0,1	37,57	125,35
<0,1	38,54	0,05	0,1	0,05	<0,1	0,05	0,08	0,05	0,04	0,13	25,54	<0,1	39,62	125,54
0,74	36,5	0,02	0,13	0,02	0,01	0,11	<0,1	0,23	0,01	0,05	24,57	0,05	42,15	124,57
<0,1	38,6	0,01	0,08	0,05	0,02	0,11	0,01	0,07	<0,1	0,08	24,22	<0,1	40,7	124,23
0,24	39,06	<0,1	0,12	0,02	<0,1	0,08	<0,1	0,05	<0,1	<0,1	26,45	<0,1	38,41	126,4
Jarosita														
0,08	1,01	48,34	3,38	0,11	0,04	0,04	0,04	2,64	<0,1	0,08	27,99	0,21	15,95	100,02
0,58	0,65	50,01	9,71	0,04	0,01	0,01	0,03	2,24	0,29	0,39	26,95	0,21	8,79	100,02
0,11	1,03	45,85	3,83	0,1	0,03	<0,1	0,09	2,61	<0,1	0,19	28,78	0,35	16,95	100,01
Esfeniscidita														
0,04	0,93	41,07	0,71	0,06	0,13	0,04	0,07	40,81	0,22	<0,1	0,13	0,04	12,81	99,78
0,03	0,84	40,19	0,4	0,01	0,04	0,11	0,09	40,54	0,58	0,07	0,04	0,01	13,82	99,85
<0,1	2,18	41,59	0,65	0,08	0,03	0,1	<0,1	39,33	0,09	<0,1	3,27	0,06	9,83	99,85
0,02	0,32	45,52	0,22	0,04	0,15	0,04	0,05	40,73	0,1	0,05	0,06	0,01	9,51	99,81
0,01	0,44	43,28	0,28	0,01	0,18	0,04	<0,1	41,55	0,37	<0,1	0,06	<0,1	10,43	99,76
Fosfosiderita														
15,28	4,81	24,03	3,05	0,31	0,14	0,03	0,12	22,71	<0,1	1,18	7,24	0,15	19,5	99,95
4,16	4,06	37,43	1,61	0,03	0,02	<0,1	<0,1	38,19	<0,1	0,16	0,68	0,03	10,89	99,76
1,94	6,12	35,55	0,27	0,02	0,08	0,09	0,04	38,25	<0,1	0,08	0,15	<0,1	14,81	99,77

### 3.2.4. Estrutura Cristalina

A jarosita é um sulfato de  $Fe^{3+}$  e  $K^+$ . Ela é formada pela oxidação de sulfetos em depósitos sulfetados (SABELLI & FERRONI, 1978; POLYAK & PROVENCIO, 1998; BASCIANO, 2008), pertence ao supergrupo da alunita, seu sistema cristalino é tetragonal e tem volume de 793.56 Å (Tabela 3). A jarosita tem fórmula geral representada por  $(AB_3(TO_4)_2(OH,H_2O)_6)$ , sua estrutura tem tetraedros de  $S^{6+}$  no sítio T (Fig. 6A). No sítio A pode aceitar  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $e_{1/2}PB^{2+}$ , enquanto que o octaedro B é ocupado por  $Fe^{3+}$ . A jarosita aceita vários elementos químicos em sua estrutura cristalina (BASCIANO, 2008), fato esse que pode ser verificado na Tabela 4, portanto, sua composição química reflete a composição dos fluidos percolantes. A jarosita “captura” elementos químicos do fluido, e ocorrem substituições do  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  no octaedro B, além da entrada de  $Na^+$  em sua estrutura cristalina (Tabela 4), que causam distorções no tamanho da célula unitária (BASCIANO, 2008). Essas mudanças no tamanho da célula unitária da jarosita podem ser observadas quando comparamos a trabalhos anteriores (Fig.7).

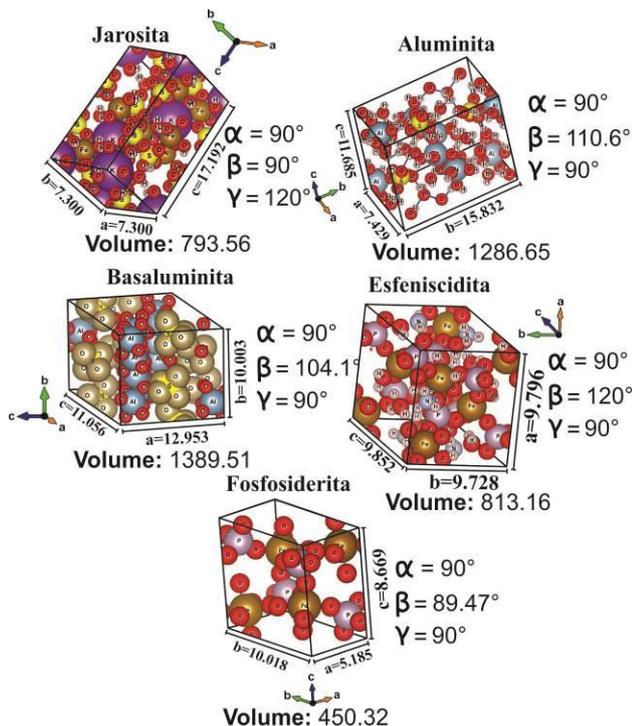
Aluminita ( $Al_2(SO_4)(OH)_4(7H_2O)$ ) e a balsaluminita ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10}.5H_2O$ ), são sulfatos hidratados, ambas pertencem ao sistema cristalográfico monoclinico. Elas têm volume de 1286.65 e 1389.51 Å, respectivamente (Tabela 3). A aluminita é formada por soluções de sulfato ácidas, provenientes da oxidação de piratas com minerais argilosos, em temperaturas normais ou moderadas, geralmente é identificada em depósitos bauxíticos (SABELLI & FERRONI, 1978; POLYAK & PROVENCIO, 1998; GEDEON, 1954). A balsaluminita é formada a partir da interação da caulinita com  $H_2SO_4$  em zonas oxidadas de depósitos sulfetados (SREBRODOL'SKIY, 1969; POLYAK &

PROVENCIO, 1998). FRONDEL (1968) notou a ocorrência da basaluminita ao longo de zonas brechóide com pirita em Utah, EUA. A aluminita e a basaluminita são caracterizados pela presença de octaedros de  $Al^{3+}$  no sítio B e tetraedros de  $S^{6+}$  no sítio T, que juntos com hidroxilas e moléculas de água, formam cadeias polimerizadas em direção do eixo a (Fig. 6B-C). SABELLI & FERRONI (1978) identificaram estiramentos nas de ligações Al-O da aluminita, além de variação nas distâncias angulares entre 74 a 79 °. Contudo, essas variações não foram identificadas na aluminita estudada (Fig. 6B). Devido ao insucesso na tentativa de sintetizar a basaluminita, estudos naturais da literatura se restringiram a descrever esse mineral como microcristalino, formado por placas ou fibras, dados esses insuficientes para estudo mono cristalino (SABELLI & FERRONI, 1978).

A esfeniscidita ( $(NH_4)Fe_2(PO_4)_2(OH)2H_2O$ ) e a fosfosiderita ( $FePO_4.2H_2O$ ) são fosfatos de Fe. Ambos minerais são monoclinicos e seus volumes são 813.16 e 450.32 Å, respectivamente (Tabela 3). A esfeniscidita tem origem em complexos graníticos pegmatíticos, gossans, e em solos por influência de aves (solos onitrogênicos) (FROST *et al.* 2004; WILSON & BAIN, 1986). WILSON & BAIN (1986) ao estudarem esfeniscidita na ilha Elefante, Islândia, notaram que a mesma é formada pela interação de fosfato de amônia de soluções do guano de pinguim com minerais micáceos e cloríticos nos solos. A fosfosiderita é produto de alteração em pegmatitos graníticos de complexas zonas, podendo formar solos ou substituir ossos ou conchas (KOHN *et al.* 2002). A estrutura básica da esfeniscidita e a fosfosiderita tem tetraedros de  $P^{5+}$  no sítio T e octaedros de  $Fe^{3+}$  no sítio B (Fig. 6D-E). Contudo, a esfeniscidita tem além das ocupações anteriores, o sítio A tem  $NH_4$  (Fig. 6D).

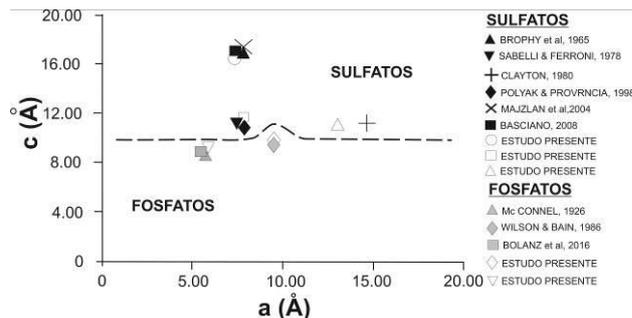
**Tabela 3:** Parâmetros de célula unitária dos minerais estudados \*V= volume da célula unitária.

Caverna	Tipo de espeleotema	Mineralogia	Fórmula Química	Sistema cristalino	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo espacial	V(Å <sup>3</sup> )
N4E-43	Esfera	Jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Tetragonal	7.300	7.300	17.192	R3m	793.56
a N5S-75	Couve-flor	Basaluminita	$Al_4SO_4(OH)_{10}.5H_2O$	Monoclinico	12.95	10.003	11.056	P 2 <sub>1</sub>	1389.51
b		Aluminita	$Al_2(SO_4)(OH)_4.7H_2O$	Monoclinico	7.429	15.832	11.685	P 2 <sub>1</sub> /c	1286.65
N4WS-50	Botrioidal	Esfeniscidita	$(NH_4)Fe_2(PO_4)_2(OH).2H_2O$	Monoclinico	9.796	9.728	9.852	P 2 <sub>1</sub> /n	813.16
N4E-57		Fosfosiderita	$FePO_4.2H_2O$	Monoclinico	5.185	10.018	8.669	P 2 <sub>1</sub> /n	450.32



**Figura 6:** Célula unitária dos sulfatos e fosfatos. As bolinhas amarelas simbolizam os tetraedros de  $S^{6+}$ , as vermelhas e cinzas estão relacionadas a  $O_2$ . As bolinhas douradas representam os octaedros de  $Fe^{3+}$ , ao passo que as bolinhas roxas escura estão relacionadas ao cátion  $K^+$ , enquanto que as azuis escuras representam octaedros de  $Al^{3+}$  e as bolinhas brancas simbolizam  $H^+$ . As bolinhas roxas claras denotam tetraedro de  $P^5+$  e as bolinhas azuis claras denotam  $N^+$ .

Por outro lado, sulfatos e fosfatos podem ser formados em cavernas ferruginosas, pois ocorre a interação do guano de morcego rico em S, N, C e P (WURSTED *et al.* 2015), com substrato ferruginoso e/ou aluminoso (HUTCHINSON, 1950; YARIV & CROSS, 1979; MAURITY & KOTSCHOUBEY, 1995; FROST *et al.* 2004). O ambiente químico das cavernas estudadas não favoreceu a formação de minerais como a siderita  $FeCO_3$ , apatita  $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ , anidrita  $CaSO_4$  e barita  $BaSO_4$ , porque o ambiente não dispunha de C, Ca e Ba para formar tais minerais.



**Figura 7:** Parâmetros de célula unitária c vs a relacionando os minerais estudados (caracteres brancos) com estudos anteriores. Os sulfatos e fosfatos estudados tem célula unitária maior em relação aos alguns trabalhos anteriores, por causa da entrada de íons em sua estrutura cristalina.

Desse modo, no instante em que a decomposição do guano do morcego (por meio de bactérias) forneça íons  $SO_4^{2-}$  para o fluido percolante, além de íons de  $Al_2O_3$  também fornecidos pela dissolução da crosta laterítica (YARIV & CROSS, 1979). Sucessivas soluções sólidas podem ocorrer no ambiente químico, de maneira que íons de  $S^{6+}$  ocupam o sítio tetraedro T na estrutura cristalina dos sulfatos que estão sendo formado, seguida da ocupação no octaedro B por  $Al^{3+}$ , cristalizando aluminita e basaluminita. Contudo, quando o fornecimento de íons de  $Al_2O_3$  pela crosta laterítica foi reduzido, mas ocorreu um aumento na liberação de  $Fe_2O_3$ , íons de  $Fe^{3+}$  ocuparam o octaedro B e  $K^+$  ocupou o sítio A, formando jarosita. Por outro lado, quando o ambiente químico recebeu íons de  $P^{5+}$ , e este ocupou o sítio tetraedro T, e o  $Fe^{3+}$  ocupou o sítio octaedro B, cristalizando fosfosiderita. Quando o sítio A recebeu  $NH_4^+$ , este ambiente químico formou aesfeniscidita. No instante em que ocorreu a cristalização desses minerais. Eles “capturam” outros elementos químicos como  $Na^+$  e  $Si^+$  em sua estrutura cristalina (BASCIANO, 2008) (Tabela 4), como consequência, houve um aumento no tamanho da célula unitária.

**Tabela 4:** Composição dos minerais estudados.

<b>Basaluminita</b>
$[Si_{(0,00-0,05)}Al_{(0,90-1,17)}K_{(0,00-0,01)}Na_{(0,00-0,01)}](SO_4)(OH)10.5H_2O$
<b>Aluminita</b>
$Si_{(0,00-0,01)}Al_{(1,97-2,23)}Fe_{(0,00-0,01)}K_{(0,00-0,01)}Ca_{(0,00-0,01)}Na_{(0,00-0,02)}(SO_4)(OH)4.7H_2O$
<b>Jarosita</b>
$[Si_{(0,01-1,92)}Al_{(0,06-0,18)}Fe_{(2,32-3,20)}K_{(0,36-1,04)}Ca_{(0,00-0,02)}Mg_{(0,00-0,01)}Na_{(0,00-0,01)}Mn_{(0,00-0,01)}Ti_{(0,00-0,04)}Ba_{(0,00-0,02)}Sr_{(0,01-0,03)}](SO_4)2(OH)_6$
<b>Esfeniscidita</b>
$NH_4[Si_{(0,00-0,01)}Al_{(0,02-0,23)}Fe_{2(1,89-2,72)}K_{(0,01-0,19)}Ca_{(0,00-0,19)}Mg_{(0,00-0,23)}Na_{(0,00-0,03)}Mn_{(0,00-0,01)}Ti_{(0,00-0,03)}Ba_{(0,00-0,01)}Sr_{(0,00-0,02)}](PO_4)2(OH)2H_2O$
<b>Fosfosiderita</b>
$[Si_{(0,03-0,87)}Al_{(0,13-0,56)}Fe_{(0,24-0,79)}K_{(0,00-0,11)}Ca_{(0,00-0,01)}Mg_{(0,00-0,01)}Ba_{(0,00-0,02)}Sr_{(0,00-0,01)}](PO_4)2(H_2O)$

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo das estruturas cristalinas dos sulfatos e fosfatos identificados nos espeleotemas do alvo Serra Norte da Serra dos Carajás-PA, por meio do refinamento de *Rietveld*, além da análise química realizada pela microsonda, mostrou que esses minerais são soluções sólidas, com substituições, distorções e ampla variedade composicional na rede cristalina. A entrada de  $S^{6+}$  no tetraedro T, e  $Al^{3+}$  no octaedro B, formou aluminita e basaluminita. A entrada do  $Fe^{3+}$  no octaedro B, e cátion  $K^+$  no sítio A, formou a jarosita. A inclusão de  $P^{5+}$  no tetraedro T, e  $Fe^{3+}$  no octaedro B, cristalizou a fosfosiderita e a entrada de  $NH_4^+$  no sítio A, formou, a esfeniscidita.

Os sulfatos e fosfatos dos espeleotemas estudados são de tamanhos micrométricos, porém, os cristais individuais de sulfatos são levemente maiores que os cristais individuais de fosfatos. A possibilidade de existir alguma relação entre o grau

#### REFERÊNCIAS

- ALPERS C. N.; JAMBOR J. L.; 2000; NORDSTROM D. K.; **Sulfate minerals-crystallography, geochemistry and environmental significance**. Virginia, EUA, Vol. 40.
- BASCIANO, L.,C. 2008. **Crystal Chemistry of the Jarosite Group of Minerals Molid-Solution and Atomic Structures**. Tese de doutorado. Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- FRONDEL, C. (1968). **Meta-aluminite, a new mineral from Temple Mountain, Utah**. American Mineralogist 53: 717-721.
- FROST R.; WEIER. M. L.; ERICKSON, K.; L.; CARMODY O.; MILLS, S.;J. 2004. **Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group**. Journal of Raman Spectroscopy 35(12):1047–1055.
- GEDEON, T.G. (1954). **Aluminite (websterite) of Gánt, Hungary**. Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae 3: 27-43.
- GONÇALVES. D. F; SOUSA. D.L. 2011. **Aspectos morfológicos de Espeleotemas em feições pseudocásticas da região de Carajás-PA**. Anais do 31º Congresso Brasileiro de Espeleologia. Ponta Grossa-PR, p. 2-4. Disponível em: [http://www.cavernas.org.br/anais31cbe/31cbe\\_141-145.pdf](http://www.cavernas.org.br/anais31cbe/31cbe_141-145.pdf).
- HUTCHINSON, G, E. 1950. **Survey of knowledge of biogeochemistry, the biogeochemistry of vertebrate excretion**. Bull, of the Amer Museum of nat. Hist., 96: 1-554.
- KOHN M. J.; RAKOVAN J.; HUGHES J. H. 2002. **Phosohates: Geochemical, geobiological, and materials importance**. Virginia, EUA, Vol. 48.
- 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. Série Ciência da Terra 7: 331 -362.
- PILÓ, L.B. & AULER, A.S. 2009. **Geoespeleologia das cavernas em rochas ferríferas da região de Carajás, PA**. In: XXX Congresso Brasileiro de Espeleologia. Montes Claros. Sociedade Brasileira de Espeleologia, p. 181-186. Disponível em: [http://www.cavernas.org.br/anais30cbe/30cbe\\_181-186.pdf](http://www.cavernas.org.br/anais30cbe/30cbe_181-186.pdf).

de crescimento dos cristais de cada uma das espécies minerais e as condições físico-químicas de suas formações está sendo investigadas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem à Universidade de Brasília por toda infraestrutura e suporte para concretização deste trabalho, ao Laboratório de Difractometria de Raios-X, ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ao Laboratório de Microsonda Eletrônica (LME), do Instituto de Geociências. E, em especial, aos professores Nilson Francisquini Botelho (UnB-Instituto de Geociências) e Fermin Fidel Herrera Aragón (UnB-Instituto de Física) pela colaboração e orientação.

- POLYAK V. J; PROVENCIO P. 1998. **Hidrobasaliminite and aluminite in caves of the Guadalupe mountains, New Mexico.** Journal of caves and karsts studies 60(1):51–57.
- SABELII, C.; FERRONI, R., T. 1978. **The Crystal Structure of Aluminite,** Acta Cryst. 34: 2407-2412.
- SREBRODOL'SKIY, B.I. (1969). **Basaluminite found for the first time in the USSR.** Doklady Academy of Sciences, U.S.S.R., EarthScience Section 180: 122-123.
- 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.
- TORTELLI, D.M., 2009. **Modelagem e Renderização da Gênese e Crescimento de Espeleotemas em Tempo-Real.** Dissertação de mestrado, Centro de Informática, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 71p.
- TIESSEN, H; LO MONACO, S.; RAMIREZ, A.; SANTOS, M.C.D. & SHANG, C. 1996. **Phosphate minerals in a lateritic crust from Venezuela.** Biogeochemistry 34: 1-17p.
- VIANA, A.G., 2016. **Mineralogia dos Espeleotemas do tipo Crosta em Cavernas Ferríferas/Lateríticas de Serra Norte, Carajás, Pará.** Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Paraná, Marabá-PA, 78p.
- WURSTER, C.M.; MUNKSGAARD, N.; ZWART,C.; BIRD, M. 2015. **The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia.** Biogeochemistry 124:163–175p.
- WURSTER, C.M.; MUNKSGAARD, N.; ZWART, C.; BIRD, M. 2015. **The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia.** Biogeochemistry 124:163–175p.
- WILSON, M.;J.;BAIN, D.;C. 2004. **Spheniscidite, a new phosphate mineral from Elephant Island, British Antarctic Territory.** 1986.Mineralogical Magazine.291-3.
- YARIV, S. & CROSS, H. 1979. **Geochemistry of colloid systems for earth scientist.** Berlin, Springer-Verlag. 450p.