

123

Dados Adicionais sobre a Mineralogia dos Protominérios de Manganês da Serra do Navio - Amapá *

R. M. S. BELLO, J. M. V. COUTINHO**, J. V. VALARELLI, R. A. SCHULTZ e J. K. YAMAMOTO

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. e Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

(Com 3 figuras no texto)

INTRODUÇÃO

Os depósitos de manganês da Serra do Navio localizam-se na parte central do Território Federal do Amapá.

Na região ocorrem gnaisses polimetamórficos pré-cambrianos sobrepostos por anfibolitos, contendo localmente lentes de xistos, gnaisses e quartzitos.

Sobre os anfibolitos existe uma seqüência de metassedimentos constituídos por quartzitos, xistos e mármore.

Aspectos geológicos e metamórficos foram estudados por Scarpelli (1963, 1968, 1973) e aspectos geológicos regionais por Montalvão (1976).

Bello (1978), Bello *et al.* (1978) estudaram as condições de metamorfismo da área e Scarpelli (1963, 1968) e Bello (1978) estudaram a petrografia dos protominérios e encaixantes. Estudos do minério de manganês dessa ocorrência foram realizados por Valarelli (1963, 1967, 1975) e Castro (1963).

Os protominérios de manganês dessa região são referidos por Scarpelli (*op. cit.*) como carbonático ou mármore manganífero e granatífero ou sílico carbonático. Os protominérios carbonáticos ocorrem em forma de lentes envolvidas por camada de protominério sílico carbonático, encaixados em quartzo-biotita-granada xistos, xistos grafitosos e quartzitos.

Os depósitos de manganês da região resultam do enriquecimento secundário dos protominérios.

Embora se trate da ocorrência mineral mais bem estudada e divulgada do país, podendo-se citar vários outros trabalhos importantes como: Barbour (1965); Herz e Banerjee (1973); Leinz (1948); Marota *et al.* (1963); Nagell (1962); Park (1956); Silva *et al.* (1961), procurou-se neste artigo utilizar os dados disponíveis de microsonda eletrônica e os dados das propriedades dos minerais individuais a fim de correlacioná-los com os dados paragenéticos e de mineralogia experimental mais recentes.

Foram estudadas amostras constituídas pelos testemunhos de furos de sonda das Minas Faria, Chumbo, Antunes e Therezinha, sendo confeccionadas lâminas delgadas de todas as amostras, seguindo-se sua descrição petrográfica e mineralógica. Posteriormente, executaram-se estudos ópticos mais pormenorizados, como medida de índice de refração e estudo das seções em platina universal, além da difratometria de raios X.

As análises de microsonda eletrônica foram obtidas por G. Sommerauer do ETH de Zurique, em equipamento ARL, tipo JEMA com seis espectrômetros. As condições de operação e as correções aplicadas acham-se expostas em Peters *et al.* (1977).

Com esses dados foram obtidas as distribuições dos elementos bivalentes, Mn, Ca, Mg e Fe, entre as fases coexistentes.

* Recebido em 10 de abril de 1980.

** Bolsista FAPESP.

MINERALOGIA DOS PROTOMINÉRIOS

CARBONATOS

A potencialidade das jazidas de enriquecimento supérgeno, além de outros fatores, está intimamente relacionada com a natureza e o teor de carbonatos dos protominérios, daí a grande importância desse mineral.

Os carbonatos encontrados nos protominérios de Serra do Navio, associados aos demais minerais manganésíferos (espessartita,

piroxenóides, olivinas, manganofilita, Mn-anfíbólios, etc.), possuem composição entre Ca-Kutnahorita e Ca-Rodocrosita, na série calcita-rodocrosita. Ocorrem em geral com textura granoblástica, em mosaico poligonal, podendo também aparecer com granulação fina incluídos em granadas. Em certos casos apresentam-se incluídos em olivinas e piroxenóides porfiroblásticos.

Em algumas amostras, os cristais de carbonato mostram-se relativamente alongados

TABELA I

Análises de Microsonda de Carbonatos de Protominérios de Mn de Serra do Navio

AMOSTRA N.º		Peso %				Mol %			
		MnCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃
C2-37-81,1	I	47,62	45,77	5,30	0,42	44,16	48,75	6,70	0,38
C2-37-81,1	II	48,13	44,20	6,20	0,43	44,70	47,10	7,80	0,40
C2-37-81,1	III	46,40	46,53	5,95	0,41	42,80	49,30	7,50	0,40
C2-37-81,1	IV	45,54	46,83	5,42	0,57	41,80	51,30	6,50	0,40
C2-37-81,1	V	50,29	42,69	5,54	0,39	46,90	45,70	7,00	0,40
C2-37-81,1	VI	46,68	46,00	5,49	0,57	43,40	49,10	7,00	0,50
C2-40-53,5	I	39,30	55,90	4,50	0,50	36,14	57,99	5,41	0,46
C2-40-53,5	II	39,10	56,20	4,50	0,48	35,92	58,24	5,40	0,43
C2-40-53,5	III	38,90	56,90	4,10	0,56	35,70	58,88	4,91	0,50
C2-40-53,5	IV	36,40	59,70	4,10	0,35	33,26	61,54	4,89	0,32
C2-40-53,5	V	40,20	54,40	4,90	0,54	37,05	56,56	5,89	0,49
C2-40-53,5	VI	40,40	54,90	4,90	0,68	36,93	56,61	5,84	0,62
F12-76-94,8	I	67,75	16,53	8,57	5,32	65,34	18,31	11,26	5,09
F12-76-94,8	II	69,19	14,83	9,02	5,39	66,61	16,40	11,84	5,15
F12-76-94,8	IV	68,43	16,19	8,52	5,32	65,86	17,89	11,17	5,08
F12-76-122	I	70,06	15,63	9,91	3,21	66,91	17,15	12,90	3,04
F12-76-122	II	69,66	16,99	8,90	2,60	67,00	18,77	11,67	2,56
F12-76-122	III	69,29	18,24	8,85	2,58	66,05	19,96	11,50	2,49
F12-76-122	IV	69,29	18,24	8,85	2,59	66,05	19,96	11,50	2,49
F12-76-111,7	I	70,45	15,23	9,45	2,12	68,40	17,05	12,51	2,05
F12-76-111,7	III	69,94	15,81	9,33	2,07	67,99	17,65	12,36	2,00
F12-76-111,7	IV	70,66	15,13	9,53	2,15	68,50	16,84	12,60	2,07
F12-76-111,7	V	71,20	15,15	9,43	2,15	68,74	16,80	12,41	2,06
F12-76-117	I	63,77	28,54	6,82	1,92	58,80	30,70	8,70	1,80
F12-76-117	IV	58,44	31,56	6,67	1,46	55,53	34,44	8,65	1,39
F12-76-117	V	56,05	35,31	6,06	1,43	52,73	38,15	7,78	1,34
F12-76-117	VI	54,63	36,63	5,72	1,41	51,59	39,72	7,36	1,32
F12-76-117	VII	61,59	28,78	7,07	1,66	58,10	31,20	9,10	1,60
T12-12-90,5	I	69,60	21,30	6,57	1,18	66,83	23,46	8,59	1,12
T12-12-90,5	III	67,36	21,36	7,93	1,22	64,82	23,61	10,41	1,17
T12-12-90,5	IV	69,21	20,51	7,82	1,27	66,11	22,50	10,19	1,21
T12-12-90,5	VI	68,08	21,24	7,93	1,28	65,11	23,33	10,34	1,21

e orientados, conferindo à rocha uma textura granoblástica orientada.

Os dados de composição química dos carbonatos determinados através da microsonda eletrônica encontram-se na Tabela I, sob forma de porcentagem em peso e de porcentagem molar dos componentes.

Na Figura 1 observa-se a composição seguindo um trend regular e retilíneo, e praticamente contínuo, desde a composição $\text{Ca}_{0,62}\text{Mn}_{0,33}(\text{Fe} + \text{Mg})_{0,05}\text{CO}_3$ até $\text{Ca}_{0,17}\text{Mn}_{0,69}(\text{Fe} + \text{Mg})_{0,14}\text{CO}_3$. Observa-se também que a razão Ca/Mn é aproximadamente constante em uma mesma amostra, apresentando porém grande variação de uma amostra para outra, do mesmo, ou de diferentes furos de sonda. De maneira geral, a quantidade de $\text{Mg} + \text{Fe}$ está relacionada com o inverso da de Ca/Mn .

Medidas do índice de refração N_w desses carbonatos forneceram valores entre 1,72 e 1,78 e valores $\Delta d_{10,4}$ (Goldsmith & Graf, 1957) situaram-se entre 0,14-0,06, em estreita correlação com os dados de Kennedy (1947) de Goldsmith & Graf (1957) e com os obtidos na microsonda eletrônica.

PIROXENÓIDES

Dois tipos de piroxenóides, rodonita e piroxmangita, foram encontrados nos protominérios de Serra do Navio (Bello *et al.*, 1976).

Ambos ocorrem, em geral, como porfiroblastos, muitas vezes em contato com tefroitas. Em alguns casos são também poiquiloblásticos, englobando carbonatos. Piroxenóides foram também constatados em veios.

A piroxmangita é encontrada mais freqüentemente e, como pode ser observado na Figura 1, está associada a carbonatos mais ricos na molécula de MnCO_3 .

As piroxmangitas se caracterizam por apresentar pequena variação: $2V\gamma$ entre $42,7^\circ$ e $43,0^\circ$; o ângulo entre as clivagens (110) e (110) entre $89,0^\circ$ e $90,8^\circ$; e o valor médio do ângulo entre o índice de refração maior e a direção cristalográfica, ($\gamma/\Delta z$), de $43,0^\circ$ a $44,0^\circ$.

Para as rodonitas, os valores de $2V\gamma$ variaram de $60,0^\circ$ a $64,0^\circ$, o ângulo entre o índice γ e o eixo Z de $34,0^\circ$ a $40,0^\circ$ e os ângulos entre as clivagens de $88,0$ a $93,0^\circ$.

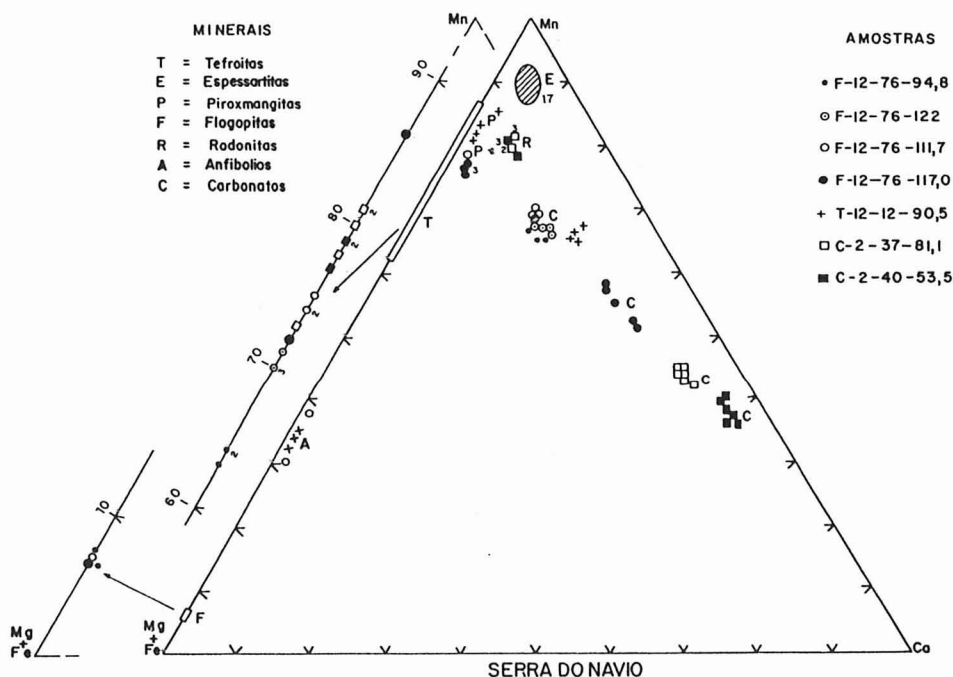


Fig. 1 — Diagrama triangular em porcentagem molar de (Mn) - (Ca) - (Fe + Mg) de minerais de amostras de protominério de manganês de Serra do Navio.

A porcentagem em peso dos componentes SiO_2 , MnO , CaO , MgO e FeO , obtidos por microsonda eletrônica de piroxmangita e rodonitas, bem como os dados relativos ao número de íons com base em três oxigênios, acham-se na Tabela II. Observa-se que o conteúdo de CaSiO_3 das piroxmangitas não ultrapassa a 3,0 mol %, enquanto que para as rodonitas o mais baixo de CaSiO_3 é de 7 mol %. Verifica-se também que o teor de $\text{FeSiO}_3 + \text{MgSiO}_3$ das piroxmangitas varia de 12 a 22 mol % sendo, portanto, maior que para as rodonitas.

Nos protominérios de Serra do Navio não foram encontrados clinopiroxênios coexistentes com piroxenóides.

OLIVINAS

A olivina é observada ora como cristais pequenos, ora como porfiroblastos englobando

carbonatos e opacos. Ocorre associada a carbonato, muitas vezes a piroxenóides e freqüentemente à grafita. Nos mármorees manganíferos de Serra do Navio é o segundo mineral mais comum.

Determinações ópticas em platina universal forneceram valores de $2V\alpha$ entre $51,3^\circ$ e $60,1^\circ$ sendo difícil a medida dos ângulos entre as clivagens, na maioria das vezes, mal definidas.

Dados da microsonda eletrônica (Tabela III) mostram que ao lado do manganês encontram-se quantidades apreciáveis de magnésio e ferro, dependendo da composição dos carbonatos coexistentes, o que também pode ser observado na Figura 1.

As relações $\text{Mg} + \text{Fe}/\text{Mn}$ e $\text{Fe} + \text{Mg}$ são maiores nas olivinas do que nos carbonatos e piroxenóides coexistentes, sendo ao mesmo

TABELA II

Análises de Microsonda de Piroxenóides de Protominérios de Mn de Serra do Navio

AMOSTRA N.º	Peso %					Número de íons com base em 3 oxigênios				
	SiO_2	MnO	CaO	MgO	FeO	Si	Mn	Ca	Mg	Fe
Piroxmangitas										
F12-76-111,7 II	49,96	43,20	0,96	5,02	2,53	1,02	0,75	0,02	0,15	0,04
F12-76-117 II	47,71	43,08	1,26	5,12	3,25	1,00	0,76	0,03	0,16	0,06
F12-76-117 IV	49,05	43,62	1,17	5,10	2,90	1,01	0,76	0,03	0,16	0,05
F12-76-117 V	48,75	44,17	1,27	4,85	3,09	1,00	0,77	0,03	0,15	0,05
F12-76-117 VI	48,85	44,19	1,29	4,74	3,04	1,00	0,77	0,03	0,14	0,05
F12-76-117 VII	48,32	44,79	1,21	4,59	2,87	1,00	0,78	0,03	0,14	0,05
T12-12-90,5 I	48,97	46,27	1,07	3,77	1,78	1,01	0,81	0,02	0,12	0,03
T12-12-90,5 III	47,87	47,55	1,17	2,76	1,59	1,01	0,85	0,03	0,09	0,03
T12-12-90,5 IV	48,44	46,56	1,09	3,40	1,73	1,01	0,82	0,02	0,11	0,03
T12-12-90,5 VI	48,16	46,96	1,24	3,36	1,69	1,00	0,83	0,03	0,10	0,03
Rodonitas										
C2-37-81,1 I	48,43	45,94	3,31	3,20	0,89	1,00	0,81	0,07	0,10	0,02
C2-37-81,1 II	48,06	46,14	3,02	3,42	0,90	1,00	0,81	0,07	0,11	0,02
C2-37-81,1 III	48,38	45,24	3,24	3,41	0,99	1,00	0,80	0,07	0,11	0,02
C2-37-81,1 IV	48,70	46,64	3,27	3,18	0,71	1,00	0,81	0,07	0,10	0,01
C2-37-81,1 V	48,72	45,93	3,04	3,24	1,24	1,00	0,80	0,07	0,10	0,02
C2-40-53,5 I	47,32	44,39	3,50	3,38	1,28	1,00	0,79	0,08	0,11	0,02
C2-40-53,5 III	47,52	44,05	3,52	3,46	1,43	1,00	0,79	0,08	0,11	0,03
C2-40-53,5 IV	47,69	43,97	3,40	3,58	1,65	1,00	0,79	0,08	0,11	0,03
C2-40-53,5 VI	47,95	43,61	4,01	3,50	1,58	1,00	0,77	0,09	0,11	0,03

TABELA III

Análises de Microsonda de Tefroitas de Protominérios de Mn de Serra do Navio

AMOSTRA N.º		Peso %					Número de ions com base em 4 oxigênios				
		SiO ₂	MnO	CaO	MgO	FeO	Si	Mn	Ca	Mg	Fe
C2-37-81,1	I	31,54	59,95	0,10	5,32	4,57	1,00	1,62	—	0,25	0,12
C2-37-81,1	II	30,99	59,59	0,13	5,89	4,50	0,99	1,61	—	0,28	0,12
C2-37-81,1	IV	31,57	58,88	0,09	6,39	4,05	1,00	1,58	—	0,30	0,11
C2-37-81,1	V	31,45	60,58	0,13	6,65	3,76	0,99	1,62	—	0,29	0,10
C2-37-81,1	VI	31,47	58,01	0,11	5,62	6,34	1,00	1,56	—	0,27	0,17
C2-40-53,5	I	31,07	56,38	0,07	6,16	6,20	1,00	1,54	—	0,30	0,17
C2-40-53,5	II	30,89	57,63	0,09	5,86	5,34	1,00	1,58	—	0,28	0,14
C2-40-53,5	III	31,28	58,18	0,10	5,90	5,31	1,00	1,58	—	0,28	0,14
F12-76-94,8	I	30,92	46,13	0,07	3,85	20,25	0,99	1,27	—	0,19	0,55
F12-76-94,8	II	30,91	45,44	0,05	4,24	20,38	1,00	1,24	—	0,20	0,55
F12-76-94,8	IV	30,18	46,20	0,06	3,86	19,99	0,99	1,28	—	0,19	0,55
F12-76-122	I	31,11	52,12	0,05	5,01	12,66	1,00	1,42	—	0,24	0,34
F12-76-122	II	31,12	51,74	0,07	5,58	12,55	1,00	1,40	—	0,27	0,34
F12-76-122	III	31,04	51,71	0,06	5,60	12,42	1,00	1,41	—	0,27	0,33
F12-76-122	IV	31,09	52,20	0,10	5,95	12,10	0,99	1,41	—	0,28	0,32
F12-76-111,7	I	30,61	55,16	0,09	4,93	8,96	1,00	1,52	—	0,24	0,24
F12-76-111,7	III	31,45	53,80	0,08	5,55	8,92	1,01	1,47	—	0,27	0,24
F12-76-111,7	IV	31,34	54,03	0,07	5,76	9,19	1,00	1,47	—	0,27	0,25
F12-76-117	IV	31,25	53,98	0,07	5,69	10,08	1,00	1,46	—	0,27	0,27
F12-76-117	VII	30,10	62,15	0,06	0,45	9,33	1,00	1,73	—	0,02	0,26

tempo as porcentagens de Ca_2SiO_4 muito baixas.

As olivinas foram classificadas como picotefroíta (Castro, 1963) ou tefroítas, tendo em alguns casos composição próxima de knebelita.

ESPESSARTITA

A espessartita é encontrada principalmente nos protominérios silicáticos, podendo também aparecer em quantidades consideráveis nos protominérios carbonáticos. Ocorre ora como cristais pequenos inclusos em carbonatos, ora como porfiroblastos poiquiloblásticos com muita inclusão de grafita e carbonato fino disseminado.

A Tabela IV apresenta os resultados das análises de microsonda eletrônica das granadas de protominérios carbonáticos. Nessa tabela verifica-se que o conteúdo do componente espessartita é muito alto, cerca de 90 %, possuindo em menores quantidades os componentes grossularia, almandina e piropo, (Fig. 1).

As quantidades de grossularia e almandina estão relacionadas à composição dos carbonatos coexistentes, sendo o conteúdo de piropo aproximadamente constante.

Medidas de índice de refração assim como o estudo de raios X com medidas de parâmetros de cela das granadas confirmam os dados de microsonda eletrônica.

FLOGOPITA MANGANESÍFERA

Esse mineral é muito comum em amostras que possuem carbonatos ricos em magnésio.

Ocorre associado a carbonato, olivina (tefroíta), grafita, espessartita e, muitas vezes, a piroxenóides e pirofanita.

Medidas do ângulo entre os eixos ópticos 2V forneceram valores entre 34° e 35°. Elas ocorrem sob a forma de placas com pleocroísmo normal que varia de amarelo-esverdeado a castanho claro.

Na Tabela V encontram-se dados de microsonda eletrônica das flogopitas. O conteúdo em manganês é aproximadamente constante, e os teores em Fe e Mg parecem

TABELA IV
Análises de Microsonda de Espessaritas de Protominérios de Mn de Serra do Navio

AMOSTRA N.º	Peso %						Número de ions com base em 12 oxigénios							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	FeO	TiO ₂	Ti	Si	Al	Ca	Mn	Mg	Fe
C2-37-81,1	I	37,34	20,74	1,91	40,26	0,59	n.d.	—	3,01	1,97	0,16	2,75	0,07	0,06
C2-37-81,1	II	37,47	21,22	1,73	40,69	0,61	n.d.	—	2,99	2,00	0,15	2,75	0,07	0,04
C2-37-81,1	V	37,63	20,62	1,78	40,47	0,63	n.d.	—	3,02	1,95	0,15	2,75	0,07	0,04
C2-40-53,5	I	36,63	20,86	2,51	38,36	0,61	n.d.	—	2,99	2,01	0,22	2,65	0,07	0,06
C2-40-53,5	V	36,95	21,27	1,88	39,14	0,64	n.d.	—	2,98	2,02	0,16	2,68	0,08	0,07
F12-76-122	I	37,31	21,64	1,15	39,03	0,66	n.d.	—	2,99	2,04	0,10	2,64	0,08	0,15
F12-76-122	II	37,62	21,27	1,59	38,77	0,70	0,06	—	3,00	2,00	0,14	2,62	0,08	0,16
F12-76-122	III	37,28	21,51	1,97	38,72	0,66	n.d.	—	2,98	2,02	0,17	2,62	0,08	0,13
F12-76-111,7	IV	37,46	20,84	1,29	39,25	0,69	n.d.	—	3,02	1,98	0,11	2,68	0,08	0,11
F12-76-111,7	V	36,60	20,81	1,65	38,83	0,79	0,32	0,04	2,99	2,00	0,14	2,68	0,10	0,10
F12-76-117	II	37,20	20,89	1,81	39,25	0,66	0,16	0,02	3,00	1,99	0,16	2,68	0,08	0,11
F12-76-117	V	37,35	20,95	1,83	39,65	0,56	n.d.	—	3,00	1,98	0,16	2,70	0,07	0,11
F12-76-117	VI	37,21	21,20	1,95	39,06	0,53	n.d.	—	2,99	2,01	0,17	2,66	0,06	0,11
T12-12-90,5	I	37,46	21,39	1,28	40,42	0,60	n.d.	—	3,00	2,02	0,11	2,74	0,07	0,06
T12-12-90,5	III	36,90	21,23	1,21	40,47	0,50	n.d.	—	2,98	2,02	0,11	2,77	0,06	0,07
T12-12-90,5	IV	36,98	21,41	1,19	40,47	0,62	n.d.	—	2,98	2,03	0,10	2,76	0,07	0,06
T12-12-90,5	VI	37,32	21,13	1,57	39,73	0,64	n.d.	—	3,00	2,00	0,14	2,71	0,08	0,06

TABELA V

Análises de Microsonda de Flogopitas Manganíferas de Protominérios de Mn de Serra do Navio

Amostra N.º		Peso %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	TiO ₂	K ₂ O
F12-76-94,8	I	37,48	14,06	—	18,59	3,10	9,79	0,66	8,83
F12-76-94,8	II	37,59	13,06	0,02	18,37	2,99	9,76	0,61	9,05
F12-76-111,7	III	40,72	13,29	—	23,23	3,03	9,36	0,44	9,27
F12-76-117	II	39,72	12,71	—	22,25	3,43	5,45	0,76	9,46

Amostra N.º		Número de ions com base em 22 oxigênios							
		Si	Al	Ca	Mg	Mn	Fe	Ti	K
F12-76-94,8	I	5,65	2,50	—	4,18	0,40	1,23	0,07	1,70
F12-76-94,8	II	5,71	2,34	—	4,27	0,38	1,24	0,07	1,75
F12-76-111,7	III	5,89	2,27	—	5,01	0,37	0,41	0,05	1,71
F12-76-117	II	5,86	2,21	—	4,89	0,43	0,67	0,08	1,78

se relacionar com aqueles dos carbonatos e tefroitas coexistentes (Fig. 1).

ANFIBÓLIOS

Anfibólios são raros nos protominérios carbonáticos, onde ocorrem como acessório, aparecendo porém, em maiores quantidades, nos protominérios sílico-carbonáticos, parecendo terem sido formados a partir de piroxangita e olivina.

Microscopicamente caracterizam-se por aspecto incolor, às vezes amarelado, ou com pleocroísmo muito fraco. Geminação polissintética foi observada em alguns cristais e medidas dos ângulos entre os eixos ópticos 2V α forneceram valores entre 83° e 86°.

Dados de microsonda eletrônica são apresentados na Tabela VI onde se observa que podem ser classificados como cummingtonita rica em manganês ou como dannemorita rica em magnésio.

Em muitos casos, o crescimento dos anfibólios é posterior à formação das principais assembléias metamórficas, provavelmente como resultado de um maior valor de X_{H₂O} dos fluídos durante uma fase tardia de metamorfismo.

MINERAIS METÁLICOS E ACESSÓRIOS

Grafita — É o principal mineral opaco de serra do Navio, encontrando-se sempre

disseminado nos protominérios e nas rochas encaixantes.

Encontra-se também incluída poiquiloblasticamente em carbonatos e grandes granadas dos protominérios, onde às vezes forma zonas concêntricas e/ou disposições radiais. Nas rochas encaixantes é comum a presença de grafita incluída em cordieritas (Girardi *et al.*, 1965).

O minério de Serra do Navio assemelha-se ao de Lafaiete, MG, e distingue-se daquele de Butirama, pela presença de grafita, que impede a formação de óxidos de manganês de alta temperatura nos protominérios das duas primeiras jazidas (Bello, 1978; Bello *et al.*, 1978, Valarelli *et al.*, 1978, Peters *et al.*, 1974 e 1977).

Pirofanita — Apresenta-se disseminada, ou em massas informes de agregados de cristais vermelhos, translúcidos, pleocróicos e anisótropos. Ocorre como acessório na maioria das amostras estudadas, sendo em alguns casos, notável a quantidade de pirofanita disposta em faixas, inclusive dentro de granadas.

São também observados como *acessórios* em muitas lâminas, a apatita, titanita, allanita e sulfetos.

Os sulfetos, como *calcopirita* e *pirrotita*, comumente encontrados em veios que cortam as encaixantes, são mais raramente observados

TABELA VI

Análises de Microsonda de Anfibólios de Protominérios de Mn de Serra do Navio

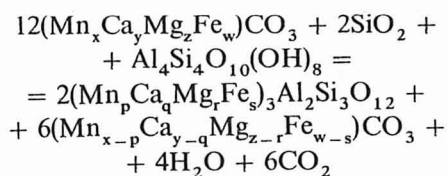
AMOSTRA N.º	Peso %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	FeO
F12-76-111,7 I	56,73	0,26	0,68	20,29	17,31	2,64
F12-76-111,7 III	57,36	0,32	0,64	20,37	17,04	2,66
T12-12-90,5 II	56,71	0,06	0,59	19,82	18,39	2,46
T12-12-90,5 III	56,54	0,05	0,60	19,76	19,19	2,26
T12-12-90,5 IV	56,66	0,07	0,53	19,33	19,05	0,53
AMOSTRA N.º	Número de ions com base em 23 oxigênios					
	Si	Al	Ca	Mg	Mn	Fe
F12-76-111,7 I	8,07	0,04	0,10	4,30	2,08	0,31
F12-76-111,7 III	8,09	0,05	0,09	4,28	2,84	0,31
T12-12-90,5 II	8,05	0,01	0,09	4,20	2,21	0,29
T12-12-90,5 III	8,03	0,01	0,09	4,18	2,31	0,27
T12-12-90,5 IV	8,14	0,01	0,08	4,14	2,32	0,06

nos protominérios; próximos a veios serpentinizados. Além desses, foram também encontradas *alabandita* e *esfalerita* em raros cristais isolados.

DISTRIBUIÇÃO DE CÁTIONS BIVALENTES

A variação $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, em peso por cento de cátions, entre carbonatos e espessartitas coexistentes é vista na Figura 2. Nesta figura foram lançados somente os dados dos minerais em contato com carbonato coexistente. Uma lei de distribuição regular entre os dois minerais é observada, com uma ligeira dispersão de pontos.

Uma das prováveis reações de formação das granadas seria do tipo:

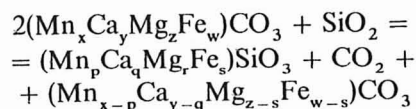


Muitas vezes foram observadas nesses minerais inclusões do carbonato original podendo, portanto, ter havido equilíbrios parciais, seja durante o metamorfismo progressivo, seja durante o metamorfismo retrógrado ou

metamorfismo posterior de mais baixo grau, explicando assim a dispersão observada (a Tabela VII apresenta os parâmetros estatísticos desta e das demais distribuições).

A distribuição $\text{Ca}^{2+}/\Sigma^{2+}$ (cátions bivalentes) entre carbonatos e piroxenóides coexistentes (rodonita e piroxmangita) permite dizer que existem, também, neste caso, leis de distribuição regular do cálcio entre os minerais considerados, indicando um equilíbrio entre as fases. Comparando-se as duas curvas (Fig. 2), observa-se que as rodonitas são sempre mais ricas em cálcio que as piroxmangitas.

Para a formação dos piroxenóides destaca-se a seguinte reação:



A relação $\text{Ca}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ é responsável pelo tipo do piroxênio ou piroxenóide formado.

Essa relação decresce na ordem: piroxênio – rodonita – piroxmangita.

A figura 3 mostra a variação de $\text{Mn}^{2+} + \text{Ca}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$ entre olivinas e carbonatos coexistentes. Deu-se preferência a essa relação devido ao constante baixo teor de CaO das

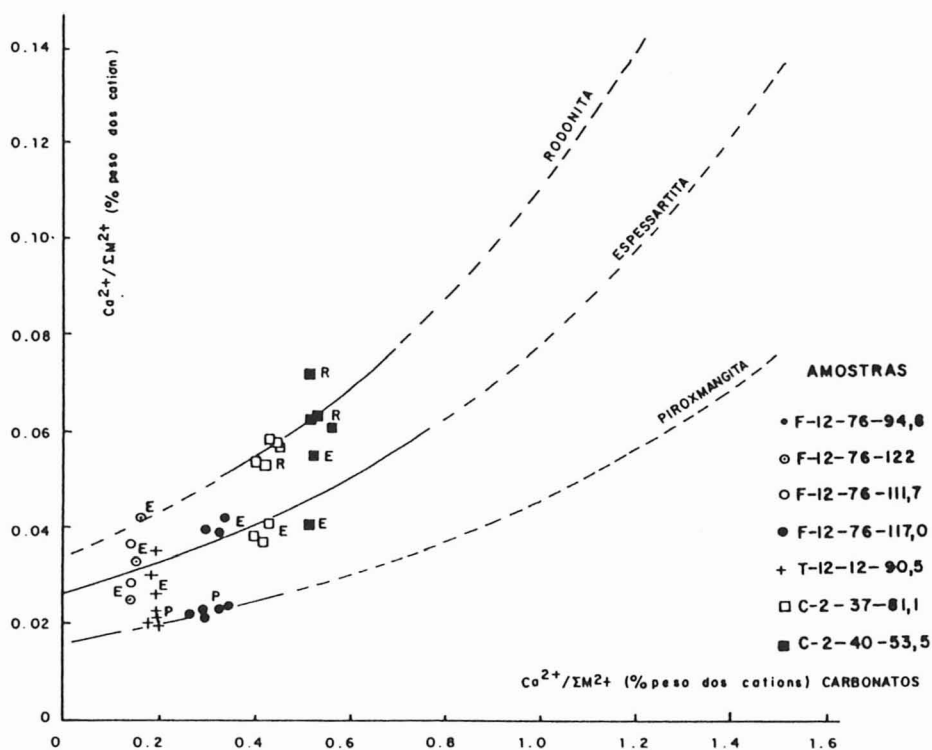
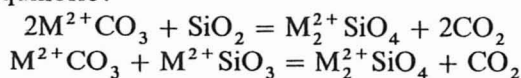


Fig. 2 - Distribuição $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^{2+}$ entre carbonatos e minerais coexistentes dos protominérios. Serra do Navio.

olivinas o que tornava difícil a representação, segundo a relação da Figura 2.

As olivinas podem se formar a partir de carbonato e quartzo ou de carbonato e piroxenóide através das reações seguintes que diferem entre si pela pressão do CO_2 de equilíbrio:



A primeira reação se dá à fração molar do CO_2 próxima de 0,01 à pressão total de 2000 bars. Uma vez que as paragêneses indicam fração de CO_2 elevada ($> 0,8$), Bello (1978), a formação desse mineral, provavelmente é devida à reação entre carbonato e piroxenóide.

A dispersão de pontos observada na Figura 3 se deve talvez a equilíbrios parciais, uma vez que muitas olivinas são porfiroblás-

TABELA VII
Parâmetros Estatísticos

	Fig. 2 PIROXMANGITA	Fig. 2 RODONITA	Fig. 2 ESPESSARTITA	Fig. 3 TEFROÍTA
Variância Total	0,0126	0,0130	0,1296	0,0314
Variância Não Explicada	0,0038	0,0056	0,0620	0,0058
Variância Explicada	0,0087	0,0074	0,0677	0,0257
Coefficiente de Determinação	0,6951	0,5653	0,5220	0,8163
Coefficiente de Correlação	0,8337	0,7518	0,7225	0,9035
% da Soma Total Quadrados	69,5129	56,5260	52,2036	81,6258
Graus de Liberdade Numerador	1	1	1	1
Graus de Liberdade Denominador	8	8	15	19
Número F Observado	18,34	10,38	16,38	84,19
F Crítico a 5%	5,32	5,32	4,54	4,38
Teste F	signif.	signif.	signif.	signif.

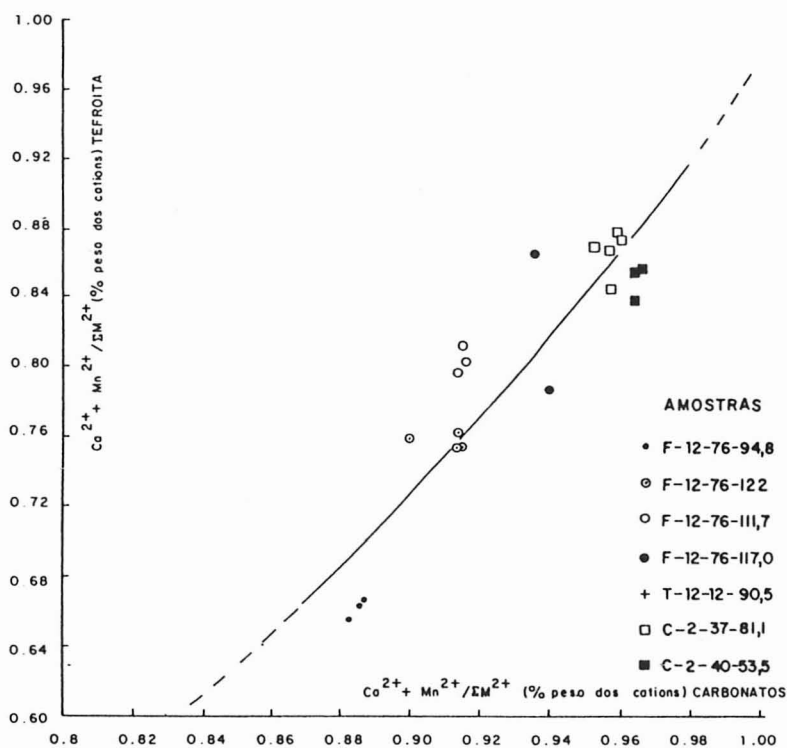


Fig. 3 - Distribuição $\text{Ca}^{2+} + \text{Mn}^{2+} / \Sigma \text{M}^{2+}$ entre carbonatos e tefroitas co-existent. Serra do Navio

ticas e poiquiloblásticas. Outro fator importante a ser considerado em cada caso é o tipo estrutural do piroxenóide original que reage com o carbonato.

Os dados da Figura 1 ressaltam mais uma vez a influência da composição dos carbonatos no tipo de piroxenóide manganífero coexistente. Além disso, são observados os "trends" de composição dos diferentes minerais considerados. Os dados de composição dos piroxenóides (rodonita e piroxmangita) observados nessa figura coincidem com as análises de minerais semelhantes tabelados em Deer, Howie & Zussman (1963).

Analisando-se as Figuras 1 e 2 observa-se que as piroxmangitas de Serra do Navio coexistem com carbonatos com valores de $\text{Ca}^{2+} / \Sigma \text{M}^{2+}$ até 0,35. Entre os valores de 0,35 e 0,40 não existem piroxenóides, mas a partir de 0,40 formou-se a rodonita. Esses dados vêm corroborar o trabalho experimental de Abrecht e Peters (1975) ressaltando a coexistência de piroxmangita com carbonatos

mais manganíferos que os coexistentes com rodonita.

Por outro lado, os "trends" de composição dos carbonatos de Serra do Navio (Fig. 1) aproximam-se do vértice manganífero de maneira contínua.

Com base nos dados de observação das amostras de Serra do Navio, é nos diagramas de soluções sólidas no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ a 500 e 600°C de Goldsmith & Graf (1960), verifica-se que os "trends" de composição dos carbonatos não interceptaram nenhum solvus do referido sistema, o que indica temperaturas superiores a 600°C. Esse dado é compatível com a temperatura de $700 \pm 30^\circ\text{C}$ determinada para o pico de metamorfismo através de dados paragnéticos de protominérios e encaixantes, conforme Bello (1978) e Bello *et al* (1978).

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos à: FAPESP, pelo apoio prestado através de

bolsas e de auxílios aos vários autores; *ICOMI, Indústria e Comércio de Minérios S.A.*, que auxiliou com um grande acervo de testemunhos de sondagem da área de Serra do Navio; Professor Dr. J. Sommerauer, pelos dados de microsonda eletrônica obtidos nos *Laboratórios do ETH, Instituto de Cristalografia de Zurique*.

RESUMO

As propriedades físicas e químicas dos minerais presentes nos protominérios manganíferos matamórficos de Serra do Navio são descritas. Esse estudo mineralógico pormenorizado foi baseado em dados de microscopia óptica, difração de raios X e microsonda eletrônica.

O protominério carbonático é caracterizado pela associação: carbonatos (Ca-Kutnahorita à Ca-rodocrosita), olivina (tefroita), piroxenóides e espessartita, tendo grafita como acessório constante, além de minerais que ocorrem esporadicamente: manganoflogopita, clinopiroxênios e anfibólios manganíferos, pirofanita, e sulfetos.

O protominério síltico-carbonático contém a mesma associação, porém com maior quantidade de granada e piroxenóides em detrimento de olivina e carbonatos.

A distribuição de cátions bivalentes, Mn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} , nos minerais coexistentes evidencia equilíbrio entre as fases mediante lei de distribuição de $Ca^{2+}/Ca^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{2+}$ entre carbonatos coexistentes com rodonita, piroxangita e espessartita, assim como a relação $Ca^{2+} + Mn^{2+}/\Sigma M^{2+}$ entre olivinas e carbonatos coexistentes, seguem lei de distribuição potencial do tipo $Y = ax^b$ com $b > 1$.

As paragêneses dos protominérios estabeleceram-se sobretudo por efeito de metamorfismo progressivo de calcários manganíferos com impurezas silicosas e sílico-aluminosas.

SUMMARY

A detailed mineralogical evaluation for the metamorphic Mn-protorees from Serra do Navio show that the carbonatic assemblage is made up of: carbonate (Ca-Kutnahorite to Ca-rhodochrosite); olivine (tephroite); pyroxenoids (pyroxangite and rhodonite); garnet (spessartite) and graphite. Mn-phlogopite, Mn-clinopyroxene, Mn-amphibol, pirophanite and sulphides are accessories. On the other hand, silica-rich garnetiferous protorees carry much larger amounts of spessartite and pyroxenoid and less (or almost no) olivine and carbonate.

The variation of $Ca/Ca + Mn + Fe + Mg$ among carbonate, pyroxenoid and spessartite and of $Ca + Mn/M^{2+}$ between carbonate and olivine are determined by a potential law of weight relations.

The above cited mineral assemblages are formed during progressive metamorphism of more or less impure manganese limestones.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRECHT, J. & PETERS, T.J., (1975), Hydrothermal synthesis of piroxenoids in the system $MnSiO_3$ - $CaSiO_3$ at $P_f = 2$ kb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 50: 241-246.
- BELLO, R. M. S., CANDIA, M. A. F., COUTINHO, J. M. V. & VALARELLI, J. V., (1976), Ocorrência simultânea de piroxangita e rodonita em protominérios de manganês brasileiros. *XXIX Congr. Bras. Geologia*, Belo Horizonte, Resumos, p. 315.
- BELLO, R. M. S., (1978), *Condições de Metamorfismo de Buritirama, Pará e Serra do Navio, Amapá*. Dissertação de Mestrado, IG-USP, 154 pp. (inédito).
- BELLO, R. M. S., COUTINHO, J. M. V. & VALARELLI, J. V., (1978), Metamorfismo de Serra do Navio, Amapá. *Anais do XXX Congr. Bras. Geologia*, Recife, 3: 1195-1201.
- CASTRO, L.O., (1963), Study of the manganese ore deposits of the Serra do Navio District, Amapá, Brasil. *Rev. Bras. Geologia*, 12 (1): 5-35.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., (1963), *Rock forming minerals*. William Clowes and Sons, LTD, London.
- GIRARDI, V. A. V., COUTINHO, J. M. V. & VALARELLI, J. V., (1965), Estudo óptico e roentgenográfico das cordieritas de Paulínia, PR e Serra do Navio, Amapá. *Congr. SBPC, Belo Horizonte, Ciência e Cultura*, 17 (2): 133-134.
- HERZ, N. & BANERJEE, S., (1973), Anfíbolites of the Lafaiete, Minas Gerais, and the Serra do Navio manganese deposits, Brazil. *Econ. Geol.*, 68: 1289-1296.
- GOLDSMITH, J. R. & GRAF, D. L., (1957), The system CaO - MnO - CO_2 : solid solution and decomposition relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11: 310-334.
- GOLDSMITH, J. R. & GRAF, D. L., (1960), Subsolidus relations in the system $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $MnCO_3$. *Journal of Geology*, 68: 324-335.
- KENNEDY, G. C., (1947), Charts for correlation of optical properties with chemical composition of some rock-forming minerals. *Amer. Min.*, 32, 561.
- LEINZ, V., (1948), Estudo genético do minério de manganês da Serra do Navio, Território do Amapá, *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, 20 (2): 211-221.
- MAROTTA, C. A., SCARPELLI, W., MARUO, J., BARBOUR, A. P. & LIMA, L. G. B., (1963), Notas sobre o distrito manganífero de Serra do Navio, Território do Amapá, Brasil. *Anais VI Conf. Geológica das Guianas*. Avulso DNPM n.º 41: 57-59, (1966).
- MONTALVÃO, R. M. G. DE, (1976), Esboço geológico-Tectônico do Craton Guiano. *Rev. Bras. Geoc.*, 6 (4): 230-245.
- NAGELL, R. H., (1962), Geology of the Serra do Navio manganese district, Brazil. *Econ. Geol.*, 57: 481-498.
- PARK, C. F., GR., (1956), Manganese ore deposits of the Serra do Navio District, Federal Territory of Amapá, Brasil. *XX Int. Geol.-Cong.*, México, III: 347-376.

- PETERS, T.J., VALARELLI, J. V. & CANDIA, M. A. F., (1974), Petrogenetic Grids on the system Mn-Si-C-O-H. *Rev. Bras. Geoc.*, 4(1): 15-26.
- PETERS, T.J., VALARELLI, J. V., COUTINHO, J. M. V., SOMMER-AUER, J. & VON RAUMER, J., (1977), The manganese deposits of Butirirama (Pará, Brazil). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 57: 315-327.
- SCARPELLI, W., (1963), Aspectos genéticos e metamórficos das rochas do Distrito de Serra do Navio, território Federal do Amapá, Brazil. *VI Conferência Geológica das Guianas, e DNPM Avulso n.º 41*: 37-56, 1966.
- SCARPELLI, W., (1968), *Precambrian metamorphic rocks of Serra do Navio, Brazil*, unpublished work. Stanford University, 50 p.
- SCARPELLI, W., (1973), The Serra do Navio manganese district (Brazil) Genesis of Precambrian iron and manganese deposits. *Proc. Kiev. Symposium, 1970. Earth Sciences*, 9: 217-222. Paris. Unesco.
- SILVA, A. R., SCARPELLI, W. & MAROTTA, C. A., (1961), Contribuição aos estudos dos protominérios de manganês do distrito de Serra do Navio, T. F. Amapá. *Anais XV Cong. Bras. Geol., Florianópolis e Rev. Bras. Geol.*, 12 (1), 37-48, (1963).
- VALARELLI, J. V., (1963), Contribuição à mineralogia do minério de manganês da Serra do Navio, Amapá. *Anais da VI Conferência Geológica das Guianas e DNPM, Avulso n.º 41*: 83-98. (1966).
- VALARELLI, J. V., (1967), *O minério de manganês da Serra do Navio, Amapá*. Tese de Doutorado FFCL - USP, 149 pg.
- VALARELLI, J. V., (1975), La lithiophorite de la Serra do Navio, Amapá, Brésil. *Bull. Suisse Mineral. Petrogr.*, 55: 19-30.
- VALARELLI, J. V., COUTINHO, J. M. V. & BELLO, R. M. S., (1978), Metamorfismo de Butirirama, Pará. *Anais do XXX Congr. Bras. Geologia, Recife*, 3: 1357-1363.