

ASSOCIAÇÃO DE COBALTO EM ROCHAS PORTADORAS DE MANGANÊS NA REGIÃO NORTE DA PROVÍNCIA BORBOREMA

Palavras-Chave: Província Borborema, Petrografia, Cobalto

Autores(as)

Vanessa de Oliveira Modesto, IG, UNICAMP (Bolsista)

Prof. Dr. Wagner da Silva Amaral, IG, UNICAMP (Orientador)

Prof. Me. Erica da Solidade Cabral, IG, UNICAMP (Coorientadora)

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Recentemente, em um estudo geoquímico detalhado acerca das condições ambientais e genéticas de mineralizações de manganês do Norte da Província Borborema, Santos et al (2022), reportou valores anômalos de cobalto (próximo de 1000 ppm ou 0,1%, contra 17 ppm da média crustal), relacionados aos minérios de manganês do Depósito de Lagoa do Riacho. Embora tais valores possam associar-se com a presença de cobaltita e pirita, amplamente presentes nos minérios de manganês, a origem e condições de enriquecimento do cobalto não são bem compreendidas ainda. Este último fator é fundamental para uma avaliação do potencial do cobalto como subproduto de minérios de manganês. A proposta deste trabalho visa investigar, por meio de análise petrográfica e química mineral semi-quantitativa e quantitativa, a conexão entre anomalias em cobalto e rochas contendo manganês. A ênfase recai sobre a localização do cobalto, a interpretação do significado das anomalias destacadas e a determinação de sua origem, seja ela genética, metamórfica ou supergênica. Além disso, busca-se identificar as fases minerais responsáveis por hospedar o cobalto dentro dessas amostras.

GEOLOGIA LOCAL

A região de estudo está localizada no setor norte da Província Borborema (Anexo 1), inclusa no Domínio Ceará Central (DCC), porção centro-norte do estado do Ceará, associada aos gnaisses do Complexo Algodões. Em uma revisão bibliográfica do setor setentrional da Província Borborema, merecem destaque os estudos pioneiros realizados por Brito Neves (1975; 1978), Santos e Brito Neves (1984), Caby & Arthaud (1986) e Brito Neves et al (2000). Esses estudos identificaram extensas faixas

marginais e interiores formadas durante o Ciclo Brasileiro, intercaladas com maciços gnáissico-migmatítico-graníticos. Na etapa de campo realizada em setembro de 2023, foram identificados gonditos, gnaisses manganíferos e minérios maciços de Mn.

METODOLOGIA

Este trabalho está dividido nas seguintes etapas: (i) revisão bibliográfica e compilação de dados; (ii) preparação de amostras; (iii) caracterização petrográfica por Microscopia Ótica de luz transmitida e refletida e Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV); (iv) geoquímica de rocha total por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

ETAPA DE LABORATÓRIO

As amostras desta pesquisa foram coletadas no distrito de Juá, próximo ao município de Quixadá. Na etapa de laboratório foi realizada a caracterização mineralógica. Dentre os métodos utilizados foram análises petrográficas luz transmitida de refletida, microscopia eletrônica de varredura, e análise geoquímica.

Lâminas Petrográficas

Ao todo foram geradas 5 lâminas petrográficas de 3 pontos da área do estudo (Anexo 2). Em seguida foram polidas com pó abrasivo de 1 μm , e pasta diamantada de 8/4 μm , e 2/4 μm . O litotipo quando rico em rodonita, é denominado de rodonita gondito, que é uma rocha maciças, de elevada densidade, granulção média a grossa e com carapaça preta composta por óxidos e hidróxidos de Mn. Os cristais de rodonita ocorrem em grande volume, bem distintos macroscopicamente, são rosa intenso e podem ocorrer na forma disseminada ou em níveis monominerálicos.

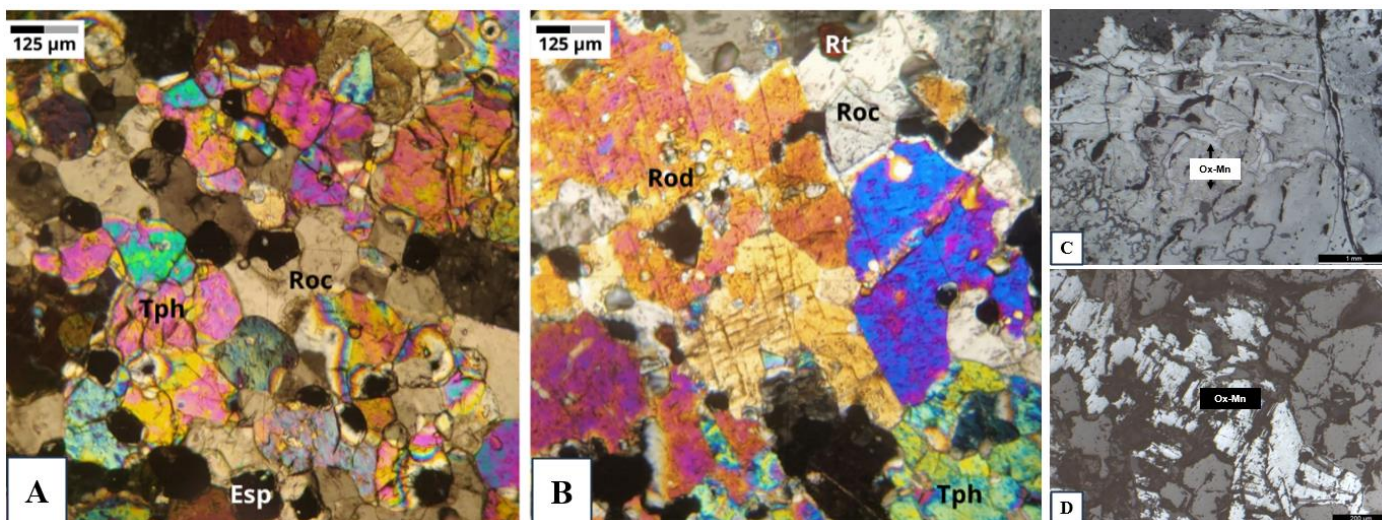


Figura 1. (A) e (B) fotomicrografia em luz transmitida (nicóis cruzados) mostrando reação envolvendo cristais de espessartita (Esp) no interior da rodrosita (Roc), sugerindo sua formação a partir de carbonato de manganês ($MnCO_3$) e associados a tefroíta (Tph). (C) fotomicrografia em luz refletida (luz natural) mostrando os óxidos de Mn, possivelmente criptomelana e todoroquita. (D) cristal de psomelano.

O litotipo que apresenta uma alta concentração de rodonita é denominado de rodonita gondito. Esta rocha é caracterizada por sua estrutura maciça, densidade elevada e granulação variando de fina a média, com uma cobertura preta composta por óxidos e hidróxidos de manganês. Os cristais de rodonita são proeminentes e distintos macroscopicamente, exibindo uma tonalidade rosa intensa, podendo estar dispersos na matriz da rocha ou ocorrer em níveis concentrados. Enquanto em outras porções, é observado um bandamento definido, com distintas porções identificáveis. Ao microscópio os gonditos apresentam as lâminas das amostras possuem textura granoblastica, onde sua mineralogia é composta por: espessartita (41%), rodonita (27%), tefroíta (20%), rodrosita (7%), quartzo (3%) e acessórios (2%).

A espessartita ($Mn_3Al(SiO_4)_3$), ocorre por toda lâmina com formas arredondadas e subdioblásticas (Fig. 1a), com contato reto entre si, no minério silicatado este mineral apresenta-se com fraturas irregulares e contato irregular, muitas vezes difícil delimitar. A rodonita (Fig. 1b), possui duas direções de clivagem bem definidas, alto relevo e extinção inclinada. A tefroíta (Mn_2+2SiO_4), também está presente na amostra os grãos se apresentam xenoblásticos (Fig. 1b), e fraturados, exibindo uma textura granular. A rodrosita ($MnCO_3$) está presente em pequena quantidade bordejando associados a calcita. Os cristais de quartzo aparecem em menor quantidade, ocorrendo como agregado monomineralicos em algumas porções.

Foram reconhecidos e caracterizados três litotipos: Gondito rondonítico, composto por espessartita, rodonita, tefroíta, rodrosita, quartzo, e os acessórios rutilo e carbonatos; Gnaïsse

manganesífero composto por bandas bem definidas formadas por rodonita, granada e quartzo, minerais principais, e rutilo como acessório; e minério silicatado composto predominantemente por granada espessartita, todoroquita, criptomelana, psomelano, óxidos de manganês (Fig. 1c e d), indiferenciados e cobaltita ($CoAsS$), como minerais acessórios.

Microscopia eletrônica de varredura

A análise das lâminas foi feita via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi feita no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, pertencente ao Instituto de Geociências da Unicamp, modelo JSM IT500HR, marca JEOL e com Software de operação: Version 1.270; Software para tratamento de dados de EDS: SMILE VIEW e Lab Data Controls, sob orientação da técnica do Laboratório

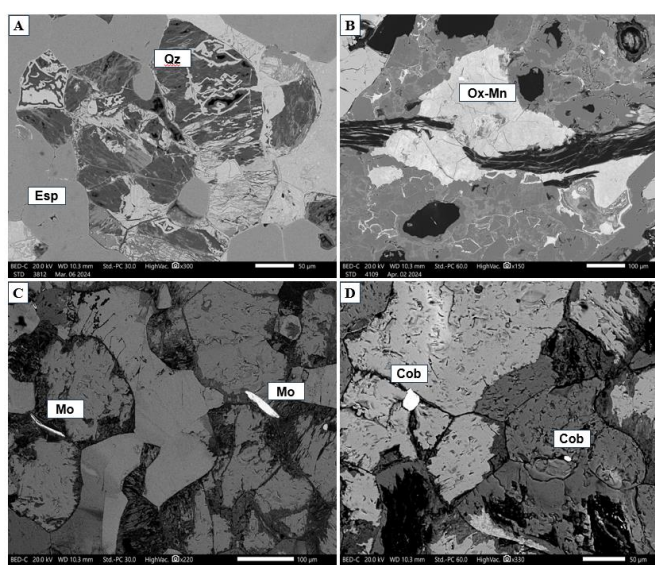


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (A) fases minerais predominantes no gondito e gnaïsse manganesífero, espessartita (Esp) e quartzo (Qz); (B) fase óxido na qual o Co pode estar associado; (C) e (D) fases sulfetadas no minério, molibdenita (Mo) e cobaltita (Cob) em que possivelmente o Co está associado.

Dra. Érica Tonetto. Para a preparação das amostras a metalização foi conduzida, na qual uma fina camada de ouro é pulverizada sobre as amostras usando um equipamento conhecido como *Sputtering*. Esse revestimento facilita a interação dos feixes de elétrons com a amostra, resultando na emissão de sinais que podem ser posteriormente lidos. Com isso buscou-se determinar o quantitativo de elementos químicos presentes para descrição mais detalhada das lâminas.

Na lâmina 16A foram descritos cristais prismáticos de molibdenita (MnS_2) (Fig. 2c), em contato com grãos de espessartita. Alguns sulfetos foram encontrados como a millerita (NiS), um sulfeto de níquel em contato com a rodonita e inclusa na espessartita. Os sulfetos encontrados são de extrema importância, pois estes podem estar associados ao cobalto. Uma textura curiosa foi observada nos cristais de quartzo da lâmina 16C (Fig. 2a), poderia ser descrita como intrusões fluidas de óxidos de manganês, que formaram caminhos “aleatórios” e outras vezes cúbicos dentro do mineral. Fazes óxido na qual o Co pode estar associado também foram identificadas (Fig. 1b). A Cobaltita varia de $\sim 20\mu m$ a $6\mu m$, aparece em contato com a Rodocrosita e a Espessartita em que possivelmente o Co está associado (Fig. 1d).

Análise Geoquímica

Análises feitas pelo laboratório SGS GEOSOL, através do método de determinação por Fusão com Peróxido de Sódio - ICP OES e por fusão com metaborato de lítio ICP OES/MS. As análises geoquímicas de rocha total, foram realizadas para determinar o teor de elementos maiores, menores e traço. As concentrações de Mn variaram de 24,5-31,5%; de

SiO_2 variam 35,5-31,7%; de Al_2O_3 de 4,4-16,5%; de Fe_2O_3 de 3,9-9%. O baixo teor de ferro presentes nas amostras, evidencia que houve um fracionamento e enriquecimento de Mn em relação ao Fe. Isso também pode ser evidenciado pela ausência de óxidos e hidróxidos de Fe, que são comuns em depósitos similares ao redor do mundo. Os demais óxidos principais possuem baixas concentrações.

Na análise dos elementos traço, foram observados teores anômalos de Co (1297ppm), Ni de 238-398ppm, Zn 97-314ppm e Cu 31-192ppm. Dessa forma, a soma desses metais mostra uma correlação positiva com o Mn. O gráfico ternário (Fig. 3) gerado pelo ioGas - *Geoscience Analytics*, versão 8.1.1, permite observar que além da afinidade com o Co, as ocorrências possuem forte correlação positiva com o Ni.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise mineralógica identificou e caracterizou três litotipos: Gondito rondonítico, composto por espessartita, rodonita, tefroita, rodocrosita, quartzo, e os acessórios rutilo e carbonatos; Gnaiss manganífero composto por bandas bem definidas formadas por rodonita, granada e quartzo, minerais principais, e rutilo como acessório; e minério silicatado composto predominantemente por granada espessartita, todorokita, criptomelana, psomelano, óxidos de manganês indiferenciados e cobaltita como minerais acessórios. A análise via microscopia eletrônica de varredura revelou a presença de molibdenita e cobaltita, em contato com a rodonita e inclusa na espessartita. Além de intrusões fluidas de óxidos de manganês nos cristais de quartzo e massas ricas em óxidos e titânio.

Através da análise mineralógica, da investigação das relações texturais e dos processos de substituição foi possível concluir que diferentes processos, primário (sedimentar) e secundários (metamórfico e hidrotermal), atuaram no processo de formação e enriquecimento destas ocorrências de Manganês associadas ao cobalto. Na análise geoquímica foi possível identificar altos teores de Co, 1297ppm, associado ao minério de Mn.

Dentre depósitos de manganês o da África em Nsuta contêm três principais grupos mineralógicos: carbonato (rocha manganífera rica em rodocrosita), silicato (gondito) e óxido (criptomelana, pirolusita, todorokita e nsutita) (Dixon, 1979; Nyame, 1998; Mucke, 1999; Nyame et al., 2003). Além de depósitos de no sul do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil, há minério de manganês paleoproterozoico (2,07 a 1,86 Ga; Cabral et al., 2019), ocorrendo

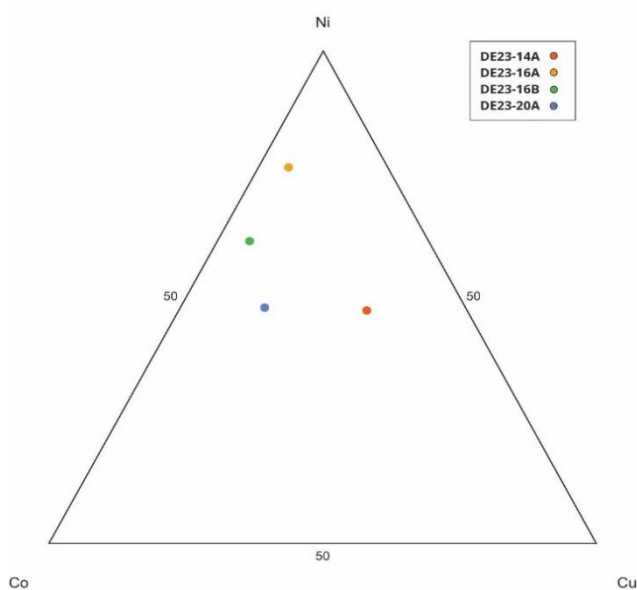


Figura 3. Gráfico ternário. ioGas - Geoscience Analytics, versão 8.1.1

principalmente como minerais carbonáticos e silicatos de manganês, incluindo espessartita, pyroxmangita-rhodonita e tefroita (Roy, 2006; Cabral et al. 2019). Estes exemplos, e a sugerem que o cobalto prefere estar em fases carbonáticas, também descritas nesta pesquisa com a presença de rodocrosita.

A paragênese com cobaltita e rodonita indica que essas rochas foram formadas em ambiente marinho no qual o enriquecimento de cobalto pode ter sua origem explicada por fumarolas marinhas, que o transportou e depositou no fundo oceânico anóxico. Tratando-se de uma sequência de rochas do paleoproterozóico médio, segundo Fetter (1999), a datação por zircões indicam 2.151 a 2.33 Ga, mesmo com o GOE (Great Oxidation Event), de ~2,4 Ga, possivelmente lagos e oceanos ainda eram ambiente com baixa oxigenação, logo ambientes propícios para a se preservar sequências manganíferas, possivelmente geradas por essas fumarolas que provocaram essa sulfetação do fundo oceânico. Assim a cobaltita faz parte do protólito dos gonditos que posteriormente passaram pelo metamorfismo de médio grau a alto/grau, ainda sim preservando-o.

CONCLUSÃO

A análise mineralógica e geoquímica dos litotipos estudados ajudam a compreender que os depósitos de manganês e cobalto foram formados por uma combinação de processos sedimentares primários e metamórficos e hidrotermais secundários, em ambientes marinhos anóxicos durante o Paleoproterozóico. A presença de minerais como rodonita, espessartita, e cobaltita, juntamente com a identificação de altos teores de cobalto nestas fases sulfetadas, indica que o cobalto foi possivelmente transportado e depositado por fumarolas marinhas, preservando-se em condições de baixa oxigenação gerando estas fases sulfetadas. Assim foi possível compreender melhor os possíveis processos geológicos e condições de enriquecimento desses depósitos minerais críticos que serão cada vez mais buscados devido a sua importância para a transição energética.

BIBLIOGRAFIA

Brito Neves, B.B. de 1975. Regionalização Geotectônica do Pré-Cambriano Nor-destino. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP. São Paulo 198pp.

Brito Neves, B.B., Santos, E.J., and Van Schmus, W.R., 2000. In: Cordani, U.G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), Tectonic History of the Borborema Province, Northeast Brazil, Tectonic Evolution of South America, Rio de Janeiro, 31st International Geological Congress, pp. 151–182.

Brito Neves, B.B.; CORDANI, U.G. 1978. Geocronologia do Precambriano, In: p 32-49.

Cabral, A.R., Zeh, A., da Viana, N.C.S., de Castro, M.P., Lauek, F., Lehmann, B., Queiroga, 908 G., 2019a. Alabandite (MnS) in metamorphosed manganiferous rocks at Morro da Mina, 909 Brazil: palaeoenvironmental significance. *Eur. J. Mineral.* 31, 973–982.

Caby R. & Arthaud M.H. 1986. Major precambrian nappes of the Brazilian Belt, Ceará, Northeast Brazil. *Geology*, 14, pp: 871-874

Cavalcante J. C., Vasconcelos A. M., Medeiros M. F., Paiva I.P., Gomes F. E. M., Cavalcante S. N., Cavalcante J. E., Melo A. C. R. Duarte Neto V. C., Benevides H. C. 2003. Mapa Geológico do Estado do Ceará – Escala 1:500.000. MME/CPRM.

Dixon, C.J., 1979. The Nsuta Manganese Deposit-Ghana. In: Dixon, C.J. (Ed.), *Atlas of Economic Mineral Deposits*. Springer, Netherlands, pp. 20–21.

Fetter A. H. 1999. U-Pb and Sm-Nd geochronological constraints on the crustal framework and geologic history of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the assembly of Gondwana. Ph. D. Thesis. Dep. of Geology, Kansas University, . 164p.

Mücke, A., Dzigbodi-Adjimah, K., Annor, A., 1999. Mineralogy, petrography, geochemistry and genesis of the Paleoproterozoic Birimian manganese-formation of Nsuta/Ghana. *Mineral. Deposita* 34, 297–311.

Nyame, F. K. 1998. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Nsuta manganese deposit, Ghana, Unpublished PhD thesis, Okayama University, Japan.

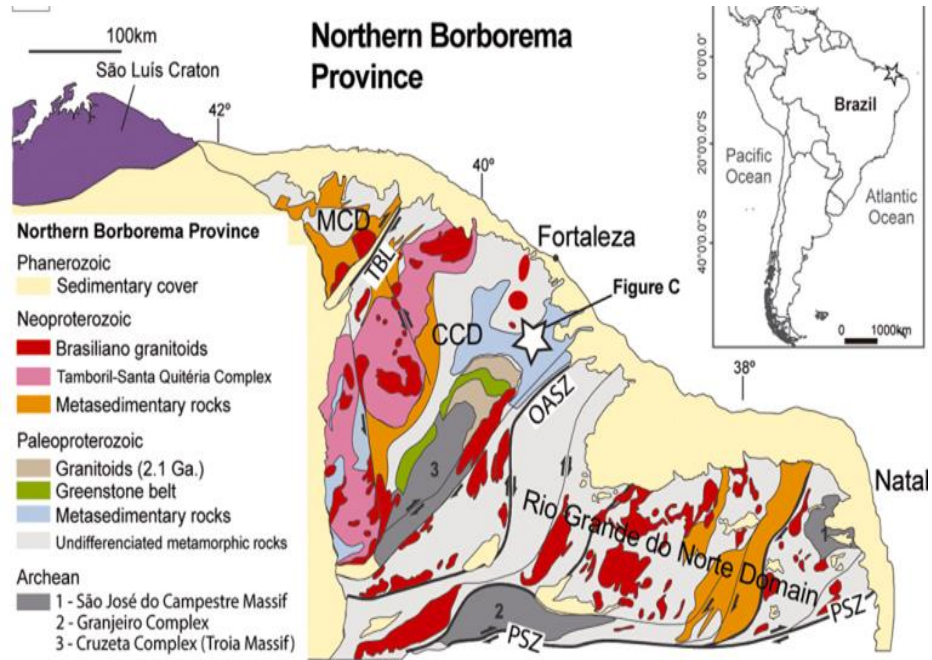
Nyame, F.K., Beukes, N.J., Kase, K., Yamamoto, M., 2003. Compositional variations in manganese carbonate micronodules from the lower Proterozoic Nsuta deposit, Ghana: product of authigenic precipitation or post-formational diagenesis? *Sediment. Geol.* 154 (3– 1041 4), 159–175.

Roy, S., 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. *Earth-Sci. Rev.* 77, 273–305.

Santos E Brito Neves 1984. Província Borborema. In: O Precambriano do Brasil F.F.M. de Almeida & Y.Hasuí (eds), Ed.Blucher, Brasil, p. 123-186.

Santos, F.H., Amaral, W.S., Chi-Fru, E., Souza, A.C.B., Bosco-Santos, A., 2022. Paleoproterozoic manganese oxide precipitation in oxic seawater surface and reductive enrichment in anoxic seafloor. *Chemical Geology*, 588:120655.

ANEXO 1



Divisão geológica da Província Borborema Norte (segundo Brito Neves et al., 2000). Área de estudo destacada com uma estrela branca. MCD = Domínio Médio Coreau; CCD = Domínio Central do Ceará; TBL = Lineamento Transbrasiliano; ZOAS = Zona de Cisalhamento Oros-Aiuaba; PSZ = Zona de cisalhamento de Patos. Mapa Santos et al 2022.

ANEXO 2

