

CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS PORTADORES DE NI E CO EM MINÉRIOS LATERÍTICOS: UMA ABORDAGEM COMPARATIVA ENTRE MEV-EDS E μ -XRF

CHARACTERIZATION OF NI- AND CO-BEARING SPINELS IN LATERITIC ORES: A COMPARATIVE APPROACH USING SEM-EDS AND μ -XRF

Erick Augusto Rodrigues Chaves

Aluno de Graduação de geologia, 4º período, UFRJ

Período PIBIC fevereiro de 2025 a agosto de 2025

erickaugusto0903@gmail.com

Matheus Lamas Machado

Orientador, geólogo, M.Sc.

mattlamachado@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo caracterizar espinélios portadores de Ni e Co presentes em minérios lateríticos das minas de Barro Alto (GO) e São João do Piauí (PI), e na jazida de Jacaré (PA), por meio de análises mineralógicas por MEV-EDS e μ XRF. Apesar da quantificação standardless considerar aspectos físicos da interação dos elementos em ambas as técnicas, os resultados indicam que elementos pesados são superestimados pela μ XRF, enquanto elementos leves são subestimados. Fatores como homogeneidade e alteração dos grãos impactam significativamente as análises, pois o volume amostrado pela μ XRF é mais profundo, gerando composições intermediárias entre fases. A detecção de Ni e Co nesses minérios indica que essas fases podem ter impacto relevante no carregamento dos elementos de interesse.

Palavras chave: Espinélios; níquel; cobalto; ni-lateritas; μ XRF.

ABSTRACT

This study aims to characterize Ni- and Co-bearing spinels found in lateritic ores from the Barro Alto (GO) and São João do Piauí (PI) mines, as well as the Jacaré (PA) deposit, through mineralogical analyses using SEM-EDS and μ XRF. Although standardless quantification in both techniques considers physical aspects of elemental interactions, results indicate that heavy elements tend to be overestimated by μ XRF, while lighter elements are underestimated. Grain homogeneity and alteration significantly influence the analyses, as μ XRF samples a deeper volume, leading to intermediate compositions between mineral phases. The detection of Ni and Co in these minerals suggests that such phases may play a relevant role in the transport and concentration of these economically important elements.

Keywords: Spinel; nickel; cobalt; ni-laterites; μ XRF.

1. INTRODUÇÃO

As lateritas niquelíferas são regolitos intensamente intemperizados derivados de rochas ultramáficas sob climas tropicais ou subtropicais, representando fontes importantes de níquel (Ni) e cobalto (Co) (BUTT e CLUZEL, 2013). Embora contenham cerca de 60–70% dos recursos estimados de Ni, sua exploração só aumentou a partir dos anos 2000, impulsionada por avanços tecnológicos e pela crescente demanda por metais de transição (BUTT e CLUZEL, 2013). Nessas formações, além dos minerais tradicionalmente associados ao Ni, como serpentina, talco e goethita, espinélios como cromita e magnetita também têm sido reportados como relevantes no carregamento de Ni e Co (DYBOWSKA et al., 2022; PUTZOLU et al., 2020). Putzolu et al. (2020) reportaram espinélios com até 2,3% de NiO e 1,6% de CoO, que poderiam representar até 50% do Co total no depósito de Santa Fé (GO), por exemplo. A caracterização do perfil laterítico do depósito de São João do Piauí também identificou a presença de espinélios carregadores de Ni e Co, possíveis refratários ao processamento (DYBOWSKA et al., 2022).

Diante disso, a caracterização precisa desses minerais requer técnicas analíticas sensíveis. A EPMA é ideal para quantificar tanto elementos leves quanto pesados, mas seu alto custo e menor acessibilidade favorecem o uso de métodos como o MEV-EDS e o μ -XRF, que são aplicados a mineralogia automatizada, mapeamento químico 2D, são não destrutivos e exigem mínima preparação da amostra (HILL e SIRBESCU, 2022). No entanto, a detecção de Ni e Co nos espinélios por MEV-EDS ainda é desafiadora, já que os teores frequentemente estão próximos dos limites de detecção e variam de forma heterogênea entre os grãos.

2. OBJETIVO

O objetivo geral é caracterizar espinélios potenciais carregadores de Ni e Co presentes em minérios laterítico provenientes dos depósitos de Barro Alto (GO), Jacaré (PA) e São João do Piauí (PI), por meio de análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) e Microfluorescência de Raios X (μ XRF). Seus objetivos específicos envolvem: (1) avaliar a distribuição de Ni e Co nos grãos analisados, quantificando o conteúdo desses elementos nos espinélios presentes nas diferentes amostras; (2) comparar os resultados obtidos pelas técnicas de MEV-EDS.

3. METODOLOGIA

Os grãos de espinélio foram selecionados a partir de diferentes frações granulométricas de amostras previamente pulverizadas abaixo de 500 μ m. A separação foi realizada por meio de ímã de ferite, separador magnético isodinâmico Frantz e catação manual sob lupa. Os concentrados obtidos foram embutidos em resina epóxi para a preparação de seções polidas, totalizando 4 amostras, são elas: BS (Barro Alto), JF(Jacaré), PI_M (Piauí, concentrado de magnetitas) e PI_C (concentrado de espinélios).

As seções foram analisadas em um MEV ZEISS Sigma 300, com dois detectores EDS Bruker XFlash 6|60 (operando a 25 kV, abertura de 60 μ m e distância de trabalho de 8 mm), e em uma μ XRF TORNADO M4 PLUS, com tubo de Rh operando a 50 kV e 400 μ A, também equipado com dois detectores EDS similares aos do MEV-EDS, com policapilar para análises pontuais com \sim 20 μ m de resolução espacial. As análises, foram adquiridas com um mínimo de 5 milhões de contagens de sinal em ambos os equipamentos, buscando otimizar a relação sinal/ruído dos elementos menores e traços. Os espectros obtidos foram processados no software Esprit v.2.6, no modo standardless P/B-ZAF com composição normalizada a 100%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A comparação qualitativa dos espectros (MEV-EDS e μ -XRF) para os mesmos pontos evidencia diferenças na intensidade dos picos. Os elementos mais pesados, como do Cr ao Ni, apresentam

contagens muito mais intensas na μ -XRF, enquanto os elementos leves, Mg, Al e Si, são mais intensos no MEV (Figura 1). Esse comportamento reflete diferenças nas propriedades

físicas de excitação e detecção entre as duas técnicas: a μ -XRF é mais eficiente na excitação de elementos de maior número atômico e sofre menos com a atenuação dos raios X característicos desses elementos, o que favorece sua detecção (FRIEL *et al.*, 2017; HILL e SIRBESCU, 2022). Pela mesma razão, elementos leves tendem a ter menos contagens na μ -XRF, devido à maior absorção dos seus raios X pela amostra, como descrito no modelo P/B-ZAF (FRIEL *et al.*, 2017).

Isso fica mais evidente ao observar que do total de 98 análises que detectaram Ni na μ -XRF após deconvolução, 18 ficaram abaixo do limite de detecção no MEV, totalizando em média 0.26% NiO na μ -XRF. Assim como das 50 análises com CuO na μ -XRF, 36 ficaram abaixo do limite, com uma média de 0.07% CuO na μ -XRF.

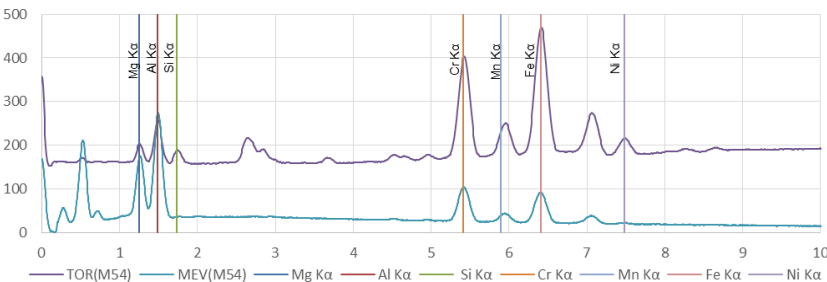


Figura 1: Comparações entre espectros do MEV e μ FRX do grão M54, amostra PI_M.

Esses efeitos também se refletem, em certa medida, nos resultados de teores obtidos por cada técnica: o teor de Fe_2O_3 foi 6.3-6.9% maior na μ -XRF para os espinélios (Tabela 1). Embora os métodos de quantificação empreguem modelos para compensar variáveis físicas como absorção, eficiência de excitação e fluorescência secundária; a heterogeneidade dos grãos, volume e profundidade de excitação podem influenciar a resposta final, especialmente para elementos em baixas concentrações.

Tabela 1: Sumário de análises químicas em média para cada técnica empregada na quantificação.

	n	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO
BS_J											
Sp											
EDS	10	7.89	15.83	0.09	0.06	54.37	0.40	20.79	0.30	0.02	0.00
μ XRF	10	6.60	12.85	0.58	0.04	56.85	0.51	22.11	0.18	0.04	0.01
JF_B											
Sp											
EDS	31	5.92	15.11	0.29	0.31	57.22	0.35	20.32	0.26	0.06	0.00
μ XRF	31	4.36	11.53	0.89	0.34	59.00	0.45	22.69	0.19	0.08	0.02
PI											
Mag											
EDS	22	4.28	5.59	2.98	0.29	15.62	0.52	69.22	0.41	0.68	0.15
μ XRF	22	6.95	8.78	6.86	0.36	12.89	0.46	62.58	0.20	0.60	0.18
Sp											
EDS	36	9.68	27.87	0.83	0.50	29.71	0.34	30.11	0.37	0.18	0.03
μ XRF	36	8.95	25.72	2.69	0.44	28.88	0.25	32.18	0.18	0.26	0.07

De forma geral, os resultados mostram uma tendência de subquantificação de elementos leves (como MgO e Al₂O₃) na μ -XRF e sobrequantificação de elementos pesados (como Fe₂O₃, NiO e CuO, com exceção do CoO) nas análises por μ -XRF. No caso do CuO nos espinélios da amostra do PI, por exemplo, a média no MEV foi de 0,03% enquanto na μ -XRF foi de 0,07%, mais que o dobro do MEV. Os resultados de Friel *et al.* (2017) corroboram o padrão de desvio das quantificações para leves e pesados.

Apesar disso, alguns resultados destoaram desse padrão. O SiO_2 , por exemplo, mesmo sendo um elemento leve, apresentou teores consistentemente maiores por $\mu\text{-XRF}$ em média em todas as amostras. O mesmo pode ter ocorrido com o Al_2O_3 na amostra PI_M, que também foi subquantificado no MEV. Por outro lado, o CoO , ainda que seja um elemento de transição, foi sempre quantificado em maior quantidade no MEV que no Tornado, comportamento que também se repetiu para NiO e Fe_2O_3 na PI_M. Esses desvios podem estar associados às limitações do algoritmo P/B-ZAF de quantificação por parâmetros fundamentais (FP) do software, que assume homogeneidade e espessura infinita da amostra, condição esta frequentemente não encontrada em materiais geológicos (HILL e SIRBESCU, 2022).

No caso do Co, pode-se inferir que esse resultado pode ser impreciso devido à sobreposição entre os picos $\text{Fe K}\beta$ e $\text{Co K}\alpha$, que compromete a acurácia da deconvolução espectral no modo *standardless*. Assim, é provável que os teores de Co estejam superestimados em ambas análises, ainda maior por MEV. Salge *et al.* (2013) demonstrou que o modo *standardless* para análises de EDS com mais de 1 milhão de contagens é capaz de deconvoluir adequadamente $\text{Fe K}\beta$ e $\text{Co K}\alpha$, no entanto, nossos resultados apresentaram alta correlação nos teores de Fe e Co, sugerindo novamente que os teores de Co são erros analíticos.

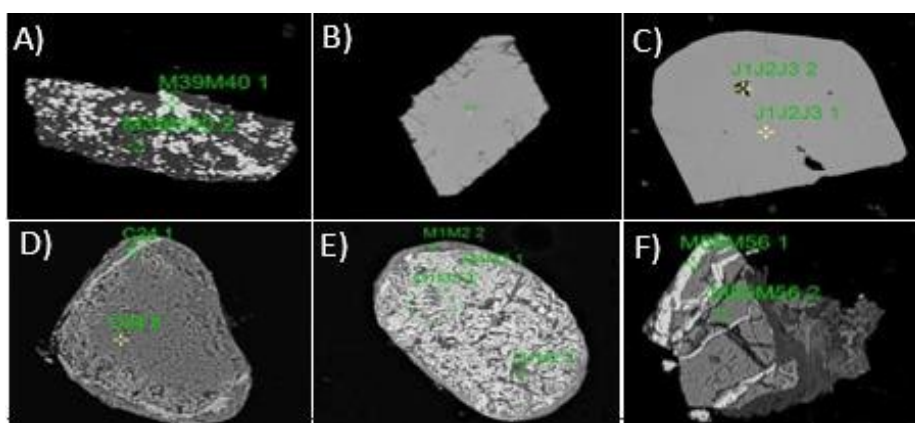


Figura 2: Imagens de grãos feitas no EDS.

A análise dos grãos revela diferentes texturas de lateritização para as diferentes amostras. Os grãos de magnetita da amostra do Piauí apresentam regiões preservadas e alteradas, além de morfologias alongadas e cavidades preenchidas por fases distintas, contendo outros minerais além da magnetita como, por exemplo, quartzo e ilmenita (Fig. 2A, E, F). Em razão disso, os menores teores de Fe das magnetitas na $\mu\text{-XRF}$, diferentemente do observado nas outras amostras, podem estar associados ao grau mais elevado de alteração desses grãos e refletir um volume amostral maior e mais heterogêneo excitado por essa técnica, em comparação ao MEV, que neste caso apresentaria uma medida com menos impurezas minerais na análise. Em contraste os grãos de espinélio de BS e JF, se destacam por apresentar composição interna homogênea, apesar das morfologias irregulares, o que sugere maior resistência aos processos supergênicos (Fig. 2B, C).

Os grãos de espinélio da amostra do PI possuem morfologia heterogênea e bordas alteradas para magnetita e clorita, alteração já descrita por Putzolu *et al.* (2020) (Fig. 2D). Depreende-se, portanto, que a heterogeneidade interna dos grãos e a ocorrência de fases associadas ajudam a explicar algumas divergências observadas entre os dados do MEV-EDS e da $\mu\text{-XRF}$ como aquelas que não se justificam apenas pela absorção de fluorescência na $\mu\text{-XRF}$, como indicado em parte dos resultados da Tabela 1. Além disso, é possível que parte dos elementos de interesse, como o Ni, esteja incorporado em fases adjacentes ou intercrescidas aos espinélios, e não diretamente em sua estrutura, o que é compatível com observações como as de Hill e Sirbescu (2022).

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou contribuir para a compreensão da ocorrência e do comportamento de espinélios como hospedeiros de níquel (Ni) e cobalto (Co) em minérios lateríticos provenientes de diferentes depósitos brasileiros. A utilização conjunta das técnicas de MEV-EDS e μ -XRF possibilitou observar padrões de incorporação desses elementos nos espinélios, bem como discutir as vantagens e limitações envolvidas em cada abordagem analítica.

A μ -XRF demonstrou maior sensibilidade para detectar elementos de transição em baixos teores, como Ni, Co, e Cu embora apresente viés na quantificação, especialmente pela subestimação de elementos leves devido à absorção em profundidade. O método *standardless* P/B-ZAF, utilizado no MEV-EDS, também não foi capaz de contornar completamente os efeitos de absorção e a heterogeneidade das amostras. Ambas as técnicas, portanto, apresentaram limitações quantitativas e torna-se essencial então, o emprego de análises com padrões de matrizes semelhantes que permitam verificar se essa limitação pode ser corrigida por meio de correções apropriadas, principalmente para o caso do Co.

Texturas mineralógicas complexas e o grau de alteração dos grãos dificultaram a identificação precisa dos espinélios e podem indicar que parte do Ni e do Co esteja incorporada em fases minerais associadas, e não necessariamente na estrutura dos espinélios. Apesar disso, a presença desses elementos nos espinélios pode indicar um papel refratário em ambientes lateríticos. Além disso, a diferença no volume amostral analisado, entre MEV (4-7 μ m de diâmetro) e μ XRF (14-20 μ m), afeta diretamente a representatividade e a interpretação dos dados, exigindo cautela na comparação entre os métodos.

6. AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, agradeço pelo apoio ao longo de toda a pesquisa. Sou grato também ao projeto BIOPROLAT pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUTT, C.R. & CLUZEL, D. (2013). Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, 9(2), 123-128.
- DYBOWSKA, A.; SCHOFIELD, P.F.; NEWSOME, L.; HERRINGTON, R.J.; MOSSELMANS, J.F.; KAULICH, B.; & LLOYD, J.R. (2022). Evolution of the Piauí laterite, Brazil: Mineralogical, geochemical and geomicrobiological mechanisms for cobalt and nickel enrichment. *Minerals*, 12(10), 1298.
- FLUDE, S.; HASCHKE, M. & STOREY, M. (2017). Application of benchtop micro-XRF to geological materials. *Mineralogical Magazine*, 81(4), 923-948.
- FRIEL, J.J.; TERBORG, R.; LANGNER, S.; SALGE, T.; ROHDE, M.; BERLIN, J. & BRUKER N.G. (2017). *X-ray and image analysis in electron microscopy*. Pro Business.
- HILL, T. & SIRBESCU, M. (2022). Micro-XRF mapping of chemically zoned beryl: Fast, non-destructive, and precise. *Microscopy and Microanalysis*, 28(S1), 624-628.
- PUTZOLU, F.; SANTORO, L.; PORTO, C.; MONDILLO, N.; MACHADO, M.; SAAR, A.B. & HERRINGTON, R. (2021). The influence of the magmatic to postmagmatic evolution of the parent rock on the Co deportment in lateritic systems: the example of the Santa Fé Ni-Co deposit (Brazil). *Economic Geology*, 116(4), 837-861.
- SALGE, T.; NEUMANN, R.; ANDERSSON, C. & PATZSCHKE, M. (2013). Advanced mineral classification using feature analysis and spectrum imaging with EDS. In *Proceedings: International Mining Congress and Exhibition, 23rd, Turkey, UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey* (vol. 357).