

Primeira ocorrência de tungstênio nativo descrita no Brasil, Noroeste do Quadrilátero Ferrífero, sudeste do Brasil

First occurrence of native tungsten described in Brazil, Northwest of Quadrilátero Ferrífero, southeastern Brazil

Victor Huggo Mesquita Pereira

Bolsista PCI, Geólogo, M.Sc.

Reiner Neumann

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Felipe Emerson André Alves

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Este trabalho estuda a ocorrência de tungstênio nativo associado a uma liga metálica natural predominantemente composta por Cu, Ag, Ni e Zn no depósito aurífero denominado Zona Basal, que se situa na porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero. Dados acerca dessa ocorrência são inéditos e possuem relevância internacional devido à escassez de informações sobre tungstênio nativo. Os grãos de tungstênio nativo apresentam difratograma de raios X com reflexões bem definidas do mineral e distintas do padrão correspondente a qusongita (carbeto de tungstênio - WC), que é um componente comum de ligas artificiais de alta resistência. A matriz que compõe as partículas suporta uma origem natural para esta fase mineral, pois ligas artificiais de alta resistência dificilmente utilizam metais nobres como a Ag. A amostra estudada (FZB17-024) apresenta teor anômalo de tungstênio (>1,0%) e ocorre na zona oxidada do depósito, que é caracterizada por processos de enriquecimento supergênico. Apesar do teor anômalo de tungstênio no intervalo estudado, o interesse econômico se dá pela presença de ouro nativo, o qual ocorre em teores economicamente interessantes em alguns intervalos do depósito. Esse tipo de mineralização secundária favorece a cominuição do material, por ser superficial e friável, reduzindo custos operacionais para exploração. No caso das ligas metálicas estudadas, estas concentram-se predominantemente nas frações acima de 53 μm , nas quais teores de até 3,4% de tungstênio foram observados, despertando o interesse como um possível subproduto do ouro, que é a principal *commodity* explorada na região.

Palavras-chave: tungstênio nativo; quadrilátero ferrífero; microscopia eletrônica; difração de raios-X.

Abstract

This study investigates the occurrence of native tungsten associated with a natural metallic alloy predominantly composed of Cu, Ag, Ni, and Zn in a gold deposit called Basal Zone, located in the northwestern portion of the Quadrilátero Ferrífero. Data on this occurrence are unprecedented and have international relevance because of the scarcity of information on native tungsten. The native tungsten grains present an X-ray diffraction pattern with well-defined reflections of the mineral and distinct from the pattern corresponding to qusongite (tungsten carbide -

WC), generally used in high-strength artificial alloys. The matrix that makes up the particles supports a natural origin for this mineral phase, as high-strength artificial alloys rarely use noble metals, such as Ag. The studied sample (FZB17-024) has an anomalous tungsten content (>1.0%) and occurs in the oxidized zone of the deposit, characterized by supergene enrichment processes. Despite the tungsten content in the studied interval, economic interest is due to the native gold presence, which occurs at economically levels at some intervals of the deposit.

This type of secondary mineralization favors the comminution of the material, as it is superficial and friable, reducing operational costs for exploration. In the case of the metal alloys studied, these are predominantly concentrated in the fractions above to 53 μm , with contents of up to 3.4% of tungsten, arousing interest as a possible by-product of gold, main commodity explored in the region.

Keywords: native tungsten; electron microscopy; mineralogic; X-ray diffraction.

1. Introdução

Tungstênio é um raro elemento encontrado na Terra, estima-se que a concentração do mesmo na crosta é de 1,25 ppm (Christy, 2015). A maioria dos depósitos ocorrem associados a rochas metaígneas, geralmente em mineralizações do tipo skarn, onde são encontrados minerais da classe dos tungstatos, como a scheelita (CaWO_4) e minerais do grupo da wolframita ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$). Esse elemento possui inúmeras aplicações em diferentes setores da indústria, como os setores de energia, materiais e tecnologia, sendo amplamente utilizado em ligas metálicas devido a suas propriedades físicas (HAN et al., 2021), sobretudo o alto ponto de fusão, que possibilita o uso sob elevadas temperaturas.

Apesar dos primeiros relatos sobre o tungstênio nativo terem ocorrido já na década de 1980 durante expedições em busca de *placers* de ouro na província Bol'shaya Pol'ya, Rússia, a descrição formal desta fase como um mineral foi realizada apenas recentemente por Mills et al. (2021).

A ocorrência estudada neste trabalho é registrada no depósito da Zona Basal, no contexto geológico do Greenstone Belt Pitangui, geograficamente localizado entre as cidades de Pará de Minas e Pitangui, na porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero. A geologia desta região é marcada por zonas de cisalhamento com teores economicamente interessantes de ouro e de outros metais básicos, incluindo o W.

O ouro é o principal alvo econômico dos depósitos da região, como é o caso da Zona Basal, e dos depósitos Pontal, Faina e os diferentes corpos de minério do complexo de mina Turmalina, que são atualmente explorados pela empresa Jaguar Mining. Comprovada a viabilidade econômica para a exploração deste como principal produto, outros minerais podem ser aproveitados como subprodutos na rota de concentração do ouro, a fim de melhorar a economicidade do depósito. O tungstênio, devido aos elevados teores em determinadas porções do depósito, pode se tornar um alvo econômico e tecnológico. A ocorrência de W registrada neste trabalho corresponde também a uma das raras ocorrências deste metal em sua forma nativa no mundo e a primeira no Brasil.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho é a caracterização mineralógica e tecnológica da primeira ocorrência de tungstênio nativo no Brasil a partir de diferentes técnicas analíticas, a fim de comparar os dados obtidos neste estudo com aqueles apresentados por Mills et al. (2021), que fez a primeira descrição formal e detalhada da primeira ocorrência de tungstênio nativo, na província Bol'shaya Pol'ya, recentemente aceita pela *International Mineralogical Association* (IMA). Outro interesse do trabalho é identificar características que evidenciem a sua origem natural, diferenciando-o de potenciais contaminantes, como o carbeto de tungstênio comumente utilizado em equipamentos de mineração (brocas e sondas), assim como ligas metálicas sinterizadas, as quais apresentam assinatura composicional e estrutural distintas daquela apresentada pelo tungstênio nativo.

3. Materiais e Métodos

Foram estudadas três amostras (FZB017-024, 13-08 e 13-09) de testemunhos de sondagem da porção oxidada do depósito da Zona Basal, sendo a primeira a principal, devido ao alto teor de tungstênio (>1,0%). Estas amostras foram coletadas junto a Jaguar Mining, após cominuição para uma granulometria abaixo de 106 μm pelos laboratórios da ALS, que realizaram as primeiras análises químicas. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 h. Depois, uma alíquota representativa foi separada por granulometria com peneiramento após deslamagem em peneira com malha de 20 μm . O peneiramento se deu a úmido e utilizando-se cinco peneiras com malhas de 75, 53, 45, 38 e 20 μm . Após a secagem dos produtos, o peneiramento foi aprimorado nas mesmas malhas, porém à seco em equipamento Rotap. Por último, o material de cada peneira foi quarteado, utilizando um quarteador rotativo Quantachrome, e separado para as etapas de embutimento em seção polida para microscopia (4 g), análise por difratometria de raios X (DRX) (3 g) e análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (5 g).

Os materiais selecionados para as análises por DRX foram pulverizados em moinho McCrone por 10 minutos com 12 ml de água deionizada em um meio moedor composto de ágata, calibrando a granulometria abaixo de 10 μm sem prejuízo da cristalinidade das fases minerais. Os dados de DRX foram adquiridos em um sistema Bruker-AXS D8 Advanced Eco com radiação de Cu filtrada para $k\beta$ e com um detector sensível à posição LynxEye XE. A interpretação qualitativa foi realizada com o software DiffraC.EVA V5.0 da Bruker AXS e o banco de dados PDF2+2003. A quantificação das fases minerais identificadas foi realizada utilizando-se o método de Rietveld (Rietveld, 1969) através do *software* Topas 5.0 da Bruker AXS utilizando-se parâmetros fundamentais (Cheary e Coelho, 1992).

Alíquotas representativas das cinco frações granulométricas de cada amostra foram embutidas em resina epóxi para a confecção de seções polidas que foram caracterizadas em microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG) modelo Sigma 300VP da Zeiss, equipado com detector de elétrons retroespalhados e acoplado a um espectrômetro raios X por dispersão de energia (EDS) da Bruker Quantax com dois detectores Bruker Xflash 6160. Foram realizadas análises pontuais e automatizadas, estas utilizando o

software Zeiss Mineralogic, com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV, distância de trabalho de 8.5 mm e abertura de 30 μm . Além disso, mapas de raios-X foram obtidos utilizando o software Bruker Esprit 2.1 sob as mesmas condições analíticas.

Alíquotas de 4g de amostra de cada fração granulométrica foram separadas para análises químicas no CETEM. Os elementos maiores foram medidos através de um sistema de fluorescência raios X (FRX) Panalytical Axios em pérolas obtidas a partir da fusão de uma mistura de amostra com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), que foi utilizado como fundente. As análises dos elementos menores e traço foi realizada utilizando-se um ICP-OES Horiba Scientific Ultima 2 após digestão; três métodos de digestão foram testados, chapa aquecedora - 2DA4 ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$), chapa aquecedora a 80°C - 3DA2 ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) e microondas ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$).

A determinação do conteúdo de perda ao fogo (PPC) foi realizada por um TGA-701 da marca LECO, com 1 g de amostra.

4. Resultados e Discussão

A presença de Co nos espectros obtidos em análises de EDS e a associação com partículas de tungstênio indicam geralmente a presença de carbeto de tungstênio, material comumente utilizado para produção de ligas metálicas de alta resistência. Essa feição composicional não ocorre em tungstênio nativo.

Contudo, tungstênio nativo e carbeto de tungstênio, além de possuírem composição química diferente, também apresentam estruturas cristalinas diferentes, exibindo diferentes picos nos difratogramas de raios-X (Figura 1). Embora o carbeto de tungstênio possa ter origem natural (qusongita), isso é raro, pois são necessárias condições extremamente específicas e incompatíveis com ambientes intempéricos, que é o contexto do caso estudado nesta pesquisa. No material analisado, somente os picos referentes ao padrão de difração de raios X do tungstênio nativo são observados (Figura 1), sendo o principal pico (D1) posicionado em um valor de distância interplanar igual a 2.23 \AA . Os microcristais de tungstênio nativo de origem natural são praticamente livres de impurezas, como observado por Kvasnytsya et al. (2014). Neste trabalho, as análises por EDS revelaram que nenhum ponto analisado mostra a presença de Co, que é a principal impureza em carbeto de tungstênio de origem sintética.

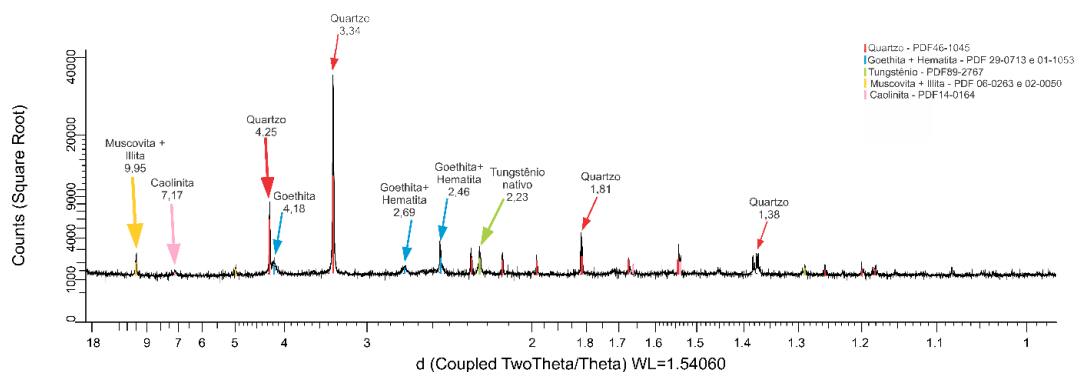


Figura 1. Difratograma de raio x da amostra FZB17-024 exibindo os principais picos interpretados na etapa qualitativa, com destaque para o pico principal do tungstênio nativo (2.242 \AA) evidenciando a diferença para a qusongita (2,511 \AA) que não ocorre nessa amostra.

Os dados quantitativos de difração de raios X apontam uma predominância do tungstênio nativo nas frações maiores que 53 μm , enquanto nas frações abaixo de 53 μm este ocorre em menores proporções e mais constantes, como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Tabela com a composição química das diferentes frações granulométricas da amostra FZB17-024 obtidas através dos dados de difração de raio X.

Fração granulométrica/ Mineral	<20 μm	38x20 μm	45x38 μm	53x45 μm	75x53 μm	106x75 μm
Quartzo	24,70	65,30	68,30	74,10	71,70	65,70
Goethita	28,70	15,40	14,80	14,30	13,60	15,30
Illita	22,00	11,60	10,10	1,20	9,10	9,80
Caolinita	15,6	3,60	2,10	2,80	2,50	4,40
Hematite	4,50	2,50	2,10	2,00	1,97	1,99
Mica	4,30	1,50	2,60	5,40	0,70	1,20
Cobre nativo	0,00	0,00	0,01	0,00	0,10	0,50
Níquel nativo	0,00	0,10	0,02	0,00	0,02	0,20
Tungstênio nativo	0,01	0,02	0,04	0,052	0,30	0,80

As análises químicas pontuais por MEV/EDS (Tabela 2) identificam os minerais presentes em grãos que compõem as partículas de interesse. A figura 2 apresenta a localização dos pontos analisados, evidenciando a composição do tungstênio nativo como o principal elemento constituinte dessas partículas.

Tabela 2. Composição química obtida por EDS dos pontos apresentados na figura 2.

Amostra	Fração μm	Ponto	O	Si	Ni	Cu	Ag	W	Total (%)	Local
FZB17-024	106x75	EDS 1	0.5	1.0	3.5	91.0	4.0		100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 2	0.7					99.3	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 3	0.5	1.1	3.7	90.6	4.0		100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 4	0.6		0.8	4.0		94.6	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 5	1.2		4.8	6.3	26.8	60.9	100	Matriz Ag+W
FZB17-024	106x75	EDS 6	0.7					99.3	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 7	0.8			1.4		97.8	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 8	1.4			8.8	88.1	1.8	100	Matriz Ag
FZB17-024	106x75	EDS 9	0.6					99.4	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 10	1.1		18.1	5.4	2.6	72.8	100	Matriz Ni+W
FZB17-024	106x75	EDS 11	1.1		19.8	4.8	2.6	71.7	100	Matriz Ni+W
FZB17-024	106x75	EDS 12			7.5	86.8	4.3	1.3	100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 13	1.0		6.7	3.4	9.2	79.7	100	Matriz+W
FZB17-024	106x75	EDS 14			5.6	88.2	4.6	1.5	100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 15		15.5	78.2	6.3			100	Matriz Ni

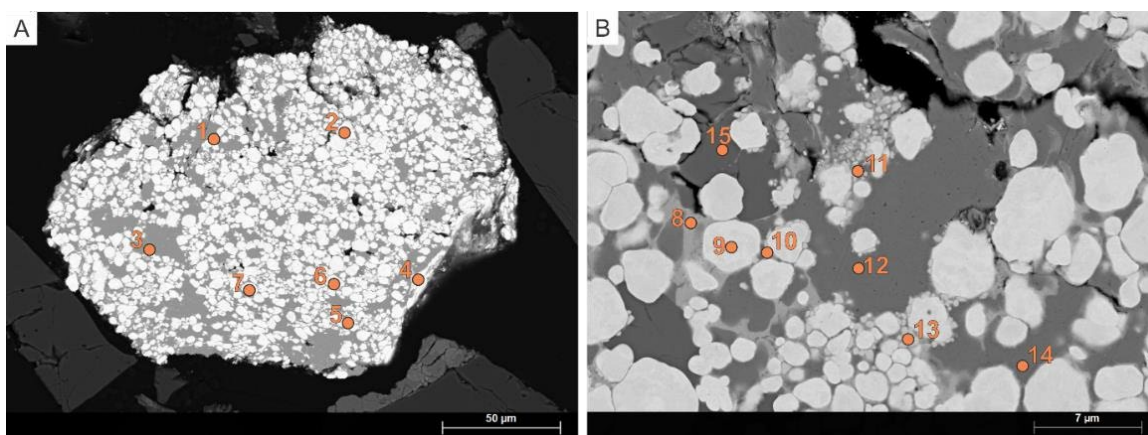


Figura 2. (A) visão geral da partícula carreadora de tungstênio nativo com os respectivos pontos das análises de EDS (B) imagem da mesma partícula sob maior magnificação com os pontos onde foram realizadas as análises.

A amostra FZB17-024 compreende o intervalo entre 25,2 e 26,3 metros de profundidade do furo FZB17 e apresentou os maiores teores de W, conforme previamente analisado pelos laboratórios de análise química da ALS. Análises químicas posteriores realizadas no CETEM confirmam esses altos teores, endossando a identificação de uma fase mineral essencialmente composta por este elemento na amostra em questão. A distância elevada da superfície para a profundidade no qual o material foi encontrado exclui a possibilidade de contaminação antropogênica por projéteis de armamento pesado e por filamentos espirais de lâmpadas incandescentes, que correspondem a materiais nos quais o W metálico poderiam estar presentes.

As amostras FZB13-08 e FZB13-09, sondadas próximas à FZB17-024, são representativas das porções de 7,5 a 8,5 m e 8,5 a 9,8 m, respectivamente, apresentam baixo teor de W, porém possuem teor de Au de 1,82 ppm e 2,03 ppm. A presença do ouro nativo na porção oxidada da zona basal torna este depósito interessante economicamente e a presença de outros minerais de interesse econômico, que poderiam ser explorados como subprodutos do Au colaboram para a viabilização do depósito, diminuindo custos de processamento do próprio principal produto, caso seja possível recuperar o material sem afetar a recuperação do ouro nativo. É importante ressaltar que as partículas de ouro nativo encontradas nessa amostra correspondem a uma liga Au-Ag com proporções de 63% a 78% de Au e 19% a 24% de Ag (Figura 3), assim como as encontradas na porção primária do depósito (ALVES et al. 2022).

Tabela 3. Composição química das diferentes frações granulométricas da amostra FZB17-024 medida por FRX para elementos maiores e ICP-OES para os traços.

SAMPLE	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Ag ₂ O	WO ₃	LOI	FRX
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
FZB17-024 75 µm	64,0	0,23	4,7	21,5	0,13	nd	0,13	0,3	0,52	<0,1	0,12	0,25	1,1	<0,1	0,14	3,8	2,9	FRX
FZB17-024 53µm	69,5	0,22	3,9	19,0	<0,1	0,15	<0,1	nd	0,55	0,1	<0,1	0,13	0,7	nd	0,1	1,9	3,4	
FZB17-024 45 µm	69,9	0,24	4,1	19,2	<0,1	0,14	0,1	nd	0,44	<0,1	<0,1	0,1	0,55	<0,1	<0,1	1,1	3,7	
FZB17-024 38 µm	67,6	0,3	5,5	19,4	<0,1	0,12	0,16	nd	0,64	0,11	<0,1	<0,1	0,47	nd	nd	1,1	4,0	
FZB17-024 20 µm	64,7	0,3	6,8	20,6	<0,1	0,21	0,1	0,15	0,76	<0,1	0,11	<0,1	0,43	<0,1	<0,1	1,1	4,4	
FZB17-024 < 20µm	40,8	0,69	13,8	32,4	<0,1	0,31	<0,1	0,22	0,98	0,11	0,2	0,14	0,41	<0,1	nd	1,7	7,9	
Element	W	Cu	Ni	Ag	Zn	Mo	As	Au	Ca	Co	Mn	Cr	ICP-OES					
Concentration	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
FZB17-024 75 µm	34641	12324	1959	1172	700	<6	184	<3	598	206	1072	654						
FZB17-024 53µm	17209	6864	1059	1104	610	10.3	237	<3	623	188	801	612						
FZB17-024 45 µm	10414	4837	754	1242	485	12.4	295	<3	527	149	649	595						
FZB17-024 38 µm	9822	4325	813	1021	548	<6	295	<3	735	119	569	723						
FZB17-024 20 µm	9006	3427	721	880	495	<6	326	<3	489	108	540	774						
FZB17-024 < 20µm	15701	3118	1158	758	683	18.5	472	<3	424	134	655	1211						
Digestion	MO	2DA4	MO	3DA2	MO	2DA4	2DA4	3DA2	2DA4	2DA4	2DA4	MO						

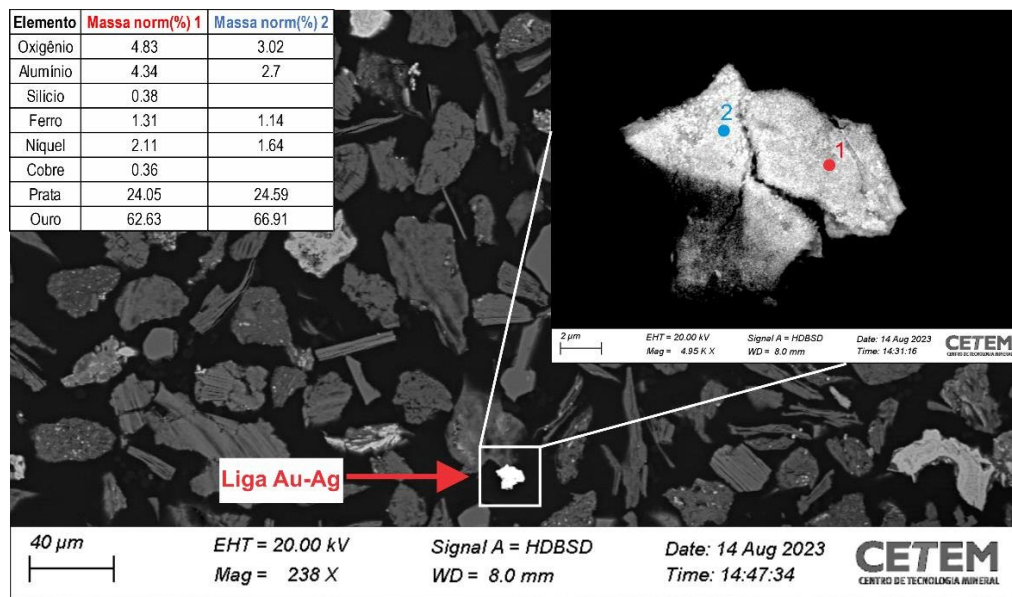


Figura 3. Imagem de elétrons retroespalhados evidenciando a presença de uma partícula da liga Au-Ag com brilho superior aos silicatos ao redor, com destaque para a imagem detalhando a textura da partícula os pontos das análises.

5. Conclusão

Este trabalho caracteriza quimicamente e texturalmente a primeira ocorrência de tungstênio nativo descrita no Brasil, apresentando evidências de que este mineral não está associado a contaminação antrópica. Além disso, o trabalho permitiu a identificação de possíveis subprodutos da exploração do ouro no depósito da Zona Basal.

Com relação aos mecanismos para formação do tungstênio nativo, a ocorrência de W em scheelita na porção primária do depósito estudado (ALVES et al. 2022) propiciou a disponibilidade deste elemento, que foi solubilizado por líquidos alcalinos e posteriormente reprecipitou em meio ácido (condição que impede a solubilização de tungstênio em condições aquosas – BEDNAR et al. 2009; CIDU et al. 2021) pelos processos intempéricos ativos neste depósito. Além de scheelita, a tetrahedrita, que corresponde a um importante carreador de Ag, Cu, Ni e Zn presente na porção primária deste depósito (ALVES et al. 2022), corresponde a uma possível fonte dos metais que compõem a liga metálica, que ocorre associada ao tungstênio nativo nas partículas estudadas.

Devido à complexidade exigida para formação dessas ligas metálicas, em especial o tungstênio nativo, a caracterização desses minerais deve ser detalhada futuramente. A concentração das partículas de interesse por separação gravimétrica em líquidos densos pode ser desenvolvida para facilitar a caracterização detalhada das fases minerais presentes, pelos métodos já empregados neste trabalho, principalmente por mineralogia automatizada, mas também pela utilização de novos métodos analíticos, como a difração de raios-X pelo método do monocristal.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Jaguar Mining por disponibilizar as amostras provenientes do depósito Zona Basal, ao CNPq por financiar a bolsa do projeto, aos meus supervisores Reiner Neumann e Felipe Alves pela infraestrutura do laboratório, orientação durante a pesquisa, e pela cessão das amostras da tese de doutorado do Felipe, ao grupo de análises químicas do CETEM e aos técnicos Nininho e Josimar que contribuíram para a preparação das amostras.

7. Referências Bibliográficas

ALVES, F.E.A., CORRÊA NETO, A.V., BRANDO-SOARES, M., NEUMANN, R., DA SILVA, G.M., SILVA, G.P., VARCA, A.C., DE SAMPAIO, P.A.B., and 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.

BEDNAR, A.J., BOYD, R.E., JONES, W.T., MCGRATH, C.J., JOHNSON, D.R., CHAPPELL, M.A., and RINGELBERG, D.B. Investigations of tungsten mobility in soil using column tests. **Chemosphere**, v.75(8), p.1049-1056, 2009.

CIDU, R., BIDDAU, R., FRAU, F., WANTY, R.B., and NAITZA, S. Regional occurrence of aqueous tungsten and relations with antimony, arsenic and molybdenum concentrations (Sardinia, Italy). **Journal of Geochemical Exploration**, 229, 2021.

CHEARY, R.W.; COELHO, A. Fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal of applied crystallography**, v.25, p.109-121, 1992.

CHRISTY, A.G. Causes of anomalous mineralogical diversity in the Periodic Table. **Mineralogical Magazine**, v.79, p.33-49, 2015.

HAN, Z.; GOLEV, A.; EDRAKI, M. A review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste. **Minerals**, v.11, p.701, 2021.

KVASNYTSYA, V.M.; PAVLIUK, O.V.; KVASNYTSYA, I.V.; VYSOTSKYI, B.I.; GURNENKO, L.V. The finding of native tungsten microcrystals in Bilokorovychi proterozoic conglomerates of Volyn. **Reports of the National Academy of Ukraine**, v.11, p.88-94, 2014. [in Ukrainian].

MILLS, S.J.; KARTASHOV, P.M.; KAMPF, A.R.; RUMSEY, M.S.; MA, C.; STANLEY, C.J.; SPRATT, J.; ROSSMAN, G.R.; NOVGORODOVA, M.I. Native tungsten from the Bol'shaya Pol'ya river valley and Mt Neroyka, Russia. **Mineralogical Magazine**, v.85, p.76-81, 2021.

RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of applied crystallography**, v.2, p.65-71, 1969.