

NÃO CIRCULA

J. V. VALARELLI



**O MINÉRIO DE MANGÃNES
DA SERRA DO NAVIO, AMAPÁ**

*orient: William Gerson
Robim de Camargo*

DEDALUS - Acervo - IGC



30900010144

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras

J. V. VALARELLI

*Homem da Serra
Fungo de Serra
Ueiros Robert
V. Serra
Doutor*

**O MINÉRIO DE MANGÃNES
DA SERRA DO NAVIO, AMAPÁ**

CAPH-516

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras

1967 - Doutorado

**O MINÉRIO DE MANGANÉS DA SERRA DO
NAVIO, AMAPÁ**

J. V. Valarelli

ÍNDICE

RESUMO	1
INTRODUÇÃO	2
TRABALHOS PRÉVIOS	4
GEOLOGIA	6
METODOLOGIA	11
AMOSTRAGEM	11
MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FÍSICAS	12
ESTUDO ÓPTICO	12
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	13
ESTUDO TÉRMICO	20
OUTROS MÉTODOS	21
MINÉRIO	23
GENERALIDADES	23
MINERALOGIA	27
Criptomelana	27
Pirolusita	66
Manganita	95
Litioforita	99
Minerais de ganga	117
GENESE	125
Considerações gerais	125
Intemperismo do protominério ..	128
Formação dos diferentes tipos de minério	129
CONCLUSÕES	137
AGRADECIMENTOS	141
BIBLIOGRAFIA	143

RESUMO

Este trabalho sobre o minério de manganês da Serra do Navio (SNV) analisa os seguintes minerais: criptomelana e os minerais correlacionados do tipo "alfa", polianita, pirolusita, groutita, manganita e hidróxidos de manganês com outros metais, como a litioforita.

São fornecidos os dados obtidos através de estudo óptico, térmico, de infravermelho e de difração de raios X, de todos os minerais acima citados, assim como os resultados de pesquisas sobre a morfologia (pirolusita), cálculo e variação de parâmetros (criptomelana e pirolusita), difração e microscopia eletrônicas (litioforita), análises espectrográficas e termodiferenciais.

O minério é constituído, principalmente, de minerais do tipo "alfa", erroneamente denominados de "psilomelanas", de um modo genérico, quando na realidade, a espécie predominante é a criptomelana. Subsidiariamente, ocorrem pirolusita, manganita e hidróxidos de manganês e outros metais.

A ganga é constituída dos seguintes minerais: argilas (caulinita), micas (sericita e illita), minerais de Fe (goethita e hematita), alumina (gibbsita e boehmita), sílica (quartzo e calcidônea), grafita, turmalina e cloritas.

O minério é de origem supérgena, formado à custa do intemperismo das rochas portadoras de rodocrosita, espessartita, tefroíta, rodonita, piroxmanigita, anfibólios manganésíferos, etc. que, por decomposição meteórica e solubilização, sofrem enriquecimento residual. As soluções que contêm manganês migram, mineralizando as rochas encaixantes estéreis e as zonas superficiais de laterização. As condições topográficas e climáticas favorecem constantes solubilizações e redeposições de manganês, assim como a lixiviação da ganga, formando uma couraça residual de minério cada vez mais rico. O intemperismo do prodominério e a caracterização dos diferentes tipos de minério são descritos sucintamente.

INTRODUÇÃO

O distrito manganêsífero de Serra do Navio está situado na região central do Território Federal do Amapá, tendo como coordenadas geográficas Latitude $0^{\circ}55'30''N$ e Longitude $52^{\circ}01'00''W$ (Fig. 1).

A importância econômica da região pode ser indicada pela produção de manganês, pois, desde 1946, já produziu mais de 7.000.000 ton. de minério com teor compreendido entre 46 e 50% Mn, possuindo ainda uma reserva avaliada em cerca de 30.000.000 ton.

A concessão de lavra pertence à Indústria e Comércio de Minérios S/A - ICOMI, empresa esta que tem dado grande importância às pesquisas geológicas, como base da prospecção e da lavra. Em consequência disto, o seu departamento de Geologia tem comprovado, anualmente, cerca de 1.000.000 ton. de minério bruto.

A geologia da região e a respectiva petrografia, bem como alguns aspectos genéticos são bem conhecidos, existindo vários estudos já publicados sobre o assunto. Entretanto, os trabalhos estritamente mineralógicos são muito resumidos, sendo os minerais e, principalmente, os do minério, apenas citados.

Vários Autores, em particular Park (1956) e Castro (1963), salientaram a necessidade de estudos mineralógicos por menorizados. Por outro lado, a jazida da Serra do Navio representa, ainda, exemplo relevante de um depósito mineral de origem secundária, intimamente relacionado com o intemperismo da região tropical.

O objetivo do presente trabalho é a descrição detalhada dos minerais de manganês e a discussão da gênese da jazida, em face dos novos dados obtidos.

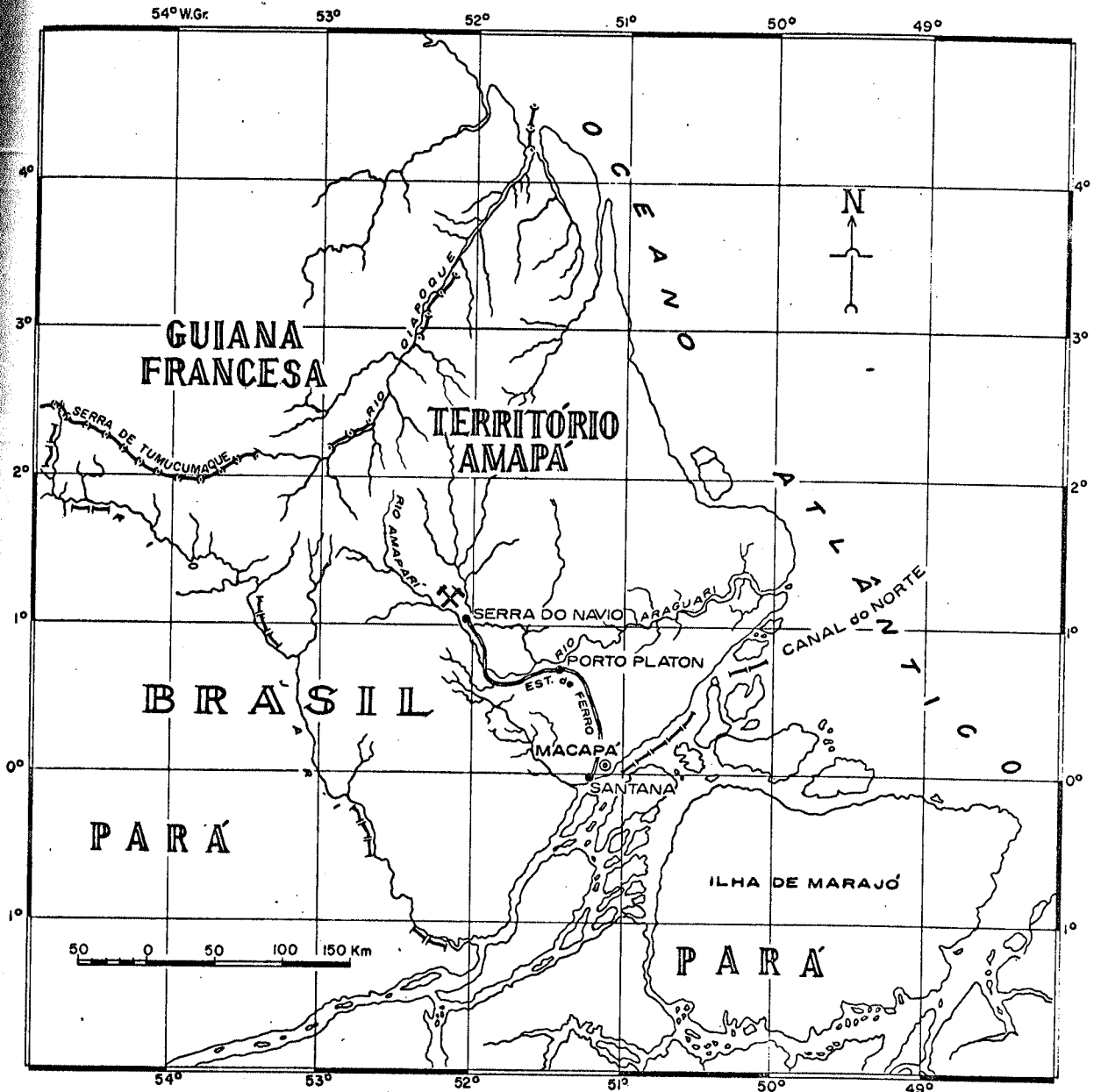


Figura 1 Localização
MAPA DO TERRITÓRIO FEDERAL DO AMAPÁ, BRASIL

TRABALHOS PRÉVIOS

Paiva (1947) relatou a excursão pioneira realizada por êle em companhia de Leinz e Hackermann. Descreveu os afloramentos de minério e relacionou sua origem à laterização.

Leinz (1948) estabeleceu um corpo tabular de gondito encaixado em xistos e quartzitos, constituindo o protominério de manganês, formado por espessartita, tendo como acessórios: quartzo, turmalina e outro mineral de fácil decomposição (carbonato). Segundo Leinz, o minério ter-se-ia formado pelo intemperismo da granada e de outros silicatos de manganês. Psilomelana, pirolusita e manganita (que se transforma em pirolusita) são citadas como minerais do minério. Haloisita e caulim seriam minerais da ganga, como produtos da decomposição da granada.

Dorr, Park e Paiva (1950) sugerem uma semelhança com a jazida de Conselheiro Lafayette, MG, e descreveram detalhadamente os diversos afloramentos de minério; teceram considerações sobre o grau de intemperismo, profundidade da zona de oxidação e enriquecimento supérgeno, sugerindo como fonte de manganês outros minerais além da granada, possivelmente rodocrosita, alabandita, rodonita e outros silicatos hidratados. Axelrod, em citação deste trabalho, identificou criptomelana e litioforita, não tendo encontrado pirolusita no minério. Scorza, em anexo ao trabalho de Dorr et al., forneceu a descrição petrográfica do anfíbolito, hornblenda xisto, granito alcalino, quartzito, gondito e diabásio.

Park (1956) contribuiu com descrições petrográficas de testemunhos de sondagem, descrevendo os corpos de minério e sua continuação em profundidade, bem como explicando a descontinuidade dos afloramentos, por estruturas de dobras em "eche-lon". Estabeleceu uma nomenclatura para os diversos tipos de minério segundo o teor, ganga e estruturas, considerando novos elementos geomorfológicos na interpretação da gênese por intemperismo. Ao mesmo tempo, deu importância à atividade hidrotermal e ao metamorfismo de contacto.

Marvin (1956) fez a distinção entre a mineralogia do minério da área Chumbo, onde aparecia criptomelana e litioforita e da área Terezinha, com prováveis ocorrência de pirolusita e pequenas quantidades de espécies contendo metais alcalinos.

Nagell e Seara (1958) relataram o desenvolvimento da pesquisa e da lavra e introduziram melhoramentos no controle do teor do minério para concentração e armazenagem.

Gault (1959) identificou, em amostra de gondito alterado: illita, montmorillonita, sericita e quartzo. No minério só encontrou pirolusita e criptomelana.

Castro (1963) estudou uma coleção de amostras da região, das quais fez a descrição petrográfica. Determinou a picroftroíta como um dos minerais fornecedores de Mn, além de es-

pessartita, rodocrosita e carbonatos com Mn. Citou como inclusões das granadas: MnO_2 , grafita, rutilo e gibbsita. Criptomelana, pirolusita e litioforita foram os minerais identificados nas amostras de minério.

Nagell (1962) apresentou novos dados sobre a geologia da região, estabelecendo a primeira sequência estratigráfica e determinou os controles estratigráficos, estruturais, topográficos e climáticos para os corpos de minério.

Silva, Scarpelli e Marotta (1963) descreveram as rochas citadas na coluna estratigráfica e os protominérios, sendo estes queluzito e rodocrosita-silicatos de Mn; consideraram, ainda, como fontes de manganês, na ordem decrescente de importância, os seguintes minerais: rodocrosita, picrotefroíta, espessartita, rodonita e subsidiariamente, alabandita e piemontita.

Nagell e Silva (1961) trataram da composição mineralógica do protominério carbonático e também do gondito. Consideraram o metamorfismo das rochas como do fácies anfibolito, subfácies de grau elevado (estauroлита-silimanita e hornblenda-diopsídio).

Girardi, Coutinho e Valarelli (1965) estudaram a cordierita do biotita-granada xisto.

Holtrop (1965) fez um estudo comparativo entre as diversas ocorrências minerais de manganês do Escudo Guiano.

Scarpelli (1966) descreveu as diversas rochas que ocorrem no Distrito, fornecendo a composição mineralógica e considerações genéticas.

Ebert (1966) comparou em termos de geologia regional, o pré-Cambriano do Escudo Brasileiro com o do Escudo Guiano, encontrando correlações litológicas, estratigráficas e de grau de metamorfismo.

Marotta, Scarpelli, Maruo e Barbour (1966) apresentaram um resumo dos dados até então existentes, contribuindo com novas observações sobre a geologia local, estruturas e processamento industrial do minério.

Valarelli (1966) identificou criptomelana, pirolusita, litioforita, pirolusita pseudomórfica de manganita, hollandita e coronadita como sendo minerais do minério. Minerais de ganga: goethita, caulinita, gibbsita e quartzo.

Valarelli e Girardi (1966) descreveram a piroxmangita, como mineral constituinte do protominério.

Barbour (1966) correlacionou a formação do minério ao processo de laterização.

GEOLOGIA

O distrito manganesífero de Serra do Navio situa-se às margens do Rio Amapari, a 150 km de Macapá, capital do Território, comunicando-se com o Pôrto Fluvial de Santana, por estrada de ferro de 196 km (ver mapa, Fig. 1).

O clima é tropical moderado, com variações de temperatura entre 21 e 35°C. As precipitações pluviométricas atingem em média 230 cm anuais, concentradas, principalmente, entre janeiro e julho. A vegetação é exuberante, fazendo parte da floresta amazônica, que cobre toda a região. O rio Amapari faz parte desse quadro e se dirige de NW a SE, acompanhando direções geológicas regionais. Desembocam no Amapari inúmeros igarapés de perfis rejuvenescidos, encaixados em vales em V, formando drenagem dendrítica (Barbour, 1966).

As rochas estão profundamente intemperizadas, porém o solo é pobre em matéria orgânica e atinge, no máximo, alguns decímetros de espessura. Em geral, o solo é laterítico, rico em concreções limoníticas e bauxíticas (Marotta et al., 1966).

Geomorfologicamente, a região é a mais acidentada de todo o Território. Suas altitudes maiores atingem 360 m e coincidem com os espigões portadores de minério. Ressalta-se a existência de três níveis nítidos de erosão: um de 360 a 250 m, outro de 180 a 150 m e, finalmente, outro de 110 a 95 m. A existência desses níveis de erosão, de meandros e capturas pluviais, igarapés encaixados e canga, parece indicar que a região sofreu levantamentos (Silva et al., 1963).

Geologicamente, Serra do Navio se situa no Complexo Cristalino denominado Escudo das Guianas. Constitui-se de um embasamento cristalino de granito gnáissico que encaixa metas sedimentos pré-cambrianos altamente metamorfoseados. A direção regional é NW com a qual concordam o acamamento e a foliação dos metassedimentos, bem como os eixos das dobras isoclinais e a xistosidade do granito gnáissico. Falhas de idade presumivelmente recente afetaram as rochas e os corpos de minério cujas direções são NW e mergulho NE (Marotta et al., 1966).

Nagell (1962) estabeleceu a seguinte coluna estratigráfica regional, sendo que na Serra do Navio falta o Grupo Santa Maria:

Série	Grupo	Rochas	Idade
	Intrusivas		?
Amapá	Serra do Navio	Quartzito granatífero Biotita-granada xisto Quartzo-biotita xisto Xisto grafitoso Gondito Carbonato manganésífero Diopsídio-granada-calcita	P R É C A M B R I A N O
	Jornal	Anfibolito	
	Santa Maria	Quartzito Quartzo-mica xisto Itabirito Quartzo conglomerado	
Embasamento cristalino		Granito gnáissico	

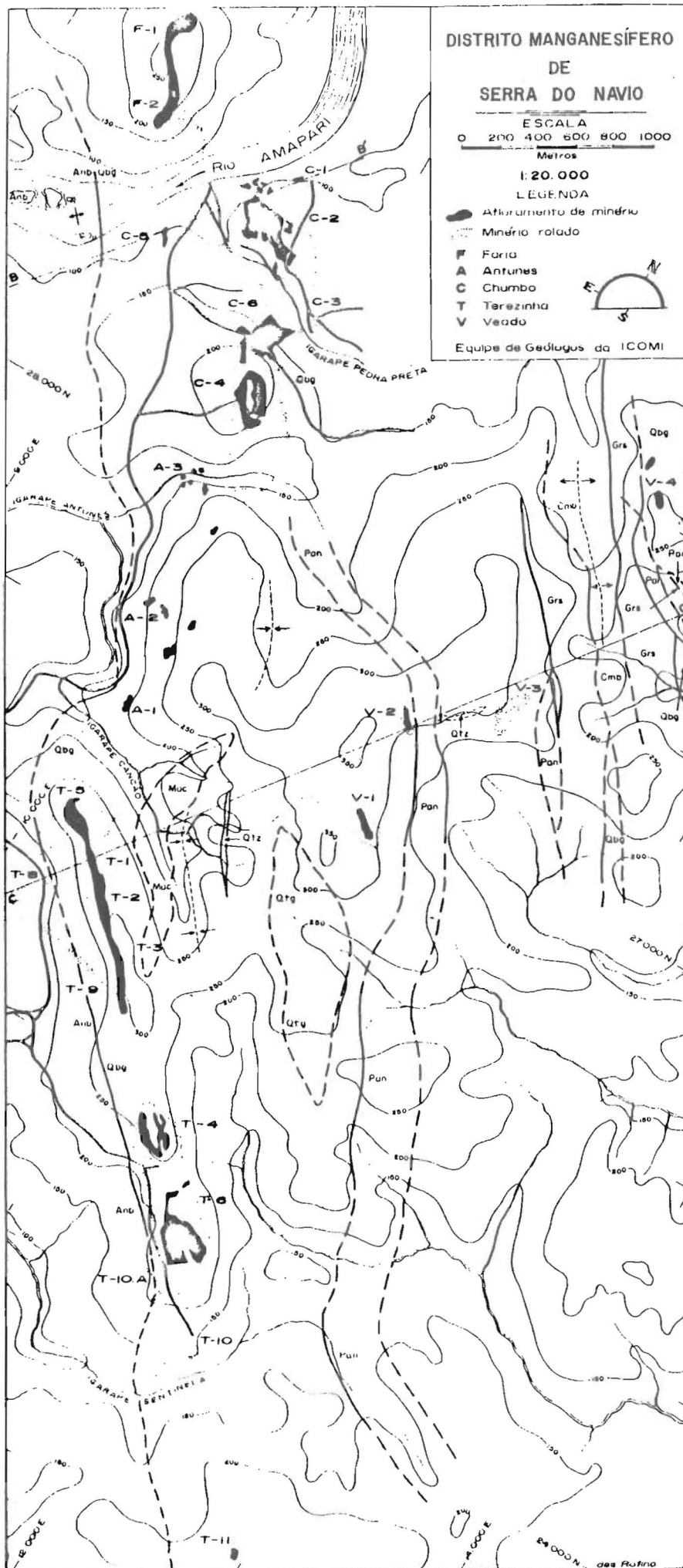
Um mapa geológico preliminar e dois perfis foram apresentados, por ocasião da VI Conferência Geológica das Guianas. Aos participantes daquele congresso, foi dada a oportunidade de sua discussão e sua verificação no campo.

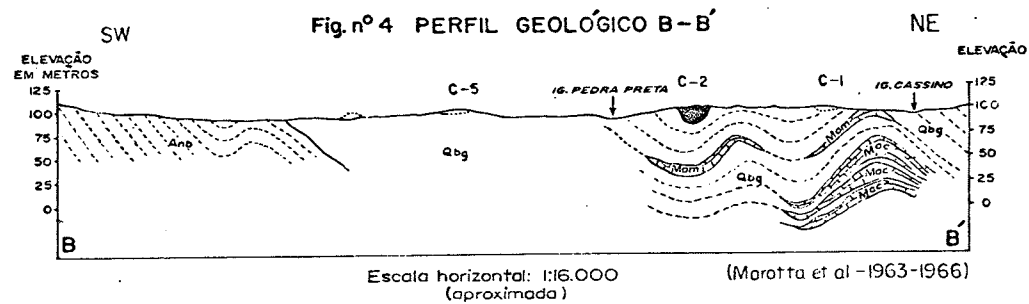
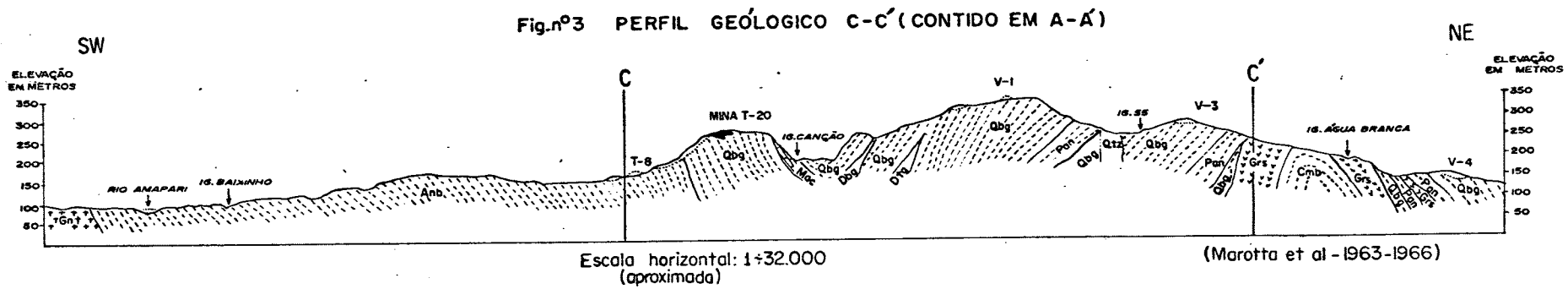
O "esboço geológico" da Fig. 2 é uma simplificação do mapa geológico preliminar de Marotta et al. (1966), que foi apresentado em escala 1:10.000 e com mais detalhes estruturais. Anexa a êle, encontra-se uma legenda, válida também para os dois perfis geológicos (Figs. 3 e 4).

Figuras nºs 2, 3 e 4, respectivamente esboço e perfis geológicos, segundo Marotta et al. (1966).

Intrusivas		Granito sintectônico		Grs	P R É C A M B R I A N O	
		Veios de quartzo		Qtz		
Série Amapá (Vila Nova)	Grupo Serra do Navio	Xistos	Fácies*	Cumingtonita-biotita xisto		Cmb
				Para-anfibolito		Pan
				Quartzito granatífero		Qtg
				Quartzo-biotita-granada xisto		Qbg
				Lentes inclusas no Qbg: mármore manganésífero		Mam
		mármore calcífero	Mac			
	Grupo Jornal	Anfibolito basal		Anb		
Embasamento granítico				Gnt		

* de posição estratigráfica indefinida.





METODOLOGIA

AMOSTRAGEM

A amostragem foi feita na Serra do Navio em duas ocasiões; primeiramente, em fevereiro de 1963 e, posteriormente, em outubro do mesmo ano, por ocasião da VI Conferência Geológica das Guianas. Foram então, coletadas amostras das seguintes áreas (Fig. 2):

a) Minas T₂₀ (T₁; T₂; T₃; T₅; T₈ e T₉), T₄ e T₆, em fase de lavra, no nível 275 m com amostragens espaçadas de 20 em 20 m, no sentido horizontal e de metro em metro no sentido vertical. Outras amostras, oferecendo bons exemplares, principalmente de pirolusita, foram coletadas em pilhas de material entulhado e lavado.

b) Minas da Área Chumbo, nos afloramentos designados C₁ até C₆ (ver mapa), sendo C₁ e C₂ desprovidos do capamento original com lavra incipiente desmontando, aproximadamente, 3 m de minério na vertical.

c) Minas Antunes, onde, em todos os afloramentos, marcados no mapa A₁, A₂ e A₃, foram coletadas amostras.

d) Minas denominadas Faria e Veado; amostras previamente selecionadas.

Pequenas amostras foram obtidas dos testemunhos de sondagens de todas as áreas. O espaçamento entre as amostras foi feito conforme a variação do aspecto macroscópico, espaçamento esse que variou desde decímetros até metros. Em particular, foram amostrados os furos: C₂ - DDH-50 (notação: Mina C₂, diamond drill hole, furo nº 50, que passará a ser C₂-50) ; C₂-16; C₁-3; C₂-37; T₆-59; T₆-66; T₉-7; T₂₀-74; F₁-3; F₂-5 ; A₁-5; o minério dos furos T₉-6 e T₆-83; além de uma ou outra amostra dos furos: T₃-2; C₂-5; C₂-7; C₂-33; C₂-20 e T₆-53.

Alguns exemplares foram obtidos no museu do Departamento de Mineralogia e outros foram remetidos por geólogos da ICOMI.

A seleção das amostras, a princípio, baseou-se na separação sob a lupa, com estilete de "videa". Posteriormente, os minerais opacos para exame roentgenográfico foram obtidos diretamente das secções polidas, ao microscópio de luz refletida.

Os constituintes do protominério, após estudo óptico, foram tratados por separação gravimétrica com bromofórmio e pelo separador eletromagnético Frantz.

MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FÍSICAS

O estudo morfológico foi efetuado, principalmente, com auxílio de goniômetro de reflexão a um círculo. Com base nas medidas efetuadas, as faces foram projetadas em diagrama de Wulff, usando-se também para o estudo morfológico processos fotográficos, microscópicos e a platina universal de Fedorow.

Os desenhos dos cristais foram construídos a partir da projeção estereográfica, pelo método ortogonal (Tertsch, 1935), auxiliando-se de fotografias e controle visual de lupa para o exame de estrias, clivagens, corrosões, etc.

Em certos casos, utilizou-se a difração de raios X (método de Laue) para orientação e determinação da simetria.

A determinação da dureza foi feita de maneira relativa, usando-se os padrões da escala de Mohs; para a avaliação do peso específico, usou-se em geral o método do picnômetro. Em alguns casos a determinação da densidade foi obtida em balança Westphal-Mohr.

Sempre que possível, procurou-se também descrever as propriedades qualitativas como: côr, brilho, transparência, côr do pó, estado de agregação, etc.

Para os minerais de manganês, deve-se notar que as propriedades qualitativas são praticamente comuns a todos, enquanto as mensuráveis podem variar muito, dentro de uma mesma espécie mineral.

ESTUDO ÓPTICO

Microscopia a luz refletida

As secções polidas foram montadas em baquelite com o auxílio de uma prensa, a 6.000 lb/pol² de pressão, a uma temperatura de 140°C (Prensa Buehler).

O polimento foi executado em três fases sobre discos de aço e de duas finais em discos de chumbo, usando-se abrasivos apropriados na máquina semi-automática de Vanderwilt-Graton (Short, 1940; Cameron, 1961).

O estudo óptico das secções polidas, efetuado em microscópio de luz refletida (Leitz e Fotomicroscópio Zeiss), consistiu da descrição dos minerais metálicos, evidenciando os caracteres cristalográficos, hábito, côr, estado de agregação, natureza e resistência do polimento, refletividade, anisotropia e birrefletância.

A refletividade foi estimada não só com base em uma escala de valores dos minerais de manganês, como também na comparação com secções polidas de minerais-padrão. Assim, designou-se refletividade muito alta, quando acima de 55% de reflexão ou mais alta do que a da pirita ou arsenopirita; alta, quando acima de 50% ou maior do que a da pentlandita ou marcassita; média, entre 25 e 50%, ou maior que a da calcocita ou enargita e menor que a da pentlandita; baixa, quando menor que 25% de reflexão ou menor que a da calcocita ou enargita, segundo o critério de Schouten (1962).

A seguinte classificação da anisotropia, de acordo com o mesmo Autor, foi baseada na nitidez apresentada pelos minerais da coleção padrão: forte (semelhante ao da marcassita, ilmenita e pirrotita); média (hematita e enargita); e fraca (calcopirita e bornita).

Embora não tivesse sido utilizada a óptica de reflexão como método determinativo, uma vez que se tinha à disposição o método mais preciso da difração de raios X, teve-se o cuidado de observar as texturas, estruturas e as relações paragenéticas, tomando-se como base as normas de Schneiderhohn et al. (1931), Ramdohr (1950) e Schwartz (1951).

Microscopia a luz transmitida

As lâminas delgadas foram confeccionadas manualmente pelo processo tradicional, usando-se na montagem, bálsamo de Canadá sintético. O estudo óptico das lâminas delgadas (Zeiss SM Pol, Dialux Pol e Fotomicroscópio), teve por finalidade o conhecimento da constituição do protominério para melhor compreensão da gênese. Estudaram-se também as lâminas do minério (cozidas em bálsamo), para a identificação dos minerais da ganga.

Para as medidas de índices de refração, determinados pelo método de imersão, usou-se bateria Cargille, série M, com intervalos de 0,002 nos índices até 1,700; intervalo de 0,005 nos índices de 1,700 até 1,800; e intervalos de 0,01 acima de 1,800. Para orientação óptica, medida de 2V, e como auxiliar da morfologia, foi usada a platina universal de Fedorow a 3 eixos (Leitz).

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Técnica do monocristal

Diagramas de Laue

Os diagramas de Laue de monocristais de pirolusita foram obtidos em câmara de rotação S-25 Unicam, com distân-

cia da amostra à chapa plana de 4,3 cm, tendo sido adotadas as seguintes constantes: radiação $\text{CuK}\alpha$, exposições de 40 a 60 horas e regime de 35 kV-20 mA.

A finalidade desses cristalogramas foi a obtenção da orientação, determinação da simetria de Laue e o reconhecimento das pseudomorfoses da pirolusita.

Método de precessão

O método da precessão, que também utiliza a difração de raios X, foi empregado num estudo preliminar da cela unitária e grupo espacial da criptomelana (Leite, 1966).

Método do pó

Processo fotográfico

Os diversos diagramas de pó foram obtidos em câmaras Debye-Scherrer de 114,6 mm ou no tipo adaptado de 57,3 mm (Camargo, 1964), tendo sido usadas as radiações Cu, Co e Fe, respectivamente com $\lambda = 1,5418, 1,7902$ e $1,9373 \text{ \AA}$. Sua finalidade primordial foi a identificação dos minerais, seja com o auxílio do fichário ASTM (X-ray powder data file, 1965), ou das tabelas de Berry e Thompson (1962) ou dos dados mais recentes da literatura.

Difratometria

Os difratogramas foram obtidos em equipamento Norelco, provido de painel de circuitos eletrônicos e registro gráfico automático, pertencente ao Instituto Agrônomo de Campinas, com as seguintes características: $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni, regime de 35 kV e 20 mA e velocidade de 2° por minuto.

O propósito principal da difratometria foi o de esclarecer dúvidas apresentadas pelo método fotográfico e, mais especificamente, o de estudar o grupo de minerais isoestruturais ($\alpha \text{ MnO}_2$).

Cálculo dos parâmetros

Três fatores se apresentam importantes para o cálculo de parâmetros a partir do diagrama de pó: técnica cuidadosa, precisão nas medidas e tipo de processamento (Azaroff e Buerger, 1958).

Adotou-se a seguinte técnica: as amostras cilíndricas foram confeccionadas com cola-tudo ($\phi \approx 0,1$ mm), cuidadosamente centradas na câmara em relação ao feixe de raios-X, procurando-se desta maneira, evitar erros causados por absorção e excentricidade.

As leituras dos filmes foram efetuadas em leitor de modelo Norelco, com precisão de $0,05^\circ$ (filme de câmara de 114,6 mm), sendo o erro de cada medida $\pm 0,025^\circ$. De cada filme obtinham-se, no mínimo, 3 leituras corrigidas para o encolhimento, das quais se extraíam as médias dos ângulos 2θ . Por meio de tabelas, eram obtidos os valores dos espaçamentos interplanares (d), procedendo-se então à uniformização para uma mesma radiação ($K\alpha$).

As intensidades das reflexões foram estimadas visualmente, de maneira relativa, atribuindo-se à mais intensa o valor 10 e para as outras, valores proporcionalmente inferiores.

Pelo processamento empregado, usou-se o cálculo da média ponderada, a partir dos dados do retículo recíproco, tendo como fator de ponderação a soma dos quadrados dos índices millerianos das reflexões.

Partindo-se dos valores médios de d , e das intensidades I , são assinalados os índices millerianos a cada uma das raia por aplicação do método do retículo recíproco. Com os d , calculavam-se os valores de Q , sendo $Q = 1/d^2$, correspondente ao quadrado do vetor do retículo recíproco. Um determinado Q , corresponde a um plano reticular de símbolo (hkl) , que tem a seguinte ligação com as constantes da cela recíproca:

$$Q(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^*$$

sendo a^* , b^* e c^* e α^* , β^* e γ^* os parâmetros e os ângulos interaxiais da cela recíproca (Azaroff e Buerger, 1958).

Exemplificando-se com uma substância cúbica (granada), onde os três parâmetros são idênticos e os ângulos interaxiais são iguais a 90° (tabela nº 1), tem-se:

$$Q_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2)a^{*2} \text{ ou } Q_{hkl} = N_c \cdot a^{*2}$$

Cada reflexão do diagrama fornece um valor de a^{*2}_{obs} servado:

$$a^{*2}_{obs} = \frac{Q_{hkl}^{obs}}{N_c}, \text{ sendo } a^{*2}_{calc} = \frac{\sum Q_{hkl}^{obs}}{\sum N_c}$$

a^{*2}_{calc} representa pois um valor médio ponderado, sendo o pê-

so de cada medida proporcional a $(h^2 + k^2 + l^2)$. Esse fator de ponderação dá pêsso maior às reflexões correspondentes a 2 θ mais elevados, ou seja, dá pêsso maior às medidas menos afetadas teòricamente pelos erros acidentais.

O êrro médio da média ponderada é calculado, segundo

$$E_{a^*2} = \pm \sqrt{\frac{\sum [(D_{a^*2})^2 \cdot N_c]}{(\sum N_c)(n - 1)}} \quad \text{onde } n \text{ é o número de medi-}$$

das e $D_{a^*2} = a^*2_{\text{obs}} - a^*2_{\text{calc}}$.

Obtem-se o valor de a_0 , parâmetro da cela unitária da seguinte forma:

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{a^*2_{\text{calc}}} + \frac{\sqrt{\frac{1}{a^*2_{\text{calc}} + E}} - \sqrt{\frac{1}{a^*2_{\text{calc}} - E}}}{2}}$$

Esse método para o caso de substância tetragonal, pode ser exemplificado com a pirolusita (tabela nº 2), em que as relações do retículo recíproco são dadas por:

$$Q_{hkl} = (h^2 + k^2)a^*2 + l^2c^*2, \quad \text{ou então } Q_{hkl} = N_t a^*2 + l^2 c^*2$$

Calcula-se o valor de a^*2 , a partir dos valores observados de Q_{hk0} , pela relação:

$$a^*2_{\text{calc}} = \frac{\sum Q_{hk0}^{\text{obs}}}{\sum N_t} \quad \text{pois que}$$

$$a^*2_{\text{obs}} = \frac{Q_{hk0}}{(h^2 + k^2)}$$

O êrro em a^*2 calculado é igual a

$$E_{a^*2} = \pm \sqrt{\frac{\sum [(D_{a^*2})^2 \cdot N_t]}{(\sum N_t)(n - 1)}} \quad \text{sendo } n \text{ o número}$$

de medidas e $D_{a^*2} = a^{*2}_{obs} - a^{*2}_{calc}$.

O valor de c^{*2} é obtido pela relação:

$$c^{*2}_{calc} = \frac{\sum Q_{00l}}{\sum l^2}, \text{ sendo que os valores de } Q_{00l}$$

dessa fórmula podem ser os observados (a), ou então obtidos através de:

$$Q_{00l} = Q_{hkl}_{obs} - Q_{hk0}_{obs} \text{ (b), ou ainda } Q_{00l} = Q_{hkl}_{obs} - Q_{hk0}_{calc} \text{ (c) (ver tabela 2).$$

$$\text{Sendo } D_{c^{*2}} \text{ o desvio em } c^{*2}, E_{c^{*2}} = \pm \sqrt{\frac{\sum [(D_{c^{*2}})^2 \cdot l^2]}{(\sum l^2) (n-1)}}$$

Os valores dos parâmetros da cela direta serão:

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{a^{*2}_{calc}}} \pm \frac{\sqrt{\frac{1}{a^{*2}_{calc} + E}} - \sqrt{\frac{1}{a^{*2}_{calc} - E}}}{2}$$

$$c_0 = \sqrt{\frac{1}{c^{*2}_{calc}}} \pm \frac{\sqrt{\frac{1}{c^{*2}_{calc} + E}} - \sqrt{\frac{1}{c^{*2}_{calc} - E}}}{2}$$

Para o caso de substância do sistema hexagonal e trigonal, procede-se análogamente, partindo-se do conhecimento das relações do retículo recíproco, que para esses sistemas são:

$$Q_{hkl} = (h^2 + hk + k^2)a^{*2} + l^2c^{*2} = N_h a^{*2} + l^2 c^{*2}$$

O cálculo de parâmetros de substâncias trimétricas pelo presente método é temeroso, podendo-se, talvez, obter resultados satisfatórios no caso do sistema ortorrômbico, ainda assim, quando houver muitas reflexões do tipo (h00), (0k0) e (00l). Mesmo para o caso de substâncias dimétricas, é necessário evitar ao máximo, a possível propagação de erros quando se obtém Q_{hk0} ou Q_{00l} a partir de dados calculados respectivamente de c^{*2} ou a^{*2} .

A precisão do presente método foi comparada com a do método analítico dos mínimos quadrados de Cohen descrito por Zaroff e Buerger (1958). Desta comparação resulta serem os parâmetros calculados por ambos muito semelhantes. Quando houve divergências entre um método e outro, estas estavam dentro do erro accidental calculado.

TABELA 1

Determinação de parâmetro de substância cúbica
 Espessartita Cu K α . 30kV. 20mA. 23 horas de exposição. Câmara 114, 6mm

d(A)	I	$Q_{hk l}$	hk l	N_c	A	B	C
2,909	5	0,1182	400	16	73875	-45	32.400
2,604	10	0,1475	420	20	73750	-170	578.000
2,482	0,5	0,1623	332	22	73773	-147	475.398
2,374	6	0,1774	422	24	73917	-3	216
2,279	4	0,1925	431	26	74038	118	362.024
2,125	5	0,2215	521	30	73833	-87	227.070
2,056	1	0,2365	440	32	73918	-2	128
1,995	0,5	0,2513	433	34	73912	-8	2.176
1,888	6	0,2805	611	38	73816	-104	411.008
1,679	6	0,3547	444	48	73896	-24	27.648
1,645	0,5	0,3694	543	50	73890	-30	45.000
1,613	7	0,3844	640	52	73923	3	468
1,583	0,5	0,3991	552	54	73913	-7	2.646
1,553	8	0,4145	642	56	74014	94	494.816
1,453	3	0,4737	800	64	74016	96	589.824
1,299	3	0,5926	840	80	74075	155	1.922.000
1,269	4	0,6210	842	84	73929	9	6.804
1,254	0,5	0,6359	655	86	73942	22	41.624
1,240	3	0,6504	664	88	73909	-11	10.648
1,175	1	0,7243	853	98	73908	-12	14.112
1,080	4	0,8573	10,4,0	116	73905	-15	26.100
1,061	2	0,8883	10,4,2	120	74025	105	1.323.000
1,028	2	0,9463	880	128	73930	10	12.800
0,9692	1	1,0646	884	144	73932	12	20.736
0,9564	2	1,0933	12,2,0	148	73871	-49	355.348
0,9440	2	1,1223	10,6,4	152	73838	-82	1.022.048
0,8671	1	1,3300	10,8,4	180	73891	-29	151.380
0,7988	2	1,5671	14,4,0	212	73920	0	0
0,7913	2	1,5970	12,6,6	216	73937	17	62.424

$$N_c = h^2 + k^2 + l^2 \quad A = a^2 \text{ obs. } \cdot 10^7 \quad B = (a^2 \text{ obs.} - a^2 \text{ calc.}) \cdot 10^7$$

$$C = (a^2 \text{ obs.} - a^2 \text{ calc.})^2 \cdot N_c \cdot 10^{14}$$

$$a^2 \text{ calc} = 0,0073920 \pm 0,0000013$$

$$a_0 = 11,631 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

TABELA 2

Determinação de parâmetros de substância dimétrica

Pirolusita Fe K α , 30kV, 10mA, 30 horas de exposição. Câmara de 114,6mm

d(Å)	Q _{hkl}	hkl	N _t	A	B	C	Q ₀₀₁	D	l ²	E	F
3,118	0,1029	110	2	5146	-9	162	-	-	-	-	-
2,408	0,1725	101	-	-	-	-	0,1210	c	1	-4	16
2,203	0,2061	200	4	5153	-2	16	-	-	-	-	-
2,113	0,2241	111	-	-	-	-	0,1222	b	1	8	64
1,971	0,2574	210	5	5148	-7	245	-	-	-	-	-
1,624	0,3792	211	-	-	-	-	0,1218	b	1	4	16
1,558	0,4120	220	8	5150	-5	200	-	-	-	-	-
1,435	0,4856	002	-	-	-	-	0,4856	a	4	0	0
1,392	0,5161	310	10	5161	6	360	-	-	-	-	-
1,369	0,5336	221	-	-	-	-	0,1216	b	1	2	4
1,308	0,5845	301	-	-	-	-	0,1206	c	1	-8	64
1,304	0,5881	112	-	-	-	-	0,4852	b	4	-1	4
1,253	0,6370	311	-	-	-	-	0,1209	b	1	-5	25
1,201	0,6934	202	-	-	-	-	0,4873	b	4	4	64
1,198	0,7452	212	-	-	-	-	0,4878	b	4	5	100
1,124	0,7915	321	-	-	-	-	0,1214	c	1	0	0
1,101	0,8248	400	16	5155	0	0	-	-	-	-	-
1,056	0,8968	222	-	-	-	-	0,4848	b	4	-2	16
1,038	0,9281	330	18	5156	2	36	-	-	-	-	-
0,9996	1,0008	312	-	-	-	-	0,4847	b	4	-3	36

$$N_t = h^2 + k^2 \quad A = a^2 \text{ obs. } 10^5 \quad B = D_a^2 \text{ obs. } 10^5 \quad C = (D_a^2)^2 \cdot N_t \cdot 10^{10}$$

$$D_a^2 = a^2 \text{ obs.} - a^2 \text{ calc.}$$

$$E = D_c^2 \cdot 10^4$$

$$D_c^2 = c^2 \text{ obs.} - c^2 \text{ calc.}$$

$$F = (D_c^2)^2 \cdot l^2 \cdot 10^8$$

D (vide texto)

$$a^2 = 0,051546 \pm 0,000017$$

$$a_0 = 4,404 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$c^2 = 0,12145 \pm 0,00011$$

$$c_0 = 2,870 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

ESTUDO TÉRMICO

A análise termodiferencial (ATD) é método muito difundido para o estudo de minerais argilosos mas tem sido pouco usada para outros minerais. No caso dos minerais de manganês é aconselhável, tanto do ponto de vista da identificação, como em estudos quantitativos de misturas, pois as reações endo ou exotérmicas para cada mineral do grupo se verificam a determinadas temperaturas e com intensidades características.

As amostras, reduzidas a grãos menores do que 0,149 mm (100 meshes), foram submetidas ao aquecimento até 1.050°C, à razão de 10°C por minuto, utilizando-se a alumina (calcificada a 1100°C) como inerte, em equipamento construído por Arruda (1966).

As transformações sofridas pela amostra durante o aquecimento manifestam-se por reações endo ou exotérmicas já referidas, as quais, detectadas pelo equipamento de ATD, fornecem dados para o estudo dos minerais possivelmente formados.

Quando esse estudo térmico é realizado em câmaras de raios X de alta temperatura, é possível obter-se perfeita correspondência entre a análise termodiferencial e os diagramas de pó, principalmente se as velocidades de aquecimento forem iguais. Assim, o diagrama de pó a determinada temperatura é obtido quando a amostra está nessa temperatura.

No caso deste trabalho, porém, os diagramas de pó foram obtidos com amostras previamente aquecidas a uma dada temperatura, resfriadas posteriormente até as condições ambientes. Assim, cada amostra foi dividida em duas partes; uma destinada à análise termodiferencial e outra, ao aquecimento, sendo, depois de resfriada, submetida ao estudo roentgenográfico.

Esse aquecimento foi feito em forno elétrico (mufla) com estabilizador de temperaturas, tendo sido adotados intervalos regulares de aquecimento, sendo que as amostras, em cadinho de porcelana, foram levadas ao forno previamente aquecido a temperatura desejada, ali permanecendo por uma hora.

Procurou-se determinar as possíveis divergências entre o método adotado e o realizado em câmaras de raios X de alta temperatura. Para esse fim, as amostras foram submetidas a ATD, registrando-se as curvas durante o aquecimento, como também no resfriamento subsequente, podendo assim, ser apurada a reversibilidade ou não das reações.

OUTROS MÉTODOS

Análise espectrográfica

A determinação dos elementos menores e dos elementos-traços foi feita por método espectroquímico, sendo que na análise dos minerais do protominério foi utilizado padrão interno, o mesmo não acontecendo com os óxidos de manganês.

Os padrões foram sintetizados a partir de MnO_2 espectrograficamente puro, Johnson Matthey, sendo que, tanto estes como as amostras, foram diluídos em quartzo puro na proporção de 1:1, com o objetivo de melhorar as condições de "queima".

Foi utilizada em cada análise uma quantidade de 20 mg, queimada até a volatilização total no arco voltaico, em regime de 15 A e 250 V. O espectrógrafo usado foi o de Baird, fazendo-se uso das raias de primeira ordem (5,5 A/mm), com chapa Kodak (spectroscopic plate nº 1).

As análises efetuadas por Dutra (1966), no Instituto de Tecnologia Industrial de Belo Horizonte, tiveram por objetivo a determinação dos elementos menores das criptomelanas, a determinação do As, que constitui um problema técnico-econômico para melhor aproveitamento industrial do minério e uma pequena contribuição para a gênese do protominério, segundo normas estabelecidas por Hewett et al. (1963).

Espectroscopia de raios infravermelhos

A espectrografia de infravermelho, método relativamente novo de estudo de substâncias inorgânicas e ainda pouco difundido entre os minerais, tem sido aplicado ao estudo de micas, cloritas, serpentinas, argilas e minerais uraníferos secundários, podendo-se prever a sua utilidade para os óxidos de manganês (Nakamoto, 1963; Lyon, 1962; Tarte, 1960; Wolff, 1963 e Camargo, 1966).

Para esse tipo de análise foi utilizado o equipamento do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo - espectrofotômetro de raios infravermelhos tipo Perkin Elmer, modelo 137 (double beam recording), com prisma de KBr. O arranjo e outros detalhes funcionais do equipamento foram os indicados por Omori (1964).

O material selecionado para análise, reduzido a pó, foi misturado com KBr em proporção equivalente a 2 mg de material para 1 g de KBr. A pureza das amostras foi previamente controlada por meios ópticos, difração de raios X e espectrografia óptica.

Microscopia e difração eletrônicas

Estes métodos foram realizados na Secção de Virus do Instituto Agronômico de Campinas (Katagima, 1966). As fotomicrografias tiveram aumentos variáveis entre 8 e 20.000 vezes e os difratogramas foram obtidos com λ médio = 0,05 Å, para voltagem de 70 a 100.000 volts, e distância da amostra à chapa fotográfica de 58,4 cm.

Análises químicas

As análises químicas foram efetuadas na Secção de Análise de Minérios e Águas Industriais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo, contando da dosagem de Mn total, MnO_2 , SiO_2 , MgO e Li_2O (Santini e Moro, 1966).

A dosagem de água, de absorção e de cristalização ficaram a cargo do Laboratório de Química do Departamento de Mineralogia e Petrologia e do Departamento de Química Inorgânica da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (Hypolito, 1966 e Vicentini e Perrier, 1966).

Na dosagem de K_2O empregou-se a fotometria de chama e foi realizada pelo Laboratório de Geocronologia da mesma Faculdade, (Comerlatti, 1966).

MINÉRIO

GENERALIDADES

O minério de manganês de SNV se localiza nos espigões das colinas que se estendem por cerca de 10 kms, alinhadas na direção N 30 W. Certas interrupções na continuidade do minério dão origem a jazidas que recebem nomes diferentes: Te rezinha, Antunes, Chumbo e Faria. Uma elevação em forma de espigão, na direção N, recebe o nome de Veado (vide mapa , Fig. 2).

Quatro tipos diferentes de minério tem sido classificados segundo vários critérios, inclusive genéticos, razão pela qual são necessárias algumas explicações mais detalhadas sobre o protominério.

Este é formado por lentes e camadas inclusas no quartzo-biotita xisto, rocha predominante do grupo Serra do Navio, da Série Amapá. A coluna estratigráfica (vide capítulo Geologia), o mapa e os perfis geológicos (Figs. 2, 3 e 4) fornecem um quadro da sua situação em relação às rochas regionais.

Encontram-se, na literatura, referências a gondito (Leinz, 1948); queluzito e rodocrosita-silicatos de manganês (Silva et al. , 1963); gondito e rodocrosita com espessartita e outros silicatos (Nagell, 1961); rochas portadoras de espessartita e rochas com rodocrosita (Holtrop, 1965); e gondito e mármore manganífero (Scarpelli, 1963). De uma maneira ou outra, todos os Autores descrevem dois tipos de protominério: um carbonático e outro silicático.

No entanto, observa-se a existência de silicatos de manganês no protominério carbonático, como também de carbonato que geralmente está presente no protominério silicático.

Scarpelli (1966) apresentou a composição mineralógica de diversos tipos de protominério, mostrando as respectivas transições.

Composição mineralógica do mármore manganésífero
(Scarpelli, 1966) (12 amostras das jazidas C-1 e C-2 e 7 das
minas T-6 e T-20)

Mineral	C-1 e C-2		T-6 e T-20	
	média	variação	média	variação
Rodocrosita	30%	2-75%	75%	50-99%
Espessartita	13	5-35	8	4-20
Picrotefroitita	40	15-70	0,5	0-3
Rodonita	10	0-40	7	0-40
Anfibólio	tr	0-tr	1	0-4
Biotita	1	0-4	0,5	0-2
Grafita	6	2-15	6	tr-25
Piedmontita	tr	tr-2	tr	tr
Zoisita	tr	0-2	tr	0-tr
Microclínio	-	-	1	0-4
Pirrotita	tr	0-1	0,5	0-2

Composição mineralógica de 8 amostras de gondito
(Scarpelli, 1966)

Mineral	Média	Variação
Espessartita	65%	60-80%
Quartzo	9	3-10
Anfibólio	8	0-25
Grafita	5	3-10
Carbonato	5	0-27
Titanita	3	0-10
Biotita	2	0-10
Diopsídio	2	0-6
Pirrotita	1	0-3
Piedmontita	tr	tr
Zoisita	tr	0-tr

Roy em trabalho recente (1965) fez um estudo de qua se todos os protominérios de manganês do mundo, procurando redefinir os termos gondito e kodurito. Este Autor classifi - cou ainda os protominérios metamórficos em geral, em 4 gru - pos, segundo a associação mineralógica:

1 - Protominérios com silicatos de manganês e ó - xidos de manganês de alta temperatura: espessartita rodonita, braunita-bixbyita-jacobsita-hausmannita.

2 - Protominérios com silicatos e carentes de óxi - dos: espessartita-rodonita-quartzo.

3 - Protominérios constituídos essencialmente de óxidos de manganês de alta temperatura e carentes em silica - tos: bixbyita-calcofanita-hausmannita-jacobsita-vredenburgi - ta-braunita.

4 - Protominérios sílico-carbonáticos: rodocrosi - ta-espessartita-rodonita.

Neste quarto grupo, enquadram-se os protominérios de Lafayette e de Serra do Navio, cujo nome - queluzito - defi - nido por Derby (1901) e redefinido por Dort et al. (1951) deve prevalecer.

No intuito de melhor compreender a gênese do miné rio, procurou-se estudar o protominério e principalmente os minerais de manganês que nele ocorrem em porcentagens ra - zoáveis.

O minério pròpriamente dito tem sido classificado em 4 tipos: gondítico, xistoso, duro ou de alto teor e lateríti - co, classificação esta baseada em critérios físicos, texturais, químicos e genéticos (Park, 1956 e Marotta et al., 1966).

A descrição dos tipos segundo aqueles Autores, por motivos de uniformização, será mantida no presente trabalho, enfatizando-se, entretanto, em outro capítulo, os critérios ge néticos.

Minério Gondítico

Caracteriza-se principalmente pela presença de re - líquias de granadas parcial ou totalmente alteradas, que mar - cam o minério com pontos (cavidades) brancos de 1 a 3 mm de diâmetro, numa densidade variável entre 10 e 20 pontos por cm^2 , podendo haver concentrações anômalas em certas regiões.

A ganga, proveniente da decomposição das granadas e de outros silicatos, é constituída por argila, alumina, limo - nita e sericita.

O teor é comumente estabelecido dentro da variação

de 30 a 45% Mn. No limite inferior, a ganga toma caráter mais argiloso, passando a outro tipo de minério (xistoso) com menos de 30% de Mn. No limite superior, a densidade das relíquias de granada torna-se pequena e o minério se enriquece por redeposição de óxidos de manganês das soluções percolantes, passando a minério de alto teor, com mais de 45% Mn.

Minério Xistoso

Sua característica é a mistura de óxidos de manganês com argila, que pode preservar parte da xistosidade ou formar acúmulos residuais. O minério forma um sistema de veios paralelos à xistosidade, cortando-a, às vezes.

A ganga é constituída, em grande parte, por argila (caulinita) e em menor quantidade: quartzo, micas secundárias (illita, sericita), grafita, limonita (goethita), alumina (gibbsita e boehmita), turmalina, cloritóides e hematita.

O teor em função da ganga é muito variável. Esta é, no entanto, por lavagem, de fácil liberação.

Minério de alto teor ou minério duro

É o que possui um teor superior a 45% de Mn, ocorrendo em blocos ou massas incluídos em minérios de outros tipos, chegando a volumes de dezenas de toneladas.

Sua característica física marcante é a presença de grandes porções compactas de óxidos informes e, nas partes expostas, estruturas coloformes, botrioidais e geodos de pirlusita.

A ganga é representada por granadas não totalmente substituídas, películas de hidróxidos de ferro e, em cavidades goethita, gibbsita e sílica.

Minério Laterítico

É o constituído por blocos rolados de minério de vários tipos, misturados com argila vermelha, altamente ferruginosa e manganésifera e concreções esferulíticas ("granzons"). As concreções têm dimensões variáveis de 0,5 a 1,5 cm, com tendência esférica, às vezes com saliências botrioidais. O teor é variável. A ganga é constituída pela argila matriz, rica em Fe e Mn, facilmente separável das concreções e rolados, e também pela argila intersticial constituinte das concreções, juntamente com alumina, goethita, hematita e quartzo.

A mineralogia do minério é praticamente a mesma

em tôdas as jazidas. Pequenas divergências, encontradas por alguns Autores, atribuem-se a diferentes estágios de pesquisa e lavra. Os minerais encontrados serão vistos a seguir.

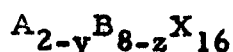
MINERALOGIA

Criptomelana - α MnO₂

Generalidades

A nomenclatura e os conceitos químicos, físicos e estruturais que envolvem o grupo dos óxidos de manganês do tipo α , são muito controvertidos. α MnO₂ é a substância obtida pela redução de KMnO₄, que apresenta um diagrama de pó muito semelhante aos dos minerais criptomelana, hollandita e coronadita, tendo Ramdohr (1956), incluído também a psilomelana. Esse grupo de minerais microcristalinos, terrosos ou colofomes, tem sido denominado de "psilomelana" ou "psilomelânio", termos que estão sendo substituídos por "bióxido de manganês do tipo α " ou α MnO₂.

Segundo Byström e Byström (1950), o composto α MnO₂, os minerais criptomelana, hollandita e coronadita formam uma série isoestrutural de fórmula geral



A sendo íons grandes como Ba²⁺, Pb²⁺, K⁺ e Na⁺

B íons médios como Mn⁴⁺, Fe³⁺ e, em parte, Mn²⁺,
Zn²⁺ e Mn³⁺

X = O²⁻ e OH⁻

A cela unitária, segundo os mesmos Autores, seria tetragonal ou pseudo-tetragonal = monoclínica.

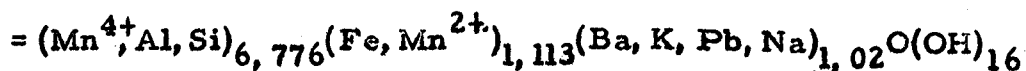
$$a_0 = 9,8 \text{ \AA} \text{ e } c_0 = 2,86 \text{ \AA}, \text{ com}$$

$$\text{Diferença } (a_0 - b_0) = \text{variando de } 0 \text{ até } 0,2 \text{ \AA}, \text{ e}$$

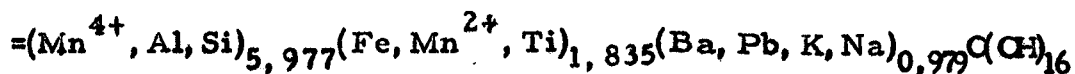
$$\beta = 90^\circ, \text{ variando de } \pm 1,5^\circ.$$

O trabalho desses Autores ateu-se, particularmente, a duas hollanditas, cujos parâmetros se encontram abaixo e que possuem as seguintes fórmulas calculadas em base de análises químicas:

Hollandita I =



Hollandita II =



Parâmetros Unitários (segundo Byström e Byström)

Mineral	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)	β	Grupo espacial
Criptomelana	9,84		2,858		I 4/m
Coronadita	9,98		2,862		I 4/m
Hollandita I	9,91	2,872	9,75	90,6°	vários
Hollandita II	10,00	2,879	9,72	91,1°	vários

Grupos espaciais das hollanditas

Tetragonal:	I 4/m	ou	I 4		
Monoclínico:	I 2/m	ou	I 2	ou	I m

No entanto, ainda prevalecem na literatura, conceitos de outros Autores como Frondel e Heinrich, que em 1942 estabeleceram:

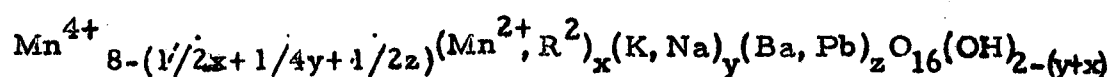
Mineral	Fórmula	Parâmetros (Å)	Grupo espacial
Coronadita	$\text{MnPbMn}_6\text{O}_{14}$ ou $\text{Mn}, \text{PbMn}_6\text{2H}_2\text{O}$	$a_o = 6,95$ $c_o = 5,72$	P 4/m
Hollandita	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{BaMn}_6\text{O}_{14}$	$a_o = 6,95$ $c_o = 5,71$	P 4/m

Ramsdell (1942) determinou pela primeira vez a cela da criptomelana com $a_o = 9,82$ Å e $c_o = 2,86$ Å.

Richmond e Fleisher (1943) descreveram os três minerais como tendo fórmula geral: AR_8O_{16} onde A = K, Pb e Ba; R = principalmente Mn^{4+} . Podem conter de 0 a 5% de água zeolítica. Estabeleceram ainda que os três minerais são iso-estruturais:

Mineral	Fórmulas	Parâmetros (A)	Grupo espacial
Criptomelana =	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}$	$a_o = 9,82$ $c_o = 2,83$	I 4/m
Coronadita =	$\text{PbMn}_8\text{O}_{16}$	$a_o = 9,82 = 6,95\sqrt{2}$	I 4/m
Hollandita =	$\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$	$c_o = 2,86 = 5,72/2$	I 4/m

Gruner (1943) determinou a fórmula geral seguinte, válida para os três minerais:



Ramdohr (1956) incluiu a psilomelana, como mineral pertencente ao grupo e forneceu os seguintes dados:

Mineral	Fórmulas	Parâmetros (A)	Sistema
Psilomelana	$\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_4$	$a_o = 9,1$ $b_o = 13,7$ $c_o = 2,86$	Ortorrômico
Criptomelana	$\text{K}_2(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}, \text{Cu})\text{Mn}^{4+}_7\text{O}_{16}$	$a_o = 9,82$ $c_o = 2,86$	Pseudo-tetragonal (Monoclínico)
Hollandita	$\text{Ba}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{Mn}^{4+}_7\text{O}_{16}$	$a_o = 9,82$ $c_o = 2,86$	Pseudo-tetragonal (Triclínico)
Coronadita	$\text{PbMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}_7\text{O}_{16}$	$a_o = 9,82$ $c_o = 2,86$	Pseudo-tetragonal (Triclínico)

Mukherjee, em trabalho recente (1960), determinou para a hollandita ($\text{MnO}_2 = 65,92\%$; $\text{MnO} = 5,44\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 12,02\%$; $\text{BaO} = 16,08\%$; e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,50\%$) a seguinte cela:

$$a_o = 10,02 \text{ A} \quad b_o = 5,76 \text{ A} \quad c_o = 9,98 \text{ A} \quad \beta = 90^\circ 36'$$

Grupo espacial P 2₁/n

Fron del et al., também em trabalho recente (1960),

determinaram para uma hollandita $(Ba, K_2)Mn^{2+}Mn^{4+}_7O_{16} \cdot 2H_2O$, a simetria pseudo-tetragonal com os parâmetros $a_0 = 9,90 \text{ \AA}$ e $c_0 = 2,86 \text{ \AA}$.

Hariya (1961) apresentou o seguinte esquema de classificação dos bióxidos de manganês:

Nome do grupo	Mineral	Ordem	Desordem
$\alpha \text{ MnO}_2$	Criptomelana Hollandita Coronadita	Criptomelana Hollandita Coronadita	$\epsilon \text{ MnO}_2$
$\beta \text{ MnO}_2$	Pirolusita	Pirolusita	
	Ramsdellita	Ramsdellita	Nsuta MnO_2 $\rho \text{ MnO}_2$
$\gamma \text{ MnO}_2$			$\gamma \text{-MnO}_2$ $\gamma \text{-MnO}_2 \text{ I Buchan}$ $\gamma \text{-MnO}_2 \text{ II Mineral}$
$\delta \text{ MnO}_2$	Birnessita		Birnessita

A literatura específica sobre Serra do Navio tem como referência as seguintes designações: psilomelana (grupo e não espécie), $\alpha \text{ MnO}_2$ pobre em álcalis e, com maior frequência, o nome de criptomelana. Todos os trabalhos, porém, são unânimes em afirmar que esses minerais constituem mais de 90% de todo o minério.

O presente estudo descreve os bióxidos de manganês "alfa", com o nome de criptomelana nos capítulos onde a distinção não foi possível, ao mesmo tempo que procura relacionar várias propriedades com a finalidade de sua diferenciação.

Morfologia e hábito

A natureza do mineral precipitado a partir de soluções coloidais, faz com que a criptomelana e os minerais relacionados se apresentem mal cristalizados e criptocristalinos. No entanto em SNV, foram encontrados alguns tipos de cristais aciculares desenvolvidos segundo $[001]$, de cor preta, opacos, com 0,5 cm de comprimento e diâmetros médios aparentes em torno de 0,1 mm, constituídos de agregados paralelos de indivíduos de espessura microscópica. Pelo seu aspecto foram denominados de "cabelos" de criptomelana e constituem exemplares excepcionais (Foto nº 1).

É comum encontrarem-se agregados de cristais finíssimos, com comprimento até 0,1 mm, formando a parte interna de cavidades, entre os estratos coliformes, ou ainda, em fraturas, sendo o aspecto macroscópico semelhante ao de um veludo de coloração castanho escuro com nuances azuladas, iridescentes, que o simples contacto dos dedos destrói, deixando na superfície da amostra as impressões digitais (Foto nº 2).

Ainda, em certas cavidades, existem películas de cristais bem finos, entrelaçados caóticamente, constituindo uma espécie de "teia de aranha", que se prende às partes mais salientes de outros cristais bem formados de pirolusita. (Foto nº 3).

Com frequência, a criptomelana se apresenta com hábito maciço, botrioidal ou mamelonar e estalactítico. Massas compactas de cor cinza, dureza alta, densa, fratura concóide, granulação submicroscópica, constitui hábito comum da criptomelana (Fotos 4 e 11). Outras vezes, ela se apresenta em massas porosas, terrosas, de baixa dureza e densidade e de cor preta acastanhada.

Os hábitos botrioidal e mamelonar são os mais comuns (Fotos 5 e 6). As saliências arredondadas, os mamelões são constituídos pela sucessão de camadas de precipitação rítmica, superpostas, concêntricas, sendo distinguíveis pela variação de tonalidades de cinza. A espessura de cada camada pode ser microscópica até 2 mm ou somente observável ao microscópio. Por outro lado, em uma mesma amostra, as diversas camadas podem ter espessuras uniformes ou variáveis (ver Foto 6). Em algumas amostras notam-se agregados cristalinos com 0,1 ou 0,2 mm de espessuras, com os cristalitos dispostos paralelamente, sendo seu comprimento maior perpendicular à superfície de separação das camadas (Foto 6).

Estalactites de criptomelana de cor preta e alta dureza podem ser vistas na Foto 7, assim como na Foto 8 que mostra o aspecto de concreções laminares, curvas, brechadas e cimentadas entre si, denominadas pelos mineiros de "casca de ovo", apresentando esta, na parte interna, caulinita pura. A cor é preta e a dureza alta. Nas Fotos 9 e 10 podem ser vistas concreções mais curiosas ainda.

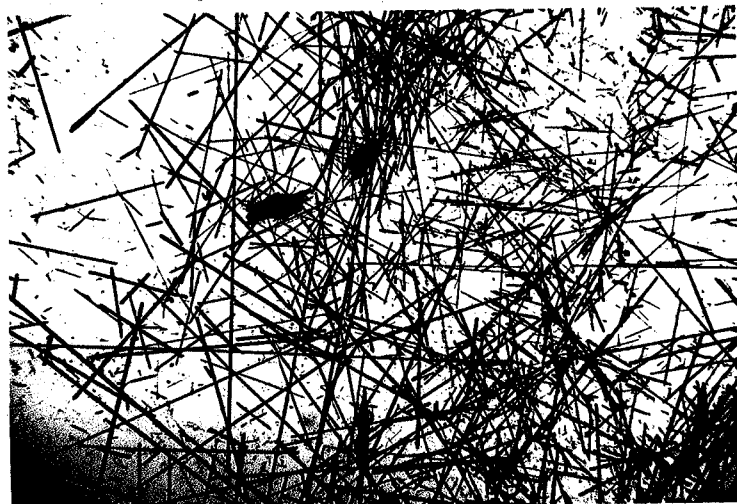


Foto 1 - "Cabelos de criptomelana". Agregados aciculares, assim denominados devido ao seu aspecto. Cada acícula ou "cabelo" é constituída por dois ou mais cristais isorientados, agregados paralelamente. Luz transmitida, montagem sem bálsamo (X 36).

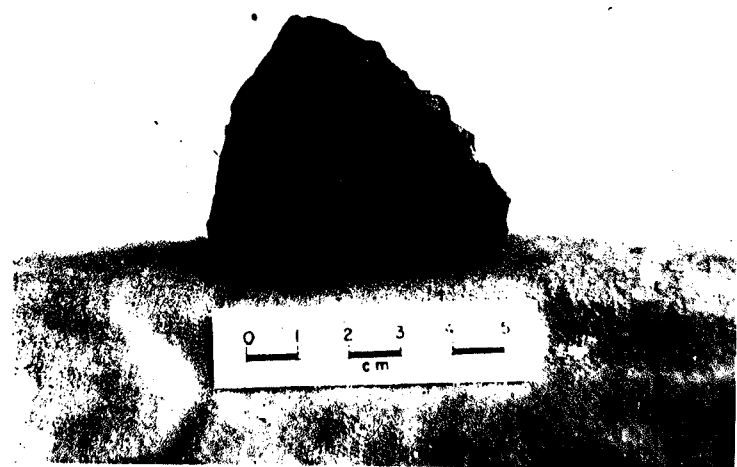


Foto 2 - "Veludo de criptomelana", existente entre bandas de crescimento rítmico de estruturas coloformes (criptomelana). Côr castanha escura, devido à impureza de goethita. Iridescência azulada. Agregados finíssimos de cristais, com comprimento menor do que 0,1 mm, que o simples toque do dedo destrói (escala gráfica).



Foto 3 - Criptomelana em agregado de cristais finíssimos, entrelaçados caòticamente, dando ao conjunto o aspecto de uma "teia de aranha" ou delicada "epiderme". A cõr é cinza escura, aparecendo branca na foto por efeito óptico (X 5).

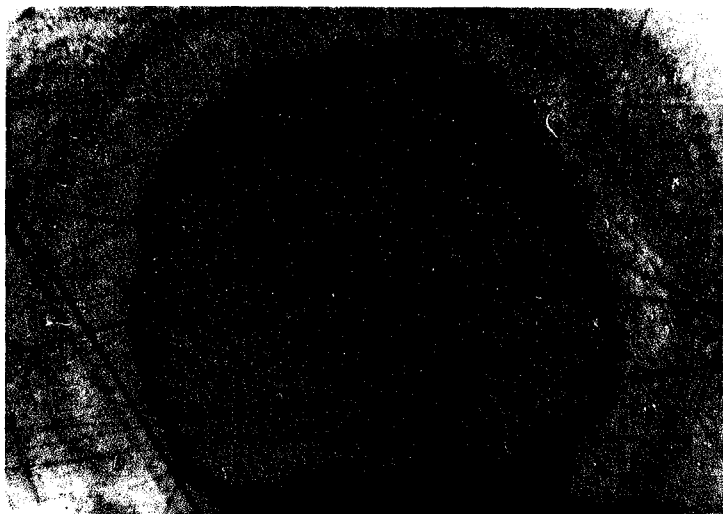


Foto 4 - Criptomelana, em parte maciça e em parte tendendo à formação de estrutura bandeada concêntrica. Cõr cinza, refletividade média, isótropa. Fotomicrografia de secção polida; nicols descruzados (X 30).

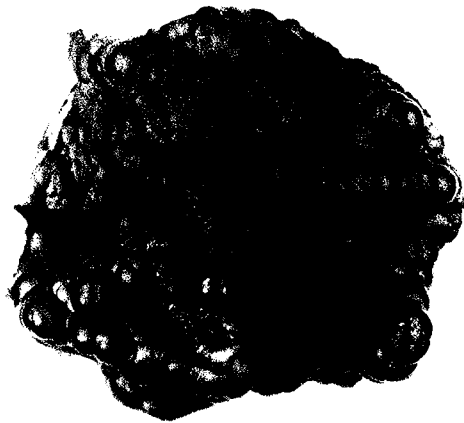


Foto 5 - Criptomelana botrióide (X 1/3).



Foto 6 - Criptomelana coloforme, com bandas concêntricas em relação a um núcleo. Notar a diversidade de cor, desde cinza clara até cinza escura. A refletividade é maior nas partes mais claras, que possuem também melhor polimento, sendo contudo isotropas. Nas bordas cinzas escuras, onde há formação de cristais aciculares (vide o limite superior direito) nota-se anisotropismo de conjunto. Fotomicrografia, secção polida, nicols descruzados (X 30).

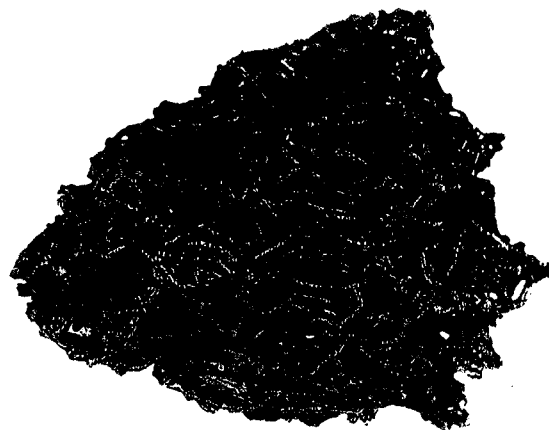


Foto 7 - Criptomelana de hábito "estalactítico", pequenos tubos de estrutura botrioidal se interligam e anastomozam; Cór preta, brilhante, dureza alta, acima de 6 (X 0,8).



Foto 8 - Criptomelana, agregado denominado "casca de ovo", ou agregado caótico de "conchas". Conjunto de concreções laminares, curvas brechadas e cimentadas. A parte branca de dentro das lâminas é constituída por caulinita (X 2,5).



Foto 9 - Criptomelana, concrecionada, de aspecto "sui generis".
Côr castanha clara, dureza 5, pêsso específico 4,10
(X 0,8).



Foto 10 - Criptomelana. A mesma amostra da Foto 9, vista de
perfil, sendo castanha clara no tôpo, passando a cin-
za escura na base. Análise química nº 20 (X 0,8).

Propriedades físicas

A ausência de cristais e a tendência à formação de agregados fazem com que a determinação das propriedades físicas somente possa ser feita nesses últimos; portanto, grandes variações ocorrem devido aos diferentes graus de agregação, cristalização, absorção de água, etc.

Assim, a cor pode ser cinza-prateado, cinza escuro, cinza-prêto, prêto acastanhado e até prêto, dependendo do hábito; o brilho pode ser metálico, sub-metálico ou até fôsko; o traço varia de prêto a prêto-acastanhado; a dureza, em amostras maciças mamelonares ou estalactíticas, está em torno de 6, ao passo que é muito variável em agregado irregulares, atingindo valores inferiores a 2 em massas terrosas.

O peso específico para amostras maciças oscila entre 4,20 e 4,70 e em outros casos é muito variável, em função da porosidade, estado de agregação e absorção de água.

Estado óptico

A criptomelana em secções polidas apresenta-se sob variados tipos, com propriedades ópticas intimamente relacionadas com o hábito cristalino. No mosaico de fotografias apresentado na foto 18, podem ser observadas estruturas de criptomelanas de gerações diferentes, fraturadas, deslocadas e preenchidas, notando-se também a diversidade de cor, refletividade, porosidade, estágio de agregação e cristalinidade. Distinguiu-se no estudo óptico os seguintes hábitos: maciço afanítico, maciço criptocristalino, coliforme, terroso e cristalino.

A criptomelana maciça afanítica é compacta, tem dureza alta, apresenta cor cinza de tonalidades claras, refletividade de média a alta, quase comparável à da pirolusita e recebe bom polimento. Embora maciça, sempre há vestígios da tendência a bandeamento, pela concentração difusa de regiões com tonalidades diferentes de cinza, não se notando entretanto, qualquer efeito de anisotropia (Fotos nºs 4 e 11).

A criptomelana maciça criptocristalina é constituída de minúsculos cristais aciculares iso-orientados e com massa afanítica intersticial, apresentando cor cinza média, bom polimento, refletividade média, sendo possível, com grande aumento, notar a anisotropia do conjunto, devido à igual orientação dos cristais aciculares. Em algumas amostras, nota-se a formação de manchas de igual refletividade, porém de cor mais clara, assemelhando-se a núcleos de diferenciação (Fotos 12 e 13).

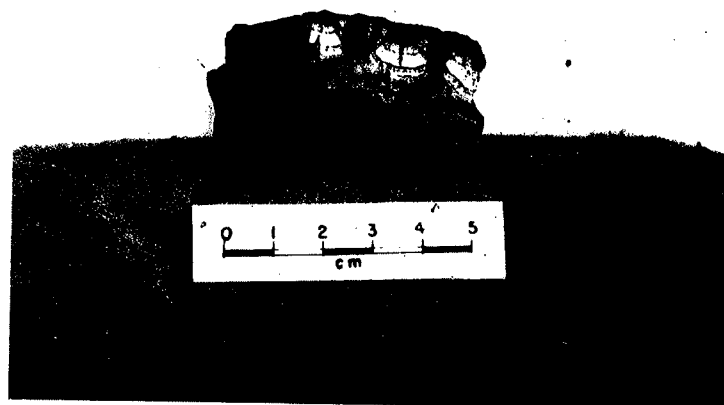


Foto 11 - Criptomelana. Na base: maciça, com cõr cinza, fratura concõide, afanítica, dureza 6, pêsso específico 4,33. No tõpo: coloforme, com cõr cinza de tonalidades variáveis, porém sempre mais claras, e nas outras propriedades, semelhante à maciça.

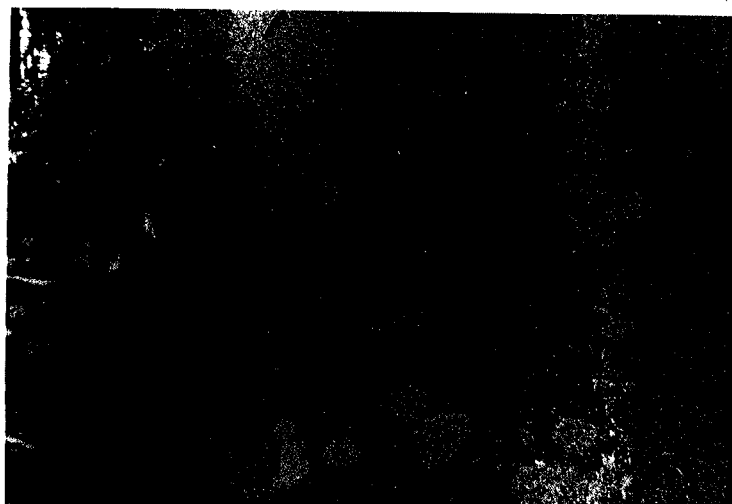


Foto 12 - Criptomelana microcristalina em que se nota a formação de nódulos de cõr cinza clara, na massa cinza. Refletividade média, igual para a massa e os nódulos diferenciados. Ligeiro anisotropismo é notado ao microscópio. Na região esquerda da foto, aparece criptomelana terrosa, de mal polimento, isótropa, como matriz onde crescem alguns cristais de pirolusita. Fotomicrografia, secção polida, nicols descruzados (X 30).

A criptomelana coliforme pode apresentar bandas planas, concêntricas, sinuosas (concêntricas em relação a vários núcleos), ou ainda bandas de disposição completamente irregular. Suas cores variam do preto ao cinza claro, variando também a qualidade do polimento. As bandas de cores discrepantes, no entanto, apresentam o mesmo diagrama de pó. Às vezes, a pirolusita se intercala à criptomelana formando estrutura bandeada. Quando isso ocorre, a pirolusita é sempre denunciada pela tendência ao idiomorfismo, ainda que seja microcristalina.

Estratos negros, extremamente finos de criptomelana coliforme, difíceis de serem mostrados, talvez possam ser relacionados com a presença de goethita, que é verificada macroscopicamente, quando são separadas as camadas coliformes, notando-se um filme castanho, que desaparece ao menor contato dos dedos. Microscopicamente a goethita seria responsável pela cor escura, baixa refletividade e dureza de polimento. Pode-se considerar que as impurezas, principalmente de hidróxidos de ferro, contribuem para as diferenças de cor nas bandas mais largas, ao lado de outros fatores como estado de agregação e conseqüentemente porosidade e polimento (Fotos 6, 11 e 18). Em alguns casos, nota-se em bandas claras, a existência de filetes brancos, formando desenhos à maneira de filigranas, de refletividade e dureza mais alta, em alto relevo (Foto 14). Talvez não sejam simples resultados de precipitação coloidal, mas estejam relacionados a fenômenos de exsolução, segregação, etc., ainda não descritos, mas encontrados nas amostras estudadas (Fotos 15 e 16).

Tanto as feições maciças como as coliformes, apresentam fraturas que se podem abrir e sofrer deslocamentos com preenchimento posterior (Fotos 14 e 18).

A criptomelana cristalina, em indivíduos isolados é encontrada dentro de massas afaníticas (Foto 17). Também nas bandas coliformes, alguns cristais crescem idiomórficamente. Note-se que para a criptomelana a relação comprimento/largura dos cristais é sempre maior do que 15, ao passo que para a pirolusita essa relação é sempre menor do que 7.

Química e espectrografia óptica

Pelo fato de minerais do tipo "alfa" constituírem a maior parte do minério, foi dedicado a eles um estudo químico e espectrográfico mais pormenorizado. Assim, 20 amostras representativas de diversas jazidas e de diferentes hábitos cristalinos foram selecionadas para as análises, realizadas por Dutra (1966) e constantes da tabela nº 3, sendo que 6 delas possuem os teores de K_2O , determinados por fotometria de chama.

É notável, em vista daquela tabela, o caráter das criptomelanas de SNV, considerando-se os teores de BaO que,

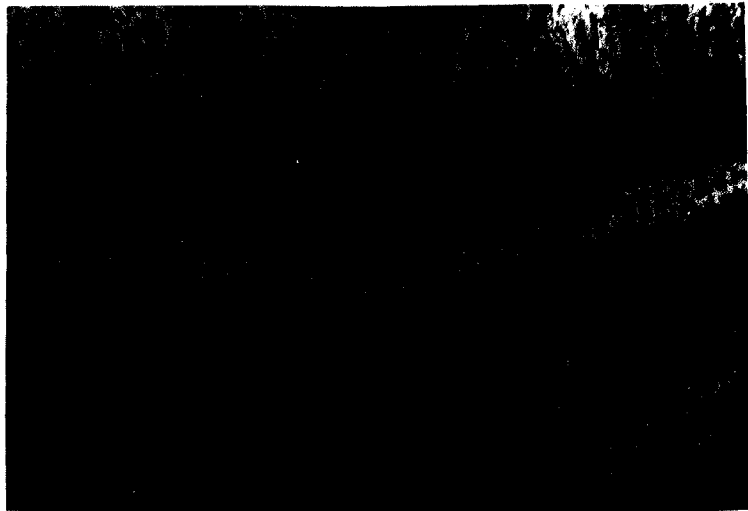


Foto 13 - Cromptomelana. Cristais aciculares formando agregados mais ou menos paralelos, crescidos a partir de um cinturão central diferenciado. No polimento muitos cristais foram arrancados, dando ao final, uma refletividade baixa ao conjunto. Anisotropismo forte, Fotomicrografia, secção polida, nicols a 80° (X 192).

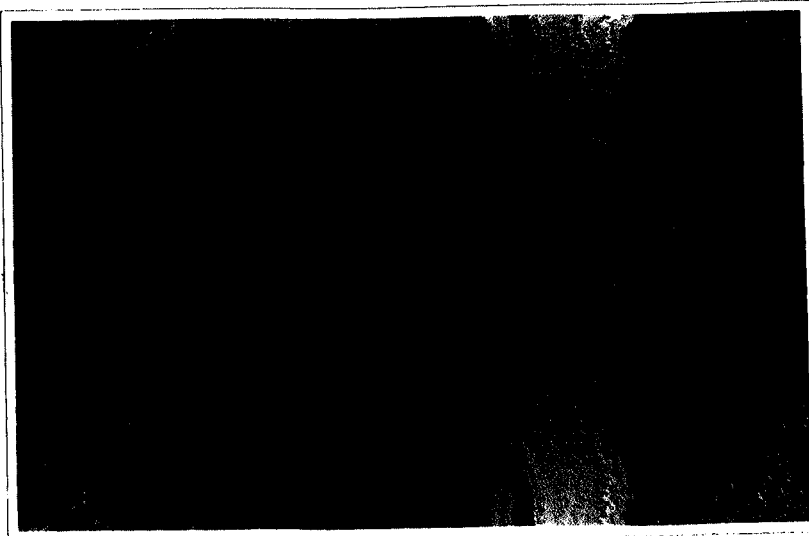


Foto 14 - Cromptomelana coloriforme, isótropa, afanítica, com tonalidades variáveis de cinza, possuindo na extremidade limítrofe direita "filigramas" de cor bem clara, alta refletividade, dando a impressão de alto relêvo. Nota o fraturamento e o preenchimento das fraturas por nova geração de criptomelana terrosa e informe. Fotomicrografia, secção polida, nicols descruzados (X 30).



Foto 15 - Estágio de transformação de mistura íntima de hidróxidos de ferro e de manganês, originados da decomposição do protominério, sendo, por sua vez, substituídos por criptomelana ou agregados por ela. Fotomicrografia, secção polida, nicols a 40° (X 480).



Foto 16 - Criptomelana, textura mirmequítica (ou de ex-solução?). Os últimos estágios da substituição de granadas sem haver lixiviação, leva a formação de zonas de côr parda clara que deve representar mistura íntima entre silicatos hidratados, hidróxidos de ferro e óxidos de manganês, que posteriormente se separam pela diferenciação (de-misturação?) da criptomelana de côr cinza clara, no presente caso. Fotomicrografia, secção polida, nicols a 22° (X 192).

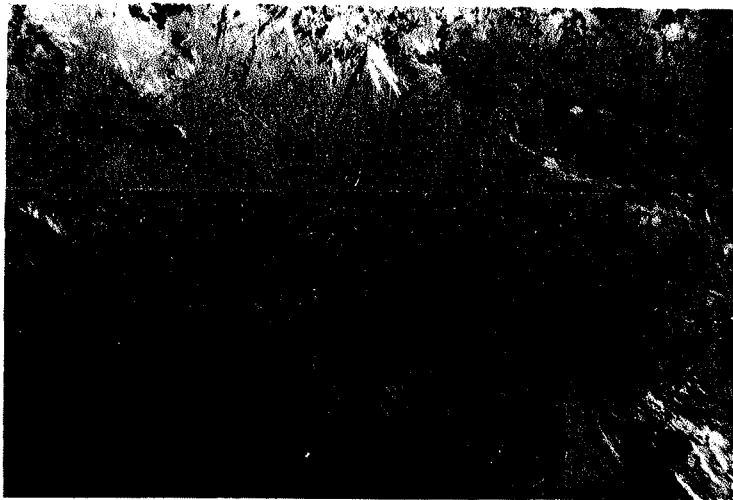
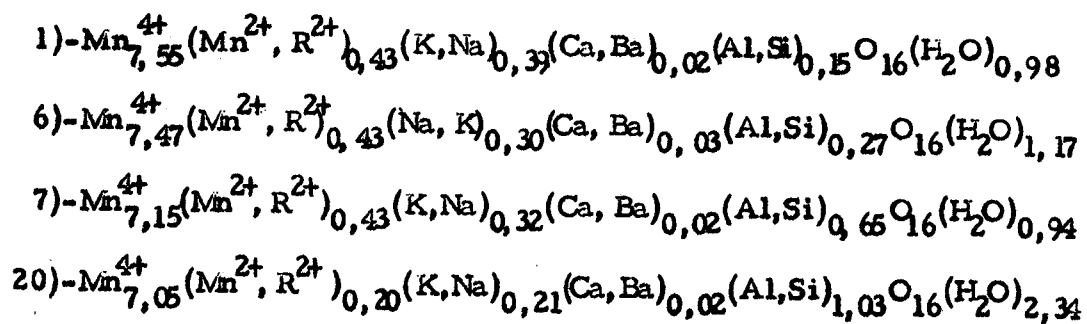


Foto 17 - Cristais aciculares de criptomelana, de disposição radial, cristalizados dentro da massa informe, metálica, cinza clara, isotrópica, de boa refletividade (também criptomelana). Os cristais são altamente anisotrópicos. Fotomicrografia, secção polida, nicols a 52° (X 30).

somente em um caso, atingiu 0,17%, sendo, em geral, abaixo de 0,08%, ao mesmo tempo que PbO é sempre menor do que 0,01%. O próprio K₂O possui, nas amostras analisadas, por centagens inferiores às das criptomelanas apresentadas na literatura. Em compensação, são relativamente altos os teores de Na₂O e MgO e, em um ou outro caso, os teores de ZnO, TiO₂ e NiO. Foram também procurados por espectrografia e não detectados os seguintes elementos: La, Sb, Bi, Sd, Ga, W, Nb, Ta, Ge, Sn, Cr e Sr. O As, que constitui um problema tecnológico para o melhor aproveitamento do minério, para metalurgia especial, também não foi encontrado, sendo seu limite de detecção em torno de 200 ppm.

Foram selecionadas 4 amostras, cujas características físicas permitiram boa separação, bem como obtenção de quantidade razoável de material e cujas análises espectrográficas atestavam sua pureza, destinando-se-as para análises complementares que constaram da dosagem de Mn total, MnO₂, SiO₂, realizadas por Santini e Moro (1966) na Seção de Análises de Minérios e Águas Industriais do IPT da USP. A parte restante (determinação de H₂O⁺ e H₂O⁻) foi efetuada no Laboratório do Departamento de Mineralogia e Petrologia. (Tabela nº 4a).

A tabela nº 4b mostra, ao mesmo tempo, o conteúdo atômico e densidade da cela unitária das 4 amostras, podendo-se propor as seguintes fórmulas, calculadas a partir das análises, baseando-se em Gruner (1943), com ligeira modificação pelo acréscimo de Ca ao seu termo (Ba, Pb)_z, e pela inclusão de Al e Si, permanecendo o oxigênio fixado em 16.



Baseando-se em Byström e Byström (1950) e fixando-se (OH) + O = 16, tem-se:

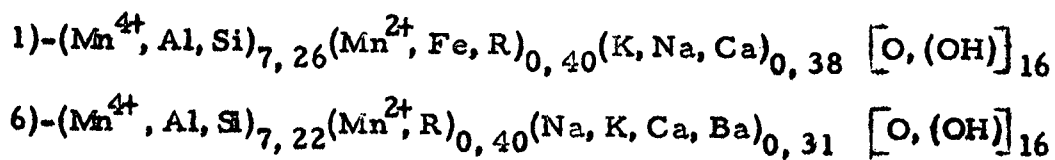


TABELA 3

Determinação espectroquímica dos constituintes maiores de criptomelanas. (%) *

Amostra	Na ₂ O	BaO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	CuO	CoO	PbO	NiO	MgO	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	K ₂ O**	Observações
1	0,30	0,05	0,10	0,86	0,26	0,074	0,020	0,014	0,010	0,055	0,024	0,020	0,35	0,018	nd	2,506	maciço (T6).
3	0,32	0,10	0,10	6,50	0,38	0,070	0,080	0,020	0,008	0,030	0,019	nd	0,063	0,020	0,026		agregados "casca de ovo". Foto 8.
4	0,13	0,03	0,10	0,30	0,41	0,100	0,007	0,009	0,009	0,010	0,017	0,062	0,090	0,060	nd	0,966	"cabelos". Foto 1.
5	0,40	0,06	0,10	M	0,80	0,040	0,050	0,015	0,009	0,015	0,24	0,420	0,020	0,060	0,012		veios de GO (T4).
6	0,70	0,17	0,15	1,50	0,18	0,110	0,070	0,040	0,010	0,046	0,019	nd	0,080	0,010	0,012	0,874	botrioidal (T20).
7	0,54	0,11	0,12	3,20	0,28	0,060	0,040	0,025	0,010	0,015	0,04	0,045	0,016	0,018	0,010	1,245	estalactítica. Foto 7.
8	0,54	0,04	0,10	4,40	3,50	0,060	0,025	0,012	0,012	0,023	0,07	0,250	0,020	0,120	0,012		"veludo". Foto 2.
9	0,12	0,08	0,09	9,00	7,50	0,050	0,040	0,020	0,009	0,085	0,04	0,700	nd	0,019	0,012		"granzón" (T4).
10	0,12	0,09	0,07	M	9,00	nd	0,020	0,021	0,005	0,015	0,03	1,000	0,330	0,073	nd		veio de SO.
11	0,23	0,02	0,05	7,50	M	0,065	0,030	0,006	0,025	0,095	0,02	1,000	0,030	0,25	0,013		veio de gondito alterado.
12	0,05	0,01	1,10	M	8,00	0,040	0,015	0,003	0,005	0,015	0,50	1,200	nd	0,060	0,018		molde externo de granada.
13	0,12	0,07	0,10	3,50	7,50	0,125	0,030	0,018	0,005	0,250	0,05	0,150	0,025	0,038	0,009		maciça da área Faria.
14	0,30	0,06	0,10	0,92	1,40	0,105	0,030	0,015	0,010	0,072	0,03	0,110	0,012	0,070	nd		concreções superficiais. Faria.
15	0,23	0,04	0,13	4,20	3,30	0,080	0,055	0,012	0,012	0,150	0,03	0,060	0,090	0,038	0,18		coliforme (T20).
16	0,10	0,08	0,13	1,50	1,10	0,070	0,010	0,013	0,010	0,145	0,05	0,080	0,030	0,060	nd		coliforme (Veado).
17	0,06	0,01	0,07	M	1,40	0,032	0,011	0,001	0,005	0,019	0,03	1,000	0,007	0,500	0,013		GO da área chumbo.
18	0,10	0,08	0,12	4,80	7,50	0,100	0,005	0,018	0,008	0,155	0,02	0,170	0,005	0,060	nd		porosa (Chumbo).
19	0,09	0,04	0,14	1,40	M	0,120	0,015	0,011	0,013	0,190	0,02	0,300	0,009	0,020	nd	0,275	coliforme (Antunes).
20	0,17	0,08	0,10	6,50	0,25	nd	0,042	0,021	0,008	0,008	0,03	nd	0,007	0,035	nd	1,013	concreções da foto 10.
21	0,37	0,03	0,10	0,70	0,18	0,070	0,007	0,009	0,010	0,048	0,02	nd	0,009	0,005	nd	1,801	terrosa, baixo p.e. (T20).

*Analista: Cláudio Vieira Dutra - Instituto de Tecnologia Industrial - Univ. de Minas Gerais.

M = constituinte com mais de 10%.

nd = não detectado.

Elementos procurados e não encontrados: La, Sb, Bi, Sd, Ga, W, Nb, Ta, Ge, Sn, Sr e As.

Cr₂O₃ sempre menor que 0,01% e Li₂O do que 0,05%.**Analista: Cláudio Comerlatti - Centro de Geocronologia da USP.
Espectrofotometria de chama.

TABELA 4a

Análises de 4 criptomelanas

	1	6	7	20
MnO ₂	88,6	87,8	84,8	80,4
MnO	3,64	3,64	3,64	1,53
CuO	0,020	0,070	0,040	0,042
NiO	0,055	0,046	0,015	0,008
CoO	0,014	0,040	0,025	0,021
ZnO	0,074	0,110	0,060	nd
MgO	0,024	0,014	0,040	0,03
BaO	0,050	0,17	0,11	0,08
CaO	0,10	0,15	0,12	0,10
Na ₂ O	0,30	0,70	0,54	0,17
K ₂ O	2,006	0,874	1,245	1,013
Al ₂ O ₃	0,86	1,50	3,20	6,50
Fe ₂ O ₃	0,26	0,18	0,28	0,25
SiO ₂	0,22	0,47	1,55	0,43
TiO ₂	0,020	nd	0,045	nd
PbO	0,010	0,010	0,010	0,008
MoO	0,035	0,080	0,016	0,007
V ₂ O ₅	0,018	0,010	0,018	0,035
Y ₂ O ₅	nd	0,012	0,010	nd
H ₂ O ⁺	2,39	2,84	2,80	5,52
H ₂ O ⁻	0,44	0,52	0,98	1,92
Total %	99,136	99,236	99,544	98,064

Analistas:

MnO₂, MnO, SiO₂ - Pedro Santini e Silvia Lourdes Moro - IPT.K₂O - Cláudio Comerlatti - CPG-FFCL-USP.H₂O⁺ e H₂O⁻ - Alexandre Jazedge - DMP-FFCL-USP.

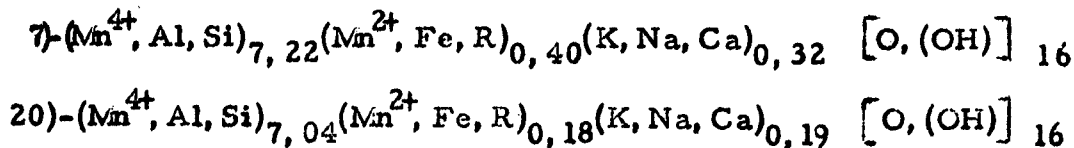
Elementos restantes - Cláudio Vieira Dutra - ITI - MG

TABELA 4b

Conteúdo atômico e densidade da cela unitária calculados em base de (a) (OH+O = 16) e (b) (O = 16)

	1(a)	1(b)	6(a)	6(b)	7(a)	7(b)	20(a)	20(b)
Mn ⁴⁺	7,114	7,551	6,962	7,469	6,757	7,152	6,149	7,047
Mn ²⁺	0,358	0,380	0,354	0,379	0,355	0,376	0,143	0,164
Cu ²⁺	0,002	0,002	0,006	0,007	0,003	0,004	0,004	0,004
Ni ²⁺	0,005	0,005	0,004	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001
Co ²⁺	0,001	0,001	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002
Zn ²⁺	0,006	0,007	0,009	0,010	0,005	0,005	-	-
Mg ²⁺	0,004	0,004	0,002	0,003	0,007	0,007	0,005	0,006
Ba ²⁺	0,002	0,002	0,008	0,008	0,005	0,005	0,003	0,004
Ca ²⁺	0,012	0,013	0,018	0,020	0,015	0,016	0,012	0,014
Na ⁺	0,068	0,072	0,156	0,167	0,121	0,128	0,036	0,042
K ⁺	0,297	0,316	0,128	0,137	0,183	0,194	0,143	0,164
Al ³⁺	0,118	0,125	0,203	0,218	0,435	0,460	0,848	0,972
Fe ³⁺	0,023	0,024	0,016	0,017	0,024	0,026	0,021	0,024
Si ⁴⁺	0,025	0,027	0,053	0,057	0,176	0,186	0,047	0,054
Ti ⁴⁺	0,002	0,002	-	-	0,005	0,005	-	-
Pb ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo ²⁺	0,002	0,002	0,005	0,005	0,001	0,001	-	-
V ⁵⁺	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003
Y ⁵⁺	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	-	-
H ₂ O ⁻	0,926	0,983	1,087	1,166	0,885	0,936	2,038	2,336
O ²⁻	15,074	16,00	14,913	16,00	15,115	16,00	13,962	16,00
Cations	8,04	8,53	7,93	8,51	8,10	8,57	7,42	8,50
Pêso molecular	689	731	681	730	679	719	639	733
Volume(Å ³)	275,0	275,0	275,8	275,8	276,5	276,5	276,8	276,8
Densidade calculada	4,16	4,41	4,10	4,39	4,08	4,32	3,83	4,40

NB. O número das amostras são os mesmos das da TABELA 3



Difração de raios X

Muitos diagramas de pó de criptomelana foram confeccionados, a maioria deles apresentando certo número de raios fortes bem visíveis, porém largas, que se prestaram para a comparação com certos padrões do ASTM e para a indicação tetragonal segundo uma cela, $I 4/m$ (Tabela 5). Por esse motivo é apresentado na fig. 5, um quadro de variação dos parâmetros.

Contudo, em diversos diagramas, não foi possível indicar tôdas as raias com a cela e os parâmetros fornecidos, podendo a interpretação desse fato levar às seguintes considerações: possibilidade de existência de mistura íntima ou intercrescimento de outras fases desconhecidas de MnO_2 ; presença de impurezas, ou então, necessidade de se indicar com outros parâmetros e/ou outra cela.

A primeira hipótese não pode, por enquanto, ser comprovada; quanto às impurezas, procurou-se eliminar qualquer reflexão do espectro que coincidissem com alguma raia dos minerais conhecidos do minério ou da ganga; por outro lado, o problema da cela unitária encaminhou-se para uma solução. Pela primeira vez na literatura desses minerais, tentou-se um estudo em câmara de precessão. Os dados iniciais desse estudo (Leite, 1966) dão para a criptomelana os seguintes dados:

Cela Tetragonal:	$a_0 = 9,86 \text{ \AA}$	$c_0 = 2,86 \text{ \AA}$	$I 4/m$	ou
Cela Monoclínica:	$a_0 = 9,86 \text{ \AA}$	$b_0 = 2,86 \text{ \AA}$	$c_0 = 9,86 \text{ \AA}$	
	$\beta = 90^\circ$		$P 2_1/n$	

Esse estudo está sendo realizado com a criptomelana descrita como "cabelo" (Foto 1 e análise espectrográfica 4).

Tentou-se, como Ramdohr (1956), confeccionar um quadro comparativo dos diversos diagramas de pó dos minerais $\alpha \text{ MnO}_2$, tomando-se, como base, dados fornecidos por trabalhos recentes. A foto 20 representa o esquema de um quadro analítico do qual constam: valores médios de d (espaçamento) e I (intensidade), seguidos da sua variação e frequência. Sua análise diminuiu as dificuldades de diferenciação dos três minerais com raios X, tendo sido considerado na sua elaboração os seguintes fatores: λ da radiação usada; análises químicas disponíveis; processamento (fotográfico ou difratométrico).

Baseado nesses elementos foi possível observar que

TABELA 5

Alguns diagramas de pó de criptomelana de
SNV

hkl	SNV(779)		SNV(912)		SNV(762)		SNV(560)	
	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
110	6,96	9	6,96	10	6,87	10	6,97	8
200	4,91	8	4,93	10	4,89	9	4,93	8
220	3,47	1	3,46	2	3,45	4	3,48	1
130	3,11	9	3,12	9	3,10	10	3,12	8
400	2,46	1	2,46	2	2,46	2	2,46	1
121	2,40	2	2,40	7	2,39	8	2,40	8
330	2,29	2	2,30	1	2,30	1	2,30	1
240	2,20	1	2,20	3	2,21	2	2,20	1
301	2,15	4	2,15	6	2,15	7	2,15	2
321	1,940	1	2,02	1	1,990	2	2,02	1
150	1,923	1	1,927	1	1,936	1	1,918	1
141	1,828	2	1,831	5	1,823	6	1,831	3
440	-	-	1,741	1	1,732	1	1,769	1
350	-	-	1,686	1	-	-	1,679	1
600	1,640	1	1,636	2	1,631	4	1,647	2
501	-	-	1,620	1	-	-	-	-
260	-	-	-	-	-	-	1,550	1
251	1,539	4	1,539	5	1,536	6	1,537	2
002	1,428	1	1,428	2	1,426	1	1,430	1
611	1,403	1	-	-	-	-	1,402	1
550	1,392	1	-	-	1,383	3	1,386	1
451	1,350	2	1,355	2	1,352	3	1,358	1
370	1,294	1	1,296	1	-	-	1,283	1
402	1,240	1	-	-	-	-	1,244	1
332	-	-	1,199	1	-	-	-	-
660	-	-	-	-	-	-	1,152	2
190	-	-	-	-	-	-	1,091	1

Nota - Radiação usada para todos os diagramas: Fe $K\alpha$.

as indicações com cela de simetria inferior só era possível com interpretação de difratogramas e não de filmes. Os difratogramas permitiram constatar, em alguns casos, um caráter monoclinico, representado pela duplicação de certos picos, tais como: (112) e (211); (402) e (204); (310) e (013); (501) e (105); (411) e (114); (503) e (305); (600) e (006); (512) e (215), sendo os índices calculados segundo a cela monoclinica de Byström (1950).

A existência de diferença entre a_0 e b_0 (tetragonal) seria responsável por essa duplicação. O parâmetro b_0 (tetragonal) passaria então a c_0 (monoclinico), segundo a cela de Byström, e c_0 (tetragonal) passaria a b_0 (monoclinico). O ângulo foi estimado por consideração das seguintes duplicações: (303) e (303̄); (404) e (404̄); (503) e (503̄); e (215) e (215̄).

A fig. 6 mostra um difratograma, no qual o desdobramento de certas reflexões está mais visível, permitindo o cálculo da variação $(a_0 - c_0)$ (b_0 tetragonal), mediante o seguinte esquema:

<u>hkl</u>	<u>2θ(CuKα)</u>	<u>d(A)</u>	<u>Q. 10⁻⁴</u>	<u>D = c*² - a*²</u>
112	37,52	2,395	1743	$Q_{211} - Q_{112} = 4D = 0,0008$
211	37,60	2,390	1751	
402	40,46	2,227	2016	$Q_{204} - Q_{402} = 12D = 0,0043$
204	40,90	2,204	2059	
310	41,90	2,154	2155	$Q_{013} - Q_{310} = 9D = 0,0010$
013	42,00	2,149	2165	
411	49,30	1,847	2931	$Q_{114} - Q_{411} = 15D = 0,0055$
114	49,77	1,830	2986	
503	53,60	1,708	3428	$Q_{305} - Q_{503} = 16D = 0,0040$
305	53,95	1,698	3468	

Como média, obteve-se $56 (c^{*2} - a^{*2}) = 0,0156$ e portanto, $c^{*2} - a^{*2} = 0,00028$. Fixando o valor de um parâmetro (a_0) em 9,850, A, cujo $Q = 0,010307$, o outro resulta em 9,719 A, cujo $Q = 0,01307 \pm 0,00028$. De outro lado, fixando-se c_0 em 9,850 Å, a_0 será igual a 9,986 A. De qualquer modo, a diferença $(a_0 - c_0)$ seria de aproximadamente 0,14 A.

Para o cálculo de β o difratograma fornece os seguintes dados:

Figura 5 - Variação dos parâmetros da criptomelana

- | Nº | Descrição |
|----|---|
| 1 | - Hollandita de Frondel et al (1960) |
| 2 | - Hollandita de Byström e Bryström(1950) a_0 e b_0 |
| 3 | - Coronadita de Bryström e Bryström |
| 4 | - Hollandita de Mukherjee (1960) $b_0/2$ e c_0 |
| 5 | - Criptomelana terrosa, análise 21, difratograma da fig. 6 |
| 6 | - Porosa, afloramento da área Chumbo, análise 18 |
| 7 | - "Veludo", foto 2, análise 8 |
| 8 | - Coloforme, cinza escura |
| 9 | - Concreções da foto 10, análise 20 |
| 10 | - Estalactites, foto 7, análise 7 |
| 11 | - Maciça com manchas de granadas (GO) |
| 12 | - Criptomelana de Byström e Byström (1950) |
| 13 | - "Granzon", mina T ₄ , análise 9 |
| 14 | - Veio de minério xistoso (SO) |
| 15 | - Còloforme, estratos mistos |
| 16 | - Coloforme, estratos claros, selecionados |
| 17 | - Coloforme, T ₂₀ , análise 6 |
| 18 | - "Granzon" |
| 19 | - Agregados "casca de ovo", foto 8, análise 3 |
| 20 | - Microcristalina obtida de secção polida |
| 21 | - "Cabelos", cristais aciculares, foto 1, análise 4 |
| 22 | - Criptomelana de Ramsdell(1942); coronadita e hollandita de Richmond e Fleisher(1943); criptomelana, cononadita e hollan dita de Ramdohr(1956) |
| 23 | - Coloforme |
| 24 | - Maciça, área Faria |
| 25 | - Maciça, T ₂₀ , análise 1 |
| 26 | - Microcristalina |
| 27 | - Porosa, (GO), da área Antunes |
| 28 | - Números arredondados dos parâmetros dos 3 minerais do grupo, segundo Bystrom e Bystrom, (1950), com variação de 0,2A em a_0 . |

Figura 6 - Difratograma da criptomelana de hábito terroso, baixa densidade, que apresentou um caráter monoclínico mais acentuado. Análise 21.

Figura 6

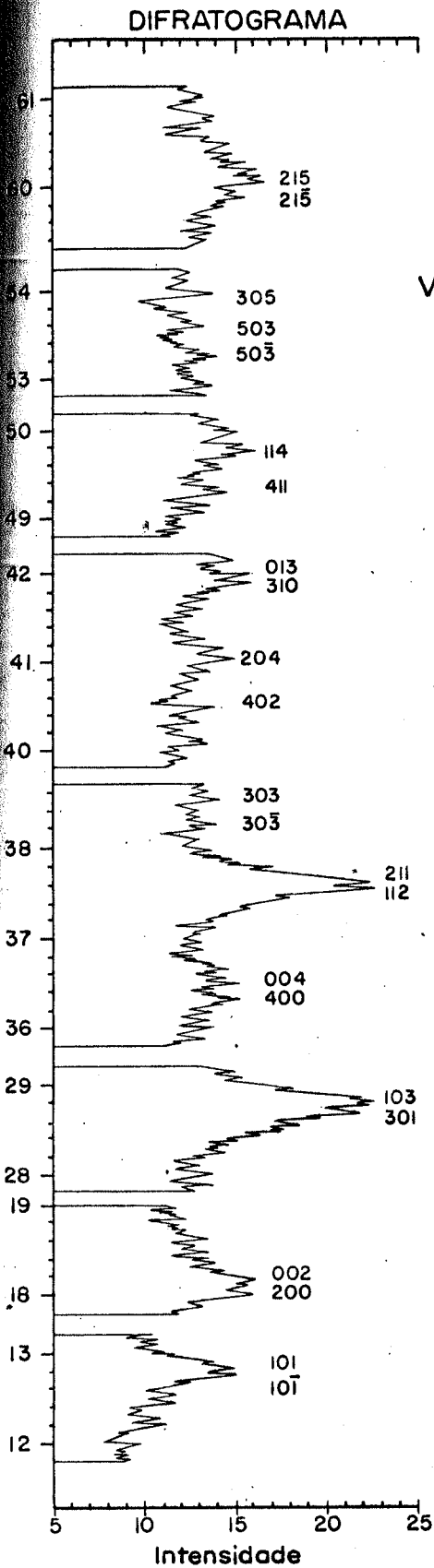
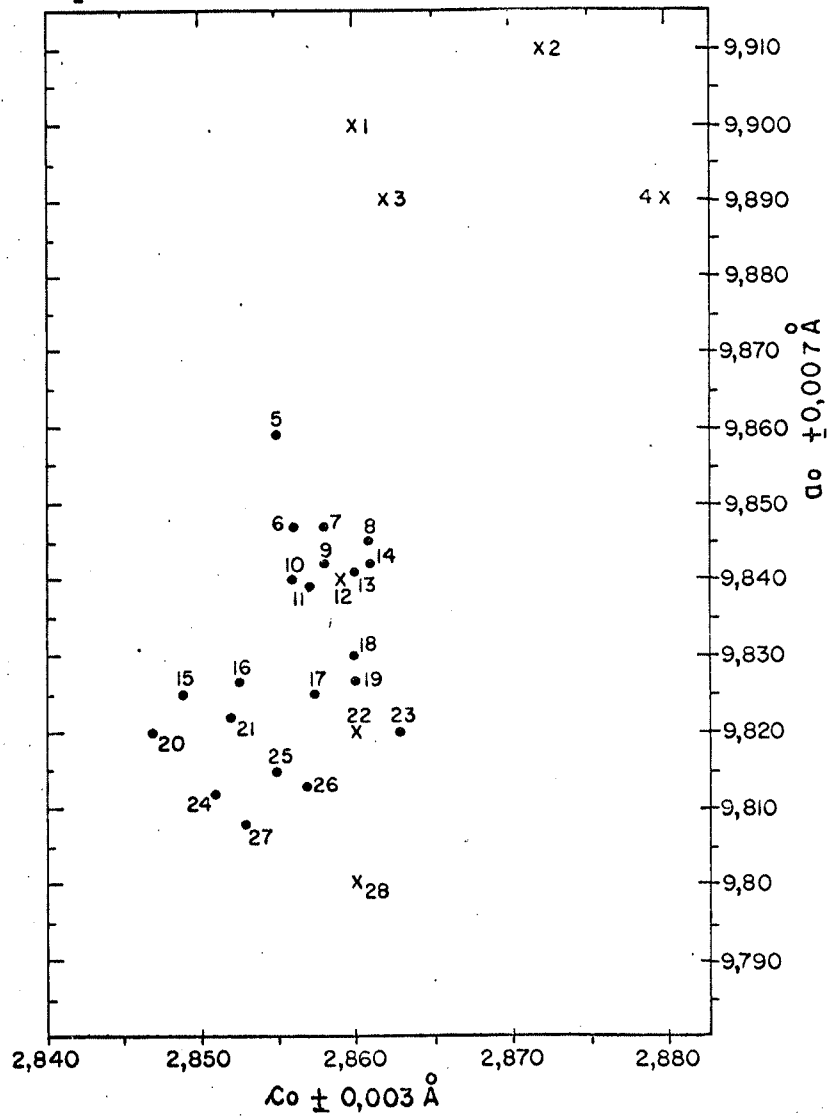


Figura 5

VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CRIPTOMELANA



hk_l	$2\theta(\text{CuK } \alpha)$	$d(\text{Å})$	$Q \cdot 10^{-4}$	$E = a^* \cdot c^*$
303	38,24	2,352	1808	$Q_{303} - Q_{303} = 36E \cos \beta^* = 0,0025$
303	38,50	2,336	1833	
503	53,22	1,717	3384	$Q_{503} - Q_{503} = 60E \cos \beta^* = 0,0044$
503	53,60	1,708	3428	
215	59,70	1,543	4200	$Q_{215} - Q_{215} = 40E \cos \beta^* = 0,0028$
215	60,10	1,538	4228	

A fim de se obter melhor valor, calcula-se a média a partir dos dados acima: $136 a^* \cdot c^* \cdot \cos \beta^* = 0,0077$. Sendo $a^* \cdot c^* = a_0^2$, e fixando-se a_0 como igual a $7,850 \text{ Å}$, tem-se: $(136)(0,01031) \cdot \cos \beta^* = 0,0077$. Onde $\cos \beta^* = 0,0069$, $\beta^* = 89^\circ 36'$ e $\beta = 90^\circ 24'$.

A amostra aqui referida, e que apresenta o difratograma mais divergente, possui análise espectrográfica nº 21, tem hábito terroso e cor preta acastanhada.

Em outros casos, a variação $a_0 - c_0$ verificada não ultrapassou $0,03 \text{ Å}$, o que equivale dizer, está dentro da precisão da medida dos parâmetros, o mesmo acontecendo com β ($\cos = 0,0003$).

O fato de não se poder obter os parâmetros, a partir dos difratogramas e outros motivos de ordem técnica, impediram dados mais precisos, de alto valor, principalmente quando desejável a relação entre a variação de β e $(a_0 - c_0)$ em função da variação dos teores de K, Ba, Pb e Na; Al, Si, Fe, e Ti; e possívelmente Cu e Zn.

Estudo térmico

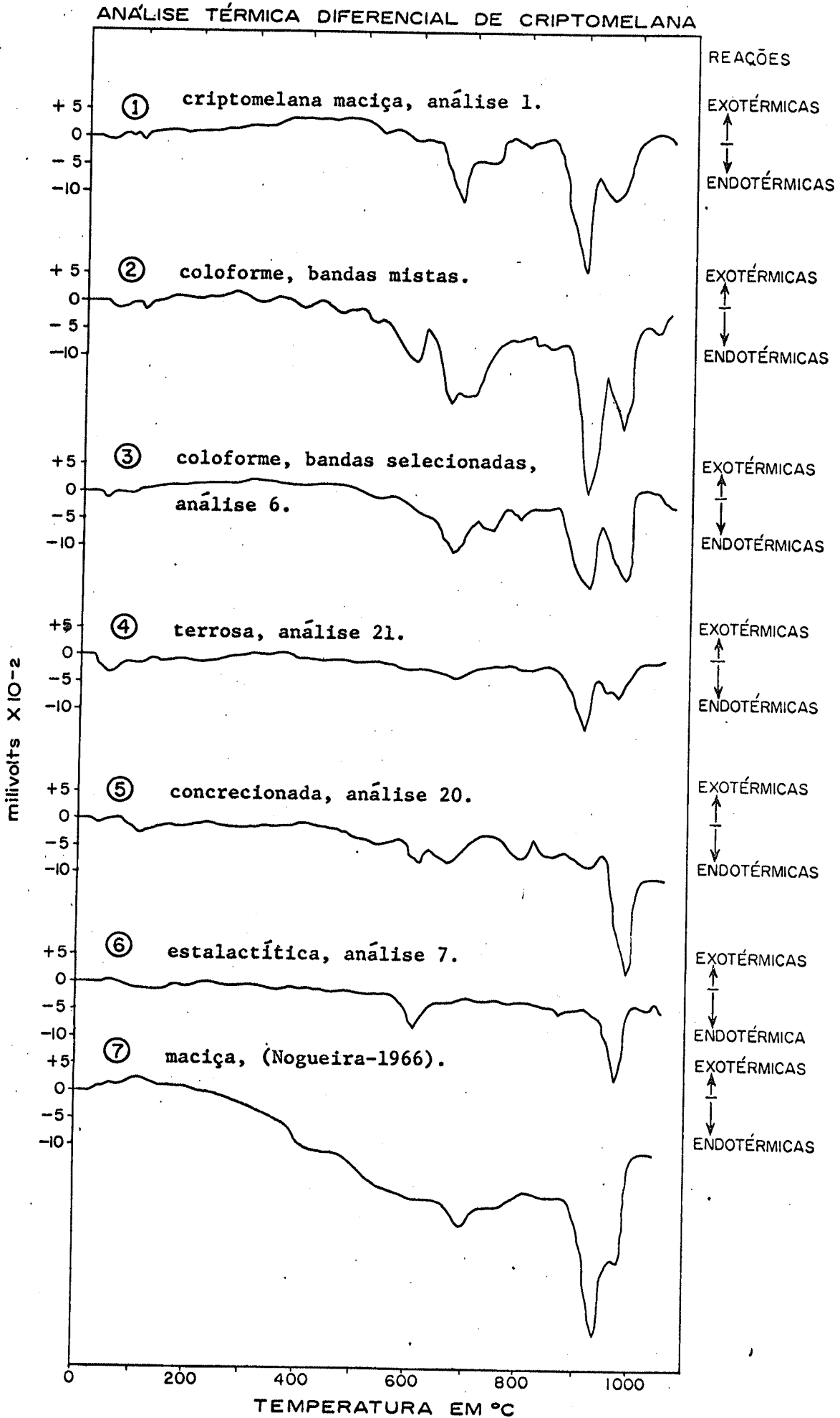
As curvas de análises termodiferenciais das criptomelanas de SNV mostram variações que, à primeira vista, levam à conclusão de se tratar de substâncias completamente diferentes (Fig. 7).

McMurdie e Golovato (1948), estudando as transformações térmicas da criptomelana determinaram a conversão direta em hausmanita quando pura, passando por estágio intermediário, bixbyita, quando impura.

Delano (1950) determinou a transformação criptomelana em bixbyita e finalmente, em hausmannita. Cole et al. (1947) já haviam descrito uma transformação parcial da criptomelana em bixbyita por aquecimento a 500°C durante 13 horas.

O estudo térmico das criptomelanas de SNV encontra sua complementação no estudo dos diagramas de pó de material aquecido a diversas temperaturas, como também, no estudo das curvas

Figura 7



de análise térmica, na análise de aquecimento e resfriamento e nas análises espectrográficas.

Conforme pode ser verificado nas curvas de análise térmica (Fig. 7), duas amostras de criptomelana, uma de hábito maciço criptocristalino e outra de hábito coloforme, apresentaram curvas semelhantes e, ao mesmo tempo, mais ricas em picos endotérmicos. O estudo térmico dessas duas amostras, mediante a combinação de aquecimento a temperaturas determinadas e o subsequente exame aos raios X, pôde fornecer esclarecimentos sobre o tipo de transformações ocorridas.

Os resultados dos diagramas de pó obtidos desses materiais nas diferentes temperaturas, são apresentados nas Tabelas nºs 6 e 7, cujo exame leva às seguintes conclusões: a) a criptomelana se acha presente em todos os diagramas, desde os obtidos à temperatura ambiente até 600°C, como constituinte único; b) acima de 700°C, a criptomelana passa de predominate, a 30% (900°C), praticamente 0% a 1000°C; c) embora predominante a 700°C, a criptomelana aparece associada a traços de bixbyita; d) a 800°C existem porcentagens aproximadamente iguais de criptomelana e bixbyita; e) a 900°C predomina bixbyita, porém com alguma criptomelana e traços de hausmannita; f) a 1000°C há predominância de hausmannita com a presença de uma outra substância não identificada.

No caso das criptomelanas de hábito botrioidal e maciço, as transformações térmicas ocorridas tendem à formação de bixbyita acima de 600°C (provavelmente a 670-680°C) como mostram os picos endotérmicos das curvas de análise térmica. Porém, essa transformação não foi completada como demonstram os diagramas de pó (Tabelas 6 e 7). A diferença entre os diagramas a 900° e 1000°C indica que neste intervalo de temperatura pode ter ocorrido a transformação final de α MnO₂ em Mn₂O₃, a transformação α MnO₂ \rightarrow Mn₃O₄ e a transformação Mn₂O₃ \rightarrow Mn₃O₄.

O estudo de amostras submetidas a aquecimentos e resfriamentos sucessivos, a temperaturas cada vez mais elevadas, como mostra a Fig. 8, vem corroborar estas conclusões.

Nas três primeiras curvas parciais até 450°C, percebe-se que grande parte da energia absorvida durante o aquecimento é libertada no resfriamento. Na curva parcial nº 4, verifica-se fenômeno idêntico apesar de ter havido um pico endotérmico a 670°C (Fig. 8).

O intervalo entre as curvas ascendentes e descendentes em parte é devido à absorção de energia calorífica e, em parte, pela defasagem de resfriamento do padrão.

A curva parcial nº 5 não repete o pico de 670°C, isso significando que não houve reversibilidade da reação α MnO₂ \rightarrow Mn₂O₃. Contudo, acima dessa temperatura, nota-se a tendência endotérmica da curva, interpretada como uma

de análise térmica, na análise de aquecimento e resfriamento e nas análises espectrográficas.

Conforme pode ser verificado nas curvas de análise térmica (Fig. 7), duas amostras de criptomelana, uma de hábito maciço criptocristalino e outra de hábito coliforme, apresentaram curvas semelhantes e, ao mesmo tempo, mais ricas em picos endotérmicos. O estudo térmico dessas duas amostras, mediante a combinação de aquecimento a temperaturas determinadas e o subsequente exame aos raios X, pôde fornecer esclarecimentos sobre o tipo de transformações ocorridas.

Os resultados dos diagramas de pó obtidos desses materiais nas diferentes temperaturas, são apresentados nas Tabelas nºs 6 e 7, cujo exame leva às seguintes conclusões: a) a criptomelana se acha presente em todos os diagramas, desde os obtidos à temperatura ambiente até 600°C, como constituinte único; b) acima de 700°C, a criptomelana passa de predominante, a 30% (900°C), praticamente 0% a 1000°C; c) embora predominante a 700°C, a criptomelana aparece associada a traços de bixbyita; d) a 800°C existem porcentagens aproximadamente iguais de criptomelana e bixbyita; e) a 900°C predomina bixbyita, porém com alguma criptomelana e traços de hausmannita; f) a 1000°C há predominância de hausmannita com a presença de uma outra substância não identificada.

No caso das criptomelanas de hábito botrioidal e maciço, as transformações térmicas ocorridas tendem à formação de bixbyita acima de 600°C (provavelmente a 670-680°C) como mostram os picos endotérmicos das curvas de análise térmica. Porém, essa transformação não foi completada como demonstram os diagramas de pó (Tabelas 6 e 7). A diferença entre os diagramas a 900° e 1000°C indica que neste intervalo de temperatura pode ter ocorrido a transformação final de α MnO₂ em Mn₂O₃, a transformação α MnO₂ \rightarrow Mn₃O₄ e a transformação Mn₂O₃ \rightarrow Mn₃O₄.

O estudo de amostras submetidas a aquecimentos e resfriamentos sucessivos, a temperaturas cada vez mais elevadas, como mostra a Fig. 8, vem corroborar estas conclusões.

Nas três primeiras curvas parciais até 450°C, percebe-se que grande parte da energia absorvida durante o aquecimento é libertada no resfriamento. Na curva parcial nº 4, verifica-se fenômeno idêntico apesar de ter havido um pico endotérmico a 670°C (Fig. 8).

O intervalo entre as curvas ascendentes e descendentes em parte é devido à absorção de energia calorífera e, em parte, pela defasagem de resfriamento do padrão.

A curva parcial nº 5 não repete o pico de 670°C, isso significando que não houve reversibilidade da reação α MnC₂ \rightarrow Mn₂O₃. Contudo, acima dessa temperatura, nota-se a tendência endotérmica da curva, interpretada como uma

TABELA 6

Diagramas de pó de criptomelana aquecida

Tetragonal	SNV(774) 23°C	SNV(792) 200°C	SNV(804) 300°C	SNV(806) 400°C	SNV(808) 500°C	SNV(845) 600°C	Monoclínico						
hk \bar{l}	d(A) I	d(A) I	d(A) I	d(A) I	d(A) I	d(A) I	hk \bar{l}						
110	6,96	8	6,96	10	6,96	10	6,94	8	6,94	10	6,99	8	101
200	4,99	8	4,94	9	4,91	10	4,91	8	4,92	10	4,94	8	002
220	3,45	2	3,48	5	3,47	4	3,47	4	3,47	4	3,46	3	202-20 $\bar{2}$
130	3,11	10	3,12	10	3,12	10	3,11	10	3,11	10	3,12	10	103
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,74	0,5	011-110
400	2,45	3	2,46	2	2,46	3	2,46	3	2,46	3	2,46	3	400-004
121	2,39	10	2,40	8	2,40	8	2,39	7	2,40	8	2,40	8	211-112
330	2,31	2	-	-	2,32	0,5	2,32	0,5	2,31	0,5	2,33	0,5	303-30 $\bar{3}$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,23	1	402
240	2,19	2	2,20	2	2,20	3	2,20	2	2,20	3	2,20	3	204-40 $\bar{2}$
301	2,14	5	2,16	7	2,15	6	2,15	6	2,16	6	2,15	6	013-310
-	-	-	2,03	0,5	-	-	-	-	-	-	2,12	0,5	113
321	-	-	1,973	0,5	1,964	1	-	-	2,02	0,5	2,01	1	31 $\bar{2}$
150	1,920	1	1,929	1	1,927	2	1,929	1	1,974	0,5	-	-	213-501
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,929	1	1,927	0,5	105
141	1,822	7	1,832	6	1,832	5	1,832	5	-	-	1,870	1	411
440	-	-	1,742	0,5	-	-	-	-	1,831	7	1,833	4	114
350	-	-	1,686	0,5	1,695	0,5	-	-	-	-	-	-	404-40 $\bar{4}$
600	1,632	4	1,644	2	1,637	3	1,647	2	1,638	4d	-	-	503-50 $\bar{3}$
-	-	-	1,635	2	-	-	1,632	2	-	-	-	-	600
501	-	-	-	-	-	-	1,616	2	-	-	1,631	3d	015-006
260	1,536	6	1,541	5	1,539	4	1,536	4	1,539	5	1,539	3	115-41 $\bar{3}$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	215
002	1,425	3	1,427	4	1,428	2	1,428	3	-	-	1,459	1	315-51 $\bar{2}$
611	1,394	0,5	1,393	1	1,400	0,5	1,400	1	1,427	3	1,427	3	020-021
170-550	-	-	1,374	0,5	-	-	-	-	1,402	1	1,391	0,5	505
-	-	-	-	-	1,363	0,5	-	-	-	-	-	-	70 $\bar{1}$
451	1,350	5	1,354	3	1,353	3	1,351	3	1,369	0,5	1,372	0,5	406-221
-	-	-	1,318	0,5	1,331	0,5	1,318	0,5	1,352	3d	1,353	2	514
370	1,294	3	1,298	2	1,296	2	1,297	1	-	-	1,318	0,5	316-321
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,299	2	1,294	2	30 $\bar{7}$
402	1,2329	0,5	1,233	0,5	1,235	0,5	1,231	1	1,277	1	-	-	307
332	1,216	0,5	1,219	0,5	1,216	0,5	-	-	-	-	1,230	1	32 $\bar{3}$
422	-	-	1,197	0,5	1,197	0,5	1,194	1	-	-	-	-	323
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,194	1	-	-	422-22 $\bar{4}$
660-561	-	-	1,152	0,5	-	-	-	-	-	-	1,178	0,5	50 $\bar{7}$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	606
811	-	-	1,120	0,5	1,120	0,5	1,119	1	1,142	0,5	1,142	1	507
190	1,076	1	1,075	0,5	1,076	0,5	1,075	1	-	-	-	-	118
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,076	0,5	1,077	0,5	109

Cu K α Fe K α Fe K α Fe K α Fe K α Fe K α

Diagramas de pó de criptomelana aquecida

SNV(849) 700°C		SNV(854) 600°C		SNV (857 e 1046) 900°C		SNV(855) 1000°C		Bixbyita ASTM		Hausmannita ASTM		Birnessita ASTM	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
6,96	8	6,96	8	7,10	9	7,06	10	-	-	-	-	7,27	100
4,94	8	4,91	8	4,90	4	4,92	5	4,78	10	4,86	70	3,60	40
3,83	2	4,96	0,5	3,84	4	3,60	2	4,21	10	3,05	50	2,44	70
3,48	1	3,83	3	3,55	4	3,52	6	3,83	60	2,87	20	1,412	70
3,12	10	3,48	3	3,39	0,5	3,36	0,5	3,35	10	2,74	90		
2,97	0,5	3,35	0,5	3,09	2	3,07	6	2,99	30	2,47	100		
2,71	8	3,11	10	2,86	0,5	2,97	0,5	2,72	100	2,34	50		
2,65	1	2,97	0,5	2,71	10	2,86	3	2,51	20	2,02	60		
2,48	2	2,89	0,5	2,65	0,5	2,75	8	2,35	40	1,812	10		
2,40	7	2,75	0,5	2,48	3	2,52	0,5	2,21	20	1,779	50		
2,35	1	2,71	8	2,41	2	2,48	9	2,11	10	1,689	20		
2,20	1	2,47	2	2,35	4	2,41	1	2,01	40	1,629	15		
2,16	6	2,40	7	2,24	2	2,36	3	1,924	10	1,571	60		
2,12	0,5	2,35	2	2,13	1	2,25	1	1,873	40	1,537	80		
2,07	0,5	2,20	2	2,03	1	2,11	1	1,719	25	1,462	10		
2,01	0,5	2,16	5	2,00	3	2,03	4	1,657	90	1,434	50		
1,962	0,5	2,00	2	1,948	0,5	1,966	0,5	1,617	20	1,405	10		
1,924	0,5	1,910	1	1,883	0,5	1,816	1	1,567	20	1,378	10		
1,879	0,5	1,874	1	1,840	4	1,789	5	1,530	30	1,340	20		
1,839	5	1,834	4	1,817	1	1,762	1	1,483	20	1,323	30		
1,791	0,5	1,794	0,5	1,793	1	1,694	2	1,454	30	1,238	10		
1,767	0,5	1,751	0,5	1,715	1	1,635	2	1,421	80	1,226	30		
1,735	0,5	1,718	0,5	1,683	1	1,571	5	1,388	40	1,215	10		
1,717	0,5	1,661	3	1,660	7	1,540	6	1,359	30	1,189	30		
1,662	3	1,639	2	1,640	0,5	1,461	0,5	1,330	10	1,175	30		
1,627	0,5	1,625	0,5	1,612	0,5	1,439	5	1,307	20	1,142	10		
1,577	0,5	1,606	0,5	1,577	2	1,379	1	1,282	30	1,128	40		
1,570	0,5	1,569	1	1,541	2	1,323	0,5	1,258	20	1,095	10		
1,541	4	1,542	4	1,524	2	1,272	2	1,196	20	1,075	50		
1,431	1	1,431	1	1,446	0,5	1,257	0,5	1,177	40	1,053	30		
1,418	1	1,415	2	1,439	1	1,238	1	1,157	40				
1,405	1	1,390	0,5	1,416	5	1,193	1	1,141	30				
1,374	1	1,352	2	1,385	2			1,125	30				
1,357	3	1,322	1	1,355	1			1,107	30				
1,318	1	1,302	1	1,301	1			1,093	70				
1,299	1	1,236	1	1,277	1			1,079	40				
1,289	1	1,197	1	1,193	1			1,077	40				
1,278	1	1,177	1	1,177	1			1,052	60				
1,240	1	1,155	1	1,155	1								
1,229	0,5	1,126	1	1,139	1								
1,122	1	1,077	0,5	1,108	1								
1,078	1	1,047	0,5	1,077	2								
1,065	0,5			1,050	1								
1,050	0,5												

Fe Kα

Fe Kα

Fe Kα e
Cu Kα

Fe Kα

Fe Kα

Fe Kα

continuidade dessa reação.

Na curva nº 5 notam-se dois picos endotérmicos, um a 890° e outro a 955°C. O primeiro, interpretado como a transformação final criptomelana em Mn_2O_3 e o segundo (955°C), como a reação $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (hausmannita).

O exame dos diagramas de pó a 900°C e principalmente o de 1000°C (Tabela 7) mostra a presença de uma substância estranha cujas raias parecem pertencer a um composto de estrutura micácea, desordenada (7,06; 3,60; 2,48 e 1,41 Å). Tal substância corresponde talvez à fase δ - MnO_2 (McMurdie e Golovato, 1948), semelhante aos minerais naturais de estrutura desordenada: birnessita ou mangano-manganita, e deve ter-se formado durante o resfriamento, talvez responsável pelo pico endotérmico que aparece nas curvas de resfriamento nº 6 e na curva total nº 8, da Fig. 8.

A curva nº 7 representaria a análise térmica da hausmannita formada, sendo que o pico endotérmico a 880°C e uma leve inflexão da curva a 210°C são reproduzidos por ATD de Kauffman e Dilling (1950). A presença de uma fase δ - MnO_2 na amostra, parece ser responsável pelo aumento do pico endotérmico a 210°C, visto na curva nº 7, Fig. 8.

A observação conjunta dos diagramas de difração de raios X e das ATD leva às seguintes conclusões adicionais: a) no aquecimento das amostras até 200°C, ocorre maior ou menor perda de água, seguida de uma recristalização da criptomelana; b) no aquecimento até 600°C, parece haver pequena variação das constantes reticulares da criptomelana, que adquire, cada vez mais, um caráter monoclinico, evidenciado pela mudança de indicação, diminuição da intensidade das reflexões (hk0) tetragonal, aumento nas intensidades de (h0l), como também um aumento no erro accidental em a_0 , segundo a tabela 8,

Tabela 8
Variação das constantes reticulares da criptomelana com o aquecimento

Temperatura (°C)		a_0 (Å)	c_0 (Å)
23	α - MnO_2	9,850 ± 0,006	2,856 ± 0,003
200	α - MnO_2	9,851 ± 0,007	2,856 ± 0,002
300	α - MnO_2	9,849 ± 0,008	2,855 ± 0,002
400	α - MnO_2	9,844 ± 0,009	2,854 ± 0,002
500	α - MnO_2	9,847 ± 0,013	2,854 ± 0,002
600	α - MnO_2	9,833 ± 0,016	2,857 ± 0,004
900	Mn_2O_3	9,392 ± 0,004	
1000	Mn_3O_4	5,763 ± 0,002	9,467 ± 0,004

(Vide Fig. 10)

Figura 9

RESUMO DOS COMPORTAMENTOS TÉRMICOS DA CRIPTOMELANA

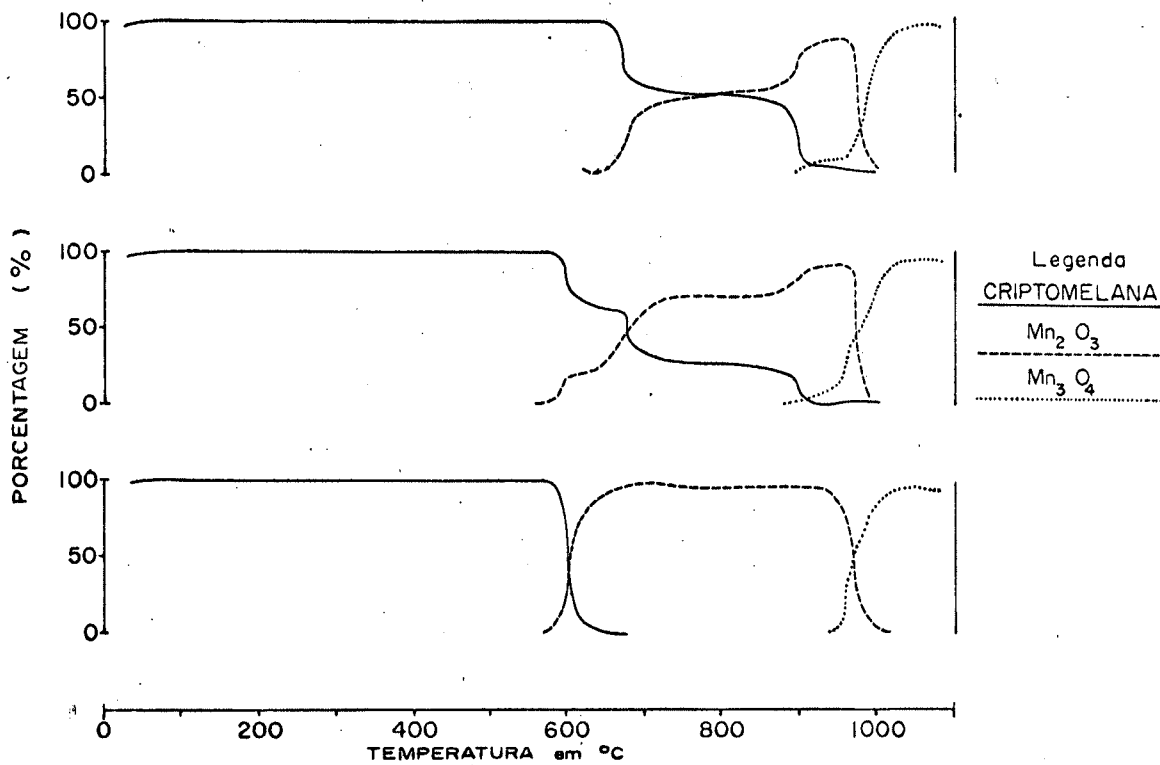
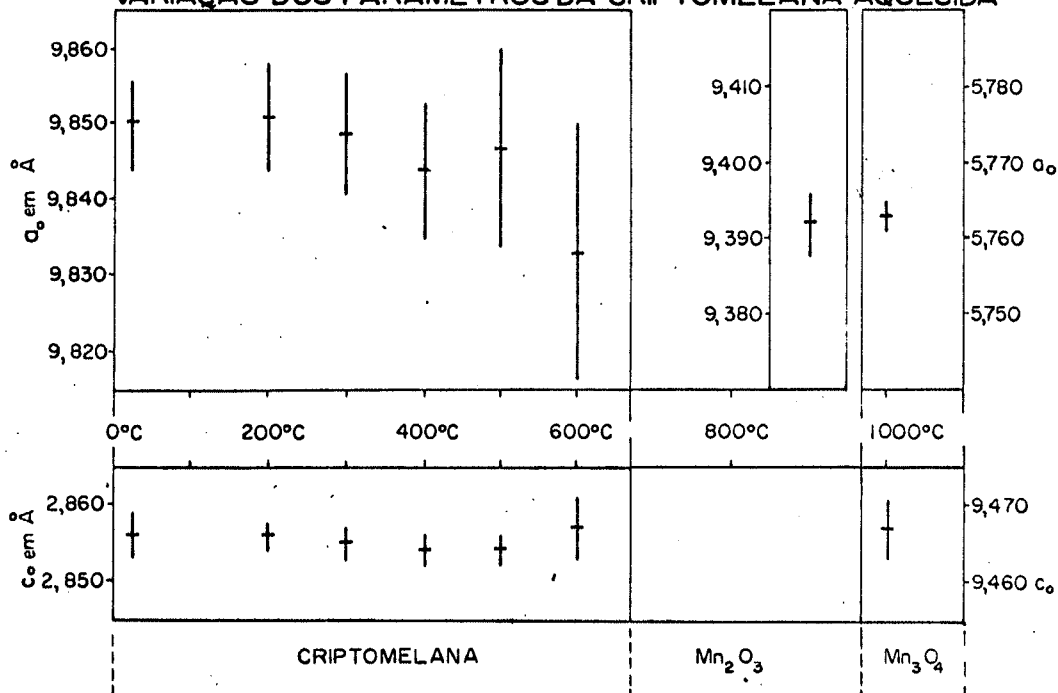


Figura 10

VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CRIPTOMELANA AQUECIDA



Esse último fenômeno parece ter relação com a tendência exotérmica das curvas, no intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 450°C.

Os picos endotérmicos a 600°C, que aparecem em algumas ATD, não puderam ser devidamente esclarecidos. No entanto, na curva nº 6 (Fig. 7), notam-se dois picos: a 610°C, correspondente à reação criptomelana \rightarrow Mn₂O₃; e a 980°C, correspondente à transformação Mn₂O₃ \rightarrow Mn₃O₄.

A ATD nº 7 tem suas diferenças explicadas pela velocidade de aquecimento 20°C/min (Nogueira, 1966) em contra posição com os demais, 10°C/min, o que acarreta um deslocamento dos picos.

Os resultados das análises térmicas diferenciais (Fig. 7) podem ser assim esquematizados:

<u>Curvas nº</u>	<u>Reações endotérmicas (°C)</u>					<u>Reações exotérmicas (°C)</u>	
1	100		675 740 (800)	900	955	370 - 480	
2	100	600	670 700	910	970	270 - 350	440
3	50-100		670 740 790	915	970	320 - 330	
4	50-110		685	910	970	370	410
5	110	615	675	800	920 990		
6	120	610	(670)		970	-	
7			700	940	970	120	

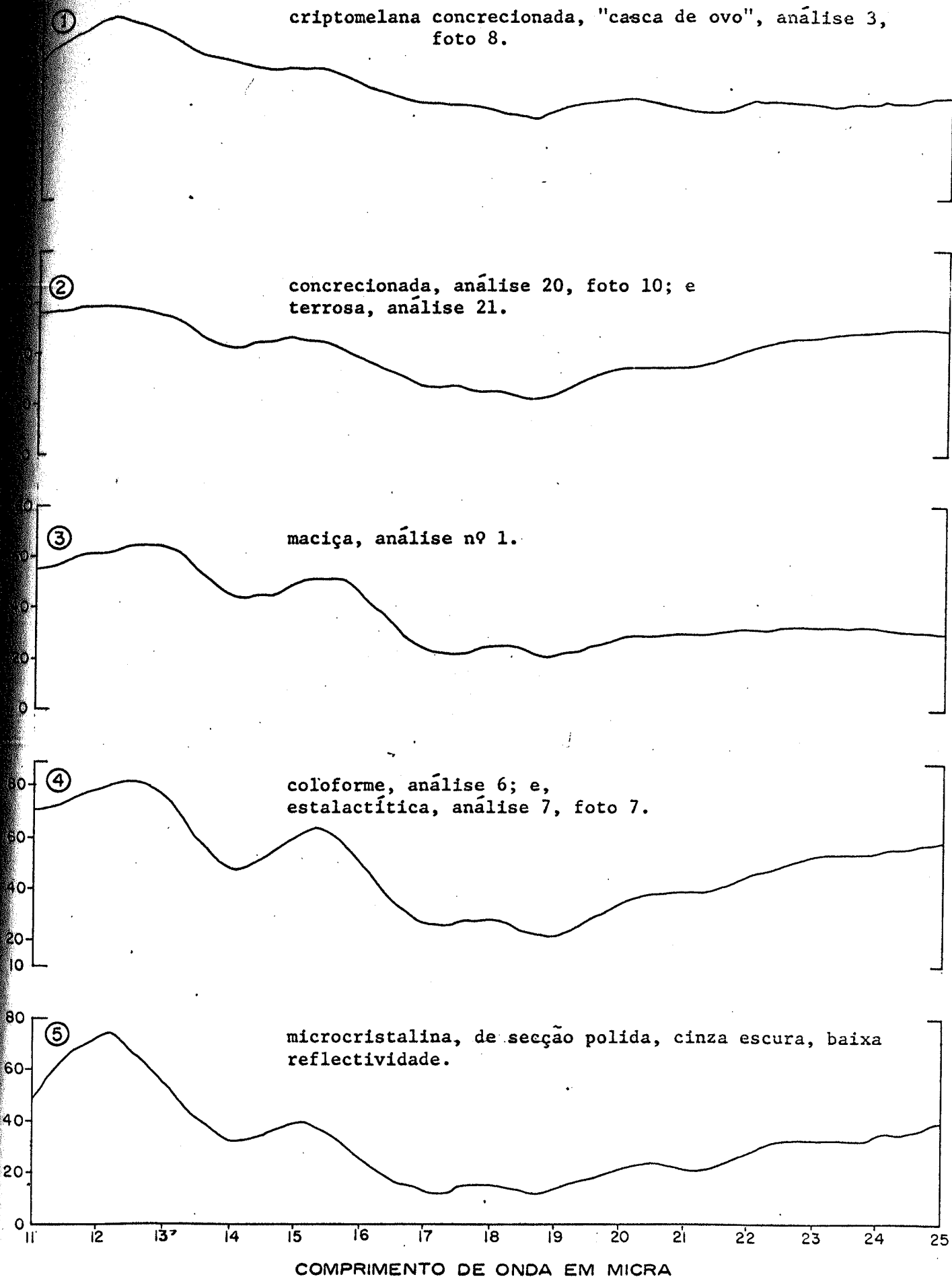
Um resumo das alternativas do comportamento térmico da criptomelana é apresentado na Fig. 9, sendo que a primeira concorda em muitos pontos com os resultados obtidos por Faulring e al. (1960). Segundo esses Autores, a análise de curva termo-gravimétrica acusa para a criptomelana a 650°C: predominância de criptomelana e pequena quantidade de Mn₂O₃; a 850°C: Mn₂O₃ predominante, quantidade moderada de KMn₈O₁₆ e traços de Mn₃O₄; a 1000°C, predominância de Mn₃O₄ e pequena quantidade de KMn₈O₁₆; e, finalmente, a 1700°C, a presença de Mn₃O₄, tipo espinélio (velocidade de aquecimento de 6°C/min.).

Espectro Infravermelho

A Figura 11 apresenta 5 espectros de absorção de infravermelho de criptomelana.

A análise desses espectros mostra a existência de picos de absorção nas seguintes regiões do espectro: 14, 1-14, 2; 17, 0-17-4; 18, 6-19, 0 e 21, 0 - 21, 4 μ .

ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO DE CRIPTO MELANA



As ligeiras divergências das intensidades e do comprimento de onda entre as diversas curvas deverão ser explicadas futuramente.

Segundo Omori (1964, p. 77), a criptomelana mostra 2 bandas fortes de absorção a 17,4 e 18,8 micra, enquanto a hollandita mostra 2 bandas fortes a 17 e 18,5 e duas fracas a 14,0 e 21,0 micra. Não existe referências à coronadita, na literatura.

Ocorrência

A criptomelana constitui o mineral principal e preponderante no minério de Mn de SNV, formando veios em silicatos semi-alterados e fazendo parte da mistura íntima de óxidos de manganês, ferro, alumínio e argilas. É produto da transformação final de certos silicatos, quando os demais constituintes já estão lixiviados (pseudomorfose de granada); constitui as porções imediatamente circundantes de núcleos de rochas alteradas ou semi-alteradas (foto 19) e a parte externa de grandes blocos de minérios. Está a criptomelana também presente no minério laterítico e constitui o óxido de manganês que mineraliza as rochas encaixantes.

O estudo das relações texturais, através das secções polidas, leva a supor que a criptomelana seja muitas vezes o primeiro óxido de manganês a se formar a partir das soluções coloidais. Os mosaicos de fotografias sugerem esta suposição, uma vez que se nota a relação entre o enriquecimento das soluções pelo intemperismo dos minerais primários, o preenchimento e a substituição desses mesmos minerais e a deposição próxima a eles, da criptomelana (foto 18). No outro mosaico, observa-se que as soluções transportadoras formaram veios ou corpos irregulares onde as partes externas mais antigas são formadas por criptomelana e as partes internas, mais novas, constituem-se de piro lusita (foto 19).

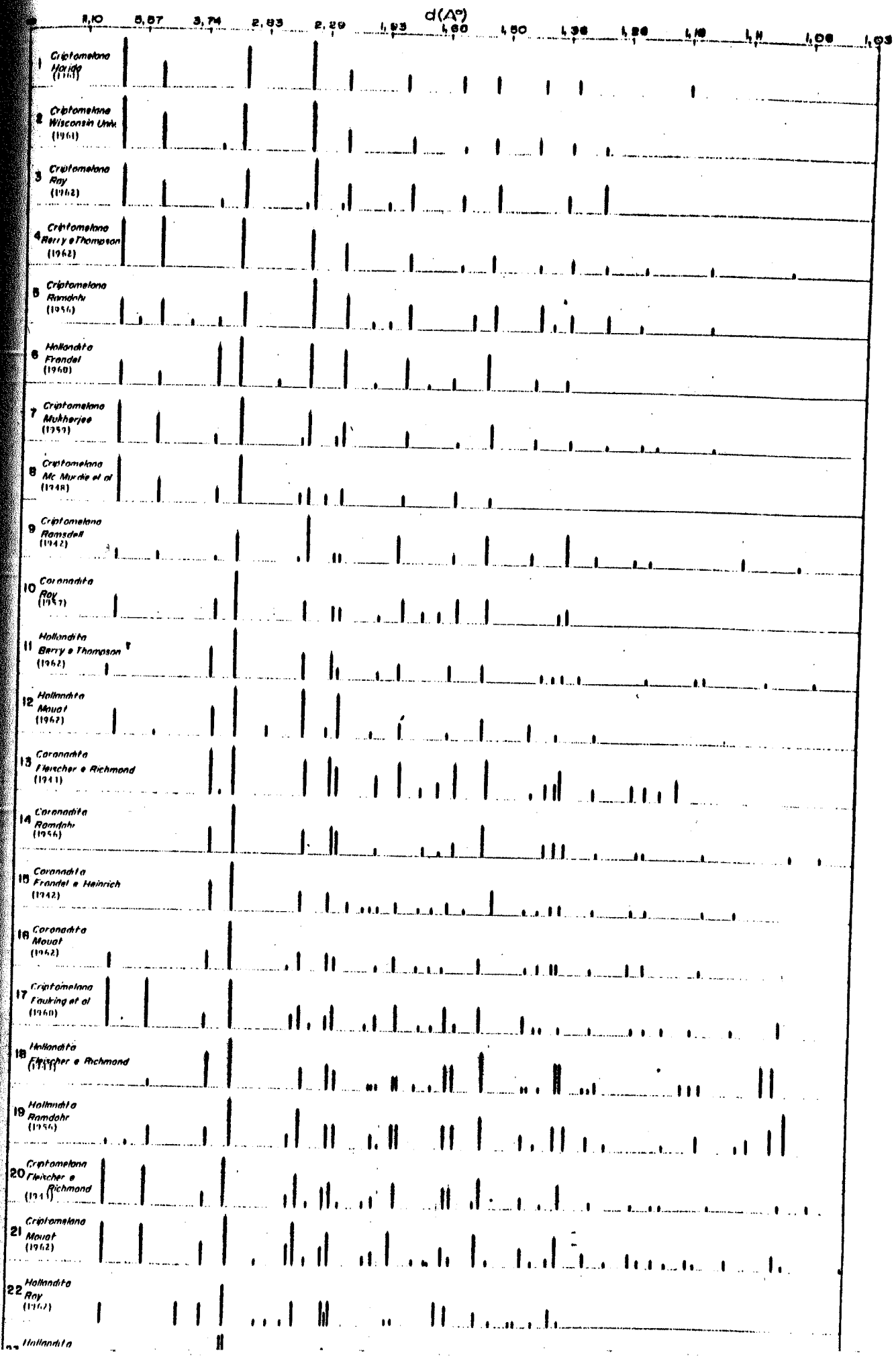


Foto 18 - Mosaico de fotomicrografia de minério de alto teor, de origem puramente secundária. Predomina de criptomelana, coloforme e terrosa, de diferentes períodos de formação (gerações) de diferentes cores, refletividade, polimento e grau de cristalização. A parte cristalina central e as bandas (de cor clara) das quais se destacam alguns cristais, são constituídas de pirolusita, que, em muitos casos, forma-se a partir da criptomelana. Nicols descruzados (X 30).



Foto 19 - Processo de enriquecimento do minério. Formação de veios de preenchimento e substituição do núcleo central silicático (granadas e piroxenóides), por óxido de manganês, ao mesmo tempo que é circundado pela precipitação, em espaços livres, pela criptomelana coloforme. Mosaico de fotomicrografias de secção polida. Nícols a 45° (X 30).

FIGURA 11 - Diagramas de pólos equidistantes dos minerais do tipo K_2MnO_4 , das melhores referências bibliográficas.



Pirolusita β MnO_2

Generalidades

A pirolusita é o dióxido de manganês, MnO_2 , cristalizado no sistema tetragonal, classe 4/mmm, grupo espacial $P4_2/mnm$, possuindo densidade variável entre 5,15 e 5,24 g/cm^3 (Dana's system) e tem como correspondente o composto artificial β - MnO_2 . Proporcionalmente, a pirolusita representa no minério de SNV, o segundo mineral em importância.

Morfologia

A morfologia da pirolusita de SNV é variada e um tanto incomum, justificando um estudo mais detalhado. Alguns cristais apresentam morfologia tetragonal sendo denominados de polianita. Em geral, os cristais mostram pseudomorfose, (pirolusita), com morfologia rômbrica ou pseudorrômbrica e hábitos tabular, placóide, cuneiforme ou em escamas, em agregados do tipo paralelo, subparalelo ou irregular, ou ainda, em geminados duplos e múltiplos. A pirolusita pode apresentar, mais raramente, hábito colóforme (Foto 36) e maciço.

Duas divisões impõem-se neste capítulo: a morfologia da polianita e a da pirolusita e suas pseudomorfofes.

a) A polianita, muito rara, é formada por prisma tetragonal((110)) e bipirâmide((111)), formas com faces bem proporcionadas, com clivagem prismática (110) (Fig. 12a). Outros cristais, também tetragonais, podem ser considerados polianita, diferindo ligeiramente dos primeiros por serem desproporcionados e porosos. A clivagem (110) aqui não é visível e as faces são alternadamente lisas e corroídas representando, provavelmente, polianita sobre cristal de pirolusita (Fig. 12b) (Foto 21).

b) A pirolusita, sob o ponto de vista morfológico, e no sentido amplo designado por Ramdohr (1956), é sempre pseudomórfica, sendo encontradas em SNV, pseudomorfofes de manganita, de groutita e de um outro mineral não determinado.

Pseudomorfofes

Antes de tratar especificamente dessas pseudomorfofes, algumas considerações gerais são necessárias.

A transformação manganita-pirolusita é bem conhecida, havendo uma tendência de se caracterizar de "pirolusita com pseudomorfose de manganita" (pirolusita+manganita), o mineral que foge à morfologia tetragonal.

A manganita se transforma em pirolusita por oxidação com as seguintes modificações (Gaudefroy, 1960):

Mineral	Z	Fórmula	classe	$a_o(A)$	$b_o(A)$	$c_o(A)$	β	GE
Manganita	4	$Mn_2O_3(H_2O)$	2/m	8,86	5,24	5,74	90°	$B2_1/d$
Pirolusita	2	MnO_2	4/mmm	4,42	4,42	2,87		$-P4_2/mnm$

Segundo um esquema (Fig. 13) apresentado por esse Autor, trata-se de um caso singular de pseudomorfose, onde ocorre transformação da estrutura interna sem mudanças da forma externa, tratando-se de um caso de topotaxia. Cada cela da pirolusita passa a ocupar 1/4 do volume da cela de manganita, de maneira a haver pequena contração na direção X e uma contração mais acentuada na direção Y. Permanecendo inalterável a forma externa, tendo-se, como resultado, fraturas perpendiculares a X e com maior nitidez, perpendiculares a Y. Essas fraturas seriam não só responsáveis pela extrema facilidade com que os cristais se clivam em placas (010), como também pela porosidade e fragilidade dos cristais.

Fleisher et al. (1962) chamaram a atenção para cristais de ramsdellita com pseudomorfose de groutita. Muitos cristais de pirolusita de SNV assemelham-se à descrição daqueles Autores. Daí o estudo das pseudomorfoses de pirolusita, que trouxe como conclusão existirem cristais com morfologia de manganita, de groutita e outros com morfologia duvidosa. Para completar esse estudo foi preciso associar à pesquisa morfológica, a interpretação de diagramas de Laue, fotografias de pó, confronto das propriedades físicas, etc.

Da mesma forma que a manganita se oxida passando a pirolusita, a groutita também se oxida transformando-se em ramsdellita. Este último mineral, entretanto, parece ser meta estável, transformando-se lentamente em pirolusita, fase mais estável do MnO_2 .

Essas transformações podem ser esquematizadas como indica a tabela seguinte:

Mineral	Z	Fórmula	classe	$a_o(A)$	$b_o(A)$	$c_o(A)$	GE
Groutita	4	$MnO(OH)$	mmm	4,56	10,70	2,85	Pbnm
Ramsdellita	4	MnO_2	mmm	4,518	9,269	2,86	Pbnm
Pirolusita	2	MnO_2	4/mmm	4,42	4,42	2,87	$P4_2/mnm$

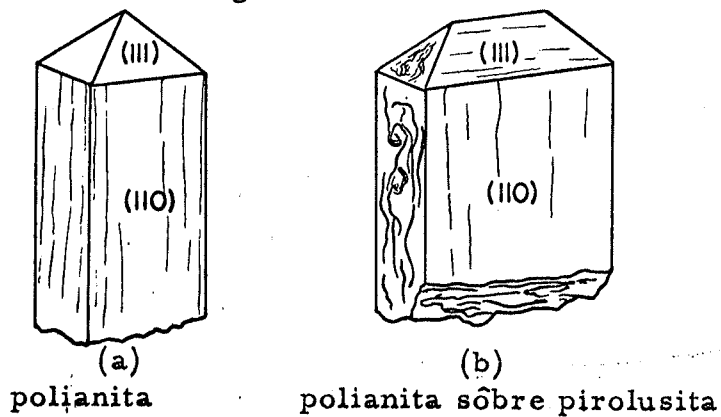


Figura 13 - Topotaxia manganita-pirolusita

a, b, c = parâmetros da manganita
 a', b', c' = parâmetros da pirolusita

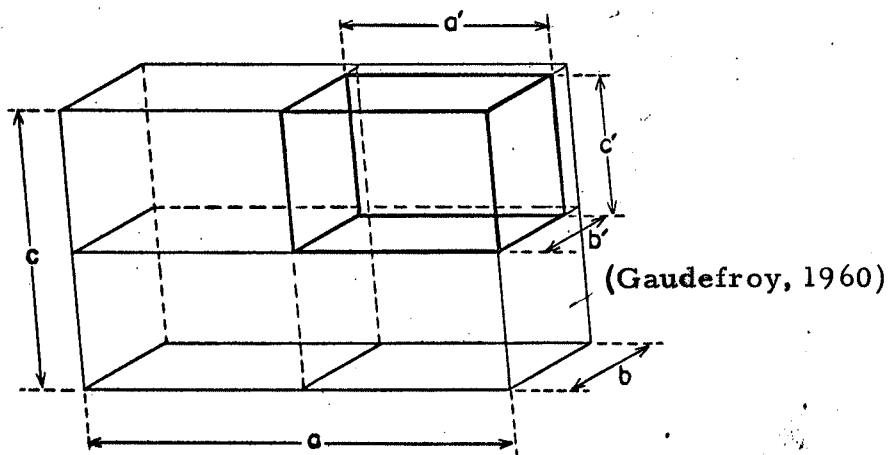
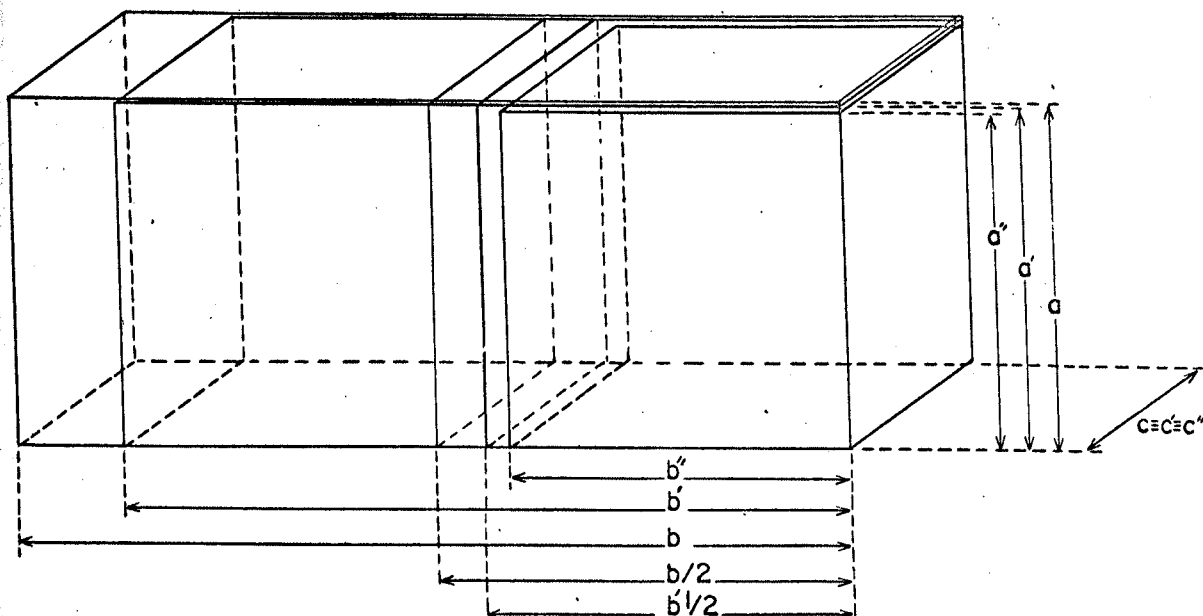


Figura 14 - Topotaxia groutita-ramsdellita-pirolusita



a, b, c = parâmetros da groutita
 a', b', c' = parâmetros da ramsdellita
 a'', b'', c'' = parâmetros da pirolusita

A oxidação de groutita em ramsdellita parece resultar também em orientação topotáxica. (Glasser e Smith, 1965), o mesmo ocorrendo na passagem ramsdellita-pirolusita. Isso acarretaria pequena contração em a_0 e contração média em b_0 , decorrendo, daí, as mesmas fraturas de tensão, que se confundem com clivagem (010), à semelhança do que ocorre com a pseudomorfose manganita-pirolusita. Pode-se até transformar em esquema (Fig. 14) o que foi dito.

A semelhança entre os parâmetros unitários dos minerais que ocorrem nessas pseudomorfozes, leva à existência de faces com ângulos diretores semelhantes. Na tabela nº 9, procurou-se estabelecer os ângulos das faces das duas zonas principais desses cristais, $[100]$ e $[010]$. As medidas foram efetuadas graficamente, com precisão de $\pm 1^\circ$. Procurou-se também dar, às faces da manganita, os símbolos millerianos próprios, modificando-se os fornecidos por (Palache et al., 1944).

O exame dessa tabela mostra a semelhança entre os ângulos diretores das faces da manganita e os da groutita e ramsdellita. Uma distinção puramente morfológica é um tanto temerosa. Contudo, a manganita apresenta faces (110) e (011) com frequência (Struntz, 1941 e Palache et al. 1944), o mesmo não acontecendo com as faces correspondentes (140) e (041) da groutita. Por outro lado, a face (110), comum na groutita (Gruner, 1943; Fleisher et al., 1962), tem como correspondente de a face (410) não muito frequente na manganita.

Como pode ser observado, as duas pseudomorfozes se confundem em alguns aspectos: medidas goniométricas; clivagem (010) boa; "simetria" ortorrômbica; porosidade devido a fraturas tensionais, como também, estriações $[001]$ nas faces paralelas a Z. Entretanto, em certos casos, foi possível a determinação do mineral original como sendo manganita, principalmente pela presença de geminação; no caso da groutita foi possível a identificação da pseudomorfose porque muitos cristais apresentavam, no diagrama de pó, traços de ramsdellita. Este último mineral não foi constatado como primário, sempre apresentando pseudomorfose por oxidação topotáxica da groutita (Glasser e Smith, 1965), e assim sendo, sua presença em diagramas de pó de pirolusita indica, necessariamente, a transformação groutita \rightarrow ramsdellita \rightarrow pirolusita.

Os diagramas de Laue determinaram a orientação cristalográfica dos cristais (Fotos 37 a 40) e complementaram o estudo morfológico, permitindo o esclarecimento da morfologia da pirolusita pseudomórfica, conforme será visto a seguir.

Pseudomorfose da manganita

Os cristais de pirolusita com pseudomorfose de manganita são placóides, apresentando pinacóide frontal ((100)) bem

TABELA 9

Ângulos diretores, calculados gráficamente ($\pm 0,5^\circ$), das faces de manganita, groutita e ramsdellita

Dana Palache	Manganita			Groutita			Ramsdellita		
hkl	hkl	Px	Py	hkl	Px	Py	hkl	Px	Py
			ψ_0			ψ_0			ψ_0
120	110	58°	31°	110	23°	67°	110	26°	64°
	120	73	17	120	40	50	120	44,5	45,5
	130	80	11	130	52	38	130	55	35
	140	82	9	140	60	30	140	73	27
	150	84	7	150	65	25	150	68	22
110	210	40	50	210	12	78	210	13,5	76,5
130	230	68	22	230	32,5	57,5	230	36	54
	250	77	13	250	47,5	43,5	250	50,5	39,5
	310	29	61	310	8	82	310	9	81
	320	48,5	42	320	16	74	320	18	72
250	340	65,5	24,5	340	30	60	340	33	57
	350	70	20	350	35	55	350	39	51
210	410	23	67	410	6	84	410	7	83
230	430	52	38,5	430	17,5	72,5	430	20	70
	450	64	26	450	27,5	62,5	450	31	59
	510	18,5	71,5	510	5	85	510	6	84
430	520	34	56	520	10	80	520	11	79
	530	45	45	530	14,5	75,5	530	16	74
	540	53	37	540	18,5	71,5	540	21	69
410	810	12	78						
		Py	Pz		Py	Pz		Py	Pz
			ψ_0			ψ_0			ψ_0
021	011	42°	48°	011	75°	15°	011	73°	17°
	021	25	65	021	62	28	021	58	32
011	012	61,5	28,5	012	82	8	012	81	9
	031	17	73	031	51	39	031	47	43
	013	70	20	013	85	5	013	84	6
	032	31,5	58,5	032	68	22	032	65	25
	023	54,5	35,5	023	80	10	023	79	11
	041	13,5	76,5	041	43	47	041	39	51
	014	75	15	014	86	4	014	86	4

Nota - $\psi_0 = 90^\circ$ para tôdas as faces (hk0) e $\psi_0 = 0^\circ$ para tôdas de símbolo (0kl).

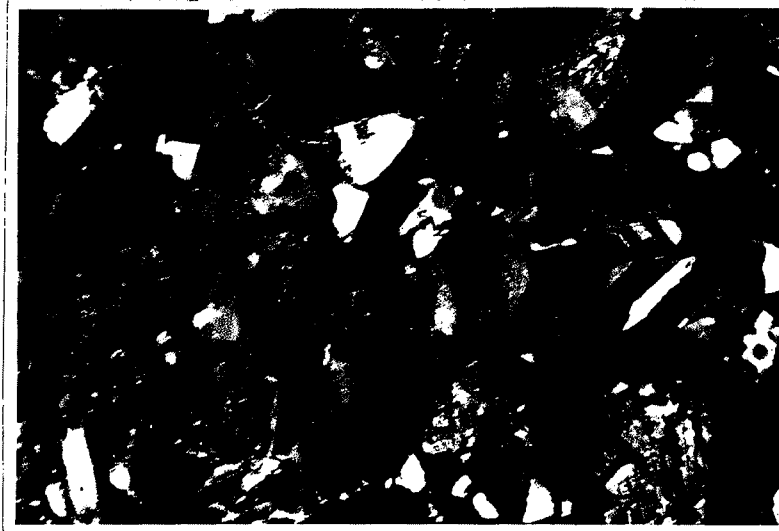


Foto 21 - Cristais de polianita (X 10).

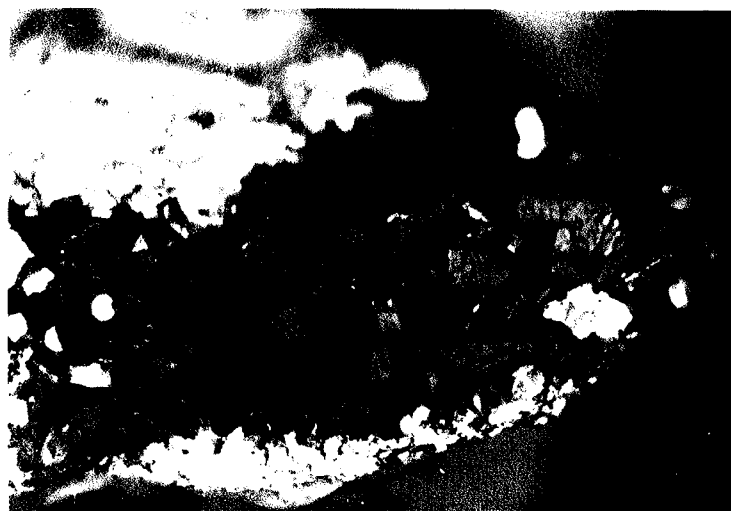


Foto 22 - Cristais de pirolusita pseudomórfica de manganita, notando-se geminados duplos de contacto (032) como pode ser visto na figura 17 (X 6).

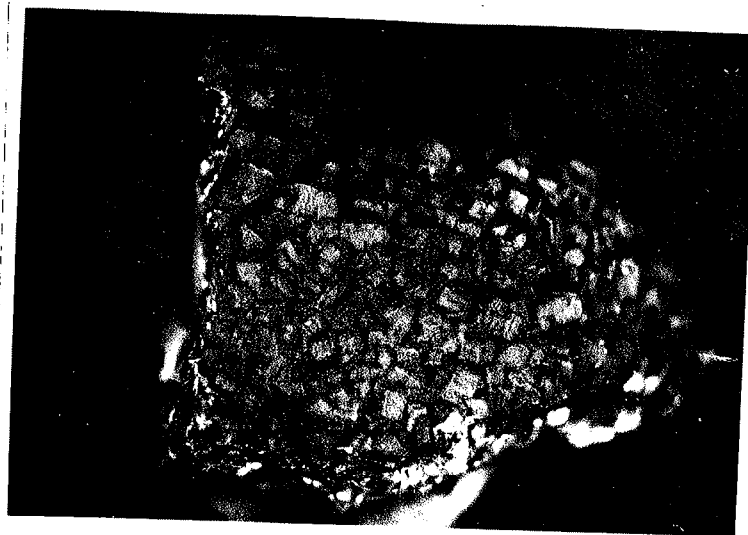


Foto. 23 - Cristais de pirolusita pseudomórfica de manganita, apresentando geminações (012), (Figura 18), e prismas verticais arredondados (X 4).



Foto 24 - Geminado complexo de pirolusita (ex-manganita), cujo esquema é melhor visto na figura 19 (X 10).

Pirolusita com morfologia de manganita

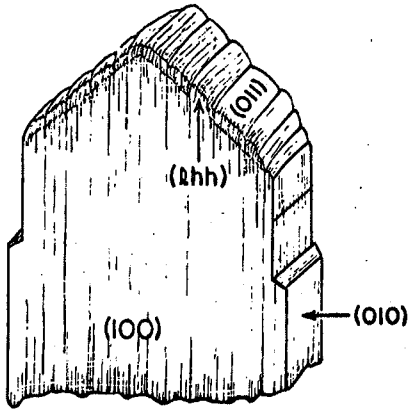


Figura 15
pirolusita pseudomórfica

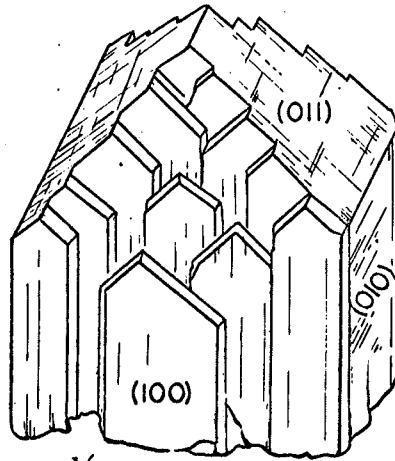


Figura 16
cristal múltiplo

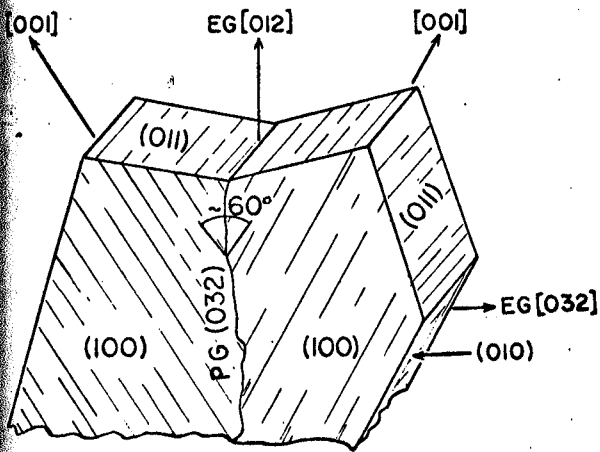


Figura 17
geminado duplo de contacto (032)

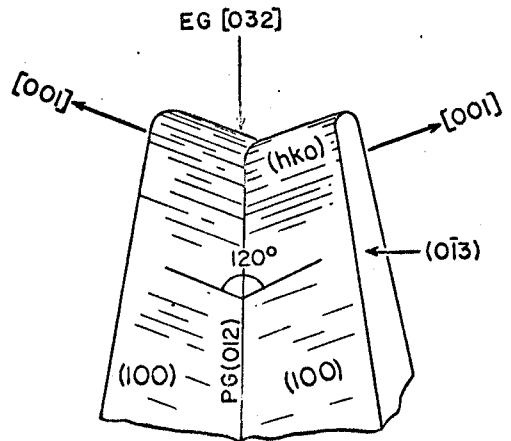


Figura 18
geminado duplo de contacto (012)

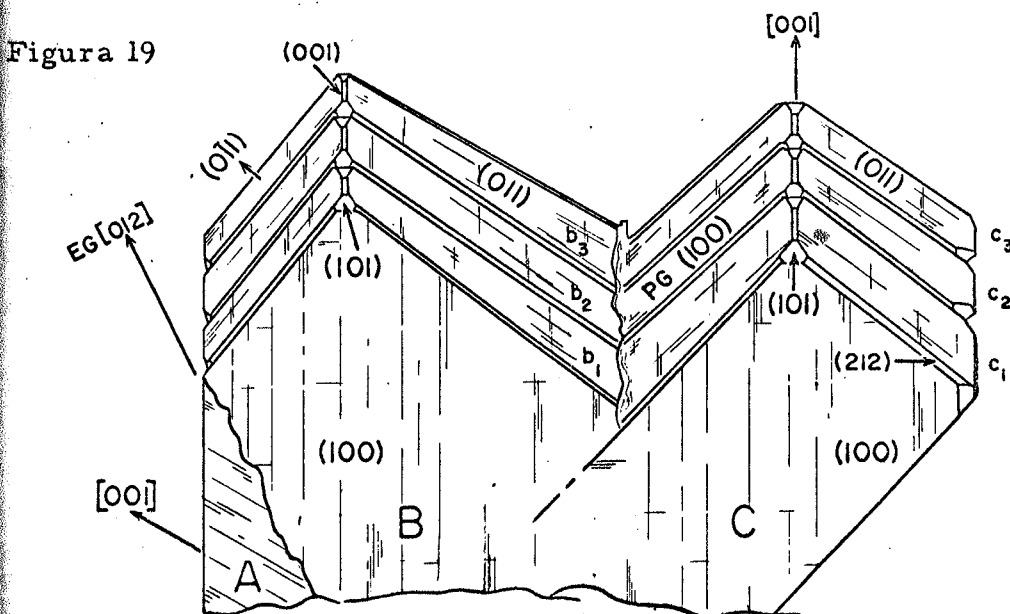


Figura 19
A-B geminado de contacto (032)
B-C paralelismo

desenvolvido, faces curvas e providas de estrias $[001]$, limitadas com faces de prisma rômbo horizontal $((011))$; estas últimas são corroídas e têm suas arestas arredondadas por faces do tipo (ℓh) . Quando o cristal apresenta bom desenvolvimento - nos casos raros em que não há geminação - aparece o pinacóide $((010))$ (Fig. 15). A clivagem (010) se manifesta nas faces do prisma rômbo, porém sua observação é prejudicada pelo fato de que, muitas vezes, os cristais são "múltiplos" ou compostos de inúmeros cristaltos isorientados (crescimento paralelo) como esquematizado na Fig. 16. Em geral, esses cristais se apresentam em geminados duplos e múltiplos, sempre de contacto, segundo dois planos de geminação perpendiculares (012) (correspondente a (011) de Dana-Palache) e (032) , reconhecíveis pelos ângulos reentrantes, nitidez do plano de geminação e pelo ângulo formado pelas estrias $[001]$ dos indivíduos (Fig. 17, Foto 22).

Outro aspecto comum da mesma lei de geminação é o apresentado por cristais tabulares (001) que apresentam $((013))$ bem desenvolvido e prismas verticais arredondados $((hk0))$, provavelmente formas vicinais (Fig. 18, Foto 23).

Alguns agregados geminados apresentam um aspecto "sui generis", tornando difícil a interpretação e dando, ao conjunto, pseudossimetria superior. São formados por indivíduos que guardam paralelismo (010) , combinados com geminações (100) e (012) . Na Fig. 19, Foto 24, três macrocristais A, B e C são formados por cristais menores geminados segundo (100) sendo A formado pelos cristais a_1 , a_2 e a_3 ; B formado por b_1 , b_2 e b_3 e C, por c_1 , c_2 e c_3 . Entre A e B existe geminação (012) e entre B e C, apenas paralelismo.

Pseudomorfose da groutita

Os cristais de pirolusita com pseudomorfose de groutita apresentam, via de regra, o hábito placóide segundo (100) , sendo alongados segundo $[001]$ e em forma de cunha na direção $[010]$. São sempre estriados no sentido do alongamento e possuem clivagem ótima segundo (010) , perpendicular à direção da cunha. Implantam-se nas cavidades, quase que regularmente, guardando certo paralelismo entre o plano de clivagem (010) e a parede das cavidades, de maneira que, ao serem coletados muitos cristais se clivam em pequenas lascas.

Vários cristais apresentam a combinação de $((110))$, $((120))$, $((010))$, $((011))$ e $((021))$ bem desenvolvidas, sendo as formas $((hk0))$ estriadas e $((0k\ell))$ com irregularidades (Fig. 20). Em alguns cristais o pinacóide $((010))$ está ausente (Fig. 21). Em outros, a zona $[100]$ é arredondada e escalonada, tornando impossível o estudo goniométrico (Fig. 22). Há, ainda, cristais que apresentam prismas verticais arredondados e escalonados, com o aspecto de cunha, truncada pelo pinacóide basal $((001))$. As faces (001) podem apresentar estrias $[100]$ coinci-



Foto 25 - "Engrenagens". Agregados de cristais de pirolusita pseudomórfica (groutita), que se agrupam guardando paralelismo segundo $[001]$, talvez se tratando de geminado $(hk0)$. (X 2).

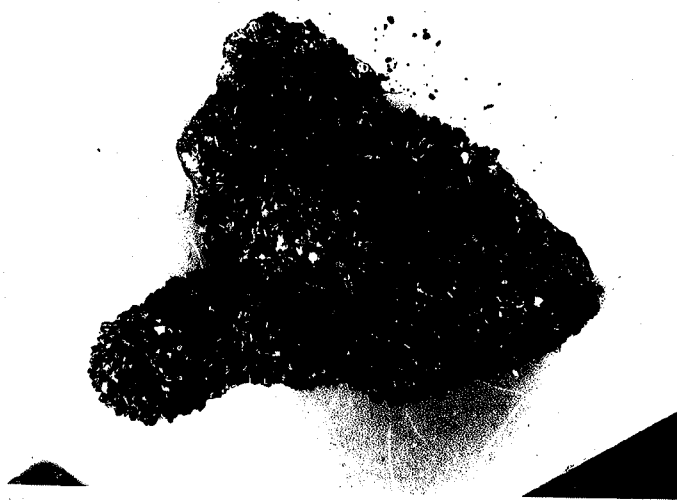


Foto 26 - Cristais de polianita e de pirolusita (ex-manganita) formados em drusas (X 1/2).

Pirolusita com morfologia de groutita

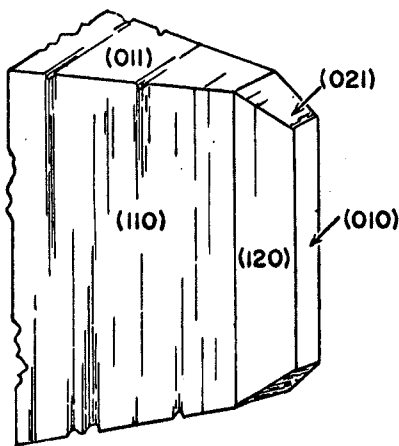


Figura 20
pirolusita pseudomórfica

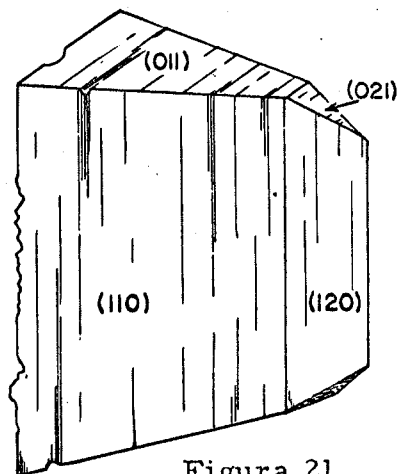


Figura 21
cristal em forma de cunha

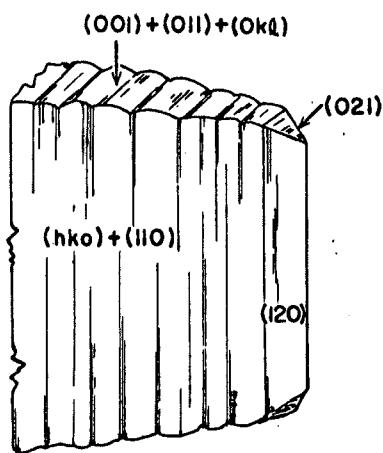


Figura 22
cristal com zona $[100]$
arredondada

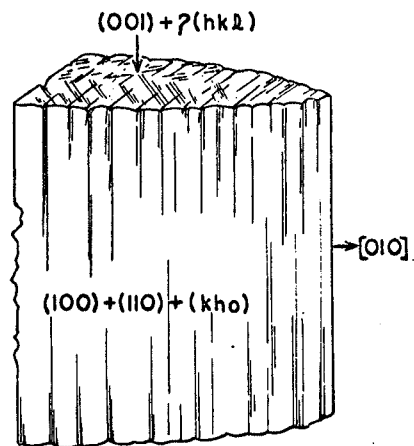


Figura 23
cristal com zona $[001]$
arredondada e com vá-
rias estriações

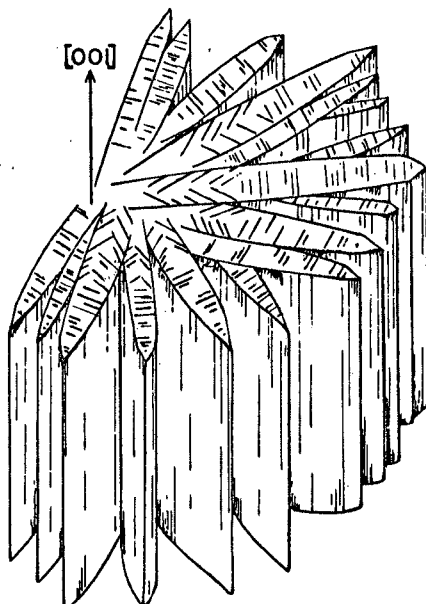


Figura 24 - "engrenagem"
conjunto de cristais com
paralelismo $[001]$

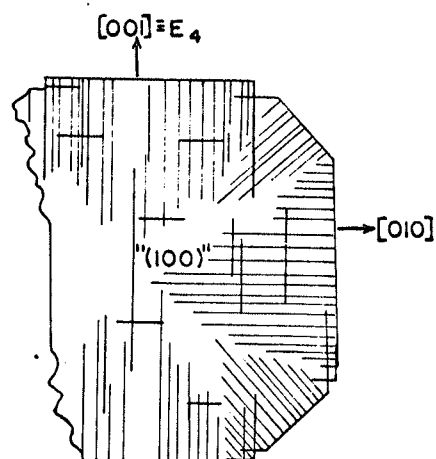


Figura 25 - "lente biconvexa"
cristal formado sòmente
por duas faces curvas

dentes com a direção da clivagem, como também estrias $[120]$ e $[\bar{1}20]$ (Fig. 23).

Agrupamentos cristalinos como os da Fig. 24 são notáveis. Os cristais se agregam guardando paralelismo segundo $[001]$ e dispendo-se radialmente em relação a um eixo comum, dando ao conjunto aspecto que lembra uma roda dentada ou uma engrenagem. O ângulo reentrante entre os indivíduos é variável, sendo mais frequentes os valores de 9, 13 e 26°, medidos em fotografias. Existe a possibilidade de se tratar de geminação segundo (510) ou (610) (Fig. 24, Foto 24).

Existem, ainda, alguns cristais platiformes, formados somente por duas faces bem desenvolvidas e curvas, lembrando o formato de uma lente biconvexa cujos bordos são quadrangulares. As faces são providas de estrias distribuídas perpendicularmente ao contorno. Apresentam ainda duas clivagens ortogonais, sendo uma delas mais proeminente. Gruner (1943) encontrou cristais semelhantes e os descreveu como sendo groutita; considerou o achatamento como sendo (001). No presente caso, o diagrama de Laue provou que o achatamento é (100), sendo (010) a clivagem mais proeminente, (Fig. 25).

Propriedades físicas

Os raros cristais de polianita encontrados possuem cor cinza chumbo, brilho metálico, dureza em torno de 6 e densidade 5. A cor do pó (traço) é preta, ligeiramente azulada. A clivagem prismática (110) é boa. Alguns cristais, no entanto, apresentam clivagem irregular pois seu núcleo é poroso, possuindo densidade entre 4,5 e 5. A dureza é 6, porém são facilmente riscados quando é destacada a parte externa. O traço varia de preto a preto azulado.

A pirolusita-manganita apresenta cor preta acastanhada ou preta acinzentada. Sua dureza, variável em função da existência de estrias, cristais múltiplos e da clivagem, em média é menor do que 5 e a densidade em torno de 4. Apresenta brilho sub-metálico em certas faces, sendo fôsko em outras. A cor do pó é preta, às vezes ligeiramente acastanhada. A clivagem (010) é boa, às vezes prejudicada pela presença de cristais múltiplos que lhe dão aspecto escalonado. Na trituração há tendência na formação de fragmentos aciculares.

A pirolusita-groutita tem cor escura, brilho sub-metálico, com iridescência de matizes avermelhados e azulados nas faces. A dureza está entre 3 e 4, em parte prejudicada pela nítida clivagem (010). Densidade 4,0 a 4,5. Traço preto (aveludado).

A pirolusita quando coliforme tem cor cinza-prateada; brilho metálico; dureza em torno de 4 e traço negro; quando em fraturas recentes, às vezes apresenta cor amarela, semelhante à da pirita.

Estudo óptico

Foi dito no capítulo da morfologia que a pirolusita de SNV é quase sempre formada a partir de manganita ou de groutita-ramsdellita. Polianita, encontrada pelo presente autor em apenas 2 amostras, foi também constatada por Nayak (1962).

Não se notou, no estudo das secções polidas, diferenças de propriedades ópticas suficientes para distinção entre esses tipos. A técnica de montagem dessas secções, ou seja, aquecimento a 140°C e 112,1 Kg/cm² de pressão, talvez tenha sido suficiente para a transformação total dos hidróxidos e da ramsdellita, porventura existentes, em pirolusita. É de se notar, que os diagramas de pó de material cristalino extraído das secções polidas, não forneceram vestígios dos minerais relacionados, em oposição ao que aconteceu com os diagramas de cristais diretamente coletados de amostras macroscópicas.

Por esse motivo as distinções em geral basearam-se nas conclusões do estudo morfológico, devendo-se, portanto, dar-lhes margem relativa de crédito.

A pirolusita em secções polidas é sempre bem cristalizada; os cristais podem atingir desde 2 ou 3 mm até dimensões somente observáveis com médio ou grande aumento. Entretanto, existe sempre tendência ao idiomorfismo, mesmo em agregados de cristais aciculares, onde a relação comprimento/largura de cada indivíduo não ultrapassa 7, em contração com os melhores cristais de criptomelana, onde essa relação nunca é menor do que 15.

Os cristais não aparecem isolados, mas, às vezes, são disseminados em massa de criptomelana, formando diferentes tipos de agregados: paralelos, subparalelos, com disposição radial, etc. Em alguns casos, é bem visível a geminação (100) e (021) dos antigos cristais de manganita, que se transformaram em pirolusita (Fotos 30 e 31).

Quase invariavelmente, os cristais apresentam fraturas e fendas que, como foi dito, coincidem com a clivagem (010) dos antigos cristais de manganita ou de groutita-ramsdellita. Essas fraturas tornam o cristal poroso e quebradiço, razão porque somente os contornos dos minerais que resistiram ao polimento são observáveis. O polimento varia conforme o corte. Existem cristais bem polidos, com superfície refletora e límpida; existem os que foram completamente corroídos e ainda os que apresentam partes bem polidas e partes fendilhadas e porosas. O polimento, via de regra, salienta as fraturas de contração e o plano de geminação, principalmente quando este é (100) (ver fotos 31, 32, 33 e 34).

A pirolusita, sob luz refletida (iluminação de lâmpada comum de tungstênio e filtro azul) apresenta cor que varia conforme o corte e a natureza do polimento. Em cortes de bom



Foto 27 - Cristais de pirolusita de secção polida. Os que apresentam cor cinza são menos corroídos, apresentam refletividade boa e anisotropismo fraco. Os mais escuros são corroídos, apresentam relíquias das fendas (010), apresentando refletividade baixa e forte anisotropismo. Geminação múltipla também pode ser vista. Fotomicrografia, nicols paralelos (X 30).



Foto 28 - De cima para baixo tem-se a seguinte seqüência:(1) Cristais alongados, placóides, mostrando diferentes tonalidades de cinza devido à anisotropia(forte), alguns geminados e corroído;(2)pirolusita microgranular;(3) zona de cristais equigranulares, apresentando anisotropismo forte, e (4)cristais aciculares de crip-tomelana. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 85° (X 30).

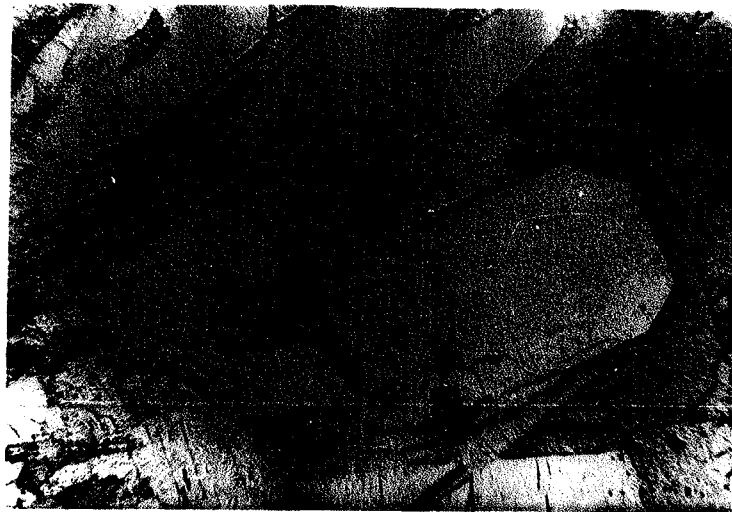


Foto 29 - Pirolusita. Cristais de hábito placóide(100)apresentando refletividade alta e quase isótopos, por serem vistos em corte(001). Notar ainda o bom polimento e capeamento de criptomelana. Fotomicrografia de secção polida. Nicols a 170° . (X 30).



Foto 30 - Cristais semelhantes aos da foto anterior, mostrando fendilhamento(010)mais pronunciado, em alguns casos e também zoneamento de crescimento. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 80° . (X 30).

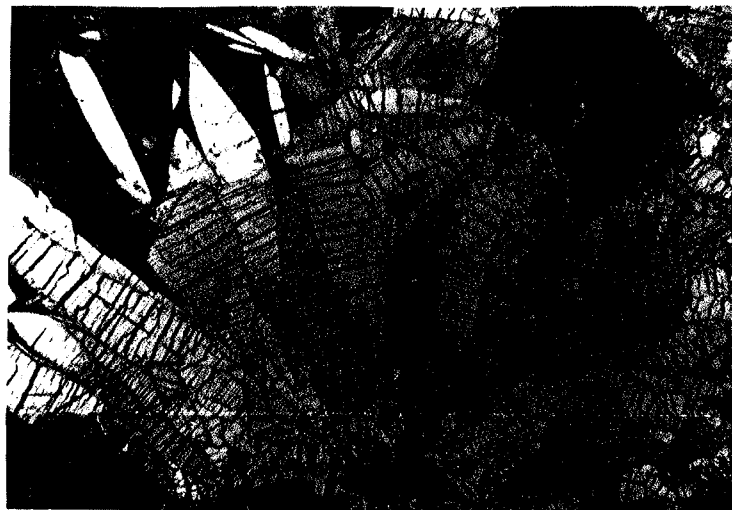


Foto 31 - Cristais placóides(100), ricos em fraturas(010), apresentando cor cinza parda com pequena variação(birrefletância)e anisotropismo. Note-se o arredondamento das pontas livres imersas em criptomelana. Tal arredondamento seria formado por faces(hk0), segundo a figura 23, levando a considerar êsses cristais de pirolusita como antiga groutita. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 48° (X 30).

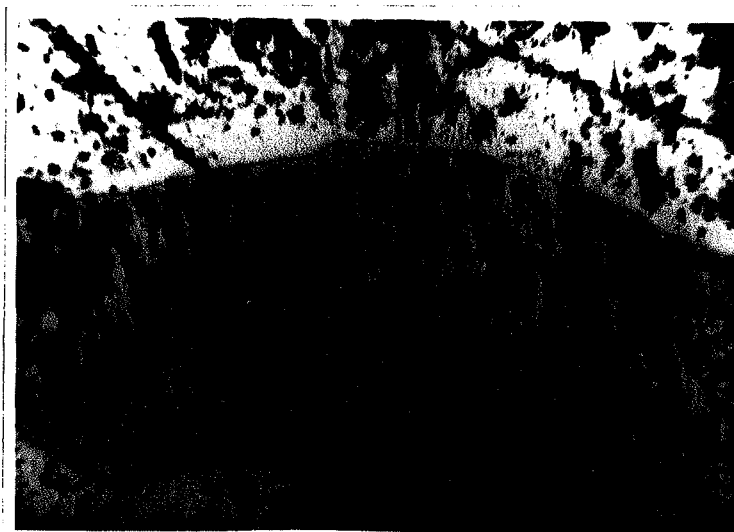


Foto 32 - Cristal de pirolusita pseudomórfica que sofreu corrosão e abrasão de polimento, salientando as fendas(010). Anisotropismo forte. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 170° (X 192).



Foto 33 - Cristais de pirolusita sendo substituídos por criptomelana a partir das bordas. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 170° (X 192).



Foto 34 - Criptomelana que substituiu antigos cristais de pirolusita. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 160° (X 30).



Foto 35 - Pirolusita transformando-se em criptomelana. Fotomicrografia de secção polida, nicols paralelos (X 30).

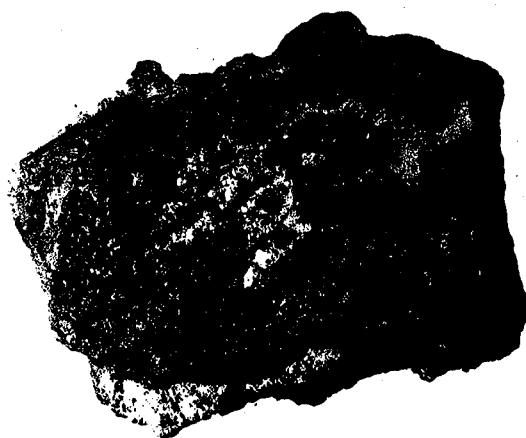


Foto 36 - Pirolusita de hábito colóforme. Branca prateada com brilho metálico, parte central da amostra (X 0,5).

polimento, a cor é branca-creme clara, em cortes porosos, onde a clivagem é proeminente, a cor é amarela. Em geral, os cristais com esta cor apresentam ligeira birrefletância. A refletividade é sempre alta, porém, maior nos grãos que possuem cor branca-creme.

Com nicóis cruzados observa-se que os grãos de maior refletividade, mais límpidos e bem polidos são mais isotrópicos e portanto, representam cortes perpendiculares ao eixo óptico e ao E_4 , ao passo que os mais amarelos, birrefletantes e de menor refletividade apresentam forte e distinto anisotropismo, representando cortes paralelos ao eixo óptico. O anisotropismo se manifesta por 4 extinções (cor cinza escura) e 4 posições de máxima luminosidade (cor amarela clara). A extinção é sempre reta, considerando-se o alongamento e a clivagem (010).

Não foram observadas reflexões internas, nem mesmo nas fraturas (010).

Difração de raios X

a) Cristalogramas de Laue - Em vista das dificuldades encontradas no estudo morfológico dos cristais de pirolusita pseudomórfica, empregou-se o método de Laue, a fim de se determinar exatamente a orientação da pirolusita na sua pseudomorfose. A descrição desses cristalogramas acha-se nas legendas das fotos 37 a 40.

A interpretação das fotografias baseou-se primeiramente na simetria das reflexões a fim de se constatar a orientação da pirolusita dentro do cristal cuja morfologia era objeto de estudo. Dessa maneira, no diagrama nº 4 (Foto 40), verifica-se que o feixe de raios X incidiu paralelamente a $[001]$ da pirolusita e nos demais casos (Fotos 37, 38 e 39), essa incidência se fez paralelamente a $[100]$ ou a $[010]$.

O número e, principalmente, a extensão das manchas de reflexão são explicados pelos seguintes fatores: uso da radiação policromática, não filtrada; uso de colimador de grande abertura (0,75 mm); tamanho dos cristais; e o efeito das fraturas internas de contração, decorrentes das transformações topotáticas, sem mudança da morfologia externa.

A comparação entre os diagramas de nºs 3 e 4 (Fotos 38 e 39) obtidos em condições idênticas (mesma radiação e mesmo colimador), sugere que a diferença no formado das reflexões é, provavelmente, devida às fraturas, efeito que se combina com a espessura do cristal a ser atravessado pelos raios X.

Assim, no diagrama da foto 38, as reflexões parecem ser subdivididas verticalmente, mostrando que as porções contínuas das placas (010) de pirolusita sofreram, além do a-

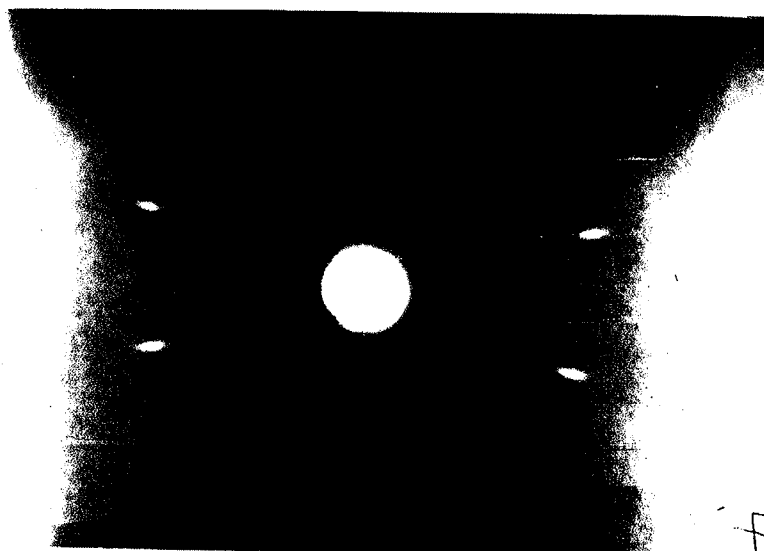


Foto 37 - Cristalograma de Laue de pirolusita pseudomórfica. Notar a existência de 2 planos de simetria não equivalentes perpendiculares e um eixo binário. Diagrama obtido com feixe primário incidente perpendicular à face(100). As reflexões demonstram claramente o fendilhamento (010) coincidente com o lado maior do cristalograma. Laue nº1 - Radiação não filtrada do Cobre.



Foto 38 - Cristalograma de Laue de pirolusita pseudomórfica. Embora ligeiramente descentrado, salienta o aspecto da divisão do cristal em ripas, segundo (010), sendo aqui paralelo ao lado menor da foto. Raios X perpendiculares a (100). Laue nº2 - Radiação não filtrada do Ferro.

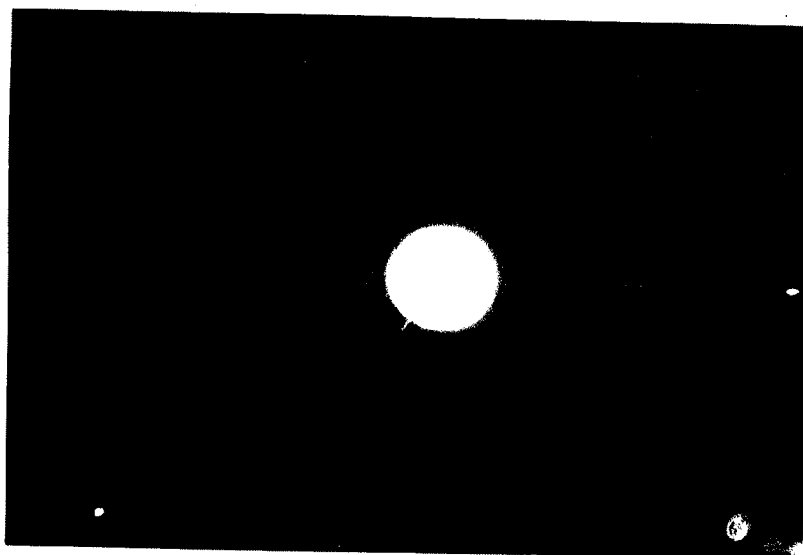


Foto 39 - Cristalograma de Laue de pirolusita pseudomórfica com raios X incidindo perpendicularmente a (010). Apesar de descentragem, idêntica à da foto anterior, pode-se verificar além dos dois planos de simetria e do eixo binário, o pequeno fendilhamento (100), paralelo ao lado menor da foto.
Laue nº3 - Radiação não filtrada do Ferro.

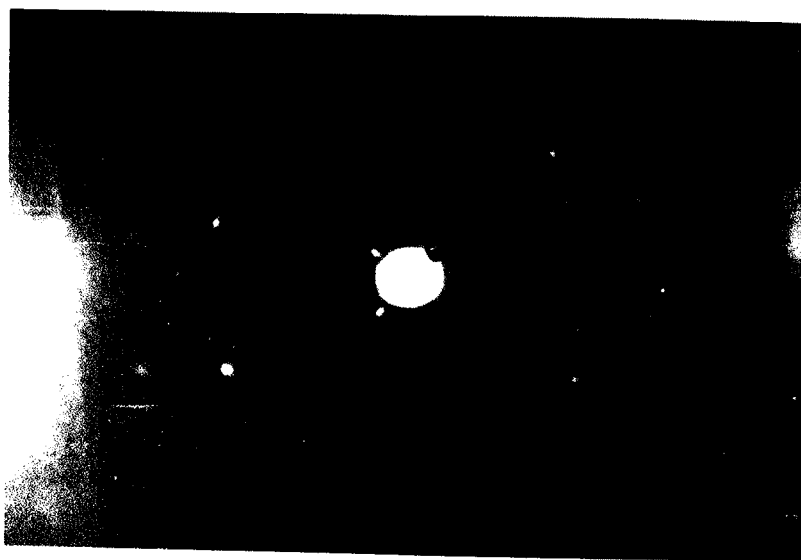


Foto 40 - Cristalograma de Laue de pirolusita pseudomórfica. Verifica-se a existência de 4 planos de simetria equivalentes e perpendiculares 2 a 2, acarretando a presença de um eixo quaternário. Logicamente, este diagrama complementado pelos anteriores, orientou definitivamente as topotaxias manganita-pirolusita e groutita-pirolusita. Raios X perpendiculares a (001).
Laue nº4 - Radiação não filtrada do Cobre.

fastamento, ligeira rotação mútua, dando às manchas aspecto semelhante ao obtido em agregados subparalelos de cristais.

No diagrama nº 3 (Foto 39), o cristal está a 90° da posição anterior, tendo suas reflexões, extensões semelhantes, não havendo subdivisão vertical, como poderia se supor. A possível interpretação para essa discrepância é de que as placas internas (010) têm uma continuidade grande na direção $[100]$ e pequena na $[010]$. Assim, se os raios X atravessam essas placas segundo $[100]$, o fraturamento interno e a ligeira rotação podem ser salientados pelo diagrama, mas se esses mesmos raios incidem, como no caso da foto 39, na direção $[010]$, perpendicularmente ao fraturamento, estatisticamente, as rotações das placas são compensadas por efeito de absorção.

Dessa maneira foi possível interpretar os diagramas das fotos 37 e 38, onde a incidência dos raios X foi perpendicular a (100) e o diagrama da foto 39, onde essa incidência foi perpendicular a (010) do cristal.

b) Diagrama de pó - Os diagramas de pó da pirolusita são sempre nítidos e distintos, apresentando raios até na região da retroreflexão.

Na tabela 10 os diagramas 935 e 592 são de pirolusita pura, o de nº 1114 apresenta raios da ramsdellita e no diagrama nº 911 acha-se presente também a manganita. As fases amorfas de óxidos de manganês, criptomelana e goethita, intimamente associados à pirolusita, podem ser encontrados em alguns diagramas não selecionados.

c) Parâmetros unitários - Obtidos segundo o método descrito anteriormente, os parâmetros unitários da pirolusita estão representados na figura 26, observando-se maior variação em a_0 do que em c_0 , sendo a influência das pseudomorfozes uma provável explicação para o fato.

Os erros que afetam cada medida são da ordem de $\pm 0,004 \text{ \AA}$ em a_0 e de $\pm 0,002 \text{ \AA}$ em c_0 , fornecendo o seguinte valor médio para as vinte e duas amostras analisadas:

$$a_0 = 4,404 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 2,866 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Estudo térmico

O comportamento da pirolusita ao aquecimento pode ser esquematizado em duas curvas da Fig. 27, onde se nota a

TABELA 10
Diagramas de pó da pirolusita

Nsuta ASTM		SNV(935)		SNV(592)		SNV(1114)		SNV(911)	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
-	-	-	-	-	-	4,02	1	-	-
3,48	10	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3,43	6
-	-	-	-	-	-	-	-	3,33	0,5
3,14	10	3,11	10	3,12	10	3,23	1	3,21	0,5
-	-	-	-	-	-	3,12	10	3,11	10
-	-	-	-	-	-	-	-	2,66	1
2,41	50	2,40	8	2,41	9	2,57	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2,40	9	2,41	3
2,21	10	2,20	3	2,20	4	-	-	2,33	1
-	-	2,14	1	-	-	2,20	3	2,20	2
2,13	25	2,11	7	2,11	8	-	-	-	-
1,98	15	1,968	4	1,971	6	2,11	5	2,11	3
-	-	-	-	-	-	1,966	2	1,968	3
1,81	5	-	-	-	-	1,930	2	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,784	1
1,68	1	-	-	-	-	-	-	1,714	2
1,63	50	1,623	8	1,625	9	1,663	2	1,662	1
-	-	-	-	-	-	1,618	8	1,623	6
-	-	-	-	-	-	-	-	1,599	2
1,56	25	1,556	5	1,558	7	-	-	1,575	2
-	-	-	-	-	-	1,555	6	1,556	6
-	-	-	-	-	-	-	-	1,532	1
1,43	15	1,432	3	1,435	6	-	-	1,461	0,5
1,40	15	1,397	3	1,392	4	1,429	3	1,445	0,5
-	-	-	-	1,368	1	1,392	2	1,393	3d
1,31	20	1,307	3	1,306	3	1,351	1	1,367	2d
-	-	-	-	-	-	1,304	7	1,307	2d
1,25	5	-	-	1,252	1	-	-	1,278	2
1,20	5	-	-	1,200	2	1,259	1	-	-
1,16	5	1,162	1	1,157	2	1,203	2	-	-
1,125	5	1,125	1	1,124	2	-	-	-	-
1,10	5	1,100	1	-	-	1,120	2	1,123	1d
1,057	15	1,055	3	1,054	4	1,098	1	-	-
1,04	10	1,039	2	1,038	3	1,062	1	1,055	2d
1,0	10	1,000	2	0,999	3	1,039	1	1,038	2d
-	-	-	-	0,985	2	1,000	1	-	-
-	-	-	-	-	-	0,985	1	-	-
-	-	-	-	-	-	0,935	1	-	-

Fe K α

Fe K α

Fe K α

Cu K α

Fe K α

Figura 26 - Variação das constantes reticulares da pirolusita de SNV.

- 1 - Pirolusita de Platten, Bohemia, Dana's System, 7^a edição, p. 562.
- 2 - Pirolusita de Minas Gerais, Brasil. Berry e Thompson, 1962.
- 3 - SNV - filme nº 780 - Pirolusita cristalizada na criptomela na maciça.
- 4 - SNV - 927 - Veios de substituição de carbonato.
- 5 - SNV - 1117 - Cimento coliforme de brechas.
- 6 - SNV - 1121 - Concreções superficiais, agregados intercalados em bandas coliformes, rítmicas.
- 7 - SNV - 603 - Cristais milimétricos, de cor cinza prateada, pirolusita-polianita.
- 8 - SNV - 1124 - Mistura negra, terrosa de granzon.
- 9 - SNV - 609 - Secção polida nº 34.
- 10 - SNV - 1125 - Cristais pseudomórficos de groutita, com restos de ramsdellita.
- 11 - SNV - 552 - Esqueleto de cristais corroídos (secção polida nº 3).
- 12 - SNV - 558 - Secção polida nº 4.
- 13 - SNV - 590 - Cristais alongados, de alta birrefletância, com clivagem proeminente perpendicular ao alongamento. Secção polida nº 28.
- 14 - SNV - 935 - Pseudomorfose de manganita.
- 15 - SNV - 910 - Cristais amarelos de veios.
- 16 - SNV - 1114 - Cristais com forma de groutita, com traços de ramsdellita.
- 17 - SNV - 948 - Amostra aquecida a 150°C por uma hora.
- 18 - SNV - 911 - Material maciço em veios, associação com manganita (Foto 41).
- 19 - SNV - 604 - Tufos milimétricos de cristais com paralelismo $[001]$.
- 20 - SNV - 593 - Pirolusita pseudomórfica, placóide (100) "lente biconvexa" (Fig. 25).
- 21 - SNV - 592 - Semelhante à 604, porém maiores ("engrenagens") (Foto 25).
- 22 - SNV - 1109 - Cristais aciculares de disposição fibro-radiada.
- 23 - Pirolusita de Nsuta, Ghana. ASTM nº 12-716.
- 24 - SNV - 1110 - Cristais de disposição caótica, equigranulares.
- 25 - SNV - 732 - Película coliforme prateada (Foto 36).
- 26 - MacMurdie e Golovato (1948) Res. Nat. Bur. Stand. 41, p. 589.

VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA PIROLUSITA

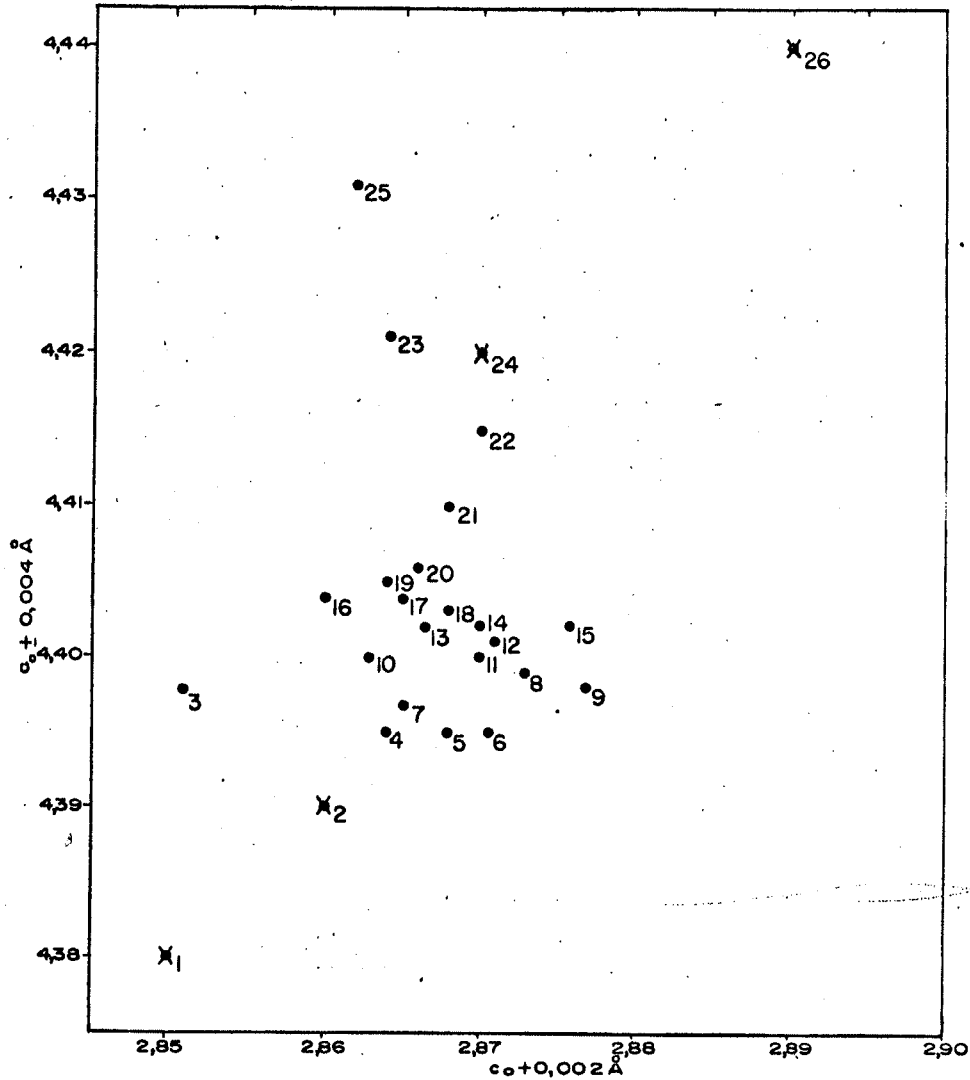
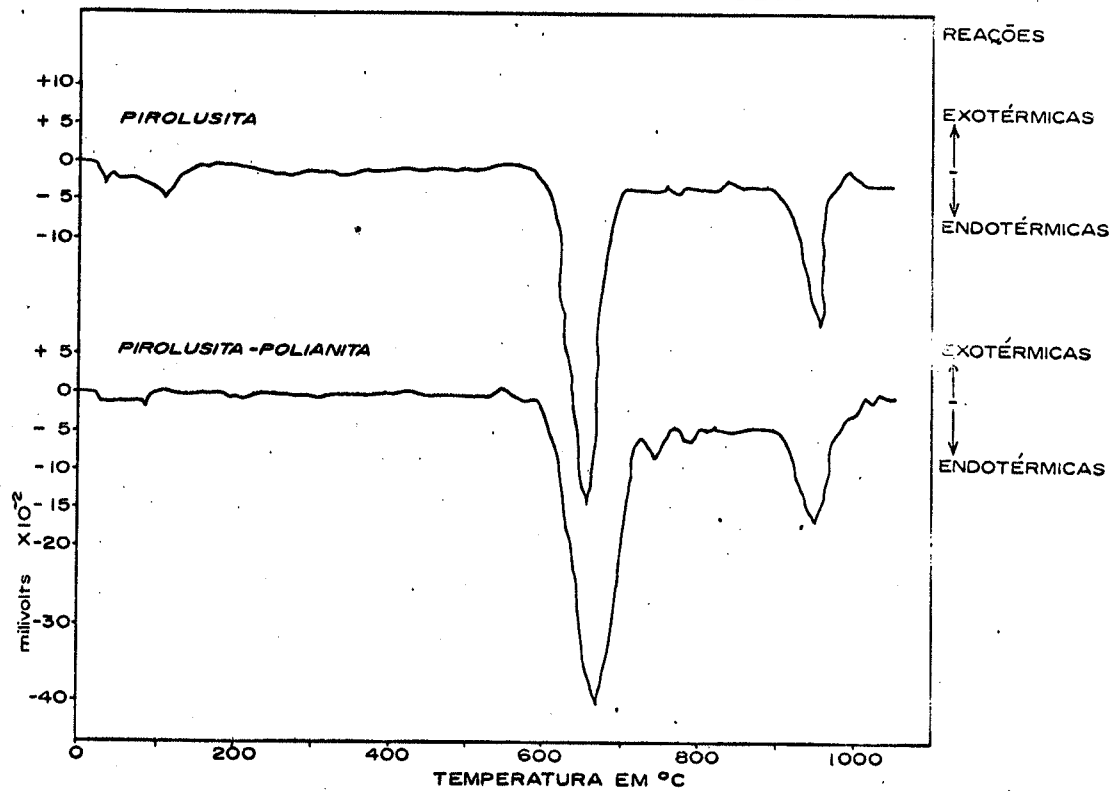


Figura 27

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DA PIROLUSITA



existência de três picos endotérmicos. Um pico tênue entre 95 e 105°C; outro, pronunciado, que ocorre a uma temperatura entre 650 a 670°C; e um terceiro, de intensidade média, porém nítido, existente entre as temperaturas de 950 e 960°C.

A diferença entre essas curvas reside essencialmente na maior ou menor nitidez do primeiro pico, que pode ser interpretado como maior ou menor porcentagem de água de absorção e correlacionado respectivamente ao caráter de pirolusita pseudomórfica, mais absorvente e mais porosa, ou polianita, densa e menos absorvente. Notou-se, também, que o comportamento da pirolusita obtida a partir de seções polidas é análogo ao da polianita, pelas características da montagem.

A natureza e tipo de reações ocorridas foram controladas por meio de diagramas de pó do material aquecido a temperaturas convenientes.

O estudo térmico de duas amostras de pirolusita, uma formada por cristais pseudomórficos de manganita e outra de groutita, forneceu resultados análogos.

A tabela nº 11 mostra os diagramas de pó da pirolusita (nº 935, da tabela 10), aquecida a determinadas temperaturas, obtendo-se o seguinte resultado:

Mineral	Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (min.)	Resultado	Parâmetros	
				a_o (Å)	c_o (Å)
Pirolusita	25	60	pirolusita	4,401	2,871
Pirolusita	150	60	pirolusita	4,402	2,874
Pirolusita	350	60	pirolusita	4,402	2,866
Pirolusita	550	60	bixbyita	9,409	
Pirolusita	750	60	bixbyita	9,411	
Pirolusita	950	10	hausmannita	5,742	9,377
Pirolusita	950	60	hausmannita	5,749	9,374
Pirolusita	1050	2	hausmannita	5,760	9,375

A vista desses resultados, pôde-se interpretar as curvas de análise termodiferencial, levando-se em conta que certas reações, como a da redução da pirolusita em bixbyita, podem ocorrer a temperaturas mais baixas em intervalo de tempo prolongado, sendo, por esse motivo, visível na tabela acima, no diagrama a 550°C e correlacionada na ATD, nos picos existentes entre 650 e 650°C.

Nessas condições os três picos verificados na análise termodiferencial representam em conclusão: perda de água de absorção a 95-105°C; transformação pirolusita → bixbyita, segundo a reação $4MnO_2 + 2Mn_2O_3 + O_2$, a 650-670°C; e a transformação bixbyita → hausmannita, segundo a reação $6Mn_2O_3 + 4Mn_3O_4 + O_2$, a 950-960°C.

TABELA 11

Diagramas de pó da pirolusita aquecida

SNV(947) 150°C	SNV(949) 350°C	SNV(951) 550°C	SNV(953) 750°C	SNV(956) 950°C	SNV(955) 950°C	SNV(906) 1050°C
3,12 10	3,11 10	3,85 4	3,85 3	4,86 2	4,86 2	4,91 7
2,40 6	2,41 6	3,48 1	-	-	4,62 1	-
2,33 1	-	3,01 1	-	3,06 5	3,06 4	3,07 7
2,20 4	2,20 4	2,72 10	2,72 10	-	2,97 1	-
2,11 5	2,11 6	2,50 1	-	2,85 1	2,87 3	2,88 5
1,964 3	1,967 4	2,35 6	2,35 5	2,74 8	2,74 8	2,75 10
1,624 8	1,622 8	-	2,09 1	-	2,66 1	-
-	1,586 1	2,00 4	2,01 1	2,48 10	2,48 10	2,49 10
1,556 5	1,556 5	-	1,912 1	2,35 3	2,34 3	2,35 2
1,433 2	1,433 2	1,864 4	1,845 3	2,21 1	-	-
1,387 2	1,391 33	1,720 1	1,714 1	2,03 4	2,03 7	2,04 7
1,343 1	1,363 1	1,664 8	1,664 8	1,907 1	1,941 1	-
1,307 6	1,305 3	1,618 1	1,614 1	1,818 2	-	-
-	1,169 1	1,572 1	-	1,785 3	1,781 5	1,797 2
1,136 1	1,122 1	1,524 1	1,526 2	-	-	1,777 2
1,100 1	1,100 1	1,495 1	1,493 1	1,689 1	1,695 2	1,698 4
1,078 1	-	1,452 1	1,452 1	-	1,660 1	1,665 2
1,055 1	1,054 2	1,419 4	1,419 4	1,635 1	1,633 2	1,636 3
1,035 1	1,035 2	1,390 2	1,391 1	1,601 1	1,590 1	-
1,001 1	1,000 2	1,356 1	-	1,570 4	1,571 6	1,574 7
0,841 1	-	1,329 1	1,318 1	1,535 5	1,536 7	1,540 8
Cu Kα	Cu Kα	-	1,299 1	1,514 1	1,510 1	-
-	-	1,280 1	1,276 1	1,436 2	1,438 5	1,439 5
-	-	-	1,182 1	-	1,420 1	1,422 1
-	-	1,160 1	1,158 1	-	1,375 1	-
-	-	-	1,078 1	-	1,341 1	1,340 1
-	-	-	1,051 1	1,314 1	-	-
-	-	0,9258 1	-	1,272 2	1,274 3	1,276 3
-	-	0,9067 1	-	1,242 1	1,242 1	1,241 1
-	-	Cu Kα	Cu Kα	-	1,227 1	1,227 2
-	-	-	-	-	-	1,143 1
-	-	-	-	-	-	1,129 1
-	-	-	-	-	-	1,119 2
-	-	-	-	-	-	1,099 1
-	-	-	-	1,079 1	1,080 1	1,081 2
-	-	-	-	-	-	1,063 2
-	-	-	-	-	1,027 1	-
-	-	-	-	-	1,016 1	1,018 2
-	-	-	-	0,995 1	-	-
-	-	-	-	0,983 1	-	-
-	-	-	-	-	0,912 1	-
-	-	-	-	-	0,850 1	-
-	-	-	-	Cu Kα	Cu Kα	Fe Kα

Nota: O diagrama de pó da pirolusita à temperatura ambiente acha-se na Tabela 10, nº 935. O diagrama de número 956 representa amostra aquecida a 950°C, apenas durante 10 minutos, e o nº 906 é o produto da análise termo-diferencial. Os restantes foram aquecidos durante uma hora, às temperaturas assinaladas.

Espectro de absorção de raios infravermelhos

Estão expressos, na Fig. 28, os espectros de infravermelho de pirolusita, os quais resumem os resultados obtidos em 11 amostras. A feição comum a todos é a pequena nitidez das inflexões e ligeira simetria da curva, com existência de uma faixa de absorção larga compreendida entre os comprimentos de onda 16 a 20 micra, ou seja na parte central do espectro, (11 a 25 micra). Também é comum a todos os espectros uma absorção debil, com pico em torno de 14,5 micra.

O primeiro espectro tem, como ponto de absorção mais pronunciada, a região compreendida entre 16 e 17 μ ; no espectro de nº 2, esse ponto localiza-se entre 17 e 18 μ , enquanto nos de nºs 3 e 4, além de um dos picos anteriores apresenta absorção maior entre 18 e 19 μ .

O espectro nº 5 apresenta anomalia na sua maior absorção, e que se verifica a 19,2 μ . A constatação desta anomalia deu como resultado a verificação de mistura de manganita na amostra.

Os resultados obtidos são em grande parte concordantes com os obtidos por Omori (1964) para a pirolusita de Haya-seno, Aomori, Japão, que possui uma absorção média a 17,5 e fraca a 14,5 e 24,7 micra.

Ocorrência

A pirolusita de Serra do Navio ocorre predominantemente em cavidades ou drusas. Os cristais implantam-se nas paredes formadas por matriz de óxidos de manganês do tipo α , com impurezas de hidróxidos de ferro, principalmente a goethita e, ainda, com pequena quantidade de material amorfo. Assim sendo, os agregados cristalinos crescem livremente, cristalizando-se a partir de soluções, formando-se cristais idiomórficos.

No entanto, o aspecto apresentado por muitos agregados de pirolusita de drusas é o de recristalização progressiva a partir de material microcristalino e amorfo.

Esses dois aspectos, às vezes, se superpõem, ocorrendo alternância de recristalização e de cristalização, dependendo do suprimento de soluções.

Interessante é notar que muitos cristais de pirolusita, ainda de cavidades, são capeados por criptomelana. Podemos interpretar esse fato, em pequena parte por uma "pseudomorfose" periférica de criptomelana sobre pirolusita e, em parte, por cristalização de criptomelana sobre a pirolusita. Em escala menor, essa alternância de pirolusita e óxido de manganês α , levaria a formação de estrutura colóide.

ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO DE PIROLUSITA

① cristalina de secção polida, e coliforme

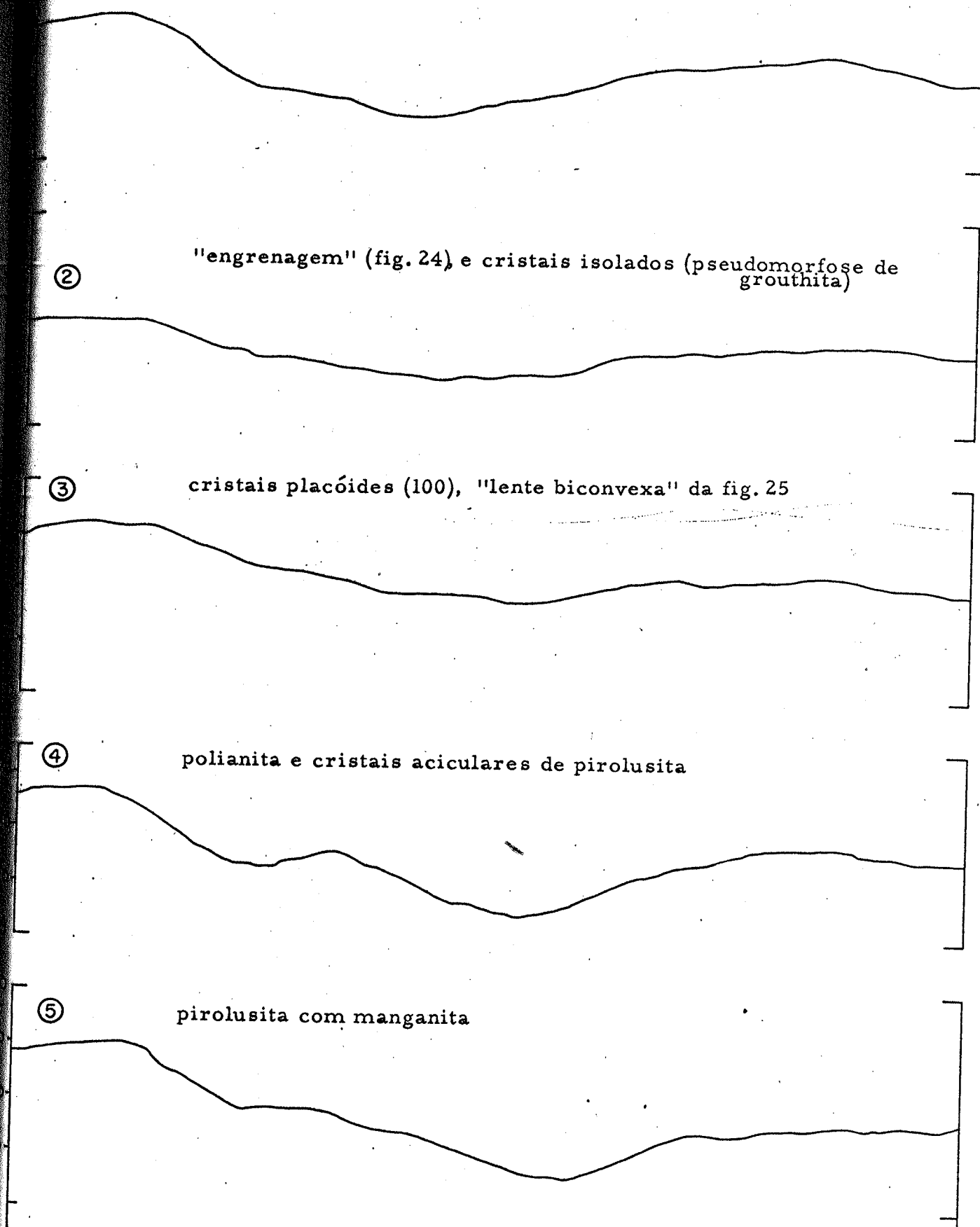
② "engrenagem" (fig. 24), e cristais isolados (pseudomorfose de grouthita)

③ cristais placóides (100), "lente biconvexa" da fig. 25

④ polianita e cristais aciculares de pirolusita

⑤ pirolusita com manganita

11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25
 COMPRIMENTO DE ONDA EM MICRA



Nas cavidades a pirolusita se associa a gibbsita, goethita e opala.

Em amostras que apresentam bandeamento rítmico, a pirolusita está, às vezes, presente. Esse bandeamento é geralmente representado por diferenças de grau de cristalização ou de hidratação, mas também por diferenças mineralógicas. Neste caso, são alternâncias de α MnO_2 e pirolusita. Podem se associar a elas litioforita, películas finas de goethita e mistura desses com sílica.

Veios de pirolusita cortam massas de α MnO_2 maciço, seja poroso ou terroso. Também aqui podem apresentar o aspecto de preenchimento, com cristais crescendo a partir das paredes ou então de recristalização do material pré-existente.

Em alguns casos, encontra-se pirolusita microcristalina, disseminada e intimamente associada à criptomelana.

Manganita - $MnO(OH)$

A manganita é o óxido básico de manganês, de fórmula $MnO(OH)$, que se cristaliza no sistema monoclinico, classe 2/m, tendo como parâmetros $a_0 = 8,86$, $b_0 = 5,24$, $c_0 = 5,70$ Å e $\beta = 90^\circ$ (pseudorrômbo), $Z = 8$, grupo espacial $B2_1/d$. A densidade é calculada entre 4,30 e 4,38 g/cm^3 . (Palache et al., 1944).

A sua presença no minério de SNV foi presumida desde os primeiros trabalhos (Leinz, 1948), tanto pela pseudomorfose de pirolusita, como pelas relações paragenéticas, da mesma maneira na descrição da pirolusita do presente trabalho, nas partes de morfologia, difração de raios X, óptica e infravermelho, discutimos sempre as relações entre esses dois minerais.

Morfológicamente, a manganita teve tendência à formação de geminados duplos de contacto (fig. 17 e 18) e alguns geminados complexos (fig. 19), sendo que os cristais individualmente apresentam morfologia simples. Desenvolvem-se bem os pinacóides ((100) e ((010)) e prismas rômboicos paralelos a X ((011) e ((013))), sendo constante a estriação $[00\bar{1}]$ e clivagem (010). Muitos cristais são múltiplos (fig. 16) o que torna as arestas curvas, principalmente as do tipo $[h0\bar{l}]$ e $[0k\bar{l}]$.

A transformação topotática em pirolusita geralmente é total, por isso a determinação da manganita propriamente dita somente foi possível graças à análise de um espectrograma de infravermelho (nº 5 da fig. 28), onde foi constatada sua presença em quantidade apreciável. Um estudo mais detalhado mostrou a manganita formando pequenos veios ou tufos de cristais

Figura 29

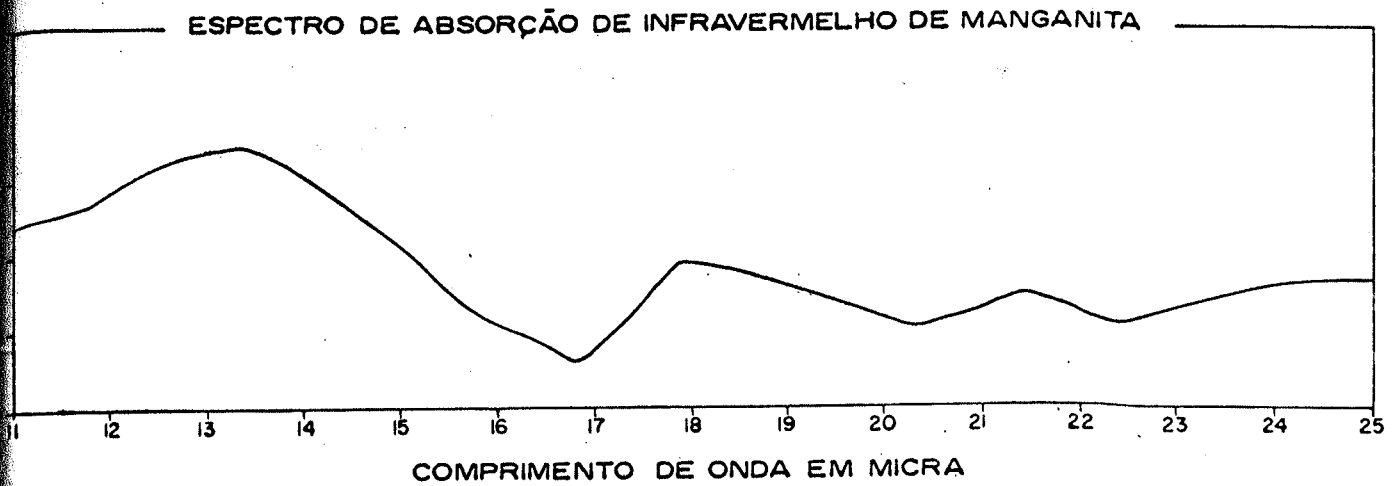


Foto 41 - Pequenos veios de manganita dentro de critomelana de hábito terroso, ligando-se a veios mais possantes de pirolusita. A cor da manganita é cinza escura (X 1,5).



Foto 42 - Manganita-pirolusita formada em massa de criptomelana terrosa (a parte fraturada central) Fotomicrografia de secção polida, nicols descruzados (X 25).



Foto 43 - Secção de cilindros de agregados de manganita, separados da matriz de pirolusita-manganita, por uma película de material de mau polimento. Fotomicrografia de secção polida, nicols descruzados (X 20).

TABELA 12

Diagrama de pó de manganita

hkl	Ilfeld ASTM		SNV(1008)	
	d(A)	I	d(A)	I
210	3,40	100	3,40	10
301	2,64	60	2,63	7
012	2,53	5	2,51	2
202	2,41	20	2,41	6
220	2,28	50	2,27	6
400	2,23	5N	-	-
212	2,20	5	2,19	2
222	1,783	20	1,779	6
420	1,708	40	1,702	6
412	1,672	30	1,669	6
230	1,636	40	1,636	5
032	1,502	20	1,499	3
-	1,437	30	1,428	3
-	1,326	10	1,319	2
-	1,297	10	-	-
-	1,256	5	-	-
-	1,24	20s	-	-
-	1,21	20s	-	-
-	1,183	10	1,177	2
-	1,162	10	1,157	1
-	1,139	40	1,134	3
-	1,116	20	1,114	1
-	1,10	20s	-	-
-	1,08	20s	-	-
-	1,029	30	1,025	1
-	1,01	-s	1,013	0,5
-	0,993	-s	-	-
-	0,932	20s	0,940	0,5
-	-	-	0,907	0,5
-	-	-	0,894	0,5
-	0,890	20s	0,890	0,5
-	0,878	20s	0,880	1
-	0,867	20s	-	-
-	0,860	20s	-	-
-	0,835	20s	-	-

Fe K α, β Cu K α

imersos em criptomelana de hábito terroso, ligando-se a veios maiores de pirolusita (Foto 41).

Ópticamente, pela razão já mencionada da técnica de montagem, a manganita nada difere da pirolusita, a não ser por caracteres morfológicos como geminações, clivagem, corrosão, etc., uma vez que a refletividade e anisotropias são idênticas. No entanto, na amostra acima descrita, pequenos veios cilíndricos de manganita penetrando nos estratos de pirolusita, podem ser distinguidos por uma película de material de mau polimento que os separa (Fotos 42 e 43).

A tabela 12 reproduz o diagrama de pó da manganita de SNV, comparado com a de Ilfeld, Harz, Alemanha, abstenendo-se de calcular os parâmetros, pois que são raras as reflexões (h00), (0k0) e (00 l) e ainda é pequena a diferença ($c_0 - b_0$) (vide Metodologia, cálculo de parâmetros).

O espectro de absorção de infravermelho é bem característico, com 3 picos distintos, a 16,8 (forte), 20,4 e 22,4 micra, sendo estes dois últimos de absorção média (Fig. 29).

Litioforita - hidróxidos de Mn com metais

Generalidades

Quatro hidróxidos de manganês foram citados na literatura de SNV: manganita, psilomelana, "wad" e litioforita.

Em capítulo anterior, a manganita e a groutita foram descritas como relacionadas à pirolusita. A psilomelana, quando citada na literatura, tem sempre designados minerais de hábito maciço, criptocristalino ou coliforme, não se referindo propriamente à espécie mineralógica psilomelana. Assim, também o termo "wad" tem sido usado para designar agregados terrosos, porosos e misturados, sem atribuir características ópticas, químicas ou mineralógicas aos seus constituintes. A litioforita tem sido constatada por vários Autores como Marvin (1956), Castro (1963) e Valarelli (1966).

Os hidróxidos de manganês podem ser divididos em dois grupos:

a) hidróxidos simples, em que o metal, maior constituinte, é exclusivamente o Mn, tendo fórmula química e cristalografia determinadas. Exemplos: manganita $MnO(OH)$; groutita $HMnO_2$ e pirocroíta $Mn(OH)_2$;

b) hidróxidos de manganês contendo outros metais, como: Zn, Co, Cu, Pb, Li, Al, Mg, Ca, Ba, etc., que não possuem fórmula química definida, havendo dúvidas sobre sua cristalografia, como consta no quadro seguinte.

Mineral	Fórmula	Referência
Psilomelana	$H_4(Ba, Mn)Mn_8O_{20}$	Vaux-1937
	$Ba(Mn^4, Mn^2, Ca)_9O_{18} \cdot 2H_2O$	Fleisher e Richmond, 1943
	$BaMn^2 Mn^4_8O_{16}(OH)_4$	Palache et al. , 1944
	$(Ba, H_2O)_4Mn_{10}O_{20}$ $MnBaMn_8O_{18} \cdot 2H_2O$	Wadsley, 1950 ASTM 6-0606
Litioforita	$LiMn_3Al_2O_9 \cdot 3H_2O$	McAndrew 1951
	$(Li, Al)MnO_3 \cdot H_2O$	ASTM 4-0272
	$Li_2(Mn, Co, Ni)_2Al_8MnO_{35} \cdot 14H_2O$	Ramdohr 1956
	$(Al, Li)MnO_2(OH)_2$	Sreenivas e Roy , 1961
Todorokita	$(Mn, Mg, Ca, Ba, K, Na)_2Mn_5O_{12} \cdot 3H_2O$	Fron del et al. , 1960
	$(Mn, Ca, Ba)_2Mn^3_6Mn^4_{11}O_{33} \cdot 8H_2O$	Ramdohr, 1956
	$(Na, Ca, K, Mn^2, Mn^4, Mn^2, Mg)_6O_{12} \cdot 3H_2O$	Straczek et al. , 1960
Elizabetinskita	$(Co, Mn)O(OH)$	Mirkheev, 1957
Woodruffita	$(Zn, Mn)_2Mn_5O_{12} \cdot 4H_2O$	Fron del 1953
Cesarolita	$PbMn_3O_7 \cdot H_2O$	Berry e Thompson, 1962
Rancieita	$(Mn, Ca)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$	Hariya, 1961
Calcofanita	$ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$	Sreenivas e Roy , 1961
	$(Mn, Zn)Mn_2O_5 \cdot 2H_2O$	-

A maioria dos hidróxidos do 2º grupo é mal estudada, havendo dúvidas não só quanto à fórmula química e sua variação, como também quanto às propriedades ópticas e até quanto ao sistema de cristalização. A ocorrência desses hidróxidos, é diminuta, ou então esparsa ou ainda misturada, como acontece em SNV, o que dificulta as análises químicas e o exame das proprie

dades ópticas, restando, como principal arma de identificação, a difração de raios X.

Quanto aos diagramas de pó, sòmente na psilomelana e na calcoforita são bem distintos. Ramdohr (1956) demonstrou a semelhança entre os diagramas de todorokita e woodruffita. Wadsley (1950) sintetizou vários hidróxidos de manganês com Na, Al, Al e Li, Zn e Ca, relacionando todos à litioforita sintética e aos minerais de fórmula $(R, Mn)Mn_3O_7 \cdot nH_2O$. Neste trabalho os diagramas de litioforita e elizabetinskita foram considerados praticamente iguais e comparáveis aos outros, conforme tabela nº 13.

O presente trabalho descreveu como litioforita os minerais identificados por diagramas de pó e dos quais não são possíveis outros dados, ao mesmo tempo que desenvolveu o estudo de uma amostra, onde foram favorecidas tanto a quantidade como a possibilidade de separação e controle de pureza.

Morfologia, hábito e propriedades físicas

Macroscopicamente, a litioforita se apresenta sob duas formas. Numa constitui agregados lamelares, intimamente associados à grafita, caulinita e sericita. Tem cor cinza prêto; brilho sub-metálico, devido a impregnação de sericita; traço castanho escuro; dureza (do agregado) variável entre 3 e 4 (Foto 44). A litioforita também se apresenta sob a forma de agregados tubulares, à semelhança de ramos vegetais de 1 a 3 mm de diâmetro e até 1 cm de comprimento, que se entrelaçam e em certos pontos estão anastomosados (Foto 45). As propriedades físicas são ligeiramente variáveis. Cada tubo é formado por uma camada externa fina, constituída de agregados de cristais paralelos, dispostos perpendicularmente à superfície externa, formando irregularidades arredondadas botrioidais. Sua dureza é menor do que 2, a cor é cinza negro, ligeiramente azulado, traço castanho escuro. A parte interna central é formada por um agregado pulverulento, de cor castanha; é extremamente porosa e apresenta traço castanho escuro e dureza baixa (menos do que um). A parte intermediária é formada por um agregado, também poroso, de cor castanha, dureza próxima de 2, porém, nota-se uma cristalização incipiente e uma disposição dos cristais, paralelamente ao eixo do tubo, lembrando os feixes libero-lenhosos de um caule vegetal (Fig. 30).

Estudo óptico

A litioforita se encontra em quantidades mínimas, disseminada em algumas amostras de minério, principalmente do tipo gondítico, porém sua porcentagem e granulação ínfimas, escapam a exames microscópicos menos acurados. Em alguns casos o mineral forma concentrações maiores, como

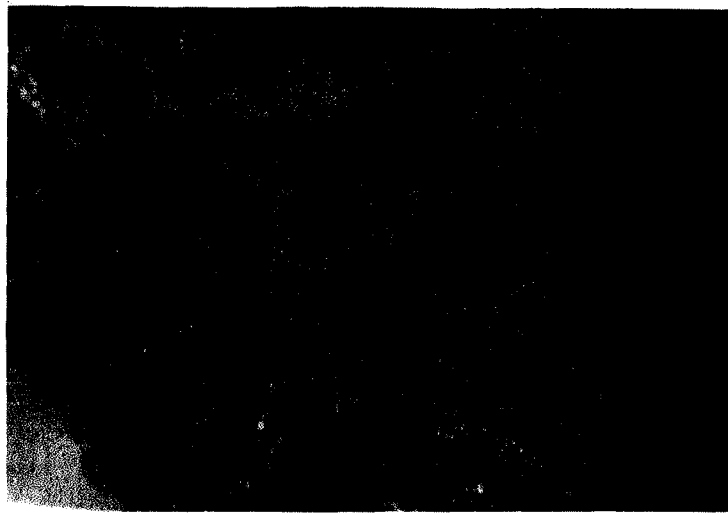


Foto 44 - Aspecto do agregado de litioforita micácea, íntimamente associada a sericita (X 2).



Foto 45 - Litioforita tubular. A amostra é formada por pequenos tubos (figura 30) de 1 a 3 mm de diâmetro e até 1 cm de comprimento, que se cruzam e se anastomosam (X2).

foi possível observar em 4 secções.

Em geral, a litioforita observada ao microscópio de reflexão, com pequeno aumento, apresenta-se como agregados irregulares de disposição mais ou menos orientada, dando origem a uma textura xistosa. Chamam a atenção a refletividade baixa, o mau polimento e o distinto anisotropismo que é observado segundo extinções ondulantes irregulares, talvez denotando o caráter de agregados. Com grande aumento, é possível observar finas lâminas que formam agregados mais ou menos agrupados em feixes e mergulhados em massa informe isótropa (α - MnO_2), bem como alguns cristais individualizados, bem formados (Fotos 46 e 47).

O exame, com objetiva de imersão, permite identificar mistura íntima entre litioforita e αMnO_2 , não observada no ar, além de melhorar a observação dos agregados lamelares e mostrar algumas secções hexagonais dos cristais isolados (Foto 46).

O polimento é mau, no entanto, são preservados os agregados e cristais circundados por criptomelana.

As propriedades ópticas observadas foram as seguintes: a cor é parda com lâmpada comum; creme, com filtro neutro; e branca cinza, com filtro azul. A birrefletância não é observada com objetiva comum. O anisotropismo é forte com mudanças de cores. Assim, sem filtro, as cores variam de preto cinza (extinção) a amarelo (aclaramento) ou de castanho escuro a claro em cortes menos anisótrpos; com filtro neutro, as cores variam de preto (extinção) a amarelo acastanhado ou castanho pardo; e com filtro azul a extinção é cinza escura e o aclaramento cinza claro (secções prismáticas) ou castanho. As extinções são retas e em número de 4 por revolução.

Com imersão em óleo de cedro ($n = 1,515$), sem filtros, os agregados irregulares, finos e as lâminas apresentam birrefletância, salientada pela mudança de tonalidade de diversas cores das reflexões internas; azul, verde, amarelo e vermelho. O anisotropismo é forte e bem visível com o aparecimento, nos agregados, de cores de polarização azul e vermelha. Os cristais individualizados apresentam extinção reta, cor cinza escura e aclaramento com cores de polarização amarelo e azul pálido nos cortes mais anisótrpos.

Colocando-se compensador vermelho de 1 ordem, o anisotropismo é verificado apenas nos cristais bem formados, que apresentam na posição correspondente à extinção, cor vermelha escura e aclaramentos de cor amarela viva (alongação paralela ao compensador) e azul vivo (alongamento do cristal perpendicular ao compensador). Alguns cristais prismáticos isolados, não apresentando clivagem, talvez sejam de natureza diferente, porquanto como será visto no capítulo de difração de raios-X, as constantes reticulares da litioforita não devem permitir a formação de cristais prismáticos, mas tão somente de cristais micáceos.

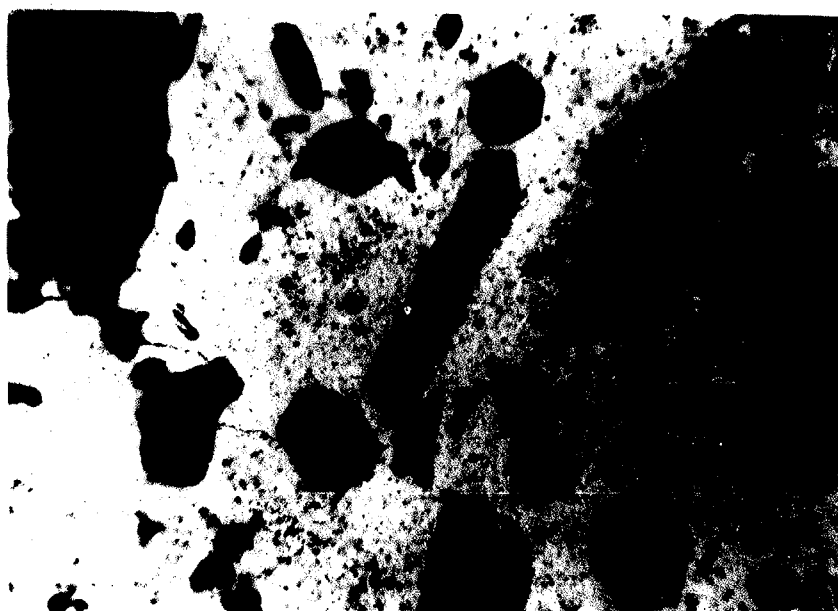


Foto 46 - Fotomicrografia de cristais de litioforita, na matriz de criptomelana, notando-se seu hábito micáceo, sendo substituída parcialmente. Algumas secções hexagonais são bem visíveis. Secção polida, nicols descruzados (X 720).



Foto 47 - Litioforita de hábito micáceo (no centro), sendo substituída por material (branco) de refletividade alta e isotropo = criptomelana. O anisotropismo da litioforita é forte e seguido de mudança de cor de cinza escura a amarela. Notar ainda no limite esquerdo da foto, um cristal com secção hexagonal. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 40° (X 480).

Química e espectrografia óptica

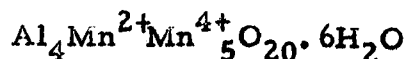
Foram efetuadas análises de uma só amostra, a de agregados tubulares da Fig. 30 (Foto 45), pois era a única que oferecia possibilidades de separação com suficiente grau de pureza.

Análise da litioforita		Elementos menores	
MnO ₂	52,1 %	TiO ₂	0,056
MnO	5,9	Na ₂ O	0,05
Al ₂ O ₃	24,75	K ₂ O	0,021
Fe ₂ O ₃	0,31	MgO	0,026
SiO ₂	0,34	ZnO	0,095
BaO	0,22	CoO	0,065
CaO	0,19	PbO	0,008
H ₂ O ⁺	3,5	NiO	0,035
H ₂ O ⁻	12,17	CuO	0,080
	<hr/>	V ₂ O ₅	0,060
	99,38	Li ₂ O ₅	0,05
			<hr/>
			0,546

Analistas: Santini e Moro (1966) - Mn total, MnO₂, SiO₂ e Li₂O
 Hypolito (1967) - Al₂O₃
 Comerlatti (1966) - K₂O
 Vicentini e Perrier (1966) - H₂O⁺ e H₂O⁻
 Dutra (1966) - Elementos restantes.

A análise desta litioforita é muito semelhante à fornecida por Van der Walt, em amostra procedente de Gloucester, Postmasburg, África do Sul (Villiers e Van der Walt, 1945) e que aparece no trabalho de Wadsley (1950) sob nº 3 dos hidróxidos de manganês, "derivados aluminosos e litiníferos".

Segundo o critério desses Autores, obtivemos para a litioforita aluminosa de Serra do Navio a seguinte fórmula:



Microscopia eletrônica

As eletrofotomicrografias da litioforita tubular atestam a sua natureza de agregados micáceos, com ótima clivagem (0001), secção hexagonal, e ao mesmo tempo, a diversidade do tamanho dos cristais.



Foto 48 - Eletrofotomicrografia de litioforita. Placas de clivagem(0001) deslocadas, das quais obteve-se o eletrodi-
fratograma da foto nº 49 (X 8.000).



Foto 49 - Eletrofotomicrografia de litioforita. Novamente placas de clivagem(0001), tendo uma delas secção nitidamente hexagonal. Existem ainda na foto, porções não desagregadas (X 20.000).

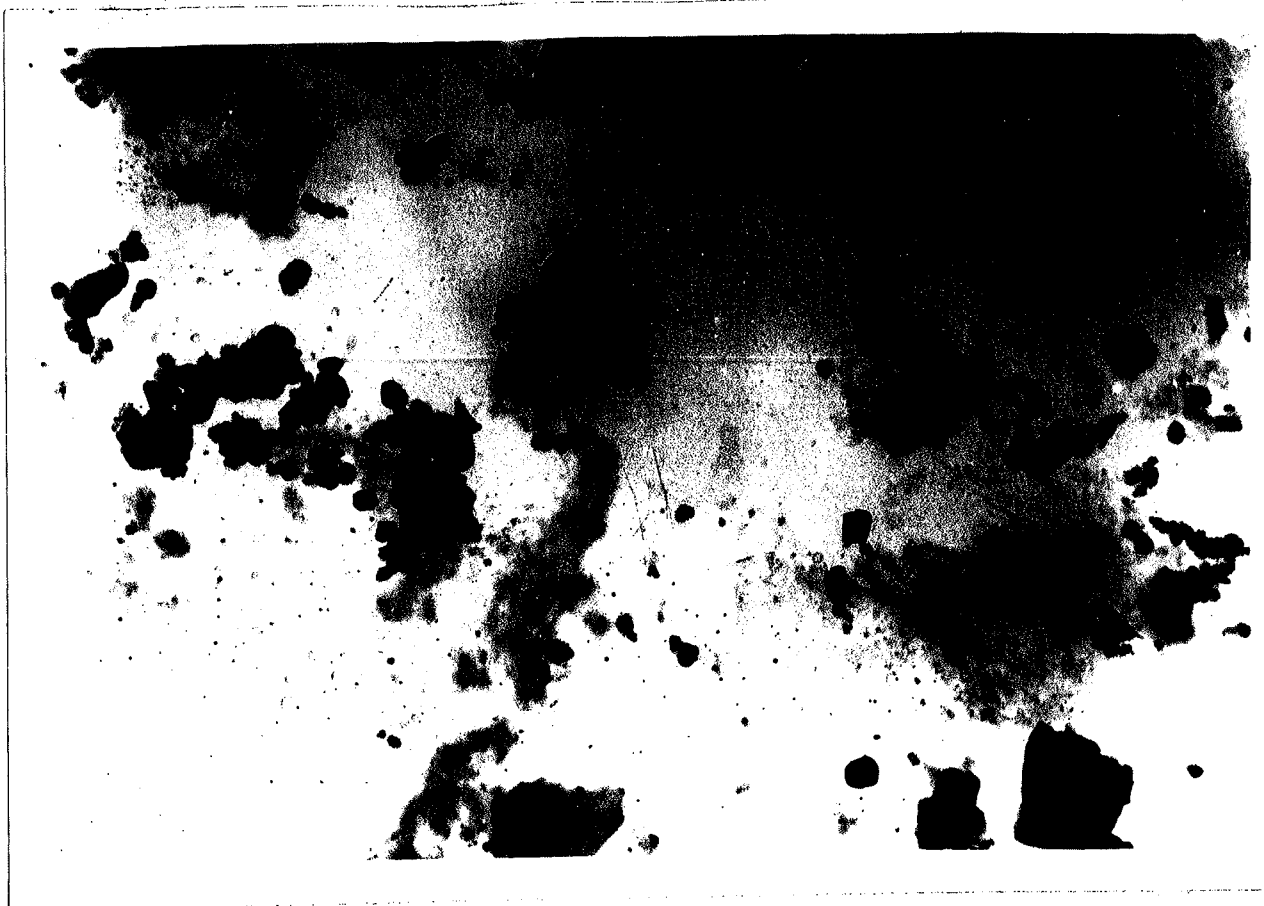


Foto 50 - Eletrofotomicrografia de litioforita. Notar que os agregados são formados por múltiplas placas hexagonais com dimensões médias aproximadas de 0,1 micron e que são empilhadas em disposição paralela (X 20.000).

Difração eletrônica

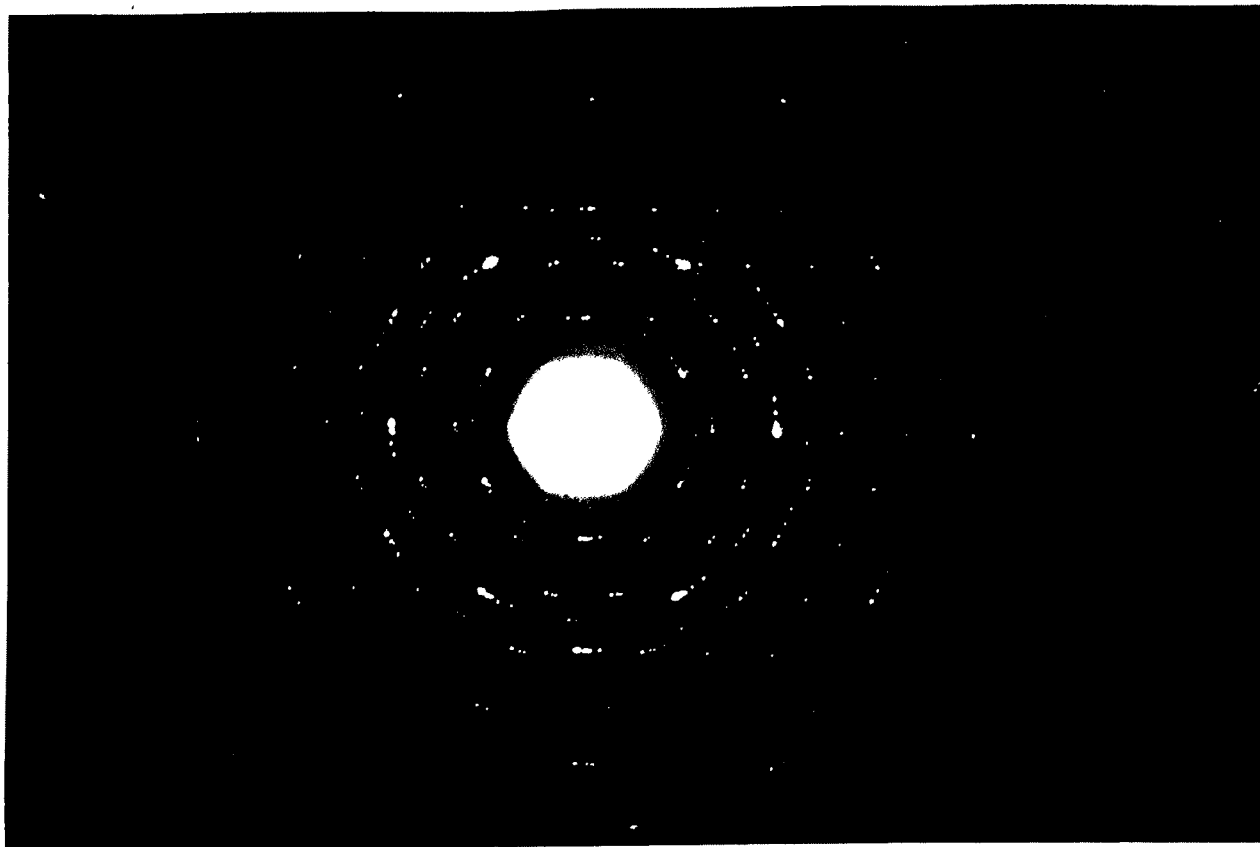


Foto 51 - Difração eletrônica da litioforita, obtida das placas superpostas, vistas na foto 46.
Distância do objeto à chapa fotográfica = 58,4 cm.
Voltagem \approx 80.000 volts.
Comprimento de onda \approx 0,042, Å.
 $a_0 \approx$ 2,7 Å.

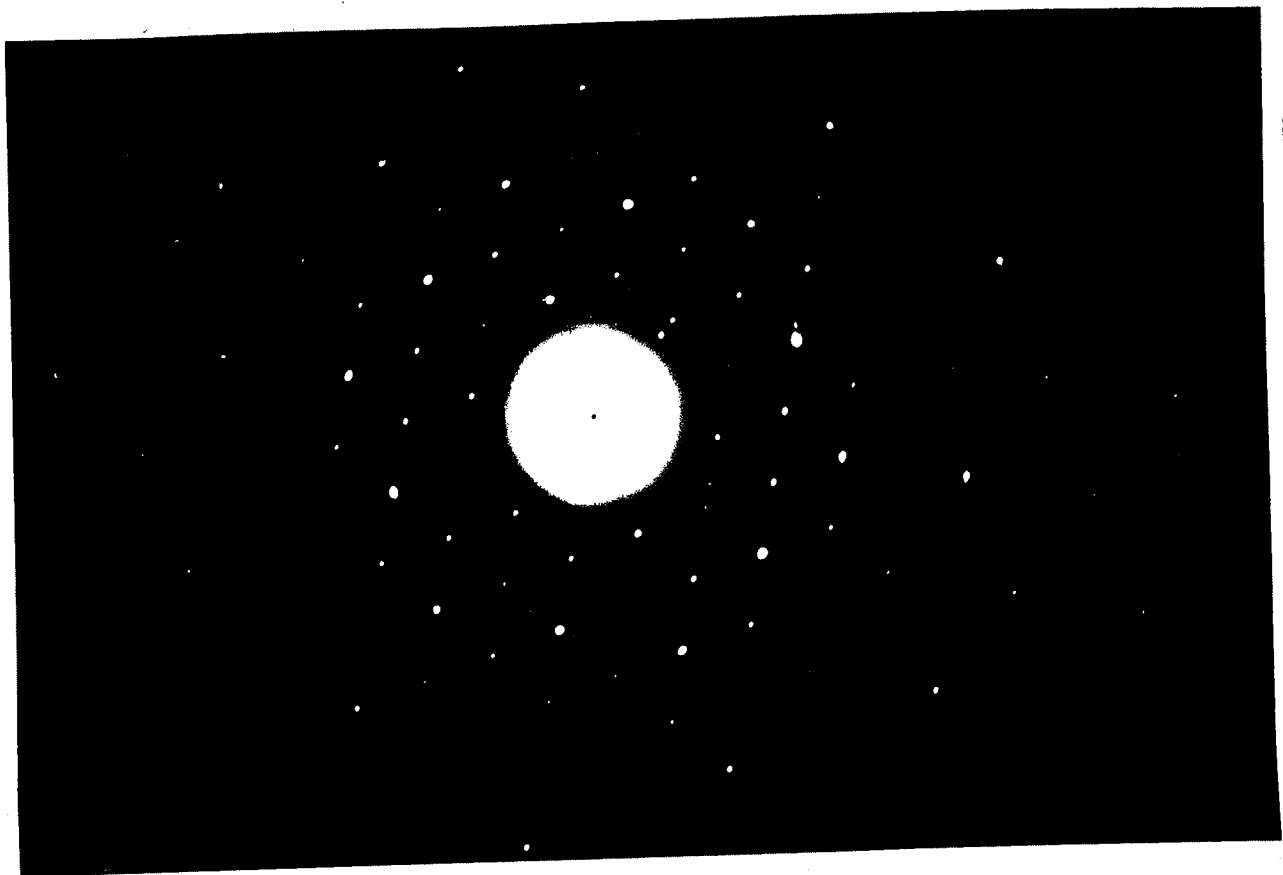


Foto 52 - Difração eletrônica da litioforita, obtida de uma só placa de clivagem (0001).
Distância do objeto à chapa fotográfica = 58,4 cm.
Voltagem \approx 100.000 volts.
Comprimento de onda \approx 0,039 Å.
 $a_0 \approx$ 2,7 Å.

Observação: Tendo em vista a imprecisão do comprimento de onda que é função da voltagem, e a ausência de padrão interno, a discrepância do valor de a_0 (2,7) comparado com o obtido pelo diagrama de pó de raios-X (2,901), é plenamente justificável.

Difração de raios X

Para demonstrar a dificuldade na interpretação dos diagramas de pó, justificando-se o título litioforita-hidróxidos de manganês, é apresentada a tabela nº 13, que compara diagramas de pó de diversos hidróxidos de manganês que contêm outros metais. Ao mesmo tempo, os difratogramas dos minerais de SNV podem ser vistos na tabela nº 14, sendo que alguns mostram raias em meia lua, que indicam hábito micáceo, e difusas, sugerindo uma certa desordem cristalina.

Neste trabalho procurou-se indiciar as reflexões dos diversos diagramas, baseado no método do retículo recíproco, usando também os dados fornecidos pela microscopia e difração eletrônica de uma amostra, como foi visto no capítulo anterior.

A mesma tabela mostra a indicação trigonal, P 3 m, em boa concordância com alguns diagramas, principalmente com o de nº 784. Tal indicação fornece as seguintes constantes reticulares:

$$a_0 = 2,901 \text{ A}$$

$$c_0 = 28,37 \text{ A}$$

Esses valores são ligeiramente diferentes dos obtidos por McAndrew (1951), que considerou uma super-cela com $a_0 = 8,775$ e $c_0 = 56,20$ A, a fim de explicar a presença da raia com espaçamento igual a 4,41 A.

No caso presente (Tabela 14) observam-se também raias não indicadas com as constantes reticulares determinadas, fato que ocorre com frequência diferente nos diversos diagramas.

Tais fatos podem levar às seguintes hipóteses: necessidade de se estabelecer uma super-cela, como fez McAndrew; presença de fases cristalinas com diferentes graus de hidratação; presença de impurezas não identificáveis; impurezas de outros hidróxidos de manganês, com outros metais, como por exemplo todorokita, elisabetinskita e woodruffita; e, necessidade de indicação ortorrômbica semelhante à todorokita e woodruffita e conseqüente mudança do conceito de litioforita.

Algumas decorrências dessas hipóteses podem explicar parcialmente as anomalias verificadas. Assim, uma super-cela indicaria com certeza todas as raias, no entanto, o próprio espaçamento 4,41 A, que justificou tal procedimento para McAndrew, não apareceu nos diagramas obtidos de minerais de SNV. Quanto à segunda hipótese, a experiência diz que em compostos hidratados, sempre existem fases com diferentes graus de hidratação, havendo necessidade, quando se trata de compostos artificiais, de se obter diagramas de várias

TABELA 13

Quadro comparativo dos diagramas de pó de alguns hidróxidos de manganês com outros metais

Elizabethinskita ASTM		Todorokita Ramdohr		Todorokita ASTM		Litioforita Ramdohr		Litioforita ASTM		Woodruffita Ramdohr		Woodruffita ASTM	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
12,3	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9,68	60	9,46	st	9,68	100	9,45	m	9,27	40	9,46	ss	9,51	50
-	-	-	-	7,15	2B	-	-	-	-	-	-	6,99	40
4,75	100	4,75	m	4,80	80	4,71	est	4,70	100	4,68	est	4,77	100
-	-	-	-	4,45	5B	-	-	4,41	5	-	-	4,40	30
-	-	4,33	ss	-	-	-	-	-	-	4,32	ss	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,08	10
3,59	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,48	20
-	-	3,31	m	-	-	-	-	-	-	-	-	3,33	10
3,15	20	-	-	3,22	15	3,14	s	3,13	20	-	-	3,13	20
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,96	s	3,05	10
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,84	5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,63	20
-	-	-	-	-	-	2,49	s	2,52	20	2,52	st/m	2,56	10
-	-	-	-	2,46	20	-	-	-	-	2,44	ss	2,466	40
2,47	30	2,44	s	2,39	40	2,37	st	2,38	80	2,38	s	2,404	50
-	-	2,37	ss	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,35	100	-	-	2,34	15	2,28	ss	2,31	10	2,30	ss	-	-
-	-	2,21	ss	2,22	20	-	-	-	-	2,20	m	2,225	50
-	-	-	-	2,15	5B	-	-	2,15	2	-	-	2,152	10
2,125	10	2,11	ss	-	-	2,13	ss	-	-	2,10	m	2,131	20
-	-	-	-	-	-	2,05	ss	2,06	2	-	-	-	-
-	-	1,97	s	1,98	20	-	-	-	-	1,97	m	1,984	30
-	-	-	-	1,92	5	-	-	-	-	-	-	1,922	10
1,872	100	-	-	-	-	1,88	st	1,886	70	1,89	ss	1,895	20
-	-	1,81	s	-	-	-	-	-	-	1,78	ss	-	-
-	-	1,74	ss	1,75	10	-	-	-	-	1,72	ss	1,747	20
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,680	10
-	-	1,66	ss	-	-	-	-	-	-	1,66	ss	1,660	20
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,62	m	1,636	5
1,574	50	-	-	-	-	1,57	m	1,579	40	-	-	1,592	10
-	-	1,53	s	1,54	5	-	-	-	-	1,52	ss	-	-
1,485	20	-	-	-	-	-	-	1,462	50	1,48	st	-	-
1,442	70	-	-	-	-	1,45	m	1,446	10	-	-	-	-
-	-	1,42	s/m	1,42	30	-	-	-	-	1,41	st	1,423	50
1,380	60	1,37	s	1,39	10	1,39	m	1,396	40	1,38	ss	-	-
-	-	-	-	1,331	50	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,28	s	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,245	20	-	-	-	-
1,235	60	-	-	-	-	1,23	m	1,232	30	1,22	ss	-	-
1,183	40	-	-	-	-	1,18	s	-	-	-	-	-	-
1,148	40	-	-	-	-	1,15	s	1,155	30	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,13	ss	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10	m	-	-
-	-	-	-	-	-	1,07	sss	1,071	10	1,06	ss	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,028	2	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	0,997	2	-	-	-	-

Nota: Ramdohr, 1956: st = stark, forte; s = schwach, fraca; est = sehr stark, muito forte;
 ss = sehr schwach, muito fraca; m = mittel, média
 Todos os diagramas foram obtidos com Fe K α

TABELA 14

Diagramas de pó da Litioforita de SNV
Indiciação hexagonal e diagrama
calculado

hk l	d(A) calc.	SNV(784)		SNV(785)		SNV(776)		SNV(902)		SNV(591)	
		d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l
003	9,459	9,45	10	9,47	9	9,42	7	9,50	8	9,44	9
-	-	-	-	-	-	5,41	1	-	-	-	-
006	4,729	4,73	10	4,74	10	4,73	10	4,71	10	4,73	10
-	-	-	-	4,12	0,5	-	-	-	-	-	-
009	3,153	3,15	5	3,16	4	3,15	2	3,15	4	3,14	6
-	-	-	-	-	-	3,05	0,5	3,02	0,5	-	-
-	-	-	-	-	-	3,01	0,5	2,95	0,5	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2,61	1	-	-
101	2,503	2,50	3	2,50	3	2,51	1	2,49	3	2,51	2
-	-	-	-	-	-	2,45	0,5	-	-	-	-
104	2,368	2,37	8	2,37	7	2,37	3	2,37	7	2,37	8
0,0,12	2,365	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105	2,298	2,29	2	2,30	2	2,30	1	2,29	1	2,30	2
-	-	2,24	1	-	-	-	-	-	-	2,24	1
106	2,219	-	-	2,14	1	2,20	0,5	-	-	-	-
107	2,136	2,14	2	2,13	1	-	-	2,13	1	-	-
108	2,050	-	-	2,04	0,5	-	-	-	-	2,05	1
-	-	2,02	0,5	2,00	0,5	2,02	0,5	2,03	1	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,999	1
109	1,965	1,962	6	-	-	1,964	0,5	-	-	1,958	0,5
0,0,15	1,892	1,883	8	1,884	6	1,881	4	1,879	7	1,886	7
1,0,10	1,881	-	-	-	-	1,872	4	-	-	-	-
1,0,13	1,647	1,646	1	-	-	-	-	-	-	1,638	1d
-	-	1,625	1	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1,610	1	-	-	1,608	1	-	-	-	-
1,0,14	1,578	1,577	0,5	1,579	3d	1,582	0,5	1,575	3	1,579	5
0,0,18	1,576	1,545	1	-	-	1,560	0,5	-	-	-	-
1,0,15	1,511	1,509	1	-	-	-	-	-	-	-	-
110	1,451	1,450	4	1,452	4d	-	-	-	-	1,450	5
1,0,16	1,449	-	-	1,448	4d	1,448	1	1,449	4	-	-
111	1,449	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	1,405	1,411	0,5	1,410	1d	-	-	-	-	-	-
1,0,17	1,390	-	-	1,391	1d	-	-	-	-	1,388	2
116	1,387	1,387	1d	1,384	1d	-	-	1,388	3	1,378	2
1,0,18	1,335	1,330	0,5	-	-	1,354	0,5	-	-	1,329	0,4
-	-	-	-	-	-	1,294	0,5	1,312	0,5	1,302	0,5
1,0,19	1,284	1,285	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1,277	0,5	-	-	1,279	0,5	-	-	-	-
200	1,256	1,259	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
202	1,251	1,250	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,12	1,237	1,236	4	1,239	4d	-	-	1,236	2d	1,236	3
1,0,20	1,235	-	-	1,235	4d	-	-	-	-	-	-
1,1,13	1,224	1,221	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
206	1,214	1,213	0,5	-	-	-	-	-	-	1,208	0,5
207	1,200	1,203	0,5	-	-	-	-	-	-	1,201	0,5
1,0,21	1,190	1,196	0,5	-	-	-	-	-	-	1,193	0,5
-	-	-	-	1,185	2	-	-	-	-	1,186	1
0,0,24	1,182	1,183	3	1,183	2	-	-	1,183	0,5	1,180	1
-	-	1,172	0,5	-	-	-	-	-	-	1,172	0,5
209	1,167	-	-	-	-	-	-	-	-	1,166	0,5
1,1,15	1,151	1,152	2	1,150	1	-	-	-	-	1,151	0,5
1,0,22	1,147	-	-	1,144	1	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,139	0,5	-	-	-	-
2,0,11	1,130	1,133	0,5	-	-	1,136	0,5	-	-	-	-
1,0,24	1,070	1,072	0,5	1,069	0,5	-	-	1,082	0,5	-	-
1,1,18	1,067	1,061	0,5	1,064	0,5	-	-	-	-	-	-
2,0,15	1,046	1,042	0,5	-	-	-	-	1,047	0,5	-	-
1,0,25	1,034	1,034	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0,26	1,001	1,002	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,21	0,998	0,996	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0,31	0,861	0,867	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
0,0,33	0,859	0,842	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-

Fe Kα

Fe Kα

Fe Kα

Cu Kα

Fe Kα

amostras, sintetizadas em tempos e condições diferentes. No entanto, essa hipótese é difícil de provar.

Procurou-se eliminar, dentro das características da interpretação de diagramas de pó, as raia dos minerais conhecidos e possivelmente relacionados com as amostras, como: criptomelana, sericita, grafita, gibbsita, caulinita, grafita, manganita, groutita, etc.

A hipótese da presença de impurezas de outros hidróxidos de manganês com outros metais (como a todorokita, elizabethinskita e woodruffita) explicaria, em parte, a presença de raia como 3, 05; 2, 95; 2, 45; 2, 24; 2, 20; 1, 63; 1, 61; 1, 55 A, etc., que podem ser constatadas nos respectivos diagramas na Tabela 13.

Quanto à hipótese de indicição ortorrômbica, poderia ser viável somente em 2 casos: diagramas 776 e 902, que mais se aproximam dos fornecidos para a woodruffita, para cuja prova, levaria um outro número de considerações.

Pode-se afirmar com muita certeza (ver Difração Eletrônica) que os diagramas de nºs 784 e 785 são de uma substância de elevado grau de pureza, de simetria trigonal holodrônica, cujos dados ópticos e cristalográficos estão estreitamente relacionados à litioforita e de decomposição ligeiramente diferente daqueles apresentados na literatura, como foi discutido no capítulo de análises espectrográficas e químicas.

Estudo térmico

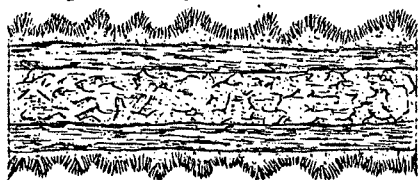
Na Fig. 31 são apresentadas três curvas de ATD, obtidas dos seguintes materiais: 1) parte externa dos agregados tubulares; 2) parte interna; 3) amostra total (Nogueira, 1966), onde se notam os seguintes picos endotérmicos (em °C):

1)	~110	380	460	550	670	775	840	915	
2)	110	390	460	550	615	685	785	908	980
3)	?	410	500		690		860	905	980

dos quais os principais são os compreendidos entre 380 e 410°C; 670 e 690°C; e entre 905 e 915°C. A curva nº 2, que representa os agregados internos dos "tubos", mostra, também, reação endotérmica a 110°C, que corresponde à perda de água de absorção. A curva nº 3 apresenta uma reação exotérmica com pico a 75°C, cuja presença só poderá ser explicada pelo aquecimento inicial desigual da amostra em relação ao padrão usado (coríndon em pó) e diferença de velocidade de aquecimento (mais de 10°/min).

O estudo térmico da amostra total forneceu os diagramas de pó da Tabela 15, dos quais se tiram as seguintes afirma

Figura 30 Litioforita tubular
secção longitudinal



corte transversal



(X 20)

Figura 31

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL LITIOFORITA

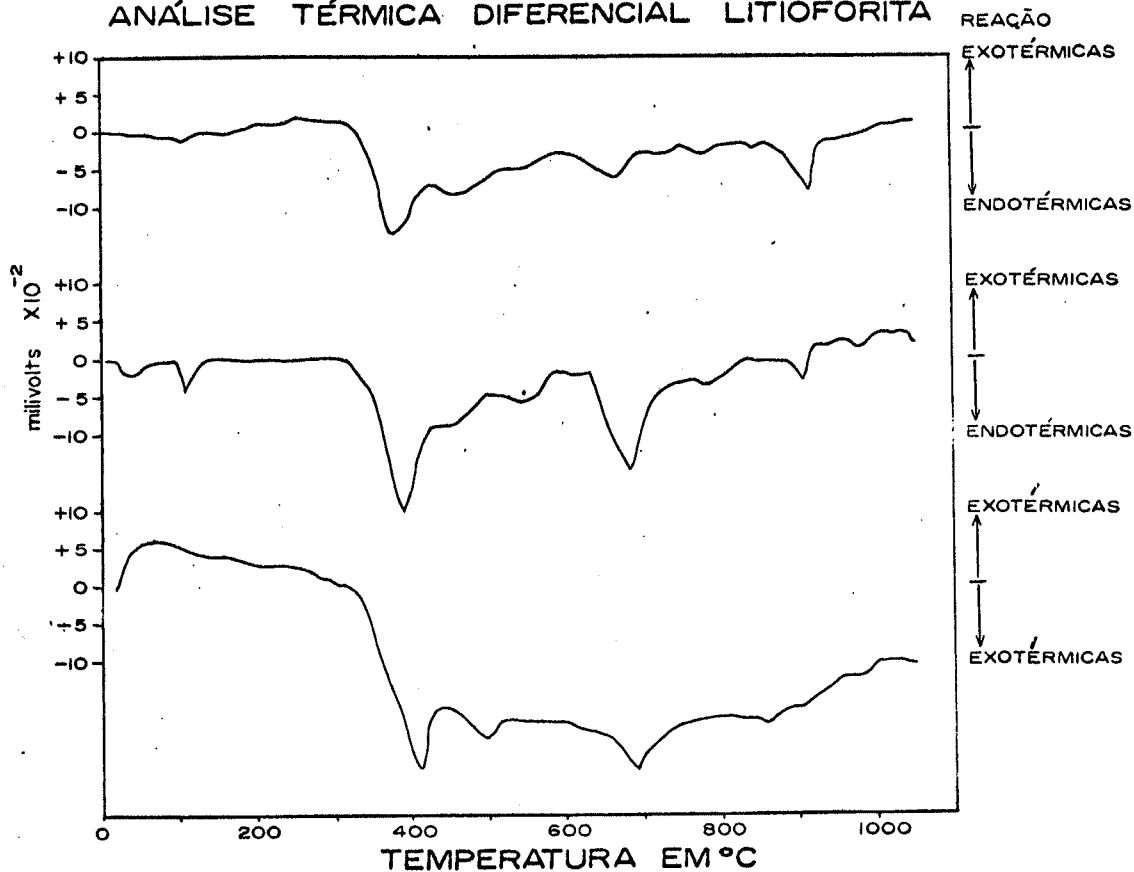


Figura 32

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO DE LITIOFORITA

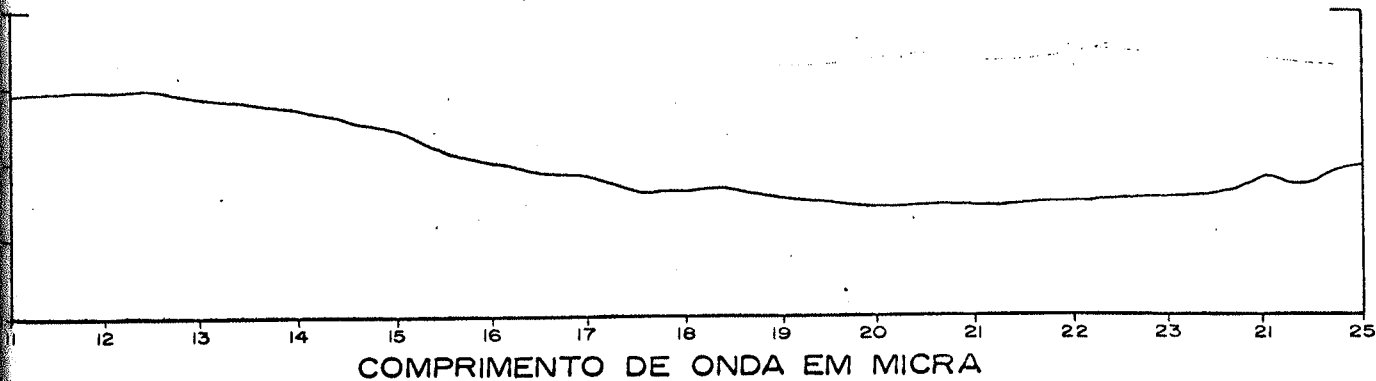


TABELA 15

Diagramas de pó de Litioforita aquecida

SNV(791) 200°C	SNV(793) 300°C	SNV(805) 400°C	SNV(807) 500°C	SNV(844) 600°C	SNV(848) 700°C	SNV(850) 800°C	SNV(852) 900°C	SNV(854) 1000°C									
d(A)	1	d(A)	1	d(A)	1	d(A)	1	d(A)	1								
9,48	9	9,51	1d	2,81	1d	2,43	2d	3,56	2	4,92	8	4,90	4	4,81	4	4,82	7
4,74	10	2,40	1d	2,76	1d	2,27	0,5d	3,34	3	3,81	4	4,49	1	3,81	6	3,48	1
4,55	0,5	2,39	1d	2,63	1d	2,13	2d	3,00	4	3,68	0,5	3,80	6	3,48	3	2,95	9
3,57	0,5	2,34	1d	2,59	1d	1,418	0,5d	2,77	1	3,08	4	3,65	1	2,95	7	2,69	0,5
3,39	5	2,25	1d	2,44	1d	1,341	0,5d	2,71	6	2,89	2	3,50	4	2,69	10	2,51	10
3,15	4	2,13	1d	2,38	1d	1,324	0,5d	2,55	1	2,75	1	3,42	2	2,56	2	2,36	0,5
2,49	1	1,893	0,5d	2,34	1d	1,274	0,5d	2,47	1	2,71	10	3,33	1	2,52	8	2,33	0,5
2,44	0,5	1,658	} 1d					2,41	} 6	2,49	10	3,23	1	2,38	3	2,09	8
2,41	0,5	1,628						2,39			2,44	1	3,13	1	2,35	4	1,739
2,37	7	1,494	1d					2,19	5	2,39	1	3,04	1	2,09	8	1,724	0,5
2,30	1	1,448	1d					2,12	4	2,35	2	2,96	4	1,992	6	1,702	6
2,27	1	1,413	1d					1,990	3	2,10	4	2,83	2	1,903	1	1,605	7
2,24	0,5							1,893	3	2,04	3	2,74	1	1,831	5	1,565	0,5
2,12	1							1,689	3	2,00	1	2,70	10	1,790	1	1,474	8
2,02	0,5							1,664	4	1,785	1	2,63	1	1,739	2	1,407	3
2,00	0,5							1,627	3	1,737	1	2,60	1	1,704	2	1,387	1
1,973	0,5							1,590	3	1,691	1	2,56	1	1,651	7	1,375	2
1,863	6							1,414	2	1,658	4	2,50	6	1,604	7	1,319	3
1,806	0,5							1,381	2	1,614	2	2,39	1	1,515	2	1,271	5
1,769	0,5							1,319	1	1,599	2	2,34	4	1,496	1	1,257	2
1,727	1							1,302	1	1,577	2	2,09	6	1,476	4	1,239	1
1,697	1									1,538	3	1,993	4	1,440	3	1,225	0,5
1,673	0,5									1,513	1	1,834	2	1,407	5	1,216	0,5
1,613	0,5									1,487	1	1,779	1	1,393	1	1,203	3
1,577	2									1,441	2	1,652	7	1,375	3	1,168	2
1,534	0,5									1,410	2	1,605	4	1,360	1	1,151	0,5
1,505	0,5									1,381	2	1,574	1	1,270	2	1,146	0,5
1,461	0,5									1,372	1	1,558	1	1,239	2	1,125	1
1,450	2									1,352	1	1,514	2	1,183	2	1,114	4
1,424	0,5											1,443	3	1,167	2	1,085	6
1,396	0,5											1,410	3	1,149	2	1,043	3
1,368	1											1,378	2	1,116	1	0,983	1
1,352	0,5											1,357	1	1,101	1		
1,342	0,5													1,088	1		
1,313	1													1,071	1		
1,284	0,5													1,071	1		
1,268	0,5																
1,246	1																
1,237	1 D																
1,222	0,5																
1,203	0,5																
1,193	0,5																
1,182	0,5																
1,148	0,5																
1,065	0,5																
0,999	?																

Nota: Todos os diagramas foram obtidos com radiação Fe K α

ções:

- 200°C - diagrama de litioforita
- 300°C - traços de litioforita e predominância de material amorfo
- 400°C - substância amorfa
- 500°C - idem
- 600°C - amorfo e mais uma fase de cristalização incipiente (bixbyita)
- 700°C - Mn_2O_3 - bixbyita
- 800°C - bixbyita predominante; presença de pequena quantidade de Mn_3O_4 (tipo espinélio), ou $(Mn, Al)_3O_4$
- 900°C - quantidades semelhantes de Mn_2O_3 e Mn_3O_4
- 1000°C - praticamente só Mn_3O_4 (espinélio cúbico) ou mais provavelmente $(Mn, Al)_3O_4$

O cálculo dos parâmetros a partir dos diagramas apresentados, deram para

$$Mn_2O_3 (800^\circ C): a_0 = 9,352 \pm 0,003A \text{ (cúbico)}$$

e para

$$Mn_3O_4 (1000^\circ C): a_0 = 8,340 \pm 0,003A \text{ (cúbico)}.$$

Comparando-se as curvas de análise térmica com os resultados dos diagramas de pó da litioforita aquecida, conclui-se que a reação endotérmica mais visível, a 400°C aproximadamente, representa a "amorfização" da litioforita. Próximo a 700°C está a temperatura crítica de formação do Mn_2O_3 (bixbyita), a qual, no entanto, parece já se formar desde 600°C.

O pico em torno de 910°C representa a transformação de Mn_2O_3 em Mn_3O_4 que, provavelmente, começou a se formar desde 780°C. É curioso notar a ausência de Mn_3O_4 tetragonal (hausmannita), o que se deve, talvez, à presença de outros metais, que levam à formação de um espinélio com Al, Zn, Co, etc.

Espectro de absorção de raios infravermelhos

O espectro de absorção de raios infravermelhos, visto na Fig. 32, foi obtido da amostra de litioforita tubular, cujo diagrama de pó é o de nº 785 da Tabela 14.

Como se verifica na Fig. 32, a curva da litioforita é desprovida de picos de absorção. Apenas merece menção

uma irregularidade a 17.4μ , numa região de maior absorção compreendida entre 19.5 e 20.8μ e um tênue pico a 24.3μ .

A única referência bibliográfica de infravermelho de hidróxido de manganês com outro metal (Omori, 1964) atribui, à todorokita, uma banda larga de absorção entre 14 e 20μ .

Ocorrência

A litioforita ocorre de maneira dispersa e, em pequena porcentagem, em amostras de minério gondítico, associada a granadas alteradas, caulinita, gibbsita e MnO_2 , como bem descreveu Castro (1960).

É encontrada em cavidades, formando agregados já descritos como tubulares, praticamente isolados, apenas com pequenas impregnações de argila vermelha (Foto 45). Forma, associando-se à grafita, sericita e caulinita, agregados lamelares, concentrados também em cavidades (Foto 44). Do exame de secções polidas, deduz-se existirem concentrações lineares de agregados de litioforita, associados a α MnO_2 e outro mineral que se desagrega com o polimento. Essas concentrações são maiores em certas faixas, dando à secção uma textura xistosa, salientada pela baixa refletividade da litioforita em contraste com a da criptomelana.

Minerais de ganga

A ganga do minério de Serra do Navio é formada quase essencialmente de minerais secundários, produtos da meteorização do protominério e das rochas encaixantes: minerais argílicos, micas secundárias, hidróxidos de ferro e de alumínio, sílica, quartzo e hematita, além de grafita, granada e silicatos hidratados remanescentes.

As argilas estão comumente associadas ao minério, principalmente quando próximas às encaixantes, não se referindo aqui ao produto do intemperismo dos xistos que se misturam mecânicamente com o minério, por ocasião do desmonte.

As soluções que carregam manganês e ferro percolam as encaixantes, ao longo dos planos de xistosidade e em uma primeira fase precipitam-se os hidróxidos de ferro (goethita), formando um sistema de veios, concordantes ou não com a xistosidade. Esse arcabouço é posteriormente substituído por minerais de manganês, que, no entanto, substituem preferencialmente a argila.

Esses preenchimentos e substituições se verificam em graus diversos. No corte quase vertical (desmonte) da mina

T4 - e em vários níveis da T20 - pode-se constatar a passagem gradual de xisto decomposto (quase só argila) a minério de alto teor, tendo, como zona intermediária, uma mistura de argila e óxidos de manganês que constitui o minério xistoso (Foto 64).

Em certas amostras nota-se a presença de bolsas de argila compacta, rígida, apresentando sinais de pressões e deslocamentos. Notam-se, além de fraturas, superfícies lisas e polidas em forma de "slickensides". A hematita está associada a essas amostras. (Foto 61).

A argila embora em pequena quantidade faz parte integrante do minério de alto teor, sendo, muitas vezes, o principal produto da decomposição de silicatos, especialmente das granadas (Foto 64).

Mineralogicamente, a espécie predominante de argila, é a caulinita(90%), tendo sido também constatada a presença de dickita, de hidromicas (illita) e misturas de identificação difícil. As micas estão sempre presentes e associadas aos minerais de argila, ou formando acúmulos em cavidades, onde foi possível sua preservação. Em amostras de minério do tipo gondítico, a mica representa, provavelmente, o produto de intemperismo de anfibólios e piroxenóides. A variedade mineralógica mais freqüente é a muscovita, comumente como sericita.

Os hidróxidos de alumínio aparecem em cavidades ou disseminados em minério xistoso; também associados à criptomelana e hidróxidos de ferro nas concreções superficiais("gran zons") e na forma de minúsculos esqueletos associados à argila que preenche os pequenos espaços vazios deixados pela decomposição das granadas (Foto 57).

A gibbsita bem cristalizada, de hábito prismático achatado, com geminação polissintética ou dupla, é encontrada capendo a parte interna de cavidades cristalizadas sobre criptomelana (Foto 58). Em certos casos, sobre a gibbsita, depositam-se precipitados coloidais formados por mistura de sílica, goethita e provavelmente boehmita (Foto 62). Presume-se que esta última seja também constituída de agregados microcristalinos e isotropos, que compõem estágio de decomposição de núcleos silicáticos (Foto 59).

Os hidróxidos de ferro são comumente associados ao minério em formação, desde o processo de alteração do proto-minério até a substituição do xisto encaixante. Ocorrem também, em certas porções do minério de alto teor, como concreções coliformes ou estalactíticas que podem atingir massas de até 50 cm (Foto 53). É relativamente comum a goethita estalactítica nas cavidades. Outra ocorrência forma películas, que se interpoem entre os estratos coliformes de criptomelana. Os hidróxidos de ferro constituem parte importante na constituição e cimentação dos "gran zons", ao mesmo tempo que, disseminados na argila superficial, dão a esta, tonalidade vermelha.

A hematita foi encontrada em quantidade razoável ape

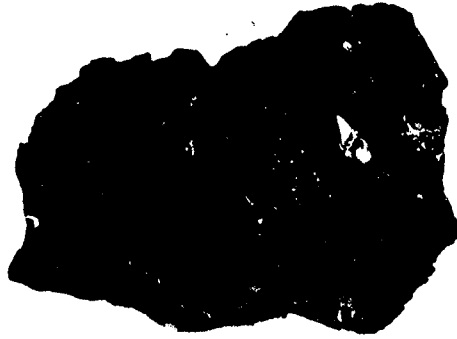


Foto 53 - Amostra constituída essencialmente de goethita de hábito coliforme, encontrada em massas dentro de minério de alto teor (X 0, 8).

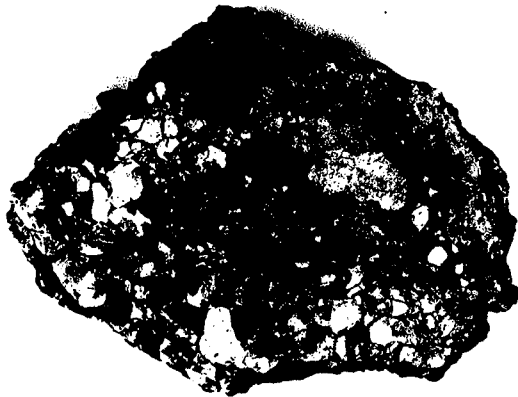


Foto 54 - Criptomelana (partes escuras) formando arcabouço onde são aprisionadas massas de argila brechada (partes brancas e acinzentadas da foto) (X 0, 4).

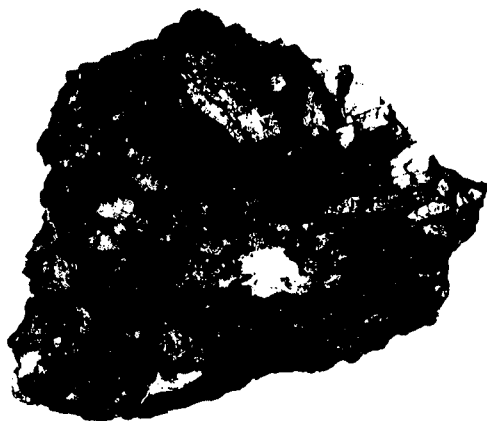


Foto 55 - Trechos preservados de antigos veios de quartzo brechados e cimentados por goethita e criptomelana' (X 0,4).

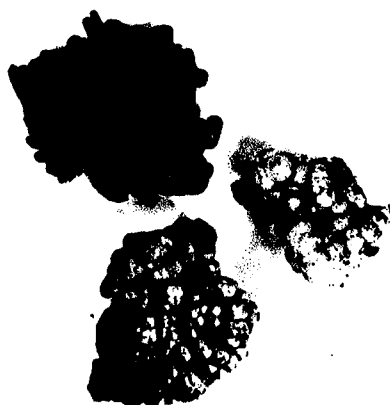


Foto 56 - Gibbsita bem cristalizada (em branco) sôbre criptomelana de hábito botrioidal (X 0,8).

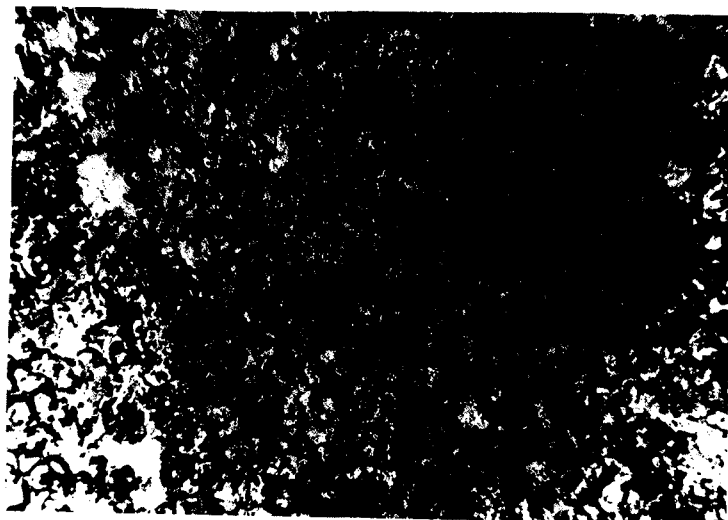


Foto 57 - Ganga de minério gondítico. Nota-se a substituição por óxidos de manganês da parte central e circundante de muitas granadas, cujos vestígios podem ser reconhecidos por agregados de gibbsita e alumina amorfa (boehmita) que definem suas antigas bordas. Os óxidos de manganês são essencialmente criptomelana, com pequena quantidade de litioforita. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols a 45° (X 30).



Foto 58 - Gibbsita bem cristalizada formando veios, e em parte disseminada em minério secundário de alto teor. Foto micrografia de lâmina delgada, nicols cruzados (X 30).



Foto 59 - Núcleo de mistura íntima de criptomelana, óxidos de manganês e de ferro e silicatos hidratados finos, circundado por criptomelana coloforme. A refletividade, dessa mistura é maior do que a da criptomelana circundante. Existem ainda reflexões internas avermelhadas e texturas semelhantes às da foto 16. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 45° (X 30).

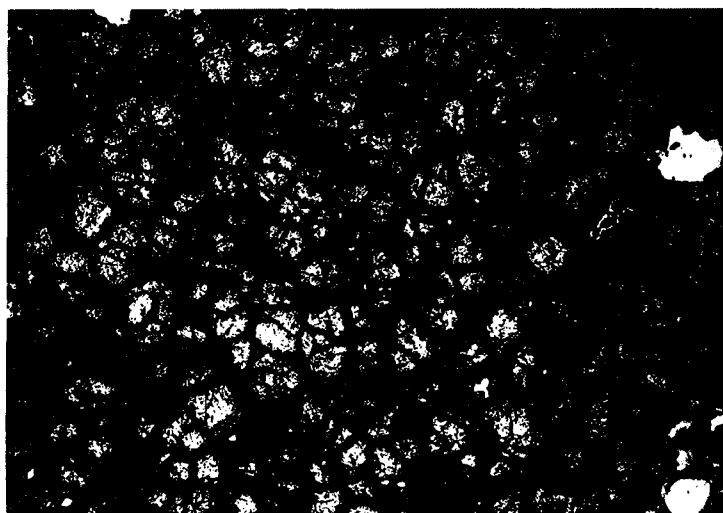


Foto 60 - Granadas praticamente inalteradas, a não ser em certas fendas ou fraturas, encontradas em minério gondítico, em avançado estado de enriquecimento residual. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 38).



Foto 61 - Massa argilosa compacta e rígida, apresentando fraturas, superfícies lisas e polidas, como que esmaltadas e "slickensides". Na base existe criptomelana, e no seu interior hematita (X 0,4).

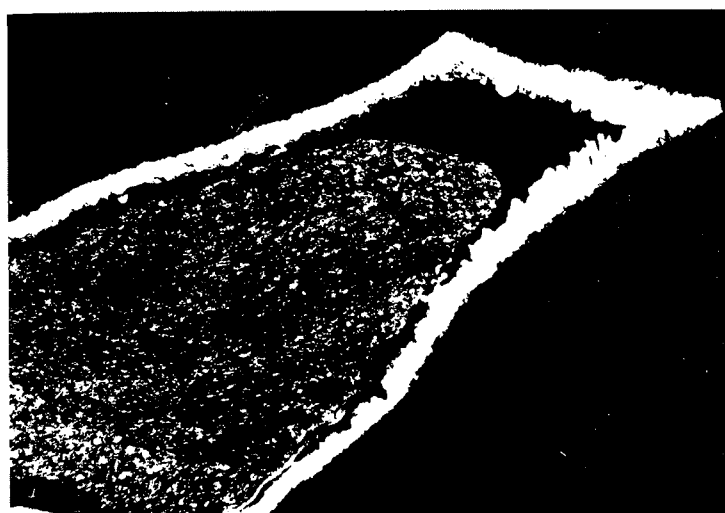


Foto 62 - Preenchimento de cavidade de minério de alto teor (criptomelana), primeiramente por uma faixa de gibbsita cristalizada segundo prismas dispostos perpendicularmente às paredes, seguida posteriormente pela precipitação de goethita, sendo a parte interna constituída por mistura de sílica e limonita, que embora intimamente associadas, concentram-se mais em certas faixas dando à parte central um ligeiro aspecto xistoso. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols des cruzados (X 30).



Foto 63 - Cavidade de minério de alto teor preenchida por opala manganésifera, a partir da qual, continuou se formando criptomelana. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 75).



Foto 64 - Caulinita, em forma de agregados em "sanfona" formando a ganga de minério de bom teor do tipo xistoso. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols paralelos (X 30).

nas na amostra de massas de caulinita endurecida que sofreu pressão (com "slickensides")(Foto 61). De resto, ocorre em forma disseminada (traços) no minério gondítico.

O quartzo, embora não seja comum, ocorre em veios constituídos de cristais fragmentados, de cor branca leitosa; muito impregnado de impurezas limoníticas, o que leva a crer que tenha tido origem secundária, tendo todavia se formado antes do minério. Normalmente, os trechos preservados desses antigos veios de quartzo são brechados e cimentados por goethita (Foto 55).

A sílica, sob a forma de opala, é encontrada associada ao minério de alto teor; geralmente é maciça, sem estrutura e com coloração avermelhada, talvez devido à impregnação de limonita (Fotos 62 e 63).

A grafita ocorre geralmente em amostras de minério gondítico, podendo atingir, às vezes, 5%. Em uma amostra de teor pouco mais elevado, ela está associada à litioforita e sericita.

Ainda fazem parte da ganga: granadas, silicatos não totalmente alterados, turmalina, bem como cloritas dos xistos em processo de mineralização.

GÊNESE

Considerações gerais

A natureza dos constituintes do minério e da ganga, o estudo das texturas, as relíquias dos protominérios, a possibilidade de se seguir ao microscópio seu intemperismo e decomposição e o conhecimento em profundidade permitem afirmar que o minério de manganês de SNV é supergenético. Sua formação está relacionada ao intemperismo do protominério (para isso existindo condições climáticas, topográficas e geológicas adequadas) e conseqüente enriquecimento por concentração, resultante dos fenômenos de solução, transporte e redeposição de óxidos e hidróxidos de manganês.

A controvérsia que parece existir na literatura (Castro, 1963) deve-se restringir, somente, à origem do protominério e à presença, aqui, de sulfetos e óxidos de manganês de alta temperatura.

A composição mineralógica, os aspectos genéticos e metamórficos do protominério, têm sido discutidos por vários Autores, conforme foi visto no capítulo de trabalhos prévios. Segundo consta, as rochas do Grupo SNV que contêm o queluzito são parametamórficas. Os antigos sedimentos sofreram meta-

morfismo regional de catazona, subfácies sillimanita-almandina do fácies anfíbolito (Scarpelli, 1966). Discute-se ainda possíveis efeitos de metamorfismo de contato e de soluções hidrotermais, porém restritos na importância e influência. A presença de sulfetos ou óxidos de manganês de alta temperatura constitui ainda ponto de discussão.

Os trabalhos anteriores citam os seguintes minerais de manganês: rodocrosita, espessartita, rodonita e tefroíta. Park (1956) faz referência duvidosa à hausmannita e em outros trabalhos notam-se citações de alabandita e piemontita (Marotta et al, 1966 e Scarpelli, 1966).

Na presente investigação constataram-se os seguintes minerais: rodocrosita e outros carbonatos com manganês (manganosiderita e mangano-calcita), espessartita e piralspita, rodonita e piroxmgangita, tefroíta e richterita. Não foram encontradas alabandita e piemontita, fato esse que pode denotar o caráter acidental de sua ocorrência e a sua relativa importância como fonte para as soluções mineralizantes. Esse ponto de vista, aliás, prevalece quando se quer compreender a existência de óxidos primários de manganês, a fim de se justificar o alto teor do minério em relação ao do protominério. A presença de grafita no protominério e a associação deste com fácies grafitoso do quartzo-biotita xisto, bem como a presença de pirita e pirrotita, indicam ambiente redutor para a deposição dos sedimentos. Deve-se esperar portanto, que o manganês tenha se depositado na forma de carbonato, como impureza do "chert" ou dos sedimentos argilosos pelíticos ou, ainda, como sulfetos. Essas conclusões fundamentam-se no trabalho de Horem (1947) sobre o Morro da Mina, MG. Por outro lado, o atual conhecimento da paragénese do protominério justificaria, antes dos óxidos, a presença de outros silicatos com teor mais elevado de manganês. Assim, de um lado, a presença de calcita, quartzo e piralspita e, de outro, a não constatação de braunita, bementita, neotocita, alleghanyita, etc. põem em dúvida a existência de óxidos de manganês.

Um estudo detalhado do protominério é aconselhável pois existem muitas analogias com os distritos de Lafayette, Saída e São João del Rey, em Minas Gerais.

O caráter supergenético do minério, entretanto, parece estar fora de dúvida. Marotta et al. (1966) relacionaram a gênese do minério à meteorização profunda dos horizontes dos protominérios e insistiram como fatores de ativação dos processos de enriquecimento supérgeno: o clima, a vegetação e a topografia. Como fatores de concentração discutiram influências estratigráficas, fisiográficas e estruturais.

Segundo Pieruccini (1956), o manganês, em forma mais ou menos dispersa na rocha, é carregado por soluções que produzem a alteração sub-aérea (intemperismo), sob as formas de bicarbonato ou de dióxido hidratado.

Para Savage (1936), o manganês é transportado em meio ácido como carbonato ácido, até que a solução se torne li-

geiramente alcalina. Quando isto ocorre pode se formar o hidróxido instável $[Mn(OH)_2]$. Nestas circunstâncias, num dado momento, podem existir, em solução, simultaneamente as duas formas em equilíbrio instável. O $[Mn(OH)_2]$ pode ser oxidado e precipitado como $MnO(OH)$, que por sua vez pode se transformar em MnO_2 , quando se encontram condições mais oxidantes.

Diversos Autores (Savage, 1956; Park, 1956; Krauskopf, 1965) dão importância à ação de bactérias na deposição do manganês, do mesmo modo que à ação catalítica do MnO_2 já formado.

Em SNV, a alternância de estações chuvosas e secas favorece a possibilidade de existência alternada de meio ácido (solução) e neutro ou mesmo ácido (deposição), na zona de oxidação. Resta citar, ainda a criação de condições favoráveis para solução com presença quase constante de carbonatos e para a deposição a ação de bactérias, além do efeito catalizador do minério já formado.

Sakamoto (1960), comparando o comportamento geoquímico do Fe e do Mn, concluiu que o Fe precipita-se em profundidades rasas com pequeno aumento de pH, enquanto o Mn precipita-se em pH mais elevado razão pela qual é normalmente encontrado a maiores profundidades. O Fe, precipitado na zona superficial, está sujeito à solubilização e transporte lateral pelas águas meteóricas, enquanto o Mn é protegido pela sua formação a maiores profundidades.

De maneira geral, pode-se dizer que o manganês é solubilizado e transportado por soluções ácidas de baixo pH e precipitado em condições menos ácidas e oxidantes (na forma de óxidos, como os do minério de SNV).

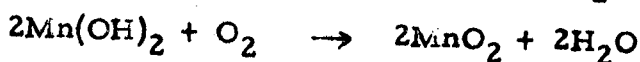
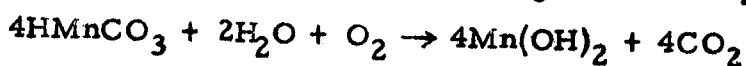
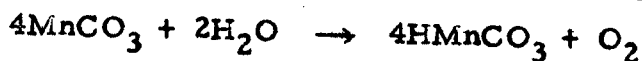
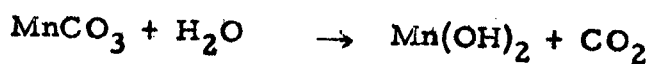
Em trabalho recente Barbour (1966), relacionou o enriquecimento do protominério a uma fase de laterização regional de idade terciária. Esta relação foi inferida pelo fato dos nódulos lateríticos ferruginosos estarem associados à concreções manganesíferas "grazons", na zona de laterização. A precipitação secundária de óxidos e hidróxidos de Mn processa-se ainda hoje em zonas úmidas, formando laterita rica de Mn, com cimento hidratado, mole.

A formação do minério, em geral, está relacionada à laterização, como o conjunto de fenômenos de alteração das rochas, em clima quente e úmido, com alternância de estações secas e pluviosas, que conduz à lixiviação rápida e completa dos componentes mais solúveis, resultando a liberação dos óxidos de ferro, manganês, alumínio e sílica. Esta última migra arrastando o Ca, Mg e K. Quando a rocha decomposta é uma rocha comum, a alumina e os sesquióxidos de ferro permanecem "in situ", dando origem à laterita, bauxita, solos ferralíticos. Quando a rocha é manganesífera dará origem ao minério de manganês.

Intemperismo do protominério

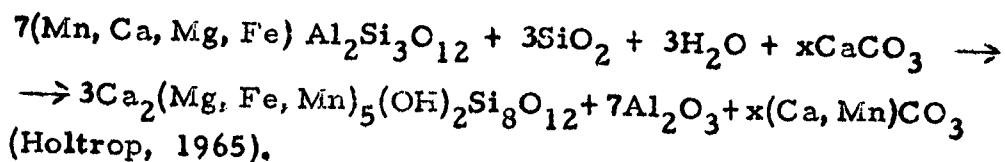
Em SNV, a classificação em 4 tipos fundamentais de minério está relacionada com a decomposição dos minerais de manganês, do protominério, com o transporte e deposição das soluções enriquecidas, e com a ação mineralizante ascendente e lateral dessas soluções.

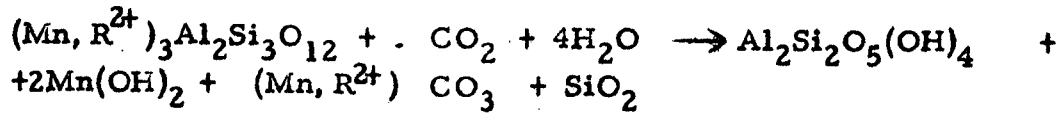
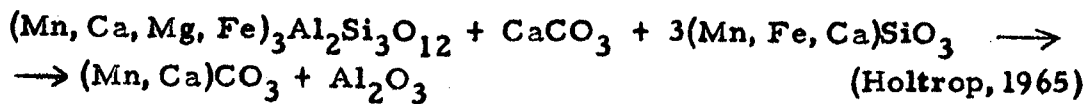
Os minerais de manganês do protominério - silicatos e carbonatos - pela ação intempérica que produz a meteorização das rochas, fornecem o manganês para as soluções. Os carbonatos, rodocrosita, mangano-calcita e mangano-siderita - podem simplesmente solubilizarem-se e serem transportados. Em alguns casos, no entanto, a decomposição do carbonato é seguida da deposição direta de óxido de manganês nas porções periféricas, planos de clivagem ou em pontos disseminados. Nota-se a formação, nesses locais, de películas castanhas ou negras de óxidos complexos de manganês, geralmente gelatinosos, que posteriormente tendem a formar a criptomelana (Foto 68) e, em condições de maior liberdade, os hidróxidos que, por oxidação, se transformam em pirolusita.



A granada espessartita apresenta diferentes padrões de decomposição. Algumas são praticamente pseudomorfizadas por carbonatos (Foto 66). Outras decompõem-se em anfibólio, carbonato e alumina (Foto 70). Em certas granadas a antiga forma está preenchida praticamente por mistura de caulinita, gibbsita e óxidos de manganês. Existem granadas cuja decomposição resultou em raias de hidróxidos de ferro limitando regiões de óxido de manganês com veios de caulinita. Sericita e illita, às vezes preenchem o espaço das antigas granadas.

Em geral, a decomposição das granadas tem disposição radial, controlada por planos de contacto de geminações e certos planos cristalográficos como ((110)) e ((100)). (Fotos 66 e 68).





Os piroxenóides, rodonita e piroxmangita alteram-se em rodocrosita, hidróxidos de manganês e sílica, passando por estágios intermediários de silicatos hidratados finos (Foto 73). A piroxmangita, ao lado da rodonita, está sempre mais alterada.



A olivina, praticamente inalterada, deve decompor-se em rodonita e rodocrosita, que por sua vez seguem os padrões descritos esquematicamente acima (Foto 65).



Os anfibólios manganésíferos, richterita (Mn-cumingtonita, gedrita), na maioria já representando produto de alteração de granada e piroxênio (Fotos 67, 70 e 73), alteram-se em clorita, argila e hidróxidos de manganês, ferro e alumínio.

Formação dos diferentes tipos de minérios

A precipitação de óxido de manganês, próximo aos minerais decompostos e solubilizados; a lixiviação da sílica; a migração dos hidróxidos de ferro para as zonas próximas à superfície; e o aproveitamento da alumina quer na formação de caulinita, sericita, ou mesmo, como hidróxido, levam à formação de minério residual, onde certas características da rocha mãe ainda são notadas. Tal é a gênese do chamado minério gondítico, cujas características físicas já foram definidas em outro capítulo.

O minério gondítico representa geneticamente o enri-

quecimento residual do protominério.

As soluções transportam o manganês na forma de carbonato e di-hidróxido que, em condições oxidantes, depositam o manganês ou na forma de α - MnO_2 ou de hidróxidos. Assim ocorre a mineralização das rochas encaixantes, em geral xistos extremamente decompostos, ou então das lentes de material estéril dentro do minério, formando o que se chama de minério xistoso.

Esse representa geneticamente o preenchimento e substituição, por óxidos de manganês, das rochas encaixantes, e mineralização das lentes de xistos, antes intercalados no protominério, e que se transformaram em massas argilosas mineralizadas.

A migração lateral e ascendente das soluções, acompanhando degradação do horizonte laterítico, forma o minério laterítico. Este é caracterizado pelos blocos rolados, argila residual, as concreções denominadas "granzons" e a capa laterítica que capeia as encaixantes, mesmo a distâncias consideráveis do núcleo de minério. Os "granzons", principalmente quando pequenos, são formados de núcleo de goethita e quartzo detrítico, em tôrdo do qual, camadas de óxidos de ferro e de manganês se alternam. Superficialmente estes são isolados, imersos em matriz de argila vermelha, porém, a medida que aumenta a profundidade, eles se tornam maiores (3 a 5 cm) de formas mais irregulares e com saliências e reentrâncias mais pronunciadas, havendo, cada vez mais, agregação e cimentação dos esferulitos em massas maiores, podendo atingir, alguns agregados de esferulitos, até 30 cm.

A posição topográfica do minério - localizado nas regiões mais elevadas - e as condições climáticas de alterância de estações secas e chuvosas, favorecem o caráter cíclico de solução e deposições de manganês, fenômeno que é acompanhado da lixiviação dos minerais de ganga, contribuindo para a formação do minério de alto teor. Este, geneticamente, representa o produto final da substituição e enriquecimento do protominério ou do minério de outros tipos, por mobilização da ganga e redeposição de óxidos de manganês nos espaços vazios, fendas e fraturas. Como resultado, não existe mais vestígios da rocha original, sendo que o minério é rico em minerais de hábito mamelonar e botrioidal e cavidades com cristais de piro lusita.

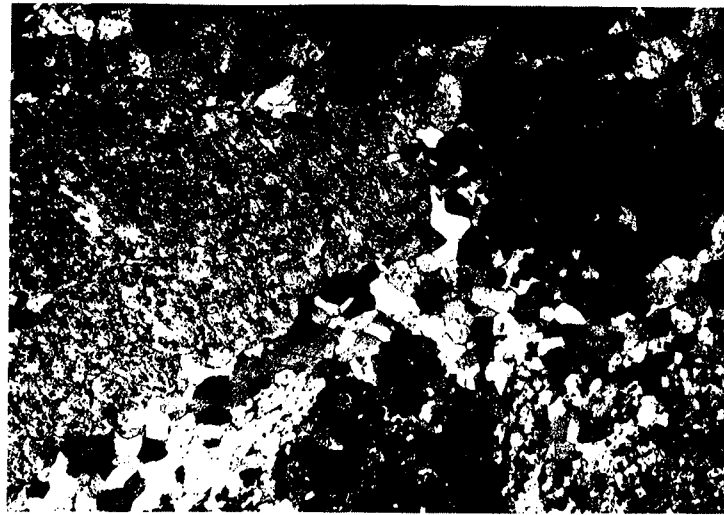


Foto 65 - Porfiroblastos de tefroita e de granada e carbonato fino que as circunda. A rodocrosita é inclusão tanto da granada como da olivina. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols cruzados (X 30).

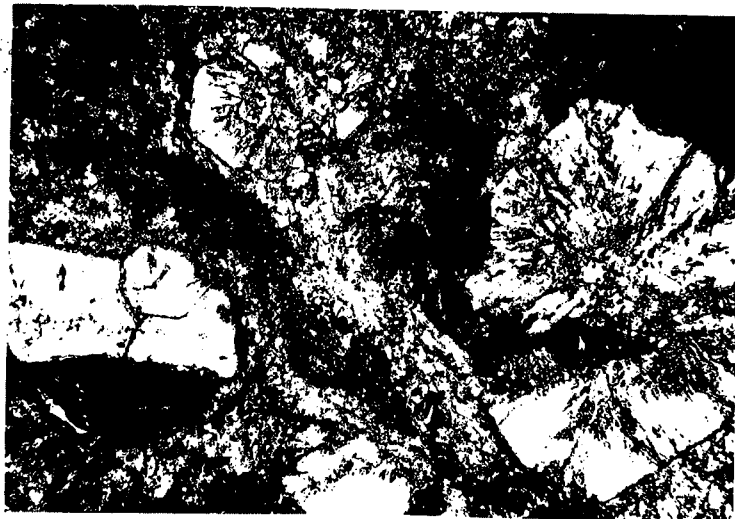


Foto 66 - Minério gondítico onde se nota a transformação em uma mistura de carbonato fino, acastanhado, com limonita e óxido de manganês. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 30).

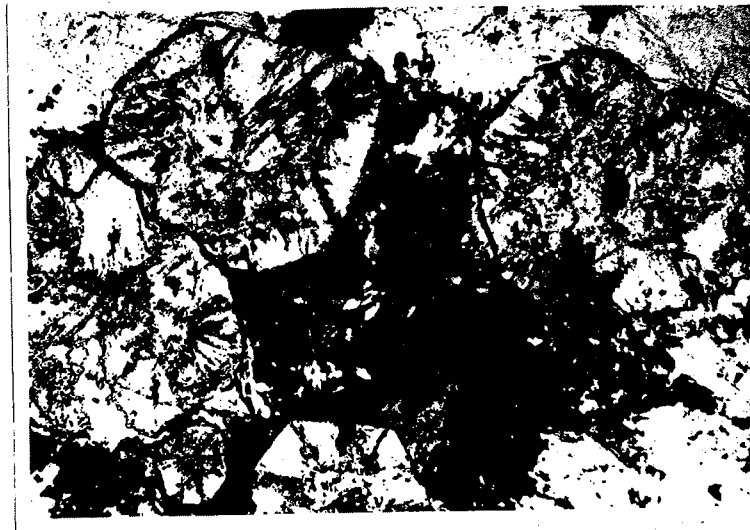


Foto 67 - Granadas decompondo-se irregularmente, pigmentando-se de uma mistura escura de carbonato fino e óxido de manganês. Nos cantos superiores existem anfibólios aciculares (gedrita). Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 30).

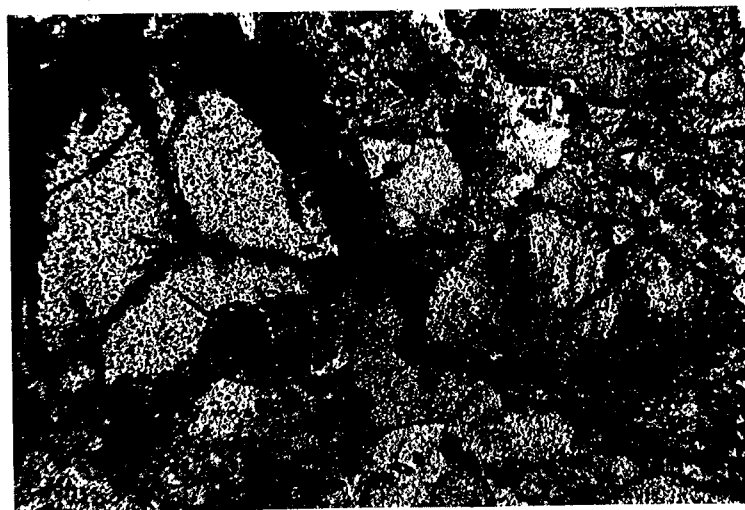


Foto 68 - Espessartita sendo transformada em óxidos de manganês nas bordas e em veios radiais, secção de planos de contacto de geminação. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 75).

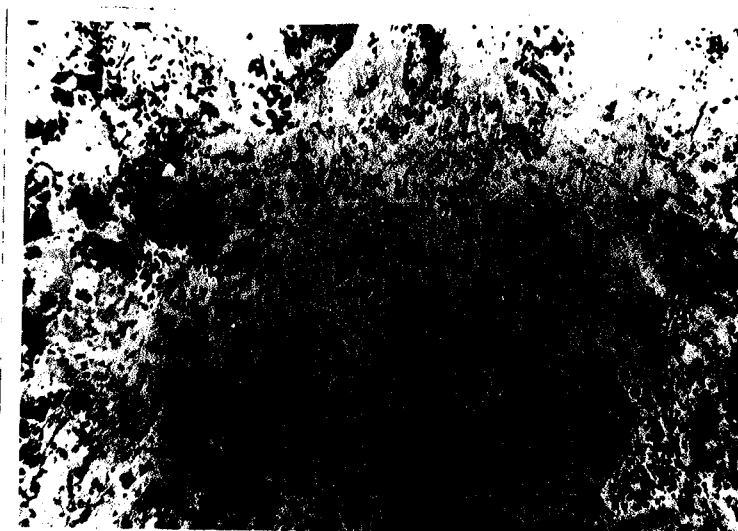


Foto 69 - Aspecto mais ou menos comum de amostras de minério gondítico em vias de se transformar em minério de alto teor. Forma-se uma mistura de óxidos de Fe e de Mn e possivelmente também restos de silicatos hidratados, que são paulatinamente pseudomorfosados por criptomelana. Fotomicrografia de secção polida, nicols a 35° (X 30).

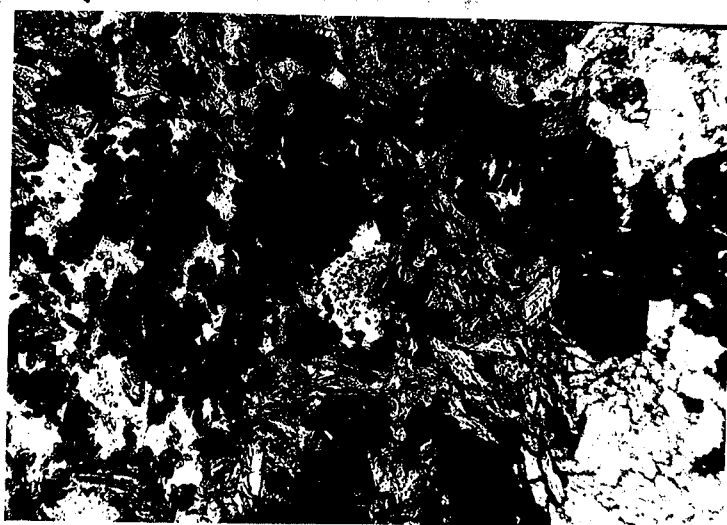


Foto 70 - Associação de anfíbólio, clorita, epídoto, óxido de manganês e hidróxido de ferro em que se transformaram os silicatos de manganês da rocha original, da qual a granada e provavelmente carbonato eram constituintes. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 75).

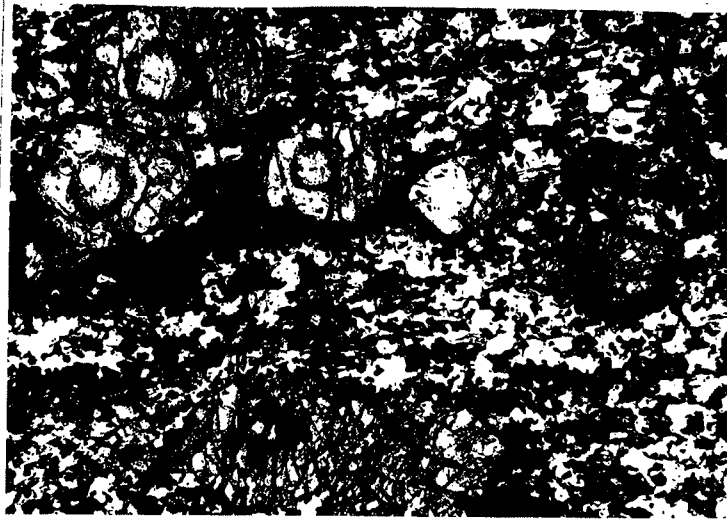


Foto 71 - Formação de minério gondítico residual. Notar o padrão de substituição das granadas. Um anel de óxido de manganês se forma na sua porção mediana, salientando um zoneamento que pode ser original da própria granada. Encontra-se na lâmina caulinita, illita e sericita que se alteram em faixas irregulares com óxidos de manganês. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 30).

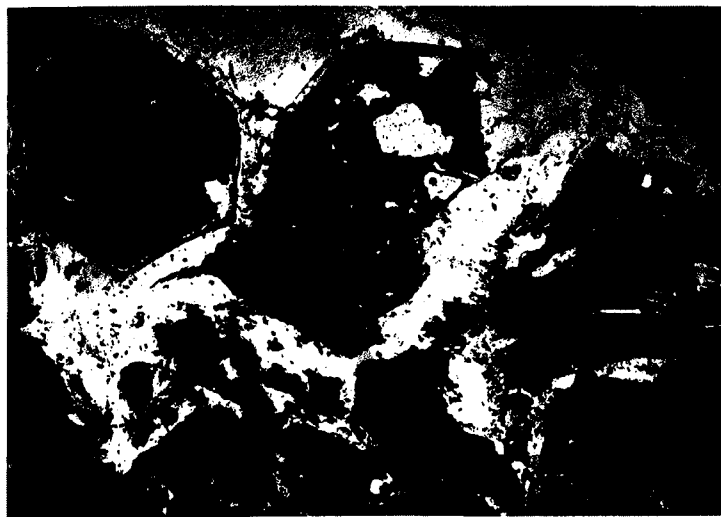


Foto 72 - Pseudomorfose de granada por óxido de manganês e alguma impureza de goethita. O material cinza branco que circunda é constituído de caulinita e gibbsita. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 30).

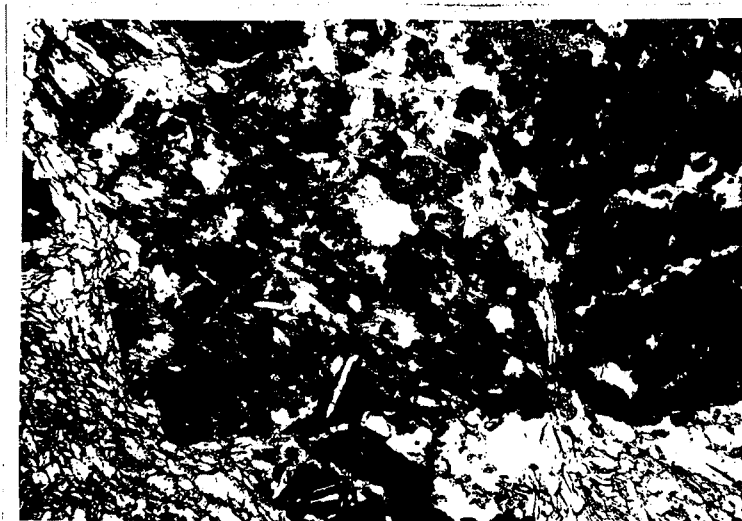


Foto 73 - Pseudomorfose de piroxenóide e de granada por MnO_2 . Ainda é visível o vestígio da boa clivagem da rodonita. Os cristais aciculares que aparecem nos cantos inferiores da foto, são de anfibólio richterita. Fotomicrografia de lâmina delgada, nicols descruzados (X 30).

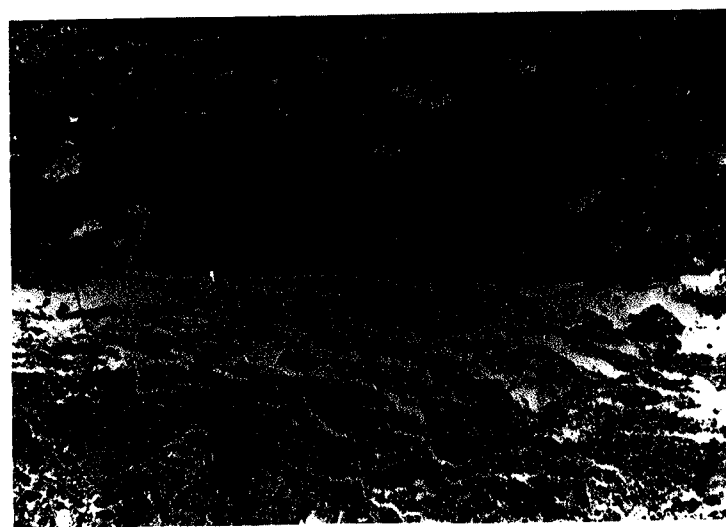


Foto 74 - Mineralização de xisto grafitoso, por MnO_2 , seguindo a xistosidade. O material branco mais refletor é criptomelana. Fotomicrografia de secção polida, nicols descruzados (X 30).



Foto 75 - Algumas concreções lateríticas superficiais, os grânzóns, que são constituídos internamente de um núcleo limonítico ou de quartzo detrítico, em tórno do qual, existem camadas concêntricas de goethita, que mais externamente estão substituídas e alternadas com crip-tomelana (X 0, 4).



Foto 76 - Mineralização do xisto. Formação de minério xistoso ainda pouco mineralizado. Aspecto macroscópico da amostra que forneceu a secção vista na foto 74. (X 0, 4).

CONCLUSÕES

Uma das razões que nos levou à escolha deste assunto para trabalho de pesquisa mineralógica, foi a de que, dada a grande extensão da jazida e suas condições de formação estabelecidas com grande margem de certeza, como supergenéticas, o minério da Serra do Navio deveria possuir grande número de espécies mineralógicas, constituindo, provavelmente, uma vistosa paragênese.

Em trabalho prévio (Valarelli, 1966), constatou-se o contrário. Neste trabalho, baseado essencialmente no estudo roentgenográfico, foram identificadas, por exemplo, coronadita e hollandita como minerais do tipo alfa. Posteriormente, as análises espectrográficas revelaram tratar-se exclusivamente de criptomelana, diminuindo o número de espécies.

O estudo da criptomelana colocou este mineral como preponderante em todo o minério, mesmo considerada sua extensão na horizontal e na vertical. Diferentes hábitos foram descritos, sempre correlacionados às características ópticas e espectrográficas. O estudo da variação dos parâmetros demonstrou a possibilidade de transformação da estrutura tetragonal para monoclinica, tendo papel preponderante, nesse caso, a porcentagem de Mn^{2+} e de OH^- , que substituem respectivamente o Mn^{4+} e O^{2-} . Isso modifica, talvez, os limites de definição da fase criptomelana, dentro da possível série estrutural criptomelana-coronadita-hollandita.

O estudo da pirolusita permitiu a constatação das pseudomorfozes a partir de manganita e de groutita, com as implicações inerentes da morfologia, como hábito, clivagem, geminação, fraturas e relações com as variações de parâmetros, principalmente c_0 e a orientação cristalográfica fornecida pelo diagrama de Laue.

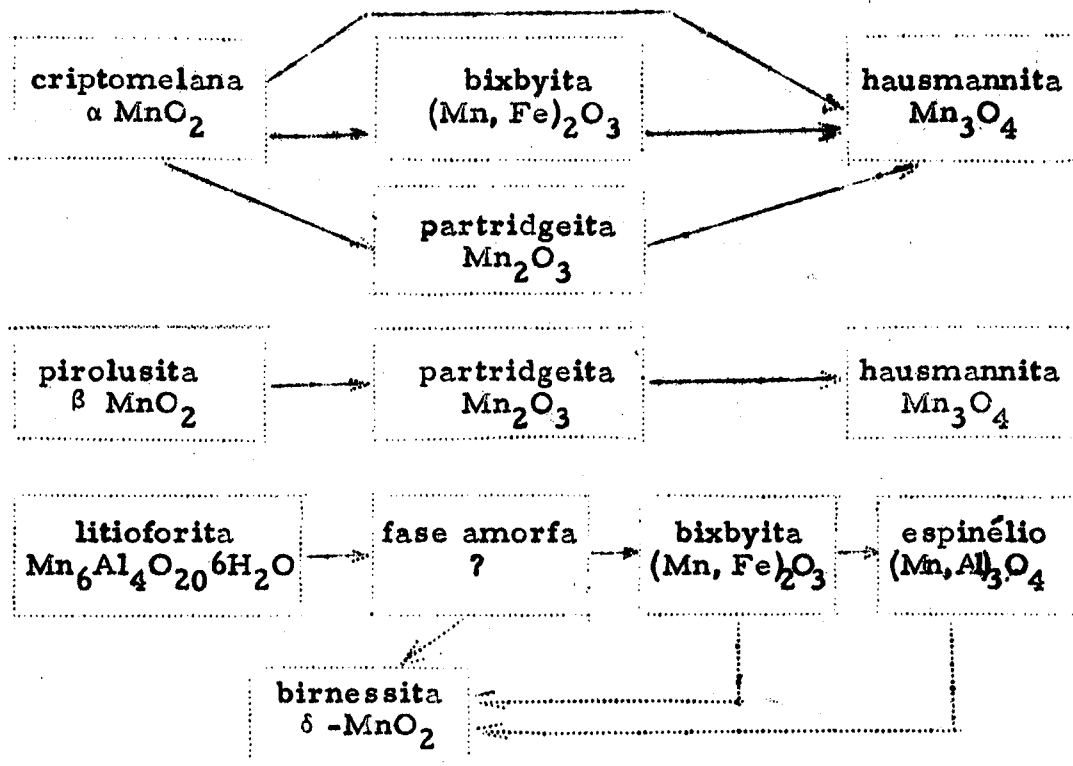
O estudo da manganita provou a utilidade do estudo de minerais com infravermelho. Aliás, são fornecidos espectros de todos os minerais, o que servirá não só como divulgação do método, mas também, como contribuição a futuras interpretações, que deverão surgir nesse ramo de pesquisa.

O estudo da litioforita aluminosa de SNV estabeleceu o diagrama de pó calculado, sua cela unitária, seus parâmetros e suas características ópticas e, com base na microscopia e difração eletrônicas, foram confirmados aqueles dados e estabelecido seu hábito.

O estudo térmico dos minerais, em condições normais de pressão, contribuiu para o conhecimento dos campos de estabilidade com o aumento controlado de temperatura ($10^\circ C/min.$), com base na interpretação das curvas de análise termo-diferencial e nos diagramas de pó do mineral aquecido a diferentes temperaturas. Assim, foram fornecidos os parâme-

tros unitários e diagramas de raios X dos seguintes minerais obtidos artificialmente: bixbyita, $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$; partridgeita, Mn_2O_3 ; hausmannita, Mn_3O_4 ; birnessita, $\delta\text{-MnO}_2$; e, espinélio cúbico, $(\text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe})_3\text{O}_4$.

O esquema das transformações térmicas dos minerais secundários de manganês de SNV, sujeitos a aquecimento controlado de temperatura é o seguinte:



Tôdas essas transformações foram irreversíveis, com exceção da lítioforita, que pelo resfriamento produziu $\delta\text{-MnO}_2$.

Os minerais de ganga foram estudados por meios ópticos e por difração de raios X, com detalhes de ocorrência e implicações com os diferentes tipos de minério. Esses minerais são, em geral, produtos da meteorização das rochas: argilas e hidróxidos estáveis de Al e Fe.

A paragênese encontrada no minério é explicada pelo elevado grau de intemperismo das rochas até profundidades maiores do que 100 m para o qual concorrem a presença de carbonato; a situação topográfica privilegiada, devido à ocorrência dos fenômenos de laterização, encouraçamento laterítico, rejuvenescimento e ação diferencial da erosão; a cobertura vegetal de floresta equatorial tropical; e, clima equatorial chuvoso.

Uma comparação feita entre diversas jazidas de manganês, ricas em minerais supérgenos, mostra que a paragênese

se da Serra do Navio é constituída de minerais estáveis, devido a condições ótimas de oxidação, favorecidas pela presença de carbonato que pela facilidade de solubilização aumenta a porosidade da rocha, aumentando a capacidade de águas carregadas de oxigênio. Deve-se considerar, ainda, o caráter ácido dessas águas que dissolvem o carbonato (CO_2 atmosférico adsorvido e ácidos orgânicos da cobertura vegetal), e que também contribuem no sentido da formação dos minerais estáveis encontrados.

Medidas de pH das águas dos igarapés que drenam as elevações de minério, resultaram na constatação do caráter ácido dessas águas com pH em torno de 6 (Nagell, trabalho não publicado, informações de A. P. Barbour).

Os diagramas Eh-pH, em condições ambientes de temperatura e pressão, apresentados por Garrels (1960) e Bricker (1966) podem fornecer para o minério de SNV uma paragenese de óxidos estequiométricos estáveis de manganês tetravalente. Bricker (1966), baseado em trabalhos experimentais e na observação da paragenese de diversos depósitos de origem supérgena, afirma que em todos eles, a seqüência de óxidos é similar no sentido vertical.

"Compostos contendo Mn^{4+} são encontrados na superfície ou ao longo de aberturas que permitem o acesso de águas superficiais e de ar livre a maiores profundidades; os compostos contendo somente Mn^{2+} são encontrados no protominério; e, existe um gradiente do estado de oxidação do manganês, que é fator da profundidade e da intensidade da ação dos agentes de oxidação. Esses agentes são, essencialmente, o ar que circula através do minério e a água meteórica saturada de ar, que flui através dele e do protominério."

As diversas jazidas consideradas por Bricker (1966) são: Phillipsburg, Montana (manganita, birnessita, nsutita, criptomelana e pirolusita); Nsuta, Ghana (birnessita, nsutita, manganó nsutita, criptomelana e pirolusita); Moanda, África Equatorial Francesa (manganita e pirolusita); em Lafayette, Minas Gerais (manganita, pirolusita, criptomelana e "wad").

Os índices pluviométricos dessas localidades são os seguintes (Goode's World Atlas, 1960, Bricker, 1965 e para SNV, de Scarpelli, 1966):

Phillipsburg, Montana	250 a 500 mm anuais
Nsuta, Ghana	1000 a 1500 mm anuais
Moanda, A. E. F.	1500 a 2000 mm anuais
Lafayette, Minas Gerais	1500 a 2000 mm anuais
Serra do Navio	2.300 mm, média anual baseada em 8 anos (1957-1964).

O índice pluviométrico de Serra do Navio, a temperatura (de 1957 a 1964 a máxima foi 38°C e a mínima 21°C), e os outros fatores já mencionados da topografia e vegetação, alia-

dos às evidências da presença de criptomelana em contacto com o protominério e à presença de gibbsita a 100 m de profundidade e, ainda, a observação dos perfis das minas T 5 (Scarpelli, 1966, Fig. 4) e T 20 (Barbour, perfis não publicados), tudo isso assegura tanto a profundidade como a intensidade da oxidação do minério.

Assim sendo, os hidróxidos manganita e groutita, formados em condições locais de saturação de água não oxidante, oxidam-se posteriormente à pirolusita e à ramsdellita com muita facilidade e de maneira irreversível. A ramsdellita, com o tempo, transforma-se também em pirolusita. A litioforita, não consta da série gradiente de oxidação dos trabalhos experimentais, entretanto, deve ter sido formada em condições semelhantes às da manganita. A criptomelana tem sua composição variável e não simplesmente $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ como consideram alguns Autores, inclusive Bricker. Ela admite discrepâncias segundo a relação $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, bem como $\text{OH}^{1-}/\text{O}^{2-}$.

Conclui-se que a profundidade e intensidade de oxidação em Serra do Navio, não permitiram a formação de outros minerais, mesmo nas zonas mais profundas e próximas do protominério, pois somente pequenas atenuações dessas condições altamente oxidantes permitiram a formação da criptomelana.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas e várias instituições, direta ou indiretamente, prestaram valiosa colaboração para a feitura deste trabalho.

O Prof. Dr. William G. R. de Camargo, catedrático de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, acompanhou e orientou todos os passos do autor, desde a coleta de amostras, em Serra do Navio, até a redação final, ressaltando-se principalmente a parte experimental.

A Indústria e Comércio de Minérios S. A. (ICOMI) colaborou com auxílio financeiro para viagens e parte das despesas de impressão, bem como proporcionou todas as condições necessárias para o bom andamento da amostragem, colocando à disposição do autor, os testemunhos de sondagem, os arquivos de trabalhos prévios, os certificados de análises, mapas, etc., constantes da Divisão da Mina. Essa tarefa foi facilitada pelos geólogos da ICOMI, Srs. Carlos A. Marotta, Wilson Scarpelli, Jiro Maruo e Aledir P. Barbour. Este, posteriormente Instrutor de Geologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, muito colaborou com valiosas discussões baseadas na experiência pessoal. Merecem citação especial, pela excepcional atenção dada aos trabalhos os srs. Dr. Frederico de Azevedo Antunes, Eng. Manolo Ricco e Eng. Carlos A. Seara, todos da ICOMI.

O Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco, então Catedrático de Petrologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, possibilitou grande parte da pesquisa, mediante o empenho na obtenção de fundos do Conselho Nacional de Pesquisas, bem como no constante estímulo dado ao autor.

O Prof. Dr. José Moacyr Vianna Coutinho, da Cadeira de Petrologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, prestou substancial auxílio no estudo óptico de lâminas delgadas do protominério, o mesmo podendo-se dizer do Instrutor dessa Cadeira, Sr. Vicente A. V. Girardi.

O Dr. João Ernesto de Souza Campos, de saudosa memória, contribuiu, com seu estímulo, para que fossem vencidos os primeiros obstáculos da coleta de dados experimentais, principalmente no tocante a análises químicas.

O Dr. Geraldo Vicentini e Dra. Madeleine Perrier, da Cadeira de Química Inorgânica da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, prestaram sua colaboração na obtenção de espectros de infravermelho e nos problemas de determinação de água nos hidróxidos.

O Sr. Cláudio Vieira Dutra, do Instituto de Tecnologia Industrial de Belo Horizonte, forneceu numerosas análises

de espectrografia óptica, parte delas utilizadas no estudo da criptomelana e outras de utilização futura.

O Dr. Pedro Santini e a Srta. Sylvia Lourdes Moro, da Secção de Análises de Minérios e Águas Industriais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de São Paulo, efetuaram algumas análises químicas.

O geólogo Sr. Adilson Carvalho e o Sr. N. Katagima, ambos do Instituto Agrônomo de Campinas, colaboraram na obtenção de difratogramas de raios X e de difração e microscopia eletrônicas, respectivamente.

O Sr. Moacyr R. Arruda, Instrutor da Cadeira de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, colaborou para a melhoria de parte do texto.

O Sr. Raphael Hypolito, Instrutor da Cadeira de Petrologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo e o Sr. Alexandre Jazedge, colaboraram com algumas análises especiais de Al_2O_3 e H_2O e em outros testes químicos.

O geólogo Sr. Haroldo Nogueira, da Cerâmica São Caetano S. A., prestou sua colaboração com algumas análises termodiferenciais.

O Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo, na pessoa do Sr. Cláudio Comerlatti, forneceu análises de K_2O , por fotometria de chama.

O estagiário da Cadeira de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo e bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Sr. José Peres Algarte, auxiliou muito o autor na parte da elaboração de análises térmicas.

O Conselho Nacional de Pesquisas e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo financiaram parte dos serviços técnicos dispendidos na obtenção de dados experimentais.

A Srta. Maria Inês de Paiva e os Srs. José Ponchirolli e Italo Bello prestaram sua colaboração na datilografia, paginação e impressão deste trabalho.

O Sr. José Ruffino é o desenhista responsável pelas figuras que aparecem no texto.

A todas as pessoas e instituições citadas que colaboraram e a outras não citadas que indiretamente deram seu apoio ao presente trabalho, o autor deseja consignar aqui os seus melhores agradecimentos.

BIBLIOGRAFIA

- ARRUDA, M. R. (1966) - "Aparêlho para análise termo-diferencial". XVIII Reunião An. SBPC, Blumenau, Ciência e Cultura, v 18, n. 2, p. 219.
- ASTM (1965) - American Society for Testing Materials. X-ray powder data file.
- AXELROD, P. (1949) - Relatório técnico. Vide Dorr et al.
- AZAROFF, L. V. e BUERGER, M. J. (1958) - "The powder method in X-ray crystallography". McGraw-Hill Book Co. Inc. N. Y.
- BARBOUR, A. P. (1966) - "Nota sôbre a laterização e sua consequência no relêvo do Território do Amapá". Soc. Bras. Geologia, v 15, n. 2, pp. 5-31.
- BERRY, L. G. e THOMPSON, R. M. (1962) - "X-ray powder data for are minerals: the Peacock Atlas". Geol. Soc. of America. Memoir 85, N. Y.
- BYSTRÖM, A. e BYSTRÖM, A. M. (1950) - "The crystal structure of hollandita, the related manganese oxide minerals and α MnO₂". Acta Cryst., v 3, part 2, pp. 146-154.
- CAMARGO, W. G. R. (1962) - "A new modification of the Buerger powder camera". Diffraction Conference, Pittsburgh, U. S. A.
- CAMARGO, W. G. R. (1966) - "Minerais uraníferos de Perus, SP". Tese de provimento de cátedra. Mineralogia, FFCL-USP.
- CAMERON, E. N. (1961) - "Ore Microscopy", John Wiley e Sons Inc. London.
- CASTRO, L. O. (1963) - "Study of the manganese ores of the Serra do Navio district, Amapá, Brazil". Term paper Stanford Un. (1960). Soc. Bras. Geologia, v 12, n. 1, pp. 5-35 (1963).
- COLE, W. F., WADSLEY, A. D. e WALKLEY, A. (1947) - "X-ray diffraction study of manganese dioxides". Trans. Electrochem. Soc. v 92, p. 133.
- COMERLATTI, C. (1966) - Análises de fotometria de chama. Geocronologia-USP.
- DASGUPTA, D. R. (1965) - "Oriented transformation of manganite during heat treatment". Min. Mag., v 35, pp. 131-139.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. (1962) - Rock-forming minerals. William Clowes e Sons Ltda, London.

- DELANO, P. H. (1950) - "Classification of manganese dioxide".
Eng. Chem., v 42, p. 523.
- DERBY, O. A. (1901) - "On the manganese ore deposits of the Que-
luz (Lafayette) district, Minas Gerais, Brazil". Am. Jour.
Sci., Ser. 4th, v XII, pp. 18-32.
- DORR II, J. V. N., PARK, C. F. e PAIVA, G. (1950) - "Manganese
deposits of the Serra do Navio District, Territory of
Amapá, Brazil". U. S. G. Survey Bull., n. 964-A, 45 p.
(1949) - em português: Div. Fom. Prod. Mineral, Bol.
n. 85, 80 p.
- DORR II, J. V. N., PARK, C. F., GUILD, P. W. e BARBOSA, A. L. M.
(1951) - "Notes on the manganese ore of Brazil". Ec.
Geol., v 46, n. 1, pp. 1-22.
- DUTRA, C. V. (1966) - Comunicação verbal.
- EBERT, H. (1966) - "Notes on the Pre-Cambrian of the Guianas"
VI Conf. Geol. Guianas. DNPM, Div. Geol. Min., avulso
41, pp. 15-36.
- FAULRING, G. M., ZWICKER, W. K. e FORGENG, W. D. (1960) -
"Thermal transformations and properties of cryptome-
lane". Am. Min., v 45, p. 946.
- FLEISHER, M. e RICHMOND, W. E. (1943) - "The manganese oxi-
de minerals". Ec. Geol. v 38, p. 269.
- FLEISHER, M. e RICHMOND, W. E. e EVANS, H. T. Jr. (1962) -
"Studies of the manganese oxides(V) Ramsdellite MnO_2 ,
an orthorhombic dimorph of pyrolusite". Am. Min., v
47, pp. 47-58.
- FLEISHER, M. (1966) - "Index of New mineral names, discredit
minerals, and changes of mineralogical nomenclature".
Am. Min., v 51, n. 8, pp. 1251-1326.
- FRONDEL, C. e HEINRICH, E. W. (1942) - "New data on hetaero-
lite, hydrohetaerolite, coronadite and hollandite". Am.
Min., v 27, pp. 48-56.
- FRONDEL, C. (1953) - "New manganese oxides: Hidrohausmannite
and woodruffite". Am. Min., v 38, pp. 761-769.
- FRONDEL, C., MARVIN, U. B. e ITO, J. (1960) - "New occurrences
of todorokite". Am. Min., v 45, p. 1167.
- FRONDEL, C., MARVIN, U. B. e ITO, J. (1960) - "New data on bir-
nessite and hollandite". Am. Min. v 45, p. 871.
- GARRELS, J. (1935) - "Structure de la manganite". B. Soc. Franç.
Minéralogie, t. LVIII, p. 224.
- GARRELS, R. M. (1960) - Mineral Equilibria at low temperature
and pressure. Harper e Brothers, New York, N. Y.
- GAUDEFROY, C. (1960) - "Caractères distinctifs de la pyrolusite
-ex-manganite". Notes Serv. Géol. Maroc., v 19, pp. 77-
86.

- GAULT, L. O. (1959) - Relatório Técnico à ICOMI.
- GIRARDI, V. A. V., COUTINHO, J. M. V. e VALARELLI, J. V. (1965) - "Estudo óptico e roentgenográfico das cordieritas de Paulínea, SP e Serra do Navio, Amapá". SBPC, VII Reunião Anual, Belo Horizonte, Ciência e Cultura, v 17, n. 2, pp. 133-134.
- GLASSER, L. S. D. e SMITH, I. B. (1965) - "Topotaxy in the system MnO-O-H₂O: groutite-ramsdellite-pyrolusite". Min. Mag., v35, pp. 327-334.
- GRUNER, J. W. (1943) - "The chemical relationship of cryptomelane(ptylomelane), hollandite and coronadite". Am. Min., v 28, p. 497.
- HACKERMANN, F. (1948) - Imprensa Carioca.
- HARIYA, Y. (1961) - "Mineralogical studies on manganese dioxide and hydroxide minerals". Jour. Fac. Sci. Hokkaido Un., ser., IV, v X, n. 4, pp. 641-703.
- HEWETT, D. F., FLEISHER, M. e CONKLIN, N. (1963) - "Deposits of the manganese oxides: supplement 1. Ec. Geol., v 58, n. 1, pp. 1-51.
- HYPOLITO, R. (1966) - Comunicação verbal. Depto. Mineralogia e Petrologia. FFCL-USP.
- HOLTROP, J. F. (1965) - "The manganese deposits of the Guiana Shield". Ec. Geol., v 60, n. 6, pp. 1185-1212.
- HOREM, A. (1953) - "The manganese mineralization of the Merid Mine, Minas Gerais, Brazil". Tese, Harvard University.
- HUTTON, C. O. (1960) - Relatório Técnico à ICOMI,
- INTERNATIONAL TABLES for X ray crystallography (1952) - v 1, Int. Union of Crystallography.
- JAZEDJE, A. (1966) - Análise. Depto. Mineralogia e Petrologia. FFCL-USP.
- KATAGIMA, E. (1966) - Comunicação verbal. Inst. Agronômico de Campinas.
- KAUFFMAN, A. J. Jr. e DILLING, E. D. (1950) - "Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals". Ec. Geol., v 45, pp. 222-244.
- KERR, P. F. (1959) - Optical Mineralogy. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, N. Y.
- KLINGSBERG, C. e ROY, R. (1959) - "Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH". Am. Min., v 44, pp. 819-838.

- KULP, J. L. e PERFETTI, J. N. (1950) - "Thermal study of manganese oxide minerals". *Min. Mag.*, v 29, pp. 239-251.
- LEINZ, V. (1948) - "Sobre a gênese das jazidas de manganês do Amapá". *Min. e Met.*, v XII, n. 72, p. 629.
- LEINZ, V. (1948) - "Estudo genético do minério de manganês da Serra do Navio, Território do Amapá". *Acad. Bras. Ci.*, Anais, T. XX, n. 2, pp. 211-221.
- LEINZ, V. (1949) - "Pequenas notas geológicas e petrográficas sobre o Território do Amapá". *Museu Nacional, Bol. n. 7, Geol.* pp. 1-24.
- LEITE, C. R. (1966) - Comunicação verbal, FFCL, Araraquara.
- LEONARDOS, O. H. (1953) - "O manganês do Amapá". *Eng. Min. e Met.*, v XVIII, n. 108, pp. 273-275.
- LYON, R. J. P. (1962) - *Minerals in the infrared*. Stanford Res. Inst. Calif.
- MAROTTA, A. C., SCARPELLI, W., MARUO, J. e BARBOUR, A. P. (1963) - "Notas sobre o distrito manganêsífero de Serra do Navio". *Eng. Min. e Met.*, v XXXVIII, n. 227, pp. 221-225.
- MAROTTA, A. C., SCARPELLI, W., MARUO, J., BARBOUR, A. P. e LIMA, L. G. B. (1966) - "Notas sobre o distrito manganêsífero de SNV". VI Conf. Geol. Guianas. Anais Dep. Nac. Prod. Mineral, Div. Geol. Min., avulso n. 41, pp. 57-69.
- MARVIM, U. B. (1956) - Relatório Técnico à ICOMI.
- McANDREW, J. (1951) - Univ. Toronto. ASTM - 12-717.
- McMURDIE, H. F. e GOLOVATO, E. (1948) - "Manganese dioxide variations". *Res. Nat. Bur. Stand.*, v 41, p. 589.
- MOORE, T. E., ELLIS, M. e SELWOOD, P. W. (1950) - "Solid oxides and hydroxides of manganese". *Jour. Am. Chem. Sc.*, v 72, pp. 859-866.
- MOUAT, M. M. (1962) - "Manganese oxides from the Artillery Mountains Arca, Arizona". *Am. Min.*, v 47, p. 746.
- MUKHERJEE, B. (1959) - "X-ray study of psilomelane and cryptomelane". *Min. Mag.*, v 32, p. 169.
- MUKHERJEE, B. (1960) - "Space group and cell dimensions of a specimen of hollandite". *Acta Cryst.*, v 13, p. 164.
- NAGELL, R. H. e SEARA, A. C. (1958) - "Progresso dos trabalhos geológicos no distrito manganêsífero da Serra do Navio, Território Federal do Amapá". ICOMI, Mimiografia.

- NAGELL, R. H. e SILVA, A. R. (1961) - "O carbonato de manganês como protominério do distrito de Serra do Navio, Território Federal do Amapá". Soc. Bras. Geol., v 10, n. 2, pp. 53-62.
- NAGELL, R. H. (1961) - "The Serra do Navio manganese district: a residual laterite deposit". Ec. Geol., v 56, n. 7, pp. 1333-1334.
- NAGELL, R. H. (1962) - "Geology of the Serra do Navio manganese district, Brazil". Ec. Geol., v 57, n. 4, pp. 481-498.
- NAKAMOTO, K. (1963) - "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds". John Wiley e Sons.
- NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (U. S. A.) (1959) - Circ. 539, 2.
- NAYAK, V. K. (1962) - "Polianita de Serra do Navio, Amapá". Congresso Brasileiro de Geologia, Florianópolis, SC.
- NOGUEIRA, H. (1966) - Comunicação verbal, Cerâmica São Caetano.
- NUFFIELD, E. W. (1929) - "Notes on Etching testes and X-ray examination of some manganese minerals" by William V. Smitheringale. Ec. Geol., v 24, p. 492.
- OMORI, K. (1964) - "Infrared study of essential minerals from 11 to 25 microns". Sci. Reports. Tohoku Univ. Third ser., IX, n. 1, pp. 65-97.
- PAIVA, G. (1947) - "Manganês, Território do Amapá, Brasil". Div. Fom. Prod. Mineral, Bol. n. 82, pp. 55-57.
- PALACHE, C., BERMAN, H. e FRONDEL, C. (1944) - Dana's system of Mineralogy, 7th ed., New York, N. Y. John Wiley e Sons.
- PARK, C. F. (1956) - "Manganese ore deposits of the Serra do Navio District, Federal Territory of Amapá, Brazil". Inter. Geol. Cong., 20th, México, Manganese Symposium, t. 3, pp. 347-376.
- RAMDOHR, P. (1950) - Die-Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akademie-Verlag-Berlin.
- RAMDOHR, P. (1955) - Die-Erzminerale. Berlin-Akademie-Verlag.
- RAMDOHR, P. (1956) - "Die Manganerze", XX Cong. Geol. Int., México - Symposium sobre yacimientos de manganeso. t. 1, pp. 19-73.
- RAMSDELL, L. S. (1942) - "The unit cell of cryptomelane". Am. Min., v 27, pp. 611-613.

- ROY, S. (1957) - "Mineragraphic study of the manganese ores of Tirodi, Balaghat District, Madhya Pradesh, India". Proc. Nat. Inst. Science of India, v 24, pp. 89-99.
- ROY, S. (1959) - "Mineralogy and texture of the manganese ore bodies of Dongari Buzurg, Bhandara District, Bombay State, India, with a note on their genesis". Ec. Geol., v 54, pp. 1559-1574.
- ROY, S. (1962) - "Study of the metamorphic manganese ores of Bharweli mine area, Madhya Pradesh, India and their genesis". Ec. Geol., v 57, pp. 195-208.
- ROY, S. (1965) - "Comparative study of the metamorphosed manganese protores of the World". Ec. Geol., v 60, n. 6, pp. 1238-1260.
- SANTINI, P. e MORO, S. L. (1966) - Certificados de análises, IPT -USP
- SCARPELLI, W. (1965) - "Resumo da Geologia dos depósitos de manganês da Serra do Navio". Congresso Soc. Bras. Geologia, Vitória, ES.
- SCARPELLI, W. (1966) - "Aspectos genéticos e metamórficos das rochas do distrito de SNV, T. F. A., Brasil". VI Conf. Geol. Guianas, Anais. Dep. Nac. Prod. Mineral, Div. Geol. Min., avulso n. 41, pp. 37-56.
- SCHNEIDERHÖHN, H. e RAMDOHR, P. (1931) - Lehrbuch der Erz-mikroskopie. Zweiter Band. Berlin
- SCHOUTEN, C. (1962) - Determination Tables for ore microscopy. Elsevier Publishing Co. N. Y.
- SCHWARTZ, G. M. (1951) - "Classification and definitions of textures and mineral textures in Ores". Ec. Geol., v 46, n. 6, pp. 578-591.
- SCORZA, E. P. (1949) - Relatório técnico. Vide Dorr et. al.
- SHORT, M. N. (1940) - "Microscopic determination of the ore minerals". U. S. G. Survey Bull. 914, 314 p.
- SILVA, A. R., SCARPELLI, W. e MAROTTA, C. A. (1963) - "Contribuição ao estudo dos protominérios de manganês do distrito de Serra do Navio, T. F. do Amapá", Soc. Bras. Geologia, v 12, n. 1, pp. 37-48.
- SMOTHERS, W. J. e CHIANG, Y. (1958) - Differential thermal analysis. Theory and practice. Chemical Publishing Co. Inc., N. Y.
- SOREN, R. K. e CAMERON, E. N. (1960) - "Manganese oxides and associated minerals of the Nsuta manganese deposits, Ghana, W. Africa". Ec. Geol., v 55, p. 278.

- STRUNTZ, H. (1941) - Mineralogische Tabellen. Leipzig Verlag.
- TABLES FOR CONVERSION OF X-RAY DIFFRACTION ANGLES TO INTERPLANAR SPACING (1950) - Nat. Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 10, Washington.
- TARTE, P. (1960) - "Infrared spectrum of garnets". *Nature*, v 186, p. 234.
- TERTSCH, H. (1935) - Das Kristallzeichnen auf Grundlager stereographischen Projektion, Vienna.
- UYTENBOGAARDT, W. (1951) - Tables for microscopic identification of ore minerals. Princeton Univ. Press, N. Jersey.
- VALARELLI, J. V. (1966) - "Contribuição à mineralogia do minério de manganês de SNV, Amapá". VI Conf. Geol. Guianas, Anais. Dep. Nac. Prod. Mineral, Div. Geol. Min., avulso n. 41, pp. 83-98.
- VALARELLI, J. V. e GIRARDI, V. A. V. (1966) - "Piroxmangita de Serra do Navio, Amapá". SBPC, XVIII Reunião Anual, Santa Catarina. Ciência e Cultura, v 18, n. 2, pp. 214-215.
- VICENTINI, G. e PERRIER, M. (1966) - Comunicação verbal. Dep. to. Química Inorgânica. FFCL-USP.
- VILLIERS, J. E. e VAN DER WALT, C. F. J. (1945) - "Lithioforite from Postmasburg manganese deposits". *Am. Min.*, v 30, pp. 629-634.
- ZWICKER, W., MEIJER, G. e JOFFE, H. (1962) - "Nsutite - a widespread manganese oxide mineral". *Am. Min.*, v 47, p. 246.
- WADSLEY, A. D. (1950) - "Synthesis of some hydrated manganese minerals". *Am. Min.*, v 35, n. 7, pp. 485-499.
- WOLFF, R. G. (1963) - "Structural aspects of kaolinite using infrared absorption". *Am. Min.*, v 48, pp. 390-399.