ANDRÉ VIRMOND L. BITTENCOURT

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004629

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO GENÉTICO
DO MINÉRIO DE MANGANES DE
CONSELHEIRO LAFAIETE - MG

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências da Univer-
sidade de São Paulo.

SÃO PAULO
1973

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	1
1. INTRODUÇÃO	2
X 2. ESTUDO DO MEIO FÍSICO	6
3. A JAZIDA	9
4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ESTUDO	11
4.1 Coleta de amostras	11
4.2 Classificação dos materiais coletados	11
4.3 Métodos de estudo	12
4.3.1 Estudo de lâminas delgadas	12
4.3.2 Estudo de seções polidas	13
4.3.3 Difração de raios X	14
4.3.3.1 Processo de Câmara de Pó	14
4.3.3.2 Processo difratométrico	15
4.3.4 Análise Térmica Diferencial	15
4.3.5 Estudo Químico	16
X 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
5.1 Protominério	17
5.1.1 Conceito	17
5.1.2 Gênese	17
5.1.3 Mineralogia	22
5.2 Minério	37
5.2.1 Conceito	37
5.2.2 Macrofeições	37
5.2.3 Tipos de minério	40
5.2.4 Mineralogia do minério	40
5.2.5 Formação do minério	56
5.3 Sequência paragenética de formação de minerais	65
6. CONCLUSÕES	72
Apêndice	75
Bibliografia	79

AGRADECIMENTOS

O autor consigna seus agradecimentos:

- ao Professor Doutor Adolpho José Melfi pela orientação e apoio durante a confecção da maior parte deste trabalho;
- ao Professor Doutor Franco Levi por suas sugestões e orientação durante o final desta dissertação;
- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa concedida durante o tempo de desenvolvimento deste trabalho;
- à Companhia Meridional de Mineração na pessoa do geólogo Oswaldo Obata pelo apoio total quando da coleta de amostras no "Morro da Mina";
- ao Professor Doutor José Vicente Valarelli pelo grande auxílio em assuntos relacionados à mineralogia do manganês;
- ao Professor Doutor Evaristo Ribeiro Filho pela gentileza da obtenção das chapas fotomicrográficas;
- à Senhorita Namie Koseki e à Senhorita Itacy Kroehne pela confecção dos gráficos constantes deste trabalho;
- ao Senhor Jayme Alves da Silva pelo trabalho de impressão e montagem desta dissertação;
- ao Senhor Jaime de Souza Marcos pela reprodução das fotomicrografias;
- à Senhora Melany Thereza Isauk pela confecção das lâminas petrográficas;
- ao Senhor Waldemar Lucas de Oliveira pela cuidadosa montagem das seções polidas;
- à Senhora Nair de Campos Louzada pelo trabalho de datilografia deste trabalho.

1. INTRODUÇÃO

A jazida do Morro da Mina, situada no município de Conselheiro Lafaiete (Queluz), vem sendo explorada desde o ano de 1890. A exploração é feita a céu aberto pela Companhia Meridional de Mineração, subsidiária da U.S.Steel. Durante muitos anos foi esta considerada a maior jazida de manganês do continente sul americano, com uma produção acumulada de 8 000 000 toneladas de minério.

A ocorrência manganesífera do Morro da Mina é um exemplo típico de jazimento supergenético formado por alteração intempérica de protominérios portadores de manganês.

No que foi publicado em relação a esta jazida, se encontram muitas idéias conflitantes quando da explicação sobre o processo formador da mesma.

Segundo Derby (1901), a jazida seria constituída de produtos residuais resultantes da decomposição e lixiviação de um protominério predominantemente quartzo espessartítico. A esta rocha este autor deu o nome de queluzito, material possuindo as mesmas características daquela rocha que Fermor (1909) definiu como gondito.

O primeiro autor que conferiu a devida importância aos carbonatos manganesíferos, como constituintes essenciais do protominério, foi Hussak (1906). Ele acreditava nos silicatos de manganês como resultantes da ação de um metamorfismo de contato sobre o carbonato.

De Derby (1908) data a primeira descrição mais minuciosa do protominério.

Singewald e Miller (1917) abraçaram as idéias de Derby (1901 e 1908) e de Hussak (1906), reconsiderando apenas

o caso do metamorfismo formador dos silicatos, que seria, segundo ele, um metamorfismo regional e não de contato.

Guimarães (1929 e 1935) acreditava que grande parte do manganês depositado primariamente estivesse em forma de óxidos sendo o metamorfismo regional subordinado. Segundo ele, os silicatos teriam sido formados por reação dos óxidos com outros minerais por ação de um hidrotermalismo, restando sem reagir alguns óxidos que teriam permanecido até hoje.

Freiberg (1934) acreditava em um sedimento original composto por carbonato de manganês e dolomito, modificado posteriormente por metamorfismos regional e de contato.

Park et al. (1951) eram partidários da hipótese de um enriquecimento epigenético hidrotermal do manganês. Esta sua conclusão era fundamentada pela presença de alabandita em níveis inferiores do protominério, mineral este que ele contava como sendo característico de ambiente hidrotermal.

Horen (1953) foi o autor responsável pelo mais completo trabalho desenvolvido no Morro da Mina. Ele estudou pormenorizadamente o protominério, sendo o primeiro a usar métodos modernos de pesquisa mineralógica. Seu trabalho constituiu a base das pesquisas posteriores sobre a jazida. O minério oxidado não foi estudado com tanto detalhe como o protominério. Este autor reputa como existentes e atuantes no protominério os dois tipos de metamorfismo. O predominante seria o regional, estando o metamorfismo de contato, acompanhado por alguma ação hidrotermal, subordinado ao primeiro. O manganês do protominério, concentrado por uma deposição sub-aquática em meio redutor, sob a forma de carbonato, teria sido pouco modificado quimicamente por estes metamorfismos. As modificações

mais marcantes teriam sido na paragênese mineral. O que teria conferido maior importância econômica ao depósito é a grande espessura da camada, a repetição da mesma por dobramentos tectônicos e a alteração supérgena.

Odman (1955) refutou a hipótese de Park et al. (1951) justificando a presença de alabandita como tendo sido formada pelo enxôfre adicionado pelos diques graníticos.

Em Dorr, Horen e Coelho (1958) foram publicadas as idéias de Horen (1953) cujo trabalho original não foi editado.

Ebert (1963) sugere a ação intempérica sobre os metabasitos da Série Barbacena como liberadora do manganês depositado na Formação Lafaiete. Uma ação metamórfica regional teria formado o "quartzo-queluzito", rocha composta fundamentalmente por quartzo e espessartita. Na região de Conselheiro Lafaiete, como a camada de carbonatos era muito espessa, a transformação não foi total, tendo sido formado o "queluzito carbonático". A formação de rodonita e de tefroita teria sido provocada por um metamorfismo de contato e os anfibólios cumingtoníticos presentes seriam resultantes de um efeito hidrotermal subordinado. A alabandita presente em pequena quantidade teria sua origem relacionada com o enxôfre singenético dos sedimentos. O intemperismo tropical teria sido fator importante na formação da jazida. Este intemperismo teria agido mais profundamente na Formação Lafaiete devido à presença do enxôfre nos sedimentos primários, elemento este formador de ácido sulfúrico, composto de grande atividade nos processos de alteração.

Todos os autores citados não se fixaram em fatos relacionados com a geoquímica da ocorrência e apresentam quase

nada sobre aspectos físico-químicos do processo de alteração do protominério. O processo intempérico foi tomado como um fenômeno estático pois eles se atêm quase que exclusivamente na análise dos produtos originais e residuais da alteração.

Este trabalho visa fornecer alguns subsídios para a interpretação dos fenômenos ligados com a gênese do minério de manganês. Para isto se fez necessário um levantamento mineralógico do protominério e do minério, assim como um estudo das diversas fases intermediárias do processo de decomposição do protominério.

Uma avaliação da intensidade dos efeitos intempéricos que agiram sobre o protominério no decorrer de sua alteração foi possível pelo estudo tanto dos minerais supêrgenos formados como dos minerais do protominério. O intemperismo pode ser avaliado pelas variáveis físico-químicas do meio ambiente e estas variáveis regulam a formação dos minerais neste meio. Levando-se em conta isto, um estudo da mineralogia do minério pode permitir uma avaliação das condições intempéricas atuantes no processo alterante.

2. ESTUDO DO MEIO FÍSICO

As principais jazidas de manganês de Minas Gerais são relacionadas diretamente com três grupos de rochas que poderiam constituir fontes primárias deste elemento. O primeiro é a Série Barbacena, o segundo é a Formação Lafaiete vindo em seguida a Série Minas, sendo estas Séries colocadas por Ebert (1963) respectivamente no "Arqueano" e no "Algonquiano".

Da Série Barbacena fazem parte algumas ocorrências muito restritas de metabasitos manganíferos sem importância econômica. Nesta Série abundam rochas básicas meta-vulcânicas ou hipabissais. Isto é incompatível com a hipótese comumente aventada na literatura de que um magmatismo básico teria sido a fonte principal de manganês das concentrações da Formação Lafaiete.

Os protominérios manganíferos de Conselheiro Lafaiete pertencem à Formação do mesmo nome, que também é conhecida pelo nome genérico de "Xistos pré-Minas" (Dorr, Horen, Coelho, 1958). Esta Formação não foi afetada pelo diastrofismo do fim do pré-Cambriano inferior, caracterizado por intensa deformação, granitização e migmatitização. A Formação Lafaiete sofreu apenas efeitos posteriores aquele tectonismo, sendo cortada por alguns veios de rochas ácidas. A origem sedimentar daqueles protominérios é evidenciada pela existência, na extensão de 60 km, de uma interestratificação das rochas manganíferas com anfibolito e com filitos grafitosos.

Os meta-sedimentos da Formação Lafaiete conservam evidências de três principais processos metamórficos aos quais foram submetidos: um metamorfismo regional; um metamorfismo de contato; uma fase hidrotermal (Ebert, 1963).

Superposta a estas rochas está a Série Minas, to

mada atualmente como sendo constituída de três grupos de rochas: Inferior ou Grupo Caraça, relacionado, segundo alguns autores, como equivalente à Série do Rio das Velhas do "Quadrilátero", onde predominam sedimentos clásticos grosseiros; Médio ou Grupo Itabira, constituído de sedimentos de origem química; Superior ou Grupo Piracicaba onde existem sedimentos clásticos finos, sedimentos químicos e certa quantidade de clásticos grosseiros. Os três Grupos são respectivamente: de origem transgressiva; formado por sedimentação química e bioquímica em mar raso; formado por sedimentação clástica.

Quanto à topografia, a região de Lafaiete, assim como grande parte de Minas Gerais, onde se situam as maiores jazidas de manganês daquele Estado, é constituída de encostas marcadamente íngremes. O relevo varia desde algumas dezenas até centenas de metros acima do nível de drenagem natural, com altitudes de mais de 1 000 metros acima do nível marinho.

Remanescentes de antigas superfícies de erosão ocorrem em locais e altitudes diversas, evidenciando um processo erosivo contínuo desde o início do Paleozóico. Segundo Martonne (1940) existiu naquela área durante o início do Crtáceo, um peneplano de grande extensão, ao qual estaria associada a mais alta superfície de erosão da região manganesífera.

O clima da região de Conselheiro Lafaiete possui características sub-tropicais, principalmente devido à sua altitude. A temperatura vai de poucos graus positivos no inverno até cerca de 30° no verão. A precipitação pluviométrica anual ao redor de 1 500 mm, se distribui em épocas bem delimitadas: de novembro a março a precipitação é grande, enquanto que o clima chega a ser quase árido de junho a setembro (Dorr et al., 1958).

O intemperismo encontra condições propícias para agir nas rochas da região. Alternância de estações úmidas e secas, topografia e relevo acentuados, fraturamento das rochas e a existência do peneplano Cretácico são condições que possibilitaram a ação intempérica responsável pelo surgimento de jazidas de concentração supergenética como é o caso do Morro da Mina.

A extensão vertical média da ação intempérica é de mais ou menos 60 m em rochas não fraturadas, chegando a ultrapassar os 200 m em alguns locais mais permeáveis, dados estes fornecidos pela "Meridional".

Fazendo parte da Formação Lafaiete existe uma rocha mangano-sílico-carbonática que constitui o chamado protominério da jazida do Morro da Mina. A camada deste protominério foi grandemente afetada por quatro grandes dobras contendo abundantes microdobras. Os eixos destas dobras possuem caimento de 40 a 90 graus aproximadamente para S40°E (Lyrio, Almeida, 1971). Anfibolitos e xistos, alguns de composição grafitosa, constituem as encaixantes.

Este protominério, por um enriquecimento supergeológico indiscutível, produziu um material oxidado que constituiu o minério propriamente dito atém pouco tempo.

A extensão vertical da oxidação é de 93 m em média. Esta oxidação teve controle estrutural acentuado e não foram encontrados corpos de minério abaixo do nível médio da água.

A Figura 1 extraída do trabalho de Dorr, Horen e Coelho (1958), representa a distribuição das rochas da jazida naquela época. Notar a formação menos pronunciada de minério na extremidade noroeste da mina, onde o protominério é mais silicático devido às intrusões ácidas do local.

Atualmente, as reservas de minério oxidado se acham esgotadas. Devido à grande demanda mundial de manganês, o protominério passou a oferecer condições de uma lavra econômica, vindo, por isso, a ser explorado normalmente. Este protominério, com cerca de 40% em MnO_2 é colocado no mercado "in natura" ou após sofrer oxidação por calcinação, conforme a necessidade do mercado consumidor.

MAPA GEOLÓGICO DO MORRO DA MINA
Dist. de Lafaiete , Minas Gerais
Brasil

ESCALA
0 50 100m

Figura 1 - Mapa geológico do Morro da Mina (Dorr, Coelho, Horen, 1958)

4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ESTUDO

4.1 Coleta de amostras

Na coleta de amostras foi procurada, sempre que possível, a obtenção de sequências de materiais, indo desde o protominério mais fresco até amostras as mais oxidadas do local. No entanto, tais perfis não se mostraram de fácil obtenção, uma vez que é problemático perceber no campo se um material é produto de alteração de minerais "in situ", ou se resultado da ação de soluções provenientes de outros lugares.

Foram coletados, também, materiais que apresentaram características quaisquer que se mostraram interessantes, como é o caso de amostras de veios cortando o protominério, de zonas de contato do protominério com intrusivas e de materiais oxidados com quaisquer particularidades de interesse. Amostras de materiais de alteração das encaixantes e de intrusivas foram também recolhidas com o fito de se obter subsídios para o estudo das condições de alteração intempérical reinantes no local.

No apêndice é apresentada uma relação das amostras coletadas na jazida do Morro da Mina, com sua localização baseada na denominação usual e ou nas coordenadas utilizadas pela "Meridional".

4.2 Classificação dos materiais coletados

Os materiais coletados foram divididos basicamente em duas classes, protominérios e materiais oxidados. Para cada tipo de material, de acordo com suas características, foram empregados os métodos disponíveis mais apropriados para análises químicas e, principalmente, mineralógicas.

No protominério foram incluídos os diversos tipos de rodocrosita secundária.

Os materiais oxidados, que constituem o minério propriamente dito, podem ser subdivididos em alguns tipos distintos morfológica ou geneticamente. O minério varia desde materiais duros, tanto homogêneos como bandeados, até materiais pulverulentos recebendo de alguns autores, indistintamente, a denominação genérica de "wad".

Em jazidas deste tipo é comum a divisão genética dos minérios em minérios de substituição e minérios formados por preenchimento de cavidades ou concentração residual de óxidos de manganês.

4.3 Métodos de estudo

Como foi frisado no item anterior, a escolha dos métodos de estudo empregados dependeu das características do material estudado. Os métodos utilizados nos diversos tipos de análises que se fizeram necessárias foram os seguintes: estudo de lâminas delgadas; estudo de seções polidas; difração de raios X; análise térmica diferencial; estudo químico.

4.3.1 Estudo de lâminas delgadas

Este tipo de estudo foi empregado na caracterização de minerais do protominério e observação das características texturais e de alteração.

Foram confeccionadas lâminas delgadas com 0,03 mm de espessura, pelo processo usual. Estas lâminas foram estudadas em microscópio petrográfico convencional onde foram observadas e avaliadas as propriedades óticas mais comuns como a cor, anisotropia, pleocroísmo, ângulo de extinção e 2V, índice de refração, forma dos cristais, birrefringência, etc.

4.3.2 Estudo de seções polidas

Esta categoria de análise constituiu grande parte desta pesquisa, uma vez que o minério e suas relações mineralógicas são partes fundamentais da mesma.

As seções foram montadas a frio em base de poliestireno e polidas com abrasivos até de 1 micron.

Este estudo visou, além da caracterização mineralógica dos opacos do minério, a observação de características texturais e estruturais dos diversos tipos de minério compacto e as relações entre os vários componentes minerais. Estas relações são importantes pois são elas que fornecem uma idéia da sequência de formação dos minerais.

A identificação de minerais oxidados de manganes em seção polida não é muito fácil, uma vez que estes minerais se apresentam geralmente com a mesma cor cinza, havendo, somente, variação na tonalidade. Estas tonalidades podem mudar segundo variações texturais e também com a mineralogia.

Nos minérios bandeados, em diversos casos, é quase impossível a determinação exata da composição das camadas ou bandas, quando estas são de dimensão transversal muito reduzida. Nestes mesmos tipos de minério, algumas vezes todas as bandas são constituídas de um mesmo mineral sendo cada uma composta por cristais de um certo tamanho, dando a impressão falsa de haver uma mudança mineralógica de uma banda para outra.

De um modo geral, as seções foram estudadas e nelas diferenciados os diversos tipos de materiais presentes, segundo a refletividade, anisotropia, cor, geminação e textura. Em seguida, as espécies foram isoladas o mais possível

e confirmadas foram suas naturezas por raios X (método do pó). Feito isso, foi possível uma idéia mais exata de como os minerais identificados ocorrem no minério, sendo, posteriormente, mais fácil a identificação dos mesmos em outras seções.

4.3.3 Difração de raios X

A difração de raios X foi método dos mais empregados no presente estudo, uma vez que fornece análises minarógicas muito exatas.

Sempre que, tanto em lâmina delgada como em seção polida, deparou-se com materiais de difícil identificação por métodos ópticos comuns, principalmente quando a granulação era diminuta, recorreu-se a processos de análise roetgenométrica, ou por difração de raios X.

Foram usados os seguintes processos:

4.3.3.1 Processo de Câmara de pó:

Os diagramas foram obtidos em câmaras Debye-Scherrer de raio = 57,30 mm e 28,63 mm. As radiações usadas foram de Cu ($\lambda = 1,5481 \text{ \AA}$) com filtro de níquel, e de Fe ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$) com filtro de manganês. O regime de potência empregado foi de 30 kV e 10 mA.

Na identificação das raiais foram empregados o fichário ASTM e padrões obtidos da literatura (X-Ray Diffraction Key to Manganese Oxide Minerals, por E.J. Lavino & Company, 1964; Zwicker, 1962, etc.).

O processo de Câmara de pó foi empregado quando a quantidade de material era diminuta ou quando se fazia necessária uma exposição mais prolongada.

Em diversos casos foram obtidos roetgenogramas de microamostragens em seções polidas.

4.3.3.2 Processo Difratométrico:

Para a obtenção de difratogramas foi utilizado equipamento Norelco com registro gráfico. As radiações foram as mesmas empregadas no processo das Câmaras de pó. A velocidade do goniômetro foi de 2°/minuto e o regime de potência foi de 35 kV e 15 mA.

Este processo foi empregado na análise de materiais aproximadamente puros mineralogicamente, em quantidade suficiente, ou na identificação mineralógica de misturas de minerais bem cristalizados, presentes em quantidade detectável na amostra.

4.3.4 Análise térmica diferencial

O método de análise térmica diferencial (ATD) foi empregado como auxílio na determinação qualitativa de minerais termicamente ativos.

Este processo fornece resultados plausíveis quando o material não possui muitos minerais que sofrem ações térmicas. Quando a variedade mineralógica é muito grande há superposição de picos e interação entre os produtos das reações sofridas pelos diferentes minerais dando, portanto, um falso resultado.

O equipamento que foi utilizado é Rigaku Thermoflex com termopar de Platina-Alumel provido de registrador gráfico. Foram empregados cadinhos de vidro de quartzo.

Sofreram tal tipo de análise tanto protominérios como minerais do minério e produtos argilosos da alteração intempérica de encaixantes e intrusivas.

Foram procedidos cerca de cinquenta termogramas

e os minerais com os quais trabalhamos e para os quais se mostrou útil o método de ATD foram: rodocrosita, manganita, mangansutita, pirolusita, caolinita e smectitas.

Na Figura 4 são apresentados termogramas típicos de alguns minerais de manganês, obtidos dentre as amostras que foram analisadas por ATD.

4.3.5 Estudo químico

Este estudo foi baseado em dados químicos obtidos de: análises solicitadas junto ao Laboratório de Análises de Minérios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo; análises extraídas do trabalho de Horen (1953); análises fornecidas pela Companhia Meridional de Mineração. Estes dados se encontram em tabelas apresentadas no decorrer deste texto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Protominério

5.1.1 Conceito

Quanto à denominação do protominério de manganês de Lafaiete, muito se tem discutido. De acordo com Dorr (1956) existem tanto o "gondito" como o "queluzito" que, segundo ele, seriam, respectivamente, rochas essencialmente silicáticas ou carbonáticas, portadoras de manganês, com uma passagem gradacional entre elas. Ebert (1963) salienta o fato de que a diferença entre "gondito" e "queluzito" não existe na realidade, pois a denominação de Derby (queluzito) coincide com a posteriormente proposta por Fermor (gondito) para designar uma rocha manganesífera essencialmente quartzo granatífera. Horen (1953) houve por bem classificar aqueles protominérios por uma denominação mais ampla de protominério sílico-carbonático. Durante este trabalho foi observado que os extremos silicáticos das rochas sílico-carbonáticas parecem, na região, não terem tido possibilidade de constituírem propriamente um protominério, pois a granada não teve condições de sofrer uma alteração em grandeza significativa, como veremos mais adiante.

5.1.2 Gênese

As jazidas de manganês do mundo podem ser classificadas, de um modo geral, em três tipos fundamentais: sedimentares, superficiais, hidrotermais e algumas variantes.

Para ter-se uma idéia sobre qual o processo responsável pela concentração de manganês que originou o protominério de Lafaiete, pode-se apelar para um exame das condições

físico-químicas de estabilidade de alguns compostos manganesíferos que lá ocorrem.

Um mineral pode permanecer estável apenas em condições físico-químicas apropriadas e cada composto mineral pode ter seu campo de estabilidade definido em relação a algumas variáveis. Em condições de superfície, as variáveis físico-químicas mais usadas para a definição dos campos de estabilidade de minerais são a concentração hidrogeniônica (pH) e o potencial de óxi-redução (Eh) do meio de formação dos compostos. Desta maneira, conhecendo-se a mineralogia e tendo-se idéia dos campos de estabilidade dos compostos manganesíferos, definidos em diagrama EhXpH (Figura 2), com concentrações de íons, temperatura e pressão fixados, pode-se obter informações sobre as condições do ambiente de formação do protominério de manganês.

Na Formação Lafaiete, a primeira concentração essencial de manganês ocorreu na fase de sedimentação, tendo o manganês provindo da decomposição dos metabasitos da Série Barbacena, já expostos à superfície quando da deposição desta Formação. O ferro foi separado do manganês devido a diferenças em seus comportamentos em ambiente superficial, indo o manganês se depositar isolado do ferro.

Quem estabeleceu definitivamente a origem do protominério de Lafaiete foi Horen (1953). Segundo ele, são as rochas que constituem o protominério, sedimentos manganesíferos metamorfisados regional e localmente.

Horen explica a deposição dos sedimentos que metamorfisados deram origem ao protominério sílico-carbonático como tendo ocorrido em ambiente fortemente redutor, existente na natureza em lagunas de circulação de água restrita. A hipótese de Horen é confirmada pela presença de alabandita (se

Figura 2 - Diagrama Eh-pH mostrando relações de estabilidade entre alguns óxidos de manganês e carbonato de manganês a 25°C e uma atmosfera de pressão total. São traçados os limites entre sólidos e Mn^{2+} a uma atividade de ($a_{Mn^{2+}}$) igual a 10^{-6} . A atividade do carbonato total dissolvido é 10^{-2} . (Bricker, 1965).

bem que rara) e de muita grafita, encontradas no protominério. Os dois minerais são característicos de ambientes extremamente carentes de oxigênio, e a grafita é também testemunha de carbono original metamorfisado. Nestes ambientes tão redutores os óxidos não podem ter tido condições de estabilidade, podendo os carbonatos permanecer estáveis, assim como alguns silicatos. (Figura 3.)

Os sedimentos primários, constituídos principalmente de carbonatos de manganês, silicatos, sulfetos e ou sílica livre, sofreram ação de metamorfismo regional e de contato em locais próximos a intrusivas ácidas abundantes na região da jazida do Morro da Mina.

O metamorfismo regional ao qual foi submetida a Formação Lafaiete se situa na parte superior do fácies anfibolito (Ebert, 1963). Os sedimentos mangano-carbonáticos teriam sofrido nesta fase a primeira silicatização, formando rochas quartzo granatíferas ("queluzito" ou "gondito"). Onde a camada carbonática era muito espessa, as soluções silicáticas não penetraram em quantidade suficiente para transformar todo o carbonato, havendo a formação de rocha sílico-carbonática, como ocorreu no Morro da Mina.

Durante o metamorfismo, a rodocrosita sofreu tanto recristalização como dissociação, isto dependendo da intensidade da ação metamórfica. A espessartita, a rodonita e outros silicatos, formaram-se a partir do manganês bivalente produzido pela decomposição da rodocrosita em temperaturas mais elevadas e combinado com a sílica em reações como:

Figura 3 - Campos de estabilidade de espécies manganíferas em solução aquosa. A atividade do manganês varia entre 0,01 e 100 ppm. A atividade das espécies bicarbonáticas é 2 000 ppm como HCO_3^- . A atividade de das espécies de enxofre é 2 000 ppm como SO_4^{2-} . O símbolo (c) indica forma cristalina e (aq) solução aquosa (Hem, 1963).

Em casos onde não havia sílica ("chert"), a rodocrosita que deve ter se decomposto formando manganosita ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) que teria sido imediatamente oxidada em hausmanita (Mn_3O_4), mineral encontrado em algumas amostras por Horen (1953).

Veios de intrusivas graníticas, discordantes, provocaram efeitos metamórficos de contato até a algumas dezenas de metros além de seus limites. Desta fase originaram-se a rodonita, a tefroíta e granadas de dimensões maiores, havendo conservação das peruenas espessartitas da fase anterior.

Posteriormente à fase das intrusões ácidas houve uma fase hidrotermal caracterizada pela transformação parcial da hornblenda dos micaxistos das encaixantes em clorita e pela formação dos anfíbólios do tipo da tirodita no contato das rochas intrusivas com o protominério. Segundo Ebert (1963), esta fase talvez pertença ao diastrofismo pós-Minas, caracterizada por manifestações de um retrometamorfismo que atingiu parcialmente as rochas pré-Minas. A influência desta fase, porém, foi muito restrita no protominério.

Nos locais onde o metamorfismo de contato agiu, foram envolvidas temperaturas mais elevadas e houve, também um influxo de sílica e de outros cátions como Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} e outros, fornecidos pelas intrusões ácidas que metamorfisaram o protominério.

5.1.3 Mineralogia

Os principais minerais identificados nas amostras de protominério que foram estudadas são:

Rodocrosita: é um mineral de fácil identificação em lâmina delgada. Suas principais características são as al

tas cores de interferência apresentadas, as clivagens romboédricas, o sinal óptico negativo e uma cor levemente rósea. A rodocrosita, por estar presente em grande quantidade no protominério, é facilmente identificável por processos roetgenométricos e por ATD (vide Figura 4).

Espessartita: é prontamente reconhecível em lâmina delgada pela sua isotropia e sua forma icositetraédrica característica de granada. Por raios X a identificação desta granada é fácil, também.

Rodonita e piroxmangita: estes piroxenóides são identificados como tais, em estudo sob microscópio petrográfico, devido, principalmente, às clivagens em ângulo reto nas seções basais, e às extinções oblíquas. A distinção entre a rodonita e a piroxmangita não é tão fácil em lâmina delgada, sendo necessário usar do valor do ângulo 2V que é de 35° a 46° para a piroxmangita e de 61° a 76° para a rodonita. O processo definitivo usado na caracterização destes piroxenóides, neste trabalho, foi a difração de raios X (Vide Tabela 1).

Tefroíta: é caracterizada pelas suas altas cores de interferência, pleocroísmo e sinal óptico negativo.

Tirodita: este anfibólio também conhecido como manganocumingtonita é reconhecido por suas características morfológicas (aspecto fibroso em vários casos), ângulo de extinção, ângulo entre as clivagens em seção basal diferente de 90° e espaçamentos cristalográficos obtidos por processos roetgenométricos (Vide Tabela 2).

Apatita: é reconhecível pela baixa birrefringência, sinal óptico, alto relevo e forma navicular em grande parte dos casos.

Figura 4 - Curvas A.T.D. de algumas amostras selecionadas do Morro da Mina.

Piroxmangita Morro da Mina		Piroxmangita ASTM	
d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀
6,94	-	6,84	5
4,26	-	4,22	2
3,47	-	3,44	15
3,34	70	3,34	10
3,18	-	3,18	15
3,13	90	3,12	60
3,04	-	3,03	15
3,00	-	2,99	15
2,96	100	2,95	100
2,88	-	2,87	10
2,84	-		
2,67	50	2,67	50
2,64	30	2,63	40
2,61	30	2,60	40
2,50	-	2,49	15
2,21	-	2,21	50
2,18	70	2,18	70

Tabela 1 - Espaços interplanares de piroxmangita, obtidos por difração de raios X.

Mineral da família da Tirodita Morro da Mina		Tirodita Nsuta ASTM	
d A	I/I _o	d A	I/I _o
9,11	20	9,0	20
8,28	100	8,25	80
		4,83	20
4,52	5	4,52	40
4,16	20	4,14	20
3,84	3	3,86	40
3,61	5		
3,43	15	3,42	30
3,24	20	3,24	40
3,07	100	3,06	100
2,97	10	2,96	30
2,77	15		
		2,75	10
2,73	20	2,73	90
2,61	10	2,61	40
2,51	10	2,51	80
		2,37	5
2,29	15	2,29	20
2,18	10	2,24	10
1,65	5	1,65	40

Tabela 2 - Espaços interplanares principais de uma tirodita do Morro da Mina, comparados com os espaçamentos de uma tirodita (manganocumingtonita) padrão.

Pirofanita: este rutilo manganêsífero se apresenta em forma de granulos alongados vermelho-escuro, sendo identificado pelo seu alto relevo e extinção reta. Em diversos casos a pirofanita pode ser confundida com óxidos de ferro.

Lizardita: foi encontrado material com aspecto esferulítico, sendo os esferulitos compostos de pequenos cristais fibrosos amarelo ouro. O conjunto apresenta uma extinção pseudo-ondulante. Análise roetgenométrica faz crer que o material seja composto por mineral do grupo da lizardita, possivelmente uma espécie manganêsífera deste anfibólio (Vide Tabela 1).

Micas: são identificadas pelo seu hábito micáceo, sinal óptico negativo e extinção reta. As micas que ocorrem no protominério não são comuns, sendo talvez variedades manganêsíferas cujas propriedades são de difícil determinação devido ao diminuto tamanho dos grãos e à pequena quantidade de cristais.

O protominério, de um modo geral, é composto por grãos minerais de dimensões desde sub-milimétricas até milimétricas. É perceptível, a despeito de recristalizações, uma estrutura em camadas, que teria sobrevivido aos efeitos metamórficos. Estas camadas são, por vezes, muito irregulares e mesmo quase imperceptíveis em certos casos (Fotos 1 e 2). Em alguns locais onde houve metamorfismo de contato mais intenso, acompanhado de metassomatismo, a estrutura original foi completamente obliterada. Nestas zonas altamente metamorfizadas a textura é caracterizada por cristais de silicatos, alguns de dimensões quase centimétricas (Foto 3). Cristais maiores estão presentes em veios silicáticos que cortam o protominério típico em alguns lugares próximos a intrusivas (Vide Foto 3).

Lizardita (?) do Morro da Mina		Lizardita da ASTM (Raias mais fortes)	
d A	I/I _o	d A	I/I _o
7,36	10	7,36	10
3,64	8	3,64	10
2,81	4		
2,52	6	2,50	8
2,45	-		
2,38	-		
2,10	1		
1,97	-		
1,74	-		
1,64	1		
1,60	1		

Tabela 3 - Espaçamentos interplanares de um mineral da família da lizardita, obtidos por difração de raios X.

Foto 1 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com nicóis cruzados e aumento de 27,5 vezes. Protominério silico-carbonático, constituído, na maior parte, por rodocrosita e espessartita. Nota-se uma textura orientada que controla o desenvolvimento da alteração (opacos).

Foto 2 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com nicóis cruzados e aumento de 75,5 vezes. Material de veio hidrotermal. Cristais de piroxenita tendo fraturas com paredes alteradas e preenchidas por lizardita. O material das fraturas continua se desenvolvendo, em forma de esferulitos, no corpo de massa rodocrosítica. Notar uma fase intermediária entre a lizardita e o carbonato.

A mineralogia do protominério sílico-carbonático típico é relativamente simples quanto a seus componentes predominantes que são os carbonatos manganésíferos, espessartita e rodonita, que estão presentes na maior parte do protominério.

Os carbonatos manganésíferos do protominério são constituídos por apenas rodocrosita, praticamente. Estas rodocrositas, no entanto, variam em sua composição desde espêcimes contendo 97,52% de $MnCO_3$ até outros contendo Fe, Mg e Ca substituindo o Mn em algumas posições reticulares (Horen, 1953).

As rodocrositas do Morro da Mina não se entram apenas no corpo do protominério, estando também presentes preenchendo veios em forma bem cristalizada ou botrioidal, em incrustações como drusas ou formas botrioidais e também dispostas em fissuras ou espaços abertos em geral.

Além de carbonatos do tipo da rodocrosita, Horen cita algumas ocorrências de manganocalcita em veios substituindo formas neotocíticas ou como dendritos em "chert". Segundo dados constantes do trabalho de Horen (1953), as rodocrositas botrioidais possuem manganês, cálcio, ferro e magnésio, ao passo que espécies bem cristalizadas não apresentam quantidades significativas do último elemento (Vide Tabela 4).

As espessartitas de Lafaiete são também, formadas por quantidades variáveis de manganês, ferro, cálcio e magnésio. Estas granadas apresentam quantidades de magnésio crescentes em direção à periferia do protominério e, perto dos contatos, cristais zonados são comuns. Inclusões são quase uma constante nos cristais de espessartita do Morro da Mina (Fotos 4 e 5). Estas inclusões são constituídas tanto de opacos como de minerais transparentes, rodocrosita talvez. Os opacos se situam predominantemente na zona central dos cristais.

Nome do mineral	Fórmula	Percentagem de Mn	
		Teórica	Analisada
Carbonato da matriz	$(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$	61,7	48,6 ⁽²⁾
Espessartita ⁽³⁾	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe})_3(\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	43,0	33,93
Espessartita ⁽⁴⁾	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg},)_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	43,0	28,97
Rodocrosita cristalina	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$	61,7	61,3
Rodocrosita botrioidal	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$	61,7	59,2
Quartzo	SiO_2		
Rodonita ⁽⁵⁾	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$	54,1	45,15
Rodonita ⁽⁶⁾	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$	54,1	45,20
Piroxmangita ⁽⁷⁾	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$	54,1	
Kupferita manganêsífera	$(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca},)_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ⁽⁸⁾		13,88
Mangano lizardita ⁽⁹⁾	$(\text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$		
Tefroíta	Mn_2SiO_4	70,2	-
Neotocita	$\text{MnSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(?)$	37,0 ⁽³⁾	36,6
Bementita	$\text{Mn}_5\text{SiO}_{10}(\text{OH})_6(?)$	41,58	-
Pirofanita	MnTiO_3	47,0	-

Tabela 4 - Minerais que ocorrem no protominério.⁽¹⁾ (continua)

Nome do mineral	Fórmula	Percentagem de Mn	
		Teórica	Analisada
Hausmanita	Mn_3O_4	72	
Thulita	$(Ca,Mn)_2Al_3Si_2O_{10}(OH)_2$	varia	-
Manganoapatita	$3(Ca,Mn)_3P_2O_5 \cdot CaF_2$	varia	-
Alabandita (rara)	MnS	63	-
Chert mangan. (Sec.)	$SiO_2 + MnO$	varia	2,3-3,9

Tabela 4 - Minerais que ocorrem no protominério. (1)

- (1) Esta tabela foi obtida do trabalho de Horen (1953) e modificada.
- (2) Baseada em análises parciais simples.
- (3) Amostra coletada no corpo do protominério.-
- (4) Amostra coletada perto do contato com anfibolito.
- (5) Amostra coletada no corpo do protominério.
- (6) Amostra coletada perto do contato com anfibolito.
- (7) Acrescentada durante o presente trabalho.
- (8) Novo anfibólito proposto por Horen sendo talvez o mineral que foi classificado como tirodita neste trabalho.
- (9) Acrescentada durante o presente trabalho.
- (10) Análises citadas por Pardel, Larsen e Steiger (1921).

Foto 3 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com nicois cruzados e aumento de 224 vezes. Ao centro nota-se um cristal de granada extinto, contendo uma grande inclusão de rodocrosita. Do lado direito, encontram-se cristais de silicato e do lado esquerdo predomina a rodocrosita em início de alteração, o que é de notado pelos pequenos grânulos de opacos.

Foto 4 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com nicois cruzados e aumento de 35 vezes. Lâmina extraída do contato de protominério silicático com intrusiva granítica alterada. Nota-se, ao lado direito, marcas da dissolução parcial de minerais, sendo conservados anfibólios do tipo da tirodita, cimentados por massa de rodocrosita secundária.

Como terceiro mineral predominante do protominério está a rodonita. Ela se apresenta em cristais subédricos e se associa à rodocrosita e às granadas, sendo posterior a elas. Este piroxenóide, que de um modo geral contém os mesmos cátions que a espessartita (Mn, Ca, Mg, Fe) encontrada perto de intrusivas, cede, em alguns locais, seu lugar a um outro piroxênio que é a piroxmangita.

A piroxmangita, apesar de possuir fórmula química idêntica à da rodonita, tem características estruturais diferentes. Este piroxênio é o mineral que predomina em certos veios no protominério, veios estes cujas dimensões variam desde alguns milímetros até vários decímetros. Estes mesmos veios possuem minerais de dimensões relativamente grandes, contêm sulfetos e são de origem aparentemente hidrotermal. O ambiente hidrotermal deve ter possuído condições energéticas que teriam possibilitado a cristalização da piroxmangita em vez da rodonita (Foto 3).

Os minerais que se seguem em abundância aos principais são, talvez, o quartzo e a tefroíta. Este último é encontrado em zonas de metamorfismo de contato, onde o quartzo foi consumido (vide reações anteriores). Portanto, o quartzo e a tefroíta devem ser incompatíveis, pelo menos em situação de equilíbrio. Observou-se nas lâminas estudadas a ausência de quartzo quando a olivina se fazia presente.

Naqueles mesmos veios onde existe a piroxmangita, se fazem presentes ainda a rodocrosita, pirita, calcopirita, quartzo, grafita e outros minerais em quantidades menores.

Em algumas lâminas de material dos veios, existe um mineral, ou mistura de minerais, de aspecto fibroso, preenchendo fraturas na piroxmangita e se desenvolvendo em forma de hemiesferulitos a partir das fraturas do piroxênio,

Foto 5 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com nicóis cruzados e aumento de 63 vezes. Rocha do contato de protominério com intrusiva ácida. Ao centro está um cristal de quartzo com fissuras alteradas. Incluídos no quartzo, estão cristais anédricos de apatita, estando dois deles extintos. Ao redor do conjunto descrito, vê-se cristais zonados de espesartita levemente anisótropa.

Foto 6 - Fotomicrografia de seção polida, com nicóis semi cruzados e aumento de 24 vezes. Minério de preenchimento de espaços vazios. O veio escuro que corta a seção é manganita. O mineral anisótropo, de cristais médios, é pirolusita, que secciona veios cinza mais claro, constituídos de manganonsutita associada a criptomelana.

no corpo de cristais de rodocrosita (vide Foto 3). Foi obtido um difratograma do material das fissuras, sendo achadas raias (as mais fortes) coincidentes com as da lizardita, o que poderia levar à conclusão de se tratar de um mineral pertencente à família daquela serpentina associado com algum outro mineral manganêsífero (vide Tabela 3). Este material das fissuras aparenta ser um produto de alteração hidrotermal da piroxmangita.

Um outro mineral de uma certa ubiquidade dentro do corpo do protominério é a pirofanita, presente em pequena quantidade como pequenos grânulos avermelhados.

Em locais onde um metamorfismo de contato foi marcante, houve grande formação de um anfibólio do tipo da tirodita. Segundo Ebert (1963) este anfibólio pode ser resultado de ação hidrotermal nas rochas de contato, relacionada com o diastrofismo pós-Minas. Este mineral talvez seja aquele denominado kupferita manganêsífera por Horen (1953).

Apatita também é encontrada em pequena quantidade dentro de várias amostras de protominério, como é, também, o caso de algumas micas cuja espécie não foi possível determinar.

Existe ainda, no protominério um mineral da família do epídoto, se bem que em quantidade muito restrita.

Em diversas lâminas foi constatada a presença de opacos não determinados que podem ser óxidos resultantes de um intemperismo incipiente, grafite, ou mesmo sulfetos como a alabandita, por exemplo.

Uma relação geral dos minerais que ocorrem no protominério do Morro da Mina está na Tabela 4 que contém, também, as fórmulas e as porcentagens de manganês destes minerais.

As Tabelas 5 e 6 apresentam respectivamente a composição química de cinco amostras de protominérios de Lafaiete e uma composição mineralógica calculada por Horen (1953) para estes protominérios.

5.2 Minério

5.2.1 Conceito

A denominação minério, no caso, não obedece ao sentido lato da palavra, uma vez que, atualmente, na jazida do Morro da Mina, a rocha que é comumente chamada de protominério, já está sendo grandemente explorada, tornando-se um minério também. Como minério, neste trabalho, entende-se os materiais manganêsíferos oxidados naturalmente, encontrados na jazida.

5.2.2 Macrofeições

Os minérios do Morro da Mina variam muito quanto a suas feições texturais e estruturais. Há uma inteira gama de variações entre um material compacto e duro até minérios pulverulentos, genericamente denominados de "wad". As espécies compactas podem possuir camadas distintas ou não. Estas camadas podem ser concrecionais ou de natureza coloforme ou, ainda, remanescentes do acamamento sedimentar da rocha original.

Vários materiais possuem superfícies delineadas por formas arredondadas, que podem ser produto tanto de uma deposição do tipo coloforme, como de preenchimento de cavidades. A distinção entre as origens destas formações é muito problemática, em grande parte dos casos.

	1	2	3	4	5
SiO ₂	13,17	18,01	21,77	22,85	35,89
Al ₂ O ₃	3,52	4,47	3,32	4,77	10,36
TiO ₂	nd.	nd.	0,44	0,26	0,38
Fe ₂ O ₃	2,43	2,24	0,76	2,23	2,53
FeO	3,84	3,26	2,67	2,24	3,73
MnO	43,50	43,81	44,14	41,95	34,70
MnO ₂	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
CaO	2,47	2,64	5,57	2,32	3,80
MgO	3,75	3,81	4,67	2,79	2,53
K ₂ O	nd.	nd.	nd.	tr.	tr.
Na ₂ O	nd.	nd.	nd.	tr.	tr.
S	nd.	nd.	nd.	0,004	0,006
CO ₂	19,39	15,53	13,15	16,02	4,66
C	3,19	1,09	0,07	nd.	nd.
P ₂ O ₅	0,68	0,80	nd.	0,17	0,14
H ₂ O ⁺	0,22	0,65	0,82	0,76	0,40
CoO	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
NiO	nd.	nd.	nd.	nd.	nd.
Total	96,16%	96,31%	99,39%	99,36%	99,43%

Tabela 5 - Composição química de protominérios de Conse
lheiro Lafaiete, obtida de Horen (1953).

Minerais	1	2	3	4	5
Carbonato da matriz	51,86	42,61	37,37	44,26	13,04
Granada	22,27	28,41	28,50	28,84	58,02
Rodonita	-	-	-	21,87	24,24
Tefroíta	11,06	20,57	31,69	-	-
Apatita	0,09	0,11	-	0,03	0,03
Pirofanita	-	-	0,06	0,04	0,06
Excesso de Mn ou MnO ₂	0,79	1,26	0,54	-	-
Grafita	10,07	3,43	0,21	-	-
Totais	96,05	96,28	98,37	96,06	98,78

Tabela 6 - Composição mineralógica calculada por Horen (1953), para amostras de protominério.

Atapetando cavidades, em muitos lugares, existem desde agregados finíssimos de aspecto aveludado até conjuntos de cristais milimétricos de manganita e pirolusita.

Em alguns locais onde o minério é rico em cavidades, por onde circula eventualmente água superficial, existe uma fina camada de hidróxido de ferro, de uma cor amarelo avermelhada cobrindo parte da superfície do minério.

O quartzo se faz presente em grande parte do minério, aparecendo seja como veios fraturados e cimentados por óxidos de manganês ou seja como pequenos grãos esparsos. Alguns espécimes formaram-se por deposição de óxidos em intrusivas graníticas alteradas. (Fotos 7 e 8). Não são raras massas de quartzo cortadas por uma rede de finos veios de óxidos de manganês.

5.2.3 Tipos de minério

Quanto à sua formação, os minérios do Morro da Mina podem ser enquadrados em três espécies fundamentais. O primeiro tipo é constituído por óxidos formados pela substituição total ou parcial dos minerais do protominério ou de uma outra rocha. O segundo consiste em materiais formados por um processo de preenchimento de espaços vazios. Como terceiro tipo temos os minérios residuais que são formados por minerais manganésíferos que permaneceram parcial ou totalmente intactos após o processo de lixiviação de minerais solúveis, manganésíferos ou não.

5.2.4 Mineralogia do minério

Os minerais de minério individualizados nos materiais oxidados, por meio de seções polidas e com o auxílio da

Foto 7 - Fotomicrografia de seção polida, com nicois semi cruzados e aumento de 440 vezes. Minério de substituição constituído de criptomelana, onde percebe-se cristais de aspecto micáceo, de litioforita, sendo substituídos pelo primeiro mineral.

Foto 8 - Fotomicrografia de seção polida com nicois semi cruzados e aumento de 27,5 vezes. Minério formado próximo a intrusiva, o que é atestado pela abundante presença de granadas. A parte de baixa refletividade é constituída de manganita e a mais clara, por manganonsutita.

difração de raios X, são:

Manganita (γ - MnOOH): é um mineral de identificação não muito difícil, em seção polida. Seu polimento não é dos melhores, pois durante o mesmo há desprendimento de alguns cristais da superfície, uma vez que este mineral quase sempre se apresenta em agregados bem cristalizados. Os cristais de manganita ocorrem, frequentemente, em agrupamentos com tendência acicular, radialmente dispostos ou paralelos uns aos outros. São frequentes arranjos aproximadamente equigranulares, com cristais muitas vezes geminados. A cor dos cristais em luz paralela é um cinza médio levemente violáceo. São comuns cristais de manganita em transformação para pirolusita, quando são características as estrias de contração segundo (010). Clivagens paralelas aquele plano são frequentemente visíveis. De uma amostra composta de manganita intimamente associada a pirolusita foi obtido o termograma constante da Figura 4, sendo que o método de ATD é muito útil na identificação destes dois minerais.

Manganonsutita (γ - MnO_2): é um mineral que, na jazida estudada, apresenta um polimento muito bom, pois sua dureza é elevada. Ocorre frequentemente em agregados de cristais muito finos de alta refletividade ($R=29,7\%$ em luz verde - Zwicker, 1962). Com aumentos maiores é perceptível a polarização unitária dos grânulos. Em alguns materiais ocorrem agregados com tendência fibrosa, apresentando anisotropia com extinção pseudo-ondulatória. Normalmente, os efeitos anisotrópicos variam desde um cinza bem claro até uma tonalidade mais escura. (Tabela 7.)

Criptomelana (α - MnO_2): o mineral deste tipo, que ocorre no Morro da Mina, responde bem ao polimento, sendo a refletividade ($R=29,5\%$ em luz branca - Sorem e Cameron,

Manganonsutita de Lafaiete		Manganonsutita de Nsuta §	
d A	I/I _o	d A	I/I _o
4,46	-	4,46	VW
4,10	10	4,10	VS
3,40 ()	-	-	-
3,32	-	-	-
2,65	5	2,66	M
2,45	7	2,45	M
2,40	-	2,39	VW
2,36	3	2,36	M
2,28 ()	-	-	-
2,16	8	2,16	S
2,12	3	2,13	M
1,67	9	1,667	S
1,66	-	-	-
1,51	2	1,517	W
1,42	4	1,426	W
1,39	4	1,394	M

§ - Padrão obtido de Zwicker (1962) W - fraca
 VW - muito fraca VS - muito forte M - média
 S - forte

Tabela 7 - Espaçamentos interplanares obtidos por difração de raios X.

1960) uma propriedade fundamental para o seu reconhecimento. Ela é levemente mais cinza do que a manganonsutita. Como este último mineral, a criptomelana é finamente cristalina e seus cristais apresentam, na maioria dos casos, a forma de pequenas e delgadas acículas. Devido à semelhança deste mineral com a manganonsutita, às vezes, há o perigo de confusão entre eles, o que não ocorre quando os dois minerais se encontram juntos, sendo as diferenças mais perceptíveis. (Tabela 8).

Pirolusita (β - MnO_2): é este um mineral que ocorre como cristais fortemente anisótropos que se polarizam unitariamente. Sua refletividade é elevada e em cristais prismáticos percebe-se a extinção reta. É frequente sua presença como pseudomorfa da manganita (ou groutita?). A pirolusita apresenta, em vários casos, texturas coloformes.

Litioforita é um composto mineral de identificação relativamente fácil. Possui distinta birrefletância ao ar (cinza amarelado a amarelo bem claro), anisotropia muito forte e elongação positiva. Sob lâminas cruzadas e com placa de gipso, os grãos de litioforita seccionados proximalmente paralelos ao eixo C, mudam desde um amarelo médio até um azul claro, quando do giro da platina do microscópio. Este mineral também se apresenta como agregados de cristais dispostos paralelamente uns aos outros e perpendiculares às paredes de cavidades. Em casos de microcristalinidade, a litioforita é de difícil identificação em luz refletida, podendo ser confundida com goethita.

Goethita: sob esta denominação, incluimos os óxidos e oxihidróxidos de ferro, presentes nos materiais estudados. A goethita é facilmente caracterizada por sua coloração cinza característica e por reflexões internas avermelhadas, quase sempre presentes. Por vezes suas características são mascaradas quando de seu intercrescimento com manganonsutita e criptomelana, principalmente.

Os principais minerais de manganês oxidados do Morro da Mina estão na Tabela 9.

Criptomelana Morro da Mina		Alfa-MnO ₂ F.Lavino - 1964	
d A	I/I ₀	d A	I/I ₀
6,99	50	6,9	40
4,94	40	4,9	40
3,46	10	3,46	10
3,11	100	3,11	100
2,40	60	2,40	60
		2,20	40
2,17	30	2,16	20
		1,92	10
		1,83	40
		1,63	20
		1,54	60
1,46	20	1,43	20
1,33	-		
1,14	-		
1,09	-		

Tabela 8 - Espaços interplanares de Criptomelana
(α -MnO₂) obtidos por difração de raios X.

Nome do mineral	Fórmula (1)	Percentagem de Mn	
		Teórica	Analizada
Manganita (γ -MnOOH)	MnOOH	62,51	62,45 (2)
Pirolusita (β -MnO ₂)	MnO ₂	62,19	62,85 (3)
Criptomelana (α -MnO ₂)	KR ₈ O ₁₆ (?) + H ₂ O (4)	-	57,06
Manganonsutita (γ -MnO ₂)	Mn _{1-x} ⁴⁺ Mn _{2x} ²⁺ O _{2-2x} (OH) _{2x} (5)	-	nd
Nsutita			
Litioforita	Mn _{0,7} ²⁺ Mn _{5,3} ⁴⁺ Al _{4,3} O ₁₈ · 6H ₂ O	37,32	nd

Tabela 9 - Óxidos de manganês encontrados no minério (6)

(1) As fórmulas dos minerais foram obtidas de Fleischer e Richmond (1943), exceto a da litioforita, que foi empregada por Valarelli (1973) e a de manganonsutita e nsutita, proposta por Zwicker, Meijer e Jaffe (1962).

(2) Análises de F. Gonyer - (3) idem.

(4) R = Mn⁴⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Mg²⁺.

(5) Para valores de "x" próximos a zero, tem-se a nsutita, enquanto que, à medida que o "x" aumenta (no intervalo entre zero e 1/2), o mineral é considerado manganonsutita. Como membros extremos desta série temos:

MnO₂ x = 0
MnOOH x = 1/2
Mn(OH)₂ x = 1

(6) Tabela obtida do trabalho de Horen (1953) e modificada.

Os minerais de substituição foram formados por substituição dos minerais do protominério, ou de rochas encaixantes, por minerais oxidados de manganês e também goethita. Neste tipo de minério, os únicos minerais que permanecem, em quantidade apreciável, como relictos da rocha pré-existente, são o quartzo e a espessartita. A espessartita se faz presente praticamente em todas as seções polidas estudadas, quase inalterada ou parcialmente alterada. Em amostras que atingiram estágios mais elevados de oxidação, como a pirolusita e a criptomelana, esta granada ainda é encontrada. Nestes espécimes, é comum espessartita parcialmente alterada e associada a litioforita, que é, possivelmente, um dos primeiros estágios de sua alteração.

Um tipo abundante de minério de substituição é aquele no qual predomina a manganonsutita compacta, que sustenta cristais de espessartita pouco alterados (Foto 9). Em espécimes mais fortemente oxidados, a criptomelana substitui a manganonsutita e também a manganita e a ~~granada~~ encontra-se mais alterada. Nestes materiais mais oxidados, a litioforita ocorre com frequência, seja como cristais em forma de plaquetas e palhetas isoladas ou imbricadas em cristais de esspessartita (Foto 10).

Em alguns minérios de substituição, onde a xistosidade original ainda é perfeitamente perceptível, a manganita é o principal mineral de substituição.

A goethita também ocorre com frequência nos minérios de substituição, isolada ou intercrescida com criptomelana e manganonsutita, sugerindo uma substituição destas pela primeira ou uma deposição simultânea, em alguns casos.

De um modo geral, nos minérios formados por substituição de uma rocha pré-existente, a granulação dos

Foto 9 - Fotomicrografia de seção polida, com nicóis semi cruzados e aumento de 460 vezes. Minério de substituição, onde percebe-se cristais semi-dissolvidos de espessartita, associados a cristais de litioforita. A litioforita está em transformação para mangansutitamicrocristalina, que constitui a maior parte da massa.

Foto 10 - Fotomicrografia de seção polida, com nicóis semi cruzados e aumento de 480 vezes. Minério de substituição. A matriz é criptomelana microcristalina, sustentando cristais de espessartita (cinza com reflexões internas), associados intimamente a palhetas de litioforita. A litioforita é altamente anisótropa e encontra-se em transformação para criptomelana, o que é perceptível em alguns cristais, como os dois situados na parte esquerda inferior do centro da fotomicrografia.

minerais é muito fina, sendo muitas vezes difícil a distinção de efeitos anisotrópicos. Uma exceção é a litioforita, que comumente apresenta cristais sub-milimétricos bem delineados e fortemente anisótropos (Foto 11).

Em óxidos de manganês concrecionados dentro de material argiloso formado por alteração de intrusiva, ocorre litioforita em abundância, associada a criptomelana (Foto 8). Esta litioforita, talvez seja produto de uma eventual reação de soluções manganíferas com as argilas presentes (caolinita).

Nos minérios de preenchimento de espaços vazios, destacam-se os formados por minerais depositados em cavidades, ao longo de fraturas formando veios de estruturas muito variadas e sobre superfícies livres em geral. (Fotos 7, 12, 13, 15, 16 e 17.)

Soluções contendo manganês liberado pela alteração dos protominerais, ou mesmo de uma ressolubilização do próprio minério, percolam espaços vazios e se depositam tão logo encontrem condições físico-químicas apropriadas. A natureza do mineral depositado responde às condições do ambiente de formação, como, por exemplo, as condições de Eh e de pH. Como estas condições podem variar de local para local e também através do tempo, podem ocorrer diversas estruturas com associações mineralógicas muito variadas.

Uma outra maneira pela qual pode ter ocorrido o transporte do manganês, é na forma de geles coloidais de hidróxido de manganês (Krauskopf, 1956). Estes colóides podem ser os responsáveis pelas estruturas ditas coloformes, botrioidais e mamelonares, muito comuns em minérios de preenchimento. Os geles ter-se-iam depositado e posteriormente sofrido cristalização como um mineral estável no ambiente reinante.

Os minerais que ocorrem preenchendo fissuras,

Foto 11 - Fotomicrografia de seção polida, com nicois semi-cruzados e aumento de 50,4 vezes. Material de preenchimento de cavidades. Cavidades de minério capeadas por cristais de litioforita. Este mineral também ocorre dentro da massa de aparência heterogênea, constituída deste mineral e de goethita, principalmente.

Foto 12 - Fotomicrografia de seção polida, com nicois semi-cruzados e aumento de 57 vezes. Material de deposição coloforme, de preenchimento de cavidades. As concreções cinza escuro da parte externa, são constituídas de goethita. As camadas coloformes cinza claro, são formadas por criptomelana microcristalina. No extremo direito inferior vê-se um minério de substituição.

comumente apresentam estrutura em forma de pente e também estruturas simétricas. Amostras que sofreram diversas gerações de fraturamentos são muito úteis na interpretação de mudanças das condições do meio, refletidas pelas variações na composição mineralógica do material que preenche os veios.

Ocupando espaços vazios do minério foram encontrados, principalmente, a manganita, criptomelana, pirolusita, e manganonsutita. A litioforita foi localizada preenchendo espaços vazios ou cavidades em geral, em apenas um material estudado (Foto 11). Os minerais mais abundantes encontrados neste tipo de minério são a manganonsutita e a criptomelana se alternando em camadas com manganita. A goethita ocorre preenchendo cavidades, na maioria das vezes, como um dos materiais formados nas últimas fases de preenchimento (Foto 13).

Foi estudado um minério, constituído provavelmente de um veio ou bolsão de quartzo, fraturado, com as fraturas alargadas por uma lixiviação, fraturas estas de dimensões variadas, preenchidas por manganonsutita, pirolusita e manganita. Os vaícos de óxidos possuem cavidades capeadas por manganita, ocorrendo como cristais muito finos que dão uma aparência aveludada à superfície ou em forma de cristais milimétricos. Nestes veios existem núcleos de formas prismáticas alongadas, constituídos de pirolusita formada às expensas, talvez, de manganita ou groutita. Estes núcleos englobam e são circundados por camadas de criptomelana e manganonsutita (Foto 7). Neste tipo de minério, no local, o último mineral a ser formado é a manganita.

Nos minérios de preenchimento que foram investigados, verificou-se que a manganita foi o último mineral manganífero a se formar, primariamente, o que sugere que as condições físico-químicas dos últimos tempos nos locais de on

Foto 13 - Fotomicrografia de seção polida, com nicois semi cruzados e aumento de 192 vezes. No veio que corta a fotomicrografia, nota-se a substituição de manganita (parte escura de mau polimento) por criptomelana (cinza médio), passando por fases intermediárias. O material exterior ao veio é um minério de substituição, constituído por criptomelana, um outro material indeterminado, relictos de espessartita e litioforita.

Foto 14 - Fotomicrografia de seção polida, com nicois semi cruzados e aumento de 22,5 vezes. Veio de óxidos de manganês cortando rocha essencialmente espessartítica. Da esquerda para a direita, a mineralogia do veio é a seguinte: manganita (mau polimento); manganosutita alternando-se com criptomelana (zona de refletividade mais elevada); criptomelana (cinza escuro, com contato nítido).

de eles foram extraídos tenham sido de baixo Eh e alto pH (Vi de Figura 2).

Todas as amostras de preenchimento coletadas na parte superior da jazida (Mina da Vovô) são constituídos fundamentalmente por criptomelana e pirolusita, que são minerais manganésíferos dos mais oxidados. Isto é justificável, pois sendo o local o ponto culminante da jazida, deve ter sido uma das partes onde o minério é mais antigo e deve ter possuído condições de uma oxidação mais completa.

Em vários espécimes, o preenchimento de veios foi acompanhado por uma substituição parcial das paredes do mesmo. Foram observados casos em que existe uma alternância rítmica entre manganonsutita e manganita, que se estende desde cavidades até para dentro de protominério alterado.

Existe material apresentando como constituintes principais a criptomelana, pirolusita, manganita e litioforita. Neste material a maior parte da massa é constituída por criptomelana, que é cortada por veios de pirolusita e de manganita. A criptomelana está, nitidamente, substituindo a manganita, fato este que pode sugerir que a criptomelana substituiu, provavelmente, o material inicial da massa (manganonsutita) vindo posteriormente a substituir os veios de manganita (Foto 14).

Os minérios tomados como residuais, são formados por minerais manganésíferos que resistiram a uma dissolução que teria eliminado minerais mais solúveis. Estes minérios são muito ricos em espaços vazios. Tipos pulverulentos entre cortados por veios mais resistentes, geralmente de manganonsutita, são comuns. Granadas são particularmente abundantes e a parte pulverulenta é constituída predominantemente por criptomelana pouco cristalizada e, talvez, por uma certa quantidade de nsutita.

Foto 15 - Fotomicrografia de seção polida, com nicóis semi cruzados e aumento de 30 vezes. Material de preenchimento de cavidades. No centro de duas formas arredondadas, existe manganonsutita microcristalina onde percebe-se polarização unitária dos grânulos. Entre as camadas de manganonsutita, ocorre uma pequena banda de criptomelana aparentemente isotropa. Circundando este conjunto, é notável uma banda larga de pirolusita, substituindo manganonsutita em alguns lugares, com cristais grandes polarizados unitariamente. Seguindo-se a banda de pirolusita, ocorre uma alternância de pequenas bandas de criptomelana e manganonsutita.

Foto 16 - Fotomicrografia de seção polida, com nicóis semi cruzados e aumento de 20 vezes. Óxidos de manganês de preenchimento de cavidades. Nota-se, de baixo para cima, uma porção de manganonsutita, seguida por uma camada de manganita bem cristalizada, de mau polimento. Seguindo-se a manganita, vê-se uma banda larga de criptomelana, formada por várias bandas menores. Por fim, na parte superior, a manganita volta a se repetir.

Foto 17 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com luz para lela e aumento de 22,5 vezes. Minério oxidado, onde cristais de espessartita inalterada permanecem como relictos do protominério substituído.

Foto 18 - Fotomicrografia de lâmina delgada, com nicois cruzados e aumento de 22,5 vezes. Cristal de piroxmangita em início de alteração, ao longo de fraturas, em contato com massa de cristais aproximadamente equigranulares de espessartita e de rodocrosita. A alteração se desenvolveu, mais intensamente, no material carbonático, onde se percebe opacos constituídos de óxidos de manganês supergenéticos.

5.2.5 Formação de minério

Os minerais manganêsíferos do protominério, por ação de agentes intempéricos, produzem soluções que irão formar as massas de minério.

Como fontes principais de manganês para as soluções mineralizantes temos a rodocrosita, vindo os silicatos em seguida. A rodocrosita é de alteração muito fácil e pode sofrer oxidação com uma quase imediata deposição de óxidos de manganês, em locais muito próximos. No entanto, o processo principal é a sua dissolução por soluções ácidas, com uma liberação de manganês bivalente sob a forma de bicarbonato ($\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$), principalmente e também como íon complexo bicarbonático MnHCO_3^+ (Hem, 1963). O bicarbonato pode ser transportado em soluções com condições físico-químicas propícias e se depositar como rodocrosita secundária, se houver perda de uma molécula de CO_2 . Caso duas moléculas de gás carbônico sejam liberadas, pode haver formação de hidróxido de manganês ($\text{Mn}(\text{OH})_2$). Este hidróxido pode continuar a ser transportado sob a forma de um gel, indo sofrer deposição em local propício, formando estruturas coloformas (Foto 13).

As reações que podem ter lugar na dissolução e oxidação de uma rodocrosita, formando outros compostos, podem ser desencadeadas por diversos caminhos. Algumas destas reações são apresentadas a seguir.

As reações apresentadas são todas reversíveis e termodinamicamente viáveis em ambientes supérgenos (Hem, 1963) (Bricker, 1964).

De grande importância na química do manganês em ambientes superficiais, é a presença do íon complexo bicarbonático, $[MnHCO_3^+]$ que aumenta a solubilidade do manganês em soluções contendo um excesso de espécies carbonáticas dissolvidas (Hem, 1963). Este autor concluiu que:

- Reações envolvendo a parte bicarbonática do complexo $[MnHCO_3^+]$ são mais lentas do que as reações do bicarbonato não complexado, $Mn(HCO_3)_2$.

- Em ambientes aquosos naturais contendo uma atividade de 940 ppm de bicarbonato, a metade do manganês presente estará complexada. Portanto a solubilidade total do manganês pode ser o dobro da esperada se a complexação não fosse considerada.

Válidas as considerações de Hem, o complexo bicarbonático deve tomar parte decisiva no mecanismo das migrações de manganês do protominério para o minério. (1965)

No caso da espessartita, ela pode sofrer decomposição segundo esta reação:

A espessartita pode, também, formar litioforita, como ocorre frequentemente na jazida do Morro da Mina.

Quanto à rodonita e à piroxmgita, elas podem formar silicatos hidratados intermediários, que se degradam em hidróxidos de manganês e em sílica. Valarelli (1967) obser

Figura 5 - Taxa na qual o manganês foi oxidado em três níveis de pH em presença de 100 ppm de HCO_3^- (Hem, 1963).

vou que a piroxmangita é mais facilmente intemperizável que a rodonita, o que seria de se esperar por ser o primeiro mineral uma forma polimórfica formada em condições de maior energia.

A tefroíta deve se decompor tendo a rodocrosita e a rodonita como estágios intermediários, formando, também, hidróxidos de manganês e sílica.

A alteração dos anfibólios manganésíferos do tipo da tirodita (Kupferita manganésífera), pode dar origem a hidróxido de manganês e sílica.

O hidróxido de manganês, liberado por reações como as apresentadas, pode se depositar em locais mais afastados. Este hidróxido tem condições de ser transportado por soluções sob a forma de um gel, que se deposita em superfícies livres, formando estruturas coloformes. O gel depositado pode sofrer, então, uma cristalização em um mineral estável nas condições ambientes.

A taxa na qual o manganês é oxidado e precipitado, de soluções aeradas, é afetada pelo pH e por outros íons que podem estar presentes. Esta taxa cresce por um aumento de pH e decresce na presença dos íons bicarbonato e sulfato (Hem, 1963) (Figura 5).

No processo de deposição de óxidos de manganês sob uma superfície, são importantes, tanto o efeito de adsorção dos materiais desta superfície, como o efeito auto-catalítico do manganês já depositado, na aceleração da deposição de mais manganês no local (Hem, 1964).

Pela alteração de qualquer dos minerais do protominério, seja rodocrosita, rodonita, piroxmangita, etc., que contenham ferro, a goethita é passível de formação.

Em trabalho de laboratório, realizado por Melfi et al. (1972), amostras de protominério silicático do Morro da Mina, constituídas de piroxmangita, rodonita, anfíbólio e alguma rodocrosita, foram submetidas a alteração experimental em extrator tipo "soxhlet", sob condições simuladas semelhantes às superficiais, durante o período de dois anos. Este intemperismo simulado possibilitou as seguintes conclusões:

- Em uma etapa inicial, houve uma oxidação intensa, de efeito marcadamente superficial, ocorrendo concomitante com uma solubilização.

- A oxidação evoluiu rapidamente até a formação de fina crosta superficial, submilimétrica, envolvendo completamente os fragmentos da rocha. Após a formação desta crosta, houve brusca queda na quantidade de material solubilizado.

- Formada a crosta, os agentes alterantes passaram a agir mais intensamente sobre materiais oxidados e a provocar solubilização e oxidação ao longo de fraturas da rocha.

- Em uma primeira etapa do ensaio, houve, apenas, formação de manganita.

- Já, em uma segunda etapa, a groutita, um polimorfo da manganita, se fez presente com o segundo mineral.

- Etapas posteriores foram responsáveis por uma formação de groutelita ($MnO_{2-x}(OH)_x$)²² e de nsutita.

Em linhas gerais, as conclusões possibilitadas pelos trabalhos de Melfi et al., concordam com o que foi observado na presente pesquisa. Nos minerais silicáticos, onde não havia granada, ou esta estava inalterada, o primeiro mineral a ser formado foi, de fato, a manganita. Também o controle da alteração sendo feito pelos fraturamentos, é ponto comum entre o fenômeno natural e o simulado.

O experimento provocou a formação de um material oxidado que pode ser correlacionado com os minérios de substituição, caracterizados por uma liberação de íons manganosos, que seriam oxidados quase que instantaneamente, sendo muito pouco o manganês transportado. Como a rodocrosita era muito pouco abundante, no material intemperizado artificialmente, a influência de íons bicarbonáticos foi muito restrita, para provocar uma maior liberação de manganês para as soluções.

A Tabela 10 fornece uma visualização das transformações químicas que tem lugar na formação do minério. Esta tabela contém análises de amostras extraídas de dois perfis distintos. O perfil 1, contém um espécime de protominério (1A)[§], um de material parcialmente alterado (1B)[§], e um de minério (1D)[§]. O enriquecimento em manganês de (1A) até (1D), é perfeitamente caracterizado. Percebe-se nitidamente uma eliminação de sílica, que retrata a decomposição dos silicatos. O silício restante deve estar localizado, principalmente, na espessartita e no quartzo remanescentes. O óxido de alumínio aumenta na amostra (1B), provavelmente, devido a um

%	1A	1B	1D	2C	2D
Sílica (SiO_2)	17,3	12,9	8,27	8,02	13,0
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	0,11	4,57	3,43	3,67	7,38
Óxidos de ferro (em Fe_2O_3)	2,97	2,97	5,96	3,74	7,15
Óxido de cálcio (CaO)	4,14	0,59	0,29	0,43	tr.
Óxido de magnésio (MgO)	3,33	0,42	tr.	tr.	0,16
Óxido de sódio (Na_2O)	0,09	0,08	0,12	0,12	0,15
Óxido de potássio (K_2O)	0,24	0,13	0,20	0,20	0,40
Óxidos de manganês (MnO_2)	50,3	57,1	74,6	78,2	61,4

Tabela 10 - Composição química de cinco amostras de dois perfis de alteração.

enriquecimento residual em espessartita, mineral aluminoso que permanece praticamente inalterado nesta primeira fase de alteração, e diminui um pouco na amostra mais oxidada, quando a granada começa a ser alterada mais intensamente.

A eliminação do cálcio e do magnésio é normal, acompanhando a dissolução, principalmente, da dodocrosita e da rodonita, minerais que contêm estes elementos substituindo o manganês. O comportamento do sódio e do potássio, não fornece nenhuma informação mais útil.

A amostra (2C)[§] é um material compacto e a (2D)[§] constitui um minério do tipo residual, muito friável e poroso, que foi encontrado no campo, associado ao material (2C). O que se pode deduzir das análises, é que, por uma mudança local das condições físico-químicas mais oxidantes para outras mais reductoras, foi rompida a estabilidade dos óxidos de manganês, sendo estes dissolvidos em parte. As granadas permaneceram quase intactas, assim como algum quartzo. Este fenômeno pode explicar o aumento da taxa de sílica e de alumínio, assim como a eliminação de uma parte do manganês.

Do que foi visto, conclui-se que os minérios de substituição são compostos de minerais supérgenos formados por produtos de decomposição que não sofreram transporte, ou que foram pouco transportados. Como minérios de substituição ainda podem ser incluídos aqueles formados por soluções que adentram encaixantes estéreis, vindo ali substituir minerais destas rochas. Os minérios de preenchimento de espaços vazios são aqueles compostos de minerais formados a partir do manganês transportado por soluções ou em forma de coloides, que vieram a se depositar naqueles lugares.

[§] Vide apêndice, onde estão apresentadas as características gerais das amostras citadas.

5.3 Sequência paragenética de formação de minerais

Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de manganês possuem uma mineralogia das mais variadas e complexas, apresentando mais de trinta espécies (Hewet e Fleisher, 1960). No entanto, a paragéne dos minerais supergenéticos de manganês pertencentes ao sistema $Mn - O_2 - H_2O$, encontrados na maioria dos depósitos supérgenos, apresenta poucos minerais que predominam na maior parte deles. Esta paragéne quase não varia de um tipo de protominério para outro, pois após alterados os protominérios, os produtos de intemperismo formados, tem comportamento semelhante.

Como já foi salientado, a estabilidade dos compostos manganésíferos é regida pelas variáveis físico-químicas do ambiente superficial, o que justifica a similaridade das paragéneses dos vários jazimentos supérgenos estudados. As variáveis físico-químicas mais utilizadas no estudo da estabilidade de compostos de manganês são o Eh (potencial de oxi-redução) e o pH (logarítmo negativo da atividade do íon hidrogênio), sendo a pressão fixada em uma atmosfera e a temperatura semelhante à média anual da região. Visto isso, e como a água está intimamente relacionada com o processo de intemperismo, apresenta-se prático o emprego de gráficos Eh X pH, na expressão das relações entre compostos manganésíferos em meio aquoso (Garrels, 1960).

Vários pesquisadores têm se ocupado com determinações práticas em laboratório, sobre a formação de compostos de manganês do sistema $Mn - O_2 - H_2O$. Grande parte dos compostos obtidos em laboratório, apresenta estreita semelhança química e estrutural com minerais encontrados na natureza.

As Figuras 2 e 6 representam diagramas Eh X pH estabelecidos por Hem (1963) e por Bricker (1965), onde estão assembléias de óxidos, carbonato, íons manganosos e bicarbonato, em equilíbrio com a atmosfera.

Uma sequência de reações no sistema $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, a 25°C e uma atmosfera de pressão total, determinada por Bricker (1965), é esquematizada na Figura 7.

A sequência paragenética de formação de minerais de superfície, observada no Morro da Mina, obedece aos padrões obtidos em estudos de laboratório. Esta sequência, segundo o que foi constatado nos materiais estudados neste trabalho, é a seguinte:

Figura 6 - Campos de estabilidade de espécies manganíferas em solução aquosa. Atividade do manganês total dissolvido varia entre 0,01 e 100 ppm. A atividade das espécies bicarbonáticas é 2 000 ppm como HCO_3^- . O símbolo (c) indica forma cristalina (Hem, 1963).

Figura 7 - Sequência de reações no sistema Mn-O₂-H₂O, a 25°C e uma atmosfera de pressão total (Bricker, 1963).

Figura 8 - Mudanças na assembléia mineral por ação do tempo. São indicadas as alterações nas energias livres entre os polimorfos (Bricker, 1965).

Na tendência de alteração dos minerais supergênicos de Minas Gerais, Horen (1953) inclui a hausmanita (Mn_2O_3) entre a rodocrosita e a manganita, e Zwicker (1962) coloca a birnessita ($\delta-MnO_2$) imediatamente precedendo a manganonsutita e a nsutita.

A litioforita ($Al Mn^{2+} Mn^{4+} O \cdot 6H_2O$), nas amostras em que ela ocorre, está restrita a áreas de granadas alteradas ou semi-alteradas. Horen já havia sugerido, e durante este trabalho foram encontradas evidências de que a litioforita seja, provavelmente, uma das principais fases da alteração intempérica da espessartita. Cristais de litioforita, sendo substituídos por manganonsutita e por criptomelana, são encontrados em diversos materiais do Morro da Mina (Fotos 9 e 10). Desta maneira, a sequência de alteração de uma granada poderia seguir o seguinte esquema:

As fotos 8 e 17 mostram bem como a espessartita permanece pouco alterada mesmo quando há uma substituição total dos outros minerais do protominério por materiais oxidados.

No trabalho experimental de Melfi et al. (1972) citado anteriormente, a manganita foi o primeiro mineral a ser formado. Posterior à manganita formou-se groutita, um seu polimorfo, que pode ter sido formado tanto a partir do protominério como partindo da manganita antes formada. Em etapa posterior houve formação de ramsdellita (MnO_2).

A sequência de formação de minerais supergenéticos de manganês, encontrada no Morro da Mina, partindo da rodrosita, apresenta grande concordância com os "trends" de alteração observados em jazidas semelhantes de diversas partes do mundo, como está esquematizado na tabela abaixo.

LOCALIDADE	PARAGÊNESE
MOANDA Gabão	Rodocrosita Manganita Pirolusita
PHILIPSBURG, USA	Rodocrosita Manganita Birnessita Nsutita Pirolusita Criptomelana
BUTTE, USA	Rodocrosita Nsutita Pirolusita e Criptomelana
PIEDRAS NEGRAS, México	Rodocrosita Nsutita Pirolusita e Criptomelana
GHANA, África	Rodocrosita Birnessita Nsutita Pirolusita e Criptomelana
URUKUT, Hungria	Rodocrosita Manganita Pirolusita e Criptomelana (suspeita de Nsutita)

Tabela 11 - Sequência de alteração de minerais de manganês em algumas jazidas supergenéticas do mundo. Os dados desta tabela foram obtidos de Roy (1968). Sob a denominação de Nsutita, provavelmente, está incluída, também, a manganonsutita.

6. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos no presente trabalho, associados aos de outras pesquisas sobre a jazida do Morro da Mina, várias evidências podem ser estabelecidas:

- O protominério sílico carbonático de mangas, de Conselheiro Lafaiete, originou-se pela deposição de sedimentos químicos, principalmente carbonatos, em ambiente aquoso fortemente redutor. O caráter redutor do ambiente é evidenciado pela presença de alabandita e grafita singenéticas. Esta deposição se deu por volta do início pré-Cambriano médio.

- Os sedimentos carbonáticos sofreram três principais eventos geológicos. Um metamorfismo regional foi responsável pela formação da maior parte da espessartita do protominério. Posteriormente, efeitos metamórficos de contato deram origem aos outros silicatos, como a rodonita, a tefroíta e mais espessartita. Finalmente, ações hidrotermais foram responsáveis pela formação de anfibólios do tipo da tiorodita, em locais próximos ao contato com intrusivas. Estas ações de hidrotermalismo foram também formadoras de veios silicáticos constituídos de piroxmangita, rodonita, lizardita, sulfetos, etc.

- Nos locais onde a camada original de protominério era pouco espessa, o carbonato foi quase todo substituído por espessartita, formando o "Queluzito" típico, uma rocha essencialmente quartzo granatífera. Porém, onde a camada era muito espessa, como na maior parte do Morro da Mina, sobrou muito carbonato não decomposto, que deu origem a um protominério sílico-carbonático.

- O fenômeno responsável pela formação dos minérios oxidados de alto teor, é o intemperismo químico sobre o protominério. Este intemperismo é facilitado pelas condições sub-tropicais da região.

- A alteração do protominério se deu por meio de marcante controle estrutural. A camada original de protominério sofreu intenso dobramento e fraturamento, fatos estes que aumentaram a possança da jazida e ao mesmo tempo facilitaram a alteração supérgena pelos fluidos percolantes nestas fendas.

- Os protominérios mais granatíferos, contribuíram muito pouco para a formação de materiais oxidados, pois o intemperismo não foi suficientemente intenso para uma alteração mais significativa da granada.

- A rodocrosita do protominério sílico-carbonático é a principal fonte de manganês para o minério oxidado, pois sua alteração é muito fácil em condições supérgenas.

- A espessartita sofre uma pequena alteração, tendo na litioforita um dos primeiros estágios intermediários entre ela e os minerais oxidados. A decomposição da espessartita em argilominerais, parece não ser muito marcante, nos materiais investigados.

- Dentre os principais fatores que determinam a mineralogia sob a qual o manganês se deposita, na superfície, se destacam o pH e o Eh. Estas grandezas físico-químicas, atuando sobre o protominério, e mesmo sobre o minério, têm seus valores variando no espaço e no tempo, fato este que determina as variações mineralógicas encontradas na jazida.

- O manganês liberado do protominério pode sofrer oxidação e deposição "in situ", ou pode ser transportado

seja em forma coloidal, ou em solução verdadeira, até encontrar condições propícias para sua deposição. Ele pode se depositar, substituindo minerais pré-existentes em uma rocha qualquer ou precipitar-se preenchendo espaços vazios. Os minerais supergenéticos de manganês podem se cristalizar diretamente da solução ou colóide, ou ainda, a partir de minerais pré-existentes. Em material silicático que constitui um tipo de protominério do Morro da Mina, submetido a intemperismo artificial (Melfi et al., 1972), em ambiente oxidante, houve liberação de manganês seguida de oxidação "in situ", não havendo transporte significativo de Mn.

- A provável tendência de estabilização, em ambiente supérgeno, dos principais minerais manganésíferos da jazida do Morro da Mina, é a seguinte:

APÊNDICE

Relação do material coletado na jazida do Morro da Mina

AMOSTRA 1 - "Coordenada 86" - 660 pés

Perfil de alteração desde o protominério fresco (1A) até materiais manganêsíferos oxidados parcial ou totalmente (1C, 1D, 1E).

A amostra 1E, ao contrário das outras, que são compactas, é quase que totalmente pulverulenta. Neste perfil é notável uma passagem brusca do protominério carbonático fresco, para uma rocha já bem alterada.

No local em questão, é bem observável que o controle da alteração é feito segundo fraturas e diaclases e não pela superfície.

AMOSTRA 2 - "Coordenada 97" - 660 pés

Neste local foram coletadas amostras de uma sequência que vai desde a rocha fresca até material alterado compacto (2C), ou pulverulento, contendo algumas partes compactas (2D).

Ali existem vários veios de minerais róseos, com cristais até centimétricos (2A'), cortando o protominério e contendo, também, mineral asbestiforme com fibras muito longas e grafite em abundância.

AMOSTRA 3 - "Nível inferior" - 380 pés

Uma sequência de materiais, como as das amostras anteriores, em que o protominério está em contato com uma rocha intrusiva (3A). A amostra 3B é um material oxidado de 3A e a amostra 3C é constituída de material manganésífero depositado em cavidades de 3B. Foram coletados, também, materiais oxidados, depositados em cavidades de um outro perfil próximo (3D).

AMOSTRA 4 - "Nível inferior" - perfil 86 - 380 pés

A amostra é muito interessante, pois é constituída, provavelmente, por um veio de quartzo, fraturado e incipientemente lixiviado, o que é demonstrado pelas superfícies foscas, com as fraturas largas, preenchidas por material manganésífero oxidado compacto. O material que preenche os veios possui cavidades e superfícies capeadas por cristais negros, desde muito finos até milimétricos.

AMOSTRA 5 - "Nível inferior" - perfil 86 - 380 pés

Constitui material de contato do protominério carbonático com rocha intrusiva. Na amostra é notável a enorme formação de granadas, amareladas e transparentes.

AMOSTRA 6 - "Mina da Vovô" - perfil 97 - 760 pés

Rocha composta, basicamente por quartzo e espessartita. Este material poderia ser classificado como um gondito. É perceptível, no local, que o material não constitui, propriamente, um protomi

nério, pois sua alteração é incipiente, não sendo produzida quantidade sensível de material manganesífero oxidado.

AMOSTRA 7 - "Mina da Vovô" - perfil 97 - 760 pés

O local denominado "Mina da Vovô" se situa na parte superior da jazida, sendo que, naquele local, não foi encontrado protominério sílico carbonático fresco. A amostra em questão é um minério bandeado, compacto, que segue a xistosidade da rocha encaixante, apresentando, a última, uma alteração para um material argiloso esverdeado.

A encaixante possui regiões que se assemelham a um grafita-xisto, sendo a presença de algum cobre evidenciada por uma formação de malaquita disseminada.

AMOSTRA 8 - "Mina da Vovô" - perfil 97 - 760 pés

Esta amostra compõe-se de concreções de óxidos de manganês, associados a quartzo e material argiloso branco.

AMOSTRA 9 - "Mina da Vovô" - perfil 97 - 760 pés

É um minério estratificado, encontrado perto de encaixante xistosa.

AMOSTRA 10 - "Nível inferior" - perfil 86 - 380 pés

Este material constitui-se, visivelmente, de carbonato de manganês botrioidal (rôseo), depositado secundariamente em fraturas de um veio de quartzo, contendo granada e um mineral asbestiforme com fibras de até 1 centímetro.

- AMOSTRA 11 - "Nível inferior" - perfil 86 - 380 pés
Amostra constituída de produto de intemperismo de intrusiva granítica, que adentra o protomínério, na região.
- AMOSTRA 12 - "Coordenada 89" - 660 pés
Esta amostra compõe-se de um material argiloso e de outros produtos da alteração de encaixante xistosa.
- AMOSTRA 13 - "Galeria A"
Amostra de material argiloso, formado em fraturas de encaixante xistosa estéril, em decomposição.
- AMOSTRA 14 - "Coordenada 86" - 660 pés
Esta amostra é constituída por uma rodocrosita bem cristalizada, formada em fraturas do protomínério, por processos secundários.

NOTA: - A localização das amostras foi feita conservando-se as coordenadas e a denominação empregada pelo pessoal da jazida do Morro da Mina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM (1965) - American Society for Testing Materials - X-ray powder data file.
- BRICKER, O. (1965) - Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at $25^{\circ}C$ and one atmosphere total pressure. *Am. Mineral.* 50, 1296-1354.
- DERBY, O.A. (1901) - On the manganese deposits of the Queluz (Lafayette) district, Minas Gerais, Brazil - *Am. Jour. Sci.*, ser. 4th, 12, 18-32.
- DERBY, O.A. (1908) - On the original type manganese ore deposits of the Queluz district, Minas Gerais, Brazil. *Am. Jour. Sci.*, 175, 213-216.
- EBERT, H. (1963) - The manganese bearing Lafaiete-Formation as a guide Horizon in the pré-Cambrian of Minas Gerais - *An. Acad. Bras. Ciên.*, 35, 4, 545-559.
- DORR II, J.V.N., HOREN, A., COELHO, I.S. (1958) - Jazidas de manganês de Minas Gerais, Brasil. *Bol. DNPM*, 105, 11-95.
- DORR II, J.V.N., PARK, C.F., GUILD, P.W., BARBOSA, A.L.M. - (1951) - Notes on the manganese ores of Brazil - *Ec. Geol.*, 46, 1, 1-22.
- FLEISCHER, M., RICHMOND, W.E. (1943) - The manganese oxide minerals, a preliminary report. *Ec. Geol.*, 38, 4, 269-286.
- GARRELS, R.M. (1960) - Mineral equilibria at low temperature and pressure. Harper and Brothers, New York, N.Y.
- GUIMARÃES, D. (1929) - Sobre a gênese dos minérios de manganês do Distrito de Lafayette. *An. Acad. Bras. Ciên.*, 1, 3, 179-182.
- GUIMARÃES, D. (1935) - Contribuição ao estudo da origem dos depósitos de minérios de ferro e manganês do centro de Minas Gerais. *Bol. Serv. Fom. Prod. Min.*, 8, 10.

- HEM, J.D. (1963) - Chemical Equilibria and rates of manganese oxidation. U.S.Geol.Surv. Water Suppl.Paper, 1667-A.
- HEM, J.D. (1964) - Deposition and solution of manganese oxides. U.S.Geol.Surv. Water Suppl. Paper, 1667-B.
- HOREN, A. (1953) - The manganese mineralization at the Merid Mine, Minas Gerais, Brazil. Ph.D.Thesis, Harvard Univ.
- HUSSAK, E. (1906) - Uber die manganerslager brasiliens - Berichtigung der in Zs. F.Prakt. Geol., 12 S. 414-416 von W. Fritz veroeffentlichten mittelung - Zs. Prakt. Geol., 14, 237-239.
- KAUFFMAN, A.J., Jr., DILLING, E.D. (1950) - Differential thermal curves of certain hydrous minerals. Econ.Geol., 45, 2, 222-244.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956) - Separatiin of manganese from iron in the formation of manganese deposits in volcanic associationons. Symp. Mang. Mexico, 1, 119-131.
- KRAUSKOPF, K.B. (1957) - Separation of manganese from iron in sedimentary processes. Geoch.Cosmoch.Acta, 12, 61-84.
- KRUMBEIN, W.C., GARRELS, R.M. (1952) - Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation reduction potential. Jour. Geol., 60, 1.
- LYRIO, J.G.G., CMM.Rj., ALMEIDA, E.B. (1971) - Mapeamento Geológico do Morro da Mina, Lafaiete, MG. XXV Congr. Bras.Geol., São Paulo, SP.
- MARTONNE, E. de (1940) - Problèmes morfologiques du Brésil tropical Atlantique. Ann.Geogr. 227, Paris.
- MELFI, A.J. et al. (1972) - Estudo experimental de alteração supérgena de protominério de manganês.
- ØDMAN, O.H. (1955) - Morro da Mina Manganese ore deposits and its protore. Eng.Min.Met., 21, 57.

- PARK, C.F., DORR, J.V.N., GUILD, P.W., BARBOSA, A.L.M. (1951)
Notes on the manganese ores of Brazil. Econ.Geol.,
46, 1, 1-12.
- ROY, S. (1968) - Mineralogy of the different genetic types of
Manganese deposits. Econ.Geol., 63, 7, 760-786.
- SINGEWALD, J.T., MILLER, B.L. (1917) - The manganese ores of
the Lafayette District, Minas Gerais, Brazil.
Transact.Am.Inst.Min.Engs., 56, 7-24.
- SOREM, R.K., CAMERON, E.N. (1960) - Manganese oxides and
associated minerals of the Nsuta Manganese Deposits,
Ghana, West Africa. Econ.Geol., 55, 2, 278-310.
- VALARELLI, J.V. (1967) - O minério de manganês da Serra do Na-
vio, Amapá - Tese de Doutorado, I.G., USP.
- ZWICKER, W.G., MEIJER, W.G., JAFFE, H. (1962) - Nsutite, a
widespread manganese oxide mineral. Am.Mineral., 47,
246-266.