



**Universidade de Brasília
Instituto de Geociências-IG
Programa de Pós-Graduação em Geologia**

**SULFATOS E FOSFATOS EM CAVERNAS
DA AMAZÔNIA ORIENTAL, BRASIL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO N° 408

Ricardo Lima Figueira

Brasília-DF
Data da defesa: 08/03/2018



**Universidade de Brasília
Instituto de Geociências-IG
Programa de Pós-Graduação em Geologia**

SULFATOS E FOSFATOS EM CAVERNAS DA AMAZÔNIA ORIENTAL, BRASIL

Área de concentração: Mineralogia e Petrologia

Ricardo Lima Figueira

Banca Examinadora

Prof^ª. Dr^ª. Adriana Maria Coimbra Horbe (IG/UnB-Orientadora)

Prof^ª. Dr^ª. Paola Ferreira Barbosa (IG/UnB)

Prof^º. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Prof^º. Dr. Jeremie Garnier (IG/UnB-Suplente)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por ter me abençoado com a realização desse trabalho;

Ao programa de pós-graduação em Geologia da Universidade de Brasília (UnB) pela oportunidade de ingresso no programa;

Ao projeto (PROCAV-UNIFESSPA) por todo apoio financeiro, técnico e logístico;

À Universidade de Brasília por toda infraestrutura e suporte para concretização deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado;

À Prof^a. Dr^a. Adriana Maria Coimbra Horbe pela orientação e pelo grande incentivo;

À MSc. Daniele Freitas Gonçalves pelo apoio técnico e incentivo;

Ao Prof^o Antônio Emídio A.S. Júnior pela oportunidade de participar do projeto PROCAV;

Aos meus familiares, minha mãe Maria dos Santos Lima Figueira e minha avó Raimunda Dias Lima da Silva, pela compreensão, amor e carinho diante das dificuldades da vida;

A todos colegas, que sempre deram apoio e incentivo.

RESUMO

Dissolução de carbonatos, evaporitos, arenitos e formações ferríferas bandadas (FFB) a partir da sua exposição ao intemperismo e a variação do lençol freático, num processo que pode levar milhões de anos, podem proporcionar a formação de cavernas e desenvolver espeleotemas. Essas estruturas são depósitos de minerais secundários, formados por precipitação de soluções aquosas, a partir da dissolução de mineral primário solúvel e/ou com aporte externo de substâncias como guano. Em algumas cavernas, os espeleotemas podem ser de sulfatos e fosfatos. Estes, geralmente, são encontrados em complexos graníticos pegmatíticos e em gossans, normalmente derivados do intemperismo de sulfetos, e em solos com acúmulo de guano de aves ou mais raramente em cavernas. Nas cavernas da Amazônia oriental (Carajás), mais precisamente na região da Serra Norte, há cavernas desenvolvidas em consequência do intemperismo da FFB que gerou crostas lateríticas ferro-aluminosas. Nelas ocorrem espeleotemas associados a guano de morcego.

Com o objetivo de determinar as condições físico-químicas em que 14 amostras de espeleotemas de sulfato e fosfato em dez cavernas espeleotemas foram desenvolvidos, além de investigar as características mineralógicas, cristalográficas e químicas dessas estruturas ainda não estudadas na Amazônia Oriental (Carajás). Foram utilizadas as técnicas analíticas de difratometria de raios-X pelo método de *Rietveld*, microscopia eletrônica de varredura, microsonda eletrônica, espectroscopia raman, infravermelho, termogravimetria e *möusbauer*, além das análises química do guano. Além da caracterização, foram determinadas as condições físico-químicas em que os espeleotemas foram desenvolvidos. Esses dados possibilitam um entendimento mais amplo acerca das condições paleoambientais no desenvolvimento dos espeleotemas. Os espeleotemas são do tipo coraloide e estalactite, compostos de aluminita, basaluminita, jarosita, esfeniscidita, fosfosiderita e estrengita. Esses minerais se formaram pela interação química entre o guano e a crosta laterítica que constitui o teto, piso e parede das cavernas em condições ácidas.

Palavras-chave: Sulfatos. Fosfatos. Guano. Amazônia. Brasil.

ABSTRACT

Dissolution of carbonates, evaporites, sandstones and banded iron ferruginous (BIF's) from their exposure to weathering and the variation of the water table, in a process that can take millions of years, can provide the formation of caves and develop speleothems. These structures are deposits of secondary minerals, formed by precipitation of aqueous solutions, from the dissolution of soluble primary mineral and or with external supply of substances such as guano. In some caves speleothems may be sulfates and phosphates. These are generally found in pegmatitic granitic complexes and gossans, usually derived from the weathering of sulfides, and in soils with guano accumulation of birds or more rarely in caves. In the caves of Eastern Amazon (Carajás), more precisely in the Serra Norte region, there are caves developed as a consequence of the weathering of the BIF's that generated ferrous-alumina laterite crusts. There are speleothems associated with bat guano.

In order to determine the physico-chemical conditions in which 14 samples of speleothems of sulfate and phosphate in ten caves speleothems were developed, besides investigating the mineralogical, crystallographic and chemical characteristics of these structures not yet studied in the Eastern Amazon (Carajás). They were investigated using X-ray diffractometry by the *Rietveld* method, scanning electron microscopy, electron microprobe, spectroscopy raman, infrared, thermogravimetry and möusbauer, as well as the chemical analysis of guano. Besides the characterization, the physical-chemical conditions in which the speleothems were developed were determined. These data enable a broader understanding of paleoenvironmental conditions in the development of speleothems. The speleothems are of the coraloid and stalactite type, composed of aluminite, basaluminite, jarosite, spheniscidite, phosphosiderite and strengite. These minerals were formed by the chemical interaction between the guano and the lateritic crust that constitute the ceiling, floor and wall of the caves under acidic conditions.

Keywords: Sulfates. Phosphates. Guano. Amazonia. Brazil.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
1. INTRODUÇÃO	9
1.1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	9
1.2. LOCALIZAÇÃO E ACESSO	9
1.3. JUSTIFICATIVA	11
1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	11
1.5. ESTUDOS ANTERIORES.....	11
1.5.1. Cavernas em minério de ferro no Brasil.....	11
1.5.2. Cavernas em minério de ferro em Carajás.....	12
1.6. ASPECTOS FISIAGRÁFICOS.....	15
1.6.1. Relevo.....	15
1.6.2. Vegetação	16
1.6.3. Drenagem e clima.....	16
1.6.4. Geologia regional	16
1.6.5. Terreno Granítico-Gnáissico	17
1.6.6. Sequências vulcanossedimentares	20
1.7. MATERIAIS E MÉTODOS	21
1.7.1. Campo.....	21
1.7.2. Descrições macroscópicas	22
1.7.3. Difração de raios-X (DRX)	22
1.7.4. Refinamento dos dados pelo método <i>Rietveld</i>	22
1.7.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
1.7.6. Espectroscopia vibracional	23

1.7.7.	Termogravimetria	23
1.7.8.	Microsonda eletrônica.....	24
1.7.9.	Espectroscopia <i>Mössbauer</i>	24
1.7.10.	Análise química do guano.....	25
2.	EXOTIC SULPHATES AND PHOSPHATES OF CAVES IN CARAJÁS, EASTERN AMAZONIA, BRAZIL.....	27
2.1.	INTRODUCTION	27
2.2.	MATERIALS AND METHODS.....	28
2.2.1.	Study area and sampling.....	29
2.3.	RESULTS	30
2.3.1.	The substrates	30
2.3.2.	The speleothems	31
2.3.3.	Crystal-Structure.....	35
2.3.4.	Vibrational Spectroscopy	36
2.3.5.	Thermal Behavior	37
2.3.6.	Chemical composition of stalactite.....	39
2.3.7.	Chemical composition of guano and physic-chemical composition of dripping water.....	41
2.4.	DISCUSSIONS.....	41
2.5.	CONCLUSIONS	47
2.6.	ACKNOWLEDGMENTS	48
2.7.	REFERENCES	48
3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
4.	REFERÊNCIAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Mapa de localização da área de estudo. A) América do Sul; B) Serra dos Carajás; C) Mina de minério de ferro com a distribuição das cavernas no seu entorno.	10
Figura 1.2 - Esquema da classificação de espeleotemas ilustrando os processos que originam os espeleotemas, bem como seus devidos mecanismos. Fonte: Guimarães (1966).....	12
Figura 1.3 - Padrões morfológicos desenvolvidos em cavernas de Carajás; a) Planta da Caverna N4E-08, exibindo padrão espongiforme; b) Planta da Caverna N4WS-72, exibindo padrão retilíneo. Fonte: Modificado de Albuquerque et al. (2015).....	14
Figura 1.4 - Espeleotemas desenvolvidos em cavernas da Serra Norte: A) Espeleotemas do tipo estalactites; B) Parafuso; C) Dedo; D) Esfera. Fonte: Projeto PROCAV, Marabá-PA.....	15
Figura 1.5 - Mapa geológico da região de Carajás. Fonte: Modificado de Macambira e Schrank (2002) e Viana (2016).....	17
Figure 2.1 - Location map of the studied area. A) South America; B) Carajás mountain range; C) Iron ore mine with location of the studied caves.....	29
Figure 2.2 - Substrates of the speleothems: A) Ferruginous laterite crust B) Aluminous laterite crust C) X-ray diffractograms of the samples, H: hematite, G: goethite, Gb: gibbsite.	31
Figure 2.3 - Mössbauer spectra of ferruginous and aluminous laterite crust.	31
Figure 2.4 - Forms of speleothems and their respective minerals (images obtained by secondary electrons – SE): A) Prismatic aluminite crystals B) Cauliflower form; C) Placolum crystals of basaluminite; (D-F) Spheniscidite and phosphosiderite with globular texture; E) Botrioidal form; G) Jarosite with fibrous texture; H) Sphere form; I) Jarosite crystals aggregates; J) Prismatic crystals of phosphosiderite; L) Strengite and phosphosiderite in the stalactite nucleus; M) Spheniscidi in the stalactite border; N) Prismatic crystals of spheniscidite.	32
Figure 2.5 – XRD diffractograms of the speleothems. Al: aluminite; Bs: basaluminite; Jr: jarosite; Hm: hematite; Gt: goethite; Sp: spheniscidite; Ph: phosfosiderite and St: strengite. .	34
Figure 2.6 - Representation of the studied minerals: the dioctahedrons occupied by K (dark lilac) and the tetrahedrons by N, K, Ca and Mg (light blue) represent site A. The octahedrons occupied by Al and Fe (blue and gold) represent the site B. The tetrahedrons occupied by S or P (yellow and light lilac, respectively) represent the site T. All polyhedrons are linked by O and H.	35
Figure 2.7 - A) Raman spectra; B) Infrared Spectra (IS).	37
Figure 2.8 - Thermograms of the DTA and TGA curves of the minerals analyzed.....	38

Figure 2.9 - Chemical composition of the stalactite obtained by electron microprobe. Sp: spheniscidite; Ph: phosphosiderite; St: strengite, obtained by X-ray diffraction.	40
Figure 2.10 - Parameters of unit cell a vs. c of the studied jarosite relative synthetic and natural jarosite of Na-H ₃ O and Na-K series modified from; Brophy and Sheridan, (1965); Majzlan et al., (2004) and Basciano (2008).	42
Figure 2.11 - Paragenetic sequence of the minerals identified in the caves studied. Modified from Prietzel and Mayer (2005).	44
Figure 2.12 - A) The log of the SO ₄ versus Fe ³⁺ activity shows that the precipitation of the jarosite is controlled by the concentration of Fe ³⁺ ; B) The log of HPO ₂ ⁻⁴ versus Eh activity shows that precipitation of phosphosiderite and strengite is controlled by the concentration of HPO ₂ ⁻⁴ (Modified from Nriagu, 1972).	46
Figure 2.13 - Diagram pH-Eh showing jarosite, phosphosiderite and strengite in the caves. In addition to the current drip water stability field of the caves (Modified from Dill, 2015).....	46
Figure 2.14 - Schematic drawing of Carajás caves, developed in the BIF, ferruginous and aluminous laterite crust or in the interface between BIF and the laterite crust, inhabited by bat colonies, accumulating guano and forming speleothems of sulphates and phosphates. It is also illustrated the mobilization of cations of NH ₄ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ from the nucleus toward the edge of the stalactite.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Coordenadas das cavernas estudadas.	10
Tabela 1.2 - Espeleotemas que ocorrem nas Serras Norte e Sul de Carajás relacionado com seus processos genéticos.	13
Tabela 1.3 - Minerais dos espeleotemas de Carajás.	15
Tabela 1.4 - Cronolitoestratigrafia de parte de Carajás. Fonte: Modificado de Macambira (2003).	19
Tabela 1.5 - Dados do refinamento de <i>Rietveld</i>	23
Tabela 1.6 - Amostras analisadas com seus respectivos métodos.	25
Table 2.1 - Rietveld refinement data.	30
Table 2.2 - Parameters of unit cell of the studied minerals.	36
Table 2.3 - Results of chemical composition in% of speleothems obtained by electron microprobe. The H ₂ O molecules were determined by the difference of the sum between the chemical elements.....	39
Table 2.4 - Chemical formula of the minerals calculated assuming the complete occupation of the crystallographic site in number of cations.	40
Table 2.5 - Chemical analysis of guano in % of weight.....	41
Table 2.6 - Comparison table of measures of axes a, b and c of the studied sulfates and phosphates.	42

1. INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

Na Amazônia Oriental (Serra dos Carajás) há aproximadamente 2000 cavernas desenvolvidas em consequência do intemperismo da Formação-Ferrífera-Bandada (FFB) que gerou crostas lateríticas ferro-aluminosas (Maurity e Kotschoubey, 1995). A maioria delas tem entre 20 e 30 m de extensão, e algumas apresentam espeleotemas associados a guano de morcego que revestem o piso, paredes, tetos e blocos abatidos (Maurity e Kotschoubey, 1995; Piló e Auler, 2009).

Segundo Maurity e Kotschoubey (1995), Piló e Auler (2009), Gonçalves e Souza (2011), Pinheiro (2015), Viana (2016) e Albuquerque (2017), os espeleotemas da Serra dos Carajás, mais precisamente na Serra Norte, são dos tipos coraloide, crosta, estalactite, , pingente, parafuso, dedo e escorrimento. Segundo esses autores, os minerais dos espeleotemas de sulfato são: jarosita, aluminita, balsaluminita, alunita, silvialita, gipsita; enquanto que os de fosfato são: fosfosiderita, esfeniscidita, brushita, monetita, estrengita e leucofosfita. Os substratos são as FFB e crostas lateríticas ferruginosa e aluminosa, constituídas por hematita, quartzo, goethita e gibbsita (Maurity e Kotschoubey, 1995).

Com o objetivo de determinar as condições físico-químicas em 14 amostras de espeleotemas de sulfato e fosfato desenvolvidos em dez cavernas, além da investigação das características mineralógicas, cristalográficas e químicas dessas estruturas cavernícolas (Tabela 1.1) ainda não estudadas na Amazônia Oriental (Carajás). Do total de 14 amostras de espeleotemas, apenas cinco do tipo coraloide e uma estalactite contém materiais com estrutura cristalina identificados em cinco cavernas, as oito amostras restantes eram formadas por materiais amorfos. Esses dados possibilitam um entendimento mais amplo acerca das condições paleoambientais no desenvolvimento dos espeleotemas.

1.2. LOCALIZAÇÃO E ACESSO

As cavernas 1 a 10, alvos do presente estudo, estão localizadas as minas de minério de ferro (N4 e N5) da Serra Norte, região de Carajás (Figura 1.1), município de Parauapebas, sudeste do estado do Pará. O acesso às cavernas se dá partindo de Parauapebas pela rodovia PA 275, passando pelo Núcleo Urbano de Carajás em direção às minas N4 e N5 de exploração do minério de ferro, pertencente a empresa VALE S.A.

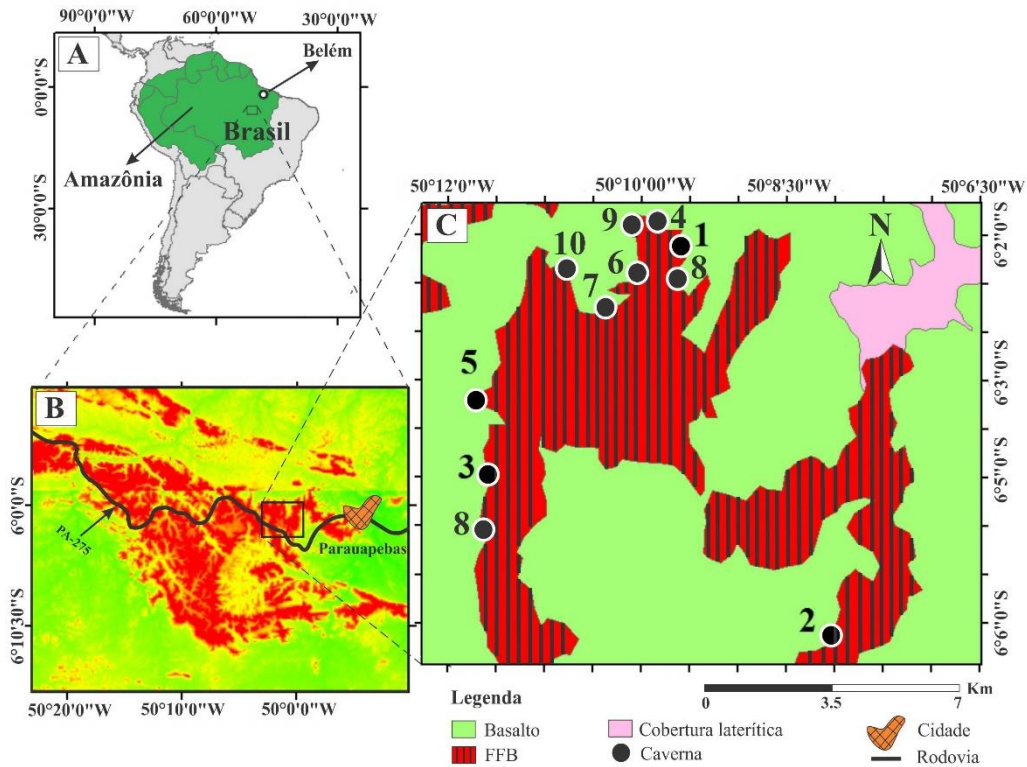


Figura 1.1 - Mapa de localização da área de estudo. A) América do Sul; B) Serra dos Carajás; C) Mina de minério de ferro com a distribuição das cavernas no seu entorno.

Tabela 1.1 - Coordenadas das cavernas estudadas.

Caverna	Sistema de projeção UTM	
	Datum SAD 69	
	Fuso 22S	
1	592515	9333191
	595870	9325601
2	589314	9328038
	592563	9333188
3	588560	9322158
	592172	9332920
4	592872	9332608
	592788	9333072
5	599435	9329165
	599442	

1.3. JUSTIFICATIVA

O fator motivador que impulsionou as pesquisas em cavernas de minério de ferro no Brasil e, em especial, na região da Amazônia Oriental (Carajás) está relacionado ao maior rigor por parte dos órgãos ambientais frente ao decreto nº 6.640 de 2008, que exige das empresas de mineração a conservação, resgate e pesquisas espeleológicas na área do empreendimento. Além do mais, os espeleotemas foram usados como critérios para o estabelecimento do grau de relevância para as cavernas, sendo que cavernas de sulfatos e/ou fosfatos foram classificadas como alto grau de relevância espeleológica. Diante destas informações, houve a necessidade de detalhar os espeleotemas encontrados em dez cavernas que ainda não foram estudadas na área das minas de exploração de minério de ferro N4 e N5 em Carajás.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação de mestrado está estruturada em formato de artigo e está dividida em tópicos: O tópico 1 é referente a introdução e aborda a apresentação e os objetivos, localização e acesso, estudos anteriores, aspectos fisiográficos, geologia regional, além de materiais e métodos. O tópico 2 é composto pelo artigo intitulado “*Exotic Sulphates and Phosphates of Caves in Banded-Iron-Formation in Carajás, Eastern Amazonia, Brazil*” e será submetido ao periódico *Biogeochemistry*. O trabalho se encerra com o tópico 3 relacionado às considerações finais e o tópico 4 às referências bibliográficas.

1.5. ESTUDOS ANTERIORES

1.5.1. Cavernas em minério de ferro no Brasil

Duas regiões no Brasil se destacam no desenvolvimento de cavernas naturais em minério de ferro: o Quadrilátero Ferrífero (QF), centro-sul do estado de Minas Gerais; e a Serra dos Carajás (SC), na Amazônia Oriental, sudeste do Pará (Auler e Piló, 2005).

Estudos dos espeleotemas em rochas de composição ferríferas são bastante escassos. As primeiras análises no Brasil foram realizadas em cavernas do Quadrilátero Ferrífero. Em 1842, o Francês Noel Aimé Pissis apontou a existência de estalactites (Pissis, 1842). Mais tarde, em 1871, ainda no QF, na região de Águas Quentes, o mineralogista inglês Willian Jory Henwood, menciona estalactites e crostas em cavernas ferríferas (Henwood, 1871). Depois de uma lacuna na sequência de estudos, a partir de 1963, o geólogo americano George Simmons, a serviço do *United States Geological Survey* (USGS) reconheceu e descreveu os minerais de espeleotemas em cavernas ferríferas (Simmons, 1963; 1964). Trabalhos mais recentes com essa temática

foram realizados por Piló e Auler (2009). Eles caracterizaram alguns espeleotemas de sulfatos de fosfatos em cavernas de rochas ferríferas em Minas Gerais, Bahia e Pará.

1.5.2. Cavernas em minério de ferro em Carajás

Em Carajás, os primeiros estudos de cavernas ferríferas na região foram idealizados por Tolbert et al. (1971), que descreve grandes cavernas encontradas sob a cobertura laterítica. O avanço nas pesquisas científicas nessa linha se deu em função do Grupo Espeleológico Paraense (GEP), que catalogaram cavernas em vários litotipos da região de Carajás. Os aspectos espeleológicos de quatro cavernas da Serra Norte foram detalhados por Pinheiro et al. (1985), em seguida Pinheiro e Maurity (1988), ao realizaram interpretações espeleogenéticas, sugeriram duas fases distintas para a gênese das cavernas de Carajás: a primeira fase estaria ligada a processos químicos atuantes nas coberturas lateríticas; a segunda estaria ligada à ação de fatores mecânicos que atuaram aproveitando a fragilidade da rocha pelos processos químicos, proporcionando o desenvolvimento das cavernas.

Maurity e Kotschoubey (1995) também estudaram a gênese das cavernas associando-as à mineralogia e geoquímica dos espeleotemas. Atuações mais rígidas dos órgãos ambientais, com relação aos empreendimentos minerários refrearam a exploração do minério de ferro, proporcionando o avanço de estudos espeleológicos nessas áreas (Auler e Piló, 2005). Recentes estudos sobre a caracterização mineral e química dos espeleotemas se concentraram nas Serras Norte e Sul de Carajás (Amazônia Oriental).

A circulação, exsudação de água e atividade biológica, controlam a composição e morfologia dos espeleotemas (Guimarães, 1966) (Figura 1.2). A circulação de água, mais especificamente por gotejamento, é o processo mais abundante nas cavernas de Carajás. Para Gonçalves e Sousa (2011), há maior diversidade morfológica nos espeleotemas da Serra Norte em relação aos da Serra Sul (Tabela 1.2).

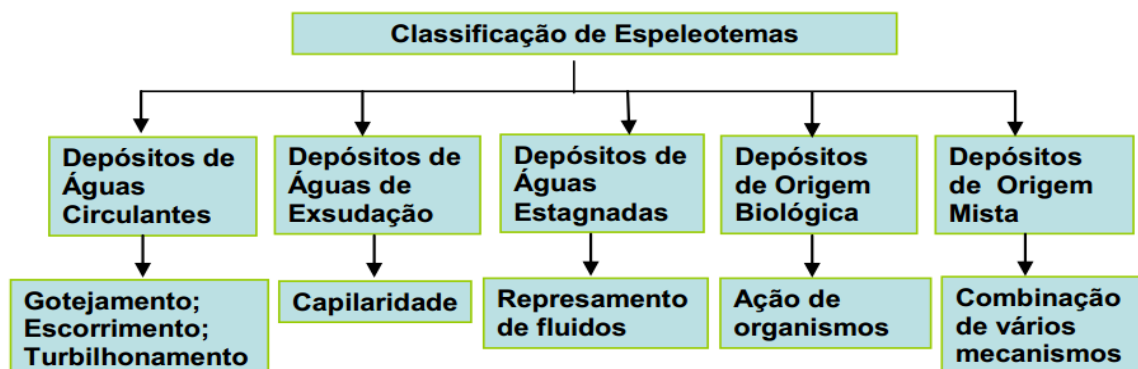


Figura 1.2 - Esquema da classificação de espeleotemas ilustrando os processos que originam os espeleotemas, bem como seus devidos mecanismos. Fonte: Guimarães (1966).

Tabela 1.2 - Espeleotemas que ocorrem nas Serras Norte e Sul de Carajás relacionado com seus processos genéticos.

Amazônia Oriental (Carajás)	Platôs	Áreas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Espeleotemas		
	Serra Norte	N1				3	4	5	6		8	9	10			13		1	Coraloide
N2			2		3	4	5	6		8	9	10						2	Cogumelo
N4E				3	4	5	6			8	9	10						3	Couve-flor
N4WS					4	5	6					10						4	Popcorn
N5E				3	4	5	6			8	9	10						5	Pigmento
N5S			1															6	Crosta
N5SM1				3	4	5	6		7									7	Cálice
N5SM2				3	4	5	6					8						8	Cortina
N6						5	6				9							9	Escorrimento
PESE			1			4	5	6										10	Estalactite
PESL													10					11	Favo de mel
Serra Sul		S11D		1														12	Pingente
Tipos de processos						3	4	5	6									13	Microespeleotemas
					4	5	6										14	Travertino	

Fonte: Modificado de Gonçalves e Souza (2011).

De modo geral, as cavernas em Carajás são pequenas. Cerca de 70% delas têm 20 a 30 m de extensão, com dois padrões morfológicos: câmaras irregulares e cavernas retilíneas. As cavernas irregulares (Figura 1.3-A) são caracterizadas por condutos globulares, que se interconectam de forma irregular e se assemelham ao padrão espongiforme de Palmer (1991). As cavernas retilíneas (Figura 1.3-B), em menor proporção, são formadas por condutos simples, seguindo uma direção preferencial, geralmente segundo o controle estrutural da FFB. De acordo com Piló e Auler (2009), as irregularidades nas cavernas aumentam quando o teto ou parede é composto pela crosta laterítica.

Nas cavernas predominam os espeleotemas do tipo coraloides e as crostas. Além desses espeleotemas, ocorrem estalactite, botrioidal, pingente, parafuso, dedo, esfera e escorrimento (Figura 1.4), (Maurity e Kotschobey, 1995; Piló e Auler, 2009; Pinheiro, 2015; Albuquerque, 2017). Os coraloides são goethíticos e formam estruturas botrioidais, *popcorn*, cogumelos, couve-flor, acicular e radial. Têm dimensões milimétricas a centimétricas, textura granular e são formados além de goethita, por brushita, hematita, alunita e quartzo (Silva e Junior, 2015). As crostas são fosfáticas, alumino-ferruginosas, alumino-fosfo-ferruginosas e sulfáticas; são brancas, amarelas, marrons, alaranjadas, avermelhadas e esverdeadas, e têm espessura de

aproximadamente 0.4 mm (Viana, 2016). As formas em dedo, estalactites, esfera e parafuso têm textura fibrosa com núcleo fosfáticos e capa ferruginosa (Pinheiro, 2015).

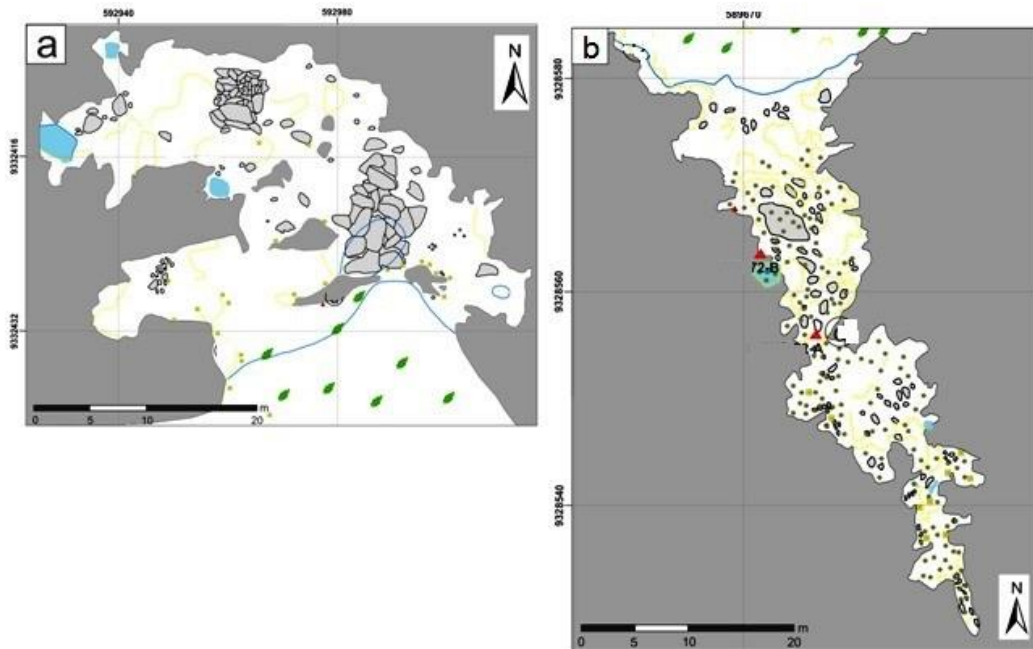


Figura 1.3 - Padrões morfológicos desenvolvidos em cavernas de Carajás; a) Planta da Caverna N4E-08, exibindo padrão esponjiforme; b) Planta da Caverna N4WS-72, exibindo padrão retilíneo. Fonte: Modificado de Albuquerque et al. (2015).

Os minerais de fosfato são leucofosfita, estrengita, fosfosiderita, esfeniscidita, brushita, monetita e fluorapatita enquanto que os de sulfato são alunita, basaluminita, aluminita, gipso e silvanita (Tabela 1.3). Associados ocorrem nitromagnesita, goethita, hematita, gibbsita e quartzo herdados do substrato (crostas lateríticas ferro-aluminosas e FFB). Goethita constitui a capa ferruginosa que recobre vários desses espeleotemas. Texturas orgânicas de fungos, bactérias e líquens também são identificadas nas crostas (Vianna, 2016).

Tabela 1.3 - Minerais dos espeleotemas de Carajás.

	MINERALOGIA	FÓRMULA QUÍMICA
Óxidos	Hematita	Fe_2O_3
	Goethita	$(\text{FeO}(\text{OH}))$
	Maghemita	$(\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3)$
Sulfatos	Alunita	$(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$
	Basaluminita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}.5\text{H}_2\text{O}$
	Aluminita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4.7\text{H}_2\text{O}$
	Gipso	(CaSO_4)
	Silvanita	$(\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4))$
Fosfatos	Estrengita	$\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4.2\text{H}_2\text{O}$
	Esfenicidita	$(\text{NH}_4,\text{K})(\text{Fe}^{3+}\text{Al})_2(\text{OH}(\text{PO}_4)_2)2\text{H}_2\text{O}$
	Leucofosfita	$(\text{KFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}).2\text{H}_2\text{O})$
	Brushita	$\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$
	Monetita	$\text{CaPO}_3(\text{OH})$
	Fosfosiderita	$\text{FePO}_4.2\text{H}_2\text{O}$
	Fluorapatita	$(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$

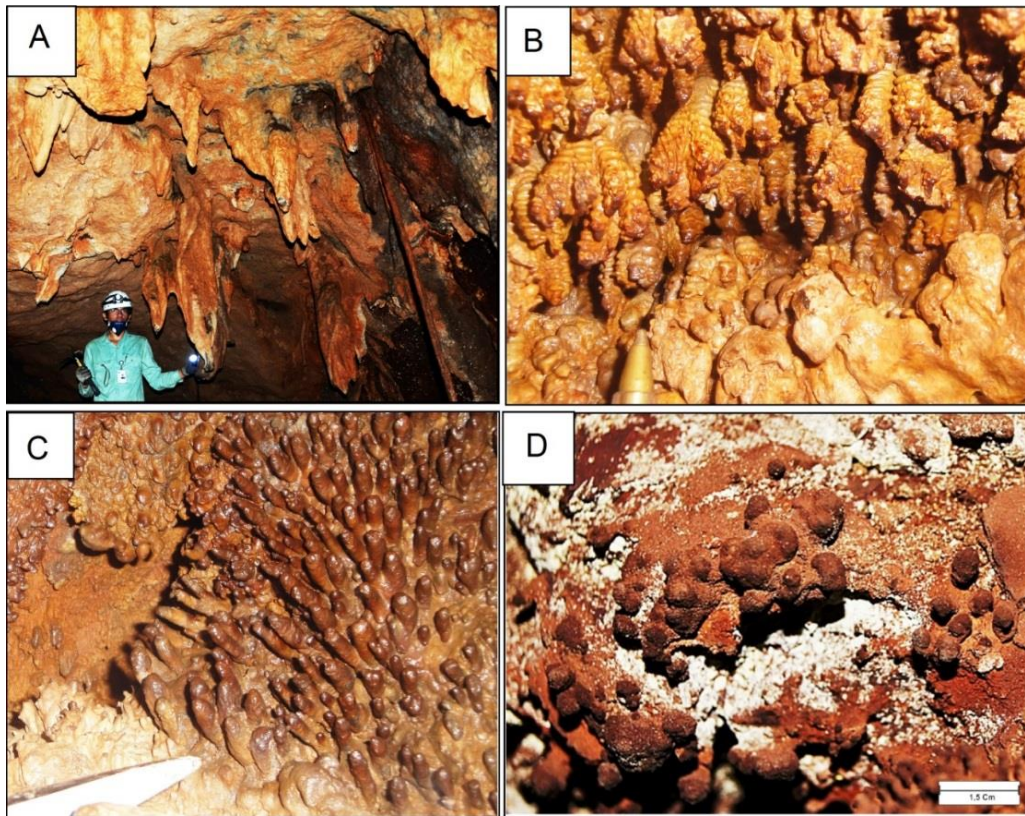


Figura 1.4 - Espeleotemas desenvolvidos em cavernas da Serra Norte: A) Espeleotemas do tipo estalactites; B) Parafuso; C) Dedo; D) Esfera. Fonte: Projeto PROCAV, Marabá-PA.

1.6. ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

1.6.1. Relevo

A Serra do Carajás é formada por serras tabulares denominadas de serras Norte, Leste, Bocaina, Tarzan e Sul, com topo geralmente plano e cota topográfica entre 500 e 850 m, direções E-W e declividades menores a 2° (Ab'saber, 1986). Esses platôs formam o Planalto

Dissecado do Sul do Pará, resultam de processo de pediplanação do Plioceno correlacionado à superfície Sul-Americana (Boaventura et al., 1974). A Serra Norte, onde estão inseridas as minas de ferro N4 e N5, são sustentadas por espessas crostas lateríticas ferro-aluminosas que se desenvolveram a partir de metavulcânicas do Grupo Grão Pará (Maurity e Kotschoubey, 1995; Piló e Auler, 2009). Segundo esses autores as cavernas da Serra Norte se desenvolveram por degradação física e química da crosta laterítica e da formação-ferrífera-bandada.

1.6.2. Vegetação

A região da Amazônia Oriental (Carajás) é caracterizada por florestas e arbustos (Veloso, 1974). A vegetação da Serra Norte é constituída por matas abertas (vegetação menos densa-cipós e palmeiras) e matas fechadas (vegetação mais densa), além da vegetação sobre a crosta laterítica, que é do tipo savana, baixa e escassa em função do desenvolvimento da rocha (Ab'saber, 1986).

1.6.3. Drenagem e clima

A bacia do rio Itacaiúnas alimenta todo sistema hidrográfico de Carajás. O rio principal é o Parauapebas e seus tributários são Águas Claras, Tapirapé e Cinzento (Beisiegel et al., 1973). O clima da região é tropical quente e úmido com estação chuvosa (outubro a maio) e seca (junho a setembro), além de precipitações pluviométricas anuais variando entre 1900 e 2000 mm e temperaturas entre 21 a 23°C (Ab'saber, 1986; Schobbenhaus e Silva, 1986).

1.6.4. Geologia regional

Geologicamente, a região da Amazônia Oriental é embasada pelos complexos Xingu e granulitos do Pium com idades entre 2,85 e 3,05 Ga, respectivamente (Machado *et al.*, 1991; Avelar *et al.*, 1999; Pidgeon *et al.*, 2000).

Na área onde estão inseridas as cavernas estudadas, ocorrem rochas metavulcanossedimentares identificadas logo acima do embasamento, que é formado pelos Grupos Igarapé Salobo, Igarapé Pojuca, Grão Pará, Igarapé Bahia, entre outros, formando o Supergrupo Itacaiúnas (2,76 Ga) (Wirth et al., 1986; Docegeo, 1988; Machado et al., 1991; Macambira et al., 1990; Trendall et al., 1998; Galarza e Macambira, 2002) (Figura 1.5).

O Complexo Xingu (Tabela 1.4) é intrudido por corpos lenticulares e deformados na direção preferencial E-W da Suíte Plaqué com 2,73 Ga (Avelar et al., 1999). Ainda na região, são registrados intrusões do Complexo máfico-ultramáfico Luanga de 2,76 Ga (Machado et al.,

estratóide Plaquê, Grupo Grão Pará e Granitoide Estrela. Os gnaisses são de composição granodioríticas, graníticas, dioríticas e tonalíticas migmatizadas, além de metassedimentos e anfibolitos (Silva et al., 1974; Araújo e Maia, 1991) e subordinadamente, ocorrem *trondhjemitos* granodioríticos e granitos de textura granoblásticas e granolepidoblásticas dominantes, gradando nas faixas de deformação para feições protomiloníticas a miloníticas com idade de 2.85 Ma, datadas por U-Pb em zircão (Machado et al., 1991).

O Complexo Pium é formado por granulitos máficos e félsicos de 3050 Ma, datados por Pb-Pb em rocha total (Rodrigues et al., 1992) de ocorrência no rio Pium ao sul da Serra dos Carajás. Os granulitos são faneríticos, de granulação média a grossa, coloração cinza clara a cinza escura, equigranulares a inequigranulares, com anisotropias estruturais responsáveis por gerar rochas protomiloníticas a miloníticas (Araújo e Maia, 1991). São observadas rochas granoblásticas a granolepidoblásticas, equigranulares a inequigranulares, essencialmente quartzo-feldspáticas com composição granítica a tonalítica. Dentre os granulitos máficos, dominam rochas faneríticas, holocristalinas, equigranulares, melanocráticas, de granulação média e isotrópica (Araújo e Maia, 1991).

Tabela 1.4 - Cronolitoestratigrafia de parte de Carajás. Fonte: Modificado de Macambira (2003).

EON	ERA	UNIDADE	DESCRIÇÃO	
FANEROZÓICO	PALEOZÓICO	CORPOS MÁFICOS INTRUSIVOS	Diques e soleiras de diabásios.	
PROTERIZÓICO	INFERIOR	GRANITO SERRA DOS CARAJÁS	Granitos a anfibolitos e/ou biotita	
		GABRO SANTA INÊS	Gabro grosseiro hidrotermalizado	
		FORMAÇÃO IGARAPÊ AZUL	Arenitos com níveis conglomeráticos e siltitos intercalados	
ARQUEANO	GRUPO GRÃO PARÁ	Formação Igarapé Boa Sorte	Siltitos e folhelhos carbonáticos, com arenitos subordinados	
		Formação Igarapé Cigarra	Basaltos, tufos, BIF, <i>chert</i> , quartzo <i>wacke</i> e quartzo arenito	
		Formação Carajás	BIFs com soleiras de basalto	
		Formação Parauapebas	Basaltos e riolitos	
		GRUPO POTIUCA	Formação Gameleira	Meta- <i>wackes</i> e meta-siltitos
			Formação Corpo 4	BIFs (sulfetos) e xistos
			Formação Bueno	Anfibolitos e BIFs (óxido)
		COMPLEXO XINGU	Gnaisses granodioríticos a tonalíticos, anfibolitos e <i>tronjemitos</i>	

A Suíte Plaqué é representada por granitos alongados e lenticulados na direção E-W. Os granitos afloram no domínio de transição a sul de Carajás e têm graus de deformação que variam de foliados até forte grau de milonitização. São rochas de granulação média, equigranulares a inequigranulares e de coloração rosa-claro a rosa-avermelhado. Constituem biotita e/ou muscovita-granitos, com textura granolepidoblástica, homogênea equigranular ou heterogênea inequigranular (Araújo e Maia, 1991). Microclínio e plagioclásio aparecem como porfiroclastos de até 4 cm de comprimento, imersos em uma matriz foliada, de composição granítica ou granodiorítica, definida por um bandamento pervasivo dando lugar a uma foliação milonítica

localmente (Araújo et al., 1988). Essa suíte tem idade de 2,73 Ma, datada por Pb-Pb em zircão (Avelar, 1996).

O Complexo Granítico Estrela é formado por monzogranitos, tem bandamentos magmáticos subverticais nas bordas do corpo e subhorizontais no centro dos plútons, xistosidade subvertical, de direção E-W e zonas miloníticas (Barros et al., 2001). Têm altas razões Fe/(Fe+Mg), elevados teores de Zr (146-632 ppm), Y (13-404 ppm), Nb (21-45 ppm) e elementos terras raras, o que resulta em uma assinatura alcalina e metaluminosa (Barros, 1997). Esses granitos tem idade de 2527 ± 34 Ma obtida pelo método Rb-Sr em rocha total (Barros et al., 1992).

1.6.6. Sequências vulcanossedimentares

O Supergrupo Itacaiúnas abrangem rochas metavulcanossedimentares pertencentes aos grupos Salobo, Pojuca, Grão Pará, Bahia e Buritirama e foram estudados por Docegeo (1988).

O Grupo Igarapé Salobo é caracterizado por metassedimentos contendo Fe associado a quartzitos e gnaisses de fácies anfíbolito, datado com idade de 2,76 Ga. É hospedeiro do Depósito Salobo de Cu-Au (Mo), com 1,2 bilhões de toneladas contendo cerca de 1% de Cu. O Grupo Igarapé Pojuca é formado por vulcânicas básicas a intermediárias (frequentemente com alteração de cordierita-antofilita), anfíbolitos, gnaisses e sedimentos químicos (*cherts*, formação ferrífera bandada da fácies óxido-silicato) e xisto com composição variada, com idade de 2,73 Ga.

Grupo Grão Pará é onde as cavernas estudadas estão inseridas, sendo formado pelas formações Parauapebas com idade de 2758 ± 2 Ma e Carajás com 2751 ± 4 Ma. A formação Parauapebas é representada por vulcânicas bimodais, com alteração hidrotermal, metamorfismo e deformação. A formação Carajás é formada pelas FFB e o minério de ferro com camadas alternadas de jaspe e hematita, onde são identificados os depósitos de ferro, com cerca de 18 bilhões de toneladas com 65% de Fe, e que são lavrados pela VALE S.A.

O Grupo Igarapé Bahia é formado por rochas vulcânicas máficas (lavas, tufos e brechas, metassedimentos e formações ferríferas bandadas). Esse grupo tem idade de 2,74 Ga, é caracterizado por depósitos de Cu, Cu-Fe, Cu-Au-Mo-Ag do Igarapé Bahia, com 18 Mt com 4,0 g/t Au e o Alemão/Bahia, com 120 Mt com 1,6% de Cu e 1,5 g/t de Au.

A Formação Águas Claras é caracterizada por quartzo-arenitos e pelitos, os quais compõem uma sucessão prográdante de depósitos plataformais, na parte inferior e litorânea/fluvial na parte superior, com idade de 2,6 Ga (Nogueira et al., 1995). Esses depósitos são formados por arenitos finos a médios com estratificação cruzada *swaley*, arenitos finos a

grossos com sequência de *tidal bundles* e estratificação cruzada e plano-paralela de baixo ângulo (Nogueira et al., 1995). Diques e soleiras de diabásio/gabro cortam todas as sequências de rochas sedimentares e apresentam idades de 2708 ± 37 Ma, datados por U-Pb em zircão (Mougeot et al., 1996). A Formação Gorotire (arenitos e conglomerados com seixos de litotipos diversificados), aflorante a leste do rio Parauapebas (Pinheiro, 1997).

O Cráton amazônico passou por vários eventos deformacionais no Proterozóico Inferior a Médio, esses eventos foram dispostos nas direções NE-SW a E-W (Costa et al., 1991). Essas deformações geraram intenso magmatismo anorogênico de idade 2,0-1,8 Ga, que deu origem aos plútons graníticos da suíte Jamon e Serra dos Carajás. Essas suítes são formadas pelos plútons monzograníticos e sienograníticos (Seringa, Musa, Jamom, Cigano, Central de Carajás, Banach, Velho Guilherme, Teles Pires, Redenção), com ênfase no Granito Central de Carajás, na parte central do Sistema Transcorrente Carajás; o Granito Cigano, ao longo do Sistema Transcorrente Cinzento, além de inúmeros outros distribuídos na região da Serra do Rabo (E do Sistema Transcorrente Carajás); a norte do platô N-4; na área do Igarapé Salobo; a NW do Sistema Transcorrente Carajás, nas proximidades do Rio Itacaiúnas (Dall'agnol et al., 1986).

O Grupo Uatumã é formado por rochas vulcânicas ácidas, como riolitos, riodacitos, dacitos, tufos e andesitos (Araújo e Maia, 1991; Costa et al., 1991). Ao passo as rochas máficas do tipo Santa Inês, são compostos de gabros fracamente foliados, correlacionáveis ao Grupo Grão Pará (Araújo e Maia, 1991).

A suíte máfica-ultramáfica Quatipuru é formada por metasserpentinóis e metapiraxenitos e podem ser observadas na região do Níquel Vermelho, SW da Serra do Rabo, NW da faixa Pium, no rio Cateté (Docegeo, 1988; Araújo e Maia, 1991). Poucas unidades Fanerozóicas ocorrem na região de Carajás, essas ocorrências são atribuídas ao Grupo Serra Grande, que é formado pelas formações Ipu (arenito, conglomerado e diamictitos), Tianguá (xisto, siltitos e finas camadas arenito) e Jaicós (principalmente camas de arenito e conglomerado) (Caputo e Lima.,1984).

1.7. MATERIAIS E MÉTODOS

1.7.1. Campo

Foram realizadas três etapas de campanhas de campo na região de Carajás (Amazônia Oriental). A primeira e a segunda etapas foram em março de 2007 e entre junho/julho de 2009, respectivamente, e foram realizadas por geólogos e geógrafos da empresa VALE para coleta de amostras e informações das cavernas. A última etapa foi em agosto de 2017, realizada pelo

autor do trabalho e acompanhado por geólogos e geógrafos da empresa VALE, onde ocorreu a coleta de amostras e obtenção de informações das cavernas.

1.7.2. Descrições macroscópicas

As descrições macroscópicas das crostas lateríticas ferro-aluminosa e espeleotemas foram realizadas no Laboratório de Micropaleontologia do Instituto de Geologia, Universidade de Brasília (UnB). Os aspectos macroscópicos foram obtidos com auxílio de uma lupa científica, modelo DISCOVERY V. 20 STEREO da marca ZEISS, com câmera AXIOCAM ICC 3 acoplada.

1.7.3. Difração de raios-X (DRX)

Após as descrições macroscópicas, o passo seguinte consistiu nas análises via Difractometria de Raios X (DRX), de 40 amostras entre espeleotemas e substrato agrupadas de acordo com o local em que foram coletadas (teto, parede, piso ou blocos abatidos). Porções das amostras foram separadas e pulverizadas em gral de ágata e determinadas a composição mineral. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências, Universidade de Brasília (IG-UnB). As medidas foram determinadas pelo método do pó em difratômetro Rigaku-Ultimate IV, com tubo de Cu, 35Kv, 15 Ma, velocidade 5°/min, passo em 0,05°/min. 2 θ , 2-80°/min. A interpretação dos dados difratométricos foi realizada com o auxílio do *software* JADE 9.0, com banco de dados PC-PDF pertencentes ao *International Center for Diffraction Data-ICDD*.

1.7.4. Refinamento dos dados pelo método *Rietveld*

Os parâmetros de rede foram estabelecidos por refinamento dos difratogramas de raios-X pelo método de *Rietveld*, utilizando o *software* *General Structure Analysis System* (GSAS). Foram refinados os dados de DRX utilizando o *software* GSAS e comparados o modelo teórico com o modelo experimental e a base de dados de estrutura de cristais (AMCSD) (Tabela 1.5). A visualização dos poliedros, que formam o sistema 3D da cela unitária dos minerais foi obtida pelo *software* VESTA 2.1.X.

Tabela 1.5 - Dados do refinamento de *Rietveld*.

Mineral	Sistema cristalino	Autor	AMCSD-File
Aluminita	Monoclínico	Sabelli e Ferroni, 1978	9644
Basaluminita	Monoclínico	Farkas e Pertlik, 1997	11981
Jarosita	Trigonal	Basciano e Peterson, 2008	4433
Esfeniscidita	Monoclínico	Cavellec et al., 1994	1010294
Fosfosiderita	Monoclínico	Moore, 1966	144
Estrengita	Ortorrômbico	Taxer e Bartl, 2004	12324

1.7.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização dos aspectos morfológicos dos minerais foi realizada em fragmentos de espeleotemas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) (IG-UnB). As amostras foram fixadas em lâminas delgadas com fita de carbono e posteriormente metalizadas. O microscópio eletrônico utilizado FEI QUANTA 450, feixe de elétrons com resolução nominal de $0.0035\mu\text{m}$, regulável para tensões de 15 ou 20 kV, vácuo da análise de 10^{-4} Pa e vácuo da metalização de 10^{-5} bar, magnitudes de 40x, 50x, 60x, 230x e 270x.

1.7.6. Espectroscopia vibracional

Para realização do estudo de espectroscopia vibracional foi feito análises de Raman e Infravermelho (IV) no Laboratório de Central Analítica do Instituto de Química, Universidade de Brasília (IQ-UnB). As amostras de espeleotemas foram pulverizadas e medidas em equipamento Raman (absorbância) de sistema In Via, da *Renishaw*, com detector CCD termoelétrico, microscópio Leica com objetiva 50x, e resolução espectral nominal foi 6 cm^{-1} . O laser de excitação foi o de He-Ne (*Renishaw*) com emissão em 632.8 nm, medidas na região ($2000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). Enquanto as análises de infravermelho (transmitância) que é uma técnica que se complementa ao Raman, foram realizadas pelo Espectrômetro de infravermelho, com transformada de *Fourier*, marca Varian e modelo 640, medidas na região ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$).

1.7.7. Termogravimetria

O comportamento térmico dos minerais foi investigado no Laboratório de Central Analítica do Instituto de Química, Universidade de Brasília (IQ-UnB). Cerca de 10 mg de amostras de espeleotemas de sulfatos e fosfato foram pulverizadas, pesadas e depois aquecidas

campo de temperatura entre 30 a 950°C, em atmosfera de nitrogênio e foram analisados pelo analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H com cadinhos de alumina e platina, haste DTG-60H e prato de platina.

1.7.8. Microsonda eletrônica

Ao término das etapas anteriores, foi determinado a composição química dos minerais que constituem os espeleotemas pela análise química pontual. Para realização dessa etapa, foram selecionados fragmentos dos espeleotemas para a confecção de oito seções polidas, cujo polimento foi realizado com pasta de diamante de 1 μ e abrasivo de cromo de 620 #, em seguida o material foi metalizado e analisado em microsonda eletrônica no Laboratório de Microsonda Eletrônica (LME) (IG-UnB). O equipamento usado foi um JEOL JXA 8230-EPMA (*electron probe micro analyzer*), com 15 kv, 10 nA, diâmetro do feixe entre 1 μ m a 5 μ m.

Os dados de microsonda eletrônica permitiram o cálculo da fórmula estrutural dos minerais. As quantidades de oxigênio foram obtidas de acordo com banco de dados do <http://webmineral.com/>, <http://handbookofmineralogy.org/> e <http://ruff.info/>: 6 para a aluminita; 3 para a basaluminita; 11 para a jarosita; 9 para a esfeniscidita; 4 para a fosfosiderita e 10 para estrengita.

O cálculo da fórmula estrutural dos minerais seguiu as etapas proposta por Fujimori (1990): De posse da análise química (%) obtida pela microsonda, calculou-se o **a) Peso molecular do óxido:** de acordo com a massa atômica do elemento químico, o peso molecular do óxido foi obtido pela massa atômica multiplicado pelo n° de cátions, somados ao n° de oxigênio; **b) A proporção molecular do óxido:** consiste no dado da análise química da microsonda dividido pelo peso molecular; **c) A proporção de oxigênio em cada óxido:** foi obtida pela proporção molecular do óxido multiplicado pelo n° de oxigênio em cada óxido. Soma-se a proporção de oxigênios em todos os óxidos; O resultado da soma da proporção de oxigênio em todos os óxidos divide pela quantidade de oxigênio no mineral; **d) Ânions:** O resultado da soma de oxigênios em todos os óxidos é multiplicado pela proporção de oxigênios em cada óxido; **e) Íons:** O resultado de ânions é multiplicado pela divisão dos cátions pelos íons.

1.7.9. Espectroscopia *Mössbauer*

Para o estudo dos componentes de Fe no substrato ferruginoso dos espeleotemas, que é a crosta laterítica ferro-aluminosa e a formação-ferrífera-bandada, foram realizadas medidas de

espectroscopia *Mössbauer*, com fonte de ^{57}Co à temperatura ambiente no Núcleo de Física Aplicada (NFA) do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Espectrômetro *Mössbauer* da marca Wissel, o qual foi calibrado com uma folha de $\alpha\text{-Fe}$, e as análises dos espectros foram feitas no programa NORMOS.

1.7.10. Análise química do guano

Foi determinada a perda ao fogo (PF) das amostras de guano a 1000 C° por gravimetria em forno mufla. As amostras após secagem foram digeridas por ataque ácido HCl, HNO_3 e H_2O_2 concentrados na razão massa(g)/volume final 100 ml de solução. Sódio, K, Ca e Mg foram analisados por espectrometria de absorção atômica marca Perkin Elmer modelo Analyst 200, enquanto que os teores de S e P foram determinados por espectrofotômetro de UV-VIS, aparelho HACH DR 2000, método 618, linha espectral 450 nm. Cada elemento foi transformado em óxido.

Para a identificação dos parâmetros físico-químicos das águas no interior das cavernas foram utilizados equipamento portátil de análise de água multi-parâmetros, da marca YSI, Modelo 556MPS.

O universo amostral é composto por 50 amostras (Tabela 1.6) entre espeleotemas, substrato (crosta laterítica ferruginosa e aluminosa e Formações-Ferríferas-Bandadas) e guano de morcego em 10 cavernas. Foram coletadas uma média de quatro amostras no interior de cada caverna, todavia as análises de DRX mostraram grande quantidade de materiais amorfos, o que resultou em apenas a caverna 2 ter duas amostras de espeleotemas com materiais com estrutura cristalina (aluminita e basaluminita), as demais tem apenas uma amostra com materiais com estrutura cristalina em cada caverna.

Tabela 1.6 - Amostras analisadas com seus respectivos métodos.

Amostra	Litotipo	Descrição Macro	DRX	MEV/EDS	Raman/IV	TG	Microssonda	Möusbauer	Análise química
1	Espel.	X	X	X	X	X	X		
2	Espel.	X	X	X	X	X	X		
3	Espel.	X	X	X	X		X		
4	Espel.	X	X	X	X	X	X		
5	Espel.	X	X	X	X		X		
6	Espel.	X	X	X			X		
7	Espel.	X	X	X			X		
8	Espel.	X	X	X			X		
9	Espel.	X	X						
10	Espel.	X	X						

Continuação			
11	Espel.	X	X
12	Espel.	X	X
13	Espel.	X	X
14	Espel.	X	X
15	CL	X	X
16	CL	X	X
17	CL	X	X
18	CL	X	X
19	CL	X	X
20	CL	X	X
21	CL	X	X
22	CL	X	X
23	FFB		X
24	FFB		X
25	FFB		X
26	FFB		X
27	FFB		X
28	FFB		X
29	FFB		X
30	FFB		X
31	FFB		X
32	FFB		X
33	FFB		X
34	FFB		X
35	FFB		X
36	FFB		X
37	FFB		X
38	FFB		X
39	FFB		X
40	FFB		X
41	Guano		X
42	Guano		X
43	Guano		X
44	Guano		X
45	Guano		X
46	Guano		X
47	Guano		X
48	Guano		X
49	Guano		X
50	Guano		X

Fonte: Elaborado pelo autor. CL: Crosta Laterítica. Espel: Espeleotema. Descrição Macro: Descrição Macroscópicas; DRX: Difractometria de Raios-X; FFB: Formações-Ferríferas-Bandadas. IV: Infravermelho. TG: Termogravimetria.

2. EXOTIC SULPHATES AND PHOSPHATES OF CAVES IN CARAJÁS, EASTERN AMAZONIA, BRAZIL

Ricardo Lima Figueira^{1*} Adriana Maria Coimbra Horbe²; Fermin Fidel Herrera Aragón³

1- Graduate Program in Geology, Brasília University, Geoscience Institute, 70910-900 Brasília, Federal District, Brazil; 2- Brasilia University, Geoscience Institute, Darcy Riberio University Campus, 70910-900, Brasília, Federal District, Brazil, 3- Brasilia University, Physics Institute, Darcy Riberio University Campus, 70910-900, Brasília, Federal District, Brazil.

Abstract

The goal of the present work was determinate the physico-chemical conditions in which the speleothems of sulphates and phosphates minerals were developed in caves in banded iron formations and lateritic crust in Carajás, Eastern Amazonia, Brazil. For this, the mineral, crystallographic and chemical features of the speleothems, have been analyzed by X-ray powder diffraction (XRD), Rietveld refinement, scanning electron microscopy (SEM), electron microprobe (EMPA), Raman and infrared spectroscopy, thermogravimetry and Mössbauer. The chemical composition of the guano and the dripping water percolating through the fissures of the cave were done by atomic absorption spectroscopy (AAS), spectrophotometry and multiparameter probe. The speleothems are coralloid type with botryoidal, cauliflower and spheroidal forms and stalactite type. The coralloids are composed by aluminite, basaluminite, jarosite, spheniscidite and phosfosiderite and amorphous phosphatic material whereas the stalactite is composed by the mineral association of spheniscidite, phosfosiderite and strengite. These minerals are product of chemical interaction between bat guano (with NH_4 , K, Na, Ca, Mg and LOI concentrations) and ferruginous and aluminous lateritic crusts that cover the walls, roof and floor of the caves, under acidic conditions resulting in H_2SO_4 and HPO_2 production. The mineral composition indicates climatic changes inside and outside of the caves.

.

Keywords: aluminite, basaluminite, spheniscidite, phosfosiderite, strengite, guano .

2.1. INTRODUCTION

Dissolution of carbonates, evaporites, sandstones and banded iron formations (BIF) by chemical weathering and groundwater variation can take till dozen millions of years and form

*email: ricardolimageo@gmail.com

caves (Broughton, 1971; Maurity and Kotschoubey, 1995; Hill and Forti, 1997; Self and Hill, 2003). In this environment, the interaction between aqueous solutions and rocks, biological activity, dissolution and reprecipitation of carbonates, sulfates, phosphates and Fe oxy-hydroxydes minerals develop speleothems (Hutchinson, 1950; Broughton, 1971; Hill and Forti, 1997; Giurgiu et al. 2013).

Most of the caves are widespread into carbonate rocks and evaporites rocks due to their susceptibility to dissolution. In the former the speleothems are formed by autigenic precipitation of calcite, aragonite and gypsite (Broughton, 1971) while the dissolution of evaporites rocks form speleothems of rehydrated anhydrite, gypsum, dolomite and other salt minerals (Stafford et al. 2008). In sandstones and BIF that are less susceptible to dissolution, the speleothems are related to combination between bat guano accumulation and the rock of the substrate resulting in autigenic sulphates and phosphates minerals (Maurity and Kotschoubey, 1995; Aubrecht et al. 2011).

Sulphates and phosphates autigenic minerals results from the interaction of SO_4 or PO_4 combined with various cations generally in low pH conditions (Hutchinson, 1950; Wilson and Bain, 1986; Poliak and Provêncio, 1998; Basciano and Peterson, 2008; Zhu et al. 2014). They are typical of low temperature environment where there is pyrite weathering, and in soils with bird or penguin guano degradation (onitogenic soils) (Zhu et al. 2014). Since these minerals are very soluble they tend to predominate in arid environment or in protected areas such as mines (Chao et al. 1962), carbonate and evaporite caves (Poliak and Provencio 1998) or caves with large bat guano accumulation (Hill and Forti, 1997). This defined chemical conditions, are essentially “record” to reconstruct the paleochemical and the palaeoenvironment conditions that prevailed in the past especially in cave sites (Shahack-Gross et al. 2004; Stephens et al. 2017).

In Carajás, eastern Amazonia, Brazil, there are approximately 2000 caves developed by BIF and/or in ferruginous and aluminous lateritic crusts dissolution. In this environment occur mostly speleothems of exotic sulfates and phosphates minerals associated with bat guano (Maurity and Kotschoubey, 1995; Albuquerque et al. 2018). The goal of this work was to determinate the conditions in which the speleothems were developed using mineral and chemical features in order to deduce the chemical and the environment conditions that prevailed in the past in the cave sites.

2.2. MATERIALS AND METHODS

2.2.1. Study area and sampling

The Carajás mountain range with 160 km long is located in the eastern portion of Brazilian Amazonia (Figure 2.1). It is composed by several plateaus (Norte, Sul, Leste, Bocaina and Tarzan) with about 900 m altitude (Ab'saber, 1958) supported by ferruginous and aluminous lateritic crust developed from BIF (Tolbert et al. 1971; Maurity and Kotschoubey, 1995). The BIF's is part of the Grão Pará Group, Itacaiunas Supergroup (Pimentel et al. 2003). The caves are in the break of the relief slope and have between 3 and 200 m length and between 2 and 10 m height (Maurity and Kotschoubey, 1995; Albuquerque et al. 2018).

For this study were collected 8 samples of ferruginous and aluminous lateritic crust and 14 samples of speleothems from 10 caves. In only 6 of these speleothems were identified crystalline structures.

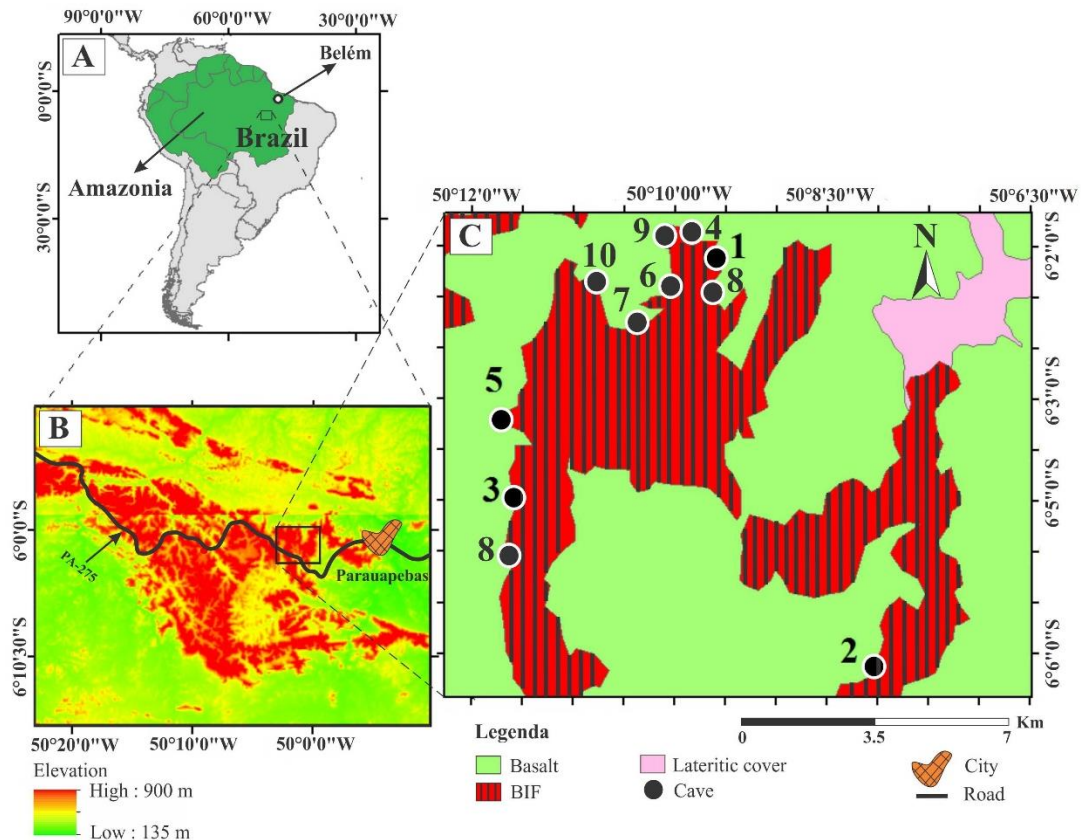


Figure 2.1 - Location map of the studied area. A) South America; B) Carajás mountain range; C) Iron ore mine with location of the studied caves.

The mineral identification and crystallographic structure have been analyzed by X-ray diffractometer (Rigaku-Ultimate IV, with Cu tube). The network parameters were established by Rietveld's refinement using General Structure Analysis System (GSAS) software and crystal

structure database (AMCSD) (Table 2.1). The 3D arrangements of minerals unit cells were obtained using VESTA 2.1.X software.

Table 2.1 - Rietveld refinement data.

Minerals	Crystalline system	Author	AMCSD-File
Aluminite	Monoclinic	Sabelli and Ferroni, 1978	9644
Basaluminite	Monoclinic	Farkas and Pertlik, 1997	11981
Jarosite	Trigonal	Basciano and Peterson, 2008	4433
Spheniscidite	Monoclinic	Cavellec et al., 1994	1010294
Phosphosiderite	Monoclinic	Moore, 1966	144
Strengite	Orthorhombic	Taxer and Bartl, 2004	12324

The morphology of the minerals was obtained by scanning electron microscopy (FEI Quanta 450) and the chemical composition by electronic microprobe (JEOL JXA 8230-EPMA). The chemical composition allowed calculating structural formula of the minerals based on oxygen atoms: 6 for the aluminite; 3 for the basaluminite; 11 for the jarosite; 9 for spheniscidite; 10 for the strengite and 4 for the phosphosiderite.

The identification of functional groups, which constitute the minerals and the amorphous materials, was performed by Raman Spectroscopy that measures the absorbance (Renishaw, with thermoelectric CCD detector, Leica microscope with 50x objective and nominal spectral resolution of 6 cm^{-1}) and by Infrared Spectroscopy that measures transmittance (Varian and model 640).

The thermal behavior of the minerals was obtained by Thermogravimetry (Shimadzu, DTG-60H) at temperatures between 30 and 950°C. The iron minerals of the lateritic crusts were studied by Mössbauer spectroscopy at room temperature (Wissel calibrated with α -Fe sheet and NORMOS software).

The chemical analysis of guano was determined by atomic absorption (Perkin Elmer model Analyst 200) and spectrophotometer (HACH DR 2000) after attack with HCl, HNO₃ and H₂O₂. The LOI (Loss on ignition) was determined by gravimetry. The pH and Eh of the dripping water were measured by multiparameter probe (YSI 556MPS).

2.3. RESULTS

2.3.1. The substrates

The walls, roof and floor of the caves are formed by ferruginous and aluminous lateritic crust. The ferruginous lateritic crust is reddish brown, laminated, with hematite and goethite interbedded with microcrystalline silica while the aluminous lateritic crust is reddish brown to locally yellowish. Both lateritic crusts have cavernous texture and are composed mostly by hematite and goethite in the ferruginous crust and by gibbsite in the aluminous crust (Figure 2.2). The Mössbauer spectrum of the samples displays two sextets of hematite (blue) and goethite (green), respectively, and the typical paramagnetic double-phase of gibbsite (Figure 2.3).

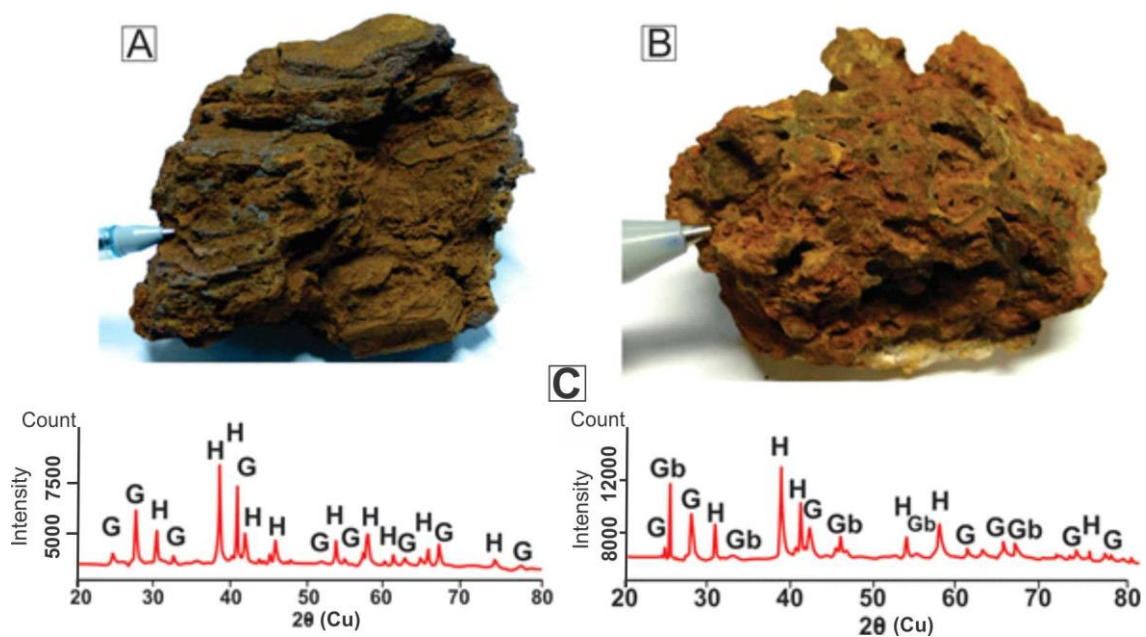


Figure 2.2 - Substrates of the speleothems: A) Ferruginous laterite crust B) Aluminous laterite crust C) X-ray diffractograms of the samples, H: hematite, G: goethite, Gb: gibbsite.

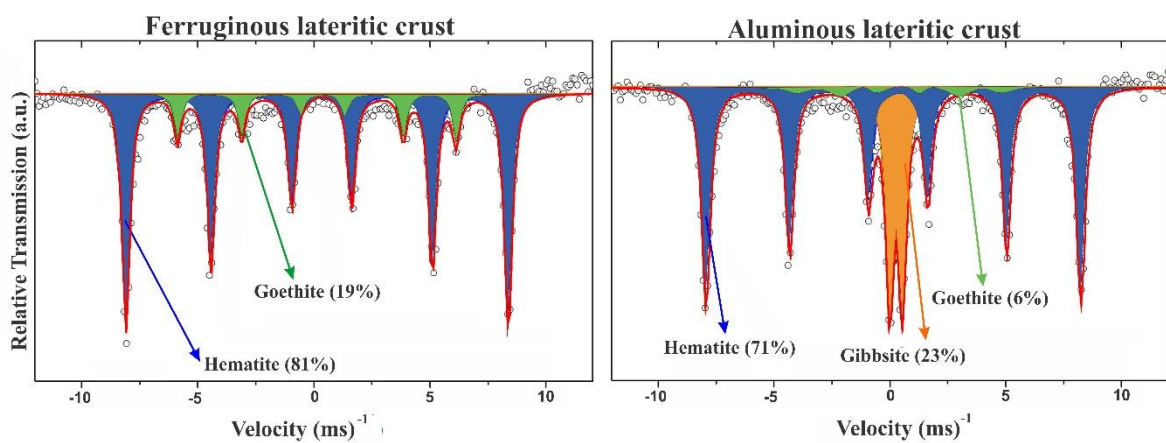


Figure 2.3 - Mössbauer spectra of ferruginous and aluminous laterite crust.

2.3.2. The speleothems

Coralloid and stalactite are the main types of speleothems in Carajás (Auler et al. 2011). They are white, brown and orange with resinous luster. The coralroids type occur on the walls and floor of the caves, have millimetric to centimetric thick with several paralleled micro laminations, displays granular texture, with botryoidal, cauliflower and spheroidal shape. The cauliflower shape is quite friable, while the spheroidal and botryoidal shapes are massive and hard.

The stalactites are conical with up to 1 m length and 12 cm diameter. They are formed of several parallel millimetric gray-green laminations, more porous close to the edge and less porous in the intermediate zone relative to the edge, while the core is rosy-gray and massive (Figure 2.4).

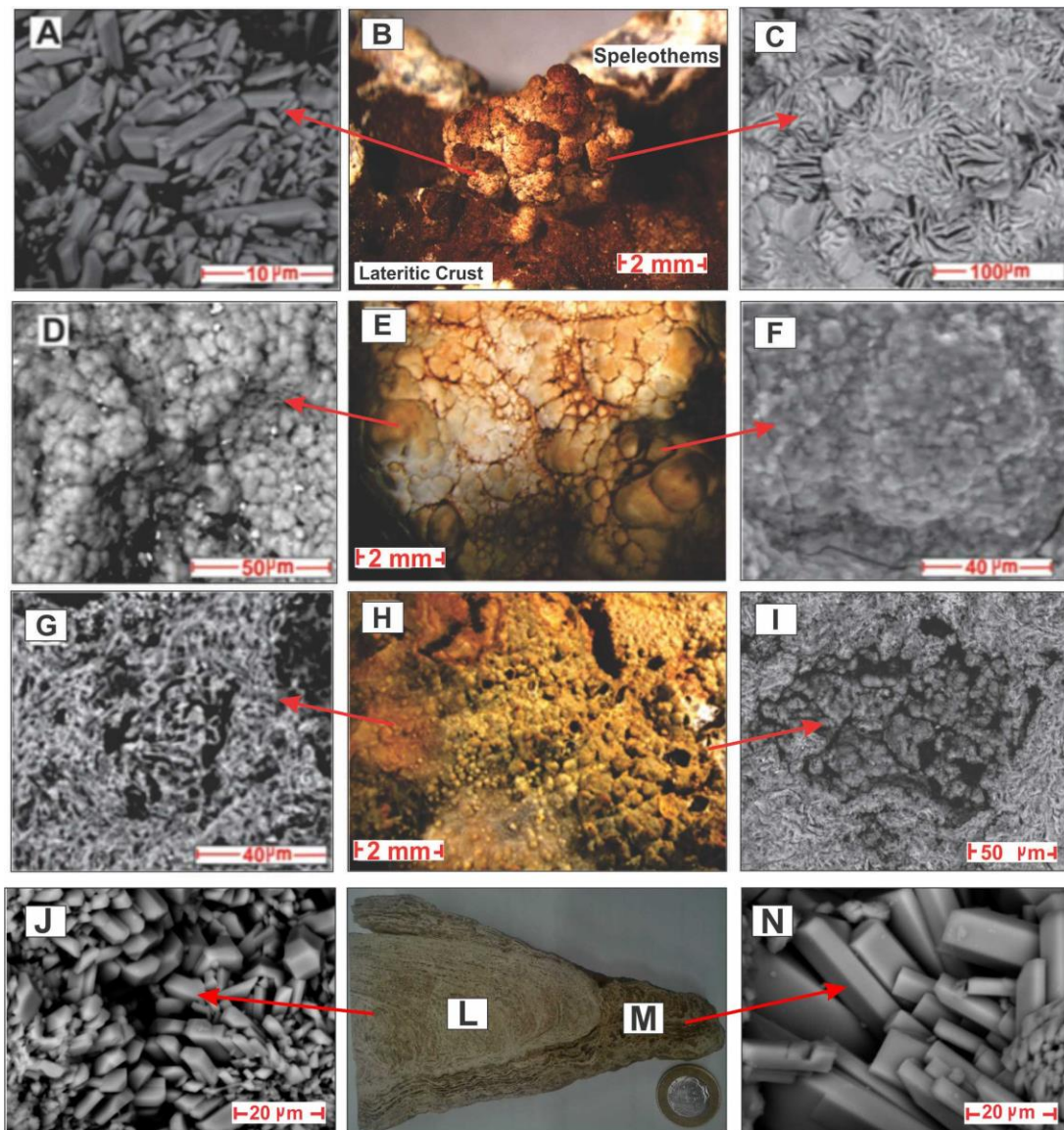


Figure 2.4 - Forms of speleothems and their respective minerals (images obtained by secondary electrons – SE): A) Prismatic aluminite crystals B) Cauliflower form; C) Placolum crystals of basaluminite; (D-F) Spheniscidite

and phosphosiderite with globular texture; E) Botrioidal form; G) Jarosite with fibrous texture; H) Sphere form; I) Jarosite crystals aggregates; J) Prismatic crystals of phosphosiderite; L) Strengite and phosphosiderite in the stalactite nucleus; M) Spheniscidi in the stalactite border; N) Prismatic crystals of spheniscidite.

All sulphates speleothems are crystalline and composed by aluminite ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4(7\text{H}_2\text{O})$), basaluminite ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10.5}\text{H}_2\text{O}$) and jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Figure 2.5). The minerals show significant differences: aluminite is prismatic with up to 10 μm length; basaluminite is placoid with up to 50 μm length, while jarosite is fibrous with up to 10 μm length.

The phosphatic speleothems are usually amorphous in the coralloid and botrioidal types and it is crystalline in the stalactites. Sphenicidite ($(\text{NH}_4)\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$) and phosphosiderite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) form globular aggregates up to 15 μm in length. These minerals in association with strengite (polymorph of phosphosiderite), mark the zonation of stalactite. At the gray-green border and the middle portions there is spheniscidite, while in the rosy-gray massive core there are spheniscidite, phosphosiderite and strengite.

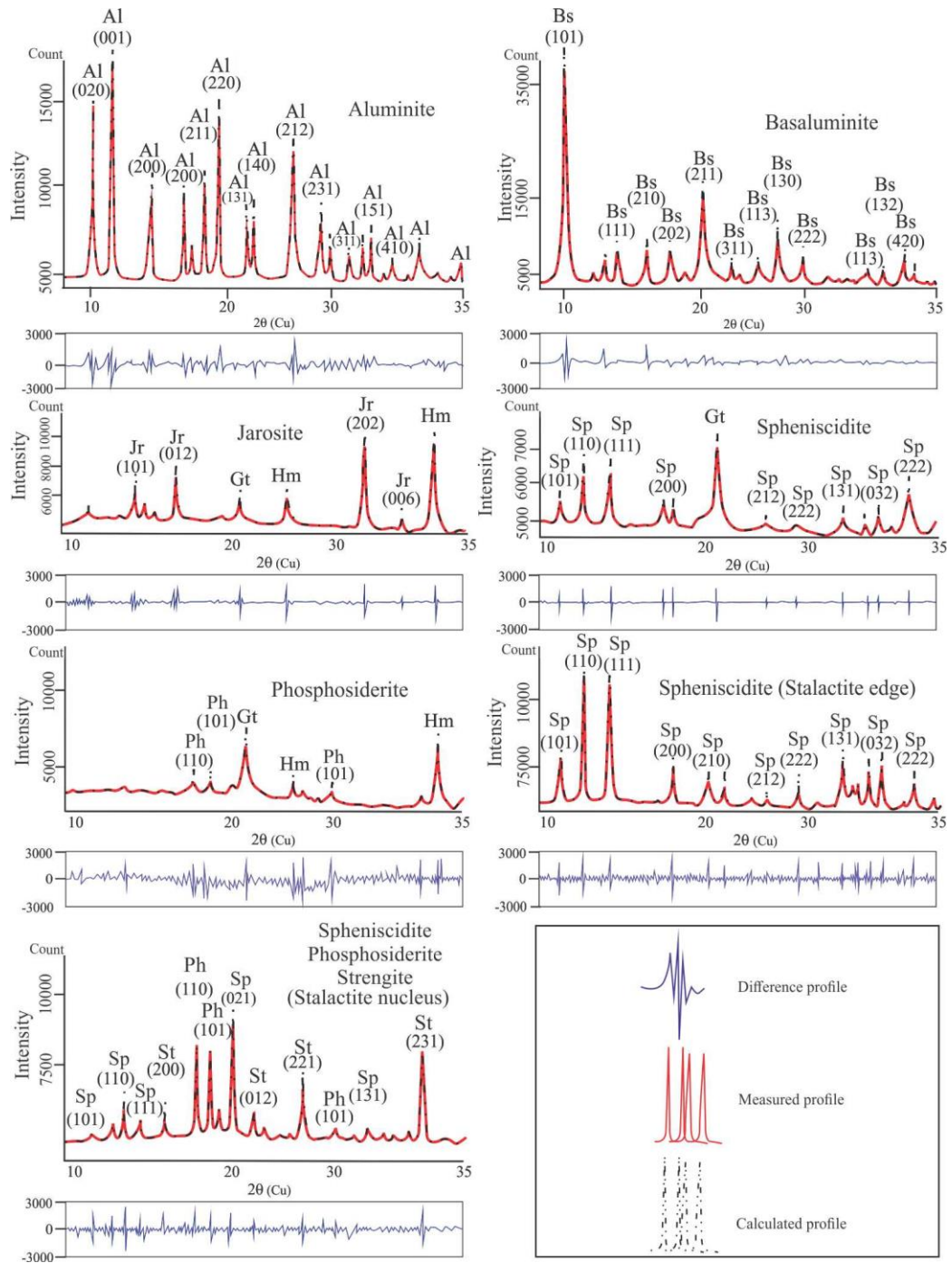


Figure 2.5 – XRD diffractograms of the speleothems. Al: aluminite; Bs: basaluminite; Jr: jarosite; Hm: hematite; Gt: goethite; Sp: spheniscidite; Ph: phosphosiderite and St: strengite.

2.3.3. Crystal-Structure

The unit cell parameters of the sulfates showed that the aluminite and basaluminite have larger dimensions in the crystallographic axes and, consequently, higher volume in relation to jarosite. The spheniscidite and strengite phosphates have larger dimension of their crystallographic axes thus greater volume in relation to phosphosiderite (Figure 2.6, Table 2.2).

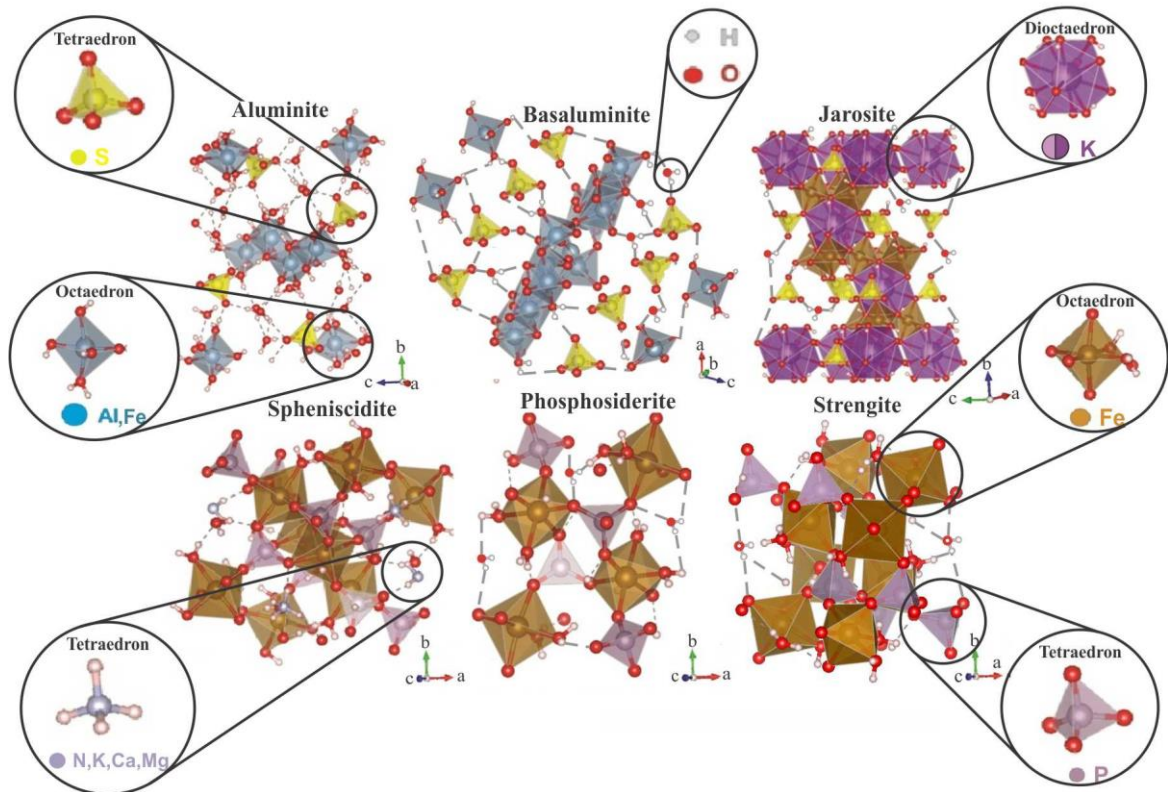


Figure 2.6 - Representation of the studied minerals: the dioctahedrons occupied by K (dark lilac) and the tetrahedrons by N, K, Ca and Mg (light blue) represent site A. The octahedrons occupied by Al and Fe (blue and gold) represent the site B. The tetrahedrons occupied by S or P (yellow and light lilac, respectively) represent the site T. All polyhedrons are linked by O and H.

Table 2.2 - Parameters of unit cell of the studied minerals.

Mineralogy	Aluminite	Basaluminite	Jarosite	Spheniscidite	Phosphosiderite	Strengite
Formula	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{4.7}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10.5}\text{H}_2\text{O}$	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$(\text{NH}_4)\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Crystalline system	Monoclinic	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
$a, \text{\AA}$	7.429	12.953	7.300	9.796	5.185	8.700
$b, \text{\AA}$	15.832	10.003	7.300	9.728	10.018	9.847
$c, \text{\AA}$	11.685	11.056	17.192	9.852	8.669	10.057
α	90°	90°	90°	90°	90°	90°
β	1190.6°	104.1°	90°	120°	89.47°	90°
γ	90°	90°	120°	90°	90°	90°
$V(\text{\AA}^3)$	1286.6	1389.5	793.5	813.1	450.3	861.5
Speleothems	Cauliflower	Cauliflower	Sphere	Botryoidal/ Stalactite	Botryoidal/ Stalactite	Stalactite
Caves	2	2	1	3	4	5

2.3.4. Vibrational Spectroscopy

In Raman spectroscopy, the S-O bonds of the minerals have been identified by the vibration bands in the spectral regions between 663 and 1324 cm^{-1} , while the P-O between 557 and 1335 cm^{-1} (Figure 2.7A). The Al-OH bond has vibration at 416 cm^{-1} and NH_4 at 1670 cm^{-1} . The Fe-OH bonds of the lateritic crusts substrates are between 229 and 414 cm^{-1} .

In infrared spectroscopy, used to characterize both crystalline as amorphous speleothems, the antisymmetric stretching vibrations of S-O bonds are between 1078 to 1689 cm^{-1} , while the symmetrical stretches of S-O is at 983 cm^{-1} , P-O vibrations are at 1012 and 1052 cm^{-1} and that of NH_4 is at 1614 cm^{-1} (Figure 2.7B). K-O bonds of jarosite were not identified. Unlike the Raman whose analyzed range did not cover the H_2O molecule (3000-3500), the infrared identified the vibrations of H_2O at 3097 and 3417 cm^{-1} and Al-OH between 3500 and 3550 cm^{-1} . The Fe-OH bonds of the substrate of the speleothems are between 516 and 588 cm^{-1} .

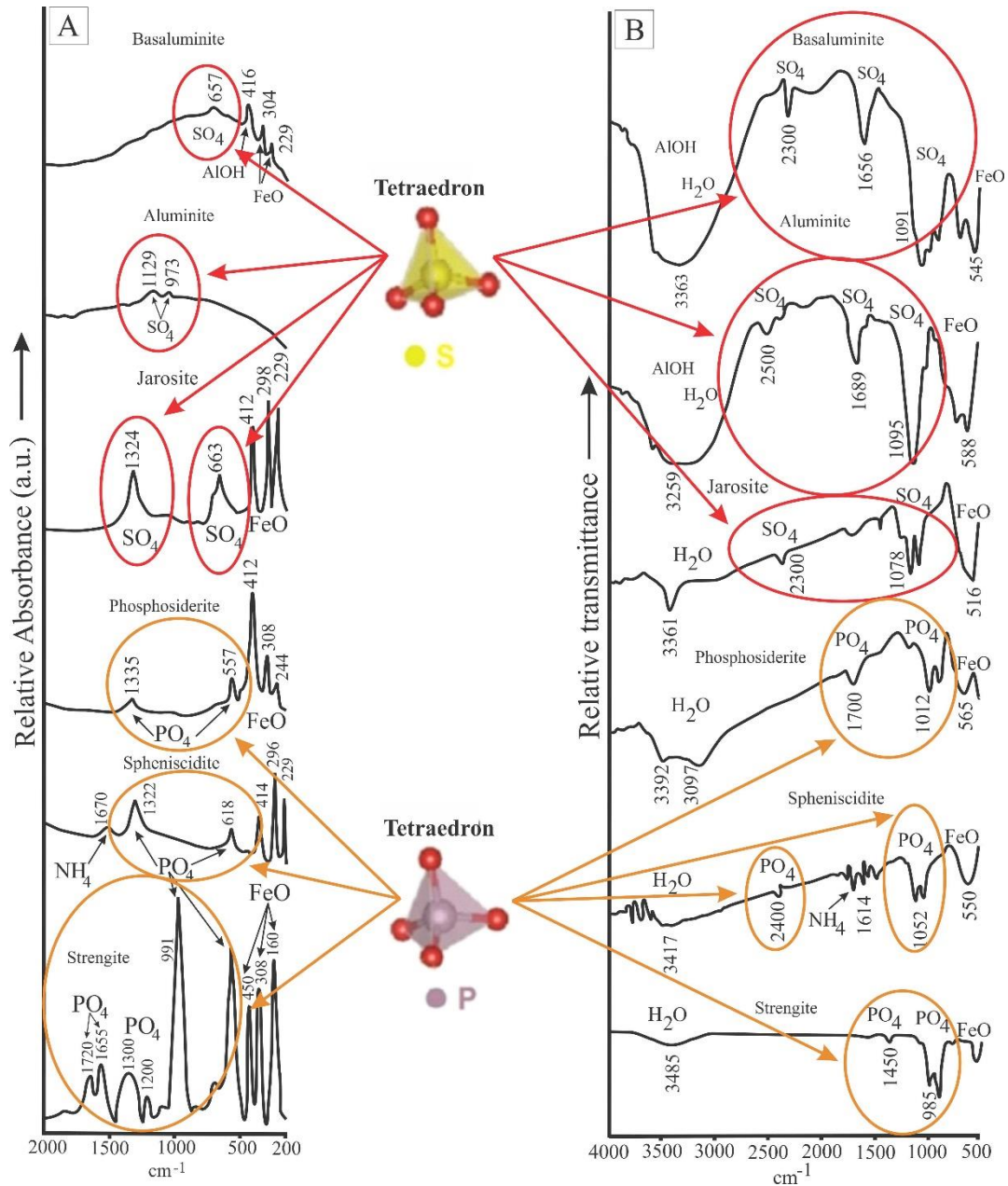


Figure 2.7 - A) Raman spectra; B) Infrared Spectra (IS).

2.3.5. Thermal Behavior

The thermograms indicate the aluminite lost about 47% of mass in two endothermic stages: at 180° C related to the loss of H₂O molecules bound to Al, and at 900°C due to decomposition of sulphate (AlSO₄) (Figure 2.8). Basaluminite lost about 43% of mass in three endothermic stages: in 100°C due to moisture; in 180°C due to the H₂O molecules bound to Al, and at 320°C due to dehydroxylation. Like aluminite, there is at 950°C an endothermic stage assigned to decomposition of sulphate (AlSO₄). Jarosite lost about 12% of mass in endothermic stages: at 150 and 350°C due to dehydroxylation. Spheniscidite lost about 17% of mass at 200°

and 400°C relative endothermic stage of dehydroxylation and removal of NH_3 , respectively, and at 512 and 580°C it occurs decomposition of FePO_4 . Phosphosiderite lost about 15% of mass in endothermic stage at 200°C and 325°C related to removal of two H_2O molecules and at 648°C where occurs decomposition of FePO_4 .

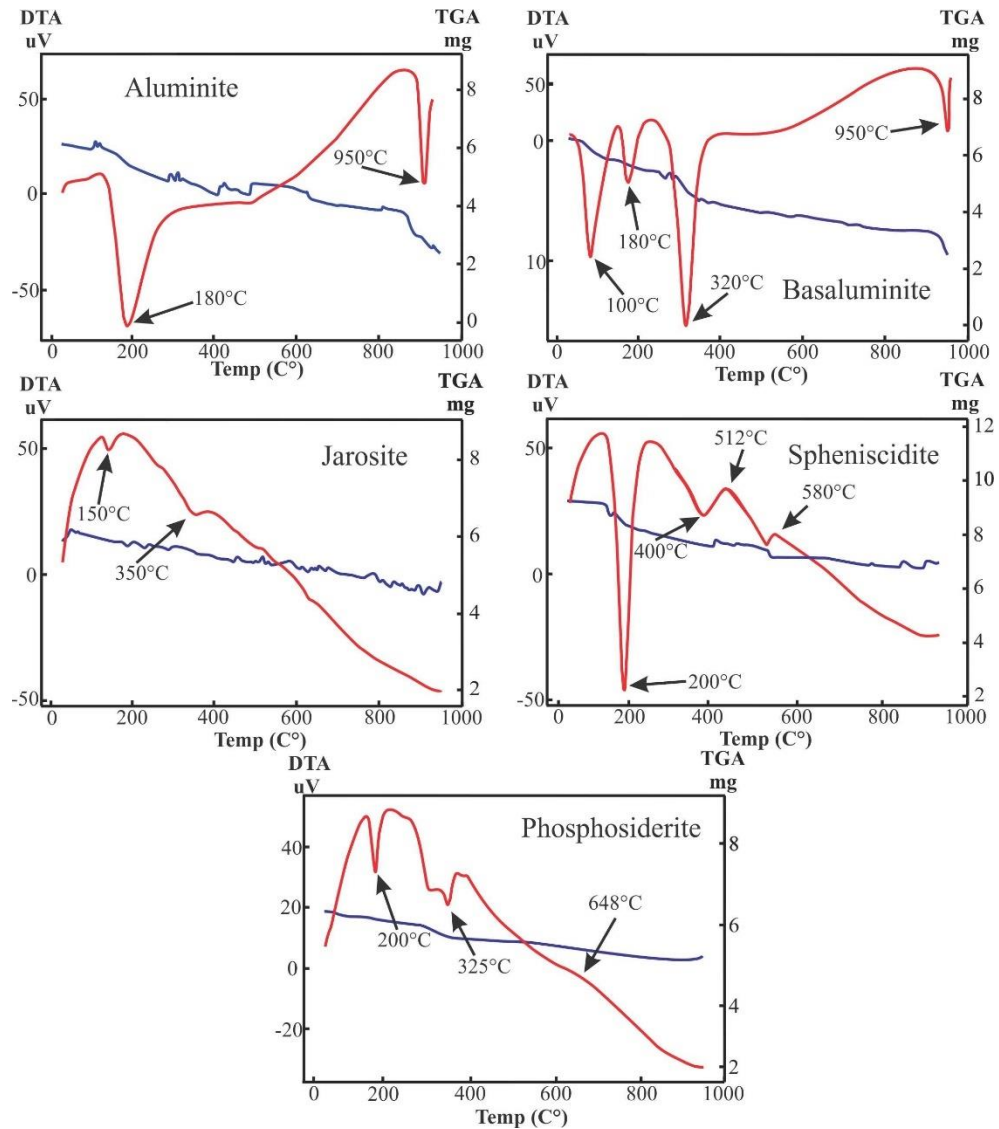


Figure 2.8 - Thermograms of the DTA and TGA curves of the minerals analyzed.

2.3.6. Chemical composition of stalactite

The chemical composition and the formula of aluminate, basaluminite, jarosite, spheniscidite, phosphosiderite and strengite are shown in Table 2.3 and 2.4. Aluminite and basaluminite have slight lower content of SO₄ (from 22.4 to 26.4%) than jarosite (26.9 to 28.7%), whereas phosphosiderite have slight lower content of P₂O₅ (between 22.7 and 38.2%) than spheniscidite (between 39.33 and 41.55%). The jarosite is distinguished by the higher content of Fe₂O₃ (between 45.8 and 50%) in relation to all the minerals investigated.

Table 2.3 - Results of chemical composition in% of speleothems obtained by electron microprobe. The H₂O molecules were determined by the difference of the sum between the chemical elements.

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₄	P ₂ O ₅	H ₂ O	Sum
Aluminite (Cauliflower)									
32.71	–	–	–	–	–	22.55	–	44.71	100
34.55	–	–	–	–	–	23.11	–	42.32	100
30.48	–	–	–	–	–	22.42	–	47.07	100
31.74	–	–	–	–	–	23.85	–	44.23	100
Basaluminite (Cauliflower)									
40.78	–	–	–	–	–	25.35	–	33.90	100
38.54	–	–	–	–	–	25.54	–	35.92	100
36.50	–	–	–	–	–	24.57	–	38.93	100
39.06	–	–	–	–	–	26.45	–	34.49	100
Jarosite (Sphere)									
1.01	48.34	–	3.38	–	–	27.99	–	18.96	100
0.65	50.01	–	9.71	–	–	26.95	–	12.43	100
1.03	45.85	–	3.83	–	–	28.78	–	20.06	100
Spheniscidite (Botryoidal)									
0.93	41.07	0.45	0.71	0.06	0.13	–	40.81	16.35	100
2.18	41.59	0.11	0.65	0.01	0.03	–	39.33	16.22	100
0.32	45.52	0.19	0.22	0.08	0.15	–	40.73	13.06	100
0.44	43.28	0.04	0.28	0.04	0.18	–	41.55	14.27	100
Phosphosiderite (Botryoidal)									
4.81	24.03	–	–	–	–	–	22.71	45.09	100
4.06	37.43	–	–	–	–	–	38.19	18.68	100
6.12	35.55	–	–	–	–	–	38.25	19.79	100
Strengite (Stalactite)									
0.40	39.65	–	–	–	–	–	41.86	17.95	100
0.45	35.84	–	–	–	–	–	40.02	23.49	100
0.70	37.21	–	–	–	–	–	40.27	21.63	100
0.31	40.44	–	–	–	–	–	42.47	16.65	100

Table 2.4 - Chemical formula of the minerals calculated assuming the complete occupation of the crystallographic site in number of cations.

	Site A	Site B	Site T		
Aluminite	-	[Al _(1,97-2,23)]	(SO ₄)	(OH) ₄	7H ₂ O
Basaluminite	-	[Al _(0,90-1,17)]	(SO ₄)	(OH) ₁₀	5H ₂ O
Jarosite	[K _(0,36-1,04)]	[Al _(0,06-0,18) Fe _(2,32-3,20)]	(SO ₄) ₂	(OH) ₆	-
Spheniscidite	[NH ₄ (?)K _(0,01-0,19) Na _(0,00-0,03) Ca _(0,00-0,19) Mg _(0,00-0,23)]	[Al _(0,02-0,23) Fe _(1,32-3,72)]	(PO ₄)	2(OH)	2H ₂ O
Phosphosiderite	-	[Al _(0,13-0,56) Fe _(0,24-0,79)]	(PO ₄)	2(OH)	2H ₂ O
Strengite	-	[Al _(0,00-0,03) Fe _(0,00-3,01)]	(PO ₄)	2H ₂ O	-

The zonation of the phosphatic stalactite identified by the change between gray-green on the porous edge and on the intermediate zone equivalent to the presence of spheniscidite, and the rosy-gray massive core composed of phosphosiderite-strengite, is reflected in the decreases of K₂O and MgO and increase in Al₂O₃ (Figure 2.9). The inflection in the contents of these elements marks small decreases in P₂O₅ and Fe₂O₃.

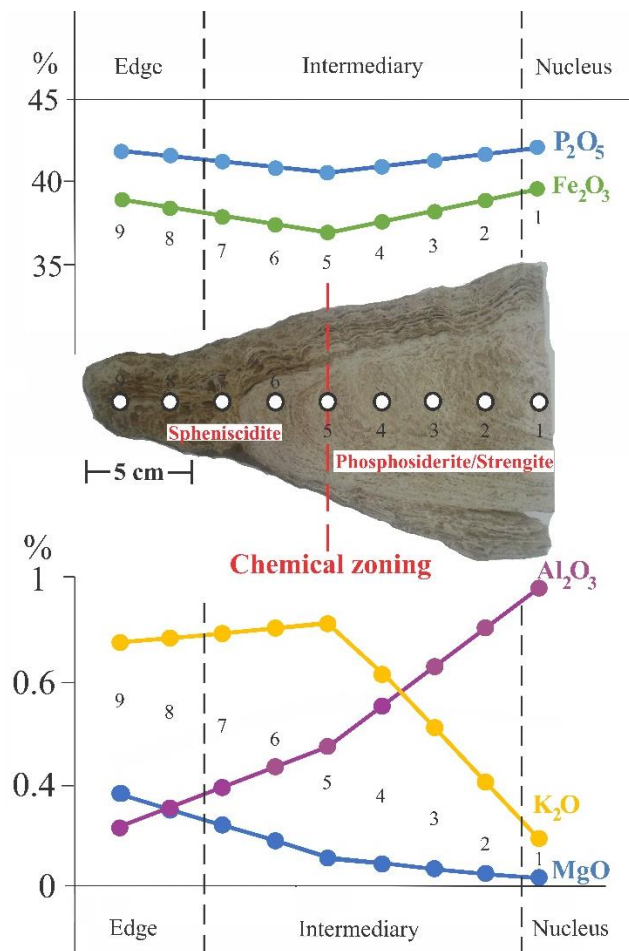


Figure 2.9 - Chemical composition of the stalactite obtained by electron microprobe. Sp: spheniscidite; Ph: phosphosiderite; St: strengite, obtained by X-ray diffraction.

2.3.7. Chemical composition of guano and physic-chemical composition of dripping water

The guano of the cave has higher P_2O_5 (4.35 and 10.71%) and SO_4 (4.1 and 7.18%), followed by K_2O (0.66 and 1.86%), and less than 0.7% of Na_2O , MgO and CaO (Table 2.5). The LOI content range between 87.34% and 89.53%.

The chemical composition of the dripping water that pass through the stalactite indicates content of K , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and PO_4^{3-} below detection limits (0.5 mg L^{-1}) and of Al up to 0.10 mg L^{-1} , Fe up to 1.02 mg L^{-1} , NO_3^- up to 2.90 mg L^{-1} , SO_4^{2-} up to 3.23 mg L^{-1} , SiO_2 up to 0.87 mg L^{-1} .

Table 2.5 - Chemical analysis of guano in % of weight.

	Sample			Average
	1	2	3	
K₂O	0.66	1.07	1.86	1,19
Na₂O	0.30	0.18	0.65	0,37
MgO	0.09	0.13	0.48	0,23
CaO	0.05	0.12	0.23	0,13
SO₄	4.10	7.18	6.14	5,80
P₂O₅	4.35	10.71	8.29	7,78
PF*	89.53	87.34	89.40	88,75

* Loss to fire (LOI)

2.4. DISCUSSIONS

The sulphates and phosphates that are bound in solid solutions to various cations (H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Ti^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} or Pb^{2+}) in the octahedrons of site A and Fe^{3+} and Al^{3+} in the tetrahedrons of site B and have variable proportion of OH, form a great variety of minerals many of them rare and lack studied (Wilson and Bain, 1986; Poliak and Provêncio, 1998; Basciano and Peterson, 2008; Zhu et al. 2014). The association of these minerals with pegmatitic granitic complexes, gossans, ornithogenic or penguin soils and bats guano in caves (Nriagu and Moore, 1984; Wilson and Bain 1986; Hill and Forti, 1997; Frost et al. 2006; Zhu et al. 2014) indicate inorganic or organic origin.

Among the studied sulphates, aluminite and basaluminite are chemically simple, consisting only of Al^{3+} that occupies the octahedron of site B and SO_4^{2-} that occupies the tetrahedron of the TO_4 site, both linked by OH and H_2O molecules (Sabelli and Ferroni, 1978;

Clayton, 1980; Poliak and Provêncio, 1998). However, aluminite differs because it is most hydrated (up to 47% H₂O, Table 3). Jarosite is chemically more complex, it has K⁺ (up to 0.03%, Table 4) at site A, Fe³⁺ (up to 3.2%) and small proportion of Al³⁺ (up to 0.18%) at site B (Table 4). The association of Fe and Al in site B increases the c-axis of jarosite (Figure 2.10) in relation to those reported by Brophy and Sheridan (1965), Majzlan et al. (2004) and Basciano (2008). Among the phosphates, phosphosiderite and strengite are polymorphs of FePO₄·2H₂O, while spheniscidite contains NH₄ identified by Raman and infrared in 1670 and 1614 cm⁻¹, respectively, and by the endothermic event at 400°C (Figure 2.8). These crystallographic and chemical features of sulphates and phosphates are generally similar to those from weathering sulphides reported by Sabelli and Ferroni (1978); Basciano (2008) and onitogenic soils (Wilson and Bain, 1986) (Table 2.6).

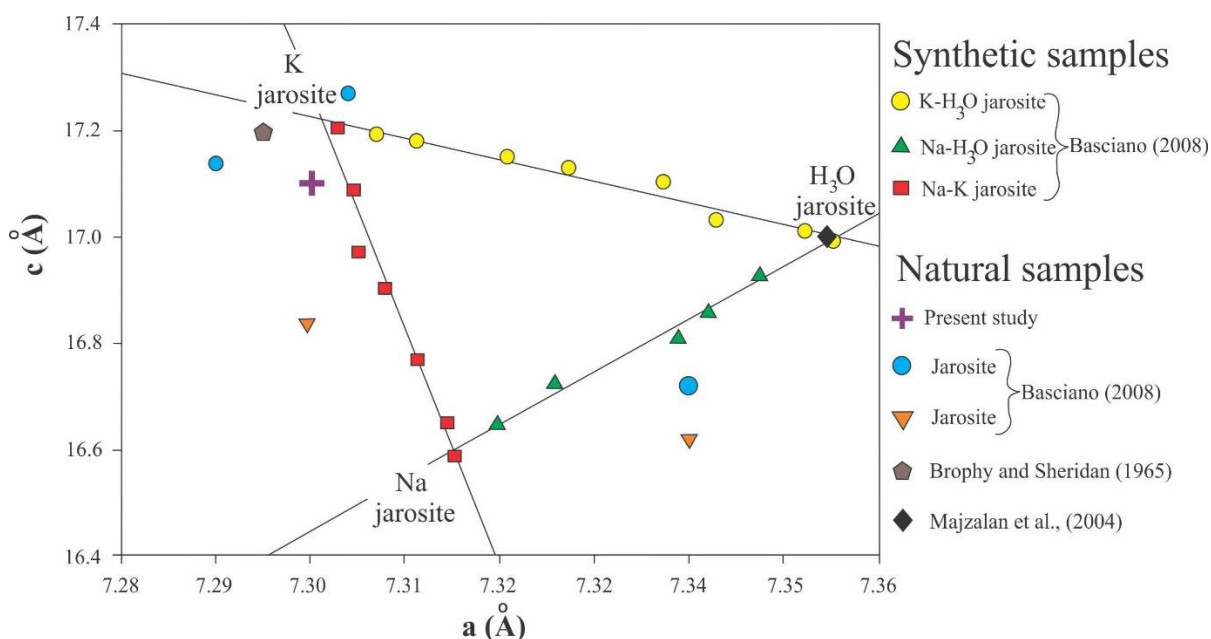


Figure 2.10 - Parameters of unit cell a vs. c of the studied jarosite relative synthetic and natural jarosite of Na-H₃O and Na-K series modified from; Brophy and Sheridan, (1965); Majzlan et al., (2004) and Basciano (2008).

Table 2.6 - Comparison table of measures of axes a, b and c of the studied sulfates and phosphates.

Aluminite			
a	b	c	References
7.429	15.832	11.685	Present study
7.440	15.583	11.700	Sabelli and Ferroni, 1978
7.419	15.791	11.650	Poliak and Provêncio, 1998
Basaluminite			
a	b	c	References
12.95	10.003	11.056	Present study
12.950	10.011	11.086	Clayton, 1980

Continuation			
12.954	10.004	11.064	Farkas and Pertlik, 1997
Jarosite			
a	b	c	References
7.300	7.300	17.192	Present study
7.305	7.305	17.058	Basciano, 2008
7.295	7.295	17.200	Brophy and Sheridan, 1965
7.355	7.355	17.000	Majzlan et al., 2004
Spheniscidite			
a	b	c	References
9.796	9.728	9.852	Present study
9.750	9.630	9.700	Wilson and Brain, 1986
9.845	9.771	9.897	Choudhury and Natarajan, 1999
9.823	9.737	9.871	Cavellec et al., 1994
Phosphosiderite			
a	b	c	References
5.185	10.018	8.669	Present study
5.300	9.790	8.670	Mc Connell, 1939
5.326	9.793	8.709	Zaghib and Julien, 2005
5.312	9.765	8.683	Bolanz et al., 2016
Strengite			
a	b	c	References
8.700	9.847	10.057	Present study
9.892	10.125	8.729	Reale and Scrosati., 2003
8.722	9.878	10.118	Taxer and Bartl, 2004

Guano mostly composed by organic C/N compounds and nutrients, form in aqueous media NH_3 , H_2SO_4 and HPO_2^{-4} (Hutchinson, 1950; Wuster et al. 2015) and the water passing through this media, becomes acidic (Martini and Kavalieris, 1978). These solutions interacting with lateritic crusts of the substrate composed by hematite, goethite and gibbsite, released Fe and Al and allows the formation of complexes and biomineralization in acid environment (Maurity and Kotschoubey, 1995). The aluminous crust had greater influence on the formation of sulphates, while the ferruginous crust on the phosphate. The formation of more complexes minerals such as spheniscidite and jarosite with NH_4 , K, Ca, Mg, Na relative to aluminite and basaluminite (Al sulphates), and phosphosiderite and strengite (Fe phosphates), indicate variation in NH_4 , K, Na, Ca and Mg supply and in the Al and Fe content in the lateritic crusts (Figure 2.11).

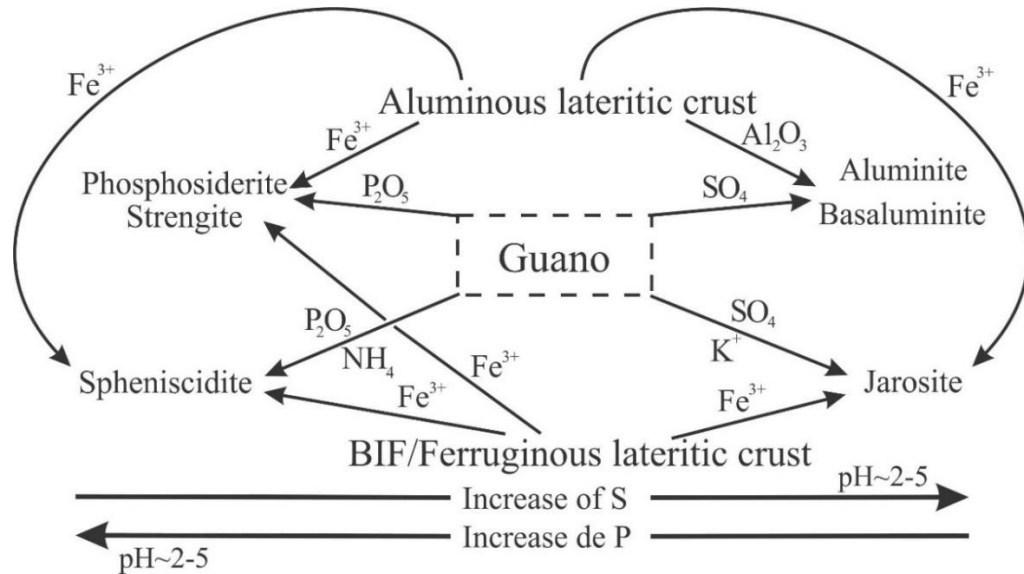
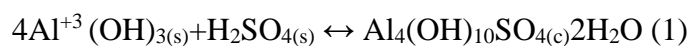


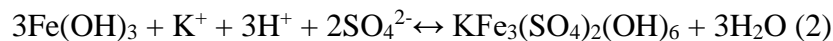
Figure 2.11 - Paragenetic sequence of the minerals identified in the caves studied. Modified from Prietzel and Mayer (2005).

Aluminite more hydrated than basaluminite (Table 3), also indicates variation of humidity inside the cave. However, mineral variations may also be related to stability (Drouet and Navrotsky, 2003) and to the proportion of cations (Gramp et al. 2008) and also to the dietary of the bat (Wuster et al. 2015) and maybe in the type of bat (Shahack-Gross et al. 2004), implicating in changes in the external environment of the cave.

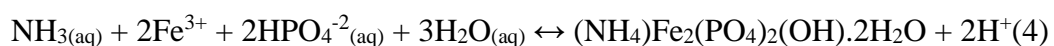
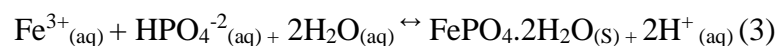
Inside the caves, in the microenvironment of the bat guano accumulation, the reactions of biomineralization in redox and pH conditions between 2 and 5 (Forti, 2001), form aluminite and basaluminite according to the reaction of Brydon and Singh (1969) (1):



The almost of 2% of K_2O in the guano forms jarosite according to the reaction of Baron and Palmer (1996):



The content of up to 10% of P_2O_5 and of NH_4 (no measured), K, Ca and Mg in the guano and the Al and Fe release of the substrate, results in formation of spheniscidite, phosphosiderite and strengite by phosphatization (HPO_2^{-4}) according to the reaction of Lima and Reymão (1983) (3), Hill and Forti (1997) (4) (Figure 2.12):



The dripping water inside the studied caves (pH between 5 and 7) is less acidic than the environment of mineral formation (pH between 2 to 5) (Figure 2.13). This shows the necessity for interaction of dripping water with guano and its acidification to form speleothems. However, the interaction does not affect the chemical load of the dripping water since it is highly dilute, only Fe that reach 1.02 mg L^{-1} , is higher than expected to drinkable water.

The millimetric to centimetric thickness of the coralloidal speleothems indicates they are most probably product of *in situ* biomineralization, which occurs in the micro-chemical environment between the guano accumulation site and the substrate with lack or without any influence of the dripping water. This *in situ* biomineralization in caves may take few years (Shahack-Gross et al. 2004), since sulphate and phosphate minerals were found in the guano of the studied caves. The water required to form these minerals would come directly from the guano that has LOI from 87 to 90%.

As there are overlapping caves in Carajás due to the intense tropical dissolution process (Maurity and Kotschoubey, 1995), zoned phosphate stalactites have most likely developed by infiltration along fractures of the acidified dripping water by reaction with the guano accumulated on the floor of the cave above. Bones debris may also contributes with phosphate. The infiltration of acid solution rich in nutrients allows the formation of stalactite in the ceiling of the inferior cave (Figure 2.14). The mineral zoning in the stalactite indicates preference of Al and Fe for the internal part of the stalactite with formation of phosphosiderite and strengite while the external part with spheniscidite indicates higher supply of NH_4 , K, Na, Ca and Mg. All these characteristics of the speleothems indicate complexes variabilities in the environment inside and outside of the caves probably related to climatic changes that needs be better studied.

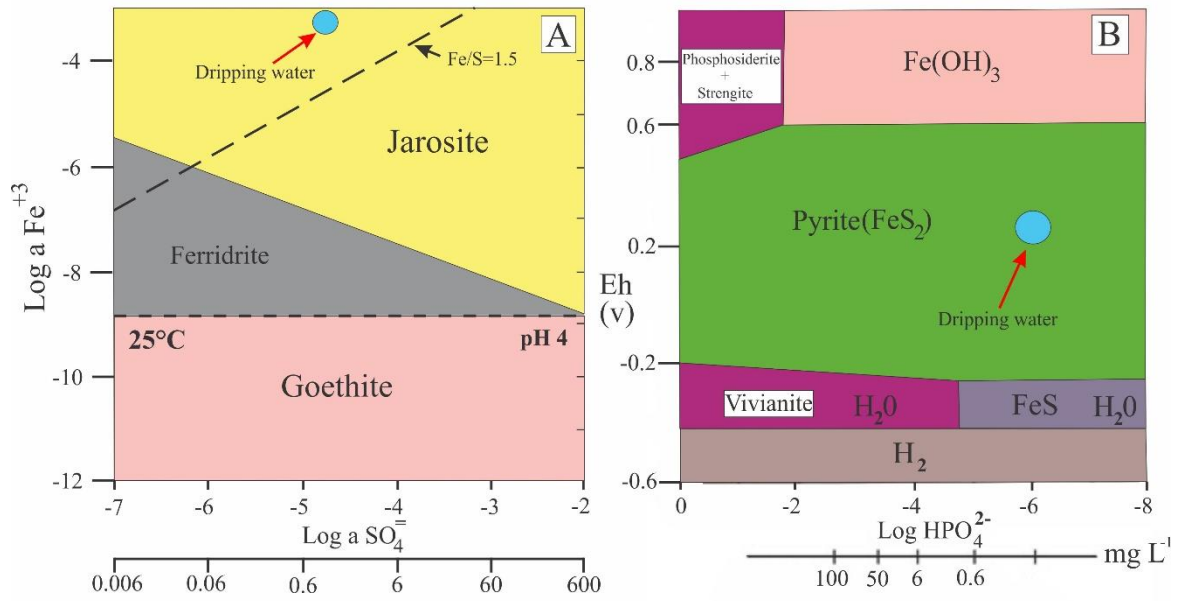


Figure 2.12 - A) The log of the SO₄ versus Fe³⁺ activity shows that the precipitation of the jarosite is controlled by the concentration of Fe³⁺; B) The log of HPO₄²⁻ versus Eh activity shows that precipitation of phosphosiderite and strengite is controlled by the concentration of HPO₄²⁻ (Modified from Nriagu, 1972).

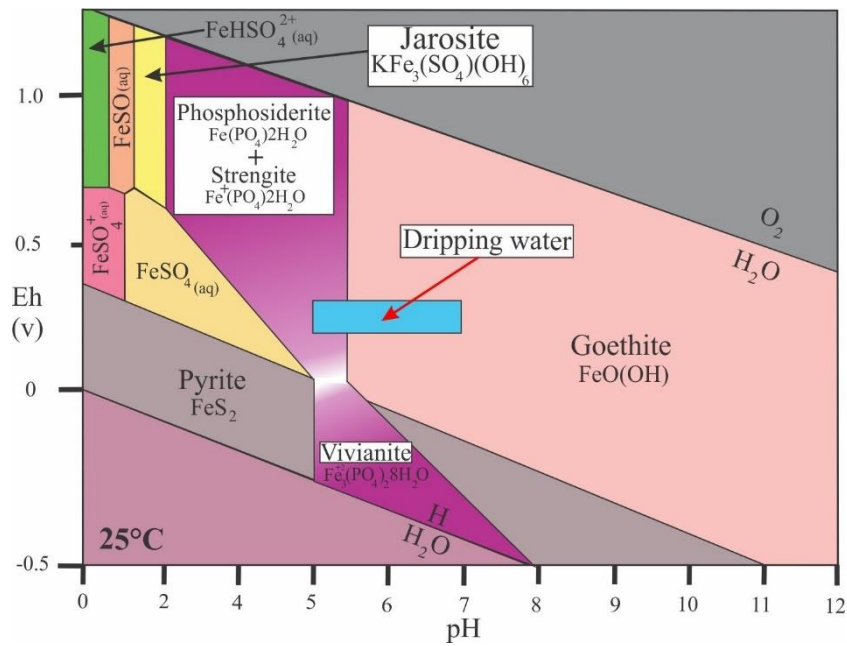


Figure 2.13 - Diagram pH-Eh showing the jarosite, phosphosiderite and strengite stabilities field. In addition to the current dripping water stability field of the caves (Modified from Dill, 2015).

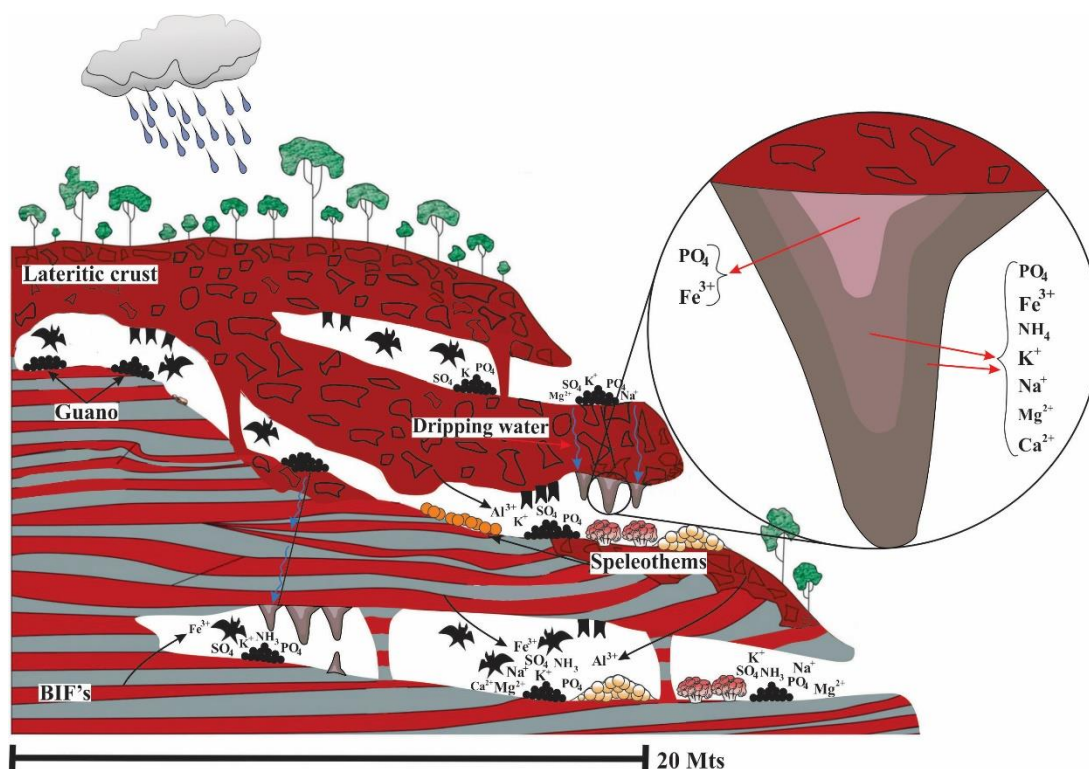


Figure 2.14- Schematic drawing of Carajás caves, developed in the BIF, ferruginous and aluminous laterite crust or in the interface between BIF and the laterite crust, inhabited by bat colonies, accumulating guano and forming speleothems of sulphates and phosphates. It is also illustrated the mobilization of cations of NH_4 , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ from the nucleus toward the edge of the stalactite.

2.5. CONCLUSIONS

The formation of aluminite, basaluminite, jarosite, spheniscidite, phosphosiderite and strengite of the speleothems of the 10 caves in Carajás regions, Brazil, are related to acidification of dripping water by bat guano accumulated in the cave, and the ferruginous and aluminous lateritic crust that form the ceiling, roof and wall. The aluminous crust had greater influence on the formation of sulphates minerals, while the ferruginous crust on the phosphate minerals. The mineral composition also indicates variation of humidity inside the caves. The coralloid speleothems are mostly related to *in situ* biomineralization in the microenvironment between the guano accumulation site and the substrate, while the stalactites are related to infiltration of acid solution, both under variable supply of NH_4 , K , Na , Ca and Mg . The characteristics of the speleothems indicate environment variabilities inside and outside of the caves probably related to climatic changes.

2.6. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Universidade de Brasília for infrastructure, to governamental law (6.640 of 2008) and to PROCAV/VALE and CAPES and CNPq grants. We are also grateful for technical support of Gonçalves, D.F., Botelho N.F., Chaker J.A., Rezende A.F., and Farias, M.S.

2.7. REFERENCES

- Ab'saber NA (1958) A geomorfologia no Brasil. *Notícias Geomorfológica*, Campinas 2:1-8.
- Albuquerque ARL, Angélica RS, Gonçalves DF, Paz SPA (2018) Phosphate speleothems in caves developed in iron ores and laterites of the Carajás Mineral Province (Brazil) and a new occurrence of spheniscidite. *International Journal of Speleology* 47: 53-67. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.47.1.2135>
- Aubrecht R, Lánczos T, Gregor M, Schlögl S, B, Liscak P, Brewer-Carías, Ch, Vlcek, L (2011) Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst? *Geomorphology*, 132:351-365. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.05.023>
- Auler AS, Coelho A, Franco FP, Andrade R (2011) Espeleologia N4/N5/PESE/PESL: Diagnóstico Geoespeleológico, Biológico e Análise de Relevância. CARSTE-VALE, Belo Horizonte, Brazil. p. 47-119.
- Baron D, Palmer CD (1996) Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 185-195. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00392-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00392-4)
- Basciano LC (2008) Crystal Chemistry of the Jarosite Group of Minerals Molid-Solution and Atomic Structures. Doctoral thesis. Queen's University Kingston, Ontario, Canada, pp.196.
- Basciano LC Peterson R (2008). Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy. *American Mineralogist* 93: 853-862. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2731>
- Bolanz RM Wierzbicka-Wieczrek M, Giestes G, Göttlicher J, Steininger R (2016) Structural Incorporation of As⁵⁺ into Phosphosiderite by a Strengite/Scorodite-like Arrangement. *Chemistry Select* 1: 4152-4160. <https://doi.org/10.1002/slct.201600884>
- Broughton PL (1971) Origin and Distribution of Mineral Species in Limestone Caves. *Earth Science Journal*, 5: 36-43.
- Brydon JE, Singh S (1969) The nature of the synthetic crystalline basic aluminum sulfates as compared with basaluminite. *The Canadian Mineralogist* 9: 644-654.
- Brophy GP, Sheridan, MF (1965) Sulfate studies: IV. The jarosite–natrojarosite hydronium jarosite solid solution series. *Am. Mineral* 50: 1595–1607.
- Cavellec M, Riou D, Ferey G (1994) Synthetic spheniscidite. *Acta Crystallographica* 50:1379-1381. <https://doi.org/10.1107/S0108270194003896>
- Chao TT, Harward MH, Fang SC (1962) Adsorption and Desorption Phenomena of Sulfate Ions in Soils. *Soil Science Society of America Journal* 1418: 234-237. <https://doi:10.2136/sssaj1962.03615995002600030014x>
- Choudhury A, Natarajan S (1999) A synthetic iron phosphate mineral, spheniscidite, [NH₄]⁺[Fe₂(OH)(H₂O)(PO₄)₂]-H₂O, exhibiting reversible dehydration. *Journal of Chemical Sciences*. Indian Academic of Sciences 111: 627-637.
- Clayton T (1980) Hydrobasaluminite and Basaluminite from Chickerell, Dorset. *Min. Mag*, 43: 931-937. <https://doi:10.1180/minmag.1980.043.331.18>

- Dill HG (2015) Supergene Alteration of Ore Deposits: From Nature to Humans. *Elements* 11:311-316. <https://doi.org/10.1111-5209/15/0011-0311>
- Drouet, C., and Navrotsky, A (2003) Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2063-2076. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01299-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01299-1)
- Farkas L, Pertlik F (1997) Crystal Structure Determinations of Felsöbányaite and Basaluminite, Al₄(SO₄)(OH)₁₀.4H₂O. *Acta Mineralogica-Petrographica* 38: 5-15.
- Forti P (2001) Biogenic speleothems: an overview. *International Journal Speleology* 30:39-50. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.30.1.4>
- Frost RL, Wills RA, Weiser ML, Martens W, Mills S (2006) A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectrochimica Acta* 63:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.034>
- Gramp JP, Sandy Jones, F., Bigham, J.M., Tuovinen, OH (2008). Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions. *Hydrometallurgy* 94, 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.019>
- Giurgiu A, Tămaș T (2013) Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. *Studia UBB Geologia*, 58: 13-18. <http://dx.doi.org/10.5038/1937-8602.58.2.2>
- Hill CA, Forti P (1997) *Cave minerals of the World*. 2. ed. Nat. Speleol. Soc. Inc., 463p.
- Hutchinson GE (1950) Survey of contemporary knowledge of biogeochemistry: The biogeochemistry of vertebrate excretion. *Bulletin of the American Museum of Natural History*, New York 96.
- Lima WN, Reymão MFF (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.
- McConnell D (1939) Symetry of Phosphosiderite. *American Mineralogist* 24: 636-642.
- Majzlan J, Stevens R, Boerio-Goates J, Woodfield BF, Navrotsky A, Burns C, Crawford MK, Amos TG (2004) Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite (H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. *Physics and Chemistry of Minerals* 31: 518–531. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0405-z>
- Maurity C, Kotschoubey WB (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.
- Moore PB (1966) The crystal structure of metastrengite [phosphosiderite] and its relationship to strengite and phosphophyllite. *American Mineralogist* 51: 168–176.
- Martini J, Kavalieris I (1978). Mineralogy of the Transvaal caves. *Transactions of the Geological Society of Africa* 81: 47–54.
- Nriagu JO (1972) Stability of vivianite and ion-pair formation in the system Fe₃(PO₄)₂.H₃PO₄.H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36: 459-470. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90035-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90035-X)
- Nriagu JO, Moore PB (1984) *Phosphate Minerals*. National Water Research Institute. Burlington, Ontario L7R4A6, Canadá. 450pp.
- Pimentel MM, Lindenmayer ZG, Laux JH, Armstrong R, Araújo JC (2003) Geochronology and Nd isotope geochemistry of the Gameleira Cu–Au deposit, Serra dos Carajás, Brazil: 1.8–1.7 Ga hydrothermal alteration and mineralization. *South American Earth Sciences* 15: 803-813. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(02\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(02)00127-X)
- Poliak VJ, Provencio P (1998) Hydrobasaluminite and Aluminite in Caves of The Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of cave and Karst Studies* 60: 51-57.
- Prietzl J, Mayer B (2005) Isotopic fractionation of sulfur during formation of basaluminite, alunite, and natroalunite. *Chemical Geology* 215: 525-535. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.048>

- Reale P, Scrosati B (2003) Synthesis and Thermal Behavior of Crystalline Hydrate Iron(III) Phosphates of Interest as Positive Electrodes in Li Batteries. *Chemistry of Materials* 15:5051-5058. <https://doi.org/10.1021/cm031107z>
- Sabelli C, Ferroni RT (1978) The Crystal Structure of Aluminite. *Acta Cryst* 34: 2407-2412. <https://doi.org/10.1107/S0567740878008341>
- Shahack-Gross R, Berna F, Karkanas P, Weiner S (2004) Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites. *Journal of Archaeological Science* 31:1259-1272. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2004.02.004>
- Stafford KW, Land L, Klimchouk A (2008) Hypogenic speleogenesis within Seven Rivers Evaporites: Coffee Cave, Eddy County, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies* 70: 47-61.
- Stephens M, Rose J, Gilbertson DD (2017) Post-depositional alteration of humid tropical cave sediments: Micromorphological research in the Great Cave of Niah, Sarawak, Borneo. *Journal of Archaeological Science* 77:109-124. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.01.015>
- Self CA, Hill CA (2003) How Speleothems Grow: an Introduction to the Ontogeny of Cave Minerals. *Journal of Cave and Karst Studies* 65: 130-151.
- Taxer K, Bartl H (2004) On the dimorphy between the variscite and clinovariscite group: refined finestructural relationship of strengite and clinostrengite, $\text{Fe}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cryst. Res. Technol* 39:1080-1088. <https://doi.org/10.1002/crat.200410293>
- Tolbert GE, Tremaine JW, Melcher GC, Gomes CB (1971) The recently discovered Serra dos Carajás iron deposits, Northern Brazil. *Economic Geology* 66: 985-99. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.7.985>
- Wilson MJ, Bain DC (1986) Spheniscidite, a new phosphate mineral from Elephant Island, British Antarctic Territory. *Mineralogical Magazine* 50: 291-3.
- Wurster CM, Munksgaard N, Zwart C, Bird M (2015) The Biogeochemistry of Insectivorous Cave Guano: a Case Study From Insular Southeast Asia. *Biogeochemistry*, 124:163–175. <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0089-0>
- Zaghib K, Julien CM (2005) Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate. *Journal of Power Sources* 142: 279-284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.042>
- Zhu R, Wang Q, Ding W, Wong C, Hou L, Dawei M (2014) Penguins significantly increased phosphine formation and phosphorus contribution in maritime Antarctic soils. *Scientific Reports* 4:1-9. <https://doi.org/10.1038/srep07055>

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação de aluminita, basaluminita, jarosita, esfeniscidita, fosfosiderita e estrengita dos espeleotemas das 10 cavernas estudadas deve-se a acidificação de água de gotejamento com o guano de morcego acumulado no microambiente cavernícola formado de S, P, K e em menores concentrações com Na, Ca e Mg, com a crosta laterítica ferruginosa e aluminosa em condições ácidas (pH 2-5). A aluminita por ser mais hidratada em relação a basaluminita, indica variação de humidade no interior das cavernas, enquanto que a variação mineral pode estar ligada a estabilidade do mineral e na proporção entre cátions. A crosta aluminosa teve maior influência na formação de sulfatos, enquanto a ferruginosa nos de fosfato. As estalactites se desenvolveram por meio de infiltração de soluções (por fraturas) provindas da decomposição do guano de morcego na parte superior das cavernas, promovendo zoneamento químico por meio de reação espontânea com mobilização dos cátions, com preferência de concentração de Al^{3+} e Fe^{3+} (formando fosfosiderita e estrengita) no núcleo do espeleotema, enquanto que os cátions de NH_4 , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (formando esfeniscidita) do núcleo se concentrando na borda da estalactite.

Sugere-se que seja feito mapeamento de detalhe da distribuição dos espeleotemas no interior das cavernas para poder determinar como ocorre a distribuição dos diferentes tipos e composições de espeleotemas. Assim, será possível determinar os fatores que controlam a formação dos fosfatos e sulfatos e qual a relação entre eles no interior das cavernas. Também se sugere estudo de detalhes da zonação das estalactites para melhor determinar se a zonação é generalizada ou ocasional e quais os fatores que controlam a zonação. Essas informações darão um melhor panorama químico e genético sobre a formação dos espeleotemas e qual a influência do meio/clima e época de formação.

4. REFERÊNCIAS

- Ab'saber, A. N. 1986. Geomorfologia da Região. In: ALMEIDA Jr., J.M.G. (organizador). Carajás: Desafio político, ecologia e desenvolvimento. São Paulo, Brasiliense. **5** (633), 88-124. Cap.5.
- Ab'saber, A.N. 1958. A geomorfologia no Brasil. Notícias Geomorfológica, Campinas, **2**:1-8.
- Albuquerque, A. R. L. 2017. Espeleotemas Fosfáticos em Cavernas Ferríferas de Carajás e uma Nova Ocorrência de Esfeniscidita. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, pp.46.
- Albuquerque, A. R. L., Paz, S. P. A., Gonçalves, D. F., Angélica, R. S. 2017. Contribuição Mineralógica para o Estudo de Relevância de Cavernas Ferríferas da Serra Norte, Carajás-Pa. *Holos*, **33** (6), 23-31.
- Albuquerque, A. R. L., Gonçalves, D.F., Santos Junior, A. E. A. 2015. Petrografia geoquímica de espeleotemas em cavidades naturais, N4E-08 e N4WS-72, em formações ferríferas da região de Carajás-Unidade Geomorfológica Serra Norte. In 33° Congresso Brasileiro de Espeleologia anais, Eldorado-SP, SBE. p.615-622.
- Araújo, O. J. B., e Maia, R. G. N. 1991. Serra dos Carajás, Folha SB- 22-Z-A. Relatório Final. CPRM, Rio de Janeiro, 136p.
- Araújo, O. J. B., Maia, R. G. N., Jorge João, X., da Silva Costa J. B. S. 1988. Megaestruturação da folha Serra dos Carajás. In: Anais do VII Congresso Latino-Americano de Geologia, Belém, Pará, V.1 p. 324-338.
- Auler, A. S., e Piló, L. B. 2005. Introdução às cavernas em minério de ferro e canga. *O Carste*, Belo Horizonte, **17**(3):70-72.
- Aubrecht, R. Lánzos, T. Gregor, M. Schlögl, Smida, B. Liscak, P. Brewer-Carías, Ch. Vlcek, L. 2011. Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst?. *Geomorphology*, **132**: 351-365.
- Avelar, V. G. 1996. Geocronologia Pb-Pb por evaporação em monocristal de zircão, do magmatismo da região de Tucumã, SE do Estado do Pará, Amazônia Oriental. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, pp.199.
- Avelar, V.G.; Lafon, J. M.; Correia JR, F. C.; Macambira, E. M. B., 1999. O magmatismo arqueano da região de Tucumã – Província Mineral de Carajás: novos resultados geocronológicos. *Revista Brasileira de Geociências*, **29** (4): 453-460.
- Barros, C.E.M., Dall Agnoll, R., Lafon, J.M., Teixeira, N.P., Ribeiro, J.W. 1992. Geologia e geocronologia Rb-Sr do Gnaiss Estrela, Curionópolis, PA. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Ciências da Terra*, **4**: 83–104.
- Barros, C.E. de M. 1997. *Pétrologie et structure du Complexe Granitique Estrela (2.5 Ga) et de son encaissant métavolcan-sédimentaire (Province Métallifère de Carajás)*, Brésil, Tese de Doutorado, Université Henri Poincaré, Nancy, França, pp.306.

- Barros, C. E. M., Macambira, M. J. B., Barbey, P. 2001. Idade de zircão do Complexo Granítico Estrela: relações entre magmatismo, deformação e metamorfismo na Província Mineral de Carajás. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 7, Belém. SBG-NO.
- Baron, D. e Palmer, C. D. 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** (2):185-195.
- Basciano, L. C. e Peterson, R. 2008. Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy. *American Mineralogist*, **93**: 853-862.
- 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, pp.196.
- Beisiegel, V. R., Bernardelli, A. L., Drummond, N. F., Ruff, A. W., Tremaine, J. W. 1973. Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajás. *Revista Brasileira de Geociências*, **3** (4):215- 242.
- Boaventura, R. S., Rennó, C. V., Marita, C., Franco, E. M. S., Boaventura, F. M. C., D'avial, L. M., Ventura, L. M. 1974. Geomorfologia. In: Brasil. Projeto RADAMBRASIL. Folha SB.22.Araguaia e parte da Folha SC.22. Tocantins; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro. **4**:1-30.
- Bolanz, R. M. Wierzbicka-Wieczrek, M. Giestes, G. Göttlicher, J. Steininger, R. 2016. Structural Incorporation of As⁵⁺ into Phosphosiderite by a Strengite/Scorodite-like Arrangement. *Chemistry Select*, **1**: 4152-4160.
- Bronghton, P. L., 1971. Origin and Distribution of Mineral Species in Limestone Caves. *Earth Science Journal*, **5** (1), 36-43.
- Brydon, J.E., e Singh, S. 1969. The nature of the synthetic crystalline basic aluminim sulfates as compared with basaluminite. *The canadian mineralogist*, **9**: 644-654.
- Brophy GP, Sheridan, MF, (1965) Sulfate studies: IV. The jarosite–natrojarosite hydronium jarosite solid solution series. *Am. Mineral* **50**: 1595–1607.
- Caputo, M.V e Lima, E.C.1984. Estratigrafia, idade e correlação do Grupo Serra Grande-Bacia do Parnaíba. *Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia*, Rio de Janeiro. 740- 753.
- Cavellec M., Riou D., e Ferey G. 1994. Synthetic spheniscidite. *Acta Crystallographica*. **50**:1379-1381.
- Chao, T. T., Harward, M. H., Fang, S. C. 1962. Adsorption and Desorption Phenomena of Sulfate Ions in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, **1418**: 234-237.
- Choudhury A., e Natarajan S. 1999. A synthetic iron phosphate mineral, spheniscidite, [NH₄]+[Fe₂(OH)(H₂O)(PO₄)₂]-H₂O, exhibiting reversible dehydration. *Journal of Chemical Sciences. Indian Academiu of Sciences*, **111** (5): 627-637.

- Clayton, T. 1980. Hydrobasaluminite and Basaluminite from Chickerell, Dorset. *Min. Mag*, **43**: 931-937.
- Costa, M.L. da; Fonseca, L. R; Angélica, R.; Lemos, V. P.; Lemos, R.L. 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatic complex, northern Brazil. *Journal of Geoch. Expl.*, **40**: 139-204.
- Dall'Agnol, R., Lafon, J. M., Macambira, M. J. B. 1994. Proterozoic anorogenic magmatism in the Central Amazonian Province, Amazonian craton: 72 geochronological, petrological and geochemical aspects. *Mineralogy and Petrology*, **50**:113-138.
- Docegeo 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: SBG, Congr. Bras. Geol., Belém,Pará, **25**: 11-54.
- Drouet, C., and Navrotsky, A. (2003) Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2063-2076.
- Farkas, L. e Pertlik, F. 1997. Crystal Structure Determinations of Felsöbányaite and Basaluminite, Al₄(SO₄)(OH)₁₀.4H₂O. *Acta Mineralogica-Petrographica*, **38**: 5-15.
- Forti, P. 2001. Biogenic speleothems: an overview. *International Journal Speleology*, **30**:39-50
- Frost RL, Wills RA, Weiser ML, Martens W, Mills S, (2006) A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectrochimica Acta* **63**:1-8.
- Fujimori, S. 1990. *Composição Química de Rochas e suas Aplicações*- Salvador: Centro Editorial e Didático da UFBA.pp.306.
- Galarza, M. A. T., Macambira, M. J. B. 2002. Petrologia e geocronologia das rochas encaixantes do depósito de Cu-Au Igarapé Bahia, Província Mineral de Carajás, Pará, Brasil, In: E. L. Klein, M. L. Vasquez, L. T. Rosa-Costa (eds.) *Contribuições à Geologia da Amazônia*. Belém, SBG-NO, **3**: 153-168.
- Giurgiu A., e Tămaş T. 2013. Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. *Studia UBB Geologia*. **58** (2): 13-18.
- Gonçalves. D. F; e 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, **31**:2-4.
- Guimarães, J.E.P. 1966. Grutas Calcárias. *Boletim Instituto Geográfico e Geológicos*, São Paulo, **47**.
- Handbook of Mineralogy. Disponível em: < <http://www.handbookofmineralogy.org/>>. Acesso em 10 dez. 2016.
- Henwood, W. J. 1871. On the gold mines of Minas Gerais. In: *Observations on metalliferous deposits*. *Transactions of the Royal Society of Cornwall*, **8**:168-370.

- Hill, C.A., e Forti, P. 1997. *Cave minerals of the World*. 2. Ed. The National Speleological Society. Inc., 463.
- Jonathan PG, Jones FS, Bigham, J.M, Tuovinen, OH, (2008) Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions. *Hydrometallurgy* 94:29–33.
- Lima W.N., e 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.
- Macambira, J. B., Schrank, A. 2002. Quimo-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, pp217.
- Machado, N., Lindenmayer, Z., Krogh, T. E., Lindenmayer, D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, **49**:1-26.
- McConnell, D.1939. Symetry of Phosphosiderite. *American Mineralogist*, **24**: 636-642.
- Majzlan, J., Stevens, R., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F., Navrotsky, A., Burns, C., Crawford, M.K., and Amos, T.G. 2004. Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite (H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. *Physics and Chemistry of Minerals*, **31**: 518–531.
- 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 Goeudi. Série Ciência da Terra*, **7**:331-362.
- Mineralogy Database. Disponível em: < <http://webmineral.com/>>. Acesso em 20 nov. 2016.
- Moore, P.B. 1966. The crystal structure of metastrengite [phosphosiderite] and its relationship to strengite and phosphophyllite. *Amer. Mineral.*, **51**: 168–176.
- Mougeot, R., Respaut, J. P., Briquetot, L., Ledru, P., Milesi, J. P., Macambira, M. J. B., Huhn, S. B. 1996. Geochronological constraints for the age of 75 the Águas Claras Formation (Carajás Province, Pará State, Brazil). In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 39, Salvador, Boletim de resumos expandidos, **6**:579-581.
- Nriagu JO, (1972) Stability of vivianite and ion-pair formation in the system Fe₃(PO₄)₂-H₃PO₄H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36: 459-470.
- Nriagu, J.O.e Moore, P. B.1984. *Phosphate Minerals*. National Water Research Institute. Burlington, Ontario L7R4A6, Canadá. 450pp.

- Nogueira, A. C. R., Truckenbrodt, W., Pinheiro, R. V. L. 1995. Formação Águas Claras, Pré-Cambriano da Serra dos Carajás: redescrição e redefinição litoestratigráfica. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **7**:177-277.
- Palmer, A. N. 1991. Origin and morphology of limestones caves. *Geological Society of America Bulletin*, **103**:1-21.
- 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, Carajás Province, Brazil: evidence for the ages of granulite facies metamorphism and the protolith of the enderbite. *Chemical Geology*, **166**: 159-171.
- Piló, L.B. e 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, **30**:181-186.
- Pimentel MM, Lindenmayer ZG, Laux JH, Armstrong R, Araújo JC, (2003) Geochronology and Nd isotope geochemistry of the Gameleira Cu–Au deposit, Serra dos Carajás, Brazil: 1.8–1.7 Ga hydrothermal alteration and mineralization. *South American Earth Sciences* **15**: 803-813.
- Pinheiro, G. C. 2015. Gênese e evolução de espeleotemas em formações ferríferas/lateríticas das cavidades das N4WS-067 e S11D-83 da região de Carajás-PA. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá PA, p. 41.
- Pinheiro, R. V. L. 1997. Reactivation history of the Carajás and Cinzento Strike-Slip Systems, Amazon region, Tese de Doutorado, Brazil. Durham, Inglaterra. University of Durham. p408.
- Pinheiro, R. V.L.; Silveira, L.T.; Maurity, C. W.; Henriques, A.L.1985. Considerações preliminares sobre a espeleotologia da Serra dos Carajás (Pa). Relatório do Grupo Espeleológico Paraense-GEP. Belém, p.38.
- Pinheiro, R. V. L., e Maurity, C. W. 1988. As cavernas em rochas intempéricas da Serra dos Carajás (PA) – Brasil. In: Anais 1º Congresso de Espeleologia da América Latina e do Caribe. Belo Horizonte, p.179-186.
- Pissis, N.A. 1842. 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. *Memoire de L’Institute de France*, **10**:353-413.
- Prietzl, J., e Mayer, B. 2005. Isotopic fractionation of sulfur during formation of basaluminite, alunite, and natroalunite. *Chemical Geology* **215**: 525-535.
- Poliak, V. J., e Provencio, P., 1998. Hydrobasaluminite and Aluminite in Caves of The Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of cave and Karst Studies* **60** (1): 51-57.
- Reale, P. e Scrosati, B. 2003. Synthesis and Thermal Behavior of Crystalline Hydrate Iron(III) Phosphates of Interest as Positive Electrodes in Li Batteries. *Chemistry of Materials*. **15**:5051-5058.

- Rodrigues, E. S., Lafon, J. M., Scheller, T. 1992. Geocronologia Pb-Pb da Província Mineral de Carajás : primeiros resultados. In : Congresso Brasileiro de Geologia, 37. São Paulo. Boletim de Resumos Expandidos. SBG, **2**: 183-184.
- Rruff. Search Rruff Sample Data. Disponível em: < <http://rruff.info/>>. Acesso em 15 jan. 2017.
- Sabelli, C., e Ferroni, R. T., 1978. The Crystal Structure of Aluminite. *Acta Cryst.* **34**: 2407-2412.
- Stafford, K. W., Land L., Klimchouk, A., 2008. Hypogenic speleogenesis within Seven Rivers Evaporites: Coffee Cave, Eddy County, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, **70** (1): 47-61.
- Self, C. A., e Hill, C. A., 2003. How Speleothems Grow: an Introduction to the Ontogeny of Cave Minerals. *Journal of Cave and Karst Studies*. **65**(2): 130-151.
- Schobbenhaus, C., Silva, C. E. C. 1986. Depósitos de Ferro da Serra dos Carajás, Pará. DNPM. Brasil, Principais Depósitos Mineraiis do Brasil, **2**:29-64.
- Silva, C. R., Santos Júnior, A. E. A. 2015. Petrografia e caracterização de espeleotemas em formações ferríferas bandadas, cavidade N4E-29, Serra Norte de Carajás – PA. 33º Congresso Brasileiro de Espeleologia, anais. Eldorado SP, SBE, p.593-601.
- Silva, G. G., Lima, M. J. C., Andrade, A. R. F., Issler, R. S., Guimarães, G. 1974. Geologia. In: Brasil, Projeto RADAM, Folha SB-22 Araguaia e parte SC-22 Tocantins., Rio de Janeiro, DNPM. 4, p.143.
- Simmons, G. C. 1963. Canga caves in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *The National Speleological Society Bulletin*, **25**:66-72.
- Simmons, G. C. 1964. Leucophosphite, a new occurrence in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *The American Mineralogist*, **49**:377-386.
- Taxer, K. e Bartl, H. 2004. On the dimorphy between the variscite and clinovariscite group: refined finestructural relationship of strengite and clinostrengite, $\text{Fe}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cryst. Res. Technol.*, **39** (12), 1080-1088.
- 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.
- Trendall, A. F., Basei, M. A. S., Laeter, J. R., Nelson, D. R. 1998. SHRIMP zircon U–Pb constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, **11**: 265–277.
- Veloso, H. P. 1974. Vegetação. In: Brasil. Projeto RADAMBRASIL. Folha SB. 22. Araguaia e parte da Folha SC.22. Tocantins; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro. Cap. 4, p. 26-29. (Levantamento de Recursos Naturais, 4).

- 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, Curitiba, PR, pp.78.
- Wirth, K. R., Gibbs, A. K., Olszewski, J. R., W.J.1986.U-Pb zircon ages of the Grão Pará group and Serra dos Carajás granite, Para, Brazil. *Revista Brasileira Geociências* **16** (2), 195-200.
- Wilson, M. J. Bain, D.C. 1986. Spheniscidite, a new phosphate mineral from Elephant Island, British Antarctic Territory. *Mineralogical Magazine*. **50**: 291-3.
- 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.
- Zaghib, K. e Julien, C.M.2005. Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate. *Journal of Power Sources*. **142**:279-284.
- Zhu, R. Wang, Q. Ding, W. Wong, C. Hou, L. e Dawei Ma. 2014. Penguins significantly increased phosphine formation and phosphorus contribution in maritime Antarctic soils. *Scientific Reports*. **4**: 7055.