

CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS CARREADORES DE Mn, Ni, Cu E Li EM ROCHAS MANGANESÍFERAS DO CINTURÃO MINEIRO

CHARACTERIZATION OF Mn, Ni, Cu AND Li CARRYING MINERALS IN MANGANESIFEROUS ROCKS OF THE CINTURÃO MINEIRO

Danyel Pereira Avellar da Cunha

Aluno de Graduação da Geologia 9º período, UFRJ
Período PIBIC projeto CNPq: abril de 2023 a agosto de 2024
danyelavellar147@gmail.com

Matheus Lamas Machado

Orientador, geólogo, M.Sc.
mmachado@cetem.gov.br

Ciro Alexandre Ávila

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

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.
rneumann@cetem.gov.br

RESUMO

No Cinturão Mineiro a norte da zona de cisalhamento do lenheiro, encontram-se os depósitos de manganês associados às sequências metavolcanosedimentares Rio das Mortes. Esses depósitos podem conter elementos críticos como Li, Ni, Co e Cu, foco deste estudo. O estudo visa caracterizar mineralogicamente cinco amostras de rochas manganesíferas com análise química quantificação por DRX e petrografia em MEV-EDS.

A mineralogia base composta por spessartita, quartzo, com minerais secundários caulinita e goethita, e em menor proporção óxidos de manganês pirolusita e criptomelana, com destaque para litioforita corroborada pela anomalia de lítio de uma das amostras. Em geral as rochas apresentam um bandamento composicional controlado pelas granadas manganesíferas principalmente. Uma amostra com baixo Al apresenta mineralogia distinta, composta principalmente por um piroxenóide (rondonita) e anfibólio manganesífero, em detrimento da granada manganesífera. Inclusões de sulfetos contendo Ni, Co e Cu aparecem nas granadas como traço. O principal mineral carreador de Mn é a granada, com consequência de apresentarem maiores teores de Al no minério, o que pode gerar implicações geometalúrgicas, e com menor contribuição dos óxidos de manganês. Destaca-se a ocorrência de litioforita, um óxido de manganês litínifero secundário, como potencial mineral de minério de lítio associado a mineralizações de manganês.

Palavras-chave: análise quantitativa por DRX; minério de manganês; elementos críticos.

ABSTRACT

In the mineiro belt, north of the Lenheiro shear zone, manganese deposits are associated with the Rio das Mortes metavolcanosedimentary sequences. These deposits may contain critical elements such as Li, Ni, Co and Cu, the focus of this study. The study aims to mineralogically characterize five samples of manganese rocks with chemical analysis, quantification by XRD and SEM-EDS petrography.

The base mineralogy composed of spessartite, quartz, with secondary minerals kaolinite and goethite, and to a lesser extent manganese oxides pyrolusite and cryptomelane, with an emphasis on lithiophorite corroborated by the lithium anomaly of one of the samples. The rocks present a compositional banding controlled mainly by manganese garnets. A sample with low Al presents a distinct mineralogy composed mainly of a pyroxenoid (rhodonite) and a

manganese amphibole, at the depletion of manganese garnet. Sulfide inclusions containing Ni, Co and Cu appear in garnet as traces. The main carrier minerals for Mn are garnet, with the implication of having higher levels of Al in the ore, which can produce geometallurgical implications, and with a lower contribution from manganese oxides. The occurrence of lithiophorite, a secondary lithiniferous manganese oxide, stands out as a potential mineral for lithium ore associated with manganese mineralizations.

Keywords: quantitative analysis by XRD; manganese ore; critical elements.

1. INTRODUÇÃO

O processo de acreção dos arcos magmáticos, tanto oceânicos quanto continentais, que originou o Cinturão Mineiro envolveu vários ciclos de subducção, atividade ígnea, metamorfismo e deformação, gerenciados por eventos tectonotermiais. Esses eventos geológicos operam em várias escalas e controlam fundamentalmente a formação de depósitos minerais e determinam a dotação metalogenética da área (BIERLEIN et al., 2006). Conforme a concepção apresentada por ÁVILA (2000), a área do Cinturão Mineiro é segmentada pela zona de cisalhamento do Lenheiro, que em termos tectônicos divide a região em dois blocos crustais, um ao norte, mais profundo, e outro ao sul, mais raso. No Bloco Norte, encontram-se depósitos de ferro, manganês e pegmatitos contendo cassiterita, columbita-tantalita, microlita e espodumênio (Sn-Nb-Ta-Li), além de outras ocorrências dispersas de galena, molibdenita e scheelita. Essas ocorrências estão associadas a sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, que é representada na sua base por rochas metaultramáficas (metadunitos, serpentinitos e clorita-talco-tremolita xistos), que estão sotopostas a rochas metamáficas (anfíbolitos e granada anfíbolitos). No topo desse conjunto metaígneo aflora uma unidade metassedimentar representada principalmente por fílitos, fílitos carbonosos, escassos quartzitos e níveis de rochas químicas manganésíferas metamorfisadas (gonditos). Essas rochas manganésíferas são o foco deste estudo, pois têm grande importância econômica. Como já foi observado em outros estudos, rochas manganésíferas podem conter elementos críticos (Li, Ni, Co e Cu), *commodities* de interesse estratégico para uma matriz energética sustentável. (TORO et al., 2020).

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica exploratória de 5 amostras de rochas manganésíferas, associadas a minas de manganês entre as cidades de Ibituruna e Nazareno, por análise química, quantificação por difração de raios X (DRX) e petrografia em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS).

3. METODOLOGIA

A coleta das amostras de mão foi realizada, seguindo o trend de afloramentos dos gonditos de sudoeste a nordeste, em afloramento de frente de lavra nas minas Sumaré (25) correlata com Açude (26); Monte Azul (14, 15); e afloramento de uma cava de mina desativada (8), próximo ao granitoide Ritópolis. Em laboratório, as amostras seguiram duas preparações. 1) em quarteador rotativo foram selecionadas cinco amostras representativas que foram reduzidas em moinho planetário, e em McCrone, para produzir de 10 e 3 g para análise química por FRX e ICP-MS (exceto a amostra 14); e análise por DRX. Foram obtidos padrões de raios X com o equipamento Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cu, medições 4 a 105° 2 θ em passos de 0,01°. A quantificação mineral foi conduzida usando método de refinamento Rietveld, no software DIFFRAC.TOPAS 5. Para as seções polidas visando análises de microscopia eletrônica com análises químicas pontuais por energia dispersiva (MEV-EDS), as amostras de mão foram cortadas e embutidas em resina epóxi, polidas e cobertas com carbono e então analisadas em um MEC ZEISS Sigma 300 VP acoplado a 2 detectores de EDS Bruker XFlash 6I60, operado com abertura de 30 μ m, 15 kV e distância de trabalho de 8 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas de rocha total apresentaram dois padrões de teores de MnO, um grupo com aproximadamente ~20% (amostras 8, 26, Tabela 1) e outro com maior ~36% (15, 25). As amostras 8 e 15 apresentaram em média 6,24% de Al₂O₃, em contraste com média de 15,23% das amostras 25, 26. SiO₂ varia entre 22,28% e 48,64% nas amostras 25 e 26 respectivamente. Já de Fe₂O₃, foram obtidos teores entre 8 a 15 wt%. A amostra 15, em especial, apresentou teor de 5,98% de CaO. A amostra 25 mostra maior teor de Li em relação às demais (Tabela 1). Os teores de Ni e Co para as amostras 8, 15 e 25 são semelhantes. Comparativamente, o teor de Cu é mais expressivo nas amostra 8 e 25.

Tabela 1: Resultados das análises por FRX e ICP-MS(ppm).

ID	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	CaO	FRX			SiO ₂	Li	ICP-MS (ppm)		
				CuO	Fe ₂ O ₃	MnO			Co	Ni	Cu
8	9,35	0	1,11	0,06	13,44	22,08	43,41	Nd	102	531	430
15	3,13	0,16	5,98	0	11,9	36,24	34,51	5	113	804	26
25	16,37	0	2,01	0,05	9,51	36,62	22,28	483	272	896	528
26	14,09	0	4,18	0,03	8,79	20,7	48,64	44	54	76	98

As amostras dos gonditos apresentam majoritariamente mineralogia maior de spessartita, quartzo, caulinita e goethita (Figura 1). A amostra 26, pela sua ausência de caulinita e menor porcentagem de goethita, sugere um menor grau de intemperismo se comparado a 8, 14 e 25 (Figura 1). Excepcionalmente a amostra 15 difere das demais amostras devido à presença de rodonita e anfibólio manganífero, o que se reflete no seu baixo teor de Al₂O₃ (Tabela 1).

Em relação aos minerais supergênicos, os óxidos de Mn criptomelana e pirolusita, são identificados nas amostras 8, 14; nas amostras 15 e 25 também foi identificada litioforita, um óxido de manganês com lítio, que pode explicar o teor acentuado de Li na amostra 25, mas não ocorre com a amostra 15, que mostrou teor insignificante de Li (Figura 1, Tabela 1).

Para identificar a litioforita foi preciso adotar um método em particular, pois as análises por EDS são incapazes de detectar o elemento Li. Litioforita é identificada por DRX (Figura 1), através do pico característico em 9,4 Å, corroborado pelo teor de Li na amostra 25 (Tabela 1) e por análises no EDS com estequiometria recalculada para teores médios de 11 % de Al, 38% de Mn e 9% de Fe.

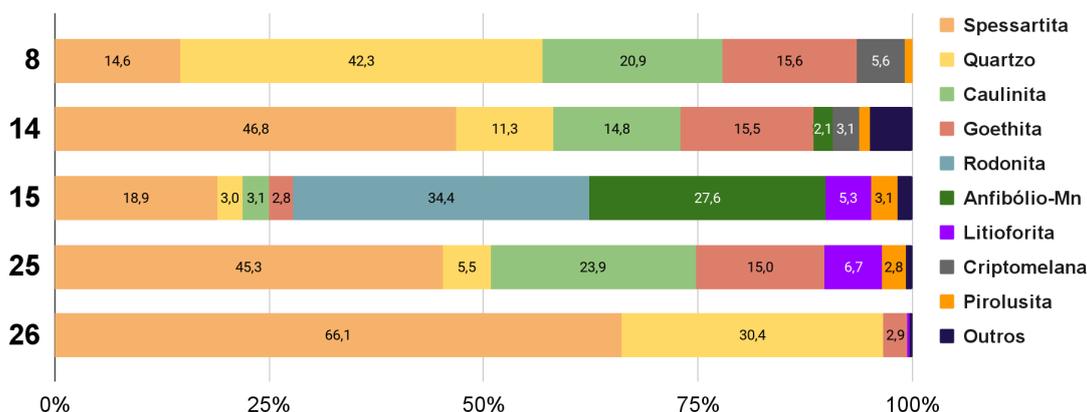


Figura 1: Resultados da quantificação por DRX pelo método Rietveld.

Petrograficamente dois padrões texturais podem ser observados: (i) textura granular com cristais subédricos de spessartita, definindo um bandamento composicional, em uma matriz formada por minerais de alteração, como óxidos e hidróxidos de Mn e Fe, quartzo e caulinita em menor proporção, nas amostras 14 e 25, e 8 onde o bandamento não é visível (Figura 2A); (ii)

bandada caracterizada por níveis granadíferos intercalados com níveis maciços de quartzo na amostra 26; (iii) matriz de rodonita com cristais de anfibólio manganésífero dispostos paralelamente; com cristais de granada concentrados em regiões na matriz, localmente essa amostra, 15, é formada por uma matriz de oxi-hidróxidos de manganês e ferro e cristais de granada e anfibólio manganésífero maiores. (Figura 2B).

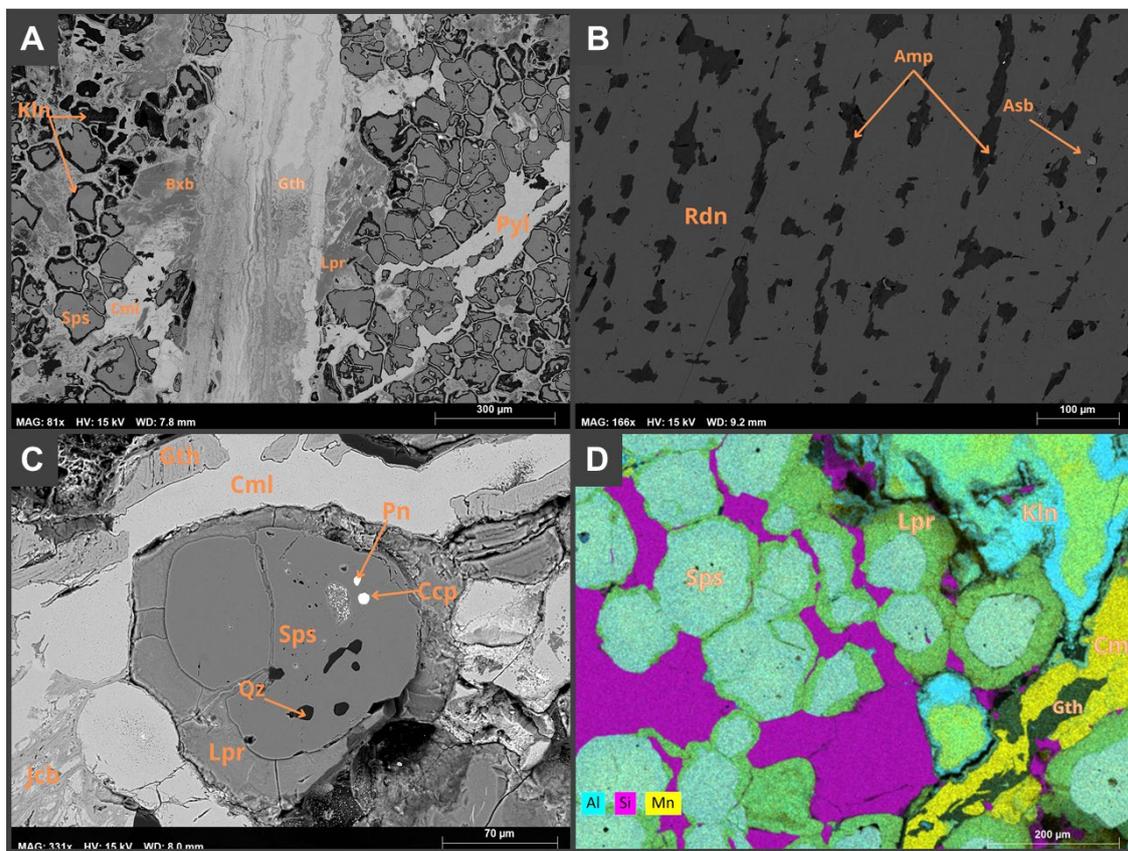


Figura 2: **A)** 25, preenchimento de fratura e textura granular das granadas; **B)** 15, Matriz de rodonita com cristais de anfibólio-Mn orientados paralelamente; **C)** 25, detalhe das inclusões nas granadas; **D)** 26, mapa composicional com detalhe da alteração da granada para litioforita em matriz de quartzo, com precipitação de criptomelana em fraturas. **Qz:** quartzo, **Sps:** spessartita (Mn), **Gth:** goethita (Fe), **Cml:** criptomelana (Mn), **Lpr:** litioforita (Li, Mn), **Kln:** caolinita, **Jcb:** jacobsita (Mn, Fe), **Ccp:** calcopirita (Cu, Fe), **Pn:** pentlandita (Ni, Co), **Bxb:** bixbyita (Mn, Fe), **Pyl:** pirolusita (Mn), **Rdn:** rodonita (Mn), **Amp:** anfibólio (Mn), **Asb:** asbolana (Mn, Co, Ni).

Os anfibólios possuem teor de 7 a 10% Ca, o que explica o alto teor de cálcio na amostra 15, a amostra 26 em contrapartida não possui ocorrência de anfibólio, no entanto seu alto teor Ca pode ser explicado devido a um menor teor de Ca nas granadas (2 a 6% Ca) mas um grande volume na amostra.

Feições secundárias como fraturas e poros são preenchidas por criptomelana, goethita, pirolusita e litioforita (Figura 2C), este último também aparece em halos de alteração em suas bordas. Esses minerais são produtos da alteração da granada, caulinita também é produto da sua alteração que aparece igualmente em halos na amostra 25 (Figura 2A), o que sugere que as caulinitas encontradas na forma típica de cristais de granada substituíram totalmente essa última. Na amostra 25 esse halo é formado por caulinita, e nesta amostra este mineral predomina (23,9%), e por litioforita (6,7%). O mapa composicional de EDS da Figura 2D exemplifica tanto a substituição da granada diretamente por litioforita como também a precipitação de óxidos de manganês em fraturas.

Os elementos Ni e Cu são identificados em inclusões, pentlandita e calcopirita aparecem inclusos nas granadas (Figura 2C) na amostra 25, os minerais niquelita, gersdorffita e annabergita foram identificados na matriz de rodonita na amostra 15.

5. CONCLUSÕES

- Os teores de Al e Si, apresentados nas rochas sugerem que a composição inicial da rocha é um fator determinante na formação dos minerais manganésíferos durante o metamorfismo, que ficam evidenciados na amostra 15 pela presença de rodonita e anfibólio.
- A petrografia e as análises por MEV-EDS evidenciaram os graus de intemperismo e texturas variadas nas rochas, devido aos halos formados nas granadas por minerais supergênicos (Figura 2A, Figura 2D), preenchimento de fraturas.
- A mineralogia para mineral de Mn é dominada por spessartita e rodonita, com pirolusita, criptomelana, psilomelano, bixbyita, anfibólio manganésífero e litioforita subordinados.
- Os minerais Ni e Cu são encontrados restritos às inclusões em granada e rodonita, como calcopirita, niquelita e pentlandita. Além disso, a litioforita, identificada por DRX, pode conter Li, o Co foi detectado em inclusões de minerais como gersdorffita, asbolana e pentlandita.
- Apesar das limitações analíticas do EDS, conseguimos identificar que as rochas manganésíferas têm o potencial para lítio, através da litioforita que foi apontada por DRX e sua composição com estequiometria recalculada excluindo o elemento.

Esses resultados reforçam a importância da caracterização detalhada das rochas manganésíferas para entender a formação, potencial econômico desses depósitos, e orientar rotas de processamento mineral.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica, 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 aos meus orientadores pelo apoio durante toda a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁVILA, C.A. Geologia, petrografia e geocronologia de corpos plutônicos paleoproterozóicos da borda meridional do Cráton São Francisco, região de São João del Rei, Minas Gerais. 2000. 401 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

BIERLEIN, F.P.; GROVES, D.I.; CAWOOD, P.A. 2009. Metallogeny of accretionary orogens - The connection between lithospheric processes and metal endowment. *Ore Geol. Rev.* 36 (4), 282-292.

TORO, N.; ROBLES, P.; JELDRES, R.I. 2020. Seabed mineral resources, an alternative for the future of renewable energy: A critical review. *Ore Geology Reviews*, 126, 103699.