

Gênese e Paragênese dos Principais Óxidos Supérgeos de Manganês

RAPHAEL HYPOLITO¹, RUDOLF GIOVANOLI², JOSÉ VICENTE VALARELLI¹
e SANDRA ANDRADE¹

¹Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Departamento de Mineralogia e Petrologia, C.P. 20899, 01498-970 São Paulo, SP

²University of Bern, Laboratory for Electron Microscopy, 3000 Bern 9, Switzerland

Manuscrito recebido em 3 de dezembro de 1992; aceito para publicação em 3 de junho de 1993

ABSTRACT

In this paper, formation mechanisms and paragenesis of the main superficial manganese oxides are presented, based on thermodynamic data, experimental synthesis studies, and correlation with field observations.

Manganese in the superficial cycle is derived from the alteration and dissolution of primary minerals and, due to the action of physical and chemical agents, such as oxide-reduction gradient, pH and ionic activity, changes into stable minerals, passing through successive metastable phases.

Recent Gibbs free energy of formation data enable us to assume that the most stable mineralogical phases in the superficial natural environment refer to the minerals of cryptomelane (α -MnO₂) and pirolusite (β -MnO₂) groups. Such minerals are formed by distinct mechanisms, and they are not convertible into one another.

Thermodynamic data also shows that the hausmannite-manganite transformation ($\Delta G_R^\circ = 85,128 \text{ kJ.mol}^{-1}$) is more spontaneous than the hausmannite-nsutite one ($\Delta G_R^\circ = 133,701 \text{ kJ.mol}^{-1}$), and that the hausmannite-nsutite passage via manganite is more practicable than its direct transformation into γ -MnO₂ ($\Delta G_R^\circ = 101,219 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

The presence of ions, such as K⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, etc. leads to the preferential formation of α -MnO₂, hindering the β -MnO₂ formation. Manganite, however, always develops into pirolusite at a high oxidation gradient, even in the presence of excess of such cations.

The presence of Al³⁺ leads to the formation of lithiophorite, which at low pH and high Eh, and in the presence of K⁺ in solution, changes into cryptomelane.

The final evolution into lithiophorite and β -MnO₂ happens in ores which have espessartite as the main primary mineral and the gangue of which is quartz.

Cryptomelane and lithiophorite will occur if the primary association contains minerals which supply K⁺ and Al³⁺ to the solution respectively.

Key words: manganês, gênese, paragênese.

INTRODUÇÃO

O manganês é um elemento essencial e estratégico em grande número de indústrias. Cerca de

95% de sua produção mundial é consumida na fabricação de aços e ligas especiais e o restante nas indústrias químicas e farmacêuticas.

Na crosta terrestre, depois do ferro, dentre os metais pesados, o manganês é o mais abundante, ocorrendo primariamente na forma de íons bivalentes, ligados principalmente a silicatos e carbonatos.

Nos processos de alteração supergênica, os minerais primários sofrem desagregação, solubilização, oxidação e hidratação, com transformações parciais ou totais das fases mineralógicas constituintes. Desta forma, nos minérios, podem ocorrer minerais residuais, transformados e neoformados, precipitados a partir de soluções.

Nos minérios de manganês de países de clima tropical e subtropical, predomina a neoformação e, a maioria deles é classificada como “minérios de enriquecimento supérgeno”.

As valências do manganês, nos minerais supérgenos, são 2, 3 e 4. Entretanto, a ação de parâ-

metros físico-químicos que atuam nos processos de alteração levam, num dado instante, a um equilíbrio entre diferentes fases mineralógicas, com predomínio de Mn^{4+} sobre Mn^{2+} e Mn^{3+} .

O número de coordenação do manganês, com quaisquer das três valências, é 6, e quimicamente pode ser representado por $[MnO_6]^{2-}$ que corresponde a um octaedro regular ou deformado. Esse octaedro pode se ligar, através de íons de oxigênio comum, a um ou mais octaedros pelas arestas e vértices (Fig. 1) produzindo compostos com elevados pesos moleculares (Giovanoli & Hypolito, 1978).

Nos processos de formação de minerais de manganês supérgenos, podem ocorrer substituições entre os íons de Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} em proporções variadas, levando a produtos com composição química complexa.

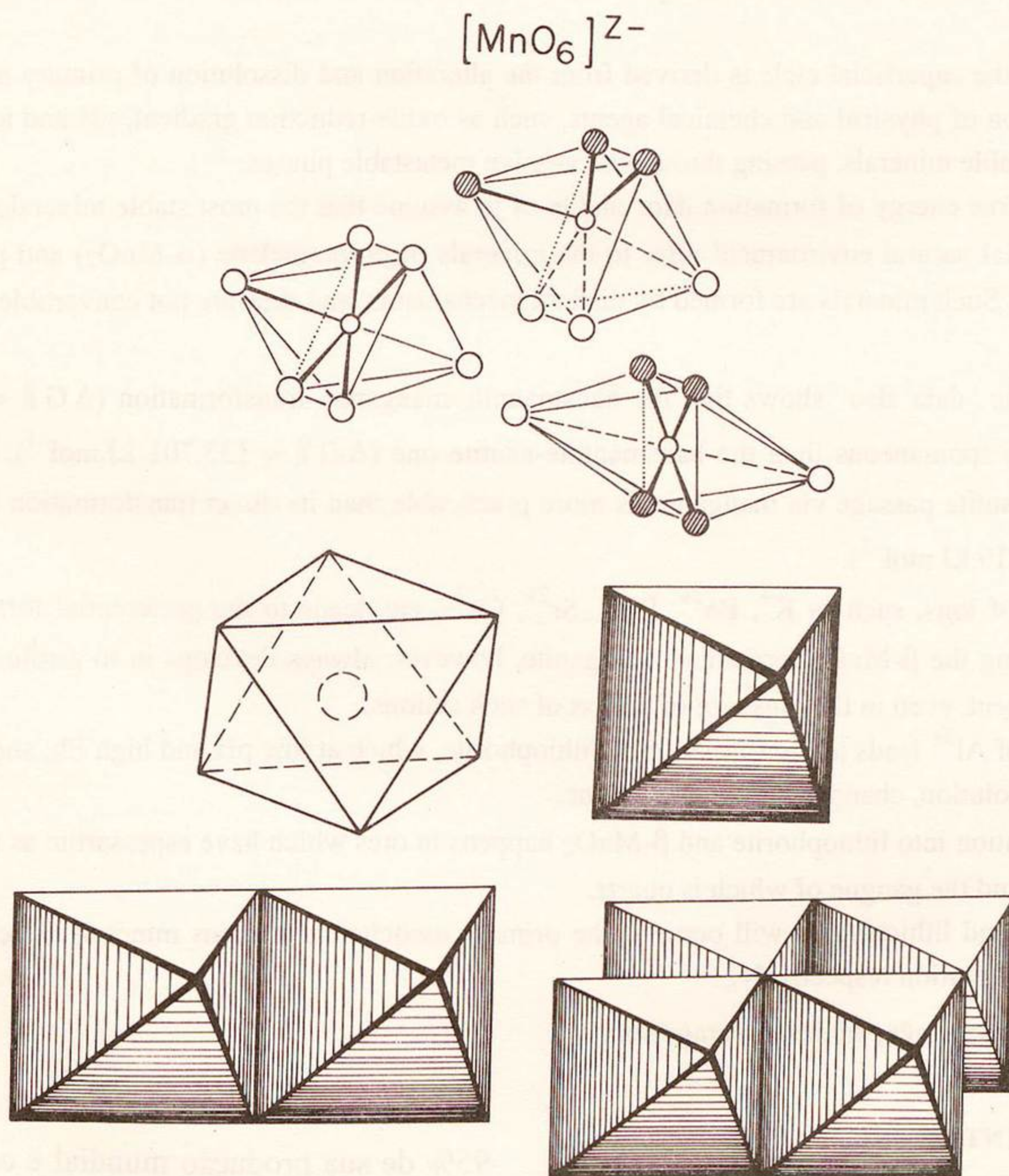


Fig. 1 — Representação esquemática de octaedros $[MnO_6]^{2-}$ e de duas de suas associações (Giovanoli & Hypolito, 1978).

Dentre todos os minerais de manganês, apenas a pirolusita (β - MnO_2) e a ramsdellita (MnO_2) são estequiométricos, o que leva à grande dificuldade de entendimento dos mecanismos de formação, estabilidade e coexistência desses minerais. Tais mecanismos serão tratados neste trabalho.

GÊNESE DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS

No início do ciclo supérgeno, o manganês (II) em meio aquoso apresenta-se na forma hexahidratada $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e tenderá, no meio natural, em função das condições físico-químicas reinantes, a transformar-se em produtos estáveis.

Em condições redutoras (p.e. redução microbológica na presença de matéria orgânica), anaeróbicas, em pH superior a 8, o manganês (II) hexahidratado perde as moléculas de água e forma, inicialmente, um íon complexo $[\text{MnOH}]^+$ que passa posteriormente a pirocroíta ($\text{Mn}(\text{OH})_2$). Se o pH subir acima de 12 forma-se o ânion complexo $[\text{HMnO}_2]^-$ com dissolução da pirocroíta.

A pirocroíta é um mineral de cor branca, apresenta-se como plaquetas hexagonais e estruturalmente é semelhante à brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A pirocroíta é metaestável e, na presença de agentes oxidantes, passa rapidamente para a coloração acastanhada devido à transformação em hausmannita (Mn_3O_4 – estrutura do tipo espinélio deformado) ou em hausmannita e feitknechtita (β - MnOOH – plaquetas hexagonais com estrutura do tipo brucita). Neste caso, as reações ocorrem paralelamente.

Quando produz-se hausmannita, na forma de pequeninos cubos, esta se transforma em manganita (γ - MnOOH) (Murray *et al.*, 1985) que são inomanganatos em forma de agulhas.

A transformação pirocroíta-feitknechtita se constitui num exemplo típico de transformação topotática.

A feitknechtita é também metaestável e pode transformar-se em manganita (γ - MnOOH) – que é um inomanganato estruturalmente do tipo rutilo (TiO_2).

Na passagem para manganita, as plaquetas hexagonais, tanto da pirocroíta como da feitknechtita,

servem de suporte epitático para a nucleação e desenvolvimento de agulhas daquele mineral.

A pirocroíta pode ainda seguir outro caminho para chegar a manganita, transformando-se intermediariamente em filomanganatos.

Existem dois grupos de filomanganatos: da “buserita” (neste trabalho, embora não tenha ainda sido aprovado pelo IMA, será utilizado o termo “buserita”), que são filomanganatos de $10\text{\AA}$, e da birnessita de $7\text{\AA}$ (Giovanoli, 1976). Os minerais do grupo da birnessita correspondem a formas desidratadas do grupo da “buserita”; esta se desidrata e produz birnessita de modo irreversível, o que leva a diferença de $3\text{\AA}$ entre os minerais dos dois grupos. Esta diferença corresponde à camada adicional de O^{2-} , OH^- ou H_2O entre as camadas de manganês.

A “buserita” possui grande facilidade de troca de metais, formando minerais como “buserita” com sódio, cálcio, cobre, níquel, magnésio, zinco, etc., (Giovanoli *et al.*, 1975).

A birnessita apresenta-se mais estável e já contém manganês (IV) em sua estrutura.

A Fig. 2 mostra de forma esquemática a estrutura da “buserita”; a estrutura da birnessita é semelhante, sem entretanto, a camada de água (Giovanoli & Hypolito, 1978).

A “buserita” pode se estabilizar em $\text{pH} = 7$. No entanto, por processos de lixiviação, em $\text{pH} < 7$, transforma-se em birnessita que, em condições

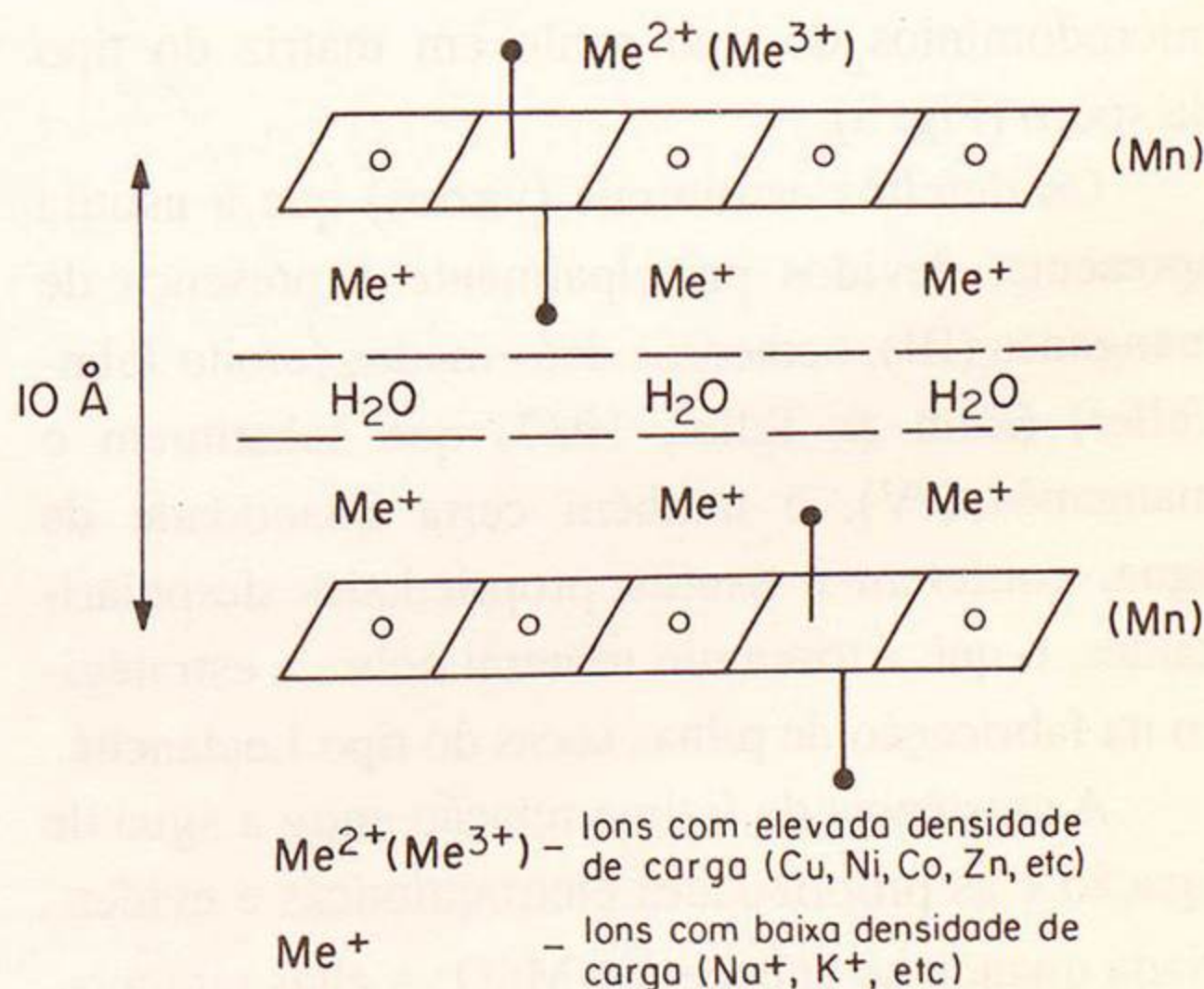


Fig. 2 — Representação esquemática da estrutura da “buserita” (Giovanoli & Hypolito, 1978).

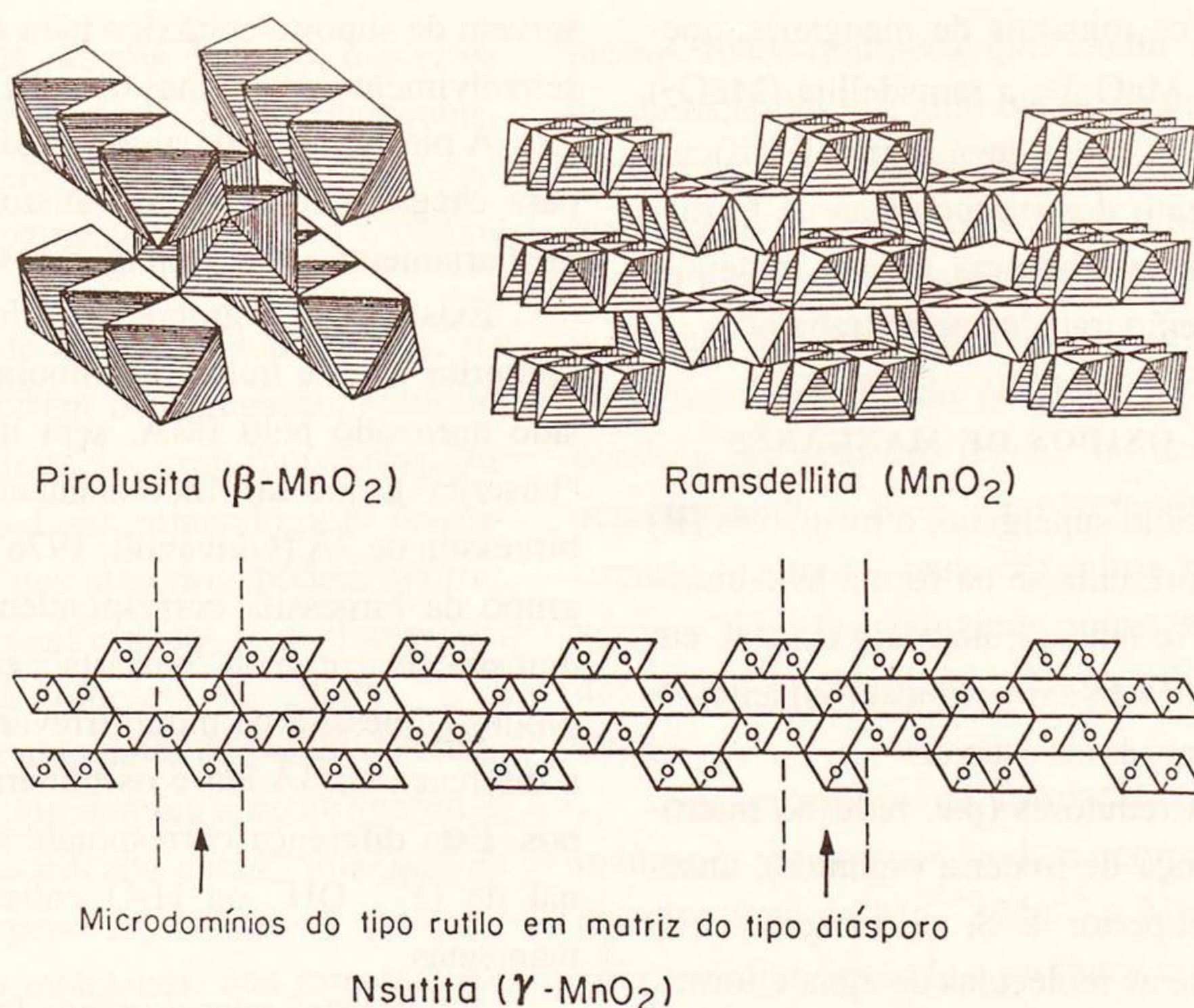


Fig. 3 — Modelo da estrutura da nsutita (γ - MnO_2) (Giovanoli *et al.*, 1967).

redutoras brandas, pode chegar a manganita (Fig. 8).

A manganita não é a fase mais estável e pode evoluir para nsutita (γ - MnO_2). Este mineral, apesar de denominado γ - MnO_2 , apresenta ainda certa quantidade de manganês (III). Estruturalmente, apresenta constituição híbrida — consiste num intercrescimento ao acaso de unidades de ramsdellita (tipo diásporo — cadeia dupla) como matriz e pirolusita (β - MnO_2 — tipo rutilo — cadeia simples). A pirolusita corresponde, na matriz de ramsdellita, a microdomínios do tipo rutilo em matriz do tipo diásporo (Fig. 3).

Os defeitos estruturais (vazios) que a nsutita apresenta, devidos principalmente à presença de manganês (III), octaedros deformados (efeito Jahn-Teller) (Jahn & Teller, 1937) que substituem o manganês (IV), e também certa quantidade de água, conferem à nsutita propriedades despolarizantes, o que a torna um mineral nobre e estratégico na fabricação de pilhas secas do tipo Leclanché.

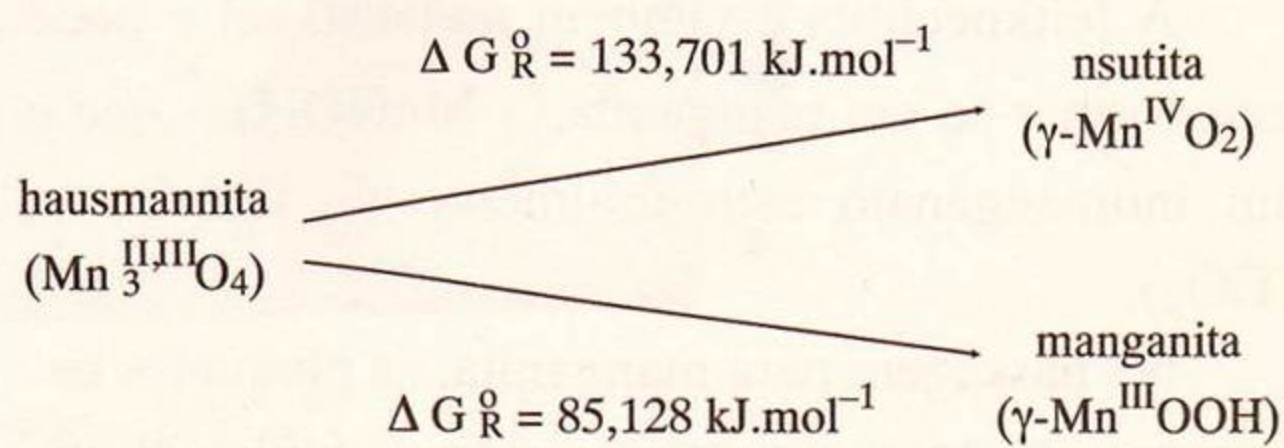
A existência de íntima relação entre a água de ligação e as propriedades eletroquímicas é evidenciada quando se aquece o γ - MnO_2 a altas temperaturas; suas propriedades despolarizantes se deterioram consideravelmente, mantendo, no en-

tanto, os íons de manganês o mesmo grau de oxidação.

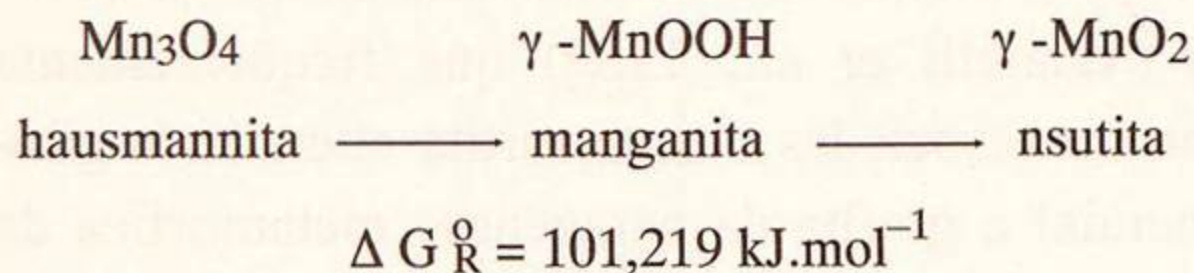
Tem-se conseguido, em laboratório, em pH entre 0 e 1, transformar Mn^{2+} , pela ação de agentes oxidantes energéticos e também por eletrodeposição, em ϵ - MnO_2 , usado da mesma forma na fabricação de pilhas (Wolf *et al.*, 1978). Este produto transforma-se também em nsutita.

Foram observados três caminhos de reação que levam à manganita e desta para nsutita. Entretanto, podem ocorrer mecanismos de formação intermediários como, por exemplo, a hausmannita que pode, antes de se transformar em manganita, passar por uma fase de filomanganatos de $7\text{\AA}$ (birnessita).

A hausmannita pode também passar diretamente para nsutita. No entanto, dados termodinâmicos indicam ser mais espontânea sua transformação para manganita (Netto, 1992).



A transformação de hausmannita para nsutita, via manganita, no entanto, é mais espontânea que diretamente para nsutita (Netto, 1992).



Tem-se conseguido experimentalmente transformar hausmannita em birnessita (Cornell & Giovanoli, 1988) e esta, por lixiviação prolongada e ação de agentes oxidantes, pode chegar diretamente a nsutita.

Um outro mecanismo de transformação refere-se àquele em que a manganita passa, antes de chegar a nsutita, a groutita ($\alpha\text{-MnOOH}$) (Melfi & Pedro, 1974).

Apesar dos diferentes mecanismos possíveis, que são funções do Eh, pH e das atividades iônicas presentes, ainda é preferencial a evolução manganita $\rightarrow$ nsutita.

A nsutita não é ainda a fase mineralógica mais estável e tende, por substituição do Mn^{3+} por Mn^{4+} , a passar a pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$).

Pelo diagrama triangular, esquematizado na Fig. 4, é fácil compreender que, por substituição ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), devido ao intercrescimento, tem-se a formação da pirolusita. Por outro lado, a oxidação ou redução dos minerais groutita ou nsutita, respectivamente, produz, entre esses dois extremos, um número muito grande de minerais (Giovanoli & Hypolito, 1978).

A transformação nsutita-pirolusita ocorre sempre que não houver íons como K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , etc. Estes, se presentes, levam à formação de um produto mais estável que a própria pirolusita: minerais do grupo da criptomelana ($\alpha\text{-MnO}_2$) (Hypolito *et al.*, 1982a; 1982b). Somente não forma minerais deste grupo a manganita ($\gamma\text{-MnOOH}$); esta, mesmo na presença de excesso de K^+ , produz pirolusita e não criptomelana (Hypolito, 1980; Hypolito *et al.*, 1982b).

Minerais do grupo da criptomelana apresentam estrutura em túnel, cuja moldura é formada por quatro pares de cadeias de octaedros de manganês (Fig. 5).

O túnel pode ser preenchido por íons como K^+ (criptomelana), Ba^{2+} (hollandita), Pb^{2+} (coronadita) e outros, com raios iônicos entre 1,18Å e

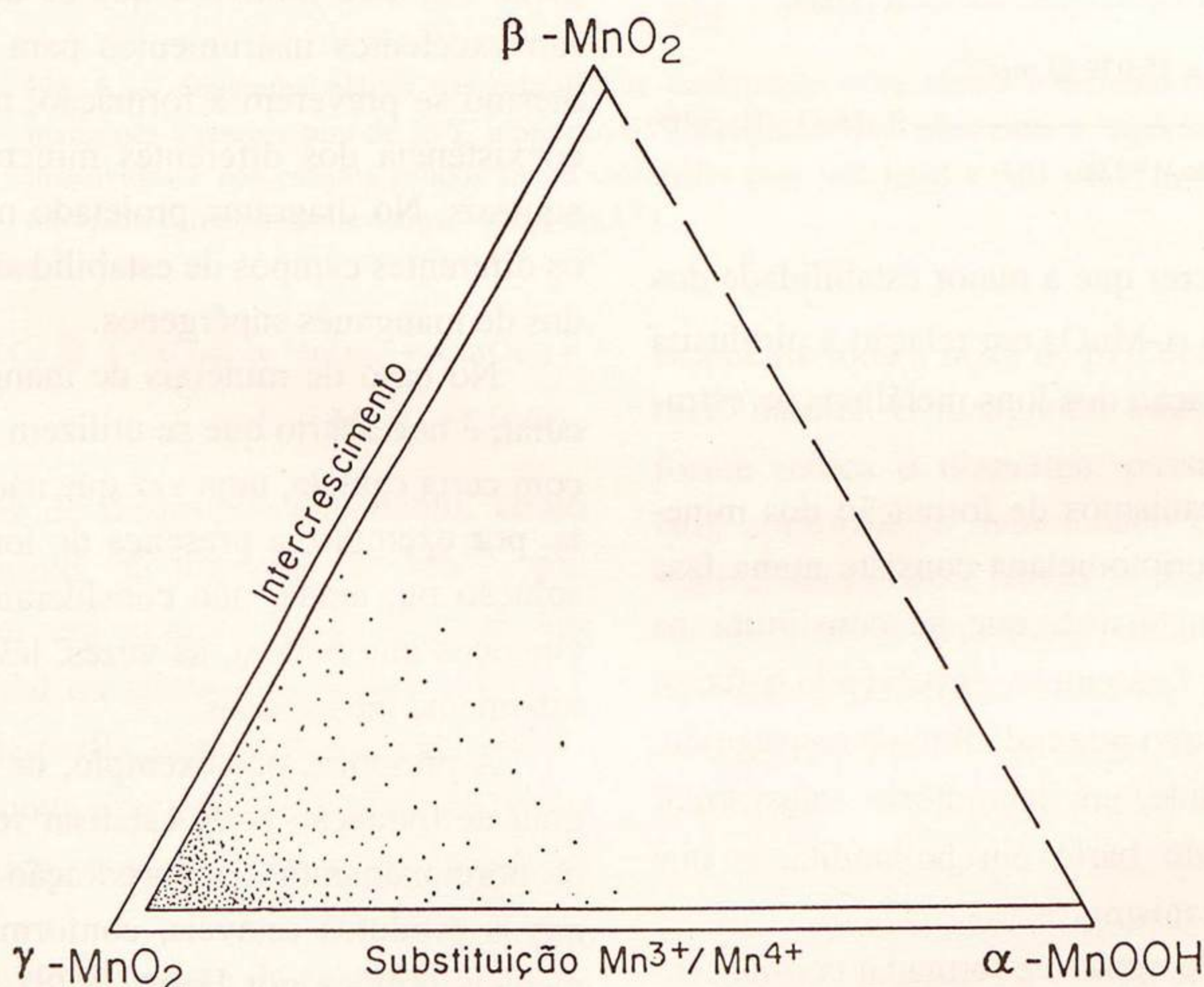


Fig. 4 — Diagrama indicando o grande número de minerais que se podem formar pela substituição $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (intercrescimento) e oxido-redução de groutita e nsutita.

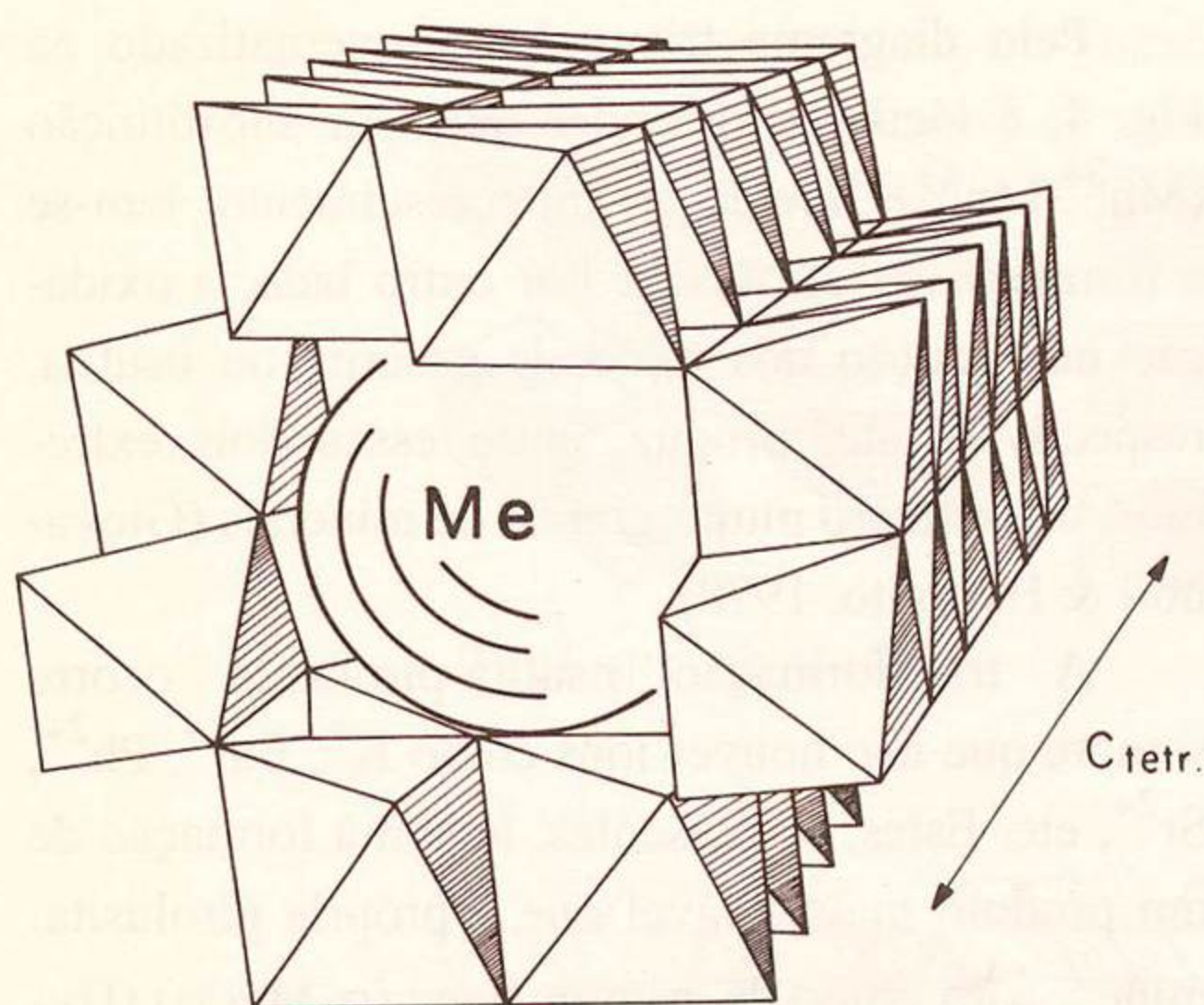
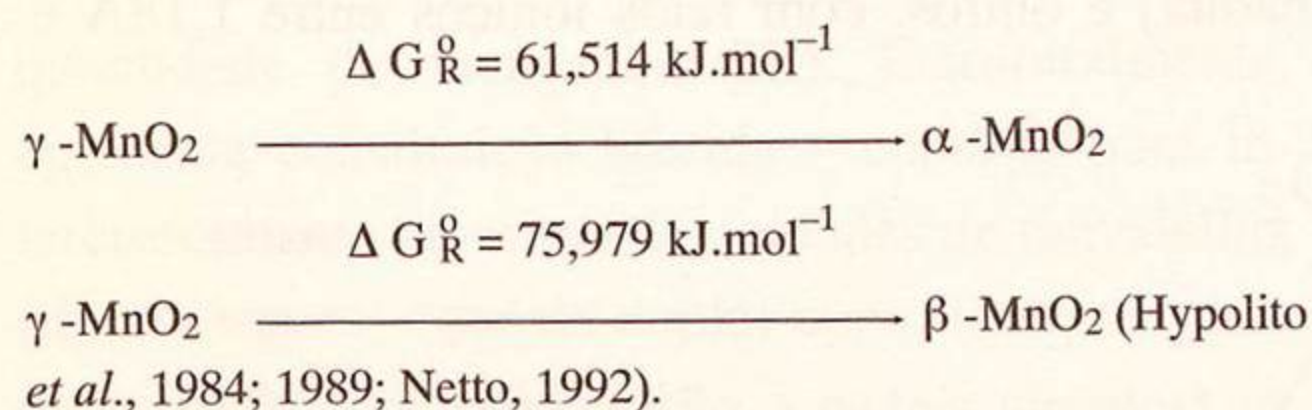


Fig. 5 — Modelo que representa a estrutura em túnel dos minerais do grupo da criptomelana (α - MnO_2) (Giovanoli *et al.*, 1981).

$1,38\text{\AA}$, como Cu^{2+} , NH_4^+ e H_3O^+ etc, que conferem ao mineral grande estabilidade (Hypolito *et al.*, 1982a, 1982b).

Apesar de os minerais do grupo da criptomelana apresentarem em suas estruturas algum Mn^{3+} (Post *et al.*, 1982), eles são termodinamicamente mais estáveis que a pirolusita (β - MnO_2).



Tudo leva a crer que a maior estabilidade dos minerais do grupo α - MnO_2 em relação à pirolusita se deve à forte ligação dos íons metálicos na estrutura em túnel.

Um dos mecanismos de formação dos minerais do grupo da criptomelana consiste numa fase inicial de filomanganatos, que se constituirá na moldura do túnel, que enleia, envolvendo e fixando os cátions no novo mineral. Tem-se conseguido, com certa facilidade, em laboratório transformar “buserita” contendo bário em hollandita, o que confirma este mecanismo.

A nsutita pode, uma vez formada, permanecer estável, evoluir para pirolusita ou para α - MnO_2 na presença dos íons acima mencionados. Na presen-

ça de Al^{3+} , no entanto, a nsutita pode transformar-se em litioforita que se constitui numa fase intermediária entre γ e α - MnO_2 . Podem-se citar, como exemplo, as amostras de litioforita de Maráu (Brasil) (Valarelli *et al.*, 1982) que freqüentemente ocorrem associadas a espessartita alterada (argilo-minerais) e grafita da paragênese metamórfica da rocha encaixante. Nos minerais de Maráu, os cristais de litioforita mostram, freqüentemente, orientação paralela com as da grafita que lhe serve de suporte epitáxico. Constata-se que os cristais de litioforita de Maráu, em fase adiantada de evolução, apresentam embaulamento ou encurvamento nas bordas, devido à expansão provocada por leitos de octaedros de alumina substituídos por cadeias duplas de octaedros de $[\text{MnO}_2]^{2-}$ da criptomelana.

A transformação de litioforita em criptomelana ocorre, conforme estudos experimentais, em condições de Eh elevada e pH baixo.

PARAGÊNESE

A atividade dos íons em solução, os potenciais de oxidação-redução e pH são, sem dúvida, parâmetros decisivos que determinam não só a gênese, como também a paragênese dos minerais de modo geral. Por este motivo é que os diagramas pH-Eh são excelentes instrumentos para se estudarem e mesmo se preverem a formação, transformações e coexistência dos diferentes minerais em sistemas aquosos. No diagrama projetado na Fig. 6, tem-se os diferentes campos de estabilidade de alguns óxidos de manganês supérgenos.

No caso de minerais de manganês, em particular, é necessário que se utilizem esses diagramas com certa cautela, uma vez que não levam em conta, por exemplo, a presença de íons estranhos em solução ou, ainda, não consideram os fenômenos cinéticos que podem, às vezes, levar a conclusões totalmente inesperadas.

A presença, por exemplo, de íons com baixo grau de oxidação pode catalisar reações com desproporcionamento e incorporação na estrutura de novos produtos estáveis, conforme dados experimentais obtidos por Hem (1978). A hausmannita, por exemplo, pode transformar-se em birnessita com incorporação de Co^{2+} , Fe^{2+} , etc.:

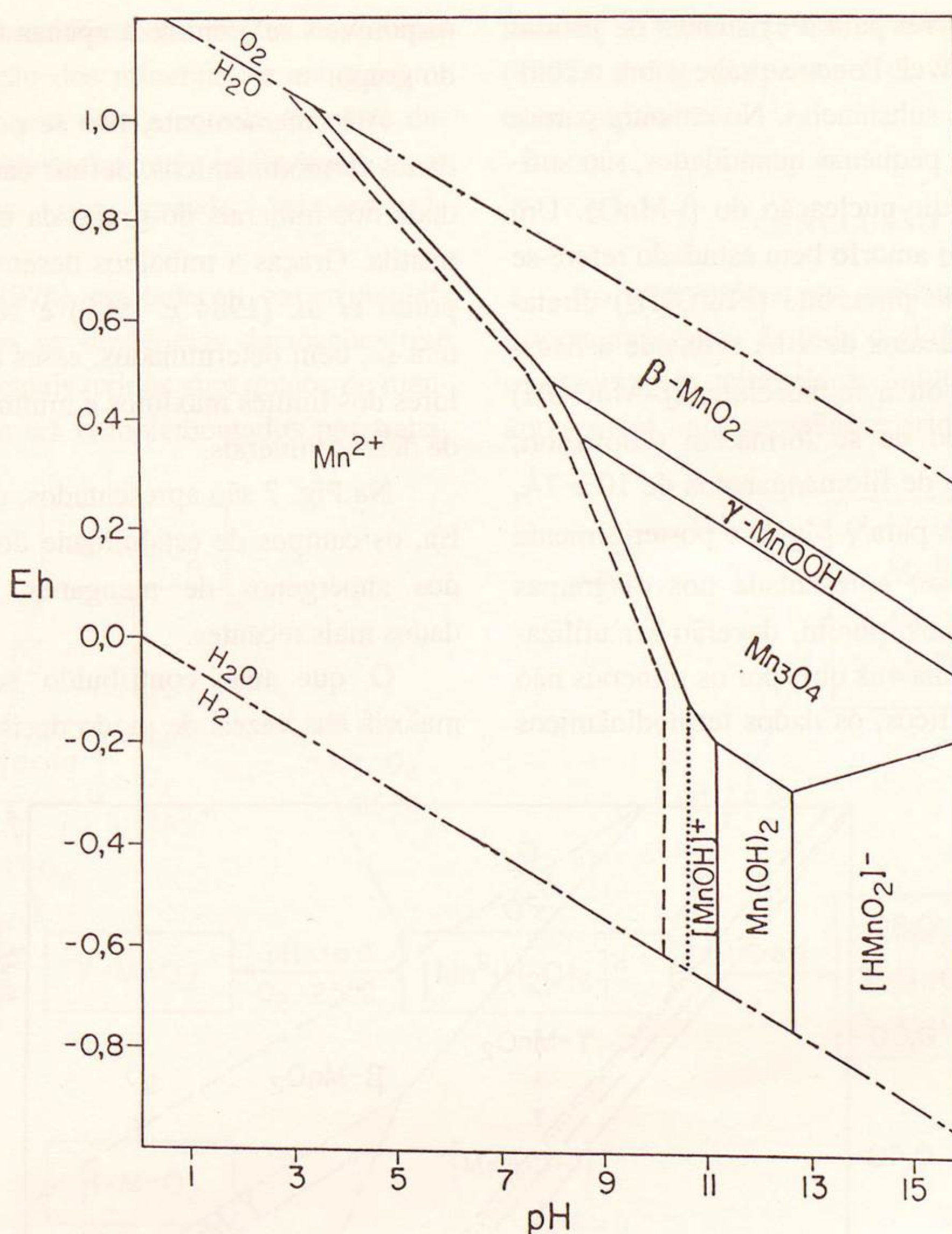
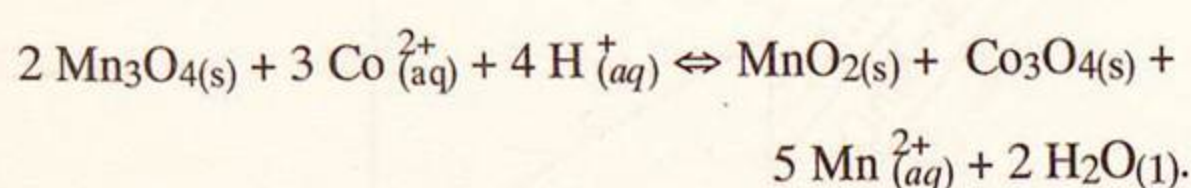


Fig. 6 — Diagrama pH-Eh das relações de estabilidade entre alguns compostos de manganês à temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera. Os limites entre as espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para teor igual a 0,01 mg.l⁻¹ (em tracejado correspondente a a_{Mn2+} = 0,1 mg.l⁻¹).



Nas reações de desproporcionamento, como se nota no exemplo, há liberação de Mn²⁺, que pode permanecer em solução verdadeira ou em suspensão coloidal ou adsorvido, podendo migrar para o interior de perfis, atingindo zonas de oxidação, resultando nova precipitação e iniciando novo ciclo mineralógico, cuja geração não é mais do protominério.

Pelo exame do diagrama de equilíbrio da Fig. 6, verifica-se que a pirolusita, em condições acen- tuadamente oxidantes é a fase mais estável em pra-

ticamente toda a faixa de pH, dentro dos limites do meio natural. O manganês, nessas condições, conforme indica o diagrama, passa para β-MnO₂ e isto, conforme já mencionado é impossível, pois intermediariamente forma-se manganita ou nsutita metaestável. É necessário ainda levar em conta a presença de íons como K⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, etc., o que produziria α-MnO₂ sem chegar à formação de pirolusita.

Por outro lado a passagem γ-MnO₂ – β-MnO₂ pode ser totalmente bloqueada pela presen- ça de SiO₂ amorfo ou mesmo presença de matéria orgânica que impede a nucleação da pirolusita. Aliás, este fator cinético se constitui numa explica-

ção bastante plausível para a existência de jazidas de nsutita metaestável. Pouco se sabe sobre o comportamento dessas substâncias. No entanto, parece certo que elas, em pequenas quantidades, são suficientes para impedir nucleação do β - MnO_2 . Um dos efeitos de SiO_2 amorfo bem estudado refere-se à transformação de pirocroíta ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) diretamente a filomanganatos de $10\text{\AA}$ sem que a hausmannita (Mn_3O_4) ou a feiknechtita (β - MnOOH) tenham tido tempo de se formarem (Giovanoli, 1980). A formação de filomanganatos de 10 e $7\text{\AA}$, e a evolução destes para γ - MnO_2 e posteriormente a β - MnO_2 , pode ser apresentada nos diagramas pH-Eh. Estes últimos, porém, deverão ser utilizados com cautela, uma vez que, por os minerais não serem estequiométricos, os dados termodinâmicos

disponíveis referem-se a apenas um dos membros do grupo.

Até recentemente, não se podia, por falta de dados termodinâmicos, definir campos de estabilidade dos minerais do grupo da criptomelana e da nsutita. Graças a trabalhos desenvolvidos por Hypolito *et al.* (1984 e 1989) e Netto (1992) hoje tem-se, bem determinados, esses campos, com valores dos limites máximos e mínimos de estabilidade desses minerais.

Na Fig. 7 são apresentados, em diagrama pH-Eh, os campos de estabilidade dos principais óxidos supérgenos de manganês, incluindo-se os dados mais recentes.

O que tem contribuído sobremaneira, na maioria das vezes, de modo decisivo, para a com-

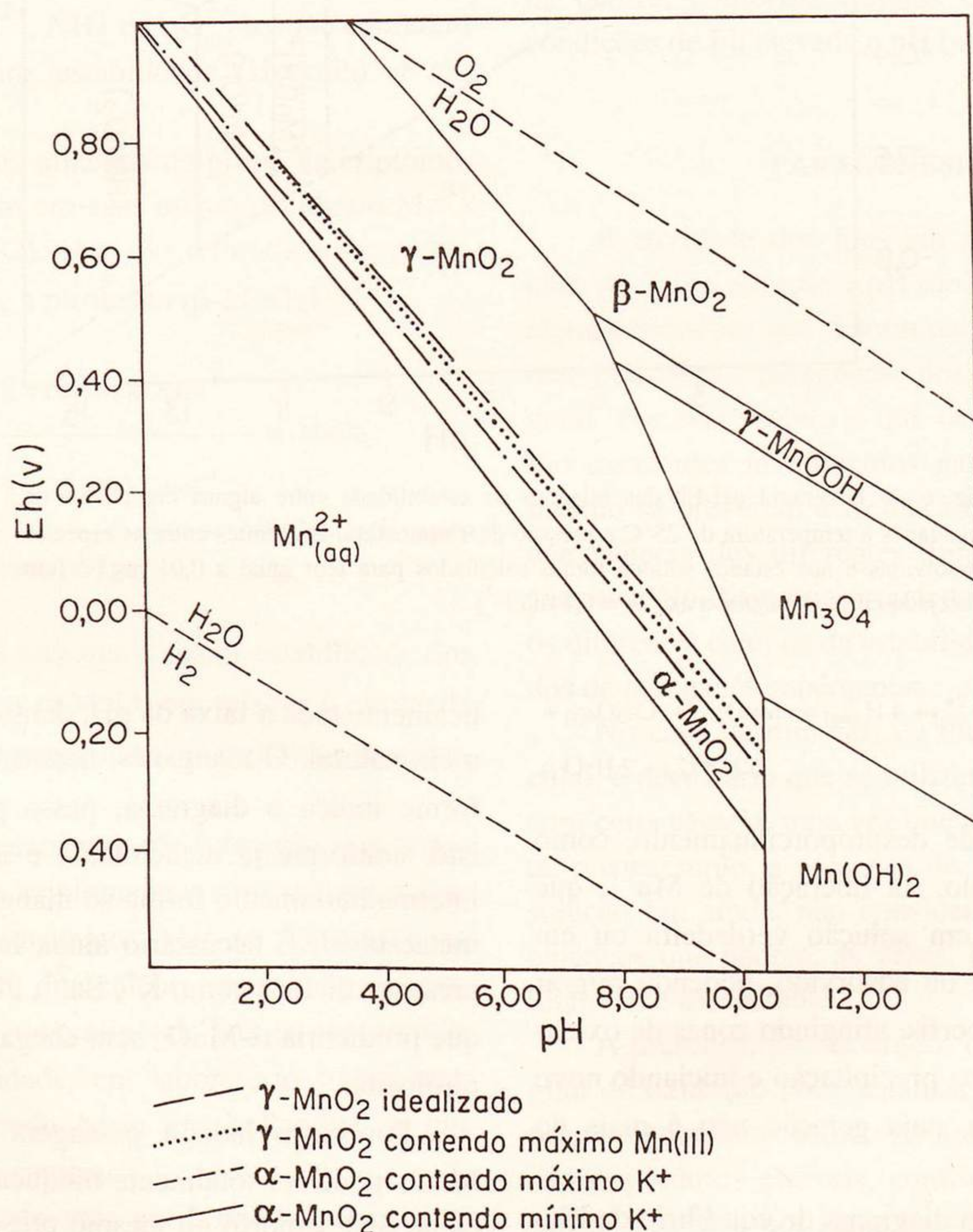


Fig. 7 — Campos de estabilidade dos minerais de manganês mais comuns no meio exógeno que podem ocorrer associados a criptomelana e nsutita ($a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$).

preensão e o esclarecimento de muitos dos mecanismos de formação dos minerais de manganês e suas paragêneses, tem sido a correlação entre dados obtidos experimentalmente e os fenômenos naturais analisados por grande número de pesquisadores.

Giovanoli (1976) estabeleceu experimentalmente quase todas as seqüências de reações que envolvem os principais óxidos supérgenos de manganês, que podem ser complementados por traba-

lhos de Hypolito (1982, 1984 e 1989) e Netto (1992). A Fig. 8 apresenta de forma esquemática essas seqüências.

CONCLUSÃO

Ao se comparar as jazidas de manganês de origem supérgena de todo o globo, verifica-se que as associações minerais de óxidos desse elemento apresentam uma paragênese principal monótona e

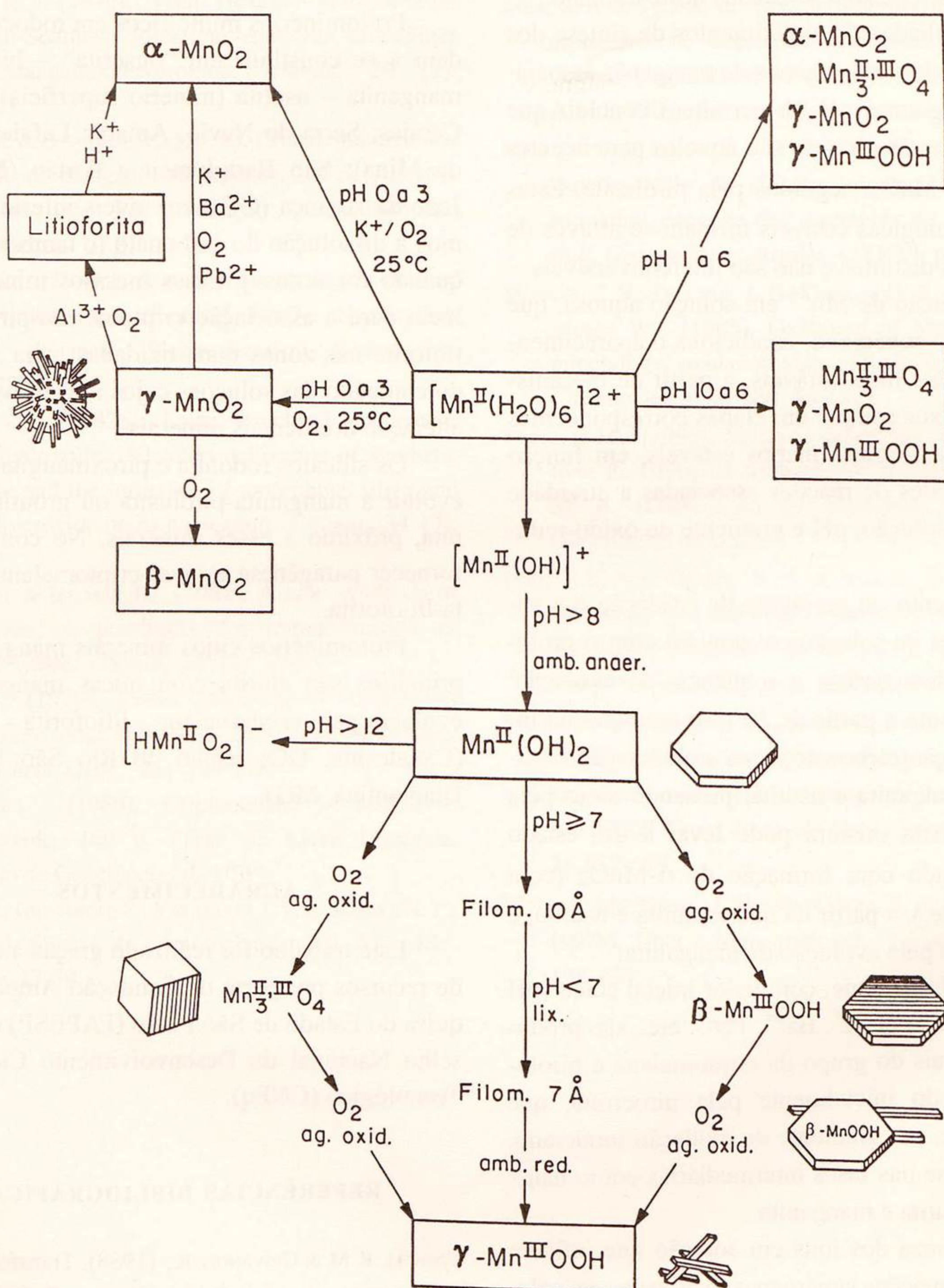


Fig. 8 — Seqüência de evolução supérgena do manganês.

mais ou menos comum, isto é: manganita – nsutita – pirolusita – criptomelana – litioforita (esta com abundância moderada).

Apesar da existência dessas fases estáveis no meio natural, é comum encontrarem-se, principalmente nos contatos com os protominérios, minerais metaestáveis e mesmo materiais manganésiferos coloidais e microcristalinos em fase inicial de evolução, o que confirma a correlação estabelecida entre esses fenômenos naturais com processos de síntese citados neste trabalho.

Os resultados de experimentos de síntese dos principais óxidos supérgenos de manganês associados aos diagramas pH-Eh permitem concluir que os minerais mais estáveis são aqueles pertencentes ao grupo α -MnO₂, seguidos pela pirolusita. Estas fases mineralógicas estáveis formam-se através de mecanismos distintos e não são interconvertíveis.

A evolução de Mn²⁺ em solução aquosa, que inicia o ciclo supérgeno, condiciona o aparecimento dessas fases mais estáveis, a partir de mecanismos complexos sempre em etapas correspondentes a fases mineralógicas menos estáveis, em função das velocidades de reações associadas a atividade de íons em solução, pH e gradiente de óxido-redução.

O aumento do gradiente de oxidação e a variação do pH da solução em contato com o protominério podem definir a sequência de evolução: pH decrescente a partir de 10 (por exemplo na interface solução/carbonato) leva a associação hausmannita, manganita e nsutita, passando antes pela pirocroíta. Esta mistura pode levar a um estado mais avançado com formação de α -MnO₂ (com K⁺, Ba²⁺, etc.), a partir da hausmannita e nsutita, e de pirolusita pela evolução da manganita.

Em pH crescente, com valor inicial ácido (pH < 3) e presença de K⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, etc., são produzidos minerais do grupo da criptomelana e pirolusita, passando inicialmente pela pirocroíta, que rapidamente, em gradiente de oxidação moderado, transforma-se nas fases intermediárias como hausmannita, nsutita e manganita.

A natureza dos íons em solução que influem nas transformações supérgenas, bem como os valores de pH, concentração, etc., acham-se intima-

mente relacionados com o tipo e abundância dos minerais manganésiferos primários e também com os minerais associados ao protominério ou às rochas encaixantes. Nota-se, desta forma, uma tendência de evolução final para litioforita e pirolusita nos minerais cujo principal mineral primário é a espessartita e a ganga é quartzosa (Uruaçu, GO; Anicuns, MG). Criptomelana e litioforita ocorrem se a associação primária contiver abundância, por exemplo, de micas que forneçam K⁺ e Al³⁺ para a solução.

Protominérios muito ricos em rodocrosita tendem a se constituir em “buserita” – birnessita – manganita – nsutita (minério superficial do Azul, Carajás; Serra do Navio, Amapá; Lafaiete (Morro da Mina); São Bartolomeu e Portão (MG); São João da Aliança (GO), em níveis inferiores próximos à dissolução do carbonato (e também tefroíta, quando for o caso). Esses mesmos minerais evoluem para a associação criptomelana-pirolusita-litioforita nas zonas mais oxidadas, pela influência do conteúdo das soluções cujos íons provenham da alteração dos demais minerais.

Os silicatos rodonita e piroxmangita tendem a evoluir a manganita-pirolusita ou groutita-manganita, próximo a esses minerais. No conjunto vão fornecer paragênese estável criptomelana-pirolusita-litioforita.

Protominérios cujos minerais manganésiferos primários são clorita e/ou micas manganésíferas evoluem para criptomelana - litioforita - pirolusita (Cavalcante, GO; região do Rio São Francisco, Diamantina, MG).

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado graças à concessão de recursos por parte da Fundação Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CORNELL, R. M. & GIOVANOLI, R., (1988), Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 36 (3): 249-257.

- GIOVANOLI, R.; MAURER, R. & FEITKNECHT, W., (1967), Zur Struktur des γ - MnO_2 . *Helv. Chim. Acta*, **50**: 1072-1080.
- GIOVANOLI, R.; BÜHLER, H. & SOKOLOWSKA, K., (1973), Synthetic lithiophorite electron microscopy and X-ray diffraction. *Journal of Microscopie*, **18**: 271-284.
- GIOVANOLI, R.; BÜRKI, P.; GINFFREDI, M. & STUMM, W., (1975), Layer structured manganese oxide hydroxides. IV: the busserite group; structure stabilization by transition elements. *Chimia*, **29** (12): 110-113.
- GIOVANOLI, R., (1976), Vom Hexaquo-Mangan zum Mangan-Sediment Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide. *Chimia*, **30** (2): 102-103.
- GIOVANOLI, R. & HYPOLITO, R., (1978), Cristaloquímica dos minerais de manganês supérgenos. 102 p. (Apostila do Curso de Pós-Graduação – Instituto de Geociências – USP).
- GIOVANOLI, R., (1980a), A review on structural data of electrolytical and chemical MnO_2 . Symposium Tokyo. Japanese Electrochemical Society, p. 102-122.
- GIOVANOLI, R., (1982b), Layer structural manganese oxide hydroxides. VI: recrystallization of synthetic busserite and the influence of amorphous silica and ferric hydroxide on its nucleation. *Chimia*, **34** (7): 61-63.
- GIOVANOLI, R. & BALMER, B., (1981), A new synthesis of hollandite. A possibility for immobilization of nuclear waste. *Chimia*, **35** (2): 53-55.
- HEM, J. D., (1978), Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chem. Geol.*, **21**: 199-218.
- HYPOLITO, R., (1980), Criptomelana – síntese e estabilidade. 160 p. (Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências da USP).
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J. V. & SONOKI, N. T., (1982a), Síntese de criptomelana. *Bol. IG.*, **13**: 1-13, p. 47-59.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R. & VALARELLI, J. V., (1982b), Obtenção de criptomelana a partir de Mn^{2+} e outros minerais sintéticos de manganês. *An. Acad. bras. Ci.*, **24**: 713-720.
- HYPOLITO, R.; VALARELLI, J. V.; GIOVANOLI, R. & NETTO, S. M., (1984), Gibbs free energy of formation of synthetic cryptomelane. *Chimia*, **38** (12): 98-99.
- HYPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J. V. & NETTO, S. M., (1989), Nouvelles données d'enthalpie de formation des cryptomélanes synthétiques: conséquences paragenétiques. *Sci. Geol., Bull.*, **41** (1): 55-62.
- JAHN, H. A. & TELLER, E., (1937), Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I – Orbital Degeneracy. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A-161, 220.
- MELFI, A. J. & PEDRO, G., (1974), Étude sur l'alteration expérimentale de silicates manganésifères et la formation exogene des gisements de manganèse. *Bull. Groupe franç. Argiles*, t. XXVI, p. 91-105.
- MURRAY, J. V.; DILLARD, J. G.; GIOVANOLI, R.; MOERS, H. & STUMM, W., (1985), Oxidation of Mn (II): initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **49**: 463-470.
- NETTO, S. M., (1992), Síntese e determinação de energia livre de Gibbs de formação de nsutita. São Paulo. 51 p. (Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências da USP).
- POST, J. E.; VON DREELE, R. B. & BUSECK, P. R., (1982), Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta cryst.*, **B38**: 1056-1065.
- VALARELLI, J. V.; TADDEO, J. S.; JOAQUIM, A. C. & HYPOLITO, R., (1982), Transformações mineralógicas supérgenas singulares do minério de manganês de Maraú-BA. *An. XXXII Cong. Bras. de Geol.*, Salvador, Bahia, **2**: 652-659.
- WOLF, P. M.; VISSER, J. W.; GIOVANOLI, R. & BRÜTSCH, R., (1978), Über ϵ -Mangandioxid. *Chimia*, **32** (7): 128-130.