

**TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS SUPÉRGENAS SINGULARES
DO MINÉRIO DE MANGANÊS DE MARAÚ – BA.**

José Vicente Valarelli
IPT—DMGA/USP—IG
Jairo Sant Anna Taddeo
IPT—DMGA
Antônio Carlos Joaquim
IPT—DIMET
Raphael Hypólito
USP—IG

ABSTRACT

The manganese ore from Maraú, BA, presents singular textural aspects: granoblastic cryptomelane, idioblastic spessartite and lamellar intergrowths of graphite-lithiophorite.

The lithiophorite was formed after weathered spessartite and its nucleation was supported by graphite, the source of the epitaxial growth.

This theoretically predicted epitaxy was observed in polished sections and confirmed by SEM and electron microprobe studies.

Cryptomelane takes the place of lithiophorite in the epitaxial intergrowth, promoting incurvations at the edges and the corners of the set. It can be explained by the expansion due to the replacement of allumina octahedron's layers of lithiophorite by twofold octahedron's chains of cryptomelane.

The final picture are "bunch" or "edging" intergrowths between cryptomelane and graphite.

INTRODUÇÃO

As amostras de minério de manganês refletem um estágio de um conjunto de processos variáveis em intensidade, espaço e tempo.

O intemperismo atua sobre a rocha mãe (protominério) provocando desagregação, solubilização, oxidação, etc., transformações parciais ou totais das fases mineralógicas constituintes.

No minério podem existir minerais residuais, minerais transformados e os neoformados precipitados a partir de soluções. Nos minérios de manganês de países de clima tropical ou subtropical, a neoformação é predominante, fazendo com que a maioria deles seja classificada como "minério de enriquecimento supérgeno".

O teor de manganês do protominério é multiplicado no minério, graças à precipitação de óxidos e/ou hidróxidos desse elemento, em detrimento de outros que são lixiviados.

O intemperismo e enriquecimento supérgeno são constantes nas regiões tropicais e subtropicais, mercê dos fatores climáticos favoráveis, sobretudo temperatura, pluviosidade e distribuição anual. No entanto, é necessário levar em conta a grande influência do protominério em seus vários aspectos: composição mineralógica e química, granulometria, espessura, atitude e estruturas.

A interação dos fatores climáticos com os geológicos-petrográficos define as feições geomorfológicas. Estas num dado instante representam um equilíbrio entre vários parâmetros, processos e fenômenos: precipitação pluviométrica, temperatura, infiltração, evapo-transpiração, drenagem superficial, erosão, nível e variação do lençol freático, que são intimamente ligados às propriedades físico-químicas das soluções intempéricas e seus efeitos: composição, Eh, pH e solubilização, precipitação, lixiviação e transporte de espécies dissolvidas.

Esses processos e seus parâmetros apresentam ciclicidades que variam brusca ou lentamente com o tempo.

Assim sendo, são raras as observações de transformações mineralógicas polifásicas inequívocas, com atribuição de cronologia, em minérios de manganês.

Constituem exceção a essa regra, as observações de Bricker (1965) da evolução rodocrosita-nsutita-criptomelana; as de Weber (1973) sobre carbonatos-rodocrosita-manganita-pirolusita; as de Perseil et al. (1978); e os trabalhos experimentais de Melfi et alii (1973); Bricker (1965), Giovanoli (1969) e de Hypolito et alii (1982).

O minério de Maraú reveste-se de importância muito grande. A paragenese do minério permite interpretar e distinguir transformações primárias (Valarelli et alii, 1982) e transformações supérgenas. Estas últimas, objeto deste trabalho, são inequívocas e singulares.

MICROSCOPIA DO MINÉRIO

A descrição que segue, concorda com os trabalhos de Toniatti e Barbosa (1973) e de Barbosa (1981), nos quais se encontram os demais dados geológicos. Concorda também com os dados descritivos de Peters et alii (1974).

O minério de Maraú ("in situ") é constituído essencialmente por criptomelana que envolve espessartita com lamelas disseminadas de grafita + litioforita, segundo uma textura granoblástica grossa ligeiramente orientada (Foto 1).

A criptomelana é xenoblástica e os grãos constituem monocristais com extinção instantânea e anisotropia nítida, contrastando com seus vizinhos cujas orientações ópticas são diferentes. Sua superfície apresenta poros, algumas fraturas e em alguns casos notam-se planos paralelos que podem ser interpretados como relictos de geminação de mineral anterior. Esses caracteres são interpretados por Valarelli et alii (1982) como decorrentes da transformação manganosita → hausmanita → (bixbyita) → criptomelana.

A espessartita é idióblástica e pode ser encontrada quase inteira, parcial ou totalmente alterada. Na foto 1 observa-se uma cavidade deixada por granada totalmente alterada. Próximo a ela existe uma lamela de grafita + litioforita sugerindo correlação genética espessartita - litioforita.

Em amostras de minério de maior mobilização de soluções, nota-se a associação entre criptomelana coloforme e manganita-pirolusita de cavidade (Foto 2).

Os minerais de ganga são constituídos essencialmente por limonita (goethita), argilo-minerais, gibbsita, produtos de alteração de aluminossilicatos (espessartita e feldspato) e de mineral portador de ferro, não identificado.

Observam-se na Foto 3 pormenores da associação grafita-litioforita, descrita anteriormente como epitaxial conforme sugerem as coincidências de translação em certas direções cristalográficas (Bricker et alii, 1975). Notam-se também encurvamentos nas bordas e nas extremidades do conjunto grafita-litioforita. Aspecto semelhante pode ser visto na Foto 4, mas neste caso a composição mineralógica é essencialmente grafita e criptomelana.

ESTUDO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA

Com o objetivo de tentar esclarecer as causas para os encurvamentos das lamelas (Foto 3), reforçando as observações ópticas e os estudos teóricos da epitaxia grafita-litioforita, as amostras foram estudadas através de microsonda eletrônica.

O equipamento utilizado foi a microsonda acoplada a microscópio eletrônico de varredura, modelo JXA-50A (Jeol) do IPT.

A partir do estudo óptico de seções polidas foi escolhido e marcado um "alvo" próximo ao início do encurvamento de uma lamela grafita-litioforita vista na Foto 5 (imagem de composição, elétrons retro espalhados).

A metalização da superfície foi feita com fina película de cromo (Cr), obtendo-se imagens de emissão de raios X, por varredura do feixe eletrônico, superpostas à imagem de composição de referência. Para as imagens de raios-X foram utilizadas as seguintes radiações e respectivos cristais analisadores: C K α , STE (Foto 6); Al K α , RAP (Fo

to 7), Mn K α , LIF (Foto 8); e, K K α , PET (Foto 9).

A imagem de emissão de raios-X do manganês recebe contribuição da criptomelana e da litioforita e as dos demais elementos praticamente denunciam a presença das fases mineralógicas em questão: K = criptomelana, $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$; Al = litioforita, $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$; e, C = grafita, C.

Através dessas imagens, confirma-se que a litioforita se encontra sempre associada à grafita, lado a lado, ou mesmo dentro dela.

Sabendo-se que o campo da Foto 5 se encontra próximo da extremidade N de lamela que tem disposição aproximada NE-SW; que à SE da Foto está a parte mais interna do conjunto; e que à N - NW se encontram os maiores encurvamentos - conclui-se que estes são causados pela criptomelana.

Com efeito, a Foto 9 mostra a imagem de raios-X do potássio, com acunhamentos no sentido apropriado para causar encurvamento. Na Foto 7, imagem de raios-X do alumínio da litioforita, observam-se acunhamentos em sentido contrário, corroborando com a mesma interpretação.

A criptomelana intimamente associada ao conjunto epitáxico está substituindo a litioforita, como podem ser interpretados os aspectos da Foto 4, sendo a causadora dos encurvamentos.

A transformação da litioforita, filomanganato com espaçamento basal de $10 \text{ \AA}$ (Wadsley, 1952), em criptomelana pela substituição dos octaedros de alumínio por duas cadeias de octaedros de MnO_6 (Giovannoli, 1978) provoca uma grande expansão, que se manifesta nos encurvamentos do conjunto epitáxico grafita-litioforita.

CONCLUSÃO

Além dos produtos normais da alteração da espessartita (argilo minerais, gibbsita, sílica), observa-se no minério de Maraú, a litioforita.

A nucleação desta última é facilitada pela presença da grafita que lhe serve de suporte epitáxico, dando origem a lamelas de grafita-litioforita. Posteriormente a litioforita é substituída pouco a pouco pela criptomelana, que provoca um encurvamento, nas bordas e extremidades do conjunto lamelar, formando texturas em "feixes", "sanfonas" ou "leques".

Os encurvamentos são decorrentes da expansão provocada pela substituição de leitos de octaedros de alumina da litioforita por cadeias duplas de octaedros de MnO_6 da criptomelana.

BIBLIOGRAFIA

- BARBOSA, J.S. - 1981 - Tipologia dos depósitos de manganês e os Distritos manganíferos da Bahia - Seminários Gerais Pós Graduação - IG-UFBA-109 pg.
- BRICKER, O.P. - 1965 - Some stability relations in the system $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C and one atmosphere total pressure. The Am. Mineral., vol. 50, pp. 1296-1354.
- BRICKER, O.P., VALARELLI, J.V. e HYPOLITO, R. - 1975 - Some observations on the occurrence and stability of lithiophorite. XXV Intern. Geol. Congress. Austrália. Abstracts vol. 3, p.762.
- GIOVANOLI, R. - 1969 - A simplified scheme for polymorphism in the manganese dioxides. Chimia, vol.23, pp.470-472.
- GIOVANOLI, R. - 1980 - Cristaloquímica dos minerais de manganês supergenos. Curso Pós Graduação IG.USP, inédito - 102 pg.
- HYPOLITO, R., GIOVANOLI, R. e VALARELLI, J.V. - 1982 - Obtenção de criptomelana a partir de Mn^{2+} e de outros minerais sintéticos de manganês. Anais Acad. Bras. Ciências, vol.54, nº 4 (no prelo).
- MELFI, A.J., VALARELLI, J.V., PEDRO, G., LEVI, F. e HYPOLITO, R. 1973 Étude sur la formation d'oxydes et d'hydroxides de manganèse par - alteration expérimentale de silicates manganésifères. Compte Rendues. Acad. Sc. Paris. t.277, pp.5-8.
- PERSEIL, E.A. e GRANDIN, G. - 1978 - Évolution minéralogique du manganèse dans trois gisements d'Afrique de l'Ouest: Mokta, Tambao et

- Nsuta. Mineral. Deposita, vol.13, pp.295-311.
- PETER, Tj., VALARELLI, J.V. e CANDIA, M.A.F. - 1974 - Petrogenetic grids from experimental data in the system Mn-Si-C-O-H. Rev.Bras. Geociências. vol.4, nº 1, pp.15-26.
- TONIATTI, G. e BARBOSA, J.S.F. - 1973 - O manganês de Maraú - Bahia-A valiação de reservas. Anais XXVII Congresso Bras. Geol., vol.2, pp. 421-430.
- VALARELLI, J.V., BARBOSA, J.S.F., HYPOLITO, R. e BELLO, R.M.S. - 1982 Paragênese do "Protominério" metamórfico de manganês de Maraú - BA Anais do XXXII Congr. Bras. Geol. (no prelo).
- WADSLEY, A.D. - 1952 - The structure of lithiophorite $(Al, Li)MnO_2(OH)_2$ Acta Crystallographica. vol.5, pp.676-680.

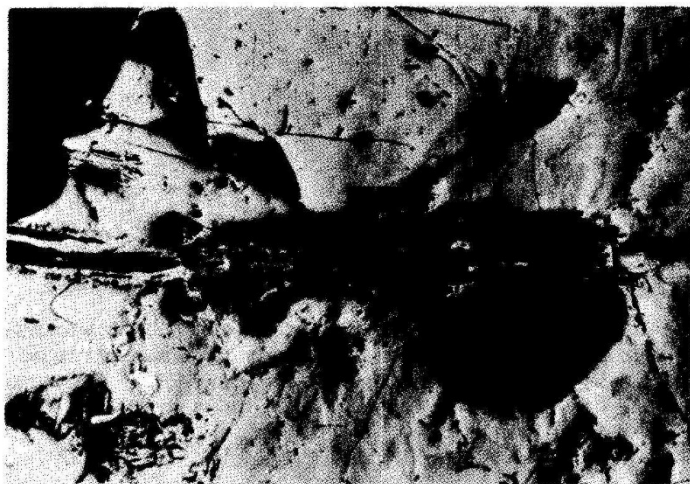


FOTO 1 - Criptomelana (cinza claro) envolvendo cavidade de granada idioblástica alterada (preto) e lamelas de inter crescimento grafita-litioforita (parte central). Polarizadores descruzados (x40).



FOTO 2 - Criptomelana coloforme envolvendo e se associando a manganita-pirolusita de cavidade. Polarizadores des cruzados (x30).



FOTO 3 - Intercrescimento epitáxico entre litioforita (cinza escuro) e grafita (preto) sendo encurvado pela substituição da litioforita por criptomelana (cinza claro). P. descruzados (x60).

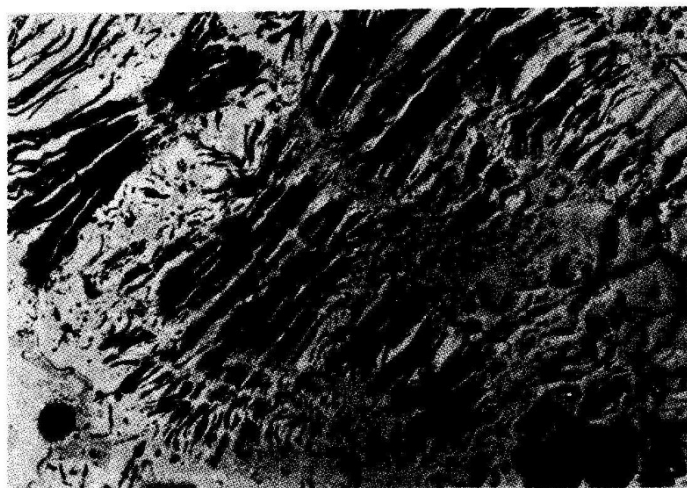


FOTO 4 - Agregado em "feixe" constituído por criptomelana (várias tonalidades de cinza) e grafita (preto) P. descruzados (x30).

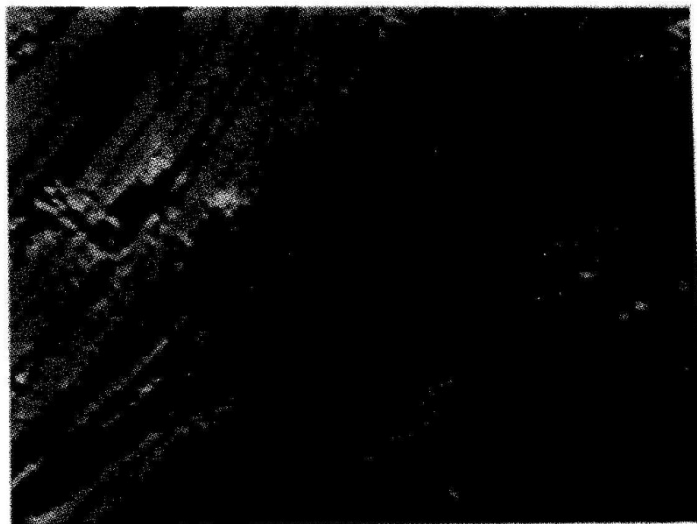


FOTO 5 - Imagem de elétrons retroespalhados do conjunto gr
fita-litioforita-criptomelana (x 1000).

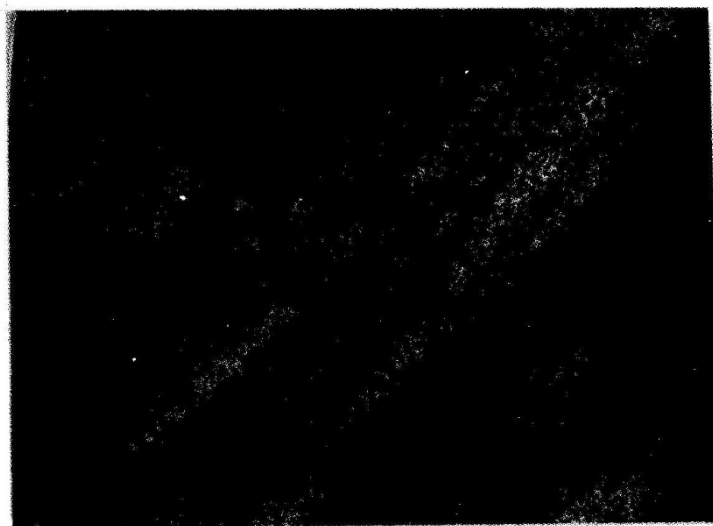


FOTO 6 - Imagem de varredura de raiox-X, radiação C K α , cris
tal analisador de STE. (x 1000).



FOTO 7 - Imagem de varredura de raios-X, radiação Al $K\alpha$, cristal analisador de RAP. (x 1000)

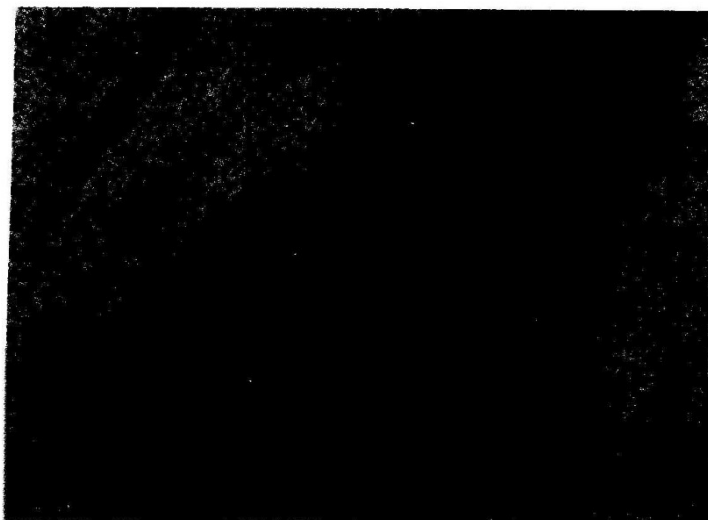


FOTO 8 - Imagem de varredura de raios-X. Radiação Mn $K\alpha$, cristal analisador de LIF. (x 1000).

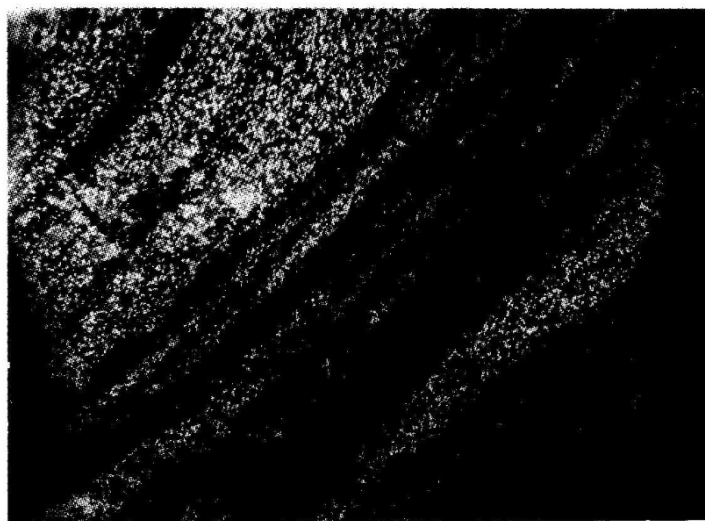


FOTO 9 - Imagem de varredura de raios-X. Radiação $K K_{\alpha}$. Cris-
tal analisador de PET.(x 1000).