SENEGALITA, $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)$, NOS FOSFATOS LATERÍTICOS DO PARÁ E MARANHÃO (AMAZÔNIA ORIENTAL)

MARCONDES LIMA DA COSTA* e MARIA DE FÁTIMA FERNANDES REYMÃO**

ABSTRACT Senegalite, $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)$, from the occurrences of Pará and Maranhão (Eastern Amazônia), contrary that from Senegal, where it is found as a rare mineral, composes a very well-defined horizon up to 6 m thick in Cansa Perna (PA) and occurs as druses in Pirocaua (MA). Senegalite is orthorhombic, $P2_1nb$; $a_0 = 7,658 \pm 1$, $b_0 = 9,690 \pm 2$ and $c_0 = 7,595 \pm 1$ Å; $Z = 4$, $G_{\text{calc.}} = 2,568$ and $H = 5,5 - 6,5$. The strongest lines in the powder diffraction pattern are: 3,829 (10), 4,10 (9), 5,39 (3) and 2,988 (8) Å. The DTA curve shows three endothermic reactions, which correspond to the successive losses of crystallization and constitution water and to an exothermic reaction at 980°C with berillite formation. The infrared spectrum points out the presence of OH and H_2O groups as well as indicates symmetry reduction of the PO_4 tetrahedra. Senegalite from these occurrences was formed by intense lateritization processes on phosphorous-rich rocks, and it occurs associated with variscite, crandallite-goyazite, wavelite, augelite, wardite, anatase and goethite/hematite, which is the typical mineral association of the laterites from the investigated region.

INTRODUÇÃO A senegalita, $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)$, foi descrita pela primeira vez por Johan (1976) como um raro mineral do chapéu-de-ferro dos depósitos de magnetita de Kouroudiako, no Senegal. Ela aí ocorre associada a outros fosfatos, como augelita, wavelita, crandalita e turquesa. Costa (1980), estudando em 1976 as lateritas fosfáticas do Pará e Maranhão (Amazônia Oriental), encontrou nelas em abundância um fosfato de alumínio ao qual denominou informalmente de mineral-A e posteriormente identificou como sendo senegalita (Costa et al. 1980, Costa & Sá 1980). Essa senegalita ocorre como um mineral principal do depósito de fosfato de alumínio do Morro do Cansa Perna no Pará, e forma drusas revestindo cavidades centimétricas no depósito similar da Serra do Pirocaua, no Maranhão (Fig. 1). Ela encontra-se associada com augelita, variscita, crandalita e wavelita, além de goethita e hematita no *horizonte de fosfatos* e também na *crosta ferruginosa* (Costa & Sá 1980, Costa 1982, Reymão & Lima 1982).

O presente trabalho descreve estas novas ocorrências de senegalita, desta vez como um mineral abundante, congregando suas propriedades morfológicas, físicas, cristalográficas e cristal químicas, seu modo de formação e de ocorrência. Os resultados foram obtidos através de pesquisas realizadas no Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas (NCGG) da Universidade Federal do Pará e no Mineralogisches Institut da Universidade Erlangen-Nuremberg na República Federal da Alemanha. No NCGG foram feitas as análises químicas, mineralógicas, térmicas diferenciais e de espectrometria no infravermelho. Os estudos cristalográficos refinados e a microfotografia eletrônica foram realizados no Mineralogisches Institut.

PROPRIEDADES FÍSICAS E ÓTICAS A senegalita de Pirocaua se apresenta em cristais milimétricos, tabulares (Fig. 2), transparentes e com brilho vítreo, e às vezes está envolvida por película ou por pequenos cristais de goethita.

Figura 1 – Ocorrências (●) de fosfatos lateríticos no Pará e no Maranhão (Amazônia Oriental). 1) Morro do Cansa Perna (PA), 2) Serra do Pirocaua (MA).

No Cansa Perna ela ocorre na forma maciça e cavernosa, em cor branca, com aspecto de sílex, em fratura conchoidal e cortante. Ao microscópio observam-se pequenas drusas de cristais transparentes, tabulares e anisotrópicos. Na Tab. 1 estão sumariadas as principais propriedades físicas e óticas do mineral nos depósitos estudados e no Senegal. A densidade foi obtida por meio de imersão em líquidos pesados e de medidas com o picnômetro.

* Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas e Departamento de Geologia, Universidade Federal do Pará. Cx. Postal 1611, CEP 66000, Belém, PA, Brasil

** Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas e Departamento de Química, Universidade Federal do Pará. Cx. Postal 1611, CEP 66000, Belém, PA, Brasil

Figura 2 – Fotomicrografia eletrônica dos cristais de senegalita, $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$, de Pirocaua (MA), apresentando as formas $\{110\}$, $\{010\}$, $\{011\}$ e $\{502\}$.

Tabela 1 – Propriedades físicas e óticas da senegalita, $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$, das ocorrências de fosfatos do Cansa Perna (PA) e Pirocaua (MA), Amazônia Oriental, comparadas com a do Senegal

	Pirocaua e Cansa Perna	Senegal*
Dureza	5,5 – 6,5	5,5
Densidade med.	2,56	2,552
Densidade cal.	2,568	2,551
n_α	1,562	1,562
n_β	1,566	1,566
n_γ	1,576	1,587
2 V _{calc.}	biaxial + 64°	biaxial + 48°

* Segundo Johan (1976)

PROPRIEDADES CRISTALOGRAFICAS Os cristais de senegalita são tabulares, em formas simples, normalmente segundo a zona prismática com formas $\{010\}$, $\{110\}$ e raramente $\{100\}$, terminação domática $\{502\}$ e $\{011\}$ e piramidal $\{111\}$ (Fig. 2). As demais propriedades estão sumariadas na Tab. 2. Os dados cristalográficos da senegalita foram obtidos por difração de raios X (precessão, câmara de Weissenberg e método do pó; radiação $CuK\alpha_1$) e refinados com a ajuda de um microcomputador utilizando o método dos mínimos quadrados.

Os picos do difratograma de raios X da senegalita estão representados na Tab. 3. Foram observadas apenas pequenas diferenças nos valores de d e respectivas intensidades relativas entre a senegalita do Cansa Perna e a do Pirocaua. Tais diferenças são creditadas ao intercrescimento criptocrystalino da senegalita com a variscita no Cansa Perna. A

amostra de Pirocaua é praticamente pura e foi assim considerada para o estudo cristalográfico da Tab. 3.

Tabela 2 – Propriedades cristalográficas da senegalita, $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$, da ocorrência de fosfatos de Pirocaua (MA) comparadas com a do Senegal

	Pirocaua	Senegal	
		(a)	(b)
$a_0 =$	$7,658 \pm 1 \text{ \AA}$	$9,678 \pm 2 \text{ \AA}$	$7,675 \pm 4 \text{ \AA}$
$b_0 =$	$9,690 \pm 2 \text{ \AA}$	$7,597 \pm 2 \text{ \AA}$	$9,711 \pm 4 \text{ \AA}$
$c_0 =$	$7,595 \pm 1 \text{ \AA}$	$7,668 \pm 2 \text{ \AA}$	$7,635 \pm 4 \text{ \AA}$
	Ortorrômico	Ortorrômico	Ortorrômico
	$P2_1nb$	$Pna2$	$P2_1nb$
Z =	4	4	4

(a) Segundo Johan (1976) e (b) Segundo Keegan *et al.* (1979)

A estrutura da senegalita foi investigada por Keegan *et al.* (1979), que concluíram tratar-se de uma estrutura baseada em cadeias de composição: $[5] Al [6] Al (OH)_3 (H_2O) (O_p)_4$ ou $[5] Al [6] Al \phi_8$, onde ϕ é o oxigênio coordenante e O_p é o oxigênio do fosfato. Duas cadeias de simetria equivalente se dispõem paralelas a $[101]$ e $[\bar{1}01]$.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA A senegalita foi analisada quimicamente por via úmida clássica, colorimetria, absorção atômica e fluorescência de raios X utilizando os cristais de Pirocaua e o material maciço do Cansa Perna, os quais apresentam composições químicas similares, à semelhança com a senegalita do Senegal, como mostra a Tab. 4.

Elementos-traço como Sr, Rb, Ba, Zr, Nb, La, Ce e Nd, que foram analisados por fluorescência de raios X, estão relativamente pouco concentrados na senegalita, bem como na augelita e variscita, porém estão presentes em teores muito elevados na crandalita-goyazita (Tab. 5), mineral associado à senegalita do Cansa Perna e Pirocaua e às outras ocorrências de fosfatos lateríticos da Amazônia Oriental (Costa 1980, Costa *et al.* 1980).

ESTUDO TÉRMICO Os termogramas foram obtidos com módulo Deltatherm D-2000-16 com registro automático, termopares de platina e platina-ródio 13%, tendo alumina como suporte inerte, mistura nas proporções de 25% (massa/massa), velocidade de 10°C/min e temperatura máxima de 1100°C. O termograma da senegalita do Cansa Perna e Pirocaua diverge parcialmente do apresentado por Johan (1976) para aquela do Senegal, como mostra a Fig. 3. Ele apresenta três reações endotérmicas com os máximos localizados a 250°C, 300°C e 458°C, correspondentes a perdas sucessivas de água de cristalização e liberação de água de constituição, representada pelo grupo OH (efeito endotérmico desdobrado em dois picos a 458°C e 470°C). No efeito endotérmico máximo, desapareceram as linhas difratométricas da senegalita, surgindo outras linhas indicadoras de uma nova fase, que não foi possível identificar. O pico exotérmico às proximidades de 980°C representa profunda modificação estrutural, caracterizada pela formação de berlinita, $AlPO_4$, com estrutura tipo tridimita. Esta reação foi apenas inferida por Johan (1976).

Tabela 3 – Padrão difratométrico da senegalita, $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$, de Pirocaua (MA), comparada com a do Senegal. Radiação $CoK\alpha-1$, filtro de ferro, para a amostra aqui investigada

Pirocaua (MA)				Senegal (*)			
d Å obs.	d Å calc.	I	hkl	d Å obs.	d Å calc.	I	hkl
5,97	5,98	2	011	6,00	5,97	4	110
5,39	5,39	9	101	5,41	5,40	7	011
4,71	4,71	6	111	4,73	4,71	5	111
4,10	4,09	9	120	4,089	4,092	9	201
3,829	3,83	10	200	3,834	3,835	10	002
3,798	3,798	3	002				
3,599	3,605	8	121	3,610	3,604	8	211
3,534	3,537	5	012	3,536	3,536	3	120
3,327	3,230	1	030				
3,212	3,211	7	211	3,212	3,211	6	121
2,988	2,989	8	022	2,990	2,988	9	220
2,788	2,785	1	122	2,795	2,795	4	212
2,698	2,697	<1	202	2,693	2,699	1	022
2,596	2,598	3	212	2,600	2,599	5	122
2,449	2,450	<1	013				
2,420	2,420	4	301	2,420	2,422	6	013
					2,420		
2,347	2,348	4	311	2,348	2,350	8	113
					2,348		
2,335	2,333	1	113				
2,308	2,308	<1	041	2,307	2,307	1	401
					2,306		
2,243	2,244	<1	023	2,249	2,244	2	230
2,209	2,210	1	141	2,210	2,208	3	411
2,165	2,165	<1	321				
2,155	2,154	<1	123	2,156	2,154	2	231
2,069	2,070	4	312	2,070	2,071	7	123
1,992	1,993	<1	033	2,048	2,047	1	402
1,977	1,977	1	241	1,975	1,976	4	412
1,973	1,973	1	142				
1,940	1,941	1	322				
1,937	1,931	1	331				
1,929	1,928	3	133	1,929	1,928	7	331
1,915	1,915	<1	400				
1,899	1,899	<1	004				
1,811	1,811	<1	114	1,809	1,811	4	141
1,781	1,781	<1	420				
1,767	1,767	1	233 313	1,767	1,769	5	133
					1,768		240
					1,767		332
1,726	1,726	1	052	1,727	1,725	1	520
1,709	1,710	-1	402	1,708	1,712	1	024
1,702	1,702	-1	204				
1,684	1,684	-1	412 152	1,682	1,685	3	512
					1,683		

(*) Segundo Johan (1976)

ESPECTRO NO INFRAVERMELHO Os espectros cobriram a região de 4 000 a 400 cm^{-1} , medidos com espectrômetros de absorção IR mod. 337 e mod. 180 (ambos Perkin-Elmer). As amostras foram emulsionadas com nujol e as pastilhas foram colocadas entre placas de KBr. O espectro para a senegalita do Cansa Perna (PA) e Pirocaua (MA) está representado na Fig. 4. Na região de 3 700 cm^{-1} a 3 100 cm^{-1} aparecem duas bandas intensas e nítidas, características de frequência de estiramento simétrico e anti-simétrico do grupo OH e água de constituição e cristalização. A banda a 1 680 cm^{-1} confirma a presença de água de cristalização ou de constituição. Já a banda larga encontrada na região de 1 250 a 1 000 cm^{-1} com vários desdobramentos é típica das vibrações de valência do grupo PO_4 (modo ν_4), também indicados pelas bandas 920, 600 (esta última des-

dobrada em 630 e 560 cm^{-1}) e 420 cm^{-1} , correspondentes aos modos ν_1 , ν_4 e ν_2 , respectivamente. Estas inúmeras bandas permitem ver o rebaixamento da simetria dos tetraedros PO_4 .

A banda próxima de 830 cm^{-1} está associada às vibrações envolvendo H_2O e íons metálicos como ao modo de deformação M-OH característico de compostos hidroxilados. A ligação M-O está representada pela banda 480 cm^{-1} . Este espectro é comparável ao apresentado por Johan (1976) para a senegalita de Kouroudiako, no Senegal.

MODO DE OCORRÊNCIA A senegalita é característica da parte superior do *horizonte de fosfatos* e da *crosta ferruginosa* que lhe está imediatamente acima nos depósitos de fosfatos do Cansa Perna e Pirocaua. Os depósitos

Tabela 4 – Composição química da senegalita, $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$, do Cansa Perna (PA) e Pirocaua (MA) comparada com a do Senegal

% em peso	Cansa Perna/ Pirocaua	Senegal*	Teórica
Al_2O_3	47,24	46,23	46,79
Fe_2O_3	—	0,28	—
P_2O_5	32,46	31,83	32,57
CaO	0,39	—	—
SrO	0,07	—	—
H_2O^+	19,53	21,00	20,64
H_2O^-	0,21	—	—
Total	99,90	99,34	100,00

(*) Segundo Johan (1976)

Figura 3 – Curva de análise térmica diferencial para a senegalita do Pará e do Maranhão (Amazônia Oriental).

Tabela 5 – Distribuição dos elementos-traço (em ppm, exceto Sr em Jandiá que está em % em peso) em lateritas ricas em senegalita (Se), variscita (V), augelita (Au), crandalita-goyazita (Cn) e goethita (Gt) no Pará e no Maranhão, Amazônia Oriental (Costa 1980, Costa et al. 1980)

	Sr	Rb	Ba	Zr	Nb	La	Ce	Nd	Composição mineralógica (% em peso)
Senegalita	348	—	131	541	24	10	19	14	95Se, 5 Gt
C. Perna	3745	10	621	454	33	21	40	30	80V, 9Gt, 6Cn, 5Cn
Variscita	1700	—	174	136	11	12	33	nd	90Au, 10V
C. Perna	5,0%	1127	946	2097	136	71	98	40	77Cn, 230Qz
Augelita									
Pirocaua									
Crandalita									
Jandiá									

Qz: quartzo; nd: não determinado; —: não detectado

Figura 4 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a senegalita do Pará e do Maranhão (Amazônia Oriental). A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer); B) Registro em espectrofotômetro mod. 180 (P. Elmer).

se formaram no Eoceno-Oligoceno, a partir de intenso intemperismo laterítico de filitos e xistos do Pré-cambriano Médio do Grupo Gurupi contendo fosfatos primários (Costa *et al.* 1980, a Costa 1982).

No Morro do Cansa Perna, a senegalita e a variscita constituem um horizonte com cerca de 6 m de espessura, sob a forma de massas criptocristalinas, podendo conter pequenas cavidades revestidas com diminutos cristais de senegalita ou de wavelita. Em Pirocaua, massas criptocristalinas de augelita contêm cavidades centimétricas revestidas com pequenos cristais de senegalita ou wavelita.

No Cansa Perna, a senegalita se formou a partir da variscita e está associada a esta e à wavelita, vardita, crandalita-goyazita, anatásio, goethita e hematita. Em Pirocaua, ela se originou aparentemente da hidratação da augelita, sendo depositada conjuntamente com a wavelita. Nessa ocorrência, a sequência de deposição é a seguinte:

variscita ⇒ augelita ⇒ senegalita
crandalita wavelita

Cálculos termodinâmicos indicam que a senegalita se depositou às expensas dos outros fosfatos de alumínio, em condições de maior atividade de Al^{3+} , e menor de H_3PO_4 e

H_4SiO_4 , e pH ácido (Costa 1982, Lima & Reymão 1983). Isto mostra que a senegalita está restrita às fases finais de desenvolvimento das lateritas. As observações de campo confirmam a restrição da senegalita à alta atividade de Al^{3+} , pois esse mineral até agora só foi encontrado nas lateritas sobre rochas ricas em Al_2O_3 . A senegalita e os outros fosfatos associados constituem uma assembléia mineralógica típica das lateritas fosfáticas, em particular os da Amazônia Oriental.

Agradecimentos Os autores agradecem às seguintes instituições e pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho: Mineralogisches Institut da Universidade Erlangen-Nuremberg (RFA), na pessoa do Prof. R. Fischer, que orientou os trabalhos de cristalografia; ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da UFPa, pela oportunidade de realizar os estudos geológicos e analíticos, como parte do projeto Fosfatos do Nordeste do Pará e Noroeste do Maranhão; e ao geólogo J. Apperl, pela confecção das microfotografias eletrônicas. Durante a execução da maior parte deste trabalho, o primeiro autor foi bolsista do Deutscher Akademischer Austauschdienst – DAAD e o segundo, do Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor Nuclear – PRONUCLEAR, aos quais externam os seus agradecimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, M.L. – 1980 – *Geologia, mineralogia, geoquímica e gênese das ocorrências de fosfatos de alumínio do Pará e Maranhão*. Belém – PA. 132p. (Tese de mestrado, NCGG/UFPa. Inédita.)
- COSTA, M.L. & SÁ, J.H.S. – 1980 – Os fosfatos lateríticos da Amazônia Oriental: geologia, mineralogia, geoquímica e correlação com as bauxitas da Amazônia. In: CONGR. BRAS. GEOL., 31, Camboriú, 1980. *Anais...* Camboriú, SBG. v. 3, p. 1459-1472.
- COSTA, M.L.; COSTA, W.A.M.; SCHWAB, R.G. – 1980 – Mineralogia das ocorrências de fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Brasil). In: CONGR. BRAS. GEOL., 31, Camboriú, 1980. *Anais...* Camboriú, SBG. v. 4, p. 1982-1996.
- COSTA, M.L. – 1982 – *Petrologisch-geochemische Untersuchungen zur Genese der Bauxite und Phosphat-Laterite der Region "Gurupi" (Ost-Amazonien)*. Erlangen (RFA), 198 p. (Dissertação de Doutorado, Mineralogisches Institut. Universität Erlangen-Nürnberg.)
- JOHAN, Z. – 1976 – Sénégallite, $Al_2(PO_4)(OH)_3 \cdot H_2O$, un nouveau minéral. *Lithos*, 9: 165-171.
- KEEGAN, T.D.; ARAKI, T.; MOORE, P.B. – 1979 – Senegalite, $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$, a novel structure type. *Am. Mineralogist*, 64: 1243-1247.
- LIMA, W.N. & REYMÃO, M.F.F. – 1983 – Estudo termodinâmico teórico aplicado à gênese e às alterações de hidroxifosfatos naturais: fosfatos lateríticos de Jandiá (PA) e Pirocaua (MA). *Rev. Bras. Geoc.*, 13(1): 41-51.
- REYMÃO, M.F.F. & LIMA, W.N. – 1982 – Caracterização de hidroxifosfatos por espectroscopia no infravermelho e análise térmica diferencial: amostras de Pirocaua (MA) e Jandiá (PA). In: CONGR. BRAS. GEOL., 32, Salvador, 1982. *Anais...* Salvador, SBG. v. 2, p. 682-694.

MANUSCRITO

Recebido em 09 de janeiro de 1984

Revisão aceita em 01 de outubro de 1984

Confirmastes nestes lugares monótonos o que Newton descobriu sem sair de casa.

Voltaire, sobre a expedição de Maupertius ao Peru para confirmar o achatamento da Terra nos pólos.