Mineralogia e geoquímica de ocorrências manganíferas da bacia Alto Tapajós, sudeste do estado do Amazonas, Brasil

Mineralogy and geochemistry of manganese occurrences from Alto Tapajós basin, southeastern Amazonas State, Brazil

Paulo José Mota da Silva^I, Adriana Maria Coimbra Horbe^I, Marco Antonio Horbe^{II}

^IUniversidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas, Brasil

^{II}Lithos Serviços Geológicos Ltda. Manaus, Amazonas, Brasil

Resumo: Em seis das cerca de cinquenta ocorrências até agora identificadas nos municípios de Apuí, Novo Aripuanã e Manicoré, na região SE do estado do Amazonas, o manganês ocorre ao longo de camadas, lentes e laminações em siltitos e argilitos avermelhados, em crostas lateríticas manganíferas e na forma de acumulações coluvionares. Romanechita é o principal mineral de manganês nessas ocorrências, com manjiroita, litioforita, holandita, vernardita, criptomelana e pirolusita subordinadas. Há duas associações geoquímicas principais: 1) a dos materiais manganíferos: a) Sr, Au, U, Cu, Pb e Hg na ocorrência do Zé Julião; b) CaO, K₂O, Zn, Tl, Rb, Cd, P₂O₅ e As nas fazendas Silva e Floresta; c) MnO, Ni, Mo, Be, Co, Ga e Eu nas de Beneficente, Cotovelo e Holanda; 2) a das rochas sedimentares, matriz e solo: d) Y + ETR - Eu; e) SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Nb, Hf, Zr, Fe₂O₃, Sc, Th, V. A gênese dos óxi-hidróxidos de manganês está relacionada à deposição em ambiente sedimentar e ao posterior processo de intemperismo e evolução da paisagem na região.

Palavras-chave: Romanechita. Criptomelana. Crosta laterítica. Pisólitos.

Abstract: In six of almost fifty occurrences identified to now in Apuí, Novo Aripuanã and Manicoré municipalities, southeast Amazonas State, the manganese is hosted as lenses, laminations and layers in red sandstones, siltstones and mudstones, as well as in manganese lateritic crusts and colluvium accumulations. Romanechite is the main ore mineral, but manjiroite, lithiophorite, hollandite, vernardite, cryptomelane and pyrolusite are also present. There are two main geochemical associations: 1) for manganeseiferous material: a) Sr, Au, U, Cu, Pb and Hg as in the Zé Julião occurrence; b) CaO, K₂O, Zn, Tl, Rb, Cd, P₂O₅ and As in the Silva e Floresta farms occurrences; c) MnO, Ni, Mo, Be, Co, Ga and Eu, in the Beneficente, Cotovelo and Holanda occurrences; 2) for the sedimentary rocks, matrix and soil: d) Y + ETR - Eu; e) SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Nb, Hf, Zr, Fe₂O₃, Sc, Th, V. The genesis of the manganese oxy-hydroxides is related to deposition in sedimentary environment and to the subsequent processes of weathering and landscape evolution of the region.

Keywords: Romanechite. Cryptomelane. Lateritic duricrust. Pisoliths.

SILVA, P. J. M., A. M. C. HORBE & M. A. HORBE, 2012. Mineralogia e geoquímica de ocorrências manganíferas da bacia Alto Tapajós, sudeste do estado do Amazonas, Brasil. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais** 7(1): 11-28.

Autor para correspondência: Adriana Maria Coimbra Horbe. Universidade Federal do Amazonas. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Geociências. Av. General Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000. Coroado. Manaus, AM, Brasil. CEP 69077-000 (ahorbe@ufam.edu.br).

Recebido em 27/10/2011

Aprovado em 28/03/2012

Responsabilidade editorial: Hilton Tulio Costi

INTRODUÇÃO

Depósitos de manganês se formaram ao longo de quase toda a história geológica da Terra, iniciando discretamente, no final do Arqueano, em ambientes combinando oceanos estratificados, sistema fotossintético, disponibilidade de manganês e decréscimo de sequestradores de oxigênio (ferro e enxofre). Os depósitos mais expressivos são os da Formação Hotazel (África do Sul – 2,4 Ga), os do Grupo Franceville (Gabão – 2,2 a 2,1 Ga), o do Azul (Província Mineral de Carajás, Brasil – 1,8 Ga), o de Molango (México – final do Jurássico), o de Groote Eylandt (Austrália – Cretáceo) e o de Nikopol (Ucrânia – início do Oligoceno) (Roy, 2006; Ruffet *et al.*, 1996). No Brasil, além dos depósitos do Azul e de Buritirama (Província Mineral de Carajás, Pará – 1,8 Ga), destacam-se os depósitos de Urucum (Mato Grosso do Sul – 625 Ma), Licínio de Almeida (Bahia – 2,9 a 2,7 Ga), Conselheiro Lafaiete (Minas Gerais – 2,7 a 2,4 Ga) e Serra do Navio (Amapá) (Roy, 2006; Costa *et al.*, 2005).

Na região amazônica, além dos depósitos citados em Carajás e na Serra do Navio, este já exaurido, há ocorrências na serra dos Apiacás, no Mato Grosso (Araújo *et al.*, 1978; Santiago *et al.*, 1980), e na região entre os rios Manicoré e Sucunduri, no sudeste do estado do Amazonas. As ocorrências dos rios Manicoré e Sucunduri foram descobertas nas décadas de 1950 e 1960, e correlacionadas a rochas sedimentares areníticas da Formação Beneficente por Almeida & Nogueira Filho (1959) e Liberatore *et al.* (1972). Trabalhos de pesquisa geológica indicam cerca de 50 ocorrências de manganês nessa região, que corresponde a uma faixa com sentido oeste-leste de aproximadamente 300 km de extensão e cerca de 100 km de largura.

O objetivo deste trabalho é estudar e descrever as características mineralógicas e geoquímicas de seis dessas ocorrências de manganês, identificar suas paragêneses e buscar inferências sobre o seu ambiente de formação. Estas seis ocorrências foram selecionadas por serem os alvos com maior nível de detalhamento; por estarem,

na época, em fase de pesquisa mineral; bem como pela maior facilidade de acesso.

Dentre as seis ocorrências de manganês selecionadas para este trabalho, três ocorrem nas localidades de Beneficente e Cotovelo, na calha do rio Aripuanã, exploradas pela Mineração Bonfim nas décadas de 50 e 60 do século passado, e outra na localidade de Holanda, cerca de 20 km à montante de Beneficente; duas outras ocorrências localizam-se ao longo da rodovia Transamazônica (BR 230), nas fazendas Silva e Floresta, na proximidade da cidade de Apuí, e a última na localidade Zé Julião, cerca de 40 km a sudeste de Apuí (Figura 1).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras coletadas nas ocorrências selecionadas foram descritas segundo o modo de ocorrência, cor, textura e estrutura. As amostras foram secas e quarteadas em laboratório e submetidas à identificação mineralógica via lupa binocular, microscópio petrográfico, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas determinações mineralógicas por DRX, empregou-se o método do pó em amostra total e um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas, equipado com tubo de Cu. As determinações mineralógicas via MEV foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Museu Paraense Emílio Goeldi, em Belém, após montagem de fragmentos representativos das amostras em *stubs* de alumínio e metalização com ouro. As análises químicas totais foram realizadas na ACME Labs, em Vancouver, no Canadá, onde foram determinados os elementos maiores e menores na forma de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 e MnO) e os elementos-traço na forma elementar (Ba, 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, Se e Elementos Terras Raras - ETR). Os elementos maiores e menores foram determinados por Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-ES) a partir

da fusão da amostra com metaborato/tetraborato de lítio e digestão com HNO_3 . Para os elementos-traço, o procedimento de abertura foi o mesmo, exceto para os metais base (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se e Tl), cuja digestão da amostra foi feita por água régia, e todos foram analisados por Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS).

GEOLOGIA DA REGIÃO

Colíder, sobre as quais se depositam litotipos sedimentares siluro-devonianos, constituídos por arenitos, siltitos e argilitos, do Grupo Alto Tapajós (Reis *et al.*, 2006). Os riolitos aflorantes no rio Aripuanã apresentam coloração marrom-avermelhada e exibem pórfiros de quartzo, e as brechas vulcânicas têm coloração marrom-avermelhada, são constituídas de intraclastos de sílex em matriz afanítica, com finas drusas preenchidas por quartzo hialino.

Os arenitos, compostos basicamente por quartzo, formam camadas tabulares com mergulho em geral de 5° a 10° para SE. São de granulação fina a média, bem selecionados, vermelho-amarelados a esbranquiçados, apresentam estratificação cruzada tabular de baixo ângulo e

plano-paralela. Localmente, exibem lineações de partição, laminações convolutas e marcas de ondas. Ocorrem também arenitos turbidíticos de granulação muito fina, compostos por cristais de quartzo subarredondados a subangulosos, argilominerais e subordinadamente apatita e minerais opacos cimentados por sílica. Os siltitos e argilitos, que ocorrem intercalados aos arenitos, são friáveis, exibem coloração avermelhada ou cinza-esbranquiçada, formam estratos tabulares com laminação plano-paralela ou camadas dobradas e lenticulares, com laminação convoluta. Sobre esse conjunto de rochas desenvolvem-se perfis lateríticos, compostos por crostas ferruginosas e manganíferas, que são recobertas por solo nos platôs, enquanto colúvios, com fragmentos dessas crostas, dispõem-se ao longo de encostas.

GEOLOGIA DAS OCORRÊNCIAS

Beneficente

Neste local, os óxi-hidróxidos de manganês são encontrados tanto em rochas sedimentares quanto na crosta laterítica (Figura 2). Os óxi-hidróxidos de Mn ocorrem como lentes sigmoidais, com intraclastos com gradação inversa, ou em camadas tabulares ou convolutas, ambas as formas dispostas ao longo das laminações plano-paralelas de siltitos avermelhados friáveis (Figura 3). Essas estruturas possuem espessura entre 0,1 e 2,2 m, com mergulho em torno de 10° para SE (Figura 2), onde o manganês ocorre na forma de romanechita $[(Ba,K,Mn^{2+},Co)_2Mn_5O_{10}.nH_2O]$, manjiroita $[(Na,K)(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}.n(H_2O)]$, pirolusita $[MnO_2]$ e criptomelana $[K(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}]$.

No perfil laterítico sobreposto, a crosta manganífera é maciça na base, grada para vermiforme na porção intermediária e torna-se pisolítica no topo (Figura 2). A crosta maciça é constituída por romanechita e holandita, tem espessura entre 0,6 e 0,8 m, é de cor cinza escura a cinza azulada, brilho terroso a submetálico, apresenta porções compactas, sobrecrecimento botrioidal em cavidades e material argilo-arenoso marrom-amarelado,

preenche espaços vazios do arcabouço manganífero. A crosta vermiforme tem 0,5 a 1,2 m de espessura, é formada por um esqueleto poroso de romanechita, holandita $[(Ba,K)_{1,2}Mn_8O_{16}.nH_2O]$ e litioforita $[(Al,Li)(OH)_2MnO_2]$, além de goethita e grãos de quartzo subarredondados, preenchidos por matriz argilo-arenosa caulínica marrom-amarelada com quartzo subordinado (Figuras 4 e 5). A crosta pisolítica apresenta espessura de 2 a 10 cm, ocorre em contato brusco com a crosta vermiforme sotoposta e o solo sobreposto. É composta por pisólitos e oólitos ferruginosos vermelho-amarelados, com menos de 1 cm de diâmetro, cimentados por matriz compacta com gibbsita e caulinita. O solo superficial, com 4,5 a 7 m de espessura, é de cor amarelada, possui manchas colunares esbranquiçadas e avermelhadas na base e é composto por caulinita, quartzo, goethita e hematita.

Cotovelo

Neste local, aflora apenas o perfil intempérico, que é composto, da base para o topo, por crosta manganífera, crosta ferro-manganífera, colúvio e solo (Figura 2). A crosta é maciça, tem espessura entre 0,5 e 1,2 m, é sub-horizontal e lateralmente descontínua, com mergulho suave para SW. Preserva incipientes estruturas de acamamento da rocha sedimentar, é de cor cinza escuro, tem brilho metálico e grada lateralmente para porções mais ferruginosas. Os minerais de manganês são romanechita, holandita e litioforita e os de ferro são goethita e hematita.

O pacote coluvionar tem espessura média de 1 m, excepcionalmente atinge 1,6 m, é formado por fragmentos (com até 1 m de diâmetro), pisólitos e oólitos de óxi-hidróxidos de manganês e ferro, todos envolvidos por matriz argilosa amarelada, com manchas avermelhadas. Os fragmentos manganíferos, com a mesma composição da crosta, são subarredondados, internamente pulverulentos, com caulinita amarelada e grãos de quartzo preenchendo fraturas, fissuras e poros. Os pisólitos manganíferos possuem no núcleo romanechita, grãos angulosos e arredondados de quartzo

Figura 2. (A) Estrutura dos perfis de Beneficente, Cotovelo, Holanda, fazenda Silva e Zé Julião; (B) exposição da frente de lavra do perfil de Beneficente; (C) estrutura dos pisolitos manganêsferos; o pisolito do centro da imagem mede 2,5 mm de diâmetro.

Figura 3. Lentes sigmoidais com intraclastos de minerais de manganês encontrados em Beneficente.

Figura 4. Difratomogramas identificando romanechita no perfil de Beneficente e criptomelana no perfil da fazenda Silva.

leitoso, hematita e goethita, além de caulinita e litioforita no cortéx (Figura 5). Os pisólitos ferruginosos são homogêneos, possuem coloração marrom-avermelhada e marrom-amarelada e maior porosidade que os pisólitos manganíferos. O solo argilo-arenoso superior atinge até 0,3 m de espessura, é composto por caulinita e quartzo,

cor amarelo-avermelhada, com manchas colunares vermelhas, contém concreções ferruginosas esparsas. Em imagens por MEV das crostas, a romanechita e holandita ocorrem intercrescidas, exibem hábito acicular em treliça ou formam massas criptocristalinas. Associados, ocorrem cristais euédricos de gibbsita (Figura 5).

Holanda

Neste local, aflora a crosta laterítica manganífera, com espessuras entre 2,5 e 4 m, que é subdividida em crosta maciça, na base, e vermiforme no topo (Figura 2). O solo sobreposto é incipiente. A crosta maciça tem cor cinza escuro e brilho submetálico a opaco, localmente mostra laminação difusa remanescente da rocha sedimentar, assim como em Cotovelo. A crosta maciça é composta por porções compactas e endurecidas, constituídas, basicamente, por romanechita e, secundariamente, por holandita e litioforita, todas intercrescidas com quartzo e goethita. Material argilo-arenoso amarelado, composto por caulinita e quartzo, ocorre nas fraturas, fissuras e poros. A crosta vermiforme apresenta esqueleto manganífero, preenchido por matriz areno-argilosa, de coloração amarelo-esbranquiçada com manchas avermelhadas. Há aumento de matriz em direção ao topo

do perfil e individualização de pisólitos de romanechita e concreções de goethita e hematita próximas à superfície. Imagens obtidas com MEV permitem identificar, pelo hábito e composição química determinada por meio de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), cristais aciculares de pirolusita, preenchendo fissuras na massa de romanechita e holandita, que ocorre entre grãos de quartzo e litioforita, em contato com gibbsita (Figura 5).

Fazendas Silva e Floresta

Estas duas ocorrências mostram características similares em superfície. Em ambas aflora colúvio, enquanto nas partes mais baixas do relevo, nas margens de igarapés, observam-se siltitos cinza e siltitos e argilitos avermelhados friáveis. No perfil da fazenda Silva, também denominada de Rosinha, o colúvio assenta diretamente sobre os siltitos e argilitos, que exibem camadas e lâminas de criptomelana, pirolusita e goethita com até 30 cm de espessura (Figura 2). A criptomelana e pirolusita apresentam-se como cristalitos aciculares entrelaçados (Figura 5). O nível inferior do colúvio tem entre 0,4 e 0,6 m de espessura. É constituído por fragmentos arredondados, com até 20 cm de diâmetro, e pisólitos de criptomelana, pirolusita e romanechita dispostos em matriz caulínica vermelho-amarelada. O nível superior, com aproximadamente 1,5 m de espessura, é formado por pisólitos e fragmentos ferruginosos (subordinadamente manganésíferos) mais finos do que no nível inferior (menos de 15 cm de diâmetro), constituídos dos mesmos minerais do nível inferior, além de goethita e hematita, também dispostos em matriz argilosa amarelada.

Na fazenda Floresta, onde aflora apenas o colúvio, os fragmentos manganésíferos e ferruginosos são menores e menos abundantes, mostram brilho submetálico e têm a mesma composição mineralógica dos da fazenda Silva, geralmente com porções goethíticas e caulínicas marrom-amareladas, intercrescidas nas fissuras. Há também

fragmentos tabulares marrom-amarelados constituídos de goethita maciça, localmente laminada.

Zé Julião

O perfil, amostrado ao longo de um poço, é composto por um pacote coluvionar, com 6,3 m de espessura, assentado sobre siltito avermelhado friável (Figura 2). O siltito mostra laminação plano-paralela pouco marcada, manchas esbranquiçadas e brilho micáceo. O colúvio é formado por fragmentos angulosos e porosos, com até 40 cm de diâmetro, e pisólitos constituídos por romanechita, holandita e litioforita, com goethita subordinada, dispostos em matriz argilo-arenosa vermelha. No córtex dos pisólitos, assim como nas demais ocorrências estudadas, a litioforita ocorre em lâminas intercaladas com caulinita (Figura 5). A cerianita, identificada por meio de MEV/EDS em função do teor de Ce, é encontrada em fissuras no núcleo dos pisólitos. Na base do pacote coluvionar, os fragmentos são ricos em quartzo, enquanto no nível intermediário predominam fragmentos goethíticos, marrom-amarelados e subarredondados. No topo, os fragmentos são constituídos pelos mesmos minerais de manganês, mas são mais arredondados, menos porosos e com menos quartzo. Nos 15 cm superiores, predominam os pisólitos. Todo esse material está envolvido por matriz argilo-arenosa avermelhada, mais amarelada ou ocre no topo. O siltito e a matriz são compostos por caulinita, gibbsita, quartzo, goethita, hematita e illita.

GEOQUÍMICA

Elementos maiores

MnO, SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ predominam nos perfis estudados, sendo o primeiro associado às crostas manganésíferas e os demais à matriz e ao solo; enquanto o K₂O, mais elevado nas ocorrências das fazendas Silva e Floresta, é indicativo da maior proporção de criptomelana nesses locais (Tabela 1, Figura 6). TiO₂, P₂O₅

Figura 5. (A) Cristalitos de romanechita e holandita em contato com quartzo; (B) hábito acicular da romanechita e da holandita; (C) cristalitos aciculares de criptomelana intercrescidos em treliça; (D) cristalitos fibrosos de pirolusita; (E) folhas de litioforita em contato com cristais de gibbsita; (F) córtex do pisólito, formado de lâminas de litioforita, intercaladas com caulinita.

Tabela 1. Composição química (% em peso) em amostras das ocorrências de manganês da região sudeste do Amazonas (PF – perda ao fogo).

Horizonte	Amostra	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
Beneficente												
Solo	7	0,05	46,54	14,07	26,42	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,78	0,81	11,20
	6	0,05	46,42	18,27	22,66	< 0,01	0,02	< 0,01	0,01	1,04	0,75	10,60
Horizonte pisolítico	5	0,53	33,10	13,97	40,92	< 0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,73	0,54	9,10
Crosta vermiforme	4	54,49	10,88	2,80	6,09	< 0,01	0,07	< 0,01	0,07	0,19	0,77	10,70
	3	58,99	12,73	1,73	2,83	< 0,01	0,06	< 0,01	0,07	0,15	0,43	9,90
	2	55,55	10,48	1,18	2,17	< 0,01	0,05	< 0,01	0,05	0,09	0,35	9,30
Crosta maciça	1	55,95	14,60	1,62	3,41	< 0,01	0,05	< 0,01	0,04	0,11	0,40	9,80
Mn primário		61,00	4,00	1,00	1,00	< 0,01	0,06	0,02	0,16	0,06	0,81	11,00
Holanda												
Crosta vermiforme	6	38,88	14,22	5,99	18,21	< 0,01	0,20	< 0,01	0,07	0,28	0,42	11,90
	5	35,86	19,56	7,80	14,33	< 0,01	0,06	< 0,01	0,13	0,36	0,34	11,50
	4	22,51	33,19	10,93	15,58	< 0,01	0,02	< 0,01	0,08	0,56	0,35	10,70
	3	32,38	21,38	7,68	17,52	< 0,01	0,05	< 0,01	0,04	0,46	0,44	11,50
Crosta maciça	2	46,93	23,59	5,81	1,37	< 0,01	0,06	< 0,01	0,07	0,22	0,27	10,60
	1	68,95	0,75	0,77	1,54	< 0,01	0,11	0,01	0,17	0,03	0,41	11,20
Cotovelo		53,32	4,68	5,38	3,08	< 0,01	0,08	0,02	0,28	0,17	0,43	12,50
Fazenda Silva		61,78	0,95	1,21	11,32	< 0,01	0,12	0,02	2,21	0,04	0,41	17,90
Fazenda Floresta		36,70	1,85	2,01	40,62	0,17	0,12	0,01	2,49	0,04	1,41	13,80
Zé Julião												
Solo	9	11,27	39,43	10,00	25,03	< 0,01	0,02	< 0,01	0,06	0,43	0,31	10,50
	8	20,69	10,12	14,23	33,88	< 0,01	0,03	< 0,01	0,11	0,49	0,41	15,10
Colúvio	7	8,32	14,88	18,8	40,28	< 0,01	0,02	< 0,01	0,07	0,72	0,16	14,70
	6	32,95	10,58	12,66	20,63	< 0,01	0,05	< 0,01	0,16	0,50	0,33	13,20
	5	34,86	9,33	10,88	21,3	< 0,01	0,07	0,01	0,22	0,47	0,37	13,20
	4	47,90	5,14	3,80	9,76	< 0,01	0,09	0,01	0,25	0,18	0,43	11,50
	3	45,80	5,28	4,33	18,74	< 0,01	0,06	< 0,01	0,14	0,29	0,55	12,00
	2	49,58	4,95	4,21	14,46	< 0,01	0,05	< 0,01	0,18	0,35	0,55	12,70
Siltito vermelho	1	0,04	40,44	31,27	13,96	0,13	0,01	0,02	0,66	0,97	0,17	12,30

e CaO, individualmente, representam menos de 1% do somatório dos óxidos, enquanto MgO e Na₂O estão abaixo do limite de detecção do método (< 0,01%). SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e P₂O₅ são mais elevados no solo e no horizonte pisolítico da crosta de Beneficente, em alguns níveis da crosta vermiforme de Holanda e na porção

superior do perfil do Zé Julião, ou seja, onde ocorre mais quartzo, caulinita, gibbsita, goethita e hematita (Figura 6).

Elementos-traço

Entre os elementos-traço analisados, Ba, Co, Zn, V, Zr, Cu, Pb, Ni, Ga, Sr, As, Y, Th, Tl, Cd, U, Rb, Nb, Sc,

Figura 6. Variação da composição química ao longo dos perfis estudados.

Mo, Ag e Be têm, em geral, teores acima de 15 ppm; Au ocorre em nível de ppb, enquanto Sn, Bi, Sb, Se, Cs, Ta, Hf e W estão abaixo do limite de detecção na maioria das amostras analisadas (Tabela 2). O valor total de Ba, maior que 50.000 ppm, não foi quantificado, pois ficou acima do limite máximo de detecção do método analítico utilizado (Tabela 2). De modo geral, Ba, Co, Cu e Pb têm teores mais elevados nos horizontes ricos em óxi-hidróxidos de manganês, em evidente associação com eles, enquanto Zr, Th, Nb e Sc são mais elevados em amostras do solo, crosta vermiforme e do siltito vermelho do Zé Julião, onde minerais resistatos, como zircão, controlam sua presença. Há distinções marcantes entre os locais estudados: Zn (602 a 2.504 ppm) e Tl (49 a 194 ppm) são mais elevados, enquanto V e Zr são mais baixos (< 110 ppm) em Cotovelo, fazendas Silva e Floresta; Cu, Pb, Sr e Sc são mais elevados no colúvio do Zé Julião (< 110 ppm, Sc entre 23 e 40 ppm). O Ba é comparativamente baixo nas ocorrências da fazenda Silva (23.891 ppm) e fazenda Floresta (3.251 ppm), pois, além de romanechita, o Mn está associado também à criptomelana, que não possui Ba em sua estrutura. Hg (7 ppm) e Ag (5 ppm) são mais elevados e mostram teores similares nas ocorrências de Cotovelo e fazenda Silva.

Elementos Terras Raras (ETR)

Os teores de ETR não mostram afinidade com os de Mn, sendo mais elevados na crosta vermiforme, no solo de Beneficente e no siltito vermelho do perfil de Zé Julião (até 625 ppm), e mais baixos nas crostas manganíferas (entre 62 e 330 ppm) (Tabela 3). Nas ocorrências das fazendas Silva e Floresta, o Σ ETR é menor que 48 ppm. Observa-se tendência de maior enriquecimento de ETR leves em relação aos ETR pesados no horizonte pisolítico e no solo do Beneficente, na crosta do Holanda e no colúvio do Zé Julião (Figura 7). Em função da presença de cerianita, anomalias positivas de Ce são encontradas na crosta do perfil Holanda e nos colúvios de Cotovelo, fazenda Silva e Zé Julião (Figura 7), e, portanto, estão relacionadas ao

processo de formação das crostas. Nessa condição, o Ce^{3+} oxida para Ce^{4+} , em contraponto à redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} , e precipita como cerianita (Burns & Burns, 1977; Fleet, 1984; Laveuf & Cornu, 2009). Há anomalias positivas de Eu na crosta do Beneficente e na base do colúvio do Zé Julião, enquanto no restante do perfil do Zé Julião e no colúvio das fazendas Silva e Floresta predominam anomalias negativas deste elemento (Figura 7). Esse tipo de anomalia, por ser tipicamente registrada em rochas ígneas, é aqui interpretada como herdada da rocha-mãe. O Tb apresenta marcante anomalia negativa na crosta do Beneficente (Figura 7), porém, é provável que ela seja apenas um artefato originado pelos baixos teores deste elemento, situados muito próximos ao limite de detecção do método analítico utilizado.

DISCUSSÃO DOS DADOS GEOQUÍMICOS

O conjunto de dados obtidos permitiu identificar duas associações geoquímicas principais, definidas por meio de dois métodos de agrupamento de dados, o de Ward, que agrupa variáveis em função da sua homogeneidade, e a distância de Pearson, que mede a dependência entre as variáveis (Figura 8). As associações são a dos materiais manganíferos e a que inclui as rochas sedimentares e seus produtos intempéricos (matriz e solo). A associação dos materiais manganíferos é subdividida em associações menores, que caracterizam a geoquímica das ocorrências: (a) Sr, Au, U, Cu, Pb e Hg, representativa das ocorrências do colúvio de Zé Julião, próximo à cidade de Apuí, onde os teores desses elementos são mais elevados; (b) CaO, K_2O , Zn, Tl, Rb, Cd, P_2O_5 e As, típica dos colúvios das ocorrências das fazendas Silva e Floresta, ao longo da BR 230; e (c) MnO, Ni, Mo, Be, Co, Ga e Eu, correlata às ocorrências do rio Aripuanã (Beneficente, Cotovelo e Holanda). A associação que congrega as rochas sedimentares, matriz e solo são definidos por (d) Y e ETR-Eu, ligada aos minerais portadores desses elementos, provavelmente a cerianita, e (e) SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb, Hf, Zr, Fe_2O_3 , Sc, Th e V, relacionada à caulinita, goethita, hematita e aos minerais resistatos, como

Tabela 2. Teores de elementos-traço (em ppm, exceto Hg e Au, em ppb) em amostras das ocorrências de manganês da região sudeste do Amazonas. *Taylor & McLennan (1985); **Costa *et al.* (2005), Sn < 2 ppm; Bi < 2,8 ppm; Sb < 7,6 ppm; Se < 0,5; Cs < 0,9; Ta < 2; Hf < 20; W < 5.

Continua

Horizonte	Amostra	Ba	Co	Zn	V	Zr	Cu	Pb	Ni	Ga	Sr	As	Y	Th	Tl	Cd	U	Rb	Nb	Sc	Mo	Hg	Ag	Be	Au
Beneficente																									
Solo	7	768	2	5	328	584	9	7	6	45	42	41	20	16	< 0,1	< 0,1	11	0,3	19	19	4	0,1	< 0,1	< 1	1,4
	6	1.038	2	4	233	733	8	10	3	37	57	29	26	21	< 0,1	< 0,1	11	0,2	25	19	2	0,1	< 0,1	< 1	1,8
Horizonte pisolítico	5	1.536	15	9	445	547	9	39	12	46	82	26	22	29	0,2	< 0,1	9	0,5	17	22	4	0,2	1,0	1	0,8
Crosta vermiforme	4	> 50.000	1.266	258	478	240	51	43	62	61	74	86	24	5	13	2,6	5	1,3	4	9	26	0,3	1,7	12	4,6
	3	> 50.000	1.310	320	363	158	31	27	112	57	47	115	10	4	25	2,9	5	1,2	3	5	30	0,3	2,4	13	7,9
	2	> 50.000	1.356	296	268	95	32	16	84	66	32	84	9	2	19	2,3	2	0,9	2	4	25	0,2	1,8	10	5,2
Crosta maciça	1	> 50.000	1.331	298	242	102	35	15	106	61	37	102	10	3	16	2,1	3	1,0	3	5	26	0,1	1,9	12	5,8
Mn primário		> 50.000	838	429	164	63	91	19	173	33	54	127	13	2	16	1,8	5	2,2	1	6	25	0,46	1,7	16	0,5
Holanda																									
Crosta vermiforme	6	> 50.000	446	153	229	242	24	23	47	64	95	44	15	10	9	3,1	4	3,0	6	16	4	0,8	0,8	14	5,4
	5	> 50.000	1.047	213	674	296	20	50	64	63	102	34	21	17	19	3,8	7	5,5	7	15	9	0,6	0,6	14	3,8
	4	47.531	669	208	608	416	16	40	42	40	31	32	18	16	15	2,0	6	4,5	12	18	5	0,4	0,4	7	1,3
Crosta maciça	3	> 50.000	1.290	270	749	344	21	28	39	62	47	30	19	12	10	2,7	5	1,7	11	19	6	0,6	0,6	17	1,7
	2	> 50.000	1.756	274	427	169	28	10	60	63	67	10	20	7	11	5,0	5	2,5	3	12	9	0,4	0,4	22	2,3
Cotovelo	1	> 50.000	2.696	712	522	18	53	12	188	69	125	12	39	1	23	17,2	4	4,1	1	3	17	0,3	0,3	21	3,0
		> 50.000	2.597	602	83	117	59	188	223	56	184	18	43	10	50	11,3	8	5,3	4	20	20	7,1	7,1	10	4,6
Fazenda Silva		23.891	440	2.504	73	55	53	367	110	52	327	47	5	7	194	49,6	2	18,8	1	5	7	5,0	5,0	11	4,5
Fazenda Floresta		3.251	547	1.782	63	25	12	154	79	45	66	63	13	2	57	39,4	3	26,2	1	3	6	2,4	2,4	5	1,9

Tabela 2.

Zé Julião																										
Solo	9	20.413	453	88	284	389	386	529	57	38	51	79	18	39	5	0,3	6	2,3	10	16	10	0,7	0,7	8	5,7	
Colúvio	8	33.348	782	130	467	490	566	238	72	51	103	137	26	40	10	0,5	12	2,0	12	40	11	1,6	1,6	10	5,3	
	7	14.632	318	66	668	357	330	169	26	71	59	30	20	39	5	0,3	8	1,2	18	38	6	1,4	1,4	4	3,1	
	6	> 50.000	1.203	165	508	412	743	197	43	60	328	27	27	31	17	1,4	9	2,0	8	34	11	2,1	2,1	12	9,8	
	5	> 50.000	1.236	185	479	354	713	185	63	62	390	43	27	27	15	1,3	11	3,1	8	30	12	2,2	2,2	15	9,3	
	4	> 50.000	1.941	228	260	130	1.333	109	71	72	580	41	18	10	25	2,1	13	3,6	3	24	20	2,2	2,2	21	6,7	
Siltito vermelho	3	> 50.000	1.713	199	249	254	754	368	82	89	999	53	25	16	19	0,7	12	5,3	7	26	23	2,1	2,1	19	44,1	
	2	> 50.000	1.603	196	215	332	855	244	81	87	131	37	25	16	16	0,8	13	6,2	7	23	21	1,8	1,8	20	22,8	
Siltito vermelho	1	518	14	7	81	512	57	33	19	41	112	32	36	30	< 0,1	< 0,1	7	27,2	24	14	3	< 0,1	< 0,1	4	1,0	
Média crustal*		250	29	80	230	100	75	8	128	18	260	1,0	42	4	0,3	0,1	1	37,0	8	30	1	-	1	1,5		
Siltitos e folhelhos Mn**		1.297	250	641	174	126	333	111	315	23	127	40	24	8	2		3	128	8		35		1			
Crosta Mn do Azul**			262	540	277	179	545	545	336	30	134	37	31	13	6,4		3	31	5		90		1,3			

Tabela 3. Concentração dos ETR (em ppm) em amostras das ocorrências de manganês da região sudeste do Amazonas. $Ce/Ce^* = C_{eN}/(La_N)(Pr_N)$; $Eu/Eu^* = E_{uN}/((Sm_N)(Gd_N))^{1/2}$; **média crustal de Taylor & McLennan (1985); *** Costa *et al.* (2005).

Horizonte	Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	ETRL/ETRP	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Beneficente																			
Solo	8	38	77	9	32	5,5	1,0	4,5	0,7	4,0	0,8	2,2	0,4	2,8	0,5	178	10	0,9	0,01
	7	50	101	12	42	7,3	1,4	5,8	0,9	5,0	1,0	3,0	0,5	3,7	0,6	235	10	0,9	0,01
Horizonte pisolítico	6	53	110	13	46	7,1	1,3	5,1	0,8	4,3	0,9	2,6	0,5	3,2	0,5	248	13	0,9	0,01
Crosta vermiforme	5	23	77	11	48	9,8	3,7	10,3	1,3	8,3	1,0	2,6	0,5	2,9	0,5	200	6	1,2	0,02
	4	11	23	3	11	2,3	2,0	2,2	0,2	4,0	0,5	1,6	0,3	1,6	0,2	62	5	0,9	0,04
	3	8	18	3	14	2,8	2,0	2,1	0,1	2,9	0,3	1,0	0,2	0,9	0,2	56	6	0,9	0,04
Crosta maciça	2	10	21	3	15	3,3	2,9	2,4	0,1	2,8	0,3	1,2	0,2	1,1	0,2	63	7	0,8	0,03
Mn primário	1	29	119	9	32	6,1	1,5	3,7	0,5	2,2	0,6	1,8	0,3	1,6	0,2	207	18	1,7	0,02
Holanda																			
Crosta vermiforme	6	20	149	7	25	5,2	1,5	3,7	0,6	4,6	0,6	1,9	0,3	1,9	0,3	221	15	2,9	0,06
	5	41	174	11	42	7,7	1,7	5,8	0,9	6,4	0,9	2,8	0,4	2,8	0,4	297	14	1,8	0,02
	4	31	104	7	24	4,4	0,8	3,4	0,6	4,1	0,7	2,1	0,4	2,5	0,4	185	12	1,5	0,02
	3	25	246	7	23	4,9	1,5	4,0	0,7	4,9	0,8	2,6	0,4	2,6	0,4	324	19	4,2	0,08
Crosta maciça	2	37	248	11	38	7,7	2,1	5,9	0,9	5,9	0,8	2,3	0,4	2,2	0,3	362	18	2,8	0,03
	1	33	126	19	83	18,2	4,9	16,1	2,1	14,7	2,2	5,8	0,9	5,3	0,7	331	6	1,3	0,01
Cotovelo		27	160	7	28	7,8	3,6	11,3	1,2	12,1	2,0	5,0	0,8	4,2	0,6	271	6	2,5	0,04
Fazenda Silva		5	31	1	5	1,0	0,2	0,8	0,2	1,2	0,2	0,9	0,2	0,9	0,1	48	10	2,7	0,24
Fazenda Floresta		5	10	1	4	0,7	0,1	0,8	< 0,01	1,2	0,3	1,0	0,1	0,5	0,1	24	5	1,0	0,12
Zé Julião																			
Solo	9	48	122	11	40	7,1	1,3	5,1	0,8	4,1	0,7	2,1	0,4	2,3	0,4	245	15	1,1	0,01
Colúvio	8	34	204	8	30	6,1	1,3	5,3	1,0	5,9	1,1	3,3	0,6	3,6	0,5	305	13	2,6	0,04
	7	35	101	7	26	4,8	1,1	4,3	0,8	4,7	0,9	2,8	0,5	3,0	0,5	192	10	1,3	0,02
	6	31	228	8	27	5,6	1,4	5,3	1,0	6,5	1,1	3,4	0,5	3,5	0,5	322	14	3,2	0,05
	5	40	173	11	37	7,5	1,2	6,3	1,1	6,7	1,1	3,4	0,6	3,4	0,5	293	12	1,8	0,02
	4	19	111	5	21	4,5	3,2	5,0	0,7	5,3	0,7	1,9	0,3	1,8	0,3	180	10	2,5	0,06
	3	31	128	8	29	6,3	3,2	5,9	1,0	6,9	1,0	2,9	0,5	3,0	0,4	227	10	1,8	0,03
	2	35	123	9	33	6,6	2,6	6,0	1,0	7,1	0,9	2,9	0,4	2,9	0,4	230	10	1,5	0,02
Siltito vermelho	1	139	289	32	110	18,8	3,5	14,1	1,8	7,3	1,2	3,7	0,6	4,1	0,6	625	18	0,9	0,01
Média crustal**		16	33	4	16	3,5	1,1	3,3	0,6	3,7	0,7	2,2	0,3	2,2	0,3	86	6	3,0	0,9
Crosta Mn do Azul***		21	78	5	20	4	1,1	4,0	0,7	4,6	1,0	3,0	0,5	2,7	0,4	146	8	3,1	1,6
Siltitos e folhelhos Mn***		44	104	10	37	8	1,9	5,9	1,0	5,4	1,0	2,8	0,4	2,4	0,3	224	11	3,5	1,0

Figura 7. Distribuição dos ETR, normalizados em relação aos condritos (Taylor & McLennan, 1985), em amostras das ocorrências de manganês da região sudeste do Amazonas.

zircão e rutilo (Figura 8). O Ba tem clara associação com o Mn, não sendo, porém, utilizado na definição das associações por mostrar – exceto nas ocorrências das fazendas Silva e Floresta, onde o Ba ocorre em teores de 23.891 e 3.251 ppm, respectivamente – teores acima do limite máximo de detecção (> 50.000 ppm).

As diferenças na assinatura geoquímica entre as ocorrências do rio Aripuanã (Beneficente, Cotovelo e Holanda), as da BR 230 (fazendas Silva e Floresta) e a próxima a Apuí (Zé Julião) sugerem, pelo menos, três ambientes geoquímicos distintos para a deposição do Mn, além de um possível controle geográfico. Apesar do

conhecimento geológico a respeito das ocorrências ainda não ser adequado para a completa definição do ambiente geológico, da gênese e do potencial manganêsífero regional, algumas indicações foram identificadas. Os teores de Ba ($> 5\%$) e Co (838 ppm) e, subordinadamente, Zn e Pb, nas lentes dos siltitos avermelhados e nas crostas manganêsíferas do Beneficente, são mais elevados do que nos folhelhos e siltitos manganêsíferos e nas crostas do megadepósito do Azul (Costa *et al.*, 2005) e de outras jazidas formadas em ambiente marinho (Maynard, 2003). Geoquimicamente, observam-se semelhanças com os depósitos modernos de Mn e os de origem hidrotermal e

Figura 8. Análise de agrupamento – A) mostra a associação dos elementos químicos que identificam os materiais manganíferos e as rochas sedimentares, matriz e solo; B) as amostras agrupam-se de acordo com a semelhança geoquímica entre as ocorrências: B - Beneficente, C - Cotovelo, H - Holanda, FS - Fazenda Silva, FF - Fazenda Floresta, Z - Zé Julião, Br - silito manganífero de Beneficente (para números, ver Tabela 1).

hidrogênica (Nicholson, 1992; Maynard, 2003), e também com os de Irviness, Old Red Sandstone (Nicholson, 1990, 1992), Lago Baikal (Manceau *et al.*, 2007) e Groote Eylandt (Pracejus *et al.*, 1988).

A fonte dos teores elevados, especialmente em Ba, Co, Zn e Pb, poderia estar relacionada a eventos hidrotermais concomitantes à deposição do manganês, como sugere a presença de veios de barita com óxi-hidróxidos de manganês e ferro, veios de zeólitas e sulfetos (pirita, galena, blenda e calcopirita), descritos como cortando rochas da Formação Beneficente na região por Liberatore *et*

al. (1972), Araújo *et al.* (1978), Carvalho & Figueiredo (1982) e Reis *et al.* (2006). Variações composicionais causadas por eventos hidrotermais podem justificar as distintas assinaturas geoquímicas das ocorrências. As concentrações de P_2O_5 , com teores de até 1,41%, bem mais elevadas do que na jazida do Azul ($< 0,33\%$), sugerem influência biogênica, provavelmente ligada ao aporte de águas fluviais, como ocorre em depósitos de ferro oolítico (Reolid *et al.*, 2008).

As características deposicionais das rochas sedimentares na região estudada sugerem a existência de dois subambientes distintos: (1) arenitos com marcas de onda, que indicam

ambiente de águas rasas e agitadas, e (2) siltitos e argilitos, que sugerem deposição em águas calmas. A forma subarredondada dos grãos de quartzo indica retrabalhamento físico pouco acentuado e os turbiditos, a ocorrência de fluxo de detritos. A transição entre esses dois ambientes sugere uma importante variação no nível da água, o que pode favorecer também mudanças significativas no grau de oxigenação da água e a precipitação de óxi-hidróxidos de manganês quando da passagem para um ambiente oxidante (Roy, 2006). Essa condição pode estar relacionada tanto a ambientes lacustres como marinhos, e a identificação de um ou outro na região – e sua influência na deposição do manganês – requer estudos de maior detalhe.

As crostas manganíferas, que denotam a potencialidade de mineralização na região, foram geradas por alteração intempérica superimposta aos arenitos, siltitos e argilitos manganíferos, processo esse que, provavelmente, ocorreu entre o Eoceno e Oligoceno, época de formação das crostas lateríticas da Amazônia (Ruffet *et al.*, 1996; Vasconcelos *et al.*, 1996; Costa *et al.*, 2005). No curso desse processo, a mobilização parcial do Mn contido em romanechita, manjiroita, pirolusita e criptomelana, minerais disseminados nos siltitos e argilitos, propiciou a neoformação de holandita e litioforita, que passaram a compor as crostas lateríticas, juntamente com os remanescentes de romanechita e criptomelana. Isso indica a formação de uma crosta manganífera com composição mineral menos diversificada e mais pobre em elementos-traço do que a dos siltitos e argilitos, mas os teores de Co, V, Cu, Zn, Sr, Ni e Pb permanecem elevados, pois os minerais de Mn possuem, de modo geral, alta capacidade de incorporar diversos elementos-traço em suas estruturas (Nicholson, 1992). A composição mineral do córtex dos pisólitos indica que estes se formaram em um ambiente supergênico favorável à hidrólise da caulinita, à recombinação de Al e Mn (Ostwald, 1992) e à formação de gibbsita na crosta pisolítica. Este conjunto de processos origina uma mistura de litioforita e caulinita, formada segundo a reação (1) de Parc *et al.* (1989):

Os colúvios são produtos da modelagem da paisagem, processo especialmente desenvolvido entre o Mioceno e o Pleistoceno, período em que houve retrabalhamento das crostas lateríticas devido ao clima mais seco na Amazônia (Tardy & Roquin, 1998). A exposição das crostas, especialmente nas bordas dos platôs, facilitou seu dismantelamento, fragmentação e retrabalhamento erosivo, levando à formação dos colúvios.

CONCLUSÕES

Nas seis ocorrências estudadas, entre as 50 conhecidas entre os rios Manicoré e Sucunduri, o manganês está associado aos arenitos e siltitos vermelhos (Beneficente e fazenda Silva), bem como à crosta laterítica e colúvio (Cotovelo, Holanda, fazenda Floresta e Zé Julião). Os arenitos e siltitos são correlatos ao Grupo Alto Tapajós, de idade siluro-devoniana (Reis *et al.*, 2006), enquanto as crostas e os colúvios, produtos do intemperismo e da modelagem da paisagem, se desenvolveram entre o Mioceno e o Pleistoceno. Na rocha sedimentar, o manganês, na forma de romanechita, manjiroita, pirolusita e criptomelana, ocorre ao longo de laminações, em camadas tabulares ou convolutas e em lentes sigmoidais com até 2,2 m de espessura. Nas crostas, com até 4 m de espessura, e no colúvio, com até 6,3 m de espessura, ocorrem holandita e litioforita, além de romanechita e criptomelana. As ocorrências têm assinatura geoquímica típica, que sugere controle geográfico: as de Beneficente, Cotovelo e Holanda, ao longo do rio Aripuanã, são identificadas pela associação MnO, Ni, Mo, Be, Co, Ga e Eu; as das fazendas Silva e Floresta, ao longo da BR 230, por CaO, K₂O, Zn, Ti, Rb, Cd, P₂O₅ e As; e a de Zé Julião, a 40 km da cidade de Apuí, por Sr, Au, U, Cu, Pb e Hg. Essas associações geoquímicas refletem não só a imposição do processo intempérico sobre os siltitos e argilitos, que modificou também a composição mineral, mas possíveis variações no ambiente sedimentar, que pode ser lacustre ou marinho e que necessita de estudos de maior detalhe para a sua definição.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), pelo apoio laboratorial; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa ao primeiro autor; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade ao segundo autor; e ao projeto Casadinho/CNPq, processo nº. 620039/2008-6, pelo apoio financeiro. Aos revisores, pelas suas correções e sugestões.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. F. M. & J. V. NOGUEIRA FILHO, 1959. Reconhecimento Geológico do rio Aripuanã. **Boletim da Divisão Geológica do Departamento Nacional de Produção Mineral** (199): 1-43.
- ARAÚJO, H. J. T., J. B. M. RODARTE, J. O. DELARCO, D. B. SANTOS, A. M. BARROS, C. C. G. TASSINARI, M. I. C. LIMA, A. S. ABREU & C. A. C. FERNANDES, 1978. Geologia. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. **Folha SB.20 Purus; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra:** v. 17, p. 19-128. DNPM, Rio de Janeiro.
- BURNS, R. G. & V. M. BURNS, 1979. Oxides manganese. In: R. G. BURN (Ed.): **Marine minerals**. Reviews in Mineralogy, 6: 1-46, Mineralogical Society of America, Washington.
- CARVALHO, M. S. & A. J. A. FIGUEIREDO, 1982. Caracterização litoestratigráfica da bacia de sedimentação do Grupo Beneficente no alto rio Sucunduri. **Anais do 1º Simpósio de Geologia da Amazônia** 26-44.
- COSTA, M. L., O. J. C. FERNANDEZ & M. E. R. REQUELME, 2005. O depósito de manganês do Azul, Carajás: Estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. In: O. J. MARINI, E. T. QUEIROZ & B. W. RAMOS (Eds.): **Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia:** 227-334. DNPM-CT/Mineral- ADIMB, Brasília.
- FLEET, A. J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: P. HENDERSON (Ed.): **Rare earth element geochemistry:** 343-369. Developments in Geochemistry, Elsevier.
- LAVEUF, C. & S. CORNU, 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma** 154(1-2): 1-12.
- LIBERATORE, G., J. D. ALECRIM, J. B. MEDEIROS, R. F. MALOUF, S. S. PINHEIRO, S. M. ACHÃO & J. O. S. SANTOS, 1972. **Projeto Aripuanã – Sucunduri:** 1-78. DNPM/CPRM, Manaus.
- MANCEAU, A., M. KERSTEN, M. A. MARCUS, N. GEOFFROY & L. GRANINA, 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., 2003. Manganiferous Sediments, Rocks, and Ores. In: H. D. HOLLAND & K. K. TUREKIAN (Eds.): **Treatise on Geochemistry:** 7: 289-308. Elsevier, Oxford.
- NICHOLSON, K., 1990. Stratiform manganese mineralisation near Inverness, Scotland: A Devonian sublacustrine hot-spring deposit? **Mineralium Deposita** 25(2): 126-131.
- NICHOLSON, K., 1992. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. **Economic Geology** 87(5): 1253-1264.
- OSTWALD, J., 1992. Genesis and paragenesis of the tetravalent manganese oxides of the Australian Continent. **Economic Geology** 87(5): 1237-1252.
- PARC, S., D. NAHON, Y. TARDY & P. VIEILLARD, 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.
- PRACEJUS, B., B. R. BOLTON & L. A. FRANKES, 1988. Nature and development of supergene manganese deposits, Groote Eylandt, Northern Territory, Australia. **Ore Geology Reviews** 4(1-2): 71-98.
- REIS, N. J., M. E. ALMEIDA, S. L. RIKER & A. L. FERREIRA, 2006. **Geologia e recursos minerais do Estado do Amazonas:** 1-125. MME/CPRM/CIAMA, Programa de Geologia do Brasil (mapas geológicos estaduais, escala 1:1.000.000), Manaus.
- REOLID, M., I. ABAD & J. M. MARTÍN-GARCIA, 2008. Palaeoenvironmental implications of ferruginous deposits related to a Middle-Upper Jurassic discontinuity (Prebetic Zone, Betic Cordillera, Southern Spain). **Sedimentary Geology** 203(1-2): 1-16.
- ROY, S., 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. **Earth-Science Reviews** 77(4): 273-305.
- RUFFET, G., C. INNOCENT, A. MICHARD, G. FÉRAUD, A. BEAUVAIS, D. NAHON & B. HAMELIN, 1996. A geochronological $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 60(12): 2219-2232.
- SANTIAGO, A. F., J. O. S. SANTOS & R. G. N. MAIA, 1980. Estratigrafia preliminar da Bacia Sedimentar do Alto Tapajós. **Anais do 31º Congresso Brasileiro de Geologia** 786-797.
- TARDY, Y. & C. ROQUIN, 1998. **Dérive des continents Paléoclimats at alterations tropicales:** 1-473. Éditions BRGM, Orléans.
- TAYLOR, S. R. & S. M. MCLENNAN, 1985. **The continental crust:** its composition and evolution: 1-312. Blackwell, Oxford.
- VASCONCELOS, P. M., P. R. RENNE, G. H. BRIMHALL & T. A. BECKER, 1996. Direct dating of weathering phenomena by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar analysis of supergene K-Mn oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 58(6): 1635-1665.