

## 13 - FOSFATOS VERDES DA CROSTA FERRO-ALUMINOSA-FOSFÁTICA DA MINA DE FOSFATOS DE ALUMÍNIO DE BONITO (PARÁ)

<http://gmga.com.br/13-fosfatos-verdes-da-crosta-ferro-aluminosa-fosfatica-da-mina-de-fosfatos-de-aluminio-de-bonito-para/>



[10.31419/ISSN.2594-942X.v52018i3a13MLC](https://doi.org/10.31419/ISSN.2594-942X.v52018i3a13MLC)

Marcondes Lima da Costa<sup>1</sup>, Glayce Jholy Souza da Silva Valente<sup>2</sup>, Alan Felipe dos Santos Queiroz<sup>2</sup>, Pablo Henrique Costa dos Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil; Pesquisador do CNPQ, [marcondeslc@gmail.com](mailto:marcondeslc@gmail.com)

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil;

<sup>3</sup>Faculdade de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

### ABSTRACT

One more occurrence of green iron phosphates was found in lateritic aluminum phosphate deposits in the Northeast of Pará and Northwest of Maranhão, more precisely in Sapucaia (Bonito, Pará), whose phosphates are mined and transformed into thermophosphates, the end product called Phosfaz. The mode of occurrence is similar to that of the Trauira, Jandiá and Pedra Grande do Gurupi deposits and comprises principally mitridatite. This mineral by their mode of occurrence show that crusts were the substratum of lacustrine and marsh environments, which allowed the formation of the such iron phosphate from this substrate rich in iron and phosphorus.

**Keywords:** mitridatite, beraunite, dufrenite, crandallite-goyazite, marsh, lake.

### INTRODUÇÃO

Fosfatos de ferro esverdeados a azulados foram reconhecidos e descritos por Costa (1980), Costa et al.

(1980), Costa & Costa (1980) e Schwab et al. (1983) em depósitos de fosfatos de alumínio da região nordeste do Pará e noroeste do Maranhão (Figura 1), conhecida mais especificamente como região do Gurupi. Os fosfatos de ferro descritos foram dufrenita, mitridatita, beraunita e kingsmountita. Dos 11 depósitos hoje conhecidos em apenas três deles foram encontrados esses fosfatos: Trauíra, Jandiá e Pedra Grande do Gurupi. O geólogo Daniel Chaves, da Phosfaz, empresa que processa e produz os termofosfatos de Bonito, nos informou que já descobriram mais quatro depósitos, Serrote e Serrotinho ao norte de Sapucaia e Tracua e Caeté a oeste deste. Em viagem recente em 26 de novembro de 2018 aos fosfatos de alumínio da mina de Sapucaia em Bonito, agora uma jazida e mina, teve-se uma bela oportunidade de visitar a frente de lavra, que expõe toda a espessura da cobertura coluvionar, os relictos de crostas ferro-aluminosa-fosfática tipo pele-de-onça, o horizonte de fosfatos de alumínio, que é o minério principal, e ainda o horizonte transicional com argila fosfática e localmente horizonte mosqueado a caulínico (Figura 2). Foi nesta frente de lavra que se deparou com um grande bloco de dezenas de toneladas desta crosta ferro-aluminosa-fosfática em contato quase abrupto com o horizonte fosfático e na parte superior da crosta ferro-aluminosa-fosfática surgiram em profusão os fosfatos de ferro verdes, que apresentam forte analogia em termos de cor e modo de ocorrência com aqueles de Jandiá, Trauíra e Pedra Grande onde estes minerais estão bem representados. E imediatamente foram denominados como a associação dufrenita,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , mitridatita,  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , e beraunita,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . A kingsmountita,  $(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ , não foi em primeira mão delineada. Ela foi descrita apenas em Jandiá, em cristais muito raros e pequenos, e ela não se enquadraria como um mineral verde, tipicamente. Esses fosfatos verdes, especialmente os três primeiros são encontrados em pegmatitos, em minérios de ferro proterozóicos, também em sedimentos de pântanos e lacustres cujo substrato rochoso foi rico em ferro e fósforo, em ossos em sítios arqueológicos, entre outros (Costa et al., 1980; Costa, 1990; Costa & Lemos, 2000; Lemos et al., 2007; Frost et al., 2014; Huisman et al., 2017). O presente descreve e discute esses minerais nos fosfatos de Bonito.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados para este trabalho foram as amostras coletadas em campo por ocasião da excursão Intemperismo organizada pelo professor Marcondes como parte da disciplina do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do IG/UFGA, da qual participaram alunos da disciplina e pós-graduandos em geral deste Programa bem como professores da FAGEO. Na mina a equipe foi conduzida e instruída gentilmente pelo geólogo Daniel Chaves. Também foram colhidas imagens apenas junto a frente de lavra, sendo não autorizadas imagens da área industrial. As imagens de campo e das amostras foram adquiridas com câmera Nikon Coolpix e Samsung JM 5.

Para consolidar a identificação dos minerais verdes realizou-se análises de difração de raios X através do equipamento Bruker D 2 Phaser e análises químicas por fluorescência de raios X (portátil) Bruker S1 Turbo, portanto são resultados semiquantitativos e parciais, além de análises por MEV/EDS equipamento Hitachi modelo TM 3000 e o sistema EDS 3000 Oxford.

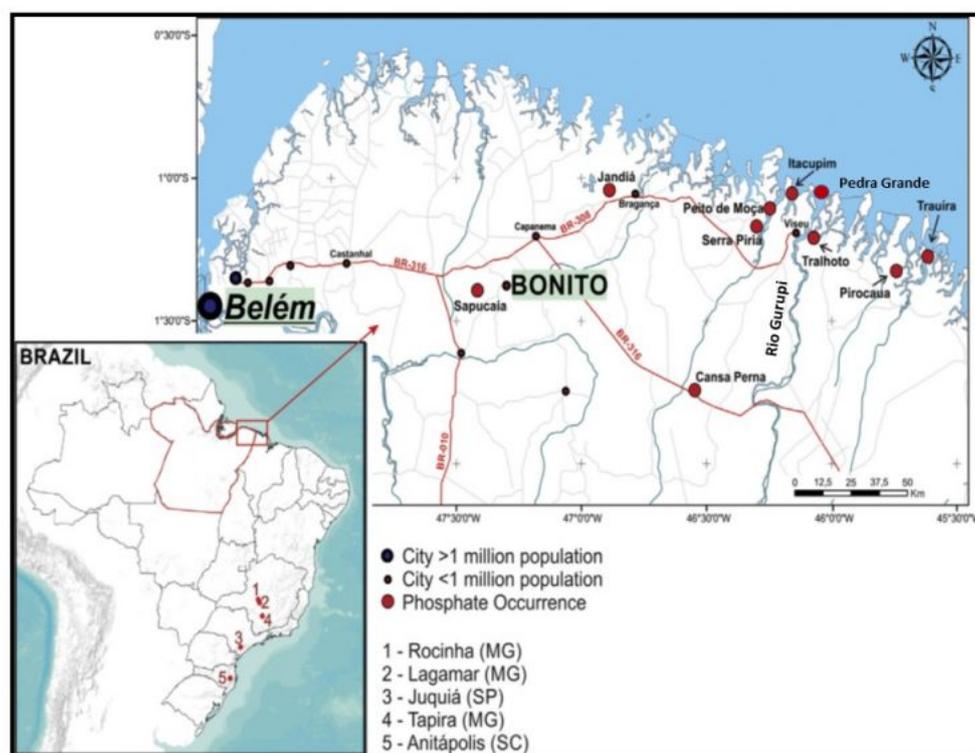


Figura 1 – Ocorrências e depósitos de fosfatos de alumínio no Nordeste do Pará e Noroeste do Maranhão (Costa et al., 2016), a região do Gurupi. Neste mapa originalmente não estava registrada a pequena ocorrência de crosta de ferro-aluminosa-fosfática com minerais verdes de ferro da ilha Pedra Grande do Gurupi, que está na desembocadura do rio Gurupi, já em pleno oceano Atlântico.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### *As crostas ferro-aluminosa-fosfáticas*

As crostas ferro-aluminosa-fosfáticas na jazida de fosfatos de alumínio de Sapucaia, Bonito, estado do Pará, ocupam a porção superior da pequena elevação (60 m de altitude), sobreposta a crosta fosfática (Figura 2 A), o principal minério, em geral já fisicamente dismantelada, na forma de pequenos a grandes blocos rolados ou não, em matriz constituída do próprio material bem como da crosta fosfática e material terroso-argiloso de cor amarelada a marrom clara. Ao mesmo tempo essa crosta mostra evidências de alteração por atividades radiculares da atualidade e pretéritas (Figura 3), demonstradas pelos condutos subverticais já preenchidos com material argiloso a fosfático (Figura 2 B) ou simplesmente argiloso incoeso, com restos de raízes atuais (Figura 2). Porém ainda é possível encontra-la *in situ*, quase intacta e em sua majestosa característica tipo pele-de-onça (Figura 3), em que as porções vermelhas assumem contornos sub-esféricos ou irregulares (tipo nodular), por vezes com ligeiro córtex marrom, mas raramente como tipo pisólito, constituídos por hematita e em parte goethita. O cimento é de cor branca amarelada a marrom claro, microporoso, cavernoso, por vezes vermiforme e tipo coloidal, e o domínio mineral é crandallita-goyazita, por vezes caulinita e quartzo (Figuras 2 e 3).

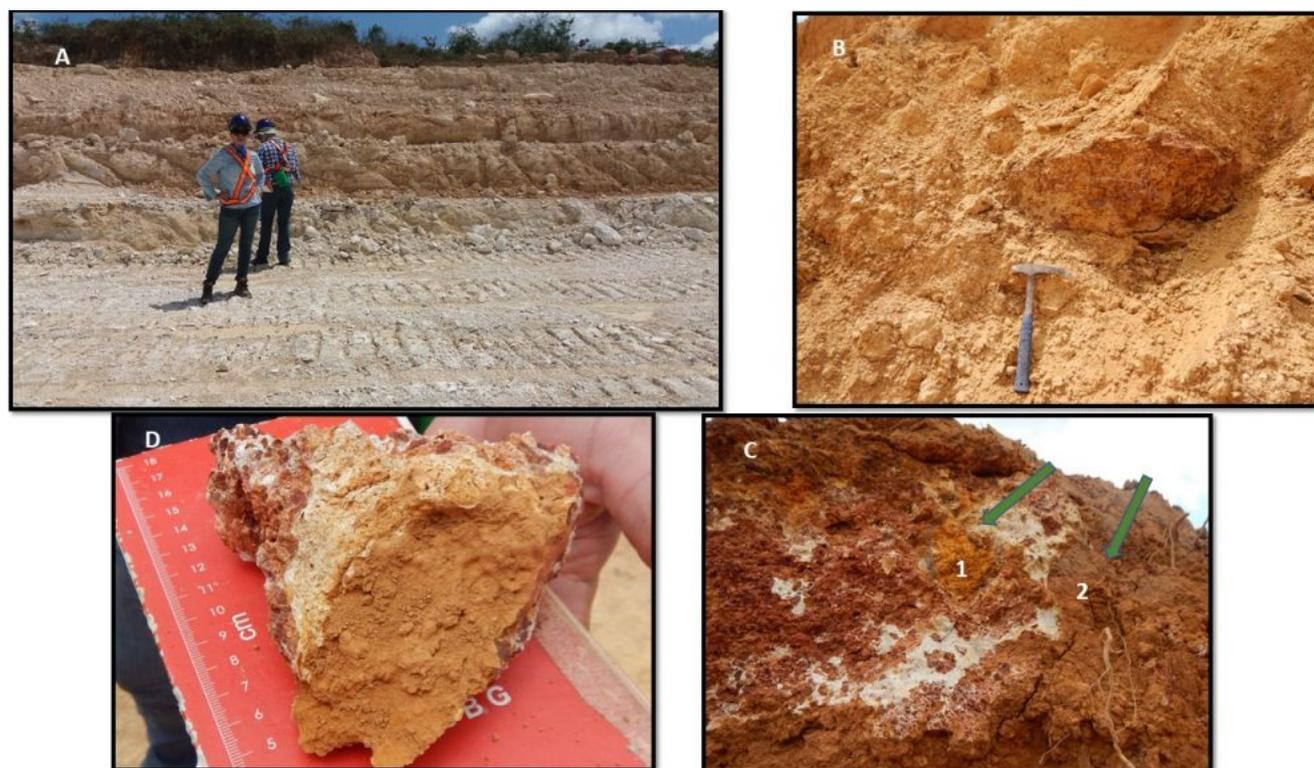


Figura 2 – A: Exposição dos fosfatos de alumínio na frente de lavra na mina de Sapucaia: na base o horizonte argiloso fosfático, em seguida nas duas bancadas o minério principal a base de fosfatos de alumínio, crandallita-goyazita, e no topo colúvio com blocos métricos de crosta ferro-aluminosa-fosfática; B: o colúvio com blocos de crosta ferro-aluminosa-fosfática parcialmente decomposta em matriz de argila e fosfatos de alumínio; C: Crosta ferro-aluminosa-fosfática tipo pele-de-onça modificada por raiz pretérita (1) e atual (2); D: Cimento da crosta ferro-aluminosa-fosfática alterado pela atividade radicular levando a formação de material terroso a argiloso amarelado.

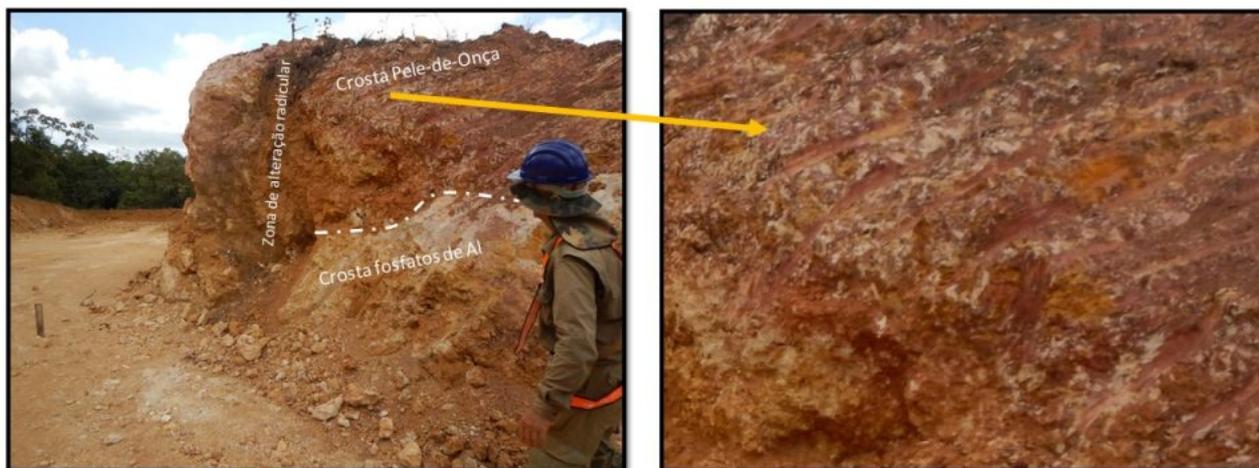


Figura 3 – À esquerda a crosta ferro-aluminosa-fosfática tipo pele-de-onça no topo em contato abrupto com a crosta de fosfatos de alumínio abaixo, sendo atravessados indistintamente por intensa alteração intempérica proporcionada por expressiva atividade radicular sub atual a atual. À direita detalhe do padrão pele-de-onça da crosta ferro-aluminosa-fosfática, implantada diretamente sobre o mosqueado.



Figura 4 – Exemplo da crosta ferro-aluminosa-fosfática lembrando parcialmente a textura tipo pele-de-onça com fosfatos verdes de ferro (indicados pelas setas vermelhas). Esse padrão da crosta mostra derivação direta do mosqueado. Tamanho maior da amostra: 25 cm.

#### *Os fosfatos de ferro verdes*

Os fosfatos verdes em geral se encontram no topo da crosta ferro-aluminosa-fosfática, em geral aflorante, preenchendo parcialmente cavidades disformes de dissolução dentro do cimento constituído por fosfatos de alumínio ou mesmo dentro dos nódulos ferruginosos vermelhos, ou ainda no contato entre o cimento e os nódulos. Também invadem e substituem os fosfatos de alumínio do cimento bem como a hematita e os fosfatos dos nódulos (Figuras 4 e 5)

As análises de difração de raios X (Figura 6) permitiram identificar neste primeiro momento a mitridatita entre os minerais de ferro verdes esperados. As análises químicas parciais obtidas por FRX portátil (Tabela 1) mostram que os materiais verdes são constituídos de fosfatos de ferro e/ou cálcio, destacando-se os elevados valores de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inclui FeO) e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, plenamente compatível com esses fosfatos, e no caso, a mitridatita; também foram identificados teores significativos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr e SiO<sub>2</sub>, que ao lado dos de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respondem certamente pelo intercrescimento com crandallita-goyazita, o principal mineral do cimento, além de quartzo granular (Costa & Lemos, 2000; Costa et al., 2016).

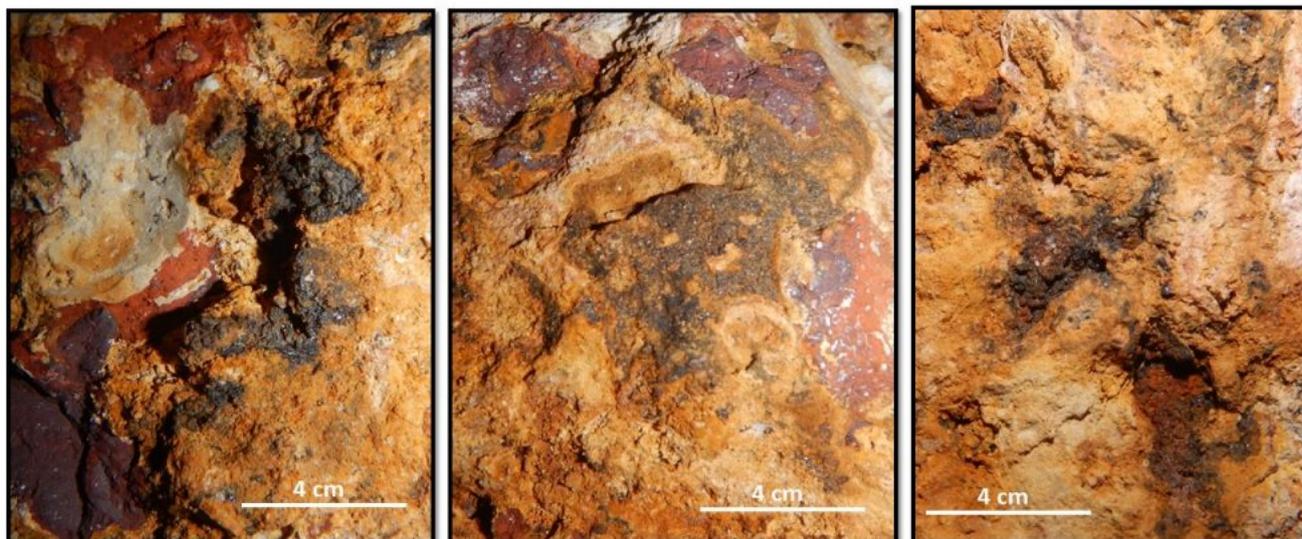


Figura 5 – Modos de ocorrência dos fosfatos verdes a verde escuros na crosta ferro-aluminosa-fosfática da amostra indicada na figura 4. À esquerda os fosfatos verdes preenchendo parcialmente cavidades disformes dentro do cimento de fosfatos de alumínio; ao centro os fosfatos verdes invadindo o cimento de fosfatos de alumínio e os nódulos de hematita; à direita os mesmos fosfatos verdes ocupando várias pequenas cavidades dentro do cimento de fosfatos de alumínio ou ainda invadindo o cimento.

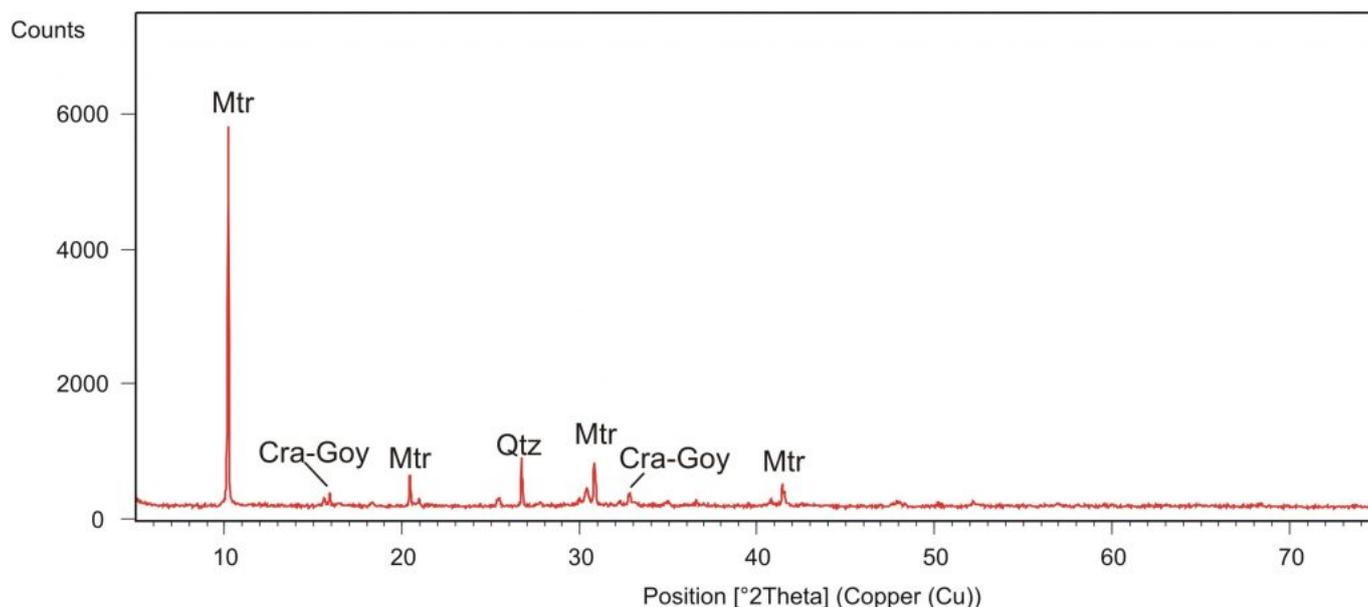


Figura 6 – Difratoograma de raios x de pequena alíquota dos fosfatos verdes de ferro, mas apenas a mitridatita foi identificada, instalados na crosta ferro-aluminosa-fosfática. Cra-Goy: crandallita-goyazita; Mtr: mitridatita; Qtz: quartzo.

A massa verde a verde escura sob microscópio óptico constitui-se predominantemente por agregados aciculares radiais a tabulares de mitridatita (figura 7), cujas feições diagnósticas são a cor amarela pálida, com forte pleocroísmo de laranja e vermelho intenso, índice de refração  $> 1,54$ , relevo alto positivo, extinção reta, cores de interferência de 3<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup> e sinal de alongação positivo. A mitridatita apresenta-se em substituição aos nódulos de hematita e/ou goethita microcristalinos e em especial ao cimento esbranquiçado formado pelos fosfatos de alumínio, sendo o mais típico a crandallita-goyazita. No contato com os nódulos ela forma um córtex com bordas irregulares e corroídas, quando desenvolve seus cristais.

Localmente ocorrem cristais alaranjados e fibrorradiais de goethita e cristais verde escuros, provavelmente de beraunita, como produto de alteração da mitridatita (Figura 7). A massa de fosfatos de Fe e de Al no seu todo contém cristais (representam grãos) dispersos de zircão, turmalina e quartzo. O zircão é incolor e levemente arredondado, enquanto a turmalina é verde azulada em grãos bem arredondados e quase esféricos. O quartzo, por sua vez, é incolor e se apresenta como grãos angulosos e em parte fraturados.

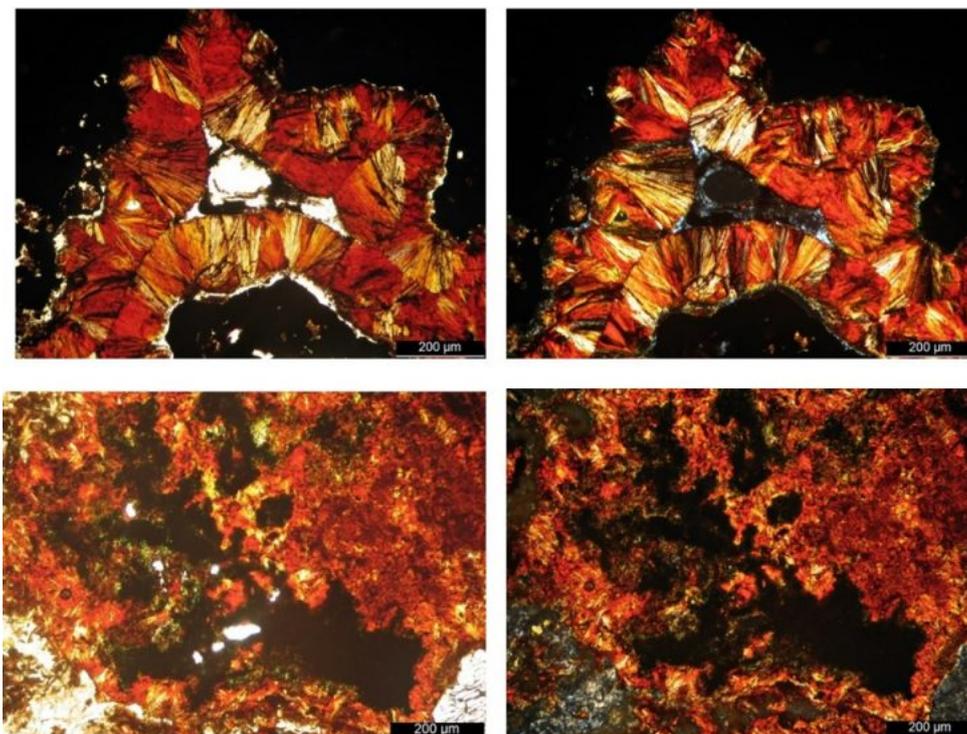


Figura 7 – Os minerais verdes de ferro e associados sob o microscópio ótico. As duas imagens acima destacam o hábito fibrorradial da mitridatita e seu forte pleocroísmo, sob nicóis paralelos e cruzados, respectivamente; As duas abaixo os cristais de mitridatita alterando-se localmente para beraunita (verde escuro), sob nicóis paralelos e cruzados, respectivamente.

Tabela 1 – Composição química parcial obtida por fluorescência de raios x portátil a partir de amostra pulverizada. Não foi possível determinar Na e Mg, por limitação instrumental. Nas 23 análises de MEV/EDS realizadas não se detectou nem Na e nem Mg.

Análises	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Sr	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Total
1	6,32	11,60	27,50	11,50	2,82	0,098	1,98	21,30	0,14	83,26
2	7,46	10,50	29,60	11,60	3,05	0,080	2,01	20,80	0,13	85,23
Média	6,89	11,05	28,55	11,55	2,93	0,089	1,99	21,05	0,13	84,24

Sob o microscópio eletrônico de varredura com apoio de análises químicas obtidas por EDS a massa de fosfatos de ferro verdes é formada predominantemente por agregados de cristais tabulares de mitridatita (Figura 8A a D), cristais discóides de hematita (Figura 8A) e por vezes cristais prismáticos hexagonais tipo crandallita-goyazita (Figura 8A, D). A mitridatita se apresenta tipicamente em cristais bem formados com os pinacoides {010} relativamente muito desenvolvidos, os quais lhes confere o aspecto geral tabular; por vezes as faces do prisma {110} estão bem delineadas, mas com contornos ligeiramente arredondados, e que foram, preferencialmente, alterados em parte por corrosão química, que é denotada por figuras de dissolução pontuais, gerando micro cavidades, restando uma trama irregular do mineral

(Figura 8 B a D).

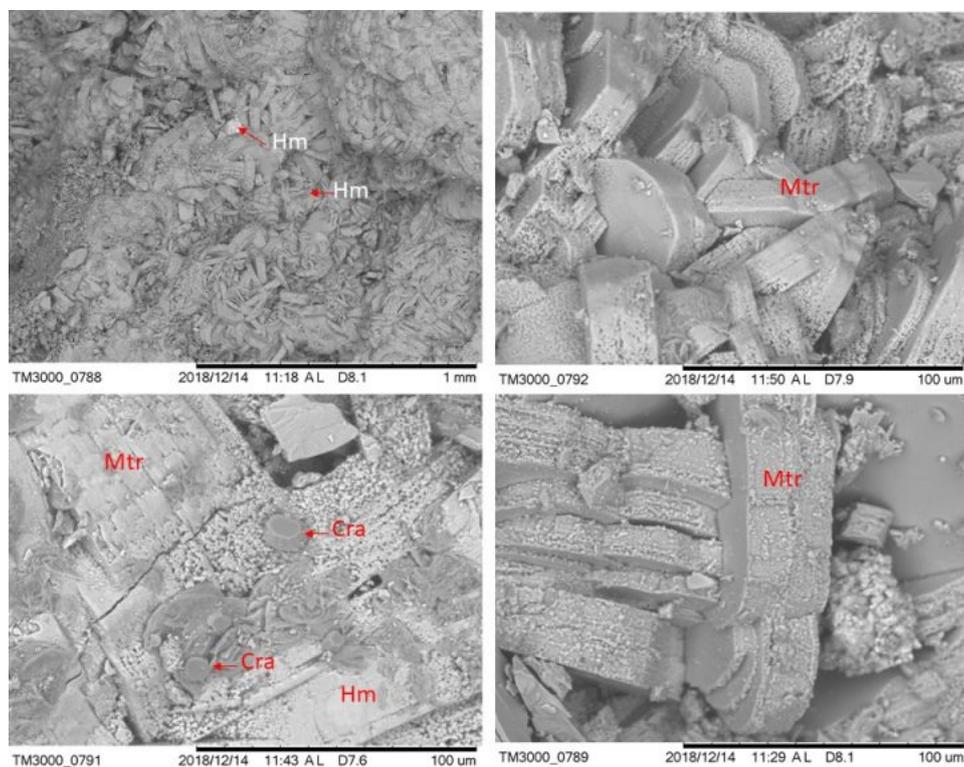


Figura 8 – Imagens de micro área de domínio de mitridatita vista sob microscópio eletrônico de varredura. A: massa microcristalina formada principalmente de cristais tabulares de mitridatita, refletindo os pinacoides {010}; B: Detalhe de cristais tabulares de mitridatita parcialmente com figura de dissolução em parte de sua forma {110}; C: novo detalhe desses cristais com forte dissolução; D: zona de maior alteração de mitridatita (Mtr) com ocorrências de zona de hematita (Hm) e cristais prismático hexagonais de crandallita (Cra).

As análises químicas obtidas por MEV/EDS reforçam aquelas por FRX portátil e estão de conformidade com a mineralogia, não permitindo caracterizar a presença de dufrenita e beraunita na massa dos fosfatos de ferro verdes, como inferidos pelas observações de campo e em parte por microscopia ótica. Embora todas análises apresentem sempre os mesmos componentes químicos, O, Fe, P e Ca, como dominantes, além de Al e C, em concentrações mais baixas, os valores dos primeiros são muito variáveis, embora sempre onipresentes (Tabela 2), e estão de conformidade com a mitridatita, cujas variações devem retratar as inclusões de hematita e crandallita-goyazita e a natureza do material. Si e Cl foram detectados esporadicamente. A presença de carbono é interpretada como possível relicto de matéria orgânica, ou mesmo algum carbonato de Fe, embora não tenham sido identificados por DRX, ou ainda serem parte da estrutura dos fosfatos. As análises com teores de Fe acima de 40% parecem refletir a inclusão de hematita e os teores de Al de crandallita-goyazita.

Tabela 2 – Composição química semiquantitativa dos cristais tabulares de fosfatos verdes de ferro de Sapucaia (Bonito, Pará) obtida por MEV/EDS.

Elementos químicos (% em peso) / Análises	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C	4.53	-	4.08	4.56	4.98	-	5.23	-	13.55	-	12.99	5.25
O	48.30	37.163	48.93	32.771	60.08	34.34	30.32	27.41	50.11	38.91	33.86	27.26
Al	1.21	1.68	3.63	1.61	0.45	1.56	1.37	2.39	2.38	2.97	1.74	1.38
P	11.45	7.91	6.52	6.77	9.96	6.44	5.49	6.22	6.89	7.75	5.08	5.67
Ca	9.70	6.64	5.27	6.49	7.22	8.19	6.62	4.13	4.23	5.11	3.56	3.95
Fe	24.8	46.6	31.57	47.80	17.30	49.47	50.96	59.85	22.84	45.29	42.77	56.48

## CONCLUSÕES

A presença de mitridatita e talvez beraunita na crosta ferro-aluminosa-fosfática de Sapucaia em Bonito, reforça em primeiro lugar a sua relação genética com os demais depósitos de fosfatos lateríticos da região do Gurupi, e que estes, localmente, tiveram suas crostas expostas às condições pantanosas ou como substrato lacustre, o que é muito provável, tendo em vista que são muito duras e impermeáveis, podendo acumular água e matéria orgânica. Essas condições têm sido encontradas em outros depósitos pelo mundo em que corpos fosfáticos, independente se crosta laterítica ou não, serviram de substrato para ambientes como esses. Situações similares foram descritas sobre as crostas da região de Paduari às margens do rio Negro recobertas com pântanos, em que o fosfato de ferro dominante é a vivianita, e também em Carajás no contato entre sedimentos lacustres e a formação ferrífera bandada e lateritizada na base. Não se descarta a possibilidade de ocorrência de dufrenita e beraunita em Bonito, pois a amostragem não foi abrangente.

### *Agradecimentos*

Ao CNPQ pelo apoio financeiro (taxa de bancada 305015/2016-8) e à empresa Phosfaz através de seu geólogo Daniel Chaves pela excelente acolhida e orientação na mina a todos participantes da excursão Intemperismo realizada de 26 a 28.11.2018 com apoio do PPGG e do IG/UFPA.

## REFERÊNCIAS

Costa, M.L., Costa, W.A.M., Schwab, R.G., 1980. Mineralogia das ocorrências de fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Brasil). SBG, Congresso Brasileiro Geologia. Balneário de Camboriú, Anais 4:1982–1996.

Costa, M.L. 1990. Geologia, mineralogia, geoquímica e epigênese dos fosfatos lateríticos de Jandiá. *Geochimica Brasiliensis*, 4 (1): 85-110.

Costa, M.L. & Lemos, V.P. 2000. Siderita e vivianita em crostas lateríticas alteradas epigeneticamente (Paduari, Amazonas). *REM*, 53 (2): 101-107

Costa, M.L., Leite, A., Pöllmann, H. 2016. A laterite-hosted APS deposit in the Amazon region, Brazil: The physical-chemical regime and environment of formation. *Journal of Geochemical Exploration*, 170: 107–124.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.015>

Frost, R.L., López, A., Scholz, R., Xi, Y., Lana, C. 2014. The molecular structure of the phosphate mineral beraunite  $\text{Fe}_2\text{Fe}_5\text{3}^+(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5\text{4H}_2\text{O}$  – A vibrational spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128: 408–412.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.198>

Huisman, H., Ismail-Meyer, K., Sageidet, B.M., Joosten, I. 2017. Micromorphological indicators for degradation processes in archaeological bone from temperate European wetland sites. *Journal of Archaeological Science*, 85: 13-29. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.06.016>.

Lemos, V.P., Costa, M.L., Lemos, R.L., Faria, M.S.G., 2007. Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction. *Quim. Nova*, 30 (1): 36-40.

Schwab, R.G., Costa, M.L., Oliveira, N.P., 1983. Über die Entwicklung von Bauxiten und Phosphat-Laterite der Region Gurupi (Nord-Brasilien). *Zbl. Geol. Paläont.*, 1 (3/4): 563–580.



[10.31419/ISSN.2594-942X.v52018i3a13MLC](https://doi.org/10.31419/ISSN.2594-942X.v52018i3a13MLC)