

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE AMOSTRAS DE MINÉRIO
MANGANESÍFEROS DA SEQUÊNCIA METAVULCANOSSEDIMENTAR RIO DAS
MORTES DO CINTURÃO MINEIRO**

**MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF MANGANESE ORE SAMPLES
FROM THE RIO DAS MORTES METAVOLCANIC-SEDIMENTARY SEQUENCE OF
MINEIRO BELT**

Ruan Pereira de Moraes Figueiredo

Aluno de Graduação do curso de Geologia 5º período, UFRJ
Período PIBIC projeto CNPq: setembro de 2023 a agosto de 2024
ruanpereira.m.f@gmail.com

Matheus Lamas Machado

Orientador, geólogo, M.Sc.
matlamachado@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.
avila@mn.ufrj.br

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.
reiner.neumann@gmail.com

RESUMO

A demanda crescente por elementos críticos torna necessária a análise detalhada de depósitos que anteriormente não eram valorizados para esses elementos. Este trabalho visa realizar uma análise mineralógica detalhada de rochas manganésíferas (gonditos) do Cinturão Mineiro. A metodologia incluiu: análise química por FRX, quantificação por DRX pelo método de Rietveld, e análises de petrografia por MEV-EDS. Os gonditos apresentam uma estrutura bandada com alternância entre camadas de minério de manganês e quartzo, além de fraturas preenchidas por goethita, criptomelana, pirolusita e litioforita. A assembleia mineralógica é constituída principalmente de spessartita, quartzo, goethita e criptomelana, com minerais traços presentes na forma de inclusões associadas à spessartita.

Palavras-chave: elementos críticos; MEV-EDS; minério de Mn.

ABSTRACT

The growing demand for critical elements, requires detailed analysis of deposits that were previously undervalued for these elements. This work aims to conduct a detailed mineralogical analysis of gondites, manganese-bearing rocks from the Mineiro belt. The methodology included: chemical analysis by XR), XRD analysis quantification by Rietveld method, and petrographic analyses under SEM-EDS analysis. Gondite presents a banded structure with alternating layers of manganese ore and quartz, as well as veins of goethite, cryptomelane, pyrolusite, and lithiophorite. The modal mineralogical is primarily composed of spessartine, quartz, goethite, and cryptomelane, with trace minerals present as inclusions within spessartine.

Keywords: critical elements; SEM-EDS; manganese ore.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos, a demanda por elementos críticos como lítio, níquel, cobalto e cobre tem aumentado, impulsionada pela sua utilização na fabricação de baterias e componentes eletrônicos, fundamentais para a transição energética. As rochas manganíferas podem estar associadas a esses elementos e nesse contexto seu estudo ganhou maior relevância econômica. Este estudo foca na caracterização mineralógica de gônditos, rochas sedimentares químicas, manganíferas, metamorfizadas e bandadas da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, no Cinturão Mineiro, e nos elementos críticos associados a elas. Localizadas no sudeste de Minas Gerais, essas rochas carecem de um estudo mineralógico detalhado, o que não condiz com sua relevância econômica. A gênese do gôndito está associada a depósitos marinhos que sofreram metamorfismo, intrusão de pegmatitos (2129 ± 33 Ma) e de diques provenientes do Granitóide Ritápolis (2121 ± 7 Ma) (CIDADE et al., 2020), que elevaram certas partes da sequência que posteriormente foram erodidas restando afloramentos isolados acima do corpo ígneo chamados de roof pendants.

2. OBJETIVO

Caracterização tecnológica exploratória de rochas manganíferas com o intuito de mapear a mineralogia de minério associada aos elementos críticos como subsídio para a sua recuperação como subprodutos, visando o potencial econômico dessas rochas do cinturão.

3. METODOLOGIA

Aproximadamente 1 kg de amostras de mão foram coletadas de afloramentos em cavas de minas abandonadas a norte de Nazareno (amostras 11,12) e a oeste de Ritápolis próximos às cidades de Ibituruna e Coronel Xavier Chaves (amostras 9,10), estas em roof pendant da sequência Rio das Mortes associados ao Granitóide Ritápolis. As amostras levadas ao laboratório foram separadas em duas rotas de preparação: (1) análise por Difração de raios X (DRX) e química por Fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia de massa com plasma indutivamente aplicado (ICP-MS); (2) análise por Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) em seções polidas.

(1) Todas as alíquotas (separadas em 3 g para DRX e 5 g para análise química) das amostras passaram por moinho planetário a seco e moagem a úmido em moinho McCrone com objetivo de reduzir o tamanho das partículas para faixas compatíveis com as análises subsequentes. A aquisição dos dados de DRX foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cobre, medições entre 4 e $105^\circ 2\theta$ em passos de $0,01^\circ$. A quantificação mineral baseada no método de Rietveld foi realizada utilizando o software Diffraction Topas 5.

(2) As amostras foram serradas, embutidas em resina epoxi produzindo seções polidas que foram recobertas por carbono e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS Sigma 300 VP acoplado a EDS Bruker Esprit, operado com abertura de $30 \mu\text{m}$, 15 kV e distância de trabalho de 8 mm .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras 9 e 10 apresentam teores mais elevados de CaO (2,5% e 3,4% respectivamente), são mais ricas em manganês, ferro e potássio em comparação com as amostras 11 e 12 (Tabela 1). Os resultados da análise por ICP-MS denotam uma anomalia de titânio na amostra 10 que não é observada em outras amostras. Nas amostras 9 e 10 são encontrados teores mais elevados de bário e cobre (Tabela 1). Uma única amostra apresentou resultados acima do limite de detecção para Li por ICP-MS.

Os teores elevados de ferro e manganês observados na amostra 10 e 9 podem ser explicados pela presença em grande concentração dos minerais criptomelana ($\text{K}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}$) e spessartita ($\text{Mn}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). A criptomelana apresenta, em sua composição química ideal, teor

de 59,8% de Mn, enquanto spessartita, contém 33,3% de Mn(IMA 2024), o que não é alto em comparação a outros minerais de manganês, mas contribui para a concentração do elemento no minério.

Tabela 1: Distribuição dos elementos identificados pela análise química em FRX e ICP-MS nas amostras 9, 10, 11 e 12.

	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	NiO	SO ₃	SiO ₂
FRX (%)										
CoManga 9	9.9	nd	2.5	0.092	9.4	2.0	47.2	0.12	0.079	18.9
CoManga 10	7.7	0.38	3.4	0.079	16.5	1.4	45.4	0.063	0.033	12.8
CoManga 11	5.0	nd	0.18	nd	5.3	0.38	34.4	0.14	nd	45.4
CoManga 12	6.7	nd	0.94	nd	4.9	nd	13.1	nd	nd	67.7

	Li	Ti	Co	Ni	Cu	Ba
ICP-MS (ppm)						
CoManga 9	nd	1980	261	582	684	240
CoManga 10	nd	11274	276	362	641	299
CoManga 11	20	1363	317	699	13	13
CoManga 12	nd	1996	77	188	48	2

As amostras 11 e 12 são majoritariamente constituídas por quartzo, entretanto a amostra 11 se apresenta com um elevado teor de manganês por conta da presença da pirolusita que é o mineral que possui a maior concentração do elemento Mn entre os minerais encontrados (63,2%, IMA, 2024)). A amostra 12 é composta principalmente de quartzo e spessartita, refletindo exatamente o que se espera da composição de um gondito.

Outros elementos químicos estão presentes na estrutura desses minerais como o potássio na criptomelana e a sílica que está presente na spessartita e no quartzo. O elemento Ferro é frequentemente encontrado junto em minérios de manganês carregados por minerais como goethita e hematita que podem ocorrer associados com minerais de manganês (ALMEIDA, 2010).

A assembleia mineralógica constituída, principalmente, de spessartita, quartzo, goethita, pirolusita e criptomelana é condizente com a composição primária de um gondito que é composto principalmente por spessartita e quartzo (FERMOR, 1909 apud ROY, PURKAIT, 1968) e possui outros minerais de manganês associados. A diferente assinatura química dos elementos traços, entre as amostras 9, 10 e 11, 12, podem sugerir contribuição de processos hidrotermais que formaram os pegmatitos associados ao magmatismo do granitoide Ritápolis (PEREIRA et al., 2020).

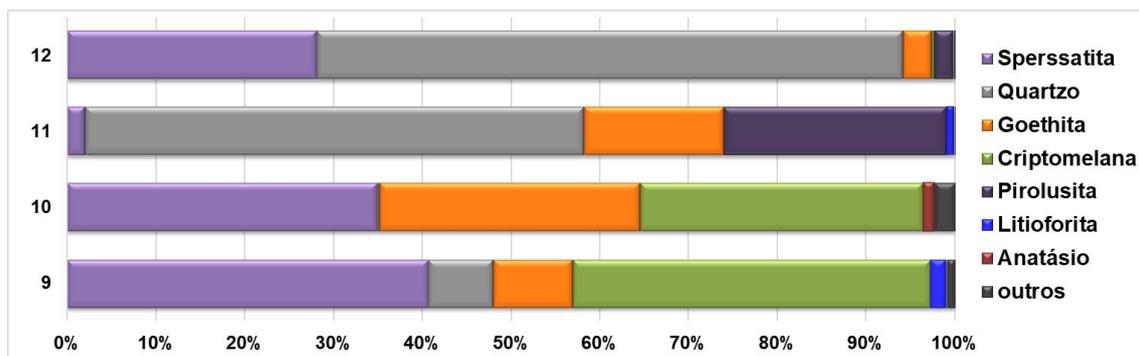


Figura 1: Mineralogia modal por quantificação por difração de raios X, método de Rietveld.

Na amostra 9, a spessartita se apresenta como grãos anédricos a subédricos com muitas inclusões (Figura 2-A), que normalmente são de óxidos de ferro e litioforita. A litioforita também é encontrada na forma de veios associados a outros veios de goethita e criptomelana que estão associados a grãos de spessartitas. Na amostra 10, a spessartita se encontra com poucas inclusões, mas cortada por veios de criptomelana e anatásio em algumas regiões. Além disso, os maiores teores de Ba se devem à hollandita, associada à goethita (Figura 2-B).

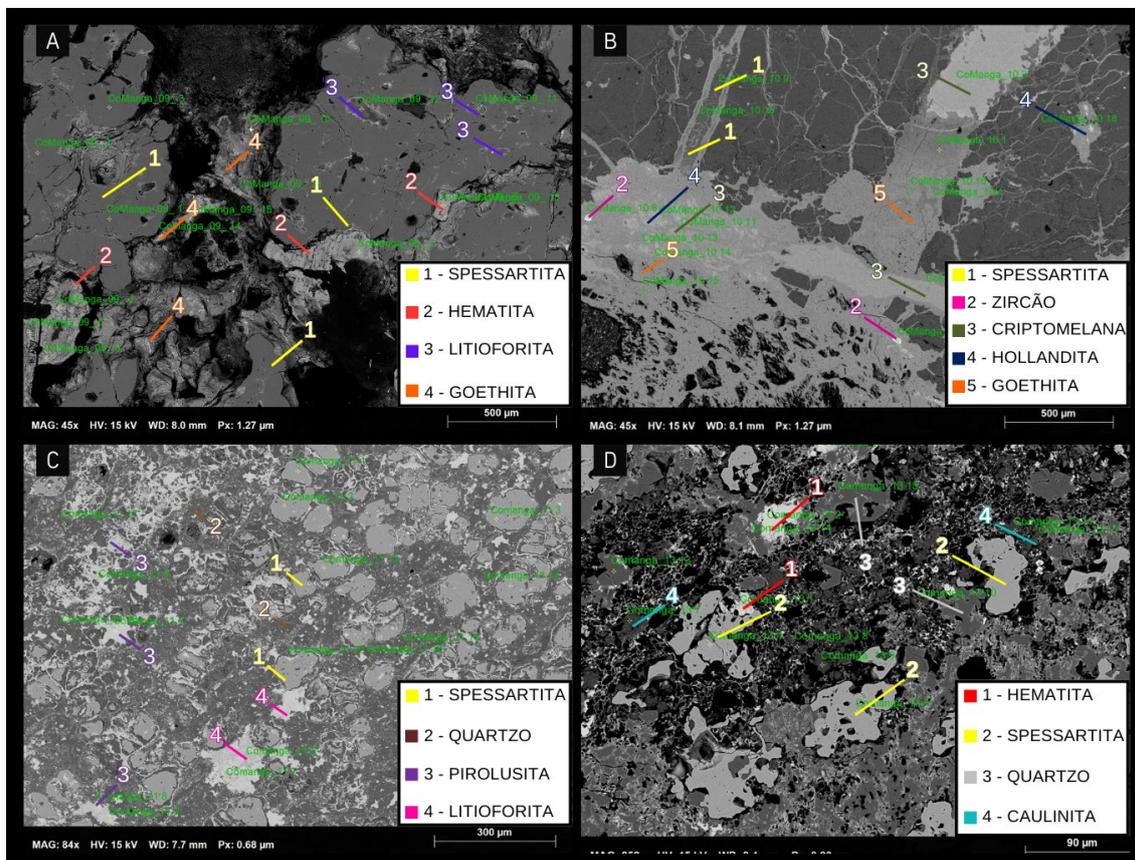


Figura 2: A) Imagem de uma região da amostra 9 com grãos de spessartita subédricos com inclusões; B) Imagem da amostra 10 mostrando veios cortando as spessartitas; C) Imagem da amostra 11 mostrando grãos de spessartitas e cristais anédricos de pirolusita e litioforita inclusos em uma matriz quartzosa D) Imagem da amostra 12 de granadas fortemente intemperizadas em uma matriz de quartzo e caulinita.

Na amostra 11, encontramos alternância entre bandas com concentração de quartzo e caulinita e outras bandas com quartzo e spessartita (indicativo de alteração avançada). Em algumas regiões, encontramos concentrações de litioforita e pirolusita associados na forma de veios e cristais anédricos (Figura 2-C). Na amostra 12, a spessartita se apresenta na forma de grãos subédricos arredondados imersos em uma matriz quartzosa que possui pequenas concentrações de criptomelana e caulinita, principalmente (Figura 2-D).

As amostras no geral possuem composição mineralógica que está relacionada ao bandamento granada/quartzo, oriundo do metamorfismo desses corpos rochosos, com componentes de minerais supergênicos, em sua maioria óxidos de manganês, como podemos ver na amostra 11, e caulinita, mais comum na amostra 12. Os veios de goethita remetem a grandes níveis de alteração dos minerais primários desses gônitos, e podemos assumir que a amostra 11 é a que tem o maior grau de alteração devido a sua textura porosa e a presença de caulinita (um dos produtos de alteração das spessartitas) e que as amostras 9 e 10 possuem elevado grau de alteração evidenciado pelas maiores concentrações de goethita e criptomelana.

A litioforita, goethita e criptomelana se apresentam mais comumente na forma de veios oriundos do intemperismo, introduzidos na matriz de quartzo, que se apresenta na forma de cristais anédricos principalmente na amostra 11. Além disso, na spessartita encontramos uma variedade de inclusões, mais comuns na amostra 9 e 11, que são principalmente de pirrotita, calcopirita, petlandita, litioforita, zircão e monazita.

A goethita presente nas amostras possui um teor de em torno de 30% de manganês, o que pode indicar uma solução sólida entre a própria goethita (α -FeOOH) e a groutita (α -MnOOH) mineral secundário com alto teor de Mn(62,5% ,IMA, 2024) oriundo do intemperismo.

O Li presente na litioforita não pode ser quantificado por EDS; contudo o refinamento de dados realizados no DRX indica a presença do mineral litioforita que é carreador do elemento lítio. Os demais elementos críticos estão concentrados, principalmente, na forma de inclusões de óxidos e sulfetos presentes nos grãos de granada.

5. CONCLUSÃO

Os minerais presentes na amostra que possuem teores de manganês e são relevantes como minérios em ordem decrescente de teor são: pirolusita, groutita, criptomelana, hollandita e spessartita. As amostras 9 e 10 coletadas nos roof pendants possuem uma anomalia química de Bário, Cobre e Titânio, esse último apenas na amostra 10, expressa nos minerais hollandita, calcopirita e anatásio respectivamente que podem estar relacionada com a intrusão do Granitóide Ritápolis na sequência.

6. AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, agradeço pelo apoio ao longo de toda a pesquisa. Sou grato também ao CNPq e ao projeto CNPq “CoManga – Caracterização de minérios e ocorrências de manganês no Cinturão Mineiro (MG) com foco em minerais estratégicos: Co, Li, Ni e Cu” pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A.B. Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês. 2010. 77p. Dissertação- (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

CIDADE, T.P. et al. Minerais pesados de saprólitos de pegmatitos intrusivos no ortognaisse Resende Costa: caracterização e correlação com a Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil. *Geologia USP Série Científica*, vol. 20, n. 3, p. 3-22, 2020.

PEREIRA, R.M., Rodrigues, D., Ávila, C.A., & Neumann, R. (2011). Stockscheider Quartzo-Moscovíticos e Pegmatíticos na Zona de Cúpula do Granitóide Ritápolis, Região de São João del Rei, Minas Gerais. *Anuario Instituto de Geociencias*, 34(2), 59-69.

ROY, Supriya; PURKAIT, P.K. Mineralogy and genesis of the metamorphosed manganese silicate rocks (gondite) of Gowari Wadhona, Madhya Pradesh, India. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 20, p. 86-114, 1968.