UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

GEOLOGIA, MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE CROSTAS MANGANESÍFERAS, BACIA ALTO TAPAJÓS, APUÍ – AM

PAULO JOSÉ MOTA DA SILVA

MANAUS – AMAZONAS 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

GEOLOGIA, MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE CROSTAS MANGANESÍFERAS, BACIA ALTO TAPAJÓS, APUÍ – AM

Orientadora:

ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE

MANAUS – AMAZONAS 2009

PAULO JOSÉ MOTA DA SILVA

GEOLOGIA, MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE CROSTAS MANGANESÍFERAS, BACIA ALTO TAPAJÓS, APUÍ – AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Geociências, área de concentração em Geologia Regional.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

_ d(

Dr. Marcondes Lima Costa

Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe

Dr. Marcel Auguste Dardenne

MANAUS – AMAZONAS 2009

Ficha Catalográfica (Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Silva, Paulo José Mota da
S586g Geologia, mineralogia e geoquímica de crostas manganesíferas, Bacia Alto Tapajós, Apuí – AM / Paulo José Mota da Silva. -Manaus: UFAM, 2009. 70 f.; il. color.
Dissertação (Mestrado em Geociências) — Universidade Federal do Amazonas, 2009. Orientadora: Prof^a. Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe
1. Geoquímica 2. Manganês 3. Geologia, I. Horbe, Adriana Maria Coimbra II. Universidade Federal do Amazonas III. Título CDU 550.4(811.3)(043.3)

A meu pai Lely Ferreira Mota, minha mãe Maria Ferreira da Silva, minha esposa Otaciana Barroso do Nascimento e toda minha família.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora pelo acompanhamento constante durante a realização deste trabalho;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de incentivo a pesquisa;

A Universidade Federal do Amazonas e ao Departamento de Geociências pela oportunidade neste curso de mestrado;

Ao geólogo Marco Antonio Horbe pelo apoio e discussões nos trabalhos de campo;

Ao Técnico em Mineração Antonio Marcos pela ajuda no Laboratório de Laminação;

Ao geólogo Hilton Costi pelas análises de Microscopia Eletrônica;

Aos amigos Kleiton Andrade, Edson Bulhão, Mireide Queiroz, Dermilson Andrade e Fernanda Fernandes pelas palavras de incentivo;

Aos alunos do curso de geologia, Ismael e Diego, pelo apoio nas análises no Laboratório de Difração de Raios-X;

A todos os professores do Departamento de Geociências por terem me dado os conhecimentos básicos de geologia que me ajudaram durante este trabalho científico;

Aos empresários: Plínio Benfica, Hélio Tavares e Hélio Carvalho, pelo reconhecimento da importância científica deste trabalho;

Aos moradores da cidade de Apuí pela hospitalidade;

A Raimundo Mousinho, Mario Íris, Waldson Oliveira, Benigno, Seu Raimundo, Hidelbrando e Antonio Gomes pela ajuda nos trabalhos de campo.

AGRADEÇO

The present is the key to the past Sir Archibald Geikie

RESUMO

Entre as ocorrências minerais descritas no Estado do Amazonas, destacam-se as de manganês da região sudeste entre os municípios de Apuí e Manicoré com destaque para a localidade de Beneficente, rio Aripuanã. Este trabalho de mestrado teve como objetivo descrever a mineralogia, geoquímica e geologia destas ocorrências através do uso de Difratometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/SED) e análises químicas por ICP/MS e ICP/ES. Para o estudo foram escolhidos seis pontos identificados como Beneficente, Holanda, Cotovelo, Zé Julião, Fazenda Silva e Fazenda Floresta. A geologia local é formada por arenitos com estratificação cruzada, plano-paralela e marcas de onda, recobertos por seqüências de siltitos e argilitos avermelhados. As ocorrências compreendem a siltitos e argilitos vermelhos manganesíferos, estratiformes ou como lentes sigmoidais com intraclastos, crostas lateríticas e colúvios manganesíferos. A interpretação geológica e as estruturas sedimentares presentes indicam possíveis depósitos lacustres, comuns em bacias de rifte intracontinental, onde oxi-hidróxidos de manganês poderiam se depositar nas águas rasas ricas em oxigênio. Contemporâneamente, escorregamentos produzidos por instabilidade gravitacional ou abalos sísmicos formaram depósitos de escorregamento. Ocorrências de veios de barita e sulfetos, assim como brechas vulcânicas nesta bacia, indicam provável fonte hidrotermal para o manganês dissolvido nas águas. A crosta manganesífera tem sua gênese ligada às rochas sedimentares ricas em manganês ao passarem por eventos de lateritização na região amazônica. Os colúvios com clastos de crosta manganesífera, provavelmente, formaram-se durante a modelagem da paisagem com erosão parcial das crostas. Os minerais de manganês predominantes são romanechita e holandita seguidas de criptomelana, pirolusita, litioforita, vernadita e manjiroita. Destes, a pirolusita intercrescida nas fissuras e a litioforita no córtex de pisólitos são neoformados por intemperismo. Outros minerais comumente encontrados são caulinita e illita, quartzo, gibbsita e goethita. As crostas são empobrecidas em MgO e Na₂O, enriquecidas em K₂O onde predomina criptomelana, Al₂O₃ e SiO₂ variando de acordo com o conteúdo de argila e quartzo e Fe₂O₃ acompanhando o conteúdo de goethita. O MnO é mais elevado na crosta macica em relação as crostas vermiformes, variando de maneira contrária ao conteúdo de Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃ presentes. Comparados a outros depósitos, a razão Mn/Fe, a média dos valores destes dois elementos e o conteúdo de ETR assemelham-se a depósitos proterozóicos de Tanganshan e Xiangtan na China, Corumbá em Mato Grosso do Sul e Azul em Carajás. O conteúdo de elementos-traço Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sr, Be, Rb, Pb, Ce, Ta e Hg são predominantes na crosta manganesífera. O alto conteúdo de Ba seguido por Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Ag e Sr, assim como a plotagem destes elementos em diagramas para estudo metalogenético indicam ambiente lacustre de elementos originados de fonte hidrotermal com contribuições terrígenas e biogênicas, reforçando a interpretação segundo a geologia.

Palavras chaves: manganês, geologia, geoquímica, Amazonas.

ABSTRACT

This paper aim to study the geology, mineralogy, and geochemistry of Apui City manganese ore occurrences, SE of Amazon State, Alto Tapajós Basin. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microprobe (SEM) studies was used to mineralogy investigations and ICP/MS to chemical analyses. Six points named Beneficente, Holanda, Cotovelo, Zé Julião, Fazenda Silva and Fazenda Floresta was selected to represent the study area. The geology around the study area is represented by sandstones with parallel laminations and ripples marks, covered by tabular and slump beddings manganese red siltstones, followed by manganese lateritic duricrusts and colluvium accumulations. The geological interpretations illustrate a lacustrine basin where the manganese oxihidroxides should be deposited in rich oxygenated waters. At the same time gravitational slumps build up convolute beds and sigmoid manganese lens hosted in the red siltstones. Barite veins and sulphates occurrences cited in this basin, associated with volcanic breccias founded in the study area, indicate probable hydrothermal source to dissolved manganese in the paleolake. The manganese duricrusts was originated by manganese siltstones under lateritization events in the Amazon Craton. Erosion process of some duricrusts promote the manganiferous colluvium accumulations during landscape evolution. Romanechite and holandite are the most manganese minerals identified, followed by cryptomelane, pyrolusite, lithiophorite, vernadite and manjiroite, where the pyrolusite and lithiophorite precipitate during lateritization process. Caulinite, quartz, gibbsite, goethite and illite are another frequent minerals founded in the crusts. The duricrust geochemistry show high contents of K₂O according with cryptomelane occurrences, variations of Al₂O₃ and SiO₂ according presence of clay and quartz and, high Fe_2O_3 where the duricrust have portions of goethite. MnO vary against Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 in the profile. Mn/Fe ratios and REE content show similarity with the Precambrian Tanganshan and Xiangtan China, Azul and Corumba Brazil ore deposits. The manganese duricrust is enriched by Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sr, Be, Rb, Pb, Ce, Ta and Hg indicating possible hydrotermal source, whereas MnO, TiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃ diagnostic plots to manganese genesis indicate a terrigenous and biogenic contributions.

Keywords: manganese, geology, geochemistry, Amazon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa de localização da área de pesquisa. (A) Bacia Alto Tapajós no contexto do Craton Amazônico (modificado de Tassinari & Macambira 1999). (B) Geologia regional da área (modificado de Reis <i>et al.</i> 2006). (C) Mapa geológico com localização dos pontos estudados (modificado de Araújo <i>et al.</i> 1978, Schobbenhaus & Brito Neves 2003 e Reis <i>et al.</i> 2006).	3
Figura 2.	Litoestratigrafia da Bacia Alto Tapajós. (A) carta estratigráfica modificada de Petrobras (1984). (B) litoestratigrafia segundo Santiago <i>et al.</i> (1980) e Teixeira (2001). (C) Seção geológica modificada de Petrobras 1984.	5
Figura 3. Figura 4.	Litoestratigrafia da Bacia Alto Tapajós na região de Apuí, segundo Reis (2006). Diagramas Eh-pH indicando as áreas de estabilidade do Ferro e do manganês. Modificado de Krauskopf (1972).	6 9
Figura 5.	Estrutura cristalina de alguns oxihidróxidos de manganês, modificado de Burns & Burns (1979) e Ostwald (1993). A – estrutura em folhas de birnessita, com cátions preenchendo as vacâncias entres as camadas. B, C e D – estrutura em túnel de holandita (2X2), romanechita (3X2) e todorokita (3X3), onde a capacidade de troca catiônica varia com o tamanho do túnel.	12
Figura 6. Figura 7.	Modelo para deposição de manganês em ambiente marinho raso de acordo com Roy (2006). Seqüências de minerais neoformados a partir e alteração intempérica de carbonato e silicato de manganês. Os minerais são formados por substituição onde a ponta da seta marca o aparecimento do mineral no perfil. As setas pontilhadas indicam os íons liberados para o fluido dos poros. As setas contínuas ao lado dos perfis indicam estados de oxidação. Modificado de Parc <i>et al.</i> (1989).	13 14
Figura 8.	 (A) afloramento de riolitos, cachoeira Japiim no rio Jatuaraninha. (B) brecha vulcânica a margem do rio Aripuanã próximo ao Holanda. (C) Estrutura interna do sílex que compõe a brecha vulcânica. (D) detalhe mostrando os intraclastos de sílex angulosos em matriz riolítica. 	16
Figura 9.	 (A) arenitos com estratificação cruzada de baixo ângulo e acanalada no porto de Beneficente. (B) desenho interpretativo de A mostrando os sets com estratificação. (C) arenitos e argilitos com espessamento ascendente sobrepostos aos arenitos mostrados em A. (D) arenitos tabulares com marcas de onda. (E) marcas de onda do topo dos arenitos. (F) arenito com estratificação plano-paralela, próximo à localidade de Prainba 	17
Figura 10.	Aspectos petrográficos dos arenitos encontrados entre Prainha e Beneficente. (A) grãos de quartzo subarredondados e angulosos bem selecionados com grãos de fosfatos indicados pelas setas (B) detalhe mostrando contato pontual e bordas recobertas por argilominerais	18
Figura 11.	 (A) arenitos finos, siltitos e argilitos tabulares branco-acinzentados aflorantes 15 km a oeste da Fazenda Silva. (B) fácies Ta, Tb e Tc da seqüência de Bouma identificadas nestes arenitos. As setas marcam as seqüências. (C) desenho ideal da Seqüência de Bouma para caracterizar turbiditos 	19
Figura 12.	 (A) siltitos com laminação plano-paralela. (B) marcas de onda encontradas nos siltitos. (C) argilito maciço avermelhado próximo a sede municipal de Apuí. (D) detalhe de C mostrando manchas de romanechita nos argilitos. (E) Estrutura de escorregamento em argilitos e siltitos próximo ao rio Jatuarana. (F) blocos de arenito imersos em matriz silto-argilosa. 	20
Figura 13. Figura 14.	Relevo típico da região formado por planaltos e vales. Foto tirada próximo ao rio Acari. Cobertura coluvionar encontrada ao longo da BR-230. (A) colúvio ferruginoso cortado por falha normal e recoberto por Latossolo. (B) detalhe do colúvio mostrando os fragmentos ferruginosos centimétricos. (C) textura interna dos fragmentos ferruginosos com concreções arenosas, avermelhadas, envolvidas por cimento de goethita e gibbsita.	21 21
Figura 15.	(A) bloco de manganês com estruturas reliquiares em forma de laminações, indicadas pelas setas amarelas. Setas brancas mostram porções de goethita dispersas na base. (B) fraturas em arenitos preenchidas por oxi-hidróxidos de manganês. (C e D) camadas e lâminas de romanechita, manjiroita e criptomelana com fraturas preenchidas por pirolusita intercalado com níveis de goethita no siltito. Minerais identificados por DRX de amostra pulverizada.	23
Figura 16. Figura 17.	 Difratogramas das lâminas de manganês intercaladas nos siltitos. (A) Detalhe do contato das lentes sigmoidais com os níveis centimétricos de hematita e goethita sobrepostos. (B) detalhe dos níveis ferruginosos. Massa de hematita e goethita com grãos de quarzto anguloso dispersos. 	24 24

xi

- Figura 18. (A) Lentes sigmoidais com fragmentos de romanechita no siltito vermelho. (B) Desenho 25 interpretativo de A destacando as evidências de escorregamento com linhas de paleofluxo para SE. (C) Detalhes das lentes mostrando efeitos de escorregamento com blocos de arenitos e fragmentos centimétricos de romanechita em camadas dobradas (D) desenho interpretativo de D. 26
- Figura 19. Coluna litoestratigráfica integrada de Beneficente. Altura aproximada = 50 m.
- Figura 20. (A) desenho esquemático do perfil de Beneficente. (B) identificação dos horizontes 27 encontrados neste perfil. (C) detalhe da crosta manganesífera maciça.
- Figura 21. (A) contato entre a crosta vermiforme, o horizonte pisolítico e o Latossolo. (B) detalhe da 28 crosta vermiforme com concreções de manganês em matriz argilo-arenosa. (C) detalhe do horizonte pisolítico com pisólitos de goethita e romanechita além de fragmentos angulosos de goethita cimentados por gibbsita e caulinita. (D) fragmento de romanechita cimentada por gibbsita e caulinita no horizonte pisolítico.
- Figura 22. Minerais identificados por DRX no perfil Beneficente. R - romanechita, Go - goethita, C -29 caulinita, Q – quartzo e H – hematita.
- Figura 23. (A) grão de quartzo em massa de romanechita. Notar aspecto radial da romanechita e 30 contramoldes de prováveis grãos dissolvidos. (B) detalhe mostrando hábito acicular de romanechita e holandita. (C) crescimento acicular de holandita e litioforita em poros da crosta. (D) contato entre gibbsita, indicada pelas setas, e cristais aciculares de holandita e litioforita. (E) grão de quartzo corroído. (D) detalhe da corrosão desenvolvida na superfície do mineral.
- Figura 24. Perfil intempérico com crosta manganesífera do Holanda.
- Figura 25. (A) afloramento da crosta manganesífera do perfil Holanda. (B) detalhe da crosta maciça. 32 (C) detalhe do horizonte vermiforme. (D) fragmento do topo do horizonte vermiforme onde se observa porções arredondadas escuras (protopisolíticas) de romanechita envolvidas por massa de goethita e hematita. 33
- Figura 26. Difratogramas dos minerais de ferro e manganês encontrados no perfil Holanda.
- Figura 27. (A) pirolusita intercrescida em fissura da crosta de romanechita. (B e C) grão de quartzo em 34 contato com cristalitos aciculares de romanechita e holandita. (D) detalhe de cristalitos aciculares de holandita e litioforita. 35
- Figura 28. Perfil integrado de Cotovelo com espessuras médias dos horizontes encontrados.
- Figura 29. (A) crosta manganesífera de aspecto subhorizontal com feições reliquiares de estratificação 36 indicadas pelas setas amarelas. (B) detalhe do material da crosta exibindo brilho submetálico e aspecto pulverulento. (C) fragmento de material manganesífero espalhados na superfície do terreno. (D) detalhe do horizonte coluvionar. (E) amostra de fragmento rico em oxihidróxidos de manganês do colúvio. (F) detalhe de crosta ferro-manganesífera.
- Figura 30. Pisólitos do topo do perfil Cotovelo. (A) pisólito manganesífero com núcleo apresentando 37 fragmento de crosta de aspecto radial. (B) pisólito ferruginoso com córtex manganesífero. Núcleo formado por aglomerados de goethita e grãos angulosos de quartzo leitoso. 37
- Figura 31. Difratogramas de fragmentos e pisólitos de manganês de Cotovelo.
- Figura 32. (A) cristalitos aciculares de holandita em contato com caulinita. (B) contato entre gibbsita e 38 minerais de manganês. (C) bandas ricas em litioforita (cinza-claro) e ricas em caulinita (cinza-escuro) no córtex dos pisólitos vistas em imagens de elétrons espalhados. (D) espectro de MEV/SED do córtex com litioforita e caulinita.
- Figura 33. Perfil esquemático do colúvio de Zé Julião.

39

31

- Figura 34. 40 (A) fragmento manganesífero rico em grãos de quartzo retirado da base do horizonte coluvionar. (B) fragmento maciço subarredondado do topo do colúvio. (C) fragmento manganesífero com hábito botroidal. (D) Grãos de quartzo subarredondados e fragmentos milimétricos angulosos manganesíferos retirados da matriz da base do colúvio. (E) pisólito ferruginoso recoberto por córtex de oxi-hidróxidos de manganês. (F) detalhe de pisólitos com núcleos manganesíferos recobertos por outras gerações de oxi-hidróxidos de manganês.
- Figura 35. (A) difratograma de fragmento da base do colúvio do perfil Zé Julião. (B) Composição 41 mineralógica do siltito vermelho da base do perfil. (C) reflexões de gibbsita, romanechita e hematita em núcleo de pisólito. (D) reflexões de gibbsita e caulinita em córtex de pisólito.
- Figura 36. (A e B) detalhes de agregado de folhas de litioforita em contato com gibbsita. (C) booklets 42 de caulinita intercrescidos em massa de romanechita. (D) pisólito com núcleo de romanechita e holandita recoberto por córtex de caulinita, litioforita e goethita. (E) detalhe do núcleo do pisólito em imagem de elétrons espalhados mostrando intercrescimento de cerianita (branco) entre os oxi-hidróxidos de manganês (cinza-claro). (F) espectro analítico da cerianita obtidos com MEV/SED no núcleo do pisólito.

50

56

- Figura 37. Perfil integrado da área de ocorrência na Fazenda Silva com altura aproximada de 10 m. 44
- Figura 38. (A) horizonte argiloso avermelhado com lâminas de manganês. (B) horizonte argiloso 44 mosqueado com camada de manganês. (C) horizonte ferruginoso na forma de camadas incipientes. (D) fragmentos do horizonte manganesífero coluvionar.
- Figura 39. (A) camadas de siltito avermelhado com manganês da Fazenda Silva com mergulho para 45 norte. (B) oxi-hidróxidos de manganês de habito botroidal entre as camadas do siltito.
- Figura 40. Deformações sinsedimentares. (A) lâminas de siltito manganesífero em dobras recumbentes. 45 (B) camada de siltito manganesífero dobrado com linha de charneira exibindo direção NW-SE. (C) dobra em S com oxi-hidróxidos de manganês acompanhando as laminações. (D) siltito com estrutura de ejeção.
- Figura 41. Afloramento de blocos de manganesíferos na Fazenda Silva (A) e fragmentos recolhidos da 46 Fazenda Floresta (B).
- Figura 42. Difratogramas de criptomelana e pirolusita encontrados em amostras de Fazenda Silva e 46 Fazenda Floresta.
- Figura 43. (A) criptomelana acicular preenchendo fissura em amostra de manganês da Fazenda 47
 Floresta. (B) detalhe de A. (C) sobrecrescimento botroidal da criptomelana. (D) massas de cristais fibrosos de pirolusita. (E) aspecto coloforme de goethita intercrescida nas fissuras da massa de criptomelana. (F) cristais euédricos de gibbsita encontrada em poros da criptomelana.
- Figura 44. Conteúdo de elementos maiores nos perfis Beneficente, Holanda e Zé Julião.
- Figura 45. Conteúdo dos principais elementos traço com afinidade com a crosta ou colúvios 53 manganesíferos nos perfis Beneficente, Holanda e Zé Julião.
- Figura 46. Conteúdo de elementos traço com pouca ou nenhuma relação com crostas e colúvios 54 manganesíferos.
- Figura 47. Distribuição de ETR nos perfis Beneficente, Holanda e Zé Julião.
- Figura 48. Diagrama de ETR normalizados por condrito. Valores dos condritos de Evensen *et al.* 58 (1978).
- Figura 49 Ambiente deposicional hipotético para as ocorrências de manganês na área de pesquisa. 61
- Figura 50 Evolução provável para as crostas manganesíferas encontradas e os produtos de 63 retrabalhamento. (A) exposição dos siltitos e argilitos manganesíferos. (B) formação da crosta a partir da lixiviação da rocha. (C) desenvolvimento de colúvios com fragmentos de crostas manganesíferas durante períodos de pouca cobertura vegetal.
- Figura 51 Diagramas para interpretação geoquímica de acumulações manganesíferas. (A, B e C) 66 modificados de Nicholson (1992a) e (D) modificado de Nicholson (1992b). (E e F) modificados de Dasgupta *et al.* (1999). (G) modificado de Crerar *et al.* (1982). (H) modificado de Choi & Hariya (1992). EPR (East Pacific Rise) sedimentos metalíferos da cadeia leste do Pacífico.
- Figura 52 Conteúdo de ETR de crostas e colúvios manganesíferos da área de pesquisa comparado com 67 outros depósitos e acumulações recentes. ETR dos condritos de acordo com Evensen *et al.* (1978). (a) Maynard (2003). (b) Costa *et al.* (2006). (c) Yeh *et al.* (1999). (d) Fan *et al.* (1999). (e) Costa *et al.* (2005). (f) Jiancheng *et al.* (2006). (g) Bayon *et al.* (2004).

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.
 Minerais de manganês. Modificado de Nicholson (1992).
- Tabela 2.
 Análises feitas nas amostras dos perfis com os equipamentos utilizados e as instituições
 15 envolvidas.
- Tabela 3.Abundância dos elementos maiores nas ocorrências estudadas. Média crustal segundo Taylor e49McLennan (1985). PF perda ao fogo.
- Tabela 4.Conteúdo de elementos traço comparados com a média crustal. Valores da média crustal de52Taylor e McLennan (1985).
- Tabela 5. Conteúdo de ETR comparados com a média da crosta continental Taylor e McLennan (1985). 57 Σ ETR = Σ La-Lu. ETRL/ETRP = (La-Sm)/(Eu-Lu). La_N/Yb_N, La_N/Sm_N e Gd_N/Yb_N normalizados por condritos de Evensen *et al.* (1978). Eu/Eu* = E_N/((Sm_N)(Gd_N))^{1/2}, Ce/Ce* = Ce_N/(2/3La_N + 1/3Pr_N), normalizados por condrito de Evensen *et al.* (1978).
- Tabela 6. Média dos teores de Fe₂O₃ e MnO das crostas e colúvios manganesíferos estudados 65 comparados com depósitos antigos e acumulações recentes.

11

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	LOCALIZĂÇÃO	3
3.	GEOLOGIA REGIONAL	4
4.	O MANGANÊS DO SUL DO AMAZONAS	8
5.	GEOQUÍMICA, MINERALOGIA E GÊNESE DE	9
	DEPÓSITOS MANGANESÍFEROS	
5.1.	Comportamento geoquímico do manganês	9
5.2.	Principais depósitos de manganês	10
5.3.	Mineralogia do manganês	11
5.4.	Modelo de mineralização sedimentar	13
5.5.	Manganês em perfis intempéricos	14
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	15
7.	ASPECTOS GEOLÓGICO-LATERÍTICOS DA ÁREA DE	16
	PESQUISA	
7.1.	Geologia	16
7.2.	Relevo e acumulações coluvionares	20
8.	MODO DE OCORRÊNCIAS DO MANGANÊS	22
8.1.	Rochas sedimentares manganesíferas	22
8.2.	Crostas e colúvios manganesíferos	26
8.2.1.	Beneficente	26
8.2.2.	Holanda	30
8.2.3.	Cotovelo	34
8.2.4.	Zé Julião	38
8.2.5.	Fazenda Silva e Fazenda Floresta	43
9.	CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS	48
9.1.	Elementos maiores	48
9.2.	Elementos-traço	51
9.3.	Elementos terras raras	55
10.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	59
10.1.	Geologia e ambiente deposicional	59
10.2.	Alteração supergênica e formação de colúvios	62
10.3.	Geoquímica	63
11.	REFERÊNCIAS	70

1. INTRODUÇÃO

"It is also possible that the sea may have happened to flow little by little over the land consisting of both plain and mountain, and then have ebbed away from it. ..." Avicenna

O manganês é um elemento químico de símbolo Mn e número atômico 25, situado no subgrupo 7B da classificação periódica dos elementos. Na natureza este elemento forma uma série de minerais, onde os oxi-hidróxidos são os mais comuns. O homem desde os primórdios tem utilizado estes minerais. Dados arqueológicos mostram que minerais de manganês foram empregados em pinturas rupestres como pigmento para coloração negra. Egípcios e romanos utilizaram minerais de manganês para melhorar a qualidade dos vidros. Os espartanos, provavelmente, possuíam este metal junto as suas minas de ferro, o que melhorava a qualidade do aço que forjava suas armas, de acordo com a quantidade de manganês encontrado nas suas minas de ferro.

Johann R. Glauber, em meados do século XVII, produziu o reativo permanganato, enquanto Carl Wilhelm Scheele em 1774 descobriu que o manganês era um elemento e, Johan Gottlieb Gahn, isolou o elemento por redução do óxido com carbono. Mas foi apenas no início do século XIX que realmente começou o uso do manganês em ligas de aço. Iniciando assim a busca e a descoberta de grandes depósitos de manganês, em virtude da necessidade de abastecer a indústria do aço.

Os grandes depósitos de manganês são aqueles que formam as jazidas situadas no Gabão (Franceville), Ucrânia (Nikopol), Austrália (Groote Eilandt), México (Molango) e Brasil (Mina do Azul - PA). No Brasil, além da Mina do Azul, destacam-se os depósitos de Urucum (MS), Quadrilátero Ferrífero e Conselheiro Lafaiete (MG), Guaçui (ES) e Licínio de Almeida (BA). No Amazonas, entre as poucas ocorrências de manganês descritas, destacam-se as da região sudeste nos municípios de Apuí e Manicoré, onde a mais relevante é a do rio Aripuanã na localidade de Beneficente, lugar que já houve a exploração deste minério durante a década de 50. Nesta região o minério ocorre na forma de pirolusita e psilomelana em rochas sedimentares e preenchendo falhas geológicas de acordo com Almeida & Nogueira Filho (1959) e Liberatores *et al* (1972). Entretanto, em função da carência de estudos geológicos nesta região, assim como em grande parte da região amazônica, ainda é incerta a metalogênese, química, mineralogia, idade e viabilidade econômica destes depósitos.

Assim, com objetivo de descrever a mineralogia, geoquímica e geologia destas ocorrências de manganês foi feita esta dissertação de mestrado. Os locais estudados foram ocorrências minerais de manganês no município de Apuí, especialmente aquela de Beneficente, a qual foi estudada com mais detalhe.

2. LOCALIZAÇÃO

A área de pesquisa encontra-se ao sul do Craton Amazônico, porção NW da Bacia Alto Tapajós dentro dos limites municipais de Apuí, SE do estado do Amazonas (Figura 1). Geograficamente encontra-se na porção central do Escudo Brasileiro. O acesso saindo de Manaus é feito por via aérea com escala em Manicoré ou via fluvial até Humaitá, onde se pode percorrer o restante do trecho por estrada não pavimentada da BR230. Partindo de Porto Velho (RO) pode-se chegar à área através da BR-230, popular Transamazônica.



Figura 1. Mapa de localização da área de pesquisa. (A) Bacia Alto Tapajós no contexto do Craton Amazônico (modificado de Tassinari & Macambira 1999). (B) Geologia regional da área (modificado de Reis *et al.* 2006). (C) Mapa geológico com localização dos pontos estudados (modificado de Araújo *et al.* 1978, Schobbenhaus & Brito Neves 2003 e Reis *et al.* 2006).

3. GEOLOGIA REGIONAL

A geologia da região é formada por rochas metamórficas, representadas pela Suíte Intrusiva São Romão, vulcânicas do Grupo Colíder, sedimentares da Bacia Alto Tapajós e Formação Içá (Lacerda Filho *et al.*, 2001; Reis 2006; Figura 1). Crostas lateríticas e Latossolos ocorrem capeando estas rochas, principalmente na região ao sul da área (CPRM, 2006).

A Suíte Intrusiva São Romão ocorre ao norte do Estado de Rondônia e sudeste do Estado do Amazonas, formada por metagranodiorito, metamonzogranito e metassienogranito com idade modelo (Sm-Nd) de 2,10 Ga (Lacerda Filho *et al.* 2001, Pimentel 2001). Rochas vulcânicas do Grupo Colíder de idade 1786 \pm 17 Ma (Lacerda Filho *et al.* 2001) compreendem riolitos, riodacitos, basaltos, tufos, brechas vulcânicas além de intercalações de rochas epiclásticas (Reis 2006).

A Bacia Alto Tapajós a sudoeste da Bacia do Amazonas, com a qual aparentemente se conecta, e a norte da Bacia dos Parecis com área aproximada de 105.000 km² e 1.700 m de espessura é uma bacia tipo rifte (Silva *et al.* 2003, Teixeira 2001, Santiago *et al.* 1980). Agrupada em uma seqüência proterozóica (Rifeano/Vendiano) e uma paleomesozóica, possui na área de estudo rochas aflorantes de idade silurio-devonianas denominadas Grupo Alto Tapajós por Reis (2006).

O Grupo Alto Tapajós (Paleozóico), descrito primeiramente como Grupo Beneficente por Almeida e Nogueira Filho (1959) e Araújo *et al.* (1978), compreende uma seqüência de rochas sedimentares composta por arenitos, siltitos e carbonatos representadas pelas formações Beneficente, Juma, Prainha e Terra Preta (Reis 2006). Estas formações, segundo Reis (2006), são correlatas às formações Capoeiras, São Benedito, Ipixuna e Navalha do Grupo Jatuarana descrito por Santiago *et al.* (1980). As formações que se encontram dentro da área de pesquisa são Beneficente, Juma e Prainha de idade Silurio-Devoniana, de acordo com os trabalhos de paleontologia de Riker & Oliveira (2001), Teixeira (2001) e Reis (2006) correlatas com formações descritas em outras partes da bacia (Figura 2).

A Formação Beneficente é representada por conglomerados, arenitos rosaavermelhados de granulação média, silicificados, com estratificação cruzada acanalada e intercalados por siltito vermelho depositados em ambiente flúvio-deltáico segundo Reis (2006). Sobrepostos a esta formação, encontram-se siltitos e arenitos finos, laminados e de coloração cinza-escura da Formação Juma, depositados em ambiente de intermaré durante transgressão marinha (Figura 3).



Figura 2. Litoestratigrafia da Bacia Alto Tapajós. (A) carta estratigráfica modificada de Petrobras (1984). (B) litoestratigrafia segundo Santiago *et al.* (1980) e Teixeira (2001). (C) Seção geológica modificada de Petrobras 1984.



Figura 3. Litoestratigrafia da Bacia Alto Tapajós na região de Apuí, segundo Reis (2006).

A Formação Prainha comporta arenitos de granulação média a fina com marcas de onda, intercalação de arenitos finos e siltitos com marcas de onda, formado em ambiente de intermaré com fácies de praia (Reis 2006).

Depósitos de rochas clasto-químicas presentes pertencem a Formação Terra Preta, aflorantes principalmente na região de mesmo nome, alto curso do rio Sucunduri (Figura 3). Nesta formação os carbonatos possuem aspecto estromatolítico, intercalados com rochas terrígenas, exibem coloração cinza-escuro e possuem vênulas de magnesita e calcopirita disseminados (Silva *et al.* 2003 e Reis 2006).

Os depósitos neógenos da área são representados pela Formação Içá, a qual compreende arenitos, siltitos e pelitos, com presença de linhito e turfa (Maia *et al.* 1977,

Rosseti *et al.*, 2005). Coberturas detrito-lateríticas ocorrem em toda região amazônica, e, no setor sul da área de pesquisa, próximo ao município de Apuí, foram descritos colúvios formados por fragmentos de crostas lateríticas junto com areia e argila (Costa 1991, Reis *et al.* 2006). Os depósitos recentes são representados por aluviões desenvolvidos ao longo das drenagens comportando areia, cascalho, silte e argila (Reis *et al.* 2006).

4. O MANGANÊS DO SUL DO AMAZONAS

Entre as ocorrências minerais descritas no sul do Estado do Amazonas, encontram-se manganês ao longo do rio Aripuanã entre os municípios de Apuí e Manicoré relacionadas a rochas sedimentares do Grupo Beneficente, atual Grupo Alto Tapajós (Liberatore *et al.*, 1972; Araújo *et al.*, 1978, CPRM, 2006).

Na localidade de Beneficente a descoberta de manganês ocorreu no início da década 50 e, mais tarde, na localidade de Cotovelo, distante 7 km da anterior (Liberatore *et al.* 1972). Estes depósitos foram explorados entre os anos de 1953 a 1960 pela empresa Mineração Bonfim S/A (Araújo *et al.*, 1978).

Almeida & Nogueira Filho (1959) descreveram em Beneficente, rio Aripuanã, a existência de oxi-hidróxidos de manganês em camadas areno-argilosas. Posteriormente, Liberatore *et al.*, (1972) detalham outras ocorrências nas localidades conhecidas como Natal e Seringal do Japão e a já conhecida em Cotovelo. De acordo com estes autores, em Beneficente o minério de manganês ocorre em lentes variando de 3 m a poucos centímetros de espessura concordantes em arenitos, enquanto no Cotovelo o minério encontra-se recobrindo arenitos finos e siltitos do Grupo Alto Tapajós (Liberatore *et al.*, 1972; Araújo *et al.*, 1978).

Em Natal, a 2600 m da montante de sua foz encontram-se lentes do minério com até 2,1 m de espessura, faixa ocorrente com aproximadamente 250 X 30 m de extensão, adelgaçando-se para SW (Liberatore *et al.*, 1972). No Seringal do Japão, minerais de ferro e manganês foram encontrados em blocos rolados de rochas sedimentares e metassedimentares a 30 km da foz. O tipo de manganês descritos nestas ocorrências é descrito como psilomelano, caracterizado pelo hábito botroidal, amorfo ou maciço (Liberatore *et al.*, 1972; Araújo *et al.*, 1978). Estes autores entendem que estas ocorrências são de origem sedimentar devido a existência de oólitos e com posterior enriquecimento associado à zona de falhas com direção NE.

5. GEOQUÍMICA, MINERALOGIA E GÊNESE DE DEPÓSITOS MANGANESÍFEROS

5.1.Comportamento geoquímico do manganês

Assim como o ferro, a geoquímica do manganês em ambiente sedimentar é governada por oxidação e redução. A relação pH-Eh indica que o campo de estabilidade para o Mn^{2+} dissolvido é maior que para o Fe²⁺ (Figura 4). Na água do mar o manganês é solúvel na forma Mn^{2+} , onde em ambientes com pH em torno de 8, e na água doce em torno de 5 a 7, exceto em condições extremamente oxidantes (Maynard 1983).

A adição de carbonato ao sistema cria uma região em que o manganês na forma de rodocrosita (MnCO₃) é estável em condições redutoras. Em ambientes oxidantes o Mn^{2+} oxida para as formas Mn^{3+} e Mn^{4+} formando oxi-hidróxidos de manganês (Frakes & Bolton 1992).

Diferente dos sulfetos de ferro, os sulfetos de manganês (p. ex. alabandita), são bastante solúveis em condições redutoras, assim, o comportamento do manganês em baixo Eh é controlado por carbonatos, enquanto o ferro é controlado por sulfetos (Maynard 2003).



Figura 4. Diagramas Eh-pH indicando as áreas de estabilidade do Ferro e do manganês. Modificado de Krauskopf (1972).

Em ambiente marinho, quando precipitados, oxi-hidróxidos de manganês tem a capacidade de sorver apreciáveis quantidades de íons, levando-os ao enriquecimento de

elementos como Cu, Ni, Co, Pb, Ba e elementos terras raras (Maynard 2003). No ambiente terrestre, em perfis de solos, apesar de sua baixa mobilidade, o manganês possui tendência a mover-se para baixo, deixando para trás uma crosta mais rica em ferro (Maynard 2003).

5.2.Principais depósitos de manganês

Os depósitos de manganês se formaram ao longo de quase todo o tempo geológico, todavia os mais expressivos são aqueles do Paleoproterozóico, Neoproterozoico, Mesozóico (Jurássico) e Cenozóico (Oligoceno) (Varentsov 2002, Roy 2006). As acumulações de manganês na historia da Terra começa timidamente no Arqueano, especialmente a 2,75 Ga, com a combinação de formação de oceanos estratificados, sistema fotossintético, disponibilidade de Mn e decréscimo dos *seqüestradores de oxigênio* (ferro e enxofre). Todavia, apenas no Paleoproterozóico formaram-se os primeiros grandes depósitos que são os da Formação Hotazel (África do Sul) a 2,4 Ga, Grupo Franceville (Gabão) a 2,2 Ga correlatos aos depósitos de Manganês do Azul (Costa *et al* 2006) e os do Grupo Salsar (Índia) a 2,0 Ga.

No Neoproterozóico, os principais depósitos formaram-se durante eventos criogênicos. Mn²⁺ e Fe²⁺ concentrados em águas marinhas altamente salinas abaixo da capa de gelo foram transportados por transgressão para partes rasas da plataforma durante a deglaciação, formando depósitos estratificados de manganês e formações ferríferas bandadas. Exemplos deste processo são os depósitos do Grupo Jacadigo em Mato Grosso do Sul (Brasil) e os da Seqüência Damara (Namíbia) (Roy 2006).

Os depósitos mais expressivos ligados ao Fanerozóico são os de Molango no México (Jurássico), Groote Eylandt na Austrália (Cretáceo) e Nikopol na Ucrânia (Oligoceno). Os depósitos de Molango (México) compreendem grandes acúmulos de carbonatos de manganês geneticamente relacionados a mudança do nível do mar. O carbonato de manganês foi derivado de oxihidróxidos de manganês por diagênese. Os depósitos de Groote Eilandt na Austrália e Imini no Marrocos formaram-se a partir de eventos transgressivo-regressivos do mar durante períodos de aquecimentos globais assim como depósitos gigantes de óxidos e carbonatos de manganês do Oligoceno em Chiatura na Geórgia e Nikopol na Ucrânia (Varentsov 2002, Roy 2006).

5.3. Mineralogia do manganês

A mineralogia do manganês é complexa e de difícil identificação em conseqüência do grande número de fases intercrescidas comumente encontradas, baixa cristalinidade, granulação fina, intercrescimento e propensão à alteração durante preparação das amostras (Maynard 1983).

Oxi-hidróxidos são os minerais mais comuns (Tabela 1) tendo como unidade fundamental na estrutura cristalina o octaedro MnO_6^{-8-} , arranjado em cadeias (*chains*) ou folhas (*sheets*), assim como nos silicatos (Burns & Burns 1979, Figura 4). Em muitos casos, o arranjo das cadeias possibilita a formação de túneis largos, assim como nas zeólitas, ocupados por cátions de raio iônico grande como K⁺, Ca²⁺ ou Ba²⁺ (Figura 4).

Nome	Fórmula química aproximada	
Óxi-hidróxidos tetravalentes		
Pirolusita	β-MnO ₂	
Ramsdelita	MnO ₂	
Nsutita	δ -MnO ₂	
Holandita	$(Ba,K)_{1-2}Mn_8O_{16}$ ·xH ₂ O	
Criptomelana	$K_{1-2}Mn_8O_{16}\cdot xH_2O$	
Romanechita	$(Ba,K,Mn,Co)_3(O,OH)_6Mn_8O_{16}$	
Vernadita	$(Ba,K)MnO_2.nH_2O$	
Manjiroita	$Na_{1-2}Mn_8O_{16}.nH_2O$	
Todorokita	(Na,Ca,K,Ba,Mn,)Mn ₃ O ₇ ·xH ₂ O	
Birnessita	$(Ca,Na)(Mn^{2+},Mn^{4+})_7O_{14}\cdot xH_2O$	
Litioforita	$(Al,Li)(OH)_2MnO_2$	
Óxido trivalente		
Bixbyita	α -(Mn ⁺³ ,Fe ⁺³) ₂ O ₃	
Silicato		
Braunita	Mn ₇ SiO ₁₂	
Carbonatos		
Rodocrosita	MnCO ₃	
Kutnahorita	$CaMn(CO_3)_2$	

Tabela 1. Minerais de manganês. Modificado de Nicholson (1992a).

A cristalização de oxi-hidróxidos de manganês tetravalente é influenciada pela ausência ou presença de certos elementos acessórios. Em depósitos de manganês de Groote Eylandt os elementos acessórios comuns Ba e K presentes, possivelmente controlam a formação de estruturas em túnel de holandita (2X2), criptomelana (2X2), romanechita (3X2) e, quando se associam com traços de Mg, forma-se o mineral todorokita com túneis mais largos (3X3) (Figura 5). Investigações em depósitos supergênicos da Austrália indicam a presença de três associações minerais, birnessita-montmorillonita, calcofanita-caulinita e litioforita-gibbsita, sugerindo que os minerais de manganês neste caso foram desenvolvidos durante a formação das argilas e minerais derivados de argila.



Figura 5. Estrutura cristalina de alguns oxihidróxidos de manganês, modificado de Burns & Burns (1979) e Ostwald (1993). A – estrutura em folhas de birnessita, com cátions preenchendo as vacâncias entres as camadas. B, C e D – estrutura em túnel de holandita (2X2), romanechita (3X2) e todorokita (3X3), onde a capacidade de troca catiônica varia com o tamanho do túnel.

Muitos depósitos contem carbonatos de manganês como é o caso daqueles de Kalahari, Nikopol na Ucrânia, Molango no México, entre outros (Varentsov 2002, Roy 2006). Nos depósitos de manganês do Kalahari (África do Sul), predominam oxi-hidróxidos de manganês (bixbyita, braunita, hausmanita, jacobsita e manganita) e carbonatos (kutnahorita e rodocrosita) reflexo de mudanças nos minerais primários por eventos metamórficos e alteração supergênica. Bixbyita, manganita, hausmanita e braunita, deficientes em sílica, são associados ao metamorfismo regional, enquanto, outras assembléias com nsutita, todorokita e litioforita são ligadas à alteração supergênica (Maynard 2003).

5.4. Modelo de mineralização sedimentar

As fontes de manganês para as bacias marinhas são; exalação de soluções hidrotermais e aporte sedimentar continental. Estudos em bacias marinhas como as do Mar Negro e Mar Báltico promoveram a criação modelos de mineralização sedimentar do manganês. Estes modelos sugerem, por meio do comportamento do manganês nestas águas, que o elemento é solubilizado em sedimentos de águas profundas de bacias anóxicas e reprecipitado como oxihidróxido nas margens destas bacias na zona onde a interface redutora/oxidante (*redoxcline*) encontra o piso marinho (Force & Cannon 1988, Figura 6).

Durante transgressão marinha a *redoxcline*, em mares estratificados, avança sobre os minerais de manganês em forma de oxi-hidróxidos envolvendo e redissolvendo-os em um ambiente agora redutor. Assim, alto nível de Mn²⁺ concentrado nos poros dos sedimentos associado com o bicarbonato dissolvido, excedem a solubilização e precipitam carbonato de manganês durante a diagênese (Calvert & Pedersen 1996). Na porção mais distal e profunda da bacia a precipitação de partículas orgânicas forma os *Black Shales* (Maynard 2003, Roy 2006, Figura 6).



Figura 6. Modelo para deposição de manganês em ambiente marinho raso de acordo com Roy (2006).

5.5. Manganês em perfis intempéricos

Atualmente é descrito na literatura que ferro e manganês em solos modernos possuem alguma mobilidade, todavia, o ferro tende a ficar em alguns níveis do perfil enquanto o manganês pode ou não ficar retido. Muitos perfis mostram remoção parcial do manganês em camadas superficiais do solo e reprecipitação nas camadas inferiores, enquanto outros apresentam considerável lixiviação de manganês (Maynard 2003).

Depósitos de manganês geralmente passaram por alteração supergênica o que produziu novos minerais através da remoção de carbonatos quando estes se encontram presentes. A oxidação de Mn²⁺ e Mn³⁺ em água superficial areada leva a precipitação de oxihidróxidos de Mn⁴⁺ formando bandas de crescimento. A catalisação de cátions da solução (Ba, Ni,Co, Cu, K, Pb, etc) leva a formação de holandita, criptomelana, romanechita, todorokita, vernadita entre outras fases supergênicas complexas (Burns & Burns 1979, Nicholson 1992, Vasconcelos 1999).

Baseado nestas modificações mineralógicas através do intemperismo de rochas ricas em manganês, Parc *et al.* (1989), propôs duas seqüências de aumento no estado de oxidação formando novos minerais a partir da alteração do mineral dominante na rocha-mãe (Figura 7). A figura abaixo representa dois perfis intempéricos desenvolvidos em depósitos de manganês de Azul, Carajás (Figura 7A) e Moanda no Gabão (Figura 7B).



Figura 7. Seqüências de minerais neoformados a partir e alteração intempérica de carbonato e silicato de manganês. Os minerais são formados por substituição onde a ponta da seta marca o aparecimento do mineral no perfil. As setas pontilhadas indicam os íons liberados para o fluido dos poros. As setas contínuas ao lado dos perfis indicam estados de oxidação. Modificado de Parc *et al.* (1989).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram selecionados três perfis em ocorrências denominadas, Beneficente, Cotovelo, Holanda e Zé Julião, além de amostras de outros dois pontos, Fazenda Silva e Fazenda Floresta, onde ocorrem fragmentos de crostas manganesíferas. A coleta de amostras do Rio Aripuanã (Beneficente, Cotovelo e Holanda), dois pontos na BR-230 (Fazenda Silva e Fazenda Floresta) e um ponto próximo ao Rio Acari (Zé Julião), permite considerar que são representativas da região (Figura 1).

A identificação dos minerais foi feita por difratometria de raios-X e análises por microscopia eletrônica de varredura, enquanto análises químicas foram feitas no laboratório de análises químicas ACMELabs, em Vancouver, Canadá (Tabela 2). Os elementos investigados foram os maiores SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅ e MnO, e os elementos traços Ba, Cr, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl e Se, além dos elementos terras raras La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

ANÁLISE	EQUIPAMENTO	TÉCNICA	INSTITUIÇÃO
Difração por	Shimadzu XRD – 6000 (Cu	Análise de fração	Departamento de
raios-x	Κα).	pulverizada da amostra	Geociências (DEGEO) da
		com ângulo 20 variando de	Universidade Federal do
		3 a 60°.	Amazonas (UFAM)
MEV/SED	Microscópio Eletrônico de	Análises de amostras após	Laboratório de Microscopia
	Varredura LEO 1450VP com	banho de vapor de ouro.	Eletrônica de Varredura
	SED - 500 DP		(LME) do Museu Paraense
			Emilio Goeldi, Belém (PA)
Análises	ICP-ES – elementos maiores e	Fusão com metaborato de	ACMELabs (Vancouver -
Químicas	elementos menores	lítio e digestão com HNO ₃	Canadá)
	ICP-MS – elementos-traço e	Fusão com	
	ETR	metaborato/tetraborato de	
		lítio. Metais base digeridos	
		com água régia	

Tabela 2. Análises feitas nas amostras dos perfis com os equipamentos utilizados e as instituições envolvidas.

7. ASPECTOS GEOLÓGICO-LATERÍTICOS DA ÁREA DE PESQUISA

7.1.Geologia

As rochas aflorantes na área de pesquisa são vulcânicas ácidas e sedimentares recobertas em grande parte por perfis lateríticos, colúvios e Latossolo.

As rochas vulcânicas são representadas por riolitos e brechas que afloram na margem de rios e igarapés a NW da área de pesquisa (Figura 8). Os riolitos possuem coloração rosaavermelhada com textura afanítica e grânulos de quartzo porfiríticos.



Figura 8. (A) afloramento de riolitos, cachoeira Japiim no rio Jatuaraninha. (B) brecha vulcânica a margem do rio Aripuanã próximo ao Holanda. (C) Estrutura interna do sílex que compõe a brecha vulcânica. (D) detalhe mostrando os intraclastos de sílex angulosos em matriz riolítica.

Brechas vulcânicas com padrão subvertical são encontradas no Rio Aripuanã em contato angular discordante com arenitos finos tabulares mergulhando 10° para SW. O arcabouço destas rochas é formado por intraclastos angulosos de sílex em matriz riolítica de

coloração rosa (Figura 8). Possuem também vesículas e drusas milimétricas preenchidas por cristais de quartzo hialino.



Figura 9. (A) arenitos com estratificação cruzada de baixo ângulo e acanalada no porto de Beneficente. (B) desenho interpretativo de A mostrando os sets com estratificação. (C) arenitos e argilitos com espessamento ascendente sobrepostos aos arenitos mostrados em A. (D) arenitos tabulares com marcas de onda. (E) marcas de onda do topo dos arenitos. (F) arenito com estratificação plano-paralela, próximo à localidade de Prainha.

Os arenitos ocorrem como camadas tabulares com mergulho de 5º a 10º para SE, possuem granulação variando de fina a média, são bem selecionados e de coloração amarela ou avermelhada. As estruturas sedimentares presentes são estratificação cruzada acanalada, tabular de baixo ângulo, plano-paralela, lineação de partição, laminações convolutas e marcas de onda. As estratificações cruzadas acanaladas e cruzadas de baixo ângulo ocorrem nos arenitos de granulação fina a média, enquanto nos arenitos de granulação fina, predominam estratificações plano-paralelas e marcas de onda. As outras estruturas, lineação de partição e laminações convolutas, ocorrem em ambas litologias.



Figura 10. Aspectos petrográficos dos arenitos encontrados entre Prainha e Beneficente. (A) grãos de quartzo subarredondados e angulosos bem selecionados com grãos de fosfatos indicados pelas setas. (B) detalhe mostrando contato pontual e bordas recobertas por argilominerais.

A composição mineralógica dos arenitos são grãos de quartzo, argilominerais e, subordinadamente, grãos de fosfatos, além de outros minerais opacos cimentados por sílica. Os grãos são bem selecionados, subarredondados e subangulosos com contatos pontuais e bordas recobertas por argilominerais cimentados por sílica. Os grãos de fosfatos, identificados como colofânio por Araújo *et al.* (1978) nos arenitos da região, encontram-se subarredondados apresentando coloração verde-escura ou sendo quase opaco (Figura 10).

Siltitos e argilitos, assim como os arenitos, ocorrem como camadas tabulares com mergulhos para SE e coloração avermelhada e cinza esbranquiçado. Intercalam-se aos arenitos apresentando espessamento ascendente. As estruturas sedimentares presentes são laminações plano-paralelas, convolutas e marcas de onda. Os siltitos, geralmente são turbiditos, possuindo seqüência de Bouma incompleta apresentando os fácies Ta, Tb e Tc (Figura 11). Outra forma de ocorrência de arenitos e siltitos são camadas dobradas e com estruturas de escorregamento onde fragmentos de arenitos encontram-se imersos em matriz argilosiltosa (Figuras 11E e 11F).



Figura 11. (A) arenitos finos, siltitos e argilitos tabulares branco-acinzentados aflorantes 15 km a oeste da Fazenda Silva. (B) fácies Ta, Tb e Tc da seqüência de Bouma identificadas nestes arenitos. As setas marcam as seqüências. (C) desenho ideal da Seqüência de Bouma para caracterizar turbiditos.



Figura 12. (A) siltitos com laminação plano-paralela. (B) marcas de onda encontradas nos siltitos. (C) argilito maciço avermelhado próximo a sede municipal de Apuí. (D) detalhe de C mostrando manchas de romanechita nos argilitos. (E) Estrutura de escorregamento em argilitos e siltitos próximo ao rio Jatuarana. (F) blocos de arenito imersos em matriz silto-argilosa.

7.2. Relevo e acumulações coluvionares

O relevo típico ao longo da BR-230 e das vicinais da região é formado por colinas e

raros planaltos desenvolvidos sobre rochas sedimentares do Grupo Alto Tapajós (Figura 12).

O colúvio é formado por fragmentos de crosta ferruginosa com até 30 cm de diâmetro envolvidos por matriz argilo-arenosa amarelada (Figura 13). Possui aproximadamente 2m de espessura, o arcabouço é formado por oxi-hidróxidos de ferro, grãos de quartzo arredondados, gibbsita e matriz caulinítica friável amarelada. Sobre estes horizontes o Latossolo amarelo, normalmente com menos de 1 m de espessura (Figura 13).



Figura 13. Relevo típico da região formado por planaltos e vales. Foto tirada próximo ao rio Acari.



Figura 14. Cobertura coluvionar encontrada ao longo da BR-230. (A) colúvio ferruginoso cortado por falha normal e recoberto por Latossolo. (B) detalhe do colúvio mostrando os fragmentos ferruginosos centimétricos. (C) textura interna dos fragmentos ferruginosos com concreções arenosas, avermelhadas, envolvidas por cimento de goethita e gibbsita.

8. MODO DE OCORRÊNCIAS DO MANGANÊS

O manganês na forma de oxi-hidróxidos ocorre em rochas sedimentares, crostas lateríticas e acumulações coluvionares com fragmentos de crostas manganesíferas e ferruginosas em matriz argilosa.

8.1. Rochas sedimentares manganesíferas

Na região de Apuí foram encontrados acumulações de oxi-hidróxidos de manganês nos argilitos e siltitos avermelhados de Beneficente, nas proximidades da Fazenda Silva e próximo à sede municipal de Apuí. Nestas rochas o manganês ocorre como romanechita, manjiroita, criptomelana e pirolusita (Figuras 14 e 15). Forma laminações plano-paralelas em camadas tabulares e laminações convolutas ou como fragmentos de até 5 cm em lentes sigmoidais de depósitos de escorregamento. Em Beneficente aparecem limitadas no topo por níveis de hematita e goethita compactas com grãos de quartzo angulosos disseminados (Figuras 16 e 17).


Figura 15. (A) bloco de manganês com estruturas reliquiares em forma de laminações, indicadas pelas setas amarelas. Setas brancas mostram porções de goethita dispersas na base. (B) fraturas em arenitos preenchidas por oxi-hidróxidos de manganês. (C e D) camadas e lâminas de romanechita, manjiroita e criptomelana com fraturas preenchidas por pirolusita intercalado com níveis de goethita no siltito. Minerais identificados por DRX de amostra pulverizada.

As camadas de manganês variam de compactas a friáveis com espessura média de 8 cm com 10 a 20 m de extensão (Figura 15). As lentes sigmoidais com até 2 m de espessura, possuem feições de escorregamentos, com melhor exposição no interior das galerias em Beneficente (Figura 17). São compostas por intraclastos de manganês e de arenito sustentados por matriz silto-argilosa vermelha com gradação inversa e camadas dobradas, normalmente limitados por níveis de goethita marrom amarelada (Figura 17).





Figura 17. (A) Detalhe do contato das lentes sigmoidais com os níveis centimétricos de hematita e goethita sobrepostos. (B) detalhe dos níveis ferruginosos. Massa de hematita e goethita com grãos de quarzto anguloso dispersos.

Sobreposto ao nível de goethita e hematita ocorrem materiais argilo-arenosos friáveis amarelo-esbranquiçados, seguido de camadas de arenito grosso cinza-avermelhado friável, com estratificação cruzada incipiente e discordância angular com as rochas abaixo. O embasamento destas rochas são os arenitos encontrados no rio Aripuanã e descritos anteriormente. A litoestratigrafia destas rochas indica parte de uma seqüência transgressiva composta por uma unidade de arenitos recoberta por outra de siltitos e argilitos avermelhados (Figura 18).





Figura 18. (A) Lentes sigmoidais com fragmentos de romanechita no siltito vermelho. (B) Desenho interpretativo de A destacando as evidências de escorregamento com linhas de paleofluxo para SE. (C) Detalhes das lentes mostrando efeitos de escorregamento com blocos de arenitos e fragmentos centimétricos de romanechita em camadas dobradas (D) desenho interpretativo de D.

LITOLOGIA E ESTRUTURAS



Figura 19. Coluna litoestratigráfica integrada de Beneficente. Altura aproximada = 50 m.

8.2. Crostas e colúvios manganesíferos

8.2.1. Beneficente

O perfil intempérico de Beneficente é constituído da base para o topo por crosta manganesífera, horizonte pisolítico ferruginoso e Latossolo (Figura 20). A crosta manganesífera com 1,5 m de espessura, devido a sua textura e conteúdo de manganês, é dividida, da base para o topo em maciça e vermiforme (Figuras 20). A crosta maciça possui

coloração variando de cinza-escura a cinza-azulada, brilho terroso ou submetálico, porções compactas, às vezes com sobrecrescimento botroidal, porções pulverulentas e matriz argiloarenosa marrom-amarelada (Figura 20). A crosta vermiforme com 0,7 m de espessura possui na sua base maior conteúdo de matriz, sendo esta de coloração amarelo-ocre e amareloavermelhada, aumentando da base para o topo deste sub-horizonte (Figura 21). O material manganesífero apresenta-se em forma de concreções, é homogêneo, poroso e com grãos de quartzo subarredondados (Figura21).



Figura 20. (A) desenho esquemático do perfil de Beneficente. (B) identificação dos horizontes encontrados neste perfil. (C) detalhe da crosta manganesífera maciça.



Figura 21. (A) contato entre a crosta vermiforme, o horizonte pisolítico e o Latossolo. (B) detalhe da crosta vermiforme com concreções de manganês em matriz argilo-arenosa. (C) detalhe do horizonte pisolítico com pisólitos de goethita e romanechita além de fragmentos angulosos de goethita cimentados por gibbsita e caulinita. (D) fragmento de romanechita cimentada por gibbsita e caulinita no horizonte pisolítico.

O horizonte pisolítico ferruginoso, com espessura de 2 a 10 cm, está em contato brusco com o a crosta vermiforme abaixo e o Latossolo acima (Figura 21). Apresenta coloração vermelho-amarelada, é composto por pisólitos e oólitos ferruginosos vermelhoamarelados cimentados por matriz de gibbsita e caulinita. Estes possuem núcleo composto por litorelictos de crosta manganesífera, assim como grãos angulosos e arredondados de quartzo leitoso, hematita e goethita (Figura 21). O Latossolo possui cerca de 7 m de espessura, apresenta coloração amarela com manchas colunares brancas e avermelhadas (Figura 21).

O hidróxido romanechita é o mineral de manganês predominante encontrado na crosta manganesífera, seguido de holandita e litioforita. Outros minerais comuns encontrados

são goethita, caulinita e quartzo (Figuras 22 e 23). Por análise através de DRX o mineral de manganês identificado foi a romanechita, aparentando ser o mineral predominante das crostas, apagando possíveis reflexões de outros oxi-hidróxidos de manganês (Figura 22). Os minerais, holandita e litioforita foram identicados por MEV/SED, onde juntamente com romanechita apresentam-se como massas compactas ou com hábito acicular (Figura 23).



2 0 Figura 22. Minerais identificados por DRX no perfil Beneficente. R – romanechita, Go – goethita, C – caulinita, Q – quartzo e H – hematita.



Figura 23. (A) grão de quartzo em massa de romanechita. Notar aspecto radial da romanechita e contramoldes de prováveis grãos dissolvidos. (B) detalhe mostrando hábito acicular de romanechita e holandita. (C) crescimento acicular de holandita e litioforita em poros da crosta. (D) contato entre gibbsita, indicada pelas setas, e cristais aciculares de holandita e litioforita. (E) grão de quartzo corroído. (D) detalhe da corrosão desenvolvida na superfície do mineral.

8.2.2. Holanda

O perfil Holanda é composto da base para o topo por uma crosta manganesífera maciça na base e vermiforme no topo (Figura 24). Tem 4 m de altura, aflora por 30 m de extensão e possui pequenas grutas realçadas, provavelmente, por erosão diferencial causada pela água no período de cheia do rio (Figuras 24 e 25).

A crosta maciça apresenta estruturas reliquiares como laminações incipientes, porções compactas e endurecidas de romanechita e holandita com brilho variando de submetálico a opaco, coloração cinza-escura e intercrescida com massas de goethita e porcoes argiloarenosas (Figura 25). A crosta vermiforme apresenta maior quantidade de matriz arenoargilosa e coloração amarelo-esbranquiçada com manchas avermelhadas (Figura 25). Para o topo deste horizonte a matriz é mais argilosa com aparecimento de proto-pisólitos de romanechita e porções pulverulentas formadas por caulinita, hematita e goethita (Figura 25).



Figura 24. Perfil intempérico com crosta manganesífera do Holanda.



Figura 25. (A) afloramento da crosta manganesífera do perfil Holanda. (B) detalhe da crosta maciça. (C) detalhe do horizonte vermiforme. (D) fragmento do topo do horizonte vermiforme onde se observa porções arredondadas escuras (protopisolíticas) de romanechita envolvidas por massa de goethita e hematita.

Os minerais de manganês são de difícil identificação por DRX, conseqüência do baixo grau de cristalização destes e da abundante presença de quartzo, o qual, com suas reflexões, muitas vezes encobrem a reflexão dos minerais de manganês. Entretanto por DRX foram identificados romanechita e vernadita enquanto holandita e litioforita foram identificados apenas por MEV (Figuras 26 e 27). Associados a estes minerais ocorre goethita, especialmente em amostras do topo (Figura 26). Através de análises de MEV/SED puderam-se identificar agregados de cristais de pirolusita preenchendo fissuras na massa de romanechita (Figura 27). Cristalitos com hábitos aciculares de holandita e litioforita intercrescidos nos espaços entre grãos de quartzo e a massa de romanechita. Estes minerais apresentam aspectos graminosos/radiais e, além de estarem sobrecrescidos na superfície da massa de romanechita, em alguns pontos, ocorrem sobrecrescidos na superfície de grãos de quartzo (Figura 27).



Figura 26. Difratogramas dos minerais de ferro e manganês encontrados no perfil Holanda.



Figura 27. (A) pirolusita intercrescida em fissura da crosta de romanechita. (B e C) grão de quartzo em contato com cristalitos aciculares de romanechita e holandita. (D) detalhe de cristalitos aciculares de holandita e litioforita.

8.2.3. Cotovelo

Neste local são encontrados blocos angulosos e subarredondados ferro-manganesíferos com até 1 m de diâmetro, dispersos na superfície do terreno. O perfil descrito neste local é composto da base para o topo por crosta manganesífera, crosta ferruginosa, colúvio e Latossolo (Figura 28).

A crosta manganesífera é maciça, sub-horizontal com leve mergulho para SW, estruturas de acamamento incipientes, provavelmente reliquiares da rocha-mãe sedimentar, brilho submetálico ou terroso e coloração cinza-escura (Figura 29). Lateralmente grada para porções ferro-manganesíferas e ferruginosas vermiformes (Figura 29).



Figura 28. Perfil integrado de Cotovelo com espessuras médias dos horizontes encontrados.

O horizonte coluvionar é formado por fragmentos, concreções, pisólitos e oólitos manganesíferos e ferruginosos, imersos em matriz argilosa amarelada, às vezes com manchas avermelhadas. Os fragmentos dentro deste horizonte alcançam até 20 cm de diâmetro, dispostos caoticamente na matriz apresentando leve gradação inversa. Fragmentos manganesíferos, internamente, são pulverulentos, exibem intercrescimento com massas de argila amarelo-avermelhadas ou são porosos com algumas feições subarredondadas (Figura 29).

Os pisólitos exibem núcleos com fragmentos de crostas manganesíferas, ferruginosas ou aglomerados de crostas e fragmentos de rochas com estruturas reliquiares e grânulos de quartzo leitoso. Nestes, oxi-hidróxidos de manganês apresentam brilho submetálico e terroso, poros, textura radial e grãos de quartzo. Os pisólitos ferruginosos são vermelhos, marromavermelhados e marrom-amarelada e são mais porosos que os de manganês (Figura 30). O Latossolo, acima do colúvio, é predominantemente argiloso, amarelo-avermelhado, com manchas colunares vermelhas e raras concreções ferruginosas dispersas.



Figura 29. (A) crosta manganesífera de aspecto subhorizontal com feições reliquiares de estratificação indicadas pelas setas amarelas. (B) detalhe do material da crosta exibindo brilho submetálico e aspecto pulverulento. (C) fragmento de material manganesífero espalhados na superfície do terreno. (D) detalhe do horizonte coluvionar. (E) amostra de fragmento rico em oxi-hidróxidos de manganês do colúvio. (F) detalhe de crosta ferromanganesífera.

Os minerais de manganês são romanechita e holandita, seguidos de litioforita (Figura 31). Os dois primeiros identificados por DRX formando massas criptocristalinas, enquanto a litioforita ocorre no córtex de pisólitos intercalada com caulinita (Figura 32). Nos poros encontram-se cristalitos aciculares de romanechita e a holandita com crescimento em treliça

(Figura 32). Gibbsita é comum preenchendo espaços das massas de romanechita e holandita (Figura 32).



Figura 30. Pisólitos do topo do perfil Cotovelo. (A) pisólito manganesífero com núcleo apresentando fragmento de crosta de aspecto radial. (B) pisólito ferruginoso com córtex manganesífero. Núcleo formado por aglomerados de goethita e grãos angulosos de quartzo leitoso.



Figura 31. Difratogramas de fragmentos e pisólitos de manganês de Cotovelo.



Figura 32. (A) cristalitos aciculares de holandita em contato com caulinita. (B) contato entre gibbsita e minerais de manganês. (C) bandas ricas em litioforita (cinza-claro) e ricas em caulinita (cinza-escuro) no córtex dos pisólitos vistas em imagens de elétrons espalhados. (D) espectro de MEV/SED do córtex com litioforita e caulinita.

8.2.4. Zé Julião

O perfil Zé Julião, próximo ao rio Acari, é um coluvio de 6,5 m de espessura formado por fragmentos de até 40 cm de diâmetro e pisólitos manganesíferos e subordinadamente ferruginosos com matriz argilo-arenosa vermelha recobrindo siltito vemelho (Figura 33). Este apresenta laminação plano-paralela incipiente, manchas esbranquiçadas, brilho micáceo e está em contato brusco com o horizonte coluvionar acima.

Na base do colúvio os fragmentos manganesíferos são muito angulosos, porosos e ricos em grãos de quartzo, enquanto no nível intermediário há fragmentos ferruginosos, marrom-amarelados e subarredondados (Figura 34). Acima do nível intermediário ferruginoso os fragmentos manganesíferos são menos porosos e om poucos grãos de quartzo. Associados ocorrem pisólitos ferro-manganesíferos, semelhantes ao de Cotovelo (Figura 34).

O delgado horizonte de solo acima do horizonte coluvionar (15 cm) é composto por pisólitos manganesíferos e ferruginosos dispostos em matriz argilo-arenosa de coloração amarelo-ocre além de fragmentos manganesíferos rolados.



Figura 33. Perfil esquemático do colúvio de Zé Julião.



Figura 34. (A) fragmento manganesífero rico em grãos de quartzo retirado da base do horizonte coluvionar. (B) fragmento maciço subarredondado do topo do colúvio. (C) fragmento manganesífero com hábito botroidal. (D) Grãos de quartzo subarredondados e fragmentos milimétricos angulosos manganesíferos retirados da matriz da base do colúvio. (E) pisólito ferruginoso recoberto por córtex de oxi-hidróxidos de manganês. (F) detalhe de pisólitos com núcleos manganesíferos recobertos por outras gerações de oxi-hidróxidos de manganês.

Os principais minerais de manganês encontrados compondo os fragmentos do colúvio são romanechita e holandita seguidos de litioforita (Figura 35). Outros minerais comuns são caulinita, gibbsita, goethita, hematita e illita. Um mineral acessório encontrado, especialmente nos pisólitos é a cerianita. Romanechita e holandita compõem a massa manganesífera que forma grande parte dos fragmentos e pisólitos no colúvio (Figura 35).



Figura 35. (A) difratograma de fragmento da base do colúvio do perfil Zé Julião. (B) Composição mineralógica do siltito vermelho da base do perfil. (C) reflexões de gibbsita, romanechita e hematita em núcleo de pisólito. (D) reflexões de gibbsita e caulinita em córtex de pisólito.

Em imagens de MEV, podem-se ver folhas de litioforita preenchendo cavidades, enquanto romanechita e holandita, apesar de comporem massas compactas, apresentam-se também como cristalitos aciculares (Figura 36). Outra forma de ocorrência da litioforita é junto com caulinita e goethita no córtex de pisólitos. Romanechita e holandita também aparecem formando núcleos dos pisólitos, onde, também e encontrado o mineral acessório cerianita. Este mineral ocorre preenchendo fissuras no núcleo de pisólitos manganesíferos, o qual é identificado por imagens de elétrons espalhados (Figura 36).

O quartzo encontra-se como grãos minerais subarredondados a arredondados nos fragmentos do colúvio, núcleo dos pisólitos e na matriz. Caulinita e illita ocorrem na matriz do colúvio e do siltito vermelho, enquanto a gibbsita é bem cristalizada e entre os cristalitos de litioforita e/ou caulinita (Figura 36). Goethita é o mineral dos fragmentos, núcleos e córtex de pisólitos ferruginosos. Hematita, identificado apenas por DRX, ocorre como mineral acessório entre os fragmentos ferruginosos e entre os argilominerais no siltito vermelho.



Figura 36. (A e B) detalhes de agregado de folhas de litioforita em contato com gibbsita. (C) *booklets* de caulinita intercrescidos em massa de romanechita. (D) pisólito com núcleo de romanechita e holandita recoberto por córtex de caulinita, litioforita e goethita. (E) detalhe do núcleo do pisólito em imagem de elétrons espalhados mostrando intercrescimento de cerianita (branco) entre os oxi-hidróxidos de manganês (cinza-claro). (F) espectro analítico da cerianita obtidos com MEV/SED no núcleo do pisólito.

8.2.5. Fazenda Silva e Fazenda Floresta

O perfil estratigráfico em Fazenda Silva é composto da base para o topo por siltito cinza, siltito e argilito avermelhado com níveis manganesíferos e ferruginosos e colúvio (Figura 37).

Os siltitos acinzentados afloram nas partes mais baixas do relevo como margens de igarapés chegando a 4 m de espessura. Os siltitos vermelhos acima, apresentam camadas tabulares com laminações plano-paralelas ou camadas dobradas com laminações convolutas e estruturas de ejeção entre outras deformações com lâminas de oxi-hidróxidos de manganês acompanhando as deformações (Figuras 38, 39 e 40).

No colúvio, o nível inferior é manganesífero com 0,5 m de espessura, constituído por pisólitos, fragmentos arredondados ricos em oxi-hidróxidos de manganês com até 20 cm de diâmetro e matriz argilosa vermelho-amarelada (Figura 38). Os fragmentos são muito mal selecionados dispostos caoticamente na matriz argilosa. O nível superior, com 1,5 m de espessura, é formado por pisólitos e fragmentos de até 15 cm ferruginosos e subordinadamente manganesíferos em matriz argilosa amarelada.

No solo encontram-se blocos de manganês com até 0,5 m de diâmetro e fragmentos menores ferruginosos, maciços ou laminados dispersos em uma área de aproximadamente 70.000 m² (Figura 41).



Figura 37. Perfil integrado da área de ocorrência na Fazenda Silva com altura aproximada de 10 m.



Figura 38. (A) horizonte argiloso avermelhado com lâminas de manganês. (B) horizonte argiloso mosqueado com camada de manganês. (C) horizonte ferruginoso na forma de camadas incipientes. (D) fragmentos do horizonte manganesífero coluvionar.



Figura 39. (A) camadas de siltito avermelhado com manganês da Fazenda Silva com mergulho para norte. (B) oxi-hidróxidos de manganês de habito botroidal entre as camadas do siltito.



Figura 40. Deformações sinsedimentares. (A) lâminas de siltito manganesífero em dobras recumbentes. (B) camada de siltito manganesífero dobrado com linha de charneira exibindo direção NW-SE. (C) dobra em S com oxi-hidróxidos de manganês acompanhando as laminações. (D) siltito com estrutura de ejeção.



Figura 41. Afloramento de blocos de manganesíferos na Fazenda Silva (A) e fragmentos recolhidos da Fazenda Floresta (B).

Na Fazenda Floresta afloram a fragmentos manganesíferos e ferruginosos arredondados ao longo da encosta de uma colina e são menos expressivos que em Fazenda Silva. Os fragmentos com oxi-hidróxidos de manganês possuem brilho submetálico e opaco, geralmente com porções ferruginosas marrom-amareladas intercrescidas nas fissuras (Figura 41). Fragmentos ferruginosos formam camadas compactas marrom-amareladas. A falta de bons afloramentos dificulta a interpretação de um perfil estratigráfico ou intempérico desta área. Todavia, em virtude da proximidade e da similaridade das amostras coletadas, as ocorrências podem ser correlacionáveis com o perfil descrito em Fazenda Silva.



Figura 42. Difratogramas de criptomelana e pirolusita encontrados em amostras de Fazenda Silva e Fazenda Floresta.

O mineral de manganês predominante em ambos locais é a criptomelana, seguido de pirolusita como mineral acessório (Figura 42). A criptomelana apresenta-se como cristalitos aciculares entrelaçados ou como sobrecrescimento botroidal (Figura 43). A pirolusita é encontrada como massas de cristalitos fibrosos entre a criptomelana (Figura 43). Outros

minerais comumente encontrados são caulinita na matriz argilosa, goethita nos horizontes ferruginosos e gibbsita como cristais euédricos entre massas de criptomelana (Figura 43).



Figura 43. (A) criptomelana acicular preenchendo fissura em amostra de manganês da Fazenda Floresta. (B) detalhe de A. (C) sobrecrescimento botroidal da criptomelana. (D) massas de cristais fibrosos de pirolusita. (E) aspecto coloforme de goethita intercrescida nas fissuras da massa de criptomelana. (F) cristais euédricos de gibbsita encontrada em poros da criptomelana.

9. CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS

9.1.Elementos maiores

Os elementos maiores predominantes nos locais estudados são MnO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ e quantidades significativas de P₂O₅. O K₂O e o CaO, apesar dos teores muito baixos (0,04-0,07%), acompanham o MnO (Tabela 3 e Figura 44). Destes, o K₂O aumenta consideravelmente em Fazenda Silva e Fazenda Floresta, correlato ao predomínio de criptomelana. SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e P₂O₅ não apresentam relação com os horizontes ricos em MnO. Aumentam no horizonte pisolítico, Latossolo, alguns níveis da crosta vermiforme e do colúvio (Figura 44).

O P₂O₅ apresenta teores altos, quando comparados a média crustal, em todos os pontos estudados, aumentando da base para o topo do perfil Beneficente e na amostra de manganês primário daquele ponto. Em Holanda e Zé Julião os teores também são elevados, mas não apresentam padrão ao longo do perfil (Tabela 3). TiO₂ não apresenta teores altos, todavia, acompanha o padrão do P₂O₅ no perfil Beneficente (Figura 44). O teor mais alto deste elemento encontra-se no siltito vermelho, base do Zé Julião (Tabela 3).

O MnO não apresenta diferença entre crosta maciça e vermiforme em Beneficente, todavia em Holanda a porção mediana da crosta vermiforme é mais pobre que a base e o topo deste perfil (Figura 44). No perfil Zé Julião, este elemento é quase nulo no siltito vermelho, aumenta na base do colúvio com diminuição para o topo deste (Figura 44).

SiO₂ aumenta consideravelmente no Latossolo, porção mediana da crosta vermiforme de Holanda, siltito vermelho e topo do perfil Zé Julião. Os conteúdos de Al_2O_3 e Fe_2O_3 possuem aumento discreto para o topo do perfil, com exceção para o perfil Zé Julião onde o Al_2O_3 é alto no siltito vermelho (Figura 44).

Local	Horizonte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	MnO	Cr ₂ O ₃	PF
		46,54	14,07	26,42	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,78	0,81	0,05	0,07	11,20
	Latossolo	46,42	18,27	22,66	<0,01	0,02	<0,01	0,01	1,04	0,75	0,05	0,04	10,60
inte	Horizonte												
efice	pisolítico	33,10	13,97	40,92	<0,01	0,01	<0,01	0,02	0,73	0,54	0,53	0,21	9,10
Ben		10,88	2,8	6,09	<0,01	0,07	<0,01	0,07	0,19	0,77	54,49	0,03	10,70
erfil	Crosta	12,73	1,73	2,83	<0,01	0,06	<0,01	0,07	0,15	0,43	58,99	0,02	9,90
P	vermiforme	10,48	1,18	2,17	<0,01	0,05	<0,01	0,05	0,09	0,35	55,55	0,01	9,30
	Crosta maciça	14,60	1,62	3,41	<0,01	0,05	<0,01	0,04	0,11	0,4	55,95	0,03	9,80
	Manganês primário	4,00	1,00	1,00	<0,01	0,06	0,02	0,16	0,06	0,81	61,00	0,002	11,00
	*	14,22	5,99	18,21	<0,01	0,2	<0,01	0,07	0,28	0,42	38,88	0,02	11,90
da		19,56	7,80	14,33	<0,01	0,06	<0,01	0,13	0,36	0,34	35,86	0,02	11,50
lolan	Crosta	33,19	10,93	15,58	<0,01	0,02	<0,01	0,08	0,56	0,35	22,51	0,02	10,70
fil F	vermiforme	21,38	7,68	17,52	<0,01	0,05	<0,01	0,04	0,46	0,44	32,38	0,03	11,50
Per	Crosta	23,59	5,81	1,37	<0,01	0,06	<0,01	0,07	0,22	0,27	46,93	0,01	10,60
	maciça	0,75	0,77	1,54	<0,01	0,11	0,01	0,17	0,03	0,41	68,95	0,06	11,20
Cotovelo	Colúvio	4,68	5,38	3,08	<0,01	0,08	0,02	0,28	0,17	0,43	53,32	0,07	12,50
Fazenda													
Silva	Colúvio	0,95	1,21	11,32	<0,01	0,12	0,02	2,21	0,04	0,41	61,78	0,12	17,90
Fazenda													
Floresta	Colúvio	1,85	2,01	40,62	0,17	0,12	0,01	2,49	0,04	1,41	36,70	0,06	13,80
	Latossolo	39,43	10,00	25,03	<0,01	0,02	<0,01	0,06	0,43	0,31	11,27	0,11	10,50
		10,12	14,23	33,88	<0,01	0,03	<0,01	0,11	0,49	0,41	20,69	0,06	15,10
0	Colúvio	14,88	18,80	40,28	<0,01	0,02	<0,01	0,07	0,72	0,16	8,32	0,09	14,70
lliã		10,58	12,66	20,63	<0,01	0,05	<0,01	0,16	0,5	0,33	32,95	0,11	13,20
Zé J		9,33	10,88	21,30	<0,01	0,07	0,01	0,22	0,47	0,37	34,86	0,08	13,20
erfil		5,14	3,80	9,76	<0,01	0,09	0,01	0,25	0,18	0,43	47,90	0,01	11,50
d,		5,28	4,33	18,74	<0,01	0,06	<0,01	0,14	0,29	0,55	45,80	0,03	12,00
		4,95	4,21	14,46	<0,01	0,05	<0,01	0,18	0,35	0,55	49,58	0,03	12,70
	Siltito	40.44	21.25	12.04	0.12	0.01	0.02	0.55	0.07	0.17	0.04	0.01	10.00
	vermelho	40,44	31,27	13,96	0,13	0,01	0,02	0,66	0,97	0,17	0,04	0,01	12,30
Crosta c	ontinental	57,40	15,90	9,12	5,31	7,41	3,11	1,32	0,90	0,15	0,10	0,01	

Tabela 3. Abundância dos elementos maiores nas ocorrências estudadas. Média crustal segundo Taylor e McLennan (1985). PF – perda ao fogo.





9.2. Elementos-traço

O padrão geoquímico dos elementos-traço na área de estudo, comparado com a média crustal, mostra que Ba, Co, Zn, V, Zr, Cu, Pb, Ga, As, Mo, Tl, Cd, Th, U, Be, Hf, Cs e Ag encontram-se mais concentrados, enquanto, Ni, Sr, Rb e Sc são mais empobrecidos. Y e Nb apresentam valores similares aos da média crustal (Tabela 4).

Os elementos que apresentam maior relação com os horizontes ricos em manganês são Ba, Co, Zn, Ni, Cu, Pb, As, Rb, Mo, Cd, Tl e Ga (Figura 45). O Ba encontra-se geralmente acima do limite de detecção (Tabela 4), e junto com os elementos Co, Zn, Ni, Cd e Tl mostram maiores contraste com relação aos demais ao passarem da crosta manganesífera para os demais horizontes (Figura 45).

O Co é maior na base do perfil Holanda e no colúvio do Cotovelo. Valores de Zn são altos na Fazenda Silva e Fazenda Floresta enquanto Cu, Pb e Sr são mais elevados na base do colúvio Zé Julião (Tabela 4). Nos horizontes pobres em manganês predominam as concentrações de V, Zr, Cr, Sc, Y, Nb, Th, U, Hf e Sb (Figura 45) onde Cr, Sb e Th encontram-se mais elevados no horizonte pisolítico ferruginoso.

Tabela 4. Conter	údo de elemento	s traço co	ompara	dos coi	m a mé	édia crı	ıstal. V	alores	da mé	śdia cr	ustal d	le Tay	lor e					McLe	ennan	(198;	5).			
Local	Horizonte	Ba	C_0	Σn	Λ	Zr	Cu	Pb	Ni	Ga	\mathbf{Sr}	\mathbf{As}	Y Y	Ch J	п с	d L	Rŀ	Nb	Sc	Mo	Hg	\mathbf{Ag}	Μ	Be
	I atossolo	768,0	2,2	5,0	328,0	583,6	9,3	7,3	6,1	45,1	42,2	41,0	19,9 1	5,6 <	0,1 <(),1 10	7 0,3	18,7	, 19,0	3,9	0,1	$<\!0,1$	3,7	$<\!\!1,\!0$
ətt	01000000	1038,0	1,6	4,0	233,0	733,0	7,9	10,3	3,4	36,9	57	28,5	26 2	0,8 <	0,1 <(),1 10	9 0,2	24,7	, 19,0	2,2	0,1	$<\!0,1$	3,4	$<\!\!1,\!\!0$
นอวเมือ	Horizonte pisolítico	1536	14,6	9,0	445,0	547,2	8,5	39,1	11,8	46,3	81,5	26,1	21,9 2	8,7	0,2 <(),1 8	^{2,0} 6	16,7	, 22,0	4,2	0,2	1,0	2,9	1,0
uəg	C	>50000	1266,0	258,0	478,0	239,9	50,8	42,8	61,8	61,0	74,4	86,1	24,2	4,6 1	2,8 2	,6 5	2 1,3	4,3	9,0	26,3	0,3	1,7	1,5	12,0
erfil	Crosta vermiforme	>50000	1310,0	320,0	363,0	157,5	30,9	27,4	112,2	57,0	46,7 1	14,9	10,4	3,8 2	4,6 2	9 4	7 1,2	2,7	, 5,0	29,6	0,3	2,4	<0,5	13,0
Ъ		>50000	1356,0	296,0	268,0	95,1	31,5	15,6	83,6	65,7	32,3	83,9	8,7	2,4 1	8,5 2	ы 13	0 0,5	1,8	4,0	24,5	0,2	1,8	<0,5	10,0
	Crosta maciça	>50000	1331,0	298,0	242,0	102,1	34,6	15,4	105,7	61,3	37,4 1	01,5	9,9	3 1	6,4 2	,1 2	8 1,C	2,7	, 5,0	26,0	0,1	1,9	<0,5	12,0
Galerias Beneficente	Manganês primário	>50000	838,0	429,0	164,0	63,0	91,0	19,0	173,0	33,0	54,0 1	27,0	13,0	2,0 10	5,0 ¹	,8 5,) 2,2	1,0	6,0	25,0	0,46	1,7	<0,5	16,0
		>50000	446,0	153,0	229,0	242,3	23,6	23,2	47,3	63,9	94,9	44,0	14,5	9,6	8,5 3	.1 4	0 3,0	5,7	, 16,0	3,8	0,8	0,8	<0,5	14,0
вbп	Crosta	>50000	1047,0	213,0	674,0	296,4	20,3	49,5	64,2	62,6	102,1	33,7	20,9 1	6,9 1	8,5 3	8	8 5,5	7,2	15,0	8,7	0,6	0,6	<0,5	14,0
вЮІ	vermiforme	47531,0	668,5	208,0	608,0	415,6	16,0	39,8	42,3	39,6	30,6	31,7	17,8 1	5,6 1	4,9 2	,0 5	5,4,5	11,6	5 18,0	5,2	0,4	0,4	<0,5	7,0
a ià		>50000	1290,0	270,0	749,0	344,4	20,8	28,3	38,6	61,5	47	29,7	18,8 1	2,1 1	0,2 2	7 5	0 1.7	10,8	19,0	6,0	0,6	0,6	7,3	17,0
Per	Crosta macica	>50000	1756,0	274,0	427,0	169,2	28,4	9,5	59,6	63,1	67	9,8	19,8	6,8 1	0,9 5	,0 4	5 2,5	3,2	12,0	8,8	0,4	0,4	<0,5	22,0
		>50000	2696,0	712,0	522,0	17,7	52,9	12,3	188,1	69,4	125	11,8	39,0	1,4 2	3,4 17	,2 4	1 4,1	0,8	3,0	17,0	0,3	0,3	<0,5	21,0
Cotovelo	Colúvio	>50000	2597,0	602,0	83,0	117,0	59,0	188,1	223,2	56,0	183,6	18,4 4	42,8 1	0,4 49),8 11	,3 7,	3 5,3	4,1	20,0	19,7	7,1	7,1	<0,5	10,0
F. Silva	Colúvio	23891,0	440,3	2504,0	73,0	55,2	52,7	367,4	109,7	51,7	327	46,9	5,3	6,6 19	4,4 49	,6 1	8 18,	8 0,7	, 5,0	6,5	5,0	5,0	<0,5	11,0
F. Floresta	Colúvio	3251,0	547,4	1782,0	63,0	24,5	11,7	153,9	79,2	44,8	66,4	62,7	12,9	1,7 5	7,2 39	,4 2	9 26,	2 1,1	3,0	5,5	2,4	2,4	<0,5	5,0
	Latossolo	20413,0	453,3	88,0	284,0	389,4	386,1	529,3	57,1	38,0	50,7	78,6	18,0 3	8,9	5,2 0	5 5	9 2,3	10	16,0	10,1	0,7	0,7	5,1	8,0
		33348,0	782,4	130,0	467,0	490,0	565,6	237,8	72,2	50,6	103,4 1	37,0	26,0 3	9,5 1	0,1 0	5 11	5 2,0	12,2	40,0	11,1	1,6	1,6	3,4	10,0
ŝ		14632,0	317,7	66,0	668,0	356,9	330,4	168,7	26,4	70,5	58,8	30,1	20,2 3	9,4	5,4 0	r, x	3 1,2	17,8	38,0	5,6	1,4	1,4	3,4	4,0
ošili ošili	Colúvio	>50000	1203,0	165,0	508,0	411,6	743,3	196,5	42,5	59,9	328,2	27,3	27,0 3	1,1 1	6,7 1	4 9	3 2,0	8,4	1 34,0	11,3	2,1	2,1	<0,5	12,0
19 J.		>50000	1236,0	185,0	479,0	354,1	712,5	184, 8	62,7	61,9	390,1	43,2	26,7 2	6,9 1	4,9 1	,3 10	9 3,1	œ	30,0	12,4	2,2	2,2	<0,5	15,0
		>50000	1941,0	228,0	260,0	129,5	1333	109,2	70,7	72,1	579,7	40,6	17,5	9,9 2	5,1 2	,1 12	8 3,6	5,8	3 24,0	20,1	2,2	2,2	<0,5	21,0
		>50000	1713,0	199,0	249,0	253,6	753,9	367,7	82,1	88,6	998,9	53,1	25,1 1	6,3 1	9,3 0	7 12	4 5,3	6,6	5 26,0	22,7	2,1	2,1	<0,5	19,0
		>50000	1603,0	196,0	215,0	331,9	855	244,1	80,9	86,7	131,0	37,4	25,1 1	6,1 1	6,0 0	,8 12	8 6,2	2	, 23,0	20,8	1,8	1,8	<0,5	20,0
	Siltito vermelho	518,0	13,7	7,0	81,0	512,0	56,7	33,1	18,6	40,5	112,3	31,7	35,5 2	9,5 <	0,1 < 0),1 7	4 27,	2 24,2	14,0	3,2	$<\!0,1$	$<\!0,1$	9,2	4,0
Crosta Continental		250,0	29,0	80,0	230,0	100,0	75,0	8,0	128,0	18,0 2	260,0	1,0*	20,0	t,2 0	,3 0	,1 1,	1 37,	0,8,0	30,0	$1,0^{*}$	'	$1,0^{*}$	$1,0^{*}$	$1,5^{*}$

Sn < 2 ppm; Bi <2,8ppm; Sb<7,6 ppm; Se <0,5; Au (0,8 – 44,1 ppb), Cs < 0,9; Ta<2; Hf<20; (*ppb)

52



Figura 45. Conteúdo dos principais elementos traço com afinidade com a crosta ou colúvios manganesíferos nos perfis Beneficente, Holanda e Zé Julião.



Figura 46. Conteúdo de elementos traço com pouca ou nenhuma relação com crostas e colúvios manganesíferos.

9.3.Elementos terras raras

O conteúdo de ETR é mais elevado no topo da crosta e no Latossolo em Beneficente assim como no siltito vermelho em Zé Julião, mostrando que estes elementos apresentam maior relação com os níveis ferruginosos e argilosos (Figura 47). Nas fazendas Silva e Floresta o ΣETR é menor que 48 ppm enquanto no Latossolo de Beneficente e siltito vermelho do Zé Julião os teores aumentam para 234 e 624 ppm, respectivamente (Tabela 5). Na crosta manganesífera os valores ficam em torno de 62 a 330 ppm (Tabela 5).

A razão Ce/Ce* apresenta anomalia positiva na crosta do perfil Holanda e nos colúvios com exceção do perfil Beneficente e do siltito vermelho do Zé Julião (Tabela 5). Anomalias positivas de Eu/Eu* estão restritas a crosta do Beneficente, base e topo da crosta vermiforme do Holanda, no Cotovelo e na base do colúvio do Zé Julião. No horizonte pisolítico, Latossolo, siltito vermelho, topo do Zé Julião e colúvio das fazendas Silva e Floresta predominam anomalias negativas da razão Eu/Eu* (Tabela 5). O Tb, na crosta do Beneficente e no colúvio da Fazenda Floresta, apresenta marcante anomalia negativa (Tabela 5).

As curvas normalizadas dos ETR pelos condritos mostram predomínio de ETRL em relação aos ETRP no horizonte pisolítico e Latossolo do Beneficente, crosta do Holanda e perfil Zé Julião, enquanto na crosta de Beneficente, e nos coluvios de Cotovelo, Fazenda Silva e Fazenda Floresta existe pouca diferença no conteúdo de ETRL em relação aos ETRP (Figura 48). Entre os ETRL (La_N/Sm_N) o fracionamento é maior no horizonte pisolíticos e Latossolo do Beneficente, porção mediana da crosta vermiforme do Holanda, Fazenda Floresta, siltito vermelho e topo do colúvio do Zé Julião (Tabela 5). Entre os ETRP (Gd_N/Yb_N) o fracionamento é maior na base e no topo da crosta vermiforme em Beneficente, crosta maciça do Holanda e siltito vermelho do Zé Julião (Tabela 5).



Figura 47. Distribuição de ETR nos perfis Beneficente, Holanda e Zé Julião.

$Ce/Ce^* = Ce_N/(2/3La_N + 1/3Pr_N)$, normal	L_{aN}/Sm_N e Gd _N /Yb _N normalizados por condritos de Evensen <i>et al.</i> (1978). Eu/Eu* = E _N /((Sm _N)(Gd _N)) ^{1/2} ,
$= \Sigma La-Lu. ETRL/ETRP = (La-Sm)/(Eu-Lu)$	Tabela 5. Conteúdo de ETR comparados com a média da crosta continental Taylor e McLennan (1985). ZETR

																				S	57
Tabela 5. (La _N /Sm _N 6 condrito de	Conteúdo de ETR (e Gd _N /Yb _N normal e Evensen <i>et al.</i> (19	compara lizados 178).	idos con por cor	n a mé ıdritos	dia da de Ev	crosta /ensen	t conti et a	inenta I. (19	l Taylı 78). E	or e M ìu/Eu*	$cLen = E_1$	an (1 √/((Sn	985). 1 _N)(Gi	ΣΕΤΗ d _N)) ^{1/2}		: ΣLa-Lu. ETR 2e/Ce* = Ce _N /	L/ETRP ((2/3La _N	= (La-Sr + 1/3Pr _N	n)/(Eu-L) «), norm	ı). La _N /Yb _y alizados po	or or
Local	Horizontes	La	Ce	Pr	ΡN	Sm	Eu	Gd	Tb 1	Jy F	Io	Er T	m Y	b Lu	ΣET	R ETRL/ETRP	La _N /Sm _N	Gd_N/Yb_N	Ce/Ce*	Eu/Eu*	
	I atossolo	37,7	76,8	9,0	31,9	5,5	1,0	4,5	0,7	4,0	0,8	2,2 (,4 2	,8 0,	5 177,8	3 9,5	4,3	1,3	0,9	0,6	
	010000101	49,7	101, 4	11,9	42,4	7,3	1,4	5,8	6,0	5,0	1,0	3,0 (,5 3,	,7 0,	6 234,0	5 9,7	4,3	1,3	0,9	0,6	
əjuəo	Horizonte pisolítico	52,9	110,4	12,9	45,9	7,1	1,3	5,1	0,8	4,3	0,9	2,6 (,5 .3	,2 ,0	5 248,	4 11,9	4,7	1,3	0,9	0,7	
ujəu	Crosta	23,4	76,5	10,5	48,2	9,8	3,7	10,3	1,3	8,3	1,0	2,6 (5 2	,9 ,0	5 199,	5,4	1,5	2,9	1,2	1,1	
Ъę	vermiforme	10,8	23,0	2,7	10,9	2,3	2,0	2,2	0,2	4,0	0,5	1,6 (,3 1	,6 0,	2 62,3	3,9	2,9	1,1	0,9	2,7	
		8,1	18,3	2,9	13,8	2,8	2,0	2,1	0,1	2,9	0,3	1,0 (,2 0	.0 6,	2 55,6	4,7	1,8	6,7	0,9	2,5	
	Crosta maciça	10,0	20,5	3,3	15,0	3,3	2,9	2,4	0,1	2,8	0,3	1,2 (,2 1.	,1 0,	2 63,3	4,7	1,9	1,8	0,8	3,1	
Galerias Beneficente	Manganês primário	29,0	119,0	9,0	32,0	6,1	1,5	3,7	0,5	2,2	0,6	1,8 (,3 1,	,6 0,	2 207,	5 15,7	3,0	1,9	1,7	1,0	
		20,1	148,6	7,1	24,5	5,2	1,5	3,7	0,6	4,6	0,6	1,9 (,3 1	,0 0,	3 220,9) 13,3	2,4	1,6	2,9	1,0	
ı	Crosta	40,9	173,5	11,4	41,5	7,7	1,7	5,8	6,0	6,4	0,9	2,8 (,4 2	,8	4 297,	1 12,4	3,3	1,6	1,8	0,8	
spue	vermiforme	30,5	104,3	7,3	23,7	4,4	0,8	3,4	0,6	4,1	0,7	2,1 (,4 2	,5 ,0	4 185,2	2 11,3	4,4	1,1	1,5	0,6	
loH		25,1	246,1	6,8	23,0	4,9	1,5	4,0	0,7	4,9	0,8	2,6 (,4	,6 0,	4 323,8	8 17,1	3,2	1,3	4,2	1,0	
		36,9	247,5	10,7	38,2	7,7	2,1	5,9	0,9	5,9	0,8	2,3 (,4	,2 0,	3 361,8	8 16,4	3,0	2,1	2,8	0,9	
	Crosta maciça	32,8	126,0	19,0	82,7	18,2	4,9	16,1	2,1	14,7	2,2	5,8 (.9 5	,3 0,	7 331,4	4 5,3	1,1	2,5	1,3	0,9	
Cotovelo	Colúvio	27,4	160,2	7,2	27,6	7,8	3,6	11,3	1,2	12,1	2,0	5,0 (,8 4	,2 0,	6 271,() 5,6	2,2	2,2	2,5	1,2	
F. Silva	Colúvio	4,8	31,4	1,4	5,0	1,0	0,2	0,8	0,2	1,2	0,2	0,9 (,2 0,	,9 0,	1 48,3	9,3	2,9	0,8	2,7	0,5	
F. Floresta	Colúvio	4,5	9,8	1,0	3,7	0,7	0,1	0,8	<0,01	1,2	0,3	1,0 (,1 0	,5 0,	1 23,8	4,8	4,0	1,2	1,0	0,6	
		47,5	121,5	11,4	39,9	7,1	1,3	5,1	0,8	4,1	0,7	2,1 (,4	,3 0,	4 244,0	5 13,2	4,2	1,8	1,1	0,7	
		33,9	203,9	8,4	29,7	6,1	1,3	5,3	1,0	5,9	1,1	3,3 (,6 3,	,60,	5 304,6	5 12,5	3,5	1,2	2,6	0,7	
	Coltívio	34,8	100,5	7,3	26,0	4,8	1,1	4,3	0,8	4,7	6,0	2,8 (,5 3,	,0 0,	5 192,0) 9,3	4,5	1,2	1,3	0,8	
oğ		31,1	227,6	7,7	27,1	5,6	1,4	5,3	1,0	6,5	1,1	3,4 (,5 3,	,5 0,	5 322,3	3 12,9	3,5	1,3	3,2	0,8	
ilut		40,3	172,7	10,6	37,1	7,5	1,2	6,3	1,1	6,7	1,1	3,4 (,6 3,	,4 0,	5 292,5	5 11,0	3,4	1,5	1,8	0,5	
γŻ		18,8	110,9	5,4	20,8	4,5	3,2	5,0	0,7	5,3	0,7	1,9 (,3 1	,8 0,	3 179,0	5 8,4	2,6	2,2	2,5	2,1	
		31,0	128,3	8,0	29,0	6,3	3,2	5,9	1,0	6,9	1,0	2,9 (,5 3,	,0	4 227,4	4 8,2	3,1	1,6	1,8	1,6	
		34,8	122,8	8,8	32,7	6,6	2,6	6,0	1,0	7,1	. 0,9	2,9 (,4	,0 ,0	4 229,9	9 8,5	3,3	1,7	1,5	1,3	
	Siltito vermelho	138,9	288,5	31,6	110,2	18,8	3,5	14,1	1,8	7,3	1,2	3,7 (,6 4	,1 0,	6 624,9) 15,9	4,7	2,8	0,9	0,7	
	Crosta continental	16,0	33,0	3,9	16,0	3,5	1,1	3,3	0,6	3,7	0,7	2,2 (,3 2	,2 0,	3 87,0						


10.DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

10.1. Geologia e ambiente deposicional

Os arenitos de granulação fina com estratificação cruzada, arenitos em lençol (*sheet sandstones*) com estratificação plano-paralela e abundantes marcas de onda, encontrados na área de pesquisa, são produzidos a partir da deposição de sedimentos em ambientes de águas rasas. Os grãos de quartzo e fosfatos subarredondados a subangulosos encontrados nestas rochas, apesar de bem selecionados, demonstram pouco retrabalhamento físico.

Siltitos e argilitos na forma de turbiditos ou em camadas maciças, típicas de ambiente de baixa energia, podem representar os sedimentos depositados na porção mais profunda da bacia. Os depósitos de escorregamento (*slump beddings*) correspondem a produtos de instabilidade gravitacional nas áreas com maior ângulo de inclinação da bacia, gerados por simples acúmulo de sedimentos e/ou abalos sísmicos.

A litologia e as estruturas sedimentares demonstram dois sub-ambientes distintos: (1) arenitos de águas rasas e (2) siltitos e argilitos de águas profundas. Levando em consideração que bacias formadas em rifte continental, como é o caso da Bacia Alto Tapajós (Silva *et al.* 2003, Teixeira 2001, Santiago *et al.* 1980), são comumente preenchidas por sedimentos continentais, os subambientes interpretados assemelham-se a depósitos de um sistema lacustre. Ambientes marinhos que também produziriam estes tipos de depósitos seriam aqueles predominantes em margem de plataforma, incoerente com a bacia em questão.

No ambiente lacustre, os arenitos com estratificação cruzada formar-se-iam nas áreas rasas da bacia por correntes provocadas pelos ventos sobre a superfície do lago ou na desembocadura dos afluentes. Arenitos finos em lençol com marcas de onda correspondem a *sandflats* que bordejam a bacia, onde, a circulação do vento no lago ou correntes geostróficas podem ter formado estas estruturas (Figura 49). Os turbiditos que compreendem arenitos finos intercalados com argilitos seriam produzidos por correntes de turbidez induzidas por

deslizamentos (*slumps*). Processos gravitacionais, escorregamentos e deslizamentos (*slide and slumps*) são comuns em bacias lacustres, gerando fluxo de detritos (*debris flow*) formando rochas com deformação sinsedimentar (Figura 49), as quais são encontradas com freqüência na área de pesquisa. A sobreposição dos depósitos de águas profundas (siltitos e argilitos avermelhados) sobre os de águas rasas (arenitos com marcas de onda) demonstra uma subida do nível da água na bacia com mudança no ambiente geoquímico, onde os oxi-hidróxidos de manganês precipitaram durante este evento.

Quimicamente, as águas do lago, além da temperatura, estão relacionadas ao conteúdo de oxigênio dissolvido. Neste ambiente, grandes lagos são estratificados possuindo águas profundas pobres em oxigênio e águas superficiais ricas em oxigênio (Allen & Collinson 1986). Um limite redox (*redoxcline*) divide o ambiente redutor do oxidante. O manganês, por sua vez, em ambiente redutor permanece solúvel na forma Mn²⁺, precipitando na forma Mn³⁺ e Mn⁴⁺ como oxi-hidróxido quando entra no ambiente oxidante. A disponibilidade de outros elementos presentes nas águas como Ba, K, Na e Co, teria levado a formação de romanechita [(Ba, K, Mn²⁺, Co)₂Mn₅O₁₀.nH₂O], holandita [(Ba, K)₁₋₂Mn₈O₁₆.nH₂O], criptomelana (K₁. 2Mn₈O₁₆.nH₂O) e manjiroita [(Na,K)(Mn⁴⁺,Mn²⁺)₈O₁₆.n(H₂O)] nos sedimentos finos. As acumulações ocorreriam onde o limite redox encontraria o piso da bacia, enquanto a subida do nível do lago promoveria a deposição de siltitos manganesíferos sobre os arenitos. Ainda durante este período de sedimentação, escorregamentos de sedimentos provocariam os depósitos de siltitos com intraclastos de arenito e oxi-hidróxidos de manganês (Figura 49).



Figura 49. Ambiente deposicional hipotético para as ocorrências de manganês na área de pesquisa.

A abundância de rochas vulcânicas, especialmente a presença de brechas em contatos com os arenitos, assim como as feições de deslizamentos sinsedimentares encontrados na área de pesquisa, podem indicar instabilidade tectônica no período de preenchimento da bacia. Esta instabilidade formaria fraturas no piso do lago gerando fontes exalativas de fluidos hidrotermais, responsáveis pela origem do Mn²⁺ dissolvido nas águas anóxicas. Assemelhando-se as interpretações para a gênese dos depósitos de manganês lacustres de Irverness, e aqueles associados as rochas de Old Red Sandstone do Devoniano na Escócia (Nicholson 1990, Nicholson 1992b) e aos do Lago Baikal, na Sibéria (Manceau *et al.* 2007).

A idéia de uma fonte hidrotermal para o Mn²⁺ dissolvido é reforçada pela citação de diversos autores sobre eventos hidrotermais que podem ter atingido esta bacia. Libetarore *et al.* (1972), Araújo *et al.* (1978) e Reis (2006), descrevem a ocorrência de veios de barita com oxi-hidróxidos de manganês e ferro, além de enxame de veios de zeólitas e sulfetos encontrados no médio curso do rio Sucunduri, localidade de Terra Preta, interpretadas como produtos de fluidos hidrotermais, associadas à falha de direção N40E, a qual controla a mineralização.

10.2. Alteração supergênica e formação de colúvios

A formação das crostas manganesíferas da área de pesquisa têm sua gênese ligada ao intemperismo de siltitos e argilitos manganesíferos. Os minerais de manganês neoformados são litioforita e pirolusita, produtos do intemperismo de romanechita, holandita, critomelana e manjiroita. A litioforita é encontrada junto a caulinita no córtex de pisólitos, enquanto a pirolusita é encontrada preenchendo fissuras nas crostas manganesíferas.

A litioforita possui estrutura cristalina em forma de camadas, onde camadas do octaedro MnO_6 se alterna com camadas do octaedro $(Al,Li)(OH)_6$ (Burns & Burns 1979). Esta semelhança com a caulinita, a qual também possui estruturas em camadas, causa a mistura destes dois minerais nos córtex dos pisólitos. A gênese da litioforita pode estar relacionada a duas prováveis reações. A primeira seria a formação deste hidróxido a partir da reação da caulinita para formar gibbsita, quando íons de alumínio poderiam se combinar ao manganês lixiviado da crosta e íons OH⁻, formando litioforita como explica Parc *et al.* (1989) (Figura 7). A segunda alternativa seria a reação entre caulinita e pirolusita como mostra a reação (a) de acordo com Parc *et al.* (1989).

(a) $3MnO_{2(pirolusita)} + A1_2Si_2O_5(OH)_{4(caulinita)} + 5H_2O = A1_2Mn_3O_9.3H_2O_{(litioforita)} + 2H_4SiO_4$

A pirolusita formar-se-ia a partir da remobilização dos oxi-hidróxidos de manganês, onde Mn^{2+} resultante reprecipitaria como MnO_2 nas fissuras da massa manganesífera, como explica Nicholson (1992b) no seu estudo sobre oxi-hidróxidos de manganês da Escócia. Outra possibilidade seria a lixiviação de Ba, Co, K e Na de oxi-hidróxidos causando mudança na estrutura destes minerais, saindo de cadeias duplas para estruturas de cadeias simples com o octaedro MnO_6 , mais estável, formando pirolusita (Burns & Burns 1979). O quartzo encontrado nas crostas com bordas corroídas é resultado da dissolução parcial, enquanto os poros são contramoldes da dissolução total destes minerais.



Figura 50. Evolução provável para as crostas manganesíferas encontradas e os produtos de retrabalhamento. (A) exposição dos siltitos e argilitos manganesíferos. (B) formação da crosta a partir da lixiviação da rocha. (C) desenvolvimento de colúvios com fragmentos de crostas manganesíferas durante períodos de pouca cobertura vegetal.

Os depósitos de colúvio com clastos de crosta manganesífera formaram-se durante a modelagem da paisagem com erosão parcial daquelas crostas (Figura 50), já que os minerais identificados e o caráter geoquímico dos colúvios são correlatos às crostas *in situ*.

Durante a evolução da paisagem, a exposição destas crostas nas bordas dos platôs facilitou o desmantelamento, fragmentação e retrabalhamento erosivo, depositando os fragmentos nas vertentes dos vales. Os diferentes climas estabelecidos durante o cenozóico com diminuição da cobertura vegetal em períodos de mudanças climáticas, poderiam ter facilitado este processo (Figura 50).

10.3. Geoquímica

Os baixos teores de MgO e Na₂O, embora o primeiro não apresente relação com depósitos de manganês, podem estar relacionados à lixiviação destes elementos durante intemperismo químico da rocha. O K₂O apresenta altos teores em Fazenda Silva e Fazenda

Floresta correspondente à presença de criptomelana, mineral que se forma em ambiente com disponibilidade de potássio. O predomínio de caulinita no Latossolo e na matriz argilosa das crostas e colúvios é responsável pelos teores de Al₂O₃ e SiO₂, sendo que este último está relacionado também a presença de quartzo na crosta manganesífera.

Os teores elevados de P_2O_5 indicam a presença de possíveis fosfatos nos pontos estudados, embora não tenham sido identificados neste trabalho. Todavia, depósitos de manganês podem ocorrer intercalados a rochas sedimentares ricas em fósforo (Kholodov & Nedumov 2009), assim como os depósitos aqui estudados encontram-se sobre arenitos fosfáticos desta bacia (Araújo *et al* 1978).

O MnO nos perfis exibe queda relacionada ao aumento de Fe₂O₃ acompanhado de Al₂O₃ e SiO₂, correspondente ao aumento de porções rica em goethita na crosta e matriz de caulinita e quartzo. As pequenas diferenças nas propriedades físico-químicas de Fe₂O₃ e MnO responsáveis pelos depósitos estratificados de ferro e manganês (Krauskopf 1972, Maynard 1983, Frakes & Bolton 1992, Schissel e Aro 1992), podem explicar as lentes de hematita e goethita encontradas na maioria dos pontos estudados.

Comparado com outros depósitos a média do MnO assemelha-se a dos depósitos Azul (Carajás), Tanganshan e Xiangtan (China) de idades paleo e neoproterozóicas, respectivamente. Enquanto a razão Mn/Fe é semelhante aos depósitos do Kalahari (Paleoproterozóico - África do Sul) e Tanganshan (Neoproterozóico - China) (Tabela 6).

A geoquímica usada para estudo da metalogênese em diagramas mostra que a relação do MnO com Fe₂O₃, Al₂O₃ e TiO₂ em diagramas binários indica sedimentos de origens mistas, hidrotermais e não-hidrotermais com contribuições terrígenas e biogênicas, para origem dos oxi-hidróxidos de manganês (Figura 51A-51C). O diagrama binário (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn)X(Co+Ni) e os diagramas ternários também usados para estudo da metalogênese indicam que, além de fontes hidrotermais para geração dos elementos, estes oxi-hidróxidos podem ter sido depositados em ambiente lacustre, reforçando a interpretação da geologia local (Figura 51D-51H).

Tabela 6. Média dos teores de Fe_2O_3 e MnO das crostas	e colúvios mangar	nesíferos estudad	los comparados	com
depósitos antigos e acumulações recentes.				_
	MnO	Fe ₂ O ₂	Mn/Fe	-

	MnO	Fe ₂ O ₃	Mn/Fe
	54,49	6,09	8,95
	58,99	2,83	20,84
Crosta manganesífera de Beneficente	55,55	2,17	25,60
	55,95	3,41	16,41
	61,00	1,00	61,00
	38,88	18,21	2,14
	35,86	14,33	2,50
Crosta manganesífera de Holanda	22,51	15,58	1,44
	32,38	17,52	1,85
	46,93	1,37	34,26
	68,95	1,54	44,77
Cotovelo	53,32	3,08	17,31
Fazenda Silva	61,78	11,32	5,46
Fazenda Floresta	36,70	40,62	0,90
	11,27	25,03	0,45
	20,69	33,88	0,61
	8,32	40,28	0,21
Colúvio de Zé Julião	32,95	20,63	1,60
	34,86	21,30	1,64
	47,90	9,76	4,91
	45,80	18,74	2,44
	49,58	14,46	3,43
Média - área de pesquisa	42,48	14,69	11,76
Kalahari - África do Sul - Paleoproterozóico (a)	36,50	4,22	8,65
Azul - Brasil - Paleoproterozóico (b)	40,30	6,10	6,61
Wafangzi - Mesoproterozóico (c)	32,04	8,94	3,58
Tanganshan - China - Neoproterozóico (a)	44,90	2,66	16,88
Xiangtan - China - Neoproterozóico (a)	42,30	1,54	27,47
Urucum - Brasil - Neoproterozóico (d)	38,11	17,55	2,17
Molango - México - Jurássico (a)	28,00	8,53	3,28
Acumulações hidrotermais modernas - Pacífico (a)	37,00	1,87	19,79
Acumulações hidrogênicas modernas - Pacífico (a)	22,10	15,10	1,46

(a) Maynard (2003). (b) Costa *et al*. (2006). (c) Fan *et al*. (1999). (d) Urbam *et al*. (1992).



Figura 51. Diagramas para interpretação geoquímica de acumulações manganesíferas. (A, B e C) modificados de Nicholson (1992a) e (D) modificado de Nicholson (1992b). (E e F) modificados de Dasgupta *et al.* (1999). (G) modificado de Crerar *et al.* (1982). (H) modificado de Choi & Hariya (1992). EPR (East Pacific Rise) – sedimentos metalíferos da cadeia leste do Pacífico.

A presença de Ba, geralmente acima do limite de detecção, acompanhado dos elementos Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Ag e Sr, são característicos de uma origem hidrotermal (Nicholson 1990, Nicholson 1992). Fontes hidrotermais são as principais responsáveis pelas soluções ricas em Ba, possuindo também quantidades significativas de Sr, Pb e Zn (Burnham 1979, Hanor 1979). Correspondente ao ambiente deposicional interpretado segundo a geologia da área.

Os ETR têm baixa mobilidade em perfis de intemperismo sendo controlados principalemente por fostatos e minerais de Zr e Ti (Taylor & McLennan 1985, Laveuf & Cornu 2009). Os altos teores destes elementos no topo das crostas, horizontes argilosos e no siltito vermelho de Zé Julião, acompanhados pelo aumento de P_2O_5 , Ti O_2 e Zr (Tabelas 3 e 4) indicam a existência de possíveis fosfatos e resistatos de Ti e Zr, embora não identificados neste trabalho.

O aumento da razão ETRL/ETRP é correlacionável com aumento de P_2O_5 nos perfis já que fosfatos são enriquecidos em ETRL (Laveuf & Cornu 2009). O perfil Beneficente é um bom exemplo, onde a crosta manganesífera apresenta valores baixos de ETRL/ETRP aumentando consideravelmente o valor desta razão no horizonte ferruginoso e no Latossolo acima, ambos acompanhando o aumento de P_2O_5 . A amostra de manganês primário coletada neste local também apresenta valor alto desta razão, correspondente ao valor alto de fósforo (Tabelas 3 e 5). Entretando, o alto conteúdo de ETR no siltito vermelho do Zé Julião pode estar relacionado com possíveis minerais de Zr, elemento que apresenta alto teor nesta amostra, enquanto P_2O_5 e TiO₂ são baixos.

Anomalias positivas de Ce podem estar relacionados ao comportamento deste elemento durante precipitação dos oxi-hidróxidos de manganês, capturado das águas (Maynard 2003). Em ambiente oxidante Ce^{3+} oxida para a forma Ce^{4+} durante deposição em

ambiente aquoso, já que o cério tetravalente possui ligação mais forte que a forma trivalente com oxi-hidróxidos de manganês (Burns & Burns 1977, Fleet 1984, Maynard 2003).

Outro fator que promove anomalias positivas de Ce das crostas estudadas é a presença de cerianita no perfil intempérico, mineral que foi encontrado no perfil Zé Julião (Figura 36). Fato que está ligado à oxidação do Ce acompanhado da redução de Mn⁴⁺ para Mn³⁺ na superfície dos oxi-hidróxidos de manganês (Laveuf & Cornu 2009) de acordo com as seguintes reações:

$$Ce^{3+}_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = CeO_{2(s)} + MnO(OH)_{(s)} + 3H^+_{(aq)}$$
$$2Ce^{3+}_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = 2CeO_{2(s)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$$
$$Ce^{3+}_{(aq)} + MnOOH_{(s)} = CeO_{2(s)} + Mn^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

As anomalias de európio em oxi-hidróxidos de manganês, positivas e negativas na área de estudo, não possuem uma explicação clara (Maynard 2003). Este mesmo autor explica que, embora anomalias de európio sirvam para inferir um declínio com o tempo na contribuição de fontes hidrogênicas e hidrotermais para depósitos de ferro, este método ainda não se aplica aos depósitos de manganês, onde as anomalias não demonstram um padrão com relação ao tempo geológico.

O conteúdo dos ETRs, quando normalizados por condritos, mostra semelhança com alguns depósitos de manganês neoprotorozóicos da China (Tanganshan e Xiangtan) e com o depósito de Manganês do Azul do Paleoproterozóico, semelhante as médias de Fe₂O₃ e MnO (Figura 52). O depósito de Tanganshan é de caráter metamórfico enquanto o de Xiangtan, assim como o Azul são sedimentares (Fan & Yang 1999, Costa *et al.* 2006). A mineralogia de ambos os depósitos não é semelhante ao encontrado na área de pesquisa, todavia, parte da litologia do Azul, siltitos e arenitos finos avermelhados, correspondem ao que é encontrado em Apuí. Os ambientes deposicionais interpretados para o Azul e Xiangtan seguem os

modelos clássicos de depósitos marinhos. Contrário a interpretação do presente trabalho para as ocorrências de manganês desta área de pesquisa.



Figura 52. Conteúdo de ETR de crostas e colúvios manganesíferos da área de pesquisa comparado com outros depósitos e acumulações recentes. ETR dos condritos de acordo com Evensen *et al.* (1978). (a) Maynard (2003). (b) Costa *et al.* (2006). (c) Yeh *et al.* (1999). (d) Fan *et al.* (1999). (e) Costa *et al.* (2005). (f) Jiancheng *et al.* (2006). (g) Bayon *et al.* (2004).

11. REFERÊNCIAS

- Allen P.A & Collinson J.D. 1986. Lakes. In: H.G. Reading. (Ed.), Sedimentary Environments and Facies. Oxford. Blackwell, p. 63-94.
- Almeida F.F.M., Nogueira Filho J.V. 1959. Reconhecimento Geológico do rio Aripuanã. DNPM, Rio de Janeiro, Boletim da Div. Geol. Min., 199: 1-43
- Araújo H.J.T., Rodarte J.B.M, Del'Arco J.O., Santos D.B., Barros A.M., Tassinari C.C.G., Lima M.I.C., Abreu A.S., Fernandes C.A.C. 1978. Folha SB. 20 Purus: Geologia. In. Projeto RADAMBRASIL: Programa de Integração Nacional, Levantamento de recursos naturais. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM). 19-92.
- Bayon G., German C.R., Burton K.W., Nesbitt R.W., Rogers N. 2004. Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. Earth and Planetary Science Letters. 224. 477-492
- Burnham C.W. 1979. Magmas and hydrothermal fluids. In. H.L. Barnes. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Pennsylvania. John Wiley e Sons. Pp.71-136
- Burns R.G. & Burns V.M. 1979. Manganese oxides. In. R.G. Burns (ed.). Marine Minerals. Reviews in Mineralogy. Vol. 6. Mineralogical Society of America. pp.1-46
- Calvert S.E. & Pedersen T.F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*, 91: 36–47
- Choi J.H. & Hariya Y. 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in Tokoro belt, northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 87:1265– 1274
- Costa M.L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. Revista Brasileira de Geociências. 21(20):146-160
- Costa M.L., Fernandez C., Ribeiro P.A., Silva N.C. e Pollmann H. 2005. Contribuições Mineralógicas e Geoquímicas sobre a origem do Minério de Manganês do Morro do Urucum (Corumbá - Brasil). In: I Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Gramado, Rio Grande do Sul, CD-ROM, 01-04
- Costa M.L., Fernandez O.J.C., Requelme M.E.R. 2006. O depósito de manganês do Azul, Carajás: Estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. In: O.J. Marini, E.T. Queiroz e B.W. Ramos (eds.). Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia. 227-334.
- Crerar D.A., Namson J., Chyi M.S., Williams L., Feigenson I.M. 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: general geology, ancient and modern analogues, and implication for hydrothermal convection at ocean spreading centers. *Economic Geology*, 77:519–540
- Dasgupta H.C., Sambasiva Rao V.V., Krishna C. 1999. Chemical environments of deposition of ancient iron- and manganese-rich sediments and cherts. *Sedimentary Geology*, **125**:83–98
- Evensen N.M., Hamilton P.J., O'Nions R.K. 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1199-1212
- Fan D. & Yang P. 1999. Introduction to and classification of manganese deposits of China. Ore Geology Reviews, 15, (1)1-13
- Fan D., Ye J., Li J. 1999. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Middle Proterozoic Wafangzi ferromanganese deposit, Liaonig Province, China. Ore Geology Reviews, 15, 31-53
- Fleet A.J. 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. *In*. P. Henderson (ed.) Rare earth element geochemistry. Developments in Geochemistry, pp.: 343-369

- Force E.R. & Cannon W.F. 1988. Depositional model for shalow-marine manganese deposits around black shale basins. Economic Geology. 83, 93-117.
- Frakes L. & Bolton B. 1992. Effects of ocean chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits. Economic Geology. 87 (5) 1207-1217
- Hanor J.S. 1979. The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. In. H L Barnes. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Pennsylvania. John Wiley e Sons. pp.137-172
- Jiancheng X., Xiaoyong Y., Jianguo D., Wei X. 2006. Geochemical characteristics of sedimentary manganese deposit of Guichi, Anhui Province, China. Journal of Rare Earths, 24, 374-380.
- Kholodov V.N. & Nedumov R.I. 2009. Association of Manganese Ore and Phosphorite-Bearing Facies in Sedimentary Sequences: Communication 1. Parastereses and Parageneses of Phosphorus and Manganese in Mesozoic–Cenozoic and Upper Paleozoic Rocks. Lithology and Mineral Resources. Vol. 44, No 1. pp. 1-18
- Krauskopf K.B. 1972. Introdução à Geoquímica. São Paulo, Ed. USP, Polígono, v.1
- Lacerda Filho J.V., Souza J.O., Oliveira C.C., Ribeiro P.S.E., Villas Boas P.F., Albuquerque M.C., Frasca A.A.S., Borges F.R., Moreton L.C., Martins E.G., Camargo M.A., Valente C.R., Pimentel M.M., Botelho N.F. 2001. Geologia e Evolução Tectônica da Região Norte do Mato Grosso (Projeto Promin-Alta Floresta). In. SBG. Simpósio de Geologia da Amazônia. 7. Belém. Sessão temática VII.
- Laveuf C. & Cornu S. 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. Geoderma. 154. p1-12
- Liberatore G., Alecrim J.D., Medeiros J.B., Malouf R.F., Pinheiro S.S., Achão S.M., Santos J.O.S. 1972. Projeto Aripuanã Sucundurí. In: BRASIL, Ministério das Minas e Energia. Convênio DNPM/CPRM, Relatório Inédito (s. ident.), 8 v.
- Maia R.G., Godoy H.K., Yamaguti H.S., Moura P.A., Costa F.S. 1977. Projeto carvão no Alto Amazonas. Final report. CPRM, Rio de Janeiro.
- Manceau A., Kersten M., Marcus M.A., Geoffroy N., Granina L. 2007. Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**:1967–1981
- Maynard J.B. 1983. Geochemistry of sedimentary ore deposits. New York, Springer-Verlag, 305p.
- Maynard J.B. 2003. Manganiferous Sediments, Rocks, and Ores. In H.D. Holland e K.K. Turekian (eds.) *Treatise on Geochemistry*, 7, Elsevier, 289-308
- Nicholson K. 1990. Stratiforme manganese mineralization near Inverness, Scotland: A Devonian sublacustrine hot-spring deposit? Mineralium Deposita, 25, 126-131
- Nicholson K. 1992a. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. Economic Geology. 87, 1253-1264
- Nicholson K. 1992b. Genetic types of manganese oxide deposits in Scotland: Indicators of paleo-ocean-spreading rate and Devonian geochemical mobility boundary. Economic Geology. 87, 1301-1309
- Ostwald J. 1992. Genesis and paragenesis of the tetravalent manganese oxides of the Australian Continent. Economic Geology. 87. 1237-1252
- Parc S., Nahon D., Tardy Y., Vieillard P. 1989. Estimated solubility products and fields of stability for cryptomelane, nsutite, birnessite, and lithiophorite based on natural lateritic weathering sequences. American Mineralogist. 74. 466-475.
- Pimentel M.M. 2001. Geocronologia U-Pb e Sm-Nd da Região de Alta Floresta, Norte de Mato Grosso. Relatório interno. Goiânia.

- Reis N.J. 2006. Rochas carbonáticas da região de Apuí Amazonas. Série Insumos minerais para agricultura, No 12. 60p.
- Reis N.J., Almeida M.E., Riker S.L., Ferreira A.L. 2006. Geologia e recursos minerais do Estado do Amazonas. Programa de Geologia do Brasil (mapas geológicos estaduais, escala 1:1.000.000), MME/CPRM/CIAMA, Manaus, 125 pp.
- Riker S.R.L. & Oliveira M.A. 2001. Enfoque Geológico-Geotectônico da Região do Domo do Sucunduri–Estado do Amazonas. In: SBG/ Núcleo Norte, Simpósio de Geologia da Amazônia, 7, Belém. Resumos Expandidos, 1 CD-ROM
- Rosseti D.F., Toledo P.M., Góes A.M. 2005. New geological framework for Western Amazonia (Brazil) and implications for biogeography and evolution. Quaternary Research. Vol. 63. (1) 78-89.
- Roy S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. Earth-Science Reviews 77, 273–305.
- Santiago A.F., Santos J.O.S, Maia R.G.N. 1980. Estratigrafia preliminar da Bacia Sedimentar do Alto Tapajós. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Balneário de Camboriú. Anais, 2: 786-797.
- Schissel D. & Aro P. 1992. The major early Proterozoic sedimentary iron and manganese deposits and their tectonic setting. Economic Geology. v. 87 (5) 1367-1374
- Schobbenhaus C. & Brito Neves B.B. 2003. A Geologia do Brasil no contexto da Plataforma Sul-Americana. In: L.A. Bizi; C. Schobbenhaus; R.M. Vidotti; J.H. gonçalves. (Org.). Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. Brasília-DF: Serviço Geológico do Brasail-CPRM. v. 1, p. 1-54.
- Silva A.J.P., Lopes R.C., Vasconcelos A.M., Bahia R.B.C. 2003. Bacias sedimentares paleozóicas e meso-cenozóicas interiores. *In.*: L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti, J. H. Gonçalves (eds.) *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. CPRM, Brasília, pp.: 55-85
- Silva A.J.P., Lopes R.C., Vasconcelos A.M., Bahia R.B.C. 2003. Bacias sedimentares paleozóicas e meso-cenozóicas interiores. In L.A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R.M. Vidotti e J.H. Gonçalves (eds.) *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil.* CPRM, Brasília, 55-85
- Tassinari G.C.G. & Macambira M.J.B. 1999. Geochronological provincies of the Amazonian Craton. Episodes, 22 (3):174-182
- Taylor S.R. & McLennan S.M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312pp.
- Teixeira L.B. 2001. Evidência geofísica de rifts precursores nas bacias paleozóicas do Amazonas, Paraná, Parecis, Parnaíba, Solimões e Alto Tapajós. In: Melo, J.H.G., Terra, G.J.S. (eds.). Correlação de Seqüências Paleozóicas Sul-americanas. Rio de Janeiro, PETROBRAS, 7 p. (Ciência-Técnica-Petróleo. Seção Exploração de Petróleo, 20). 1 CD-ROM..
- Urban H., Stribrny B., Lippolt H.J. 1992. Iron and manganese deposits of the Urucum District, Mato Grosso do Sul, Brazil. Economic Geology. 87, 1375-1392
- Varentsov I.M. 2002. Genesis of the Eastern Paratethys manganese ore giants: impact of events at the Eocene/Oligocene boundary. Ore Geology Reviews. 20, 65–82
- Yeh H.W., Hein J.R., Ye J., Fan D. 1999. Stable isotope, chemical, and mineral compositions of the Middle Proterozoic Lijiaying Mn deposit, Shaanxi Province, China. Ore Geology Reviews, 15, 55-69