

Mineralogía y génesis de los pisolitos manganesíferos de la mina Do Azul (Carajás, Brasil)

Mineralogy and genesis of the manganese pisoliths of Do Azul mine (Carajás-Brasil)

Maritza M. Cantorín Vélchez¹

RECIBIDO: 27/04/2016 - APROBADO: 30/06/2016

RESUMEN

En la mina Do Azul, los pisolitos de manganeso se encuentran diseminados en capas irregulares de rocas lateríticas, que forman pequeñas colinas, recubriendo las laderas y superficies con materiales coluviales de la meseta de Igarapé Do Azul. Son paquetes que alcanzan hasta 8 metros de espesor y tienen gran importancia para el entendimiento de los procesos de formación de yacimientos supérgenos de manganeso. Los pisolitos presentan formas esféricas, sub esféricas y también angulosas, el tamaño de sus diámetros varía de 0.5 a 8 mm y normalmente están constituidos por un núcleo, rodeado por capas concéntricas. En su mayoría, los núcleos y las capas están bien diferenciados. Los núcleos pueden ocupar del 10 al 80% del volumen total de cada pisolito y están formados principalmente por óxidos e hidróxidos de Mn tales como: criptomelano, pirolusita, litioforita, hollandita, todorokita y birnessita, ocurriendo también gibbsita, caolinita y anatasa en cantidades variables, y en algunos núcleos está presente el cuarzo. En las capas concéntricas predominan los óxidos e hidróxidos de Fe y Al, como caolinita, goethita, gibbsita y anatasa, con lentes de criptomelano y litioforita, también micro cavidades rellenas de pirolusita.

Esos datos demuestran que los núcleos de los pisolitos representan la desagregación física de los materiales subyacentes y adyacentes, principalmente de la mineralización manganesífera, y sus capas, la agregación del perfil laterítico sobrepuesto mediante transporte cuesta abajo. Los pisolitos son excelentes indicadores para la prospección de mineralizaciones manganesíferas.

Palabras clave: Pisolitos de manganeso, mineralogía, procesos supérgenos, lateritas.

ABSTRACT

In the Do Azul mine; the manganese pisoliths are scattered in a thick bed of lateritic rocks, they forming small hills, filling small depressions and covering the surface slopes, with colluvial material from the plateau of Igarapé, Do Azul. They were deposited in irregular layers, that some of them reach up to 8 meters thick and are of great importance for the understanding the supergene processes of the formation of manganese deposits.

The manganese pisoliths, present rounded, sub rounded to sub angular shape. Its size vary between 0.5 to 8 mm. Usually the core pisolith, consists mainly of oxides and hydroxides of Mn in irregular particles as: cryptomelane, pyrolusite, lithiophorite, hollandite, todorokite, and birnessite that occupy between the 10 to 80 % of the volume of each pisolith. Some cores are integrally quartz grains, coated for concentric layers of clays of diverse composition like kaolinite, goethite, gibbsite, anatase in varying amounts. Also, are very thin lenses of clay with lithiophorite, cryptomelane and pyrolusite filling microcavities.

These data demonstrate, that the core of the pisoliths are product of a mechanical erosion process, resulting in the abrasion of the mother rock and therefore, the physical disintegration of the fragments with mineralization of manganese; within the processes of formation of laterites, they are deposited along watercourses and slope in the ravines and other negative geomorphological zones, which are filled and superimposed as lateritic material.

For the prospecting of supergene manganese deposits lateritic, the pisoliths are excellent indicators for its prospecting.

Keywords: Manganese pisoliths, mineralogy, supergene processes, laterites.

¹ Docente de Ingeniería Geológica de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica. E-mail: mcantorin@gmail.com

I. INTRODUCCIÓN

Los principales minerales de las minas de manganeso son oxo-hidróxidos de ese elemento, que comúnmente se encuentran como pisolitos en ambientes supergénicos, en especial aquellos de origen intempéricos lateríticos o también sedimentarios. Estos yacimientos se encuentran principalmente en Groote Eylandt, Australia, Orissa en la India, Moanda en Gabao, Nauta en Ghana, Mathews Ridge en Guyana, Serra de Navío, Morro da Mina, Do Azul en Brasil, Buritirama, etc. Los pisolitos se encuentran en diámetros variables, entre 1 a 15 mm; sus texturas internas permiten correlacionarlos con estructuras tipo nódulos.

I.1. Ocurrencia de la mina do Azul y su extensión

Los primeros trabajos sobre el depósito de manganeso do Azul fueron realizados en la década de 1970 por Anderson *et al.* (1974), Bernardelli & Beisiegel (1978) y Valarelli *et al.* (1978) que reconocieron las principales mineralizaciones y rocas encajonantes, representados por depósitos superficiales, subsuperficiales y protominerales, y, reconociendo la naturaleza supergénica a partir de protominerales carbonatíficos. También se destacan los trabajos de Bernardelli (1982), Beauvais (1984), Coelho & Rodrigues (1986), Beauvais *et al.* (1987), Silva (1988), que trajeron nuevos avances sobre la geología, la mineralogía y discusiones de orden genético para el depósito de manganeso do Azul.

La mina comprende rocas sedimentarias de la Formación Aguas Claras, compuestas esencialmente por sedimentos pelíticos (limolitas y lutitas), con diferentes grados de litificación. El ambiente de depositación de esos sedimentos que originaron las mineralizaciones de manganeso do Azul fue discutido por Weber (1977) y Maynard (2004). Estudios geocronológicos de los oxo-hidróxidos de manganeso investigados por Vasconcelos *et al.* (1994) muestran que los MnOH del depósito do Azul pueden haber sido formados durante una antigua laterización amazónica, equivalente a la laterización madura, Costa (1991).

Costa *et al.* (2005) concluyeron que el perfil laterítico maduro se desarrolló sobre las secuencias sedimentarias mineralizadas (protomineral), dando origen al criptomelano $[K_x(Mn^{4+}Mn^{3+})_8O_{16}]$ como el principal mineral de la mineralización, además de litioforita $[(Al,Li)Mn_4+O_2(OH)_2]$ y hollandita $[Ba_x(Mn^{4+}Mn^{2+})_8O_{16}]$, la pirolusita $(Mn^{4+}O_2)$ ocurre en microcavidades y fisuras. El perfil laterítico maduro conserva la mayoría de las secciones deposicionales y deformaciones de los sedimentos, también como herencia de los minerales primarios algunos minerales como criptomelano, moscovita, cuarzo y caolinita (Costa *et al.*, 2005) concluyen que la mina de manganeso do Azul comprende tres ambientes geológicos: i) sedimentario, con los oxo-hidroxidos de Mn, formando lentes con centenas de metros; ii) bolsones y vetas hidrotermales, de poca expresión volumétrica; y iii) laterítico.

I.2. Ubicación

El depósito de manganeso do Azul está a 500 km de la ciudad de Belém y a 40 km al este del núcleo urbano de Carajás, 70 km de la ciudad de Parauapebas, municipio de Parauapebas, estado de Pará.

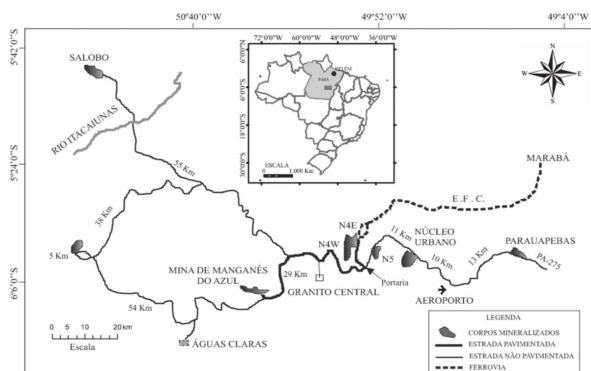


Figura N.º 1. Mapa de ubicación de la mina de manganeso do Azul, en Carajás. (Costa *et al.* 2005).

I.3. Justificación

El manganeso continúa siendo una importante materia prima para diversos sectores de la industria en todo el mundo. Es empleado en los procesos siderúrgicos, en la fabricación de hierro gusa y adicionado al acero en la forma de ferroliga. Cerca de 90% del consumo anual de manganeso es destinado para el acero como elemento de liga. La fabricación de baterías representa el segundo principal mercado consumidor.

Los oxo-hidróxidos de manganeso son en general micro a criptocristalinos, con elevado grado de orden-desorden, por estos motivos son de difícil identificación, en especial los de origen supérgenos. Se atribuye a la gran diversidad de fases manganesíferas intercrecidas, con muchos defectos estructurales, que ocurren tanto por la amplia variación de manganeso (+2,+3 +4) y la capacidad del O^{2-} para pasar a OH^- (Maynard 2004, McKenzie 1989, Waychunas 1991). En el depósito de manganeso do Azul estos problemas fueron encontrados ampliamente. (Beauvais *et al.* 1987, Costa *et al.* 2005). Además de eso, se encuentran asociados con minerales igualmente complejos como la caolinita, goethita y gibbsita.

Aún más complejos se presenta la mineralogía de los oxo-hidróxidos de manganeso de los pisolitos, que contienen las reservas marginales de los oxo-hidróxidos de Mn de bajo valor. Los pisolitos ocurren normalmente rellenando paleovalles y paleodepresiones, que localmente llegan hasta 80 m de profundidad (Figura 2) (Costa *et al.*, 2005) o aún en capas en el perfil laterítico, concentrándose en la base y disminuyendo por el tope, predominan cuando están en suelo arcilloso amarillo ocre (Figura 3). Se torna imperativo estudiarlos considerando su morfología y tamaño, su composición química y mineralógica, para entender su origen y relación con la mineralización laterítica y primaria y para su adecuado uso industrial.



Figura N.º 2. Modo de ocurrencia de los pisolitos: con mayor cohesión (A y C) y con menor cohesión (B y D) como cobertura del perfil laterítico en el depósito de Mn do Azul. (Fotos: cortesía de Marcondes Lima da Costa).

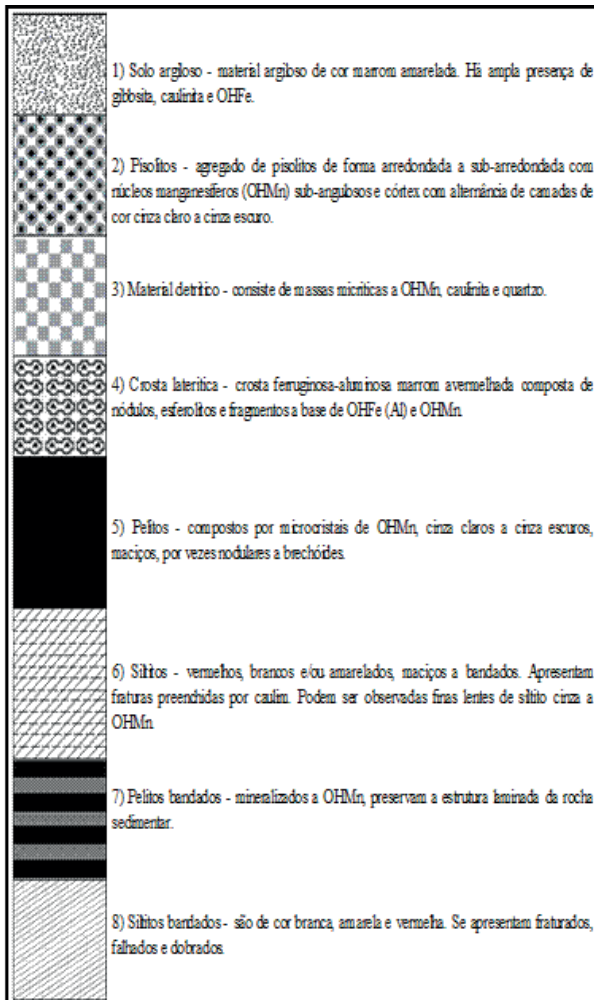


Figura N.º 3. Perfil laterítico del depósito de Mn do Azul, coronada por una capa de pisolitos de oxi-hidróxidos de Mn, los cuales convergen hacia el suelo arcilloso amarillo, con pisolitos dispersos. (Modificado de Costa *et al.* 2005).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestreo y clasificación granulométrica

Las muestras fueron recolectadas durante la realización del proyecto “Contribución sedimentaria para la formación de minerales de manganeso do Azul en Carajás y su importancia metalogénica y geológica para la Amazonía” (MANGANAZUL), con apoyo del CNPq y del proyecto “Caracterización de depósitos de manganeso, Carajás” (ADIMB/FINEP).

Para estos trabajos fueron seleccionados tres muestras de pisolitos: Azul 51, Azul 52, y Azul 54, cada una dividida en fracciones +1 mm, +2 mm, y +4 mm, por tamizado en seco, separando 9 muestras representativas.

2.2. Análisis

Todas las muestras fueron descritas microscópicamente en cuanto a su naturaleza externa e interna en granos quebrados y/o cortados. De cada muestra se seleccionó pisolitos para pulverizarlos, separando el núcleo de las capas, y después sometidas a análisis mineralógicos por DRX. Otros pisolitos fueron seleccionados y agrupados para, a partir de estos, confeccionar secciones pulidas para análisis por microscopía óptica, microsonda electrónica y microscopía electrónica de barrido con EDS.

Fragmentos aislados también fueron empleados para la obtención de imágenes principalmente de los oxihidróxidos de Mn y mineralizaciones asociadas. Los análisis de microscopía óptica, DRX y MEB/EDS fueron realizados en el Instituto de Geociencias de la UFPa en Belém, en cuanto a los análisis en microsonda fueron realizados en la Universidad de Rühr, Bochum- Alemania.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Estructura morfológica de los pisolitos y eventos evolutivos

La mayoría de los pisolitos son esféricos a subsféricos, con 0,5 mm a 4 mm de diámetro, la mayor frecuencia está debajo de 0,5 mm, que ya viene a ser la matriz donde están diseminados los pisolitos. (Figura 3). En cuanto a la matriz fueron diferenciados tres grupos principales (Tabla 1): 1. Aglomerados con matriz arcillosa, 2. Aglomerados con matriz poco arcillosa, 3. Aglomerados sin matriz. Las características físicas, morfológicas y mineralógicas en general de estos pisolitos se encuentran en la tabla 2. Externamente son marrones claros, con superficie cubierta por material de aspecto arcilloso, similar a la matriz y al suelo sobrepuesto (Figura 2), e internamente formado por capas continuas o parcialmente discontinuas, alternadas de material marrón claro de mayor grosor con capas más delgadas de color negro, los marrones representados por materiales de arcilla y gibbsita y los negros por oxihidróxidos de Mn (tabla 2, Figuras 4 a 6). A veces se observan delgadas capas marrones oscuras de oxihidróxidos de Fe, que también ocurren dispersos en las demás capas. Varios pisolitos muestran que fueron erosionados parcialmente y se reagruparon hasta por tres fases distintas (Figura 7).

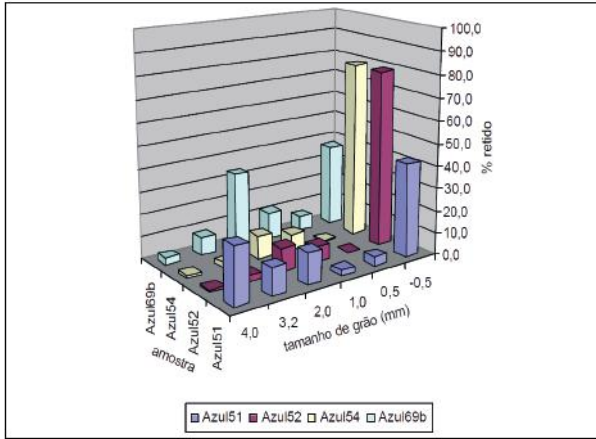


Figura N.º 4. Distribución granulométrica de los esferulitos de las muestras Azul51, Azul52, Azul54, Azul69b.

Tabla N.º 1. Clasificación de los pisolitos según el grado de aglomeración.

Tipo de aglomerados	Descripción
A) Aglomerados con matriz arcillosa	Amarillo-rojizos, sueltos y con tamaño de pisolitos que alcanzan hasta 4 mm con formas esféricas a sub-esféricas, alargadas y achatadas.
B) Aglomerados con matriz poco arcillosa	Amarillo-rojizos, con masas fácilmente desagregable al contacto con la mano. El tamaño de los pisolitos alcanzan hasta 8 mm, en formas esféricas, sub-esféricas y también angulosas.
C) Aglomerados sin matriz arcillosa	Amarillos a marrones, hasta rojizos, compactos y duros, como verdaderas costras. Las cortezas en torno a los pisolitos promueven la cohesión químico-mineralógica entre los pisolitos individuales.

Tabla N.º 2. Descripción de los pisolitos de Mn del depósito de Mn do Azul.

	Núcleos y capas diferenciadas		Núcleos y capas no diferenciadas
	Núcleos	Capas	
Ocurrencia / Formas	Masivos, compactos, redondeados, alargados e irregulares	Masivas compactas, laminaciones delgadas, concéntricas, alrededor del núcleo, continuas y discontinuas	Compactos, no se diferencian el núcleo de las capas, diseminación de minerales de MnOH grises, FeOH, caolinita, gibbsita, anatasa y cuarzo. Contornos angulosos a redondeados.
Distribución	De 10% hasta 80% de los esferulitos	parcialmente diferenciada	100% sin diferenciación
Color	Gris claro a oscuro	Marrón rojizo (Fe OH), con laminaciones delgadas y lentes gris claro a oscuro (MnOH)	Marrón oscuro a rojizo (hematita) a amarillento (goethita), gris (MnOH)
Brillo	Metálico algunas veces bituminoso	Mate	Mate
Fases Minerales	Intercrecimiento de criptomelano y/o hollandita y/o litioforita, pirolusita en microcavidades, con goethita y caolinita, criptomelano con venillas de litioforita, cuarzo monocristalizado.	Capas concéntricas de Goethita, hematita, caolinita, con delgadas laminillas y lentes de litioforita, criptomelano, FeOH y gibbsita, venillas de litioforita cortan las capas concéntricas.	Goethita, caolinita, cuarzo y gibbsita, con microcristales grises de litioforita como diseminaciones e intercrecimientos como formas botroidales.
Dureza	Duro a semiduro	Duro a semiduro	Duro



Figura N.º 5. Detalles de los pisolitos cohesionados (imagen izquierda) constituyendo una costra y pisolitos sueltos (imagen derecha) en matriz arcillosa amarilla.

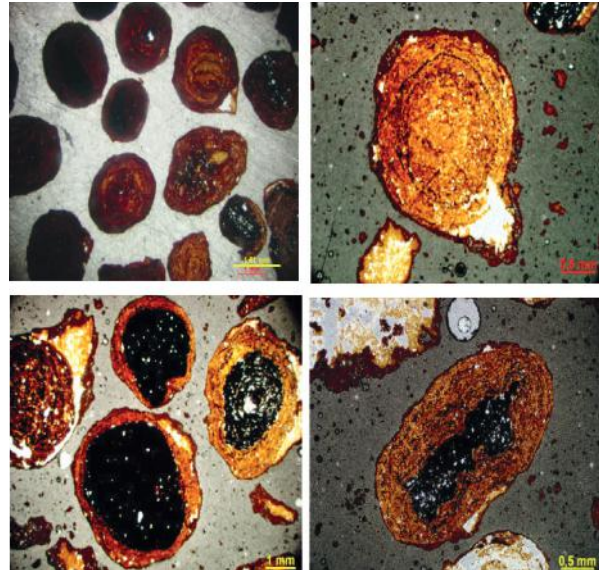


Figura N.º 6. Textura interna de los pisolitos vista en el microscopio mineralográfico. Las partes negras que son mucho más evidentes en los núcleos, representan los oxi-hidróxidos de manganeso mas compactos. Algunos de los pisolitos no contienen ese núcleo de oxi-hidróxido de Mn.

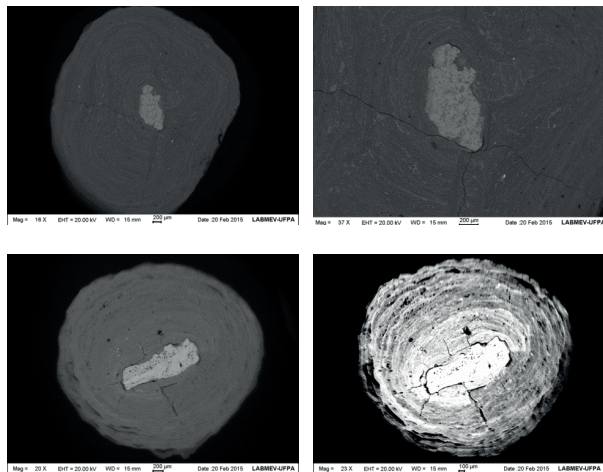


Figura N.º 7. Pisolitos de la muestra Azul54 mostrando núcleo y capas. Las imágenes C y D fueron obtenidas con electrones retrodispersados y con electrones dispersados, respectivamente. B es un acercamiento de A, se observa núcleo de forma irregular rodeado de finas laminaciones concéntricas.

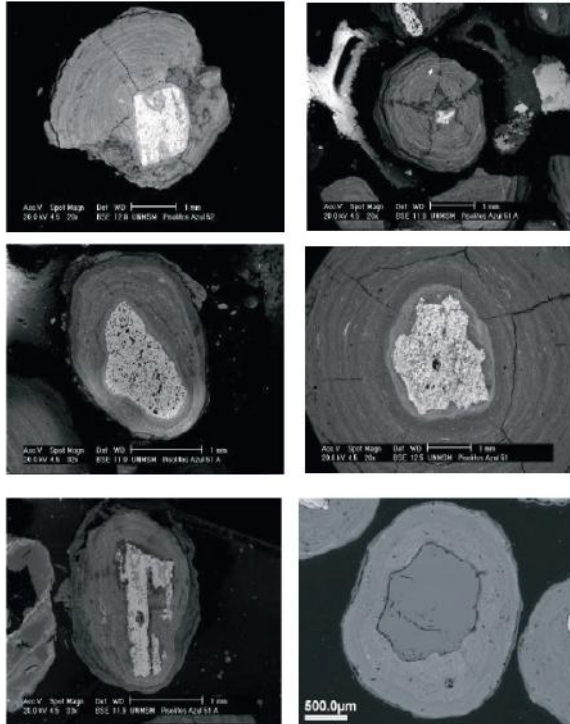


Figura N.º 8. Estructura de los pisolitos vista en el microscopio electrónico de barrido, en el que el núcleo está constituido por oxi-hidróxidos de Mn masivo (está bien nítido), excepto en la imagen E, en el que el núcleo es cuarzo.

3.2. Constitución mineralógica

Los pisolitos de Mn del depósito do Azul están constituidos principalmente de criptomelano, litioforita, a veces birnessita y todorokita, como oxi-hidróxidos de Mn, los cuales están asociados a caolinita, gibbsita, goethita, hematita y cuarzo, raramente mica (Tabla 3). El criptomelano es típico de los núcleos, siendo raramente detectado en las capas concéntricas. En el núcleo tiende a ser compacto, pero en realidad todavía se asocia con litioforita, caolinita e incluso mica (Figura 9 y 10, tabla 4) según los análisis del MEB/EDS. Por estas características el núcleo representa relictos de minerales lateríticos y aún del mineral sedimentario descrito por Costa et al. (2005). Las capas concéntricas fueron claramente añadidas a estos núcleos, y representan aportes alternados de minerales no-manganesíferos como caolinita+ gibbsita + goethita/hematita y minerales manganesíferos como litioforita (birnessita o todorokita), en las que las capas de minerales de manganeso son más delgadas y a veces discontinuas. La capa mas externa tiende a ser dominada por los minerales no manganesíferos.

Tabla N.º 3. Principales minerales identificados en los pisolitos de Mn del depósito do Azul.

Mineral	Fórmula química	Observaciones
Criptomelano	$K(Mn^{+4} Mn^{+2})_8 O_{16}$	Dominante en los núcleos
Hollandita	$Ba(Mn^{+4} Mn^{+2})_8 O_{16}$	Dominante en los núcleos
Litioforita	$(Al,Li)Mn^{+4}O_2(OH)_2$	Dominante en las capas
Pirrolusita	MnO_2	Presente en núcleos y capas
Goethita	$\square-Fe^{+3}O(OH)$	Dominante en capas

Hematita	Fe_2O_3	Dominante en capas
Caolinita	$Al(Si_4O_{10})(OH)_8$	Dominante en núcleo y capas
Gibbsita	$Al(OH)_3$	Presente en capas
Cuarzo	SiO_2	Presente en núcleo y capas
Anatasa	TiO_2	Presente en núcleo y capas
Birnessita	$Na_2Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$	Presente en núcleo
Todorokita	$(Na,Ca,K,Ba,Sr)(Mn,Mg,Al)_6O_{12} \cdot 3H_2O$	Presente en núcleo

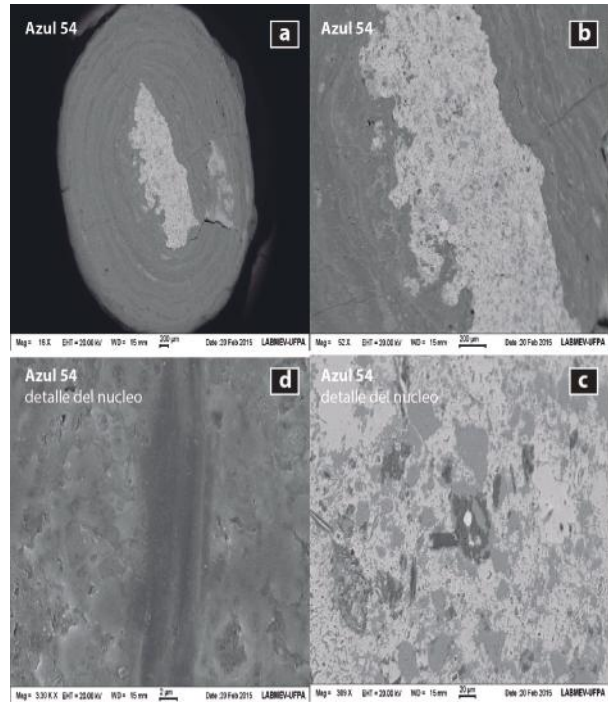


Figura N.º 9. (a) Pisolito de la muestra azul 54, mostrando la estructura típica del núcleo y de las capas concéntricas, (c y d) detalles del núcleo en la que distintas fases minerales son identificadas, (b) se observan las capas concéntricas alrededor del núcleo son de las laminaciones de color gris claro son oxi hidróxidos de Mn, d) caolinita.

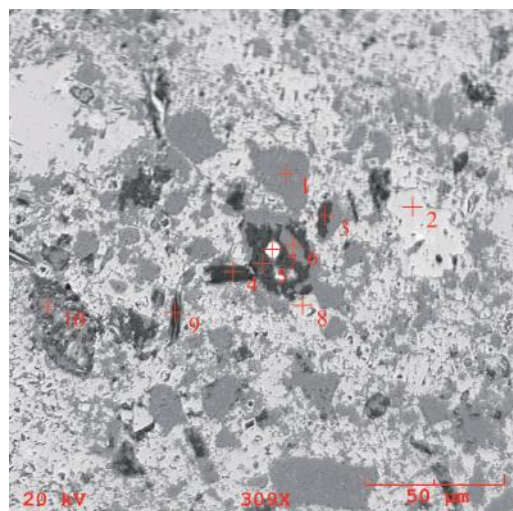


Figura N.º 10. Diversidad mineralógica del núcleo del pisolito de la muestra azul54. (c de la Figura 7) 1: litioforita; 2. Criptomelano; 3. Caolinita (+ litioforita); 4: caolinita (+ goethita); 5. Caolinita + litioforita; 6. Litioforita; 7. Goethita/hematita; 8. Criptomelano; 9. Muscovita + caolinita; 10. Litioforita (+ goethita). Es dominado por criptomelano y litioforita.

Tabla N.º 4: Composición química semi-cuantitativa de los granos del núcleo del pisolito de la muestra Azul54 representado en la figura 10 (arriba).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	1.03	1	2	1.47	1.40	0.80	1.47	0.79	1.40	1.10
O	40.62	33.39	42.38	41.84	40.28	39.89	26.77	33.08	44.84	37.30
Na				1.22	0.04	0.03	0.05	0.10	0.12	0.08
Mg	0.07	0.57	0.06	3.03	0.08	0.11	0.01	0.56	0.15	0.14
Al	15.24	1.69	20.54	20.99	20.40	14.76	1.38	1.84	21.82	12.85
Si	0.06	0.17	16.52	20.89	16.40	0.14	1.34	0.12	24.55	1.96
K	0.04	1.64	0.02	0.08	0.06	0.66	0.03	1.39	3.22	0.27
Ti	0.05	0.30	0.14	0.73	0.07	0.09	0.30	0.34	0.15	0.22
Mn	42.62	60.48	17.96	2.35	20.88	44.00	8.90	60.52	3.29	43.51
Fe	0.29	0.84	0.47	7.40	0.39	0.11	59.75	1.26	0.46	2.57
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

3.3. Zoneamiento mineralógico y químico de los pisolitos

Los análisis químicos cuantitativos obtenidos por microsonda electrónica y las semi cuantitativas por MEB/EDS muestran claramente el dominio de los oxihidróxidos de Mn en los núcleos, donde los valores son más altos, y de hecho el mineral principal es el criptomelano, resalta por los valores de K, en cuanto a las capas, corresponden a la alternancia de manganeso (aluminio y silicio) y silicio, aluminio, hierro, lo que corresponde a la alternancia de litioforita con los demás minerales no manganesíferos. Por lo tanto la formación de los pisolitos representan procesos de aporte alternados de manganeso y de Al, Si, Fe. En algunos pisolitos la variación química de las capas es menos intensa, estas capas representarían que apenas reanudaron su crecimiento, sin cambios químicos aparentes. (Figuras 11, 12 y 13 y tabla 5)

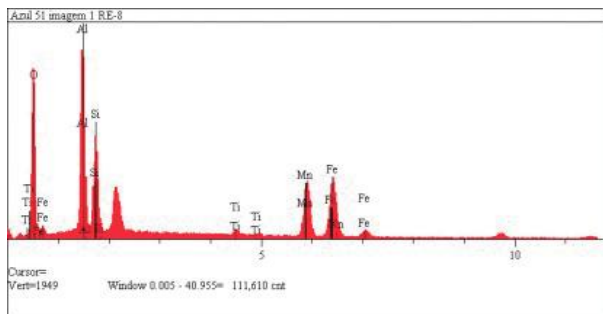
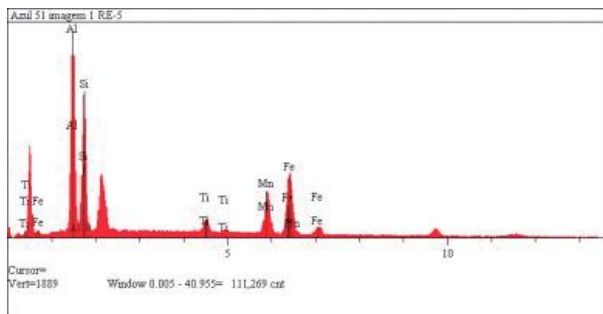
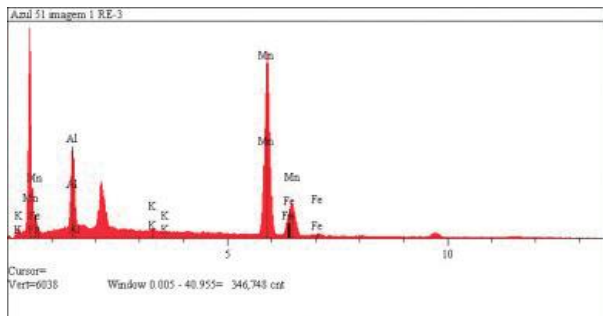
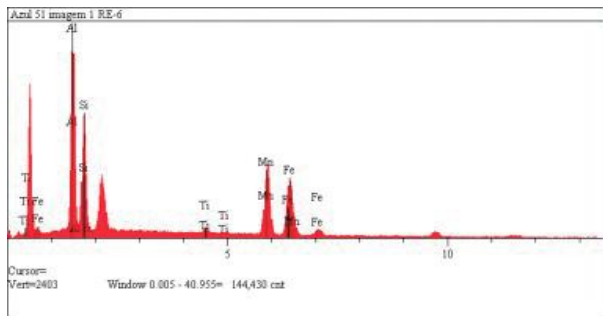
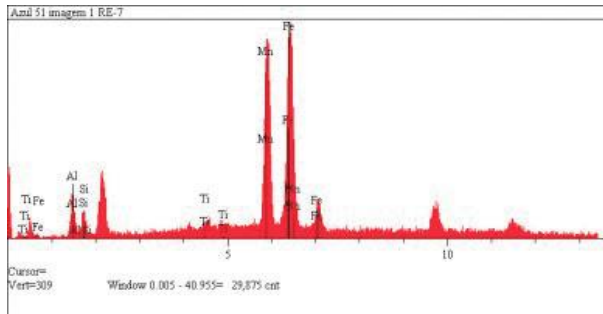
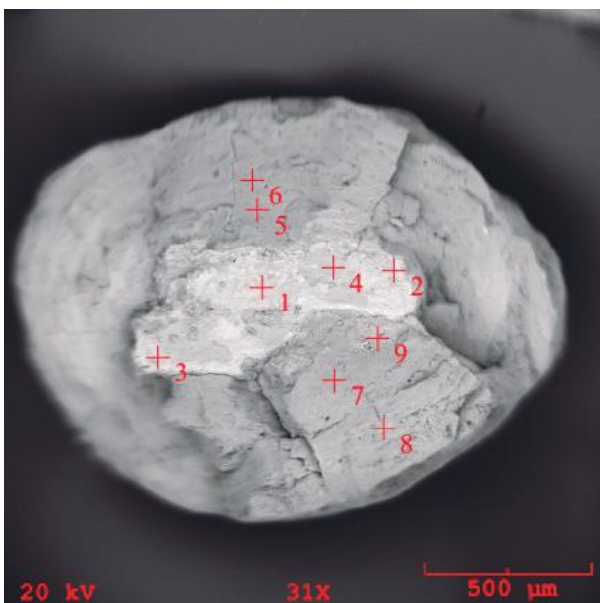


Figura N.º 11. Textura de un pisolito de Mn (Muestra Azul51) mostrando núcleo y capas alternadas, en el que resalta la variación principalmente Mn, Fe, Si y Al. (Análisis de MEB/EDS). En los puntos 1,2,3, y 4 tomados en el núcleo, los picos de los elementos Mn, Al, K son los que predominan, mientras que los puntos tomados en las capas 5,6,7,8 y 9 predominan Si, Al, Fe.

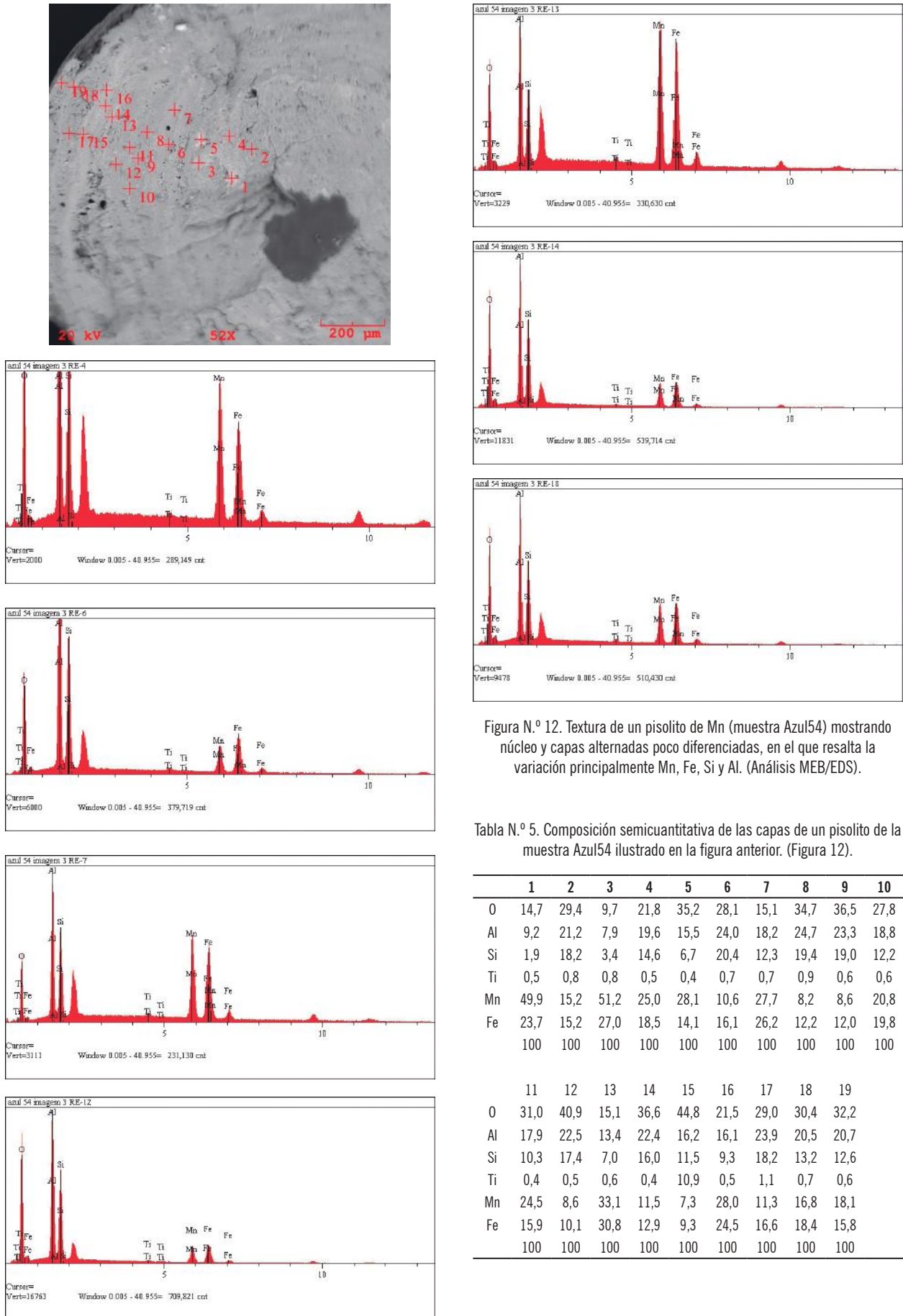


Figura N.º 12. Textura de un pisolito de Mn (muestra Azul54) mostrando núcleo y capas alternadas poco diferenciadas, en el que resalta la variación principalmente Mn, Fe, Si y Al. (Análisis MEB/EDS).

Tabla N.º 5. Composición semicuantitativa de las capas de un pisolito de la muestra Azul54 ilustrado en la figura anterior. (Figura 12).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O	14,7	29,4	9,7	21,8	35,2	28,1	15,1	34,7	36,5	27,8
Al	9,2	21,2	7,9	19,6	15,5	24,0	18,2	24,7	23,3	18,8
Si	1,9	18,2	3,4	14,6	6,7	20,4	12,3	19,4	19,0	12,2
Ti	0,5	0,8	0,8	0,5	0,4	0,7	0,7	0,9	0,6	0,6
Mn	49,9	15,2	51,2	25,0	28,1	10,6	27,7	8,2	8,6	20,8
Fe	23,7	15,2	27,0	18,5	14,1	16,1	26,2	12,2	12,0	19,8
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
O	31,0	40,9	15,1	36,6	44,8	21,5	29,0	30,4	32,2	
Al	17,9	22,5	13,4	22,4	16,2	16,1	23,9	20,5	20,7	
Si	10,3	17,4	7,0	16,0	11,5	9,3	18,2	13,2	12,6	
Ti	0,4	0,5	0,6	0,4	10,9	0,5	1,1	0,7	0,6	
Mn	24,5	8,6	33,1	11,5	7,3	28,0	11,3	16,8	18,1	
Fe	15,9	10,1	30,8	12,9	9,3	24,5	16,6	18,4	15,8	
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

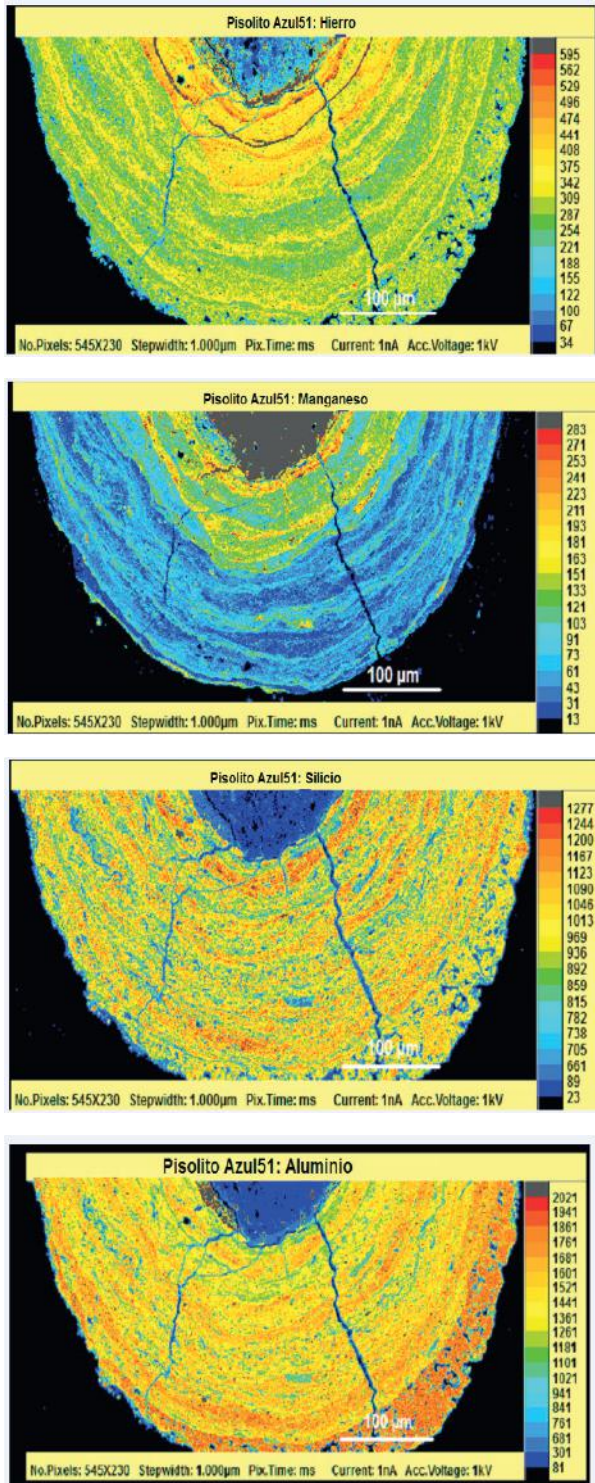


Figura N.º 13. Mapa de elementos de un pisolito de Azul 51, tomado en Microsonda Electrónica. Donde se puede apreciar el zoneamiento de Al, Si y Fe predominantemente en las capas, y el Mn en el núcleo pero también en laminaciones de las capas internas.

3.4. Los pisolitos de manganeso en el contexto genético del yacimiento do azul

En climas con precipitación baja abunda la motmorillonita; y a medida que incrementa la precipitación aparecen sucesivamente la caolinita y la goethita, pero no se forma gibbsita, además, la profundidad de la descomposición es pequeña.

En contraste en zonas de clima tropical, con alta precipitación por encima de 1800 mm, se presentan más minerales de alteración y el material residual es profundo, es decir, que permiten la formación de ambientes residuales llamados lateritas, (yacimientos sedimentarios autóctonos), con caolinita y en la parte superior del perfil, bauxita. Hay influencia de la materia orgánica en la extracción del hierro y manganeso, cuya movilización se incrementa con la mayor concentración de ácido orgánico. El material residual formado es altamente insoluble como es el caso de los hidróxidos de hierro (goethita) aluminio (gibbsita) y manganeso (psilomelanos).

Durante el estadio inicial de intemperización de las rocas, el agua es el agente de intemperismo inminente, está rellorando los poros y son transmitidas por fisuras y fracturas, ó por lo menos alteran varios minerales adyacentes, estas fracturas fueron generadas por fuerzas mecánicas independientemente de la naturaleza de los minerales atravesados, siendo éste el primer estadio de intemperismo en un amplio período, donde los minerales iniciales son transformados en otros minerales secundarios, manteniendo la forma externa del mineral original, preservando bien las relaciones espaciales pre existentes de la roca madre y también generalmente las fábricas primarias son preservadas manteniendo el volumen inicial, formando los saprolitos.

Posteriormente, una nueva distribución de material es observada, la mayoría de estructuras heredadas desaparecen y el material es homogenizado, formando minerales secundarios que encierran granos de minerales inalterables (arena, limos) y de fragmentos residuales de la roca madre (litorelictos). Los minerales secundarios formados en estos horizontes más profundos, mayormente son caolinitas, que no son necesariamente estables en las partes mas altas del perfil, ellas pueden ser transformadas ó reemplazadas por arcillas, óxidos e hidróxidos más estables, como la gibbsita.

El manganeso es provisto por la disolución de minerales primarios que contienen Mn, intemperizados, como carbonatos ó minerales máficos que generalmente reprecipitan como psilomelanos dentro del perfil y se vuelve a precipitar en las zonas donde hay fuerte contraste Redox. (Delvigne, 1998).

Los horizontes lateríticos según su evolución se clasifican en horizontes inmaduros y horizontes maduros con perfiles mas evolucionados. (Figura 14).

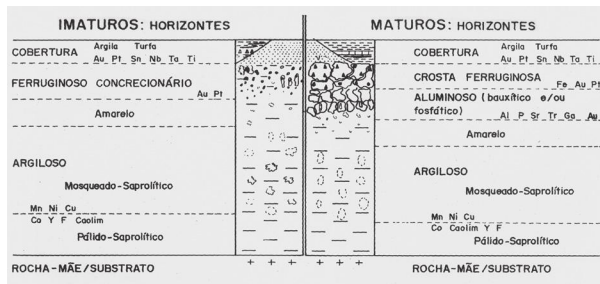


Figura N.º 14: Estructura geológica simplificada de los perfiles lateríticos de la amazonia. (Costa, 1996).

La formación de los pisolitos de manganeso superficiales en el depósito manganesífero de la Mina do Azul deriva de una fuerte degradación geoquímica de una formación manganesífera masiva previa (saprolito), que es una secuencia sedimentaria compuesta por una potente capa de oxi-hidróxidos de Mn en el tope y varias lentes de oxi-hidróxidos de Mn en la base, (encontrándose la rodocrosita en niveles más profundos), que posteriormente ante un incremento del intemperismo, da como resultado la lixiviación del manganeso y formaciones consecutivas de caolinita e hidróxidos de Fe en la matriz, así es cubierta por una formación laterítica compuesta por arcillas y oxi-hidróxidos de Fe, alcanzando un perfil laterítico maduro que se desarrolló en el Cretáceo-Eoceno hace 68 Ma. (según dataciones de Vasconcelos et al 1994; y debido a la escasa consistencia de los materiales alterados hay un desmantelamiento por erosión mecánica y siendo favorecido por la topografía van cuesta abajo, los fragmentos pequeños de minerales de manganeso (litorelictos) constituyen el núcleo que son envueltos por capas sucesivas de minerales arcillosos y de oxi-hidróxidos de Fe, formándose así pisolitos y oolitos de manganeso, también se pueden formar pisolitos con núcleos de cuarzo, de fragmentos de antiguos pisolitos, se pueden unir hasta 3 pisolitos y formar uno, e incluso se forman pisolitos sin un núcleo definido.

Así podemos determinar diferentes generaciones de oxi-hidróxidos de manganeso provenientes de los pisolitos y de las matrices lateríticas que los envuelven como es el caso del criptomelano, pirolusita y hollandita que podemos encontrar en los núcleos en mayor proporción que en las capas, la litioforita se encuentra también en el núcleo intercrecida con estos minerales y con cantidades menores de gibbsita y caolinita. El mineral de manganeso que predomina en las capas es la litioforita que se presenta en finas laminillas alternadas con capas concéntricas sucesivas formadas principalmente por caolinita, gibbsita, goethita aluminosa, relleno porosidades y espacios entre capa y capa, también está relleno microfracturas que cortan perpendicularmente a las capas evidenciando que se formó posteriormente, quizás por la hidratación de la pirolusita que se presenta en el núcleo y disponibilidad de aluminio provenientes de la alteración de la caolinita.

Estos pisolitos han sido formados en cantidades variables dependiendo de las condiciones locales del drenaje, la composición y textura del material coluvial y de la cantidad de material no erosionado del material autóctono subyacente. La formación de los pisolitos comienza con un pequeño aumento centrípeto del litorelicto y del

contenido de hierro a expensas del hierro contenido en la matriz arcillosa, formando laminaciones alrededor del núcleo constituyendo las capas que luego en conjunto son endurecidos, además, las capas protegen la textura y mineralogía del núcleo.

Los lugares donde se encuentran los pisolitos también nos ayudan a ver los patrones geomorfológicos a gran escala, en diferentes épocas, así evidencian la parte superior de los paleorelieves, en zonas lateríticas.

IV. CONCLUSIONES

1. Los pisolitos del depósito manganesífero do Azul, están caracterizados por diferentes episodios de formación, típicos de un yacimiento residual ó laterítico, tienen forma esférica a subesférica, predominando estos últimos, siendo mayormente formados por un núcleo y capas formadas por finas laminaciones concéntricas continuas, algunas discontinuas, en ocasiones con venillas cortando las capas perpendicularmente, tienen diámetros variables de 0.5 a 8 mm, y oolitos de tamaños menores, los de mayor frecuencia son los de 0.5 mm a 4 mm de diámetro. Son de color negro aunque externamente son de color marrón claro por la cobertura de la delgada capa de la matriz arcillosa que lo envuelve.
2. Los análisis químicos cuantitativos obtenidos por microsonda electrónica y las semi cuantitativas por MEB/EDS muestran el dominio de los oxi-hidróxidos de Mn en los núcleos, donde el mineral principal es el criptomelano por los valores de K, $(K(Mn^{+4} Mn^{+2})_8 O_{16})$ en cuanto a las capas hay valores variables de Mn, Al, Si, Fe que corresponden a la alternancia de litioforita $(Al, Li)Mn^{+4}O_2(OH)_2$ con los demás minerales no manganesíferos como la caolinita, gibbsita y goethita, goethita aluminosa. Por lo tanto la formación de los pisolitos representa procesos de aporte alternados de Mn y de Al, Si, Fe, resultando un zoneamiento mineralógico y químico.
3. La complejidad de la estructura interna de los pisolitos reflejan la ocurrencia de contrastes de disolución geoquímica y ciclos de acumulación de Mn-Fe y Al- oxy hidróxidos respectivamente. Los valores promedio de MnO es de 30%, K_2O (3 %) son más altos es por eso que el mineral que predomina es el criptomelano intercrecido con pirolusita, los valores de SiO_2 (10 %) Al_2O_3 (22%); son menores y corresponden al intercrecimiento de minerales como La litioforita, caolinita, gibbsita y en ocasiones hollandita, birnessita y todorokita, también presencia aislada de anatasa (TiO_2).
4. En las capas concéntricas sobresalen los valores de SiO_2 , Al_2O_3 correspondientes a la caolinita, y valores variables de MnO formando litioforita, y en menor proporción FeO formando hematita y goethita, en ocasiones goethita aluminosa, la litioforita está en finas capas concéntricas alternadas con las capas que no son manganesíferas, algunas continuas otras discontinuas pero también relleno fracturas perpendiculares a las capas y relleno

porosidades lo que evidencian que la litioforita se formó posteriormente, por alteración de la pirolusita y disponibilidad de aluminio, considerando que en las últimas capas hay ausencia de Mn.

- La formación de los pisolitos de manganeso en el depósito manganesífero de la mina do Azul deriva de una fuerte degradación geoquímica de una secuencia sedimentaria compuesta por una potente estratificación de oxi-hidróxidos de Mn, asociada a la formación laterítica compuesta por caolinita y oxi-hidróxidos de Fe. Posteriormente debido a la escasa consistencia de los materiales alterados hay un desmantelamiento por erosión mecánica siendo acumulados en cuencas en la superficie. Los núcleos están conformados por litorelictos proveniente del mineral sedimentario y envueltos por minerales provenientes de las lateritas, que luego son endurecidos, protegiendo así la textura y mineralogía del núcleo. Por lo tanto, su presencia nos ayuda a determinar patrones geomorfológicos a gran escala, en diferentes épocas evidenciando los paleorelieves, además de revelar la composición mineralógica del protolito y sus procesos de formación. En consecuencia, el estudio y caracterización de los pisolitos es muy importante para la exploración de nuevos depósitos minerales en yacimientos residuales ó lateríticos, ya que se encuentran en los niveles superiores de éstos.

V. AGRADECIMIENTOS

A mi Alma Mater: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, a la Universidad Federal de Pará, Belém-Brasil, Instituto de Geociencias, Grupo de Mineralogía y Geoquímica Aplicada; por acogerme, y por todo el apoyo logístico brindado, en especial al Dr. Marcondes Lima Da Costa, profesor de mineralogía y geoquímica de la UFPa e investigador de la CNPq, por su asesoría en el desarrollo del presente trabajo y por su apoyo durante mi permanencia en Brasil.

Al Dr. Heinz Bernhard de la Universidad de Rühr, Bochum - Alemania, por los análisis en Microsonda Electrónica, sus valiosas enseñanzas en el área de Mineralogía y su amable acogida en Bochum.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, W.L.; Dyer, R.C.; Torres, D.D. (1974). *Ocorrências de manganês na bacia do rio Itacaiúnas*, Centro-Leste do estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28. Porto Alegre. Anais. SBG. Pp. 149-164.
- Beauvais, A.; Melfi, A.; Nahon, D.; Trescases, J.J. (1987). *Pétrologie du gisement latéritique manganésifère d'Azul* (Bresil). Mineralium Deposita, 22, pp. 124-134.
- Bernardelli, A.L. (1982). *Jazida de Manganês do Azul* In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 1. Belém. Anais. SBG, 1982, pp. 47-60.
- Bernardelli, A.L.; Beisiegel, V.R. (1978). *Geología Económica da Jazida de Manganês do Azul*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 30, Recife, 1978. Anais. SBG, v. 4, pp.1431-1444.
- Coelho C.E.S. & Rodriguez O.B., 1986. Jazida de Manganês do Azul, Serra do Carajás, Pará. Principais depósitos Minerais do Brasil. CVRD v.2., pp. 145- 152.
- Costa M.L., da (1991) Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, pp. 146- 160.
- Costa, Da, M. (1996). *Minerais, rochas e minérios-riquezas minerais do Pará*. Centro de Geociencias - UFPa. Brasil.
- Costa M.L., Choque F.O & Ramirez R.M (2005). *O Deposito de Manganês do Azul, CARAJÁS Estratigrafía, Mineralogía, geoquímica y Evolución Geológica*. ed. ADIMB pp. 233,240.
- Delvigne J.E. (1998). Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and weathering, *The Canadian Mineralogist* ORTOM editions.
- Freyssinet (2001). *Seminar on Exploration in lateritic terrains*, Pinar del Rio, Cuba. Pp. 354.
- Mckenzie, R. (1989). Manganese oxides and hydroxides. In *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. (eds. J.B. Dixon and S.B. Weed). *Soil Science Society of America*. Madison, chap 9, pp. 439-465.
- Maynard J.B. (2004). Manganiferous sediments, rocks, and ores In: *Treatise on Geochemistry: sediments, diagenesis and sedimentary rocks*, pp. 289-308.
- Nicholson, K. (1992). *Contrasting Mineralogical-Geochemical signatures of manganese Oxides. Guides to Metallogenesis*. Economic Geology. A Special Issue Devoted to Advances in Manganese Metallogenesis., 87: pp. 1207- 1216.
- Silva, J.L. (1988). *Mina de manganês do Azul* In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 35, Belém, 1988. Província Mineral do Carajás, Litoestratigrafia e principais depósitos minerais; Anexo do Anais, Belém, SBG/ pp.73-9
- Valarelli, J.V.; Bernardelli, A.L.; Beisiegel, V.R. (1978). *Aspectos Genéticos do Minério de Manganês do Azul*. In: Congresso Brasileiro De Geologia, 30, Recife, 1978. Anais, SBG, 1978, v.4, pp.1670-1979.
- Vasconcelos, P.M.; Renne, P.R., Brimhall G.H. & Beckert. A. (1994). Direct dating of weathering phenomeno by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K - Ar analysis of supergene K - Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. P 1635-1665.
- Waychunas, G. (1991). Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. In: *Reviews in Mineralogy: Oxide minerals* (ed.), Mineralogical Society of America, Washington, USA, 25. pp. 11-68.
- Weber, F. (1997). *Evolution of lateritic manganese deposits*. In: *Soil and Sediments Mineralogy and Geochemistry*, H. Paquet & N.Clauer eds. Springer. pp. 97-124.