

## EVOLUÇÃO SUPERFICIAL DAS ROCHAS MANGANESÍFERAS DE CONSELHEIRO LAFAIETE, MINAS GERAIS\*

ADOLPHO JOSÉ MELFI\*\* e ANDRÉ V. BITTENCOURT\*\*\*

**ABSTRACT** The weathering of the calc-silicate bearing manganese rocks in the humid tropical and subtropical regions is very important in the formation of manganese lateritic deposits.

Samples of both the protore and the ore from Morro da Mina, Conselheiro Lafaiete, MG, were studied aiming to obtain informations about the origin of these deposits, as well as to define the conditions that control the formation of manganese oxides and hydroxide in the earth surface.

The mineralogical, chemical and geochemical studies pointed out a laterization process that promotes solution and hydrolysis of the protore producing as a first step, manganese (III) hydroxides (manganite and groutite type).

As the process goes on, these compounds give origin to manganese (IV) oxides (piroluzite and cryptomelane) through an intermediate stage characterized by the development of non stoichiometric compound, a poorly organized oxide of nsutite type.

**INTRODUÇÃO** A ocorrência manganesífera de Conselheiro Lafaiete é um exemplo típico de jazida supérgena, formada por alteração superficial de rochas portadoras de manganês, consecutiva a uma ação prolongada dos agentes meteóricos.

Desde 1901, quando Derby a considerou como tendo sido formada pela decomposição e lixiviação de uma rocha quartzo espessartítica, por ele denominada queluzito, muitos pesquisadores se ocuparam do estudo e da caracterização da jazida, merecendo citação os trabalhos de Derby (1908), Hussak (1906), Guimarães (1929, 1935), Park *et al.* (1951), Horen (1953), Odmann (1955), Dorr *et al.* (1958), Ebert (1963) e, mais recentemente, Bittencourt (1973). Com exceção deste último, todos os demais autores fixaram seus estudos na caracterização geológica e mineralógica das formações manganesíferas de Conselheiro Lafaiete, bem como na determinação genética das rochas portadoras de manganês.

Neste trabalho, o principal objetivo foi o estudo da última fase da história geológica da região, ligada aos fenômenos da alteração superficial. Para tanto, foi estudada a gênese da jazida de manganês de origem laterítica e determinadas as condições que presidiram a formação das principais paragêneses desenvolvidas a partir dos diferentes minerais constituintes das rochas sílico-carbonáticas: rodocrosita, espessartita, rodonita e piroxmangita.

Com a finalidade de atingir os objetivos mencionados, foram analisados perfis de alteração e materiais em diferentes níveis de meteorização, representando todos os estádios possíveis de intemperismo das rochas sílico-carbonáticas. Essas rochas, pertencentes à Formação Lafaiete, de idade Pré-Minas, foram submetidas durante longo tempo à ação meteorizante de um clima subtropical de altitude. A temperatura média da região varia de poucos graus acima de zero, no inverno, até cerca de 30 °C, no verão. A média anual de precipitação é da ordem de 1 500 mm, com uma distribuição irregular, concentrando-se nos meses de novembro a março, chegando o clima a ser quase árido de junho a setembro.

Quanto à topografia, a região de Conselheiro Lafaiete caracteriza-se por grandes

\*Trabalho realizado com o auxílio financeiro da FAPESP. Extraído parcialmente da dissertação de mestrado apresentada, por um dos autores, ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

\*\*Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – Caixa Postal 20 899, São Paulo

\*\*\*Bolsista da FAPESP. Pós-graduando do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

diferenças altimétricas, com morros apresentando encostas marcadamente íngremes. Diferenças de níveis de centenas de metros são comuns, sendo as maiores altitudes superiores a 1 000 metros. Remanescentes de antigas superfícies de erosão ocorrem em diferentes cotas, evidenciando um processo erosivo e contínuo que vem desde o início do Paleozóico. Segundo De Martonne (1940), existiu na área, durante o início do Cretáceo, um peneplano de grande extensão, ao qual estaria associada a mais alta superfície de erosão da região manganesífera.

**As rochas manganesíferas de Conselheiro Lafaiete** De acordo com Dorr *et al.* (1958), existem no Morro da Mina gonditos e queluzitos, que seriam, respectivamente, rochas essencialmente silicáticas e carbonáticas portadoras de manganês, com passagens gradacionais entre si. Ebert (1963) salienta o fato de que, na realidade, a diferença entre gondito e queluzito não existe, pois a denominação de Derby (queluzito) coincide com a proposta posteriormente por Fermor (gondito) para designar uma rocha manganesífera essencialmente quartzo-granatífera. Horen (1953), estudando os protominérios do Morro da Mina, deu a essas rochas uma designação genérica de protominério sílico-carbonático.

A origem dos minérios manganesíferos de Conselheiro Lafaiete guarda dependência direta com uma série de eventos possibilitando uma concentração de manganês até valores muito acima do *clarke* da crosta terrestre.

Na Formação Lafaiete, a primeira concentração essencial de manganês ocorreu na fase de sedimentação, tendo esse elemento provindo da decomposição de metabasitos da Série Barbacena, já expostos à superfície quando da deposição dessa Formação (Ebert, 1963).

Horen (1953) explica a deposição dos sedimentos como tendo ocorrido em ambiente redutor, relacionado a lagunas de circulação de água restrita ou bacias fechadas. Essa hipótese é apoiada na presença de alabandita e grafita, minerais característicos de ambientes extremamente carentes de oxigênio, quase sempre associados ao protominério. Nesses ambientes redutores, os óxidos não tiveram condições de estabilidade, enquanto que os carbonatos são perfeitamente compatíveis com as condições de Eh e pH existentes.

Os sedimentos primários, constituídos principalmente pelos carbonatos de manganês e *chert*, sofreram a ação de diversas fases do metamorfismo regional.

Durante o metamorfismo, a rodocrosita dos sedimentos sofreu tanto recristalização como dissolução, dependendo da intensidade do processo e da ação de soluções metassomáticas. Os silicatos espessartita, rodonita e piroxmangita, formaram-se a partir do manganês produzido pela dissolução da rodocrosita em temperaturas elevadas e combinação com sílica. Nas zonas onde não havia sílica suficiente para a formação de silicatos, ocorreu simplesmente recristalização da rodocrosita ou, então, formação de manganosita,  $Mn(OH)_2$ , que teria sido imediatamente oxidada a hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), mineral encontrado em algumas amostras por Horen (1953). A partir desses eventos geológicos, surgiram rochas sílico-carbonáticas de composição variada.

Veios graníticos intrusivos, discordantes da estrutura regional, provocaram efeitos metamórficos de contato que chegaram a formar auréolas de até algumas dezenas de metros. Dessa fase, originaram-se rochas pegmatíticas ricas em piroxmangita e rodonita. Essa ação do metamorfismo de contato reveste-se, na região, de grande importância, pois é ela, em última análise, a responsável pela existência de extensas zonas de rochas altamente resistentes à alteração superficial e, portanto, de baixo teor em manganês.

Os últimos eventos geológicos ocorreram após a exposição dessas rochas na superfície da Terra. A ação dos agentes meteóricos provocaram o desenvolvimento de minérios de origem supérgena, com caráter mais ou menos rico, de acordo com a natureza do material manganesífero original.

Tabela I — Composição química média, segundo Horen (1953), de protominérios sílico-carbonáticos de Conselheiro Lafaiete

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	13,17	18,01	21,77	22,85	35,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,52	4,47	3,32	4,77	10,36
TiO <sub>2</sub>	nd	nd	0,44	0,26	0,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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
MgO	3,75	3,81	4,67	2,79	2,53
CaO	2,47	2,64	5,57	2,32	3,80
Na <sub>2</sub> O	nd	nd	nd	tr	tr
K <sub>2</sub> O	nd	nd	nd	tr	tr
CO <sub>2</sub>	19,39	15,53	13,15	16,02	4,66
C	3,19	1,09	0,07	nd	nd
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,22	0,65	0,82	0,76	0,40
Total	95,48	95,51	97,38	96,19	98,98

nd = não detectado; tr = traços

Tabela II — Composição mineralógica de protominérios sílico-carbonáticos de Conselheiro Lafaiete

	1	2	3	4	5
Carbonatos	51,9	42,6	37,4	44,3	13,0
Granadas	22,3	28,4	28,5	28,8	58,0
Piroxenóides	—	—	—	21,9	24,2
Tefroita	11,1	20,6	31,7	—	—
Grafita	10,1	3,4	0,2	—	—

**Evolução superficial das rochas sílico-carbonáticas** As rochas sílico-carbonáticas apresentam composições mineralógicas e químicas variáveis, sendo difícil definir-se um termo médio. A rodocrosita, sempre presente, mostra uma gama de variação muito ampla. Na maior parte dos protominérios, é o mineral predominante, chegando a exibir valores de até 60%, enquanto que, nos termos mais silicáticos, pode descer abaixo de 10%. A espessartita, outro mineral onipresente, varia entre extremos de 20 a 60%. Os piroxenóides (rodonita e piroxmangita) são menos comuns, podendo mesmo faltar em certas rochas da seqüência, mormente nas mais ricas em carbonatos. Os valores máximos atingidos são da ordem de 20%, nos termos mais silicáticos, excluídas as rochas pegmatíticas associadas ao metamorfismo de contato, onde os teores em piroxenóides podem se elevar a 80%.

As Tabs. I e II fornecem as composições químicas e mineralógicas das rochas mais representativas da seqüência sílico-carbonática (de acordo com Horen, 1953). Sua mineralogia, apesar de muito variável do ponto de vista quantitativo, é relativamente simples e constante, no que diz respeito aos aspectos qualitativos.

A rodocrosita, constituinte essencial da seqüência sílico-carbonática, é praticamente o único carbonato presente. Por vezes, aparece associada a pequenas quantidades de calcita e mangano-calcita.

Duas gerações de rodocrosita são nitidamente evidentes. Uma primária, constituindo a massa do corpo rochoso, com dimensões submilimétricas, e outra secundária, apresentando tamanhos maiores, da ordem de milímetros, ligada a veios que atestam a circulação de soluções ricas em manganês (Foto 1).

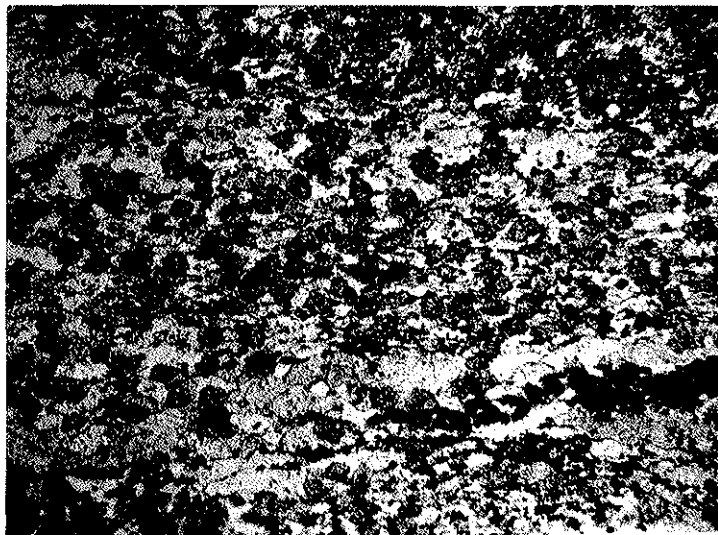


Foto 1 — Fotomicrografia de lâmina delgada do protominério sílico-carbonático. Nota-se nitidamente a presença de duas gerações de carbonato, uma constituindo a matriz e outra formando veios secundários. Nicóis paralelos. (Aumento 30 vezes)

Segundo Horen (1953), a composição química das rodocrositas é caracterizada por importantes substituições de manganês por ferro, cálcio e magnésio, sendo, entretanto, comum a presença de minerais puros, constituídos única e exclusivamente de  $\text{MnCO}_3$ .

A espessartita forma, em geral, cristais eudrais, bem desenvolvidos, exibindo tamanhos superiores aos dos cristais de rodocrosita, que constituem a massa do protominério. São comuns a presença de zoneamento e as inclusões de minerais opacos e rodocrosita.

A rodonita e a piroxmangita formam cristais subédricos, intimamente associados à rodocrosita e à espessartita.

A distinção entre esses dois piroxenóides, difícil de ser realizada, só é possível através de estudos de raios X. Em amostras coletadas nos veios pegmatíticos que cortam a região, constituídos quase que exclusivamente por minerais centimétricos pertencentes a esse grupo de silicatos em cadeia, conseguiu-se determinar que a piroxmangita é a fase preponderante.

Como acessórios, ocorre um grande número de minerais, sendo os mais comuns, quartzo, tefroíta, tirodita e lizardita. A tefroíta, comumente citada por Horen (1953), raramente foi encontrada nas amostras por nós estudadas. Sua ocorrência se restringe às zonas de metamorfismo de contato, onde a sílica foi inteiramente consumida. Mais comum, e podendo atingir excepcionalmente valores de até 10%, aparece a lizardita. Encontra-se associada a fraturas existentes nas rochas, possui aspecto fibroso e desenvolve formas de hemi-esferulitos. Essa serpentina poderia estar geneticamente ligada a um processo de alteração hidrotermal das olivinas (tefroíta) e dos piroxenóides.

**Aspectos geoquímicos e mineralógicos da alteração** A evolução superficial das rochas da seqüência sílico-carbonática foi seguida através de análises químicas e mineralógicas pormenorizadas, utilizando-se microscopia óptica (luz transmitida e refletida), difração de raios X, análise térmica diferencial e determinações químicas por via úmida.

Desse estudo ressalta que a alteração do protominério, sobre o plano químico, é caracterizada por um forte acúmulo de ferro e de manganês, correlativamente a uma acentuada dessilicificação e perda de bases (Tab. III).

Tabela III — Análise química parcial dos primeiros estádios de alteração do protominério sílico-carbonático. A, protominério inalterado; B e C, protominérios parcialmente oxidados

	A	B	C
SiO <sub>2</sub>	17,3	12,9	8,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,40	4,57	3,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,97	2,97	5,96
MnO	50,3	57,1	74,6
MgO	3,33	0,42	tr
CaO	4,14	0,59	0,29
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,08	0,12
K <sub>2</sub> O	0,24	0,13	0,20
Total	78,48	78,76	92,87

CO<sub>2</sub> não foi dosado

Do ponto de vista mineralógico e geoquímico, tem-se que a rodocrosita é, sem dúvida, o primeiro mineral a se alterar, sendo, na região, a principal fonte de manganês para a formação de jazidas.

O elevado produto de solubilidade apresentado por esse carbonato promove sua dissolução fácil e a conseqüente liberação do manganês bivalente. Esse íon, nas condições normais existentes na superfície, poderia sofrer oxidação rápida e precipitação quase que imediata como hidróxidos cristalizados ou amorfos. Na realidade, a presença de soluções ácidas no processo de dissolução da rodocrosita possibilita a liberação do manganês, sob a forma de bicarbonato, Mn(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, e de íon bicarbonato-complexo, do tipo do (MnHCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, os quais, sobretudo este último, aumentam fortemente sua solubilidade (Hem, 1963).

A presença desse íon complexo é de grande importância no comportamento dinâmico do manganês em ambientes superficiais, pois as reações envolvendo a parte bicarbonática do complexo são muito mais lentas que as reações do bicarbonato não-complexado.

Em Conselheiro Lafaiete, a existência de ambientes aquosos naturais com alta atividade de bicarbonatos possibilita a ocorrência de grandes quantidades de manganês complexado e, em conseqüência, concentrações elevadas desse íon nas soluções que percolam o corpo do protominério. A análise de certas águas de fontes da região mostrou teores ao redor de 50 ppm de manganês.

Dessa forma, o complexo bicarbonático toma parte ativa no mecanismo de transferência do manganês do protominério para o minério. Assim, o manganês pode ser transportado em solução e, de acordo com as condições físico-químicas do meio, possibilitar a deposição da rodocrosita recristalizada secundariamente ou de hidróxidos cristalinos ou amorfos. Por sua vez, esses hidróxidos amorfos apresentam certa mobilidade, podendo ser ainda transportados em suspensões coloidais, até se depositarem em superfícies livres, quando então formam estruturas coloformes típicas (Foto 2). Normalmente associadas a essas estruturas, nota-se a presença de goethita concrecionária, formada a partir de ferro, também transportado em fase amorfa.

Dentre os minerais primários portadores de manganês e constituintes das rochas sílico-carbonáticas, a espessartita é o mais estável nas condições superficiais. Em amostras representando estádios de alteração bem evoluídos, nota-se a presença de cristais de granadas absolutamente intactos, enquanto que os demais minerais foram totalmente substituídos pelos óxidos e hidróxidos de manganês (Foto 3).

Sua alteração, nas condições intempéricas reinantes em Conselheiro Lafaiete, jamais



Foto 2 — Fotomicrografia de seção polida. Deposição de material preenchendo cavidades. As camadas coloformes, cinza-clara, são formadas por criptomelana microcristalina. As concreções, cinza-escuras, são de goethita. (Aumento 60 vezes)

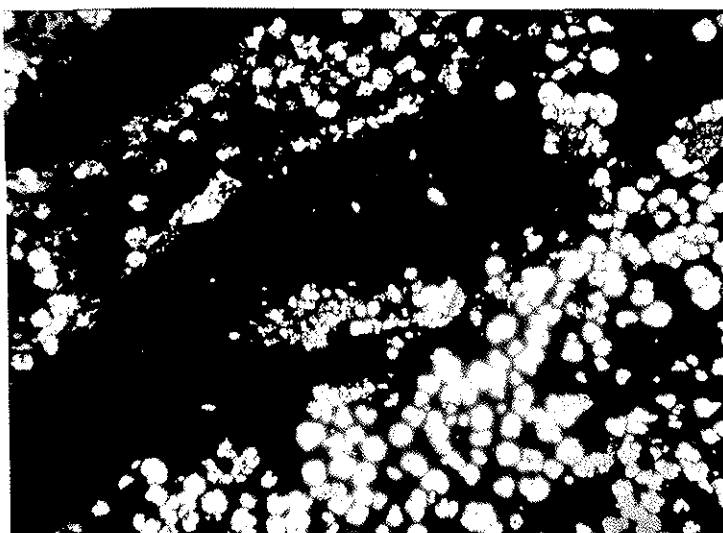


Foto 3 — Fotomicrografia de lâmina delgada. Minério oxidado, onde os cristais de epidota inalterados permanecem como relictos do protominério substituído. Nicóis paralelos. (Aumento 22 vezes)

se verifica de maneira congruente, havendo sempre, ao lado da formação de compostos secundários de manganês (em solução ou precipitados), o aparecimento de argilo-minerais (caolinita ou mineral do grupo das smectitas) e ou/litioforita. A gênese desses diferentes minerais está certamente ligada à possibilidade da evacuação da sílica em função da drenagem; a smectita (provavelmente nontronita) ocorre em amostras coletadas em locais onde a drenagem é nitidamente deficiente, havendo, conseqüentemente, eliminação baixa de sílica; por outro lado, a litioforita ( $\text{Mn}_{0,7}^{2+}\text{Mn}_{5,3}^{4+}\text{Al}_{4,3}\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) aparece em amostras onde houve possibilidade de uma total lixiviação da sílica.

O íon  $Mn^{2+}$ , após liberado da estrutura da granada, pode sofrer rapidamente oxidação e precipitar-se na forma de hidróxidos ou óxidos secundários de manganês. Na região de Conselheiro Lafaiete, a existência de grandes massas de rochas ricas em carbonatos vai certamente permitir que ele apresente um comportamento dinâmico muito semelhante ao manganês liberado pela rodocrosita.

Os piroxenóides se alteram com relativa facilidade nas rochas sílico-carbonáticas. A ausência de alumínio nesses minerais possibilita um tipo de evolução semelhante ao da rodocrosita, porém mais lenta e se realizando através de processos distintos.

A hidrólise da piroxmangita e da rodonita é congruente, havendo liberação da sílica, que pode ser eliminada do local ou permanecer na forma de gel amorfo (Foto 4) e de hidróxido de manganês, que rapidamente se precipita.

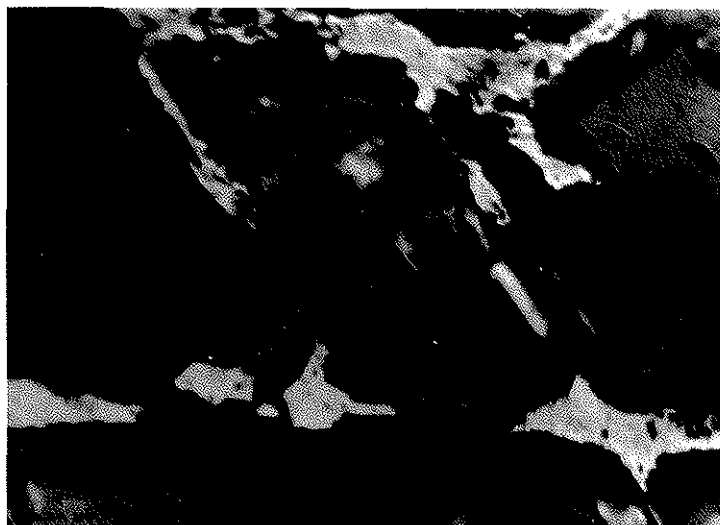


Foto 4 — Fotomicrografia de seção polida. Planos de clivagem dos piroxenóides preenchidos por geles amorfos de sílica (partes claras) e por hidróxidos de manganês (partes escuras). (Aumento 70 vezes)

Como, porém, o meio é rico em carbonato, tem-se então, mais uma vez, a possibilidade de formação de bicarbonato e/ou íon bicarbonato-complexo, favorecendo um maior tempo de permanência do manganês em solução.

Estudos de laboratório, levados a efeito por Melfi *et al.* (1973) e Melfi e Pedro (1974) a respeito da evolução de piroxenóides em condições de livre drenagem e clima tropical úmido, forneceram dados interessantes para a interpretação genética dos minerais oxidados de manganês.

A solubilidade dos piroxenóides é apreciável, sobretudo no início do ensaio, e até a formação de uma crosta fina de alteração que recobre todo o mineral (Fig. 1 e Foto 5). Por outro lado, o manganês é praticamente insolúvel, detectando-se nas águas de percolação quantidades inferiores a 0,5 ppm, na maior parte do ensaio. Essa diferença de solubilidade está certamente ligada à ausência de ânions bicarbonatos capazes de fixar o manganês sob a forma de complexo.

**Seqüência de formação dos minerais manganesíferos** O manganês, após sua liberação dos edifícios cristalinos formadores da rocha sílico-carbonática, passa a ter um comportamento diretamente regido pelos fatores físico-químicos do meio, seguindo assim, um caminho que vai até a formação de um mineral estável nas condições ambientais.

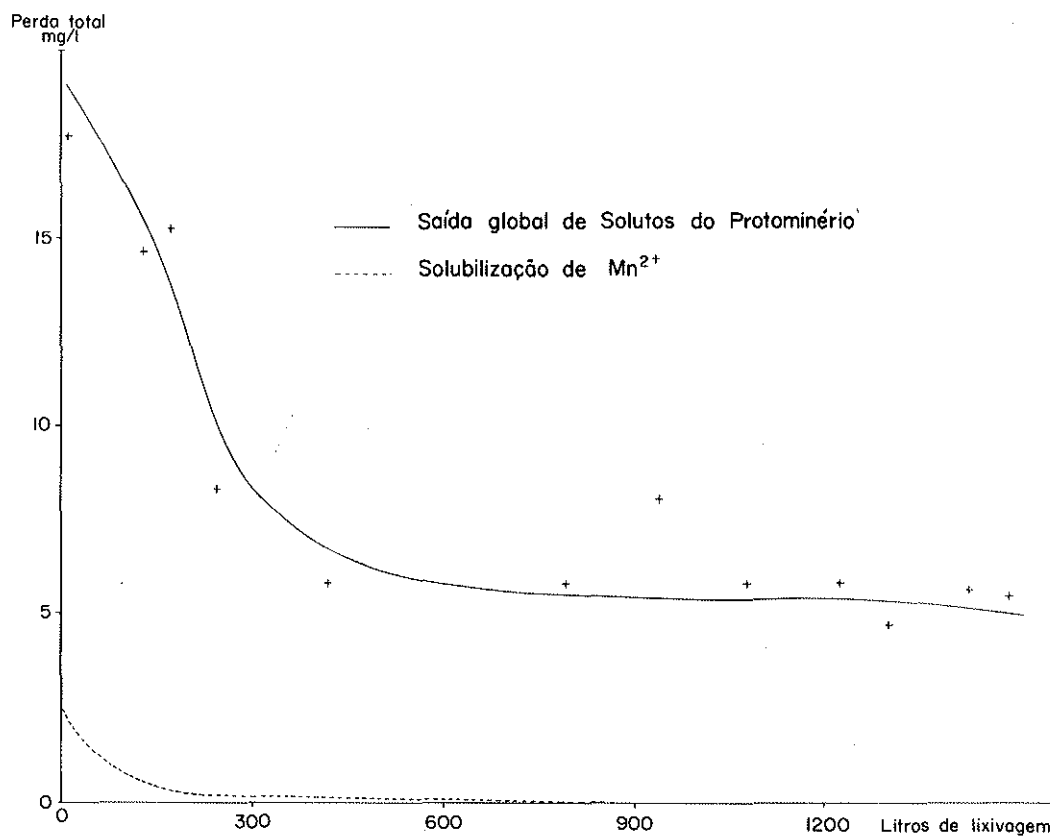


Figura 1 — Solubilidade dos piroxenóides (piroxmangita e rodonita) no decorrer do ensaio. A descontinuidade de solubilidade, verificada a 400 litros de lixiviação, corresponde à formação da crosta de alteração que recobre os minerais

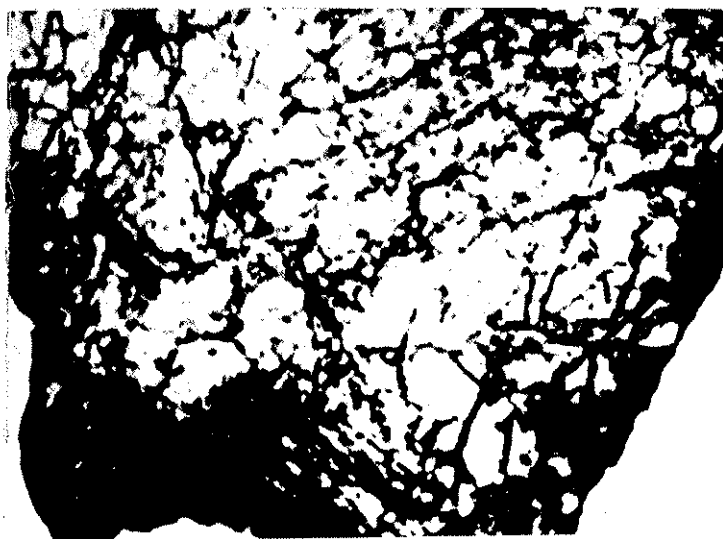


Foto 5 — Fotomicrografia de lâmina delgada. Crosta negra de alteração, desenvolvida experimentalmente a partir de piroxenóides. Nicóis paralelos. (Aumento de 7 vezes)

Esses fatores possibilitam a gênese de uma série de minerais, onde o manganês se apresenta em diferentes graus de oxidação, normalmente de 2 até 4, que é a forma mais oxidada nos ambientes superficiais naturais.

Os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de manganês possuem uma mineralogia das mais variadas e complexas, existindo cerca de trinta espécies minerais (Hewett e Fleisher, 1960). No entanto a paragênese dos minérios de manganês pertencentes ao sistema  $Mn-O_2-H_2O$ , encontrados na maior parte dos depósitos supérgenos, é formada por poucos espécimes considerados essenciais.

A estabilidade dos compostos manganíferos é regida pelas variáveis físico-químicas do ambiente superficial, o que justifica a similaridade das paragêneses dos vários jazimentos lateríticos.

A seqüência paragenética secundária, observada no Morro da Mina, concorda essencialmente com as encontradas nas principais jazidas superficiais de diversas partes do mundo e, também, com os resultados obtidos em laboratório (Park *et al.*, 1951; Bricker, 1963; Varellelli, 1967; Roy, 1968; Wissink, 1972; Melfi *et al.*, 1973).

No caso do Morro da Mina, o estudo de secções polidas e delgadas das amostras evidenciou a existência de duas seqüências paragenéticas, fundamentalmente semelhantes, sendo uma característica para os minerais não-aluminosos (rodocrosita, piroxmangita e rodonita) e outra para as granadas.

Os minerais não-aluminosos tiveram comportamento idêntico durante a alteração, apesar de os processos envolvidos serem totalmente diversos, sofrendo a rodocrosita dissolução, enquanto que os piroxenóides se alteraram através de uma hidrólise total.

A seqüência encontrada é caracterizada pela formação rápida de manganita, que geralmente aparece em contato nítido com os minerais primários (Foto 6). A manganita apresenta-se bem desenvolvida, com cristais aciculares bem formados. Em algumas amostras, associada a esse mineral, foi também constatada a presença de groutita.

A manganita, apesar de ser um mineral relativamente bem adaptado às condições naturais, pode ser parcialmente transformado em nsutita, que, por sua vez, evolui para pirolusita ou criptomelana (Foto 7).



Foto 6 — Fotomicrografia de lâmina delgada. Agulhas bem cristalizadas de manganita no interior da crosta de alteração dos piroxenóides. Nicóis paralelos. (Aumento 100 vezes)

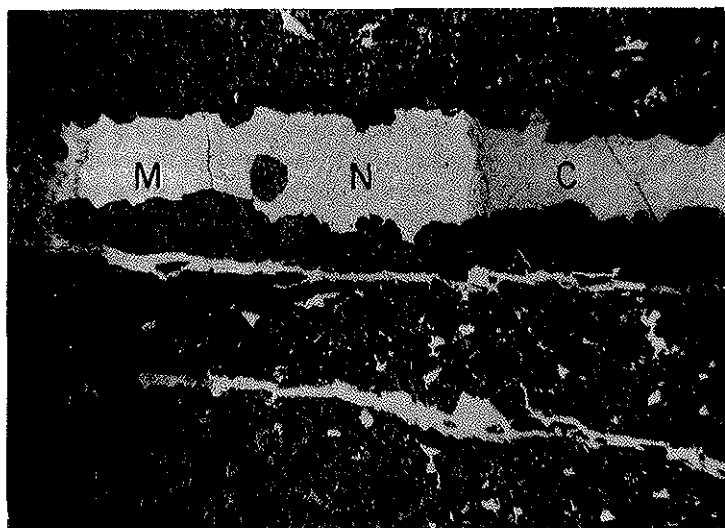


Foto 7 – Fotomicrografia de seção polida. Veios contendo óxidos e hidróxidos de manganês. Da esquerda para a direita, foram identificados os seguintes minerais: manganita (M), nsutita (N) e criptomelana (C). (Aumento 30 vezes)

Em minérios supérgenos de manganês, é comum a presença de associações minerais não devidas a transformações diretas de uma espécie em outra, porém resultantes de modificações do ambiente de deposição dos minerais. Como exemplo, citam-se os compostos manganíferos que, transportados em solução, sofrem oxidação parcial formando geles, que se depositam em bandas coloformes, cuja composição mineralógica é variável e dependente das condições físico-químicas do meio de deposição.

Com base no que foi observado, a seguinte sequência paragenética pode ser esquematizada para os minerais não-aluminosos.

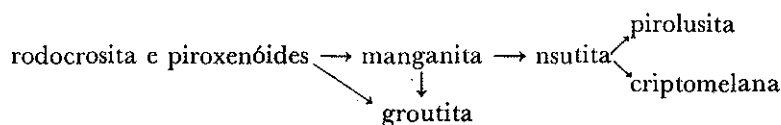


Tabela IV – Relações estruturais entre os principais oxi-hidróxidos e bióxidos de manganês com arranjo hexagonal compacto

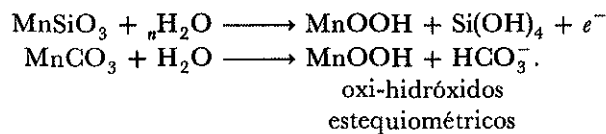
Tipo ideal de estrutura*	Tipo rutilo (cadeia simples de octaedros)	Tipo goethita (cadeia dupla de octaedros)	Tipo brucita (camada de octaedros)
$\frac{OH}{O} = 1$ $Mn^{III}$	$\gamma MnOOH$ Manganita	$\alpha MnOOH$ Groutita	$\beta MnOOH$ Feitknechita
$\frac{OH}{O} = 0$ $Mn^{IV}$	$\beta MnO_2$ Pirolusita	$\epsilon MnO_2^{**}$ Ramsdelita	

\*Todas as estruturas são mais ou menos deformadas em relação aos modelos de referência, em particular a manganita

\*\*O símbolo não é universalmente aceito

Os estudos de campo e de laboratório forneceram evidências de que a oxidação do manganês bivalente é produzida em duas fases sucessivas.

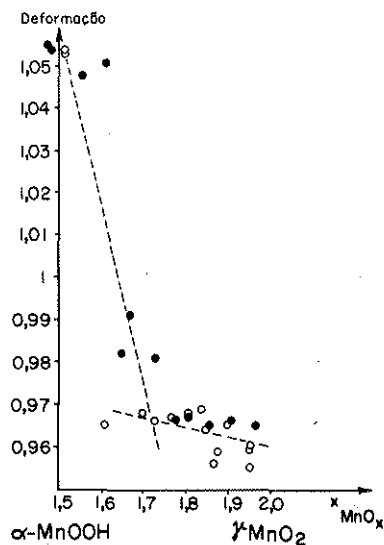
A primeira, correspondendo à passagem do estado II para o III, é rápida e se realiza concomitantemente à dissolução e hidrólise dos minerais primários. Essa fase, promove a neoformação de oxi-hidróxidos bem cristalizados  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$ -manganita ( $\gamma$ ) associada ao seu polimorfo groutita ( $\alpha$ ). As reações envolvidas podem ser esquematizadas:



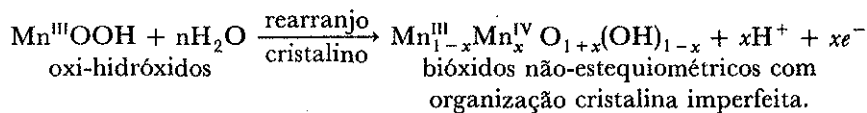
Na segunda fase, a oxidação do manganês se processa lentamente, com passagem gradual do estado III para o estado IV. Pelo que se sabe das relações cristaloquímicas existentes entre os oxi-hidróxidos considerados e certos bióxidos  $\text{MnO}_2$  (Tab. IV), poder-se-ia supor que essa evolução se produzisse por simples transformação epitáxica envolvendo tão somente explosões de prótons e de elétrons, levando à formação seja da pirolusita  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  seja da ramsdelita  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ .

Porém, de acordo com o efeito Jahn-Teller (Fig. 2), colocado em evidência por Giovanoli *et al.* (1967), na passagem do estado III para o estado IV, verificam-se grandes modificações nos comprimentos das ligações Mn-O, o que torna quase impossível que tal evolução se realize em fase sólida (Melfi e Pedro, 1974). Dessa forma, os minerais de composição intermediária são necessariamente mal-organizados (nsutita e groutelita encontrada no trabalho experimental de Melfi *et al.* (1973).

Figura 2 — Avaliação da deformação Jahn-Teller em função do estado de oxidação do manganês. Os círculos cheios foram obtidos na redução de  $\text{MnO}_2$  (Bernhard) e os círculos vazios na oxidação de  $\text{MnOOH}$  (Leuenberger). O valor 1 corresponde a um octaedro regular



Nessas condições, a evolução consecutiva à oxidação III-IV necessita de um rearranjo cristalino e se processa com redistribuição mais ou menos importante dos íons de Mn no interior dos cristais envolvidos.



Para os minerais aluminosos (espessartita), a mesma seqüência fundamental é válida, havendo, entretanto, diferenças nas primeiras fases da alteração, onde pode ocorrer, se bem que não necessariamente, a presença de compostos alumino-manganesíferos, associados a argilo-minerais do grupo da caulinita ou smectitas.

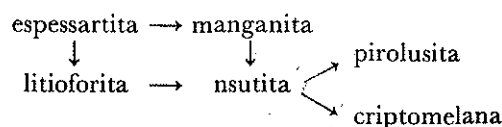
A espessartita se apresenta, em diversos materiais estudados, em evidente associação com a litioforita. Essa associação (Foto 8) confirma claramente a hipótese aventada por Horen (1953) e Valarelli (1967) da origem da litioforita a partir da granada. Esse mineral, de fórmula ainda não claramente elucidada, possui estrutura em camada, com leitos octaédricos que coincidem dimensionalmente com as camadas octaédricas das argilas. Valarelli (1967) e Valarelli *et al.* (1973) sugerem a possibilidade de existência de crescimento epitaxial entre litioforita e argilo-minerais.



Foto 8 — Fotomicrografia de seção polida. Minério de substituição, com cristais semidissolvidos de espessartita, associados à litioforita. Nota-se a transformação da litioforita para nsutita cristalina. (Aumento 450 vezes)

A litioforita, quando em contato com ambientes mais oxidantes, tem sua estrutura rompida e substituída por nsutita e criptomelana. Sua colocação na seqüência de alteração da granada é difícil, uma vez que a relação  $Mn^{II}:Mn^{IV}$  em sua estrutura não foi ainda bem determinada.

Um padrão provável para a evolução exógena da espessartita, nas condições de Conselheiro Lafaiete, é a seguinte:



As mesmas considerações cristal químicas, expostas anteriormente, são válidas para essa seqüência.

**CONCLUSÕES** Os resultados obtidos no presente trabalho permitem ressaltar as conclusões apresentadas a seguir.

As rochas sílico-carbonáticas manganesíferas de Conselheiro Lafaiete apresentam-se instáveis nas condições superficiais existentes na região, dando origem, através de um

típico processo laterizante, a jazidas supérgenas resultantes da concentração residual de óxidos e hidróxidos de manganês.

Sob o plano mineralógico, a meteorização dos minerais constituintes das rochas sílico-carbonáticas conduziu à formação de uma paragênese secundária, que pode ser considerada clássica, para as jazidas de manganês de origem exógena. A seqüência manganita e groutita  $\rightarrow$  nsutita  $\rightarrow$  pirolusita e criptomelana característica para o Morro da Mina é fundamentalmente a mesma encontrada nas principais jazidas lateríticas do mundo (Gana, Gabon, México, EUA, etc.).

Sob o plano geoquímico, a presença de estalactites, de veios secundários de rodocrosita, e a deposição de óxidos e hidróxidos, com hábitos botrioidais, preenchendo cavidades, além dos elevados teores em manganês verificados nas águas que percolam as rochas e os materiais alterados da região, atestam um comportamento dinâmico pouco comum para o manganês, o qual se caracteriza por apresentar, nos ambientes superficiais oxidantes, pequena mobilidade. Na realidade, em Conselheiro Lafaiete, seu comportamento é controlado sobretudo pela presença de ânions bicarbonatos, susceptíveis à fixação de manganês sob a forma de ânions bicarbonato-complexos, de grande estabilidade e que promovem considerável aumento em sua solubilidade. Ensaio de laboratório, levados a efeito na ausência de ânions bicarbonatos, atestaram a relativa imobilização do manganês no decorrer de um processo laterizante.

Finalmente, sob o plano cristalológico, observou-se que a oxidação do manganês bivalente, constituinte dos minerais primários, ocorreu em duas fases sucessivas. Uma primeira, rápida, e que corresponde à passagem do estado II para o III, levou à neoformação direta de oxi-hidróxidos bem cristalizados (manganita e groutita). Numa segunda etapa, teve lugar a formação de óxidos tetravalentes (pirolusita e criptomelana), porém não diretamente, mas sim lentamente, através da formação de edifícios cristalinos de composição intermediária, mal-organizados e não-estequiométricos (nsutita e groutelita).

## BIBLIOGRAFIA

- BITTENCOURT, A. V. L. — 1973 — Contribuição ao estudo genético do minério de manganês de Conselheiro Lafaiete, MG. Tese de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (inédito)
- BRICKER, O. — 1965 — Some stability relations in the system  $Mn-O_2-H_2O$  at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Amer. Mineral.*, **50**: 1 296-1 354
- DE MARTONNE, E. — 1940 — Problèmes morphologiques du Brésil tropical Atlantique. *Ann. Geogr.*, **227**, Paris
- DERBY, O. A. — 1901 — On the manganese deposits of the Queluz (Lafayette) district, Minas Gerais, Brazil. *Am. J. Sci.*, m. ser, 4th., **12**: 18-32
- DERBY, O. A. — 1908 — On the original type manganese ore deposits of the Queluz district, Minas Gerais, Brazil. *Am. J. Sci.*, **175**: 213-216
- DORR II, J. V. N., HOREN, A. e COELHO, I. A. — 1958 — Jazidas de manganês de Minas Gerais, Brasil. *DNPM, Bol.*, **105**: 11-95
- EBERT, H. — 1963 — The manganese bearing Lafaiete-Formation as a guide Horizon in the pré-Cambrian of Minas Gerais. *An. Acad. Bras. Ci.*, **35** (4): 545-559
- GIOVANOLI, R., MAURER, R. e FEITKNECHT, W. — 1967 — Zur struktur des  $MnO_2$ . *Helvetica Chimica Acta*, **50**, Fasc. 4: 1 072-1 080
- GUIMARÃES, D. — 1929 — Sobre a gênese dos minérios de manganês do Distrito de Lafaiete. *An. Acad. Bras. Ci.*, **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, 1 667-A

- HOREN, A. — 1953 — The manganese mineralization at the Merid Mine, Minas Gerais, Brazil. Ph. D. Thesis, Harvard Univ.
- HUSSAK, E. — 1906 — Über die manganslager brasiliens — Berichtigung der in Zs. F. Prakt. Geol., 12 S. 414-416 von W. Frits veroeffentlichten mittlung. Zs. Prakt. Geol., **14**: 237-239
- MELFI, A. J., VALARELLI, J. V., PEDRO, G., LEVI, F. e HYPOLITO, R. — 1973 — Étude sur la formation d'oxydes et d'hydroxydes de manganese par altération expérimentale de silicates manganésifères. C. R. Acad. Sci., Paris, **277-D**: 5-8
- MELFI, A. J. e PEDRO, G. — 1974 — Étude sur l'altération expérimentale de silicates manganésifères et la formation exogene des Gisements de manganèse. Bull. Groupe Franç. Argiles, **25**: 91-105
- ODMAN, O. H. — 1955 — Morro da Mina Manganese ore deposits and its protore. Eng. Min. Met., **21**: 57
- PARK, C. F., DORR II, J. V. N., GUILD, P. W. e BARBOSA, A. L. M. — 1951 — Notes on the manganese ores of Brazil. Econ. Geol., **46**: 1-12
- ROY, S. — 1968 — Mineralogy of the different genetic types of Manganese deposits. Econ. Geol., **63**: 760-786
- VALARELLI, J. V. — 1967 — O minério de manganês da Serra do Navio, Amapá. Tese de Doutorado, Fac. de Filosofia, Ciências e Letras da USP. (inédito)
- VALARELLI, J. V., GONÇALVES, E. e BITTENCOURT, A. V. L. — 1973 — Litioforita aluminosa: ocorrência e crescimento epitáxico. Res. Com, XXVII Congr. Bras. Geol., Bol. Esp. n.º 1: 71-72
- WISSINK, A. — 1972 — Les gisements de manganèse du monde. Bull. BRGM, **11**: 33-48