

Aplicação de microfluorescência de raios X na determinação da distribuição de elementos críticos, mineralogia modal e textura de minérios: Um estudo de caso com amostra de minério aurífero com elementos críticos associados

Application of micro X-ray fluorescence in the determination of critical element distribution, modal mineralogy and textures of ores: A case study with gold ore sample with associated critical elements

Felipe Emerson André Alves
Bolsista PCI, Geólogo, D.Sc.

Reiner Neumann
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A eficiência do uso de microfluorescência de raios X no mapeamento de elementos econômicos, determinação de mineralogia modal e na descrição de texturas foi testada em um estudo de caso com um intervalo aurífero de sulfeto maciço do depósito Zona Basal (recurso inferido de 32 koz [781 kt/1.28 g/t] de Au – Jaguar 2023) localizado na porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero. A distribuição espacial de Au, As, Sb, Pb e Zn, bem como a mineralogia dos seus carreadores foi definida. A comparação com resultados independentes gerados por microscopia eletrônica de varredura permitiu discutir diferentes aspectos do método, que tem como principal vantagem a automação na aquisição expedita de um grande volume de dados composicionais. Isso torna a microfluorescência de raios X uma ferramenta versátil capaz de preencher a lacuna no conhecimento de aspectos fundamentais para a prospecção e processamento de minérios auríferos. Sua eficiência na determinação da distribuição espacial de elementos econômicos permite a utilização dos resultados produzidos na triagem de áreas de detalhe das amostras estudadas para análises mais detalhadas por técnicas analíticas mais sofisticadas, reduzindo tempo e custo na etapa de caracterização tecnológica de minérios.

Palavras-chave: caracterização tecnológica; ouro; elementos críticos; microfluorescência de raios X; Quadrilátero Ferrífero.

Abstract

The feasibility of using benchtop micro X-ray fluorescence spectrometry in mapping economic element distributions, determining modal mineralogy, and describing ore textures was tested in a case study of an auriferous massive sulfide intercept from the Zona Basal deposit (inferred resource: 32 koz Au [781 kt/1.28 ppm] – Jaguar 2023), in the northwestern Quadrilátero Ferrífero. The spatial distribution of Au, As, Sb, Pb, and Zn, as well as the mineralogy for these elements were assayed. Comparative analysis with scanning electron microscopy provided valuable insights into aspects of this method. The automated acquisition of

large volumes of compositional data turns benchtop micro X-ray fluorescence spectrometry into a useful tool for filling knowledge gaps in the exploration of economic elements in gold deposits and advancing the understanding of ore processing performance. Its efficiency in assessing the spatial distribution of economically important elements makes it an effective screening tool, enabling targeted selection of sample areas for more sophisticated analyses, reducing the time and cost involved in ore technological characterization.

Key words: technological characterization; gold; critical elements; micro X-ray fluorescence spectrometry; Quadrilátero Ferrífero.

1. Introdução

Nos anos recentes, a varredura elementar de materiais geológicos utilizando instrumentos de bancada capazes de medir fluorescência de raios X em uma escala micrométrica (i.e. micro-FRX) foi introduzida com sucesso nas áreas ambientais, exploratórias, mineração e indústria extrativa (SIRBESCU et al., 2023). Entre as vantagens do uso da técnica, destaca-se a sua capacidade de realizar o mapeamento geoquímico qualitativo ou quantitativo em 2D da superfície de amostras com poucos requisitos de preparação, sua resolução espacial $<20 \mu\text{m}^2$, bem como o caráter não-destrutivo da análise por esse tipo de instrumento (BARKER et al., 2021). A publicação de pesquisas com a aplicação de micro-FRX tem se tornado bastante regular, destacando-se os estudos que realizam o mapeamento químico de amostras de minerais de interesse econômico (SIRBESCU et al., 2023), a determinação da mineralogia de amostras de minérios e até mesmo a análise direta de amostras de rocha e de testemunhos de sondagem (BARKER et al., 2021). Essas publicações deixam em evidência o potencial dessa metodologia na caracterização de recursos minerais (SIRBESCU et al., 2023), que corresponde a uma etapa fundamental no desenvolvimento de rotas energeticamente eficientes para a recuperação de minerais produzidos pela indústria (FRENZEL et al., 2023).

A transição para um futuro com geração de energia com baixas emissões de CO₂ requer uma produção mineral acima dos níveis historicamente altos já alcançados pela indústria. Metais frequentemente considerados críticos [e.g. C, Co, Ga, In, Li, os elementos do grupo da platina (PGEs), os elementos terras raras (ETRs), Sb, Se, Te, Th, e Zr, entre outros] e geralmente produzidos como um subproduto da exploração de outras commodities principais serão primordiais nesse contexto (MCNULTY; JOWITT, 2022). Embora a humanidade tenha obtido êxito em encontrar e produzir algumas matérias-primas (e.g. Cu, Ni, Zn e Fe) como produtos principais de operações de mineração que atuam na fronteira da tecnologia, atender à crescente demanda por bens minerais tem representado um desafio para a indústria, pois a qualidade de vários tipos de depósitos de minérios disponíveis para extração diminuiu (MUDD et al., 2017), ao passo que se tornou difícil encontrar novos depósitos minerais comercialmente viáveis. Esses fatores possuem implicações econômicas e ambientais críticas, pois minérios de baixa qualidade tipicamente apresentam teores menores em associações mineralógicas e texturas mais complexas. Tais características implicam em

um gasto maior de energia para extração e, além disso, a exploração desses depósitos complexos tende a resultar na produção de maiores volumes de resíduo (FRENZEL et al., 2023). A incorporação de micro-FRX ao *workflow* analítico empregado, em conjunto com a descrição básica de amostras de sondagem por técnicas convencionais, tem o potencial de aumentar a eficiência da caracterização tecnológica de amostras de minérios. A automação da aquisição de grandes volumes de dados composicionais é uma grande vantagem desta técnica e os dados produzidos poderão ser utilizados para orientar a seleção de amostras para análises mais sofisticadas.

A porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero, uma importante província metalogenética do Brasil, é marcada pela ocorrência de diferentes depósitos auríferos nos quais o Au ocorre associado a outros metais economicamente importantes, que são freqüentemente interpretados como um recurso mineral crítico (e.g. As, Zn, Sb e W no depósito Zona Basal – ALVES et al., 2022; e Bi e Te no depósito São Sebastião – BRANDO-SOARES et al., 2022). Sondagens conduzidas como parte de um projeto exploratório no depósito Zona Basal interceptaram níveis auríferos (7.11 g/t de Au) de sulfeto maciço com arsenopirita (FeAsS), jamesonita (Pb₄FeSb₆S₁₄), boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁), esfalerita (ZnS) e bourmonita (CuPbSbS₃). Embora o recurso mineral associado a esses outros elementos disponíveis nesse depósito ainda não tenha sido estimado, o reconhecimento dessas fases chama atenção para a possibilidade de sua recuperação como subproduto da exploração do Au.

2. Objetivos

Essa pesquisa tem por objetivo conduzir um estudo de caso com a caracterização tecnológica por micro-FRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de sondagem do intervalo aurífero com sulfeto maciço previamente descrito. Seus objetivos específicos envolvem: (1) determinar a distribuição de metais de relevância econômica na amostra estudada; (2) avaliar a acurácia da micro-FRX no processo de quantificação da mineralogia modal de uma amostra; (3) comparar o grau de detalhe da descrição textural do minério por micro-FRX com o grau de detalhe da mesma descrição por microscopia eletrônica de varredura; e (4) avaliar a eficiência da utilização de mapeamentos elementares por micro-FRX no processo de seleção de áreas de interesse para análises detalhadas por microscopia eletrônica de varredura.

3. Material e Métodos

O material utilizado nessa pesquisa envolve uma amostra com ~13 cm de comprimento por ~2 cm de largura de um intervalo aurífero de sulfeto maciço interceptado por uma etapa de sondagem exploratória do depósito Zona Basal, localizado no estado de Minas Gerais próximo a mina Turmalina. Uma superfície plana da amostra foi desbastada em disco diamantado metálico com cristais de diamante de 6 µm de diâmetro e polido com panos de polimento e suspensão de diamante de 3 e 1 µm. Uma porção menor da amostra, com diâmetro de ~30 mm, foi cortada para embutimento em resina epóxi e produção de uma seção que foi polida de forma mais extensiva do que a amostra inteira.

A fração remanescente da amostra foi mapeada em duas partes por micro-FRX utilizando-se um equipamento Bruker M4 Tornado plus. As análises foram realizadas excitando-se a amostra com toda a faixa de raios X produzida a partir da aplicação de uma tensão de 50 kV com 600 μ A a um tubo de Rh – isso envolve os raios X característicos associados às diferentes transições eletrônicas no Rh e também todo o espectro de raios X associado à radiação *Bremsstrahlung*. Os raios X produzidos foram colimados em um caminho óptico policapilar, de modo a iluminar uma área com diâmetro nominal de 20 μ m na superfície focada plana normal à direção de propagação do feixe. Os mapeamentos foram realizados utilizando-se um tamanho de pixel equivalente a 20 μ m e os raios X característicos produzidos na amostra foram medidos por 2 detectores Bruker Nano Analytics SDD VH50LE com aberturas de 60 mm² e janelas SLEW. Foi utilizado um tempo de acumulação de sinal por pixel de 20 ms e a análise foi realizada em ambiente com pressão controlada a ~2 mbar. A seção polida foi analisada com as mesmas condições, porém com um tamanho de pixel igual a 14 μ m. A aquisição feita na seção polida foi processada utilizando-se o software AMICS Process.

Após a análise por micro-FRX, a seção polida foi recoberta por carbono e um mosaico de imagens de elétrons retroespalhados foi produzido utilizando-se um MEV *field-emission-gun* Zeiss Sigma 300 VP. As imagens que compõem o mosaico foram adquiridas utilizando-se 20 kV de tensão de aceleração de elétrons e uma abertura de 30 μ m e mais tarde foram tratadas utilizando-se o software ImageJ.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta uma imagem da amostra estudada, a localização das áreas mapeadas por micro-FRX e os mapas de intensidades de raios X característicos dos elementos As, Pb, Sb, Zn e Au. Considerando o espectro de raios X correspondente ao mapeamento de toda a área, uma estratégia com linhas de raios X característicos específicas foi adotada para descrever graficamente a distribuição dos elementos de interesse. Devido a presença conjunta de As e Pb na mesma amostra, a linha $K\beta$ do As (11.726 keV) e $L\beta$ do Pb (12.614 keV) foram escolhidas, para evitar a sobreposição da linha $K\alpha$ do As (10.543 keV) com a $L\alpha$ do Pb (10.551 keV). Da mesma forma, as linhas $K\alpha$ de Sb (26.359 keV) e Zn (8.639 keV) foram escolhidas por não se sobreporem a nenhum outro elemento presente na amostra em quantidades detectáveis pela análise realizada. Os mapas de distribuição mostram que As predomina sobre os demais elementos nas duas regiões estudadas, estando associado a níveis disseminados e maciços de arsenopirita. Os mapas de Pb e Sb mostram uma forte correlação espacial para a distribuição desses dois elementos, que estão associados principalmente com a presença de jamesonita e boulangerita. Uma discreta variação de intensidade do sinal do Pb permite a separação das áreas de ocorrência desses dois minerais distintos, com a jamesonita ocorrendo na região com menor intensidade do sinal desse elemento e a boulangerita na região de maior intensidade. Zinco é menos abundante e ocorre nos níveis de sulfetação disseminada e maciça, estando associado principalmente à presença de esfalerita. A condição de análise utilizada permitiu a excitação das linhas de raios X característicos $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ e $M\alpha$ do Au, sendo que a linha $L\alpha$ é a menos interferida por outros

elementos presentes na amostra. Sua pequena sobreposição com a linha $K\beta$ do Zn foi corrigida, de modo que a distribuição do Au foi representada subtraindo-se o sinal da linha $K\beta$ do Zn e o sinal de uma pequena região de background em 9.886 keV do sinal correspondente à linha $L\alpha$ do Au. A principal limitação nesse modo de determinação da distribuição do Au está em não permitir o reconhecimento de pixels com a associação Au-Zn, se o teor de Zn for muito maior do que o de Au. O espectro de raios X correspondente à área, que envolve os pixels com alto sinal de Au $L\alpha$ destacada na Figura 1, também mostra a presença das demais linhas de raios X característicos do Au ($L\alpha$, $L\beta$ e $L\gamma$), confirmando assim a ocorrência desse elemento. O pequeno tempo de acumulo de sinal por pixel durante a análise sugere que as áreas com sinal elevado para o Au correspondem a minerais essencialmente compostos por esse elemento, sendo o ouro nativo o principal candidato.

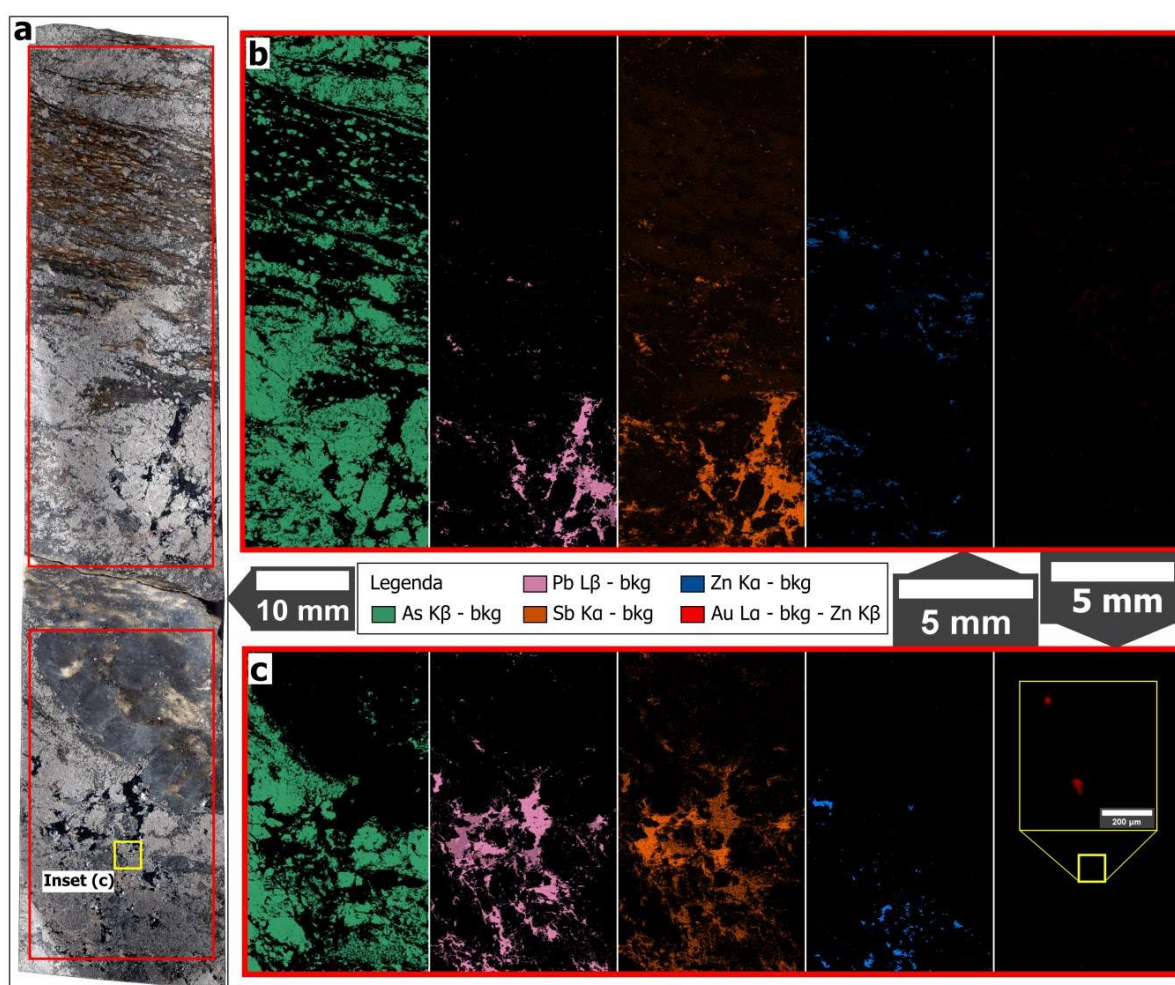


Figura 1. Imagem óptica da amostra de sondagem e mapas de raios X correspondentes aos elementos As, Pb, Sb, Zn e Au para as duas partes do mapeamento realizado.

A Figura 2 mostra o resultado do processamento do mapeamento da seção polida por micro-FRX utilizando-se o software AMICS (à esquerda) e o resultado da segmentação das fases minerais por tons de cinza na imagem de elétrons retroespalhados utilizando-se o software ImageJ (à direita). Embora não esteja presente na Figura 2, esfalerita (0.2% em area) e bournonita (0.3%) foram quantificados por micro-FRX, mas não

foram reconhecidos no mosaico de elétrons retroespalhados. A diferença na mineralogia modal obtida pelos dois métodos reflete a tendência que a micro-FRX possui para superestimar minerais compostos de elementos com raios X de alta energia e subestimar aqueles compostos de elementos de raios X de baixa energia. No caso estudado, isso se manifesta nos altos teores de arsenopirita e baixos teores de quartzo e mica conforme a quantificação por AMICS, e está associado principalmente à classificação errônea de pixels de borda entre dois minerais e pixels que envolvem um mineral leve sobreposto a um mineral pesado. Em ambas as circunstâncias, a classificação do espectro coletado é enviesada por uma estatística não-representativa da intensidade das diferentes linhas de raios X característicos. A menor absorção das linhas de alta energia antes de alcançar o detector faz com que espectros referentes a pixels compostos de um mineral leve eventualmente apresentem algum sinal de um elemento de raio X de alta energia que compõe um mineral pesado presente na borda ou em baixo do referido pixel. A classificação da química medida em mineralogia é feita utilizando-se similaridade de espectros, portanto a presença desse sinal intrusivo pode enviesar a sua correta classificação.

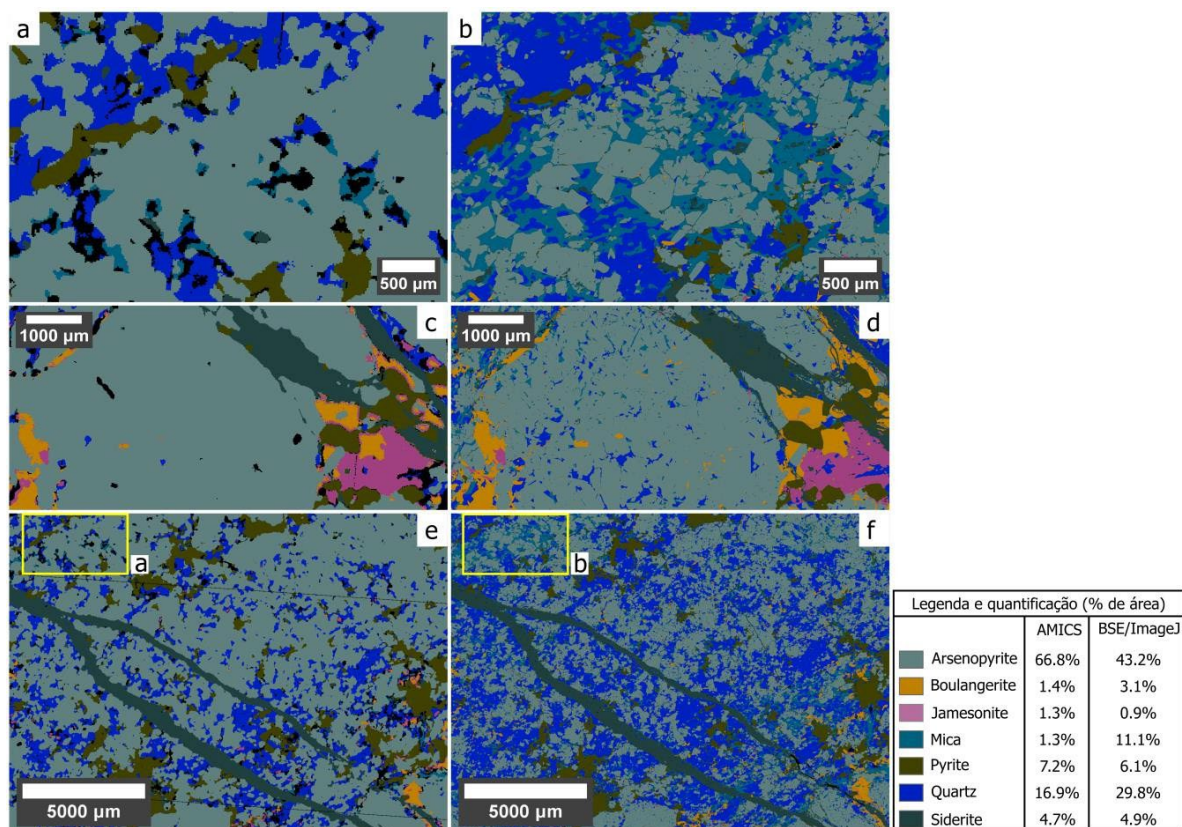


Figura 2. Resultado do processamento do mapa de raios X da seção polida utilizando-se o software AMICS (à esquerda) e da segmentação das fases minerais por tons de cinza utilizando o software ImageJ (à direita).

5. Conclusão

O estudo de caso apresentado demonstra a eficiência da micro-FRX como uma ferramenta complementar para a caracterização mineralógica e textural de minérios auríferos com metais críticos associados. Através

da análise por micro-FRX, foi possível identificar a distribuição e associação de elementos economicamente importantes, assim como rastrear suas principais fases carreadoras. A divergência na mineralogia modal reflete um viés instrumental que favorece o exagero na quantificação de minerais com linhas de alta energia. Nesse âmbito, a realização de microscopia correlativa utilizando os mapas de intensidades de raios X característicos de diferentes energias e o mapeamento mineralógico pode viabilizar a correção da mineralogia modal e o alcance de dados mais acurados. A comparação entre as imagens resultantes do mapeamento mineralógico por micro-FRX e a segmentação das imagens de elétrons retroespalhados mostram que a segunda técnica é capaz de descrever a textura do minério com maior nitidez. A limitação da micro-FRX nesse quesito está associada com a sua resolução espacial para área em superfície (~20 μm^2) e profundidade de sinal detectado. No entanto, o grande volume de dados produzido de forma automatizada pela micro-FRX é notável e a técnica superou a segmentação direta do mosaico de elétrons retroespalhados ao identificar esfalerita e bourbonita. A determinação da distribuição espacial dos metais de interesse econômico e a correlação da distribuição desses elementos com a imagem óptica da amostra permitem a definição de critérios para a identificação macroscópica dos minerais carreadores. No estudo de caso realizado, o potencial da micro-FRX na triagem de amostras para detalhamento é evidenciado principalmente pela sua capacidade de detectar áreas de ocorrências de ouro nativo diretamente no testemunho. A rapidez na aquisição e processamento e o baixo requisito de extensivas preparações prévias da amostra representam importantes vantagens do método, que pode aumentar a eficiência da prospecção mineral na descrição de testemunhos de sondagem e auxiliar na avaliação concomitantemente de elementos com potencial para subprodutos como os críticos descritos neste trabalho, bem como na compreensão do desempenho do processamento de corpos de minério.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor, Dr. Reiner Neumann e a toda equipe da COAM e SCT. Ao MCTI e ao CNPq pela bolsa PCI e ao CETEM pela oportunidade. À empresa Jaguar Mining Inc. por nos receber e permitir a amostragem e a realização do estudo.

7. Referências Bibliográficas

ALVES, F.E.A.; CORRÊA-NETO, A.V.; BRANDO-SOARES, M.; NEUMANN, R.; DA SILVA, G.M.; PEREIRA-SILVA, G.; VARCA, A.C.; DE SAMPAIO, P.A.B.; SILVEIRA, V.D. Genetic implications from textures, mineralogy, and geochemistry: the case of Zona Basal—a singular polymetallic occurrence in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, 177, 48, 2022.

BARKER, R.D.; BARKER, S.L.L.; WILSON, S.A.; STOCK, E.D. Quantitative Mineral Mapping of Drill Core Surfaces I: a Method for μ XRF Mineral Calculation and Mapping of Hydrothermally Altered, Fine-Grained Sedimentary Rocks from a Carlin Type Gold Deposit. **Economic Geology**, 116, 803–819, 2021.

BRANDO-SOARES, M.; ALVES, F.E.A.; CORRÊA-NETO, A.V.; BERTOLINO, L.C.; ARAÚJO, I.M.C.P.; GOPON, P.; MOZART, M.S. Gold refinement by the fractionation of Bi-enriched partial melts at the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: implications on the formation of hypozonal deposits. **Mineralium Deposita**, 57, 781-800, 2022.

FRENZEL, M.; BAUMGARTNER, R.; TOLOSANA-DELGADO, R.; GUTZMER, J. Geometallurgy: Present and future. **Elements**, 19(6), 345–351, 2023.

MCNULTY, B.A.; JOWITT, S.M. Barriers to and uncertainties in understanding and quantifying global critical mineral and element supply. **iScience**, 24(7), 102809, 2021.

MUDD, G.M.; JOWITT, S.M.; WERNER, T.T. The world's by-product and critical metal resources part I: Uncertainties, current reporting practices, implications and grounds for optimism. **Ore Geology Reviews**, 86, 924–938, 2017.

SIRBESCU, M.-L.C.; DORAN, K.; KONIECZKA, V.A.; BRENNAN, C.J.; KELLY, N.M.; HILL, T.; KNAPP, J.; STUDENT, J.J. Trace element geochemistry of spodumene megacrystals: A combined portable-XRF and micro-XRF study. **Chemical Geology**, 621, 121371, 2023.