# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

# Análise dos Domínios geo-mineralógicos das minas de Zn-(Pb-Ag) de Vazante e Extremo Norte, MG: implicações para geometalurgia

# FERNANDO FAGUNDES FONTANA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências (Recursos Minerais e Hidrogeologia) para obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Recursos Minerais e Meio Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Lena Virginia Soares Monteiro

SÃO PAULO 2019 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Fontana, Fernando Fagundes Análise dos Domínios geo-mineralógicos das minas de Zn(-Pb-Ag) de Vazante e Extremo Norte, MG: implicações para geometalurgia / Fernando Fagundes Fontana - São Paulo, 2019. 113 p.: il + anexos Dissertação de Mestrado: IGc/USP 1. Depósito de Mestrado: IGc/USP 1. Depósito de Vazante 2. Depósitos de Zn nãosulfetados 3. Geometalurgia 4. Grupo Vazante 5. Mineralogia. I. Título

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

# Análise dos domínios geo-mineralógicos das minas de Zn-(Pb-Ag) de Vazante e Extremo Norte, MG: implicações para geometalurgia

# FERNANDO FAGUNDES FONTANA

Orientadora: Profa. Dra. Lena Virgínia Soares Monteiro

Dissertação de Mestrado

Nº 826

COMISSÃO JULGADORA

Dra. Lena Virgínia Soares Monteiro

Dr. Reiner Neumann

Dra. Carina Ulsen

SÃO PAULO 2019

À minha mãe, Maristela.

### AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Maristela, minha mãe e amiga, por todo o apoio, compreensão e carinho proporcionados, desde que o mundo é mundo, para mim.

Sou, também, muito agradecido à Professora Lena Monteiro pela orientação, atenção, revisões e pela oportunidade de fazer ciência junto a uma brilhante e entusiasmada pesquisadora.

Gostaria de agradecer a empresa Nexa pelos materiais concedidos e pela oportunidade de desenvolver meus estudos nas dependências das minas estudadas, em especial aos geólogos Basílio Botura e Camilo José de Freitas pelas discussões e auxílio durante os trabalhos de amostagem e de compilação de dados.

Por fim, agradeço ao pessoal do Student Chapter SEG-USP, aos parceiros de Sala 15, e a todos os outros amigos que São Paulo me trouxe. Muito Obrigado!

"Those who contemplate the beauty of the earth find reserves of strength that will endure as long as life lasts."

Rachel Carson

#### RESUMO

Fontana, F. F., 2019 Análise dos domínios geo-mineralógicos das minas de Zn-(Pb-Ag) de Vazante e Extremo Norte, MG: Implicações para geometalurgia. [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 152 p.

O Grupo Vazante hospeda o maior depósito de Zn não-sulfetado, hipógeno, conhecido mundialmente, Vazante (>60 Mton @ 20% Zn), que ainda possui concentrações de Pb e Ag. A Mina de Vazante (VZT) e sua continuidade, a Mina de Extremo Norte (EN), são subdivididas em cinco domínios geo-mineralógicos, sendo três deles pertencentes à VZT: Lumiadeira 1 (LUM1); Lumiadeira 2 (LUM2); Sucuri (SUC) e dois à EN: Extremo Norte 1 (EN1) e Extremo Norte (EN2). Estudos de campo, amostragem sistemática, análises petrográficas e com uso de microscopia eletrônica de varredura, incluindo mineralogia automatizada por Mineral Liberation Analyzer, e microssonda eletrônica, e litoquímicas foram empregadas objetivando caracterizar detalhadamente cada domínio, relacionar aspectos geológicos e mineralógicos e apontar possíveis fatores responsáveis por mudanças na qualidade do minério frente aos processos de beneficiamento. Os corpos de minério de Zn não-sulfetado nas minas VZT e EN são compostos essencialmente por willemita (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), possuem formas anastomosadas e são hospedados por brechas dolomíticas e subordidamente por rochas metapelíticas e metabásicas e brechas hematíticas. Corpos restritos ricos em sulfetos ocorrem, principalmente, imbricados em corpos de minério willemítico ou como veios e vênulas. Os cristais de willemita apresentam texturas de preenchimento, como coloforme e fibro-radiada (tipo I), de reequilíbrio, como granoblástica (tipo II), ou são finamente granulares e preenchem fissuras tardias (tipo III). Desse modo, registram complexa sequência de processos e condições para a geração do minério de Zn não-sulfetado. Zinco, Fe, C, Ca, SiO<sub>2</sub>, e Mg são os principais componentes químicos do minério. Na mina EN, o teor de Fe (<26,7%) no minério é, em média, mais elevado quando comparado à mina VZT, presente principalmente na forma de hematita. Chumbo e Ag, co-produtos da explotação de Zn, são principalmente encontrados na mina VZT, nos domínios LUM1 e SUC onde são concentrados em corpos ricos em sulfetos. Elementos terrígenos, tais como Al, K, Rb, Sc, Co, Th e La são positivamente anômalos no domínio LUM2 indicando maior presença de metapelitos no setor sul da mina VZT. Quando associado à metapelito, o minério willemítico pode conter até 15% de Zn-talco, podendo assim refletir em menores recuperações de Zn. Quando hospedado por rochas metabásicas, o principal mineral de zinco pode ser franklinita (<25%), mineral deletério para o processamento de minério. Caso hospedado por brechas hematíticas, característica do domínio EN2, a willemita apresenta-se comumente

cominuída e os conteúdos de Fe e hematita podem ser limitantes para o beneficiamento. Em síntese, os resultados desse estudo mostram que cada domínio geo-mineralógico apresenta características específicas. Mostrou-se que espessura, formato e profundidade dos corpos, variação da natureza das rochas encaixantes e substituições minerais afetam diretamente a mineralogia e a qualidade do minério de Zn. Tais fatores refletem processos geológicos e características do ambiente formacional do depósito que podem ser restritos ou mais frequentes em determinado domínio, refletindo assinaturas específicas para o minério estudado, que podem ser espacializadas e monitoradas integrando um modelo geometalúrgico.

Palavras-chave: Depósito de Vazante, Depósitos de Zn não-sulfetados, Geometalurgia, Grupo Vazante, Mineralogia.

## ABSTRACT

FONTANA, F.F., 2019, Analysis of the geo-mineralogical domains of the Zn(-Pb-Ag) Vazante and North Extension mines, MG: implications for geometallurgy [Master's Thesis], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 152 p.

The Vazante Group hosts the major hypogene, nonsulfide Zn deposit known worldwide (e.g., Vazante; >60 Mton @ 20% Zn), which also contains Pb and Ag concentrations. The Vazante Mine (VZT) and its continuity, the North Extension Mine (EN), are subdivided into five geo-mineralogical domains, since three belonging to VZT: Lumiadeira 1 (LUM1); Lumiadeira 2 (LUM2); Sucuri (SUC), and two to EN: North Extension 1 (EN1); North Extension 2 (EN2). Field studies, systematic sampling, petrography, scanning electronic microscopy, automated mineralogy via Mineral Liberation Analyzer, and lithochemical analyses were carried out aiming to characterize each domain in detail, connect their geological and mineralogical aspects, and point to possible features responsible for changes on ore guality during ore beneficiation. The nonsulfide Zn orebodies at VZT and EN are anastomosed, composed of willemite  $(Zn_2SiO_4)$ , and hosted by dolomite breccias and subordinately by metapelite, metabasic rocks, and hematite breccias. Minor sulfide-rich orebodies occur mainly imbricated within willemite orebodies or as veins and veinlets. The willemite crystals show infilling textures, such as colloform and fibrous-radiated (type I), reequilibrium texture, such as granoblastic (type II), or fine-grained textures, when controlled by late fissures (type III). Thus, willemite registers a complex sequence of processes and conditions responsible for the nonsulfide Zn ore generation. Zinc, Fe, C, Ca, SiO<sub>2</sub>, and Mg are the main chemical compounds of the ore. At EN, the Fe (<26.7%) and hematite contents in the ore are, on average, higher than those of VZT. Lead and Ag, co-products of Zn exploitation, are chiefly found at VZT, in the LUM1 and SUC domains, concentrated in sulfide-rich bodies. Terrigenous elements, such as AI, K, Rb, Sc, Co, Th, and La, are positively anomalous in the LUM2 domain indicating the influence of metapelite host in the south sector of VZT. In this case, willemite ore may contain up to 15% Zn-talc, related to lower Zn recoveries. If the willemite ore is hosted by metabasic rocks, franklinite, a deleterious phase into processing, might be the main Zn-bearing phase (<25%). If hosted by hematite breccias, characteristic of the EN2 domain, willemite is commonly comminuted and the Fe and hematite contents might be a limiting for beneficiation. The results herein presented show that each geo-mineralogical domain exhibits their own characteristics. Ore thickness, format, and depth of bodies, the nature of host rocks, and mineral replacements affect the mineralogy and quality of Zn ore directly. Those factors express geological processes and characteristics of the

deposit environment that may be restricted or more frequent at a certain domain, thus creating specific signatures for the analyzed ore, which might be spatialized and monitored integrating a geometallurgical model.

Keywords: Vazante Deposit, Nonsulfide zinc deposits, Geometallurgy, Vazante Group, Mineralogy.

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO1
1.2 Objetivos3
1.3 Localização e vias de acesso4
2 MÉTODOS
2.1 Apresentação7
2.2 Levantamento Bibliográfico7
2.3 Trabalhos de Campo e Amostragem8
2.4 Estudos petrográficos em luz transmitida e refletida8
2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS (Energy Dispersive X-Ray
System)9
2.6 Microssonda eletrônica9
2.7 Mineralogia Quantitativa Automatizada9
2.8 Litoquímica10
3 Levantamento bibliográfico11
3.1 Caracterização tecnológica de minérios
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios
<ul> <li>3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios</li></ul>
<ul> <li>3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios</li></ul>
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios.       12         3.2 Geometalurgia       15         3.3 Contexto Geológico Regional       17         3.4 Grupo Vazante (GV)       20         3.5 Depósitos de zinco não-sulfetados.       24         3.6 Mina de Zn-(Pb-Ag) de Vazante       27         3.7 A Mina Extremo Norte       33
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios.       12         3.2 Geometalurgia       15         3.3 Contexto Geológico Regional       17         3.4 Grupo Vazante (GV)       20         3.5 Depósitos de zinco não-sulfetados       24         3.6 Mina de Zn-(Pb-Ag) de Vazante       27         3.7 A Mina Extremo Norte       33         3.8 Flotação de minérios de Zn       35
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios.       12         3.2 Geometalurgia       15         3.3 Contexto Geológico Regional       17         3.4 Grupo Vazante (GV).       20         3.5 Depósitos de zinco não-sulfetados.       24         3.6 Mina de Zn-(Pb-Ag) de Vazante       27         3.7 A Mina Extremo Norte       33         3.8 Flotação de minérios de Zn       35         3.9 Características tecnológicas e de processo dos minérios das minas de Vazante e Extremo Norte       35
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios.       12         3.2 Geometalurgia       15         3.3 Contexto Geológico Regional       17         3.4 Grupo Vazante (GV)       20         3.5 Depósitos de zinco não-sulfetados.       24         3.6 Mina de Zn-(Pb-Ag) de Vazante       27         3.7 A Mina Extremo Norte       33         3.8 Flotação de minérios de Zn       35         3.9 Características tecnológicas e de processo dos minérios das minas de Vazante e Extremo Norte       35         APÊNDICE 01       40         4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES       103
3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios.       12         3.2 Geometalurgia       15         3.3 Contexto Geológico Regional       17         3.4 Grupo Vazante (GV)       20         3.5 Depósitos de zinco não-sulfetados.       24         3.6 Mina de Zn-(Pb-Ag) de Vazante       27         3.7 A Mina Extremo Norte       33         3.8 Flotação de minérios de Zn       35         3.9 Características tecnológicas e de processo dos minérios das minas de Vazante e Extremo Norte       35         APÊNDICE 01       40         4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES       103         5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS       106

# Lista de Figuras

Figura 1: Localização e acessos à cidade de Vazante, a partir das cidades de São Paulo, Belo Horizonte e Uberlândia
Figura 2: Principais técnicas utilizadas em caracterização de minérios, modificada de Sant'Agostino (1996)
Figura 3: Fluxograma com os passos de um programa de geometalurgia (Lamberg, 2011).
Figura 4: (A): Mapa do Brasil com a localização da Província Tocantins. (B) Mapa da
porção sudeste da Faixa Brasília, com destaque para as principais estruturas regionais e depósitos minerais (modificada de Monteiro <i>et al.</i> (2006), (2007) e banco de dados Nexa Resources
Figura 5 Sequências estratigráficas propostas para o Grupo Vazante. A: Coluna
estratigráfica do Grupo Vazante (Dardenne, 2000). B: Modificações na sequência
estratigráfica de Dardenne (2000) propostas por Misi <i>et al.</i> (2014)22
Figura 6: Distribuição dos principais depósitos de zinco não-sulfetados no mundo. Boni
(2003)
Hitzman <i>et al.</i> (2003) com exemplos
Figura 8: Seção geológica esquemática da mina de Vazante (Oliveira 2013)
Figura 9: Sequência paragenética para os depósitos de Vazante e Extremo Norte e
ocorrência de Varginha. Dados de Monteiro et al., (2006); Slezak et al., (2014); Carvalho
<i>et al.</i> , (2017). (Olivo <i>et al.</i> , (2018)
Figura 10 : Mapa das regiões das Minas de Vazante e Extremo Norte. Imagem de satélite
Google Earth Pro, captada no ano de 2018
Figura 11: Fluxograma do circuito de beneficiamento da unidade Vazante. Em amarelo
produtos atualmente expeditos da Unidade Vazante – Nexa

Acantita	Ag <sub>2</sub> S	
Actinolita	(Ca <sub>2</sub> )(Mg <sub>4.5</sub> -2.5Fe <sub>0.5</sub> -2.5)(Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	
Albita	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
Ankerita	Ca(Fe, Mg, Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Apatita (grupo)	$Ca_5(PO_4)_3(F,CI,OH)$	
Barita	Ba(SO <sub>4</sub> )	
Calcita	Ca(CO <sub>3</sub> )	
Calcocita	Cu <sub>2</sub> S	
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	
Cerrusita	Pb(CO <sub>3</sub> )	
Cinábrio	HgS	
Clorita (grupo)	$(Mg,Fe)_3(Si,AI)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$	
Covelita	CuS	
Descloizita	PbZn(VO <sub>4</sub> )(OH)	
Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Epidoto	$(Ca_2)(Al_2Fe^{3+})(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	
Esfalerita	ZnS	
Franklinita	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Gahnita	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Galena	PbS	
Greenockita	CdS	
Gipsita	Ca(SO <sub>4</sub> ).2(H <sub>2</sub> O)	
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Hemimorfita	Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	
Ilmenita	Fe <sup>2+</sup> TiO <sub>3</sub>	
Jalpaíta	Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub>	
Monazita	Ce,La,Nd(PO4)	
Muscovita	KAl <sup>2</sup> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	
Pirita	FeS <sub>2</sub>	
Piromorfita	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	
Siderita	FeCO <sub>3</sub>	
Smithsonita	ZnCO <sub>3</sub>	
Stromeyerita	CuAgS	
Talco	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	
Titanita	CaTiSiO <sub>5</sub>	
Willemita	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
Zircão	Zr(SiO4)	

# Lista de composições teóricas de minerais

# 1 INTRODUÇÃO

Essa dissertação de mestrado, teve início em Janeiro de 2017, foi desenvolvida no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Geociências (Recursos Minerais e Hidrogeologia) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo em parceria com a empresa Nexa Resources, por meio do Programa de *Trainee* INOVA Talentos, gerido pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e pelo IEL (Instituto Evaldo Lodi), que visa qualificar profissionais em inovação através de parcerias entre indústria e universidade.

A indústria de mineração tem por objetivo extrair, concentrar e modificar materiais naturais encontrados próximos à superfície terrestre a fim de suprir as demandas da humanidade. As várias atividades da mineração, a depender do objetivo, podem ser divididas em três principais grupos: (i) atividades de Exploração Mineral, que visam localizar depósitos minerais; (ii) atividades de extração e concentração, que objetivam concentrar minerais; e (iii) atividades de processamento que visam modificar e agregar valor econômico a materiais.

Dentro do amplo grupo de atividades de mineração, a mineralogia aplicada (*process mineralogy, ore-dressing mineralogy, technological mineralogy*) tem por objetivo gerar informação mineral no intuito de entender e resolver problemas encontrados durante as atividades de exploração, extração e processamento (Petruk, 2000). A caracterização tecnológica e mineralógica de matérias primas minerais é a área do conhecimento que estuda minérios e recursos minerais, a partir da determinação de características física e/ou químicas que influenciam sua recuperação nas etapas de beneficiamento (Sant'agostino e Kahn, 1997; Neumann *et al.*, 2004).

A mineralogia aplicada à mineração, por meio de diferentes técnicas, permite a definição da associação dos minerais de minério e ganga, composição mineralógica quantitativa, formas de associações minerais, partição do elemento útil em suas várias fases minerais portadoras, granulometria de liberação dos minerais úteis, estado de alteração/substituição dos minerais de minério, dentre outros. O entendimento de todos esses fatores pode resultar na diminuição dos custos de operação e no aumento da taxa de recuperação da usina.

Devido aos teores de zinco mais elevados (>12% Zn) e aos avanços nas tecnologias de processamento mineral, os depósitos de zinco não-sulfetados (e.g., Vazante, Brasil; Beltana e Aroona, Austrália; Berg Aukus e Abenab, Namíbia; e Star Zinc e Kabwe, Zambia) se destacam no cenário internacional (Monteiro *et al.*, 1999; Sangster, 2003; Brugger *et al.*, 2003; Hitzman *et al.*, 2003; Monteiro *et al.*, 2006; 2007; Schneider *et al.*, 2008; Boni *et al.*, 2011; Slezak *et al.*, 2014; Saini-Eidukat *et al.*, 2016;

Choulet *et al.*, 2016; McGladrey *et al.*, 2017; Mondillo *et al.*, 2017; Olivo *et al.*, 2018). Tal mudança justifica estudos detalhados nos distritos zincíferos brasileiros, em especial no Distrito Zincífero de Vazante-Paracatu que conta com depósitos de zinco na forma de sulfetos e silicatos.

A região entre Vazante e Paracatu, no noroeste de Minas Gerais, contém o principal distrito zincífero do Brasil, que inclui as minas de Vazante, Cercado e Extremo Norte, no município de Vazante, as minas de Morro Agudo e Ambrósia em Paracatu, além de vários depósitos em avaliação (e.g., Bom Sucesso, Fagundes, Mata II, entre outros). Nesse distrito, os depósitos de zinco são hospedados em rochas carbonáticas do Grupo Vazante (Dardenne, 2000). A Mina de Vazante é notável por ser o maior depósito não-sulfetado de zinco do mundo com willemita (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) como principal mineral de minério, com recursos totais estipulados de 40–60 Mt @ 20% de Zn (Baia, 2013; Oliveira, 2013).

A Mina de Vazante, é considerada rara por suas características peculiares, como, por exemplo, a variedade de minerais portadores de zinco, que incluem: willemita, hemimorfita, smithsonita, esfalerita, clorita (até 13% Zn), hematita (até 6% de Zn), franklinita, zincita, gahnita e dolomita (Monteiro, 1997; 2002; Monteiro *et al.* 1999; 2006; 2007). Especificamente, em relação ao principal mineral de minério, Monteiro (1997, 2002) notou que a willemita apresenta textura granoblástica ou fibrorradiada, e encontra-se localmente deformada, brechada e cataclasada.

Lemos (2011), Slezak (2012) e Slezak *et al.* (2014) focaram seus estudos na Mina Extremo Norte, na região ao norte da Mina de Vazante, onde encontram-se corpos de minério de zinco não-sulfetados (850 kt @ 16% Zn) (Slezak *et al.*, 2014), ao longo da continuidade do *trend* mineralizado da Mina de Vazante. Lemos (2011) mencionou diferentes características dos minérios das minas de Vazante e Extremo Norte, além de ter caracterizado diferentes tipos de minério provenientes da Mina Extremo Norte. Slezak (2012) e Slezak *et al.* (2014) definiram também diferentes tipologias de brechas hidrotermais, incluindo brecha willemítica (minério).

Nota-se nas minas de Vazante e Extremo Norte significativa variabilidade na distribuição do zinco e nas formas de ocorrência da willemita, principal mineral de minério. A fim de entender as variabilidades intrínsecas de um depósito mineral e como tais irão se manifestar frente aos processos de beneficiamento, tentar aumentar as taxas de recuperação, e gerenciar os riscos envolvidos nos processos de beneficiamento, pode-se aplicar o conceito de geometalurgia à operação mineira.

Com objetivo de correlacionar o desempenho dos blocos de lavra com parâmetros geológicos naturais, tais como a mineralogia, aspectos litológicos e estruturais, e desenvolver um modelo geometalúrgico de recuperação de zinco, as equipes de Geologia e Tecnologia da Nexa Resources propuseram a segmentação das minas de Vazante e Extremo Norte em Domínios Geometalúrgicos (*Geometallurgical Units*). Dessa forma, foram definidos cinco domínios geometalúrgicos para essas minas: Extremo Norte 1 (EN1); Extremo Norte 2 (EN2); Lumiadeira 1 (LUM1); Lumiadeira 2 (LUM2); e Sucuri (SUC).

A divisão em domínios geometalúrgicos proposta pelas equipes multidisciplinares da empresa Nexa Resources foi utilizada como base para esse projeto de mestrado, para o qual foi realizada a amostragem de todos os domínios, visando a caracterização dos seus diferentes tipos de minério de zinco.

# 1.2 Objetivos

Esse trabalho de mestrado objetiva a caracterização mineralógica de corpos de minério provenientes dos cinco domínios geometalúrgicos definidos para as minas de Vazante e Extremo Norte, com ênfase na identificação e descrição de possíveis controles mineralógicos e geológicos locais que impactam na qualidade do minério, visando assim auxiliar nas tomadas de decisões sobre operações mineiras e dar apoio ao desenvolvimento das lavras.

Os dados deste projeto, essencialmente qualitativos, poderão ser utilizados como alicerce para o desenvolvimento de um modelo e sucessivo programa geometalúrgico, auxiliando na previsibilidade do comportamento do minério na usina. Além disso, espera-se contribuir para o entendimento da evolução do depósito de Vazante, bem como dos depósitos de zinco não-sulfetados.

As metas específicas incluem:

- Caracterizar detalhadamente os domínios geometalúrgicos das minas de Vazante e Extremo Norte, previamente definidos, e elencar os principais parâmetros geológicos relacionados a cada um.
- Caracterizar amostras de minério provenientes dos diferentes domínios e correlacionadas a diferentes condicionantes geológicos (*e.g.*, rochas encaixantes falhas, e tamanho dos corpos de minério), a partir de estudos petrográficos em luz transmitida e refletida, microscopia eletrônica de varredura, mineralogia automatizada (MLA), microanálises em microssonda eletrônica e litoquímica.
- Contribuir para o levantamento de caracterísitcas relevantes e de parâmetros geólogicos responsaveis por variaçãoes de qualidade em minérios de zinco das minas de Vazante e Extremo Norte.

- 4. Avaliar a divisão em domínios geometalúrgicos previamente proposta, com base em dados geológicos, mineralógicos e químicos.
- 5. Colaborar para a compreensão da evolução e das variabilidades, sobretudo mineralógicas, acerca do depósito de Vazante.

### 1.3 Localização e vias de acesso

Os estudos foram realizados nas dependências das minas de Vazante e Extremo Norte, operadas pela empresa Nexa Resources, que possui concessão de lavra para ambas as minas. A área de estudo localiza-se no noroeste do estado de Minas Gerais, na cidade de Vazante (Fig. 1). As minas de Vazante e Extremo Norte se encontram a aproximadamente 5 e 9 quilômetros, respectivamente, a nordeste da zona urbana de Vazante.

A partir de São Paulo, SP, a principal via utilizada é a Rodovia Anhanguera (SP 330) com sentido a Brasília, DF, até a cidade de Uberaba, MG. Em Uberaba, toma-se a rodovia MG 190 até o munícipio de Abadia dos Dourados, a partir de então se deve seguir pela rodovia BR 352 até o munícipio de Coromandel, onde a rodovia MG 188, com sentido a Paracatu deve ser tomada. Por fim, a partir da rodovia MG 188, segue-se pela rodovia BR 354 com destino à Vazante.

A distância total por rodovias partindo de São Paulo até Vazante é de aproximadamente 800 quilômetros (Fig. 1). O percurso também pode ser feito parcialmente por via aérea, uma vez que as cidades de Uberlândia, Paracatu, Patos de Minas e Vazante contam com aeroportos pavimentados. As principais companhias aéreas brasileiras operam no aeroporto de Uberlândia, que dista aproximadamente 260 quilômetros de Vazante, enquanto que os outros aeroportos recebem principalmente voos particulares.



Figura 1: Localização e acessos à cidade de Vazante, a partir das cidades de São Paulo, Belo Horizonte e Uberlândia

# 2 MÉTODOS

## 2.1 Apresentação

A área do conhecimento responsável pela caracterização de matérias-primas minerais encontra-se em interface de diferentes disciplinas e especialidades (*e.g.*, geologia, mineralogia, química e engenharia). Portanto, diferentes métodos e estratégias podem ser aplicados a fim de acessar e compreender as características intrínsecas de determinado tipo de minério.

Simplificadamente, o presente estudo pode ser classificado como um estudo de caracterização de minério, que tem como objetivo gerar informação sobre determinado minério. Do mesmo modo, pode ser categorizado como um estudo de caracterização tecnológica de minério, já que almeja fornecer informações minerais correlacionando-as ao comportamento do minério frente aos processos de beneficiamento.

Neumann *et al.* (2004) subdividem um estudo de caracterização tecnológica de minério em quatro etapas, que incluem: (i) Fracionamento; (ii) Identificação mineral; (iii) Quantificação mineral; e (iv) Verificação do grau de liberação. O presente estudo por ter viés geológico e mineralógico será focado nas etapas de identificação e quantificação mineral. Consequentemente, os métodos adotados estão alinhados à mesma temática. Desse modo, optou-se por não fracionar as amostras e pela confecção de lâminas petrográficas, objetivando a análise de parâmetros naturais intrínsecos aos corpos de minério. Além disso, espera-se que a combinação de diferentes técnicas analíticas (químicas e mineralógicas), somadas a dados quantitativos, sobretudo de MLA, colabore para uma caracterização mineralógica robusta e detalhada das tipologias de minério analisadas, gerando subsídios para futuros estudos.

## 2.2 Levantamento Bibliográfico

Durante a etapa de revisão bibliográfica foram levantadas informações sobre o contexto geológico regional e local relacionado às minas de Vazante e Extremo Norte. Foram compiladas informações referentes a depósitos de zinco não-sulfetados semelhantes ao depósito estudado, além de revisão a cerca dos conceitos de Caracterização mineralógica tecnológica de minérios e geometalurgia. A partir de estudos preexistentes e banco de dados da empresa Nexa Resources, foram analisadas informações mineralógicas, geológicas e químicas dos minérios das minas estudadas. Adicionalmente, foram levantadas informações dos processos aplicados

atualmente para o beneficiamento do minério, bem como especificações dos produtos gerados a partir do minério extraído das minas de Vazante e Extremo Norte.

## 2.3 Trabalhos de Campo e Amostragem

As atividades de campo e de amostragem foram realizadas nas dependências da Unidade Vazante da empresa Nexa Resources, sempre sob orientações de profissionais responsáveis e de acordo as regras de segurança da empresa. Essa etapa do trabalho objetivou a amostragem de minério nos diferentes domínios geometalúrgicos de Vazante e Extremo Norte. Além disso, foi planejada, por meio de consultas ao modelo geológico das minas, visita a afloramentos dos corpos de minério com diferentes características e controles locais, por exemplo, com diferentes rochas encaixantes, espessuras e controles estruturais. Por vezes, quando possível, uma mesma lente de minério foi amostrada até três vezes, seguindo controle local: amostra próxima ao contato de capa, amostra coletada no centro da lente, e amostra próxima ao contato minério/lapa.

No total foram levantadas informações de 11 pontos nas galerias subterrâneas das minas, incluindo frentes de lavra e paredes de galerias. Adicionalmente, testemunhos de sondagem foram selecionados a fim de amostrar porções de difícil acesso via galerias. Ao todo 58 amostras foram selecionadas e catalogadas para análises mineralógicas e químicas. Para cada ponto amostrado, incluindo testemunhos de sondagem, foram feitos croquis esquemáticos, descrições em caderneta e registro fotográfico.

## 2.4 Estudos petrográficos em luz transmitida e refletida

Para os estudos petrográficos foram confeccionadas 58 lâminas delgadaspolidas de rocha. Essas foram produzidas pela empresa PetrologiaBR Ltda. em Contagem, MG, e analisadas nos microscópios petrográficos do Laboratório de Petrografia Sedimentar do IGc-USP.

Os estudos petrográficos em luz transmitida e refletida visaram a descrição detalhada dos minérios provenientes dos diferentes domínios geometalúrgicos das minas de Vazante e Extremo Norte. Essa descrição objetivou a identificação dos minerais translúcidos e opacos presentes em amostras de minério, suas relações texturais, de modo a ressaltar todos os possíveis aspectos texturais envolvidos na cristalização dos minerais, sobretudo da willemita, suas associações minerais, vínculo

com alteração hidrotermal e produtos de alteração de minerais de zinco. Ainda, lâminas de rochas encaixantes, inclusive as que ocorrem em lentes imersas em corpos de minério, também foram descritas com objetivo de analisar a possível presença de zinco, fases e ou elementos deletérios nessas litologias, por vezes processadas junto ao minério.

# 2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS (*Energy Dispersive X-Ray System*)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura conjugada a sistema de microanálises por espectrometria de fluorescência raios X, utilizando detector de dispersão de energia (EDS), foi empregada a fim de refinar as análises microscópicas feitas em luz transmitida e refletida, com a identificação de fases muito finas e/ou pouco abundantes e suas texturas relacionadas aos diferentes tipos de minério estudados. Com a utilização de maiores magnificações (>100X) foi possível reconhecer aspectos não observáveis ao microscópio convencional, mesmo nas principais fases minerais, como por exemplo zoneamentos minerais.

As análises foram feitas em lâminas delgadas-polidas de rochas cobertas por película condutora de carbono em microscópio eletrônica de varredura LEO 440I, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da USP.

# 2.6 Microssonda eletrônica

As análises em microssonda eletrônica objetivaram o mapeamento multi elementar de porções de minério com o propósito de examinar a distribuição de elementos de interesse e possíveis substituições minerais. A preparação das amostras seguiu a mesma rotina utilizada para a preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura. Para tais análises, foi ultilizada microssonda eletrônica JEOL, modelo JXA 8600 do Labarotório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da USP. Uma mesma rotina foi empregada para os mapeamentos composicionais com voltagem de aceleração de 15 Kv e corrente no feixe de 25 nA. A coleta pontual de dados foi realizada a cada 7 micrômetros, sendo que o diamêtro do feixe foi de 1 micrômetro e os elementos analisados foram Zn, Pb, Al, Fe, Si e S.

# 2.7 Mineralogia Quantitativa Automatizada

Sistemas de análise de imagens automatizadas para operação em MEV-EDS, como por exemplo, o MLA (*Mineral Liberation Analyzer*), identificam fases minerais a partir de análise de imagens de elétrons retroespalhados associadas com microanálises por EDS. Nas imagens de BSE (*Back-Scaterred Eletrons*), o tom de cinza de cada píxel é proporcional ao número atômico médio daquele ponto. Ademais, o sistema, após a identificação dos minerais, atribui valores numéricos para distintas propriedades, tais como área, perímetro, esfericidade e arredondamento, por exemplo, e fornece informações como proporções mineralógicas, distribuição do elemento útil, associações minerais e grau de liberação, dentre outras.

Fandrich et al. (2006) descreve os diversos modos de coleta do MLA, utilizados a depender do tipo de material analisado e do objetivo do estudo. Os dados aqui apresentados e utilizados foram coletados via modo XBSE (*Extended BSE liberation analysis*), pelo qual cada imagem de BSE é coletada e segmentada no intuito de delinear contornos de grãos minerais, para que então cada grão mineral possa ser analisado quimicamente por raios X.

Os dados de MLA, provenientes do banco de dados da Nexa Resources, foram gerados pelo Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG). Dados de distribuição do elemento útil, após validação por meio de comparação de dados mineralógicos e quantitativos com análises litoquímicas (ICP-AES e ICP-AAS) das amostras correspondentes, foram descartados devido a disparidades.

Para este estudo foram utilizados dados, gerados por MLA, referentes a mineralogia modal e de associação mineral, além de imagens de elétrons retroespalhados processadas em falsa cor. Os dados de MLA suplementaram descrições petrográficas, e possibilitaram análise quantitativa em um número maior de amostras, deste modo possibilitou análise representativa, mais próxima à realidade dos domínios estudados.

#### 2.8 Litoquímica

Para cada domínio geometalúrgico, mediante a consulta à base de dados e ao modelo geológico, foram selecionadas 10 amostras representativas que foram encaminhadas para o laboratório ALS Global, Canadá. As amostras primeiramente passaram por secagem, britagem até que 70% passante por peneira de abertura igual a 2 mm, amostragem e pulverização, para que 85% das amostras alcancem granulometria inferior a 75 micrômetros, para que por fim pudessem ser analisadas quimicamente. Os métodos para análises químicas utilizados foram o ICP–AES

(Inductively Coupled Plasma – Atomic Emisson Spectroscopy) para elementos traço e ICP–AAS (Atomic Absorption Spectrometry) para os elementos maiores. Todavia, no caso do zinco foi utilizado o método volumétrico para os maiores teores. A abertura das amostras foi feita por digestão tetra-ácida (HNO<sub>3</sub>-HCI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF) e diluição em água deionizada.

# **3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO**

## 3.1 Caracterização tecnológica de minérios

Dentro as diversas atividades na mineração, a caracterização tecnológica de minérios integra a pesquisa ao beneficiamento mineral, assim sendo essencial para o desenvolvimento de um empreendimento mineral. Neumann *et al.* (2004) pontuam que a caracterização de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece informações mineralógicas e texturais necessárias ao correto dimensionamento da rota de processo, ou permite a otimização de uma planta existente, a partir da identificação de ineficiências e perdas.

Esse ramo do conhecimento volta-se ao estudo das características de relevância do minério frente aos processos de beneficiamento. Segundo Sant'agostino (1996), a caracterização tecnológica de minérios compreende o estudo das propriedades físicas, químicas, físico-químicas e mineralógicas do minério, conduzido de forma objetiva e voltado para o aproveitamento industrial. Em um sentido mais amplo, Petruk (2000) apontou que a aplicação de informação mineral na indústria mineral serve para entender e resolver problemas encontrados nas fases de exploração, extração e processamento mineral.

A aplicação da caracterização tecnológica de minérios é ampla. Aplica-se desde as etapas iniciais de descoberta de um depósito até durante o estágio de explotação, de forma rotineira. Em cada etapa, os objetivos ou as informações que se deseja obter na caracterização são compatíveis com o grau de aproximação da investigação geológica/econômica realizada, os quais moldam o próprio desenvolvimento dos estudos de caracterização (Sant'agostino, 1996).

Na fase de exploração mineral, a caracterização tecnológica objetiva fornecer dados sobre a qualidade do minério e, ainda, pode auxiliar na localização do depósito e de novos alvos, além de auxiliar no estabelecimento do modelo de mineralização.

Com o desenvolvimento e implantação do empreendimento mineiro, a mineralogia passa a ser peça chave nos estudos de viabilidade. As classificações dos

recursos e reservas são dependentes do conhecimento mineral gerado sobre o depósito. Nessa etapa, estudos de caracterização tecnológica se voltam a amostrar e acessar informações de porções não amostradas anteriormente.

Durante a implementação e desenvolvimento da mina, estudos mineralógicos visam abordar todos os fatores que possam ter influência direta no tratamento e no beneficiamento do minério, por meio da caracterização de amostras provenientes de frentes de lavra. Ademais, a partir dessa etapa, amostras de alimentação da unidade de beneficiamento também podem ser analisadas a fim de analisar o desempenho dos processos de beneficiamento.

A depender do estágio de conhecimento sobre o minério, a caracterização mineralógica e tecnológica pode exigir um maior nível de detalhe por vez dependente de técnicas analíticas.

# 3.1.1 Técnicas de mineralogia empregadas na caracterização tecnológica de minérios

A disponibilidade de equipamentos analíticos é de fundamental importância para uma caracterização mineralógica eficaz. A busca pela identificação e pelo entendimento de características mineralógicas, sobretudo informações de detalhe e em microescalas, depende de equipamentos e técnicas analíticas (Figura 2).

De acordo com Lotter (2011), a relação entre mineralogia e performance metalúrgica foi observada há décadas (e.g., Gaudin, 1939; Petruk, 1976; Cabri, 1981). Desde então, esforços vêm sendo feitos no desenvolvimento de técnicas de amostragem confiáveis e de métodos analíticos precisos.

Petruk (2000) detalha, em ordem de complexidade, algumas técnicas e instrumentos utilizados em estudos de mineralogia aplicada. De acordo com o autor, dentre as primeiras técnicas utilizadas na indústria mineral destacam-se o uso de equipamentos de separação mineral, como mesas, separadores magnéticos e separação por líquidos densos. A utilização de microscópios óticos se volta, principalmente, à identificação de minerais e de suas texturas e estruturas e, a depender do caso, pode ser auxiliar na quantificação mineral.

Com o desenvolvimento e utilização do difratômetro de raios X passou a ser possível identificar vários minerais com um alto grau de precisão. Além disso, por intermédio da técnica é possível determinar, parcialmente, a constituição química de minerais a partir de materiais pulverizados. Segundo o autor, um grande passo em mineralogia foi dado com o desenvolvimento da microssonda eletrônica, que tornou

possível a determinação de elementos maiores, menores e traço e suas proporções sem destruir a amostra analisada.

De grande importância para estudos de caracterização mineralógica e tecnológica, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) auxilia na descrição de texturas e formas minerais. Quando associado a sistema de dispersão de energia (EDS), sua aplicação se torna ainda maior, devido à possibilidade de identificação química quase instantânea da fase estudada. Outras técnicas também utilizadas para identificação mineral e para observar texturas são a catodoluminescência, que diferencia fases por propriedades luminescentes, e infravermelho que identifica a presença de OH, SO e cátions.

Técnicas		Propriedades
Microscopia Ótica	Lupas, Microscópios estereocópicos (de luz transmitida e refletida), Microscópios óticos de polarização.	forma, cor, alterações, clivagens fraturas, hábitos, dureza relativa associações, liberação.
Difração de Raios-X	Método do pó, Câmara de monocristal.	estrutura cristalina composição química
Microscopia Eletrônica de Varredura	Microscópio eletrônico de varredura	forma, associações, liberação
Sistemas de Microanálise	dispersão de energia (EDS), dispersão de comprimento de onda (WDS).	composição química
Recursos Diversos	Análise Termodiferencial.	transformações de fases
	Análise Termogravimétrica, Análise por Infravermelho.	composição química
Luminescência	Catodoluminescência, Fluorescência.	excitação por elementos ativadores
Espectrometria	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)	Razão massa/carga de íons
	Espectrometria de absorção atômica (EAA)	Absorção de radiação ultravioleta por elétrons
Mineral Liberation Analyzer (MLA) MEV + EDS	Imagens de elétrons retroespalhados e microanálises por EDS	forma, associações, liberação composição química, perímetro arredondamento

Figura 2: Principais técnicas utilizadas em caracterização de minérios, modificada de Sant'Agostino (1996).

Cabe ainda destacar a importância da associação de técnicas analíticas a softwares de mineralogia automatizados. Para Lotter (2011), o desenvolvimento de softwares de mineralogia quantitativa automatizada por análise de imagens, como QEM \* SEM (e sua segunda geração QEMSCAN) e MLA (*Mineral Liberation Analyzer*) revolucionaram a área de caracterização tecnológica de minérios. Esses softwares utilizam imagens de microscopia eletrônica de varredura ou ótica por luz refletida para gerar informações essenciais para caracterização mineralógica e tecnológica de minérios, *design* de plantas e otimização de processos (Gu *et al.*, 2014).

A grande vantagem da utilização de sistemas automatizados na caracterização de minérios talvez seja a possibilidade de gerar dados estatísticos substancialmente

mais robustos devido principalmente à economia de tempo em análises texturais, antes operadas manualmente, como citado por Frandrich *et al.* (2006).

## 3.2 Geometalurgia

Geometalurgia não é um conceito novo, mas tem se tornado amplamente conhecido como uma abordagem sistemática de caracterização de um depósito mineral que leva em consideração variabilidades geológicas e mineralógicas intrínsecas ao depósito e de mensurar o efeito de tais variabilidades nos estágios de processamento mineral (Williams and Richardson, 2004; Walters, 2008; Lamberg, 2011).

Estudos integrados e equipes multidisciplinares envolvidos em geometalurgia objetivam a integração de informação geológica, mineralógica e metalúrgica a fim de construir um modelo espacial para gerenciamento de produção (Lamberg, 2011). Sant'agostino (1996) pontua que um programa de geometalurgia é consolidado com o modelamento do depósito utilizando os parâmetros tecnológicos, mensurados através de caracterização tecnológica.

De acordo com Lishchuk (2016), os modelos espaciais desenvolvidos em geometalurgia visam fornecer previsões quantitativas sobre a qualidade de concentrados e rejeitos, desempenho metalúrgico e impacto ambiental, por exemplo, mensurando o consumo de água por tonelada de minério tratado. Atualmente, a diminuição dos teores de minérios em escala mundial, a alta variabilidade dos corpos de minérios e requerimentos ambientais mais rígidos exigem planos de extração e produção bem definidos e contribuem para a difusão da geometalurgia.

De acordo com Coward *et al.* (2009) e Lund e Lamberg (2014), modelos geometalúrgicos quando estabelecidos podem colaborar para o aprimoramento:

(i) da optimização do processamento mineral, pois torna-se possível combinar o processo de acordo com as características da amostra da alimentação;

(ii) do planejamento de lavra a médio e curto prazo, a partir da seleção de blocos para possíveis blendagens;

(iii) do planejamento de lavra e processo a longo prazo, auxiliando na análise de novas tecnologias;

(iv) da contenção de riscos, considerando os preços das *commodities* e diversos cenários econômicos, pode-se adequar a produção; e, portanto, prever despesas e receitas a curto, médio e longo prazo.

A implementação da abordagem geometalúrgica em um projeto de mineração consiste no desenvolvimento de modelos geometalúrgicos seguidos por um programa geometalúrgico (Lishchuk, 2016).

Modelos geológicos tridimensionais de corpos de minérios com variações de teores e contatos litológicos definidos são amplamente utilizados em projetos de mineração. Lund e Lamberg (2014) consideram que o modelo geometalúrgico é a soma do modelo geológico e de parâmetros quantitativos relevantes para o processamento mineral. Essas novas informações serão utilizadas para a otimização da produção. Ainda, os mesmos autores sugerem que a implementação do modelo geometalúrgico deva ocorrer o mais cedo possível, preferencialmente na etapa de exploração mineral.

Um programa geometalúrgico é a aplicação industrial que consiste em ações contínuas que visam aumentar o grau de conhecimento sobre as variações no corpo de minério (*e.g.* geológicas e de processo; Lishchuk, 2016). Para que um programa geometalúrgico se torne viável, técnicas de caracterização de minério devem ser rápidas, acessíveis e práticas, ou seja, devem ser passíveis de gerar dados quantitativos representativos e relevantes para o processamento do minério e que possam ser empregados rotineiramente (Lund e Lamberg, 2014).

Conforme exposto por Dobby *et al.*, (2004); Lamberg, (2011) e Lund e Lamberg (2014), um programa geometalúrgico pode ser dividido em oito etapas (Fig. 3):

1) **Coleta de dados geológicos:** a partir de testemunhos de sondagem, amostragem de frentes de lavra e análises químicas;

2) **Programa de amostragem de minério para testes metalúrgicos:** dados geológicos são utilizados na identificação de possíveis tipos de minério;

3) **Ensaios em escala de laboratório/testes de variabilidade:** utilizados a fim de extrair parâmetros que serão utilizados no modelo do processamento mineral;

4) **Estabelecimento/revisão de domínios geometalúrgicos:** checar a resposta metalúrgica dos tipos de minério definidos com base em critérios geológicos;

5) **Desenvolvimento de relações/modelo matemático:** entre respostas metalúrgicas em relação a dados químicos/geológicos;

6) **Desenvolvimento do modelo de blocos geometalúrgicos:** unidades de operação desenvolvidas a partir de variáveis mensuradas nas etapas anteriores;

7) Simulação da planta de processamento com cada domínio geometalúrgico;

8) **Calibração dos modelos existentes:** através de análises comparativas entre operações físicas existentes (planta piloto ou e/ou planta de beneficiamento industrial).



Figura 3: Fluxograma com os passos de um programa de geometalurgia (Lamberg, 2011).

# 3.3 Contexto Geológico Regional

As minas alvo de estudo nesse projeto localizam-se no estado de Minas Gerais e fazem parte do maior distrito zincífero do Brasil, o Distrito Zíncifero de Vazante– Paracatu, localizado na Faixa Brasília.

A Faixa Brasília é parte da Província Tocantins (Almeida *et al.*, 1977) que representa um orógeno de grandes dimensões desenvolvido durante o Neoproterozoico, em função de convergência e colisão entre três blocos continentais: os crátons Amazônico, São Francisco e o suposto cráton, hoje coberto pela Bacia do Paraná, Paranapanema (Rio de La Plata; Pimentel, 2016). A Província Tocantins é constituída por três faixas de dobramentos: a Faixa Brasília, desenvolvida ao longo da margem oeste do Cráton São Francisco, e as faixas Araguaia e Paraguai, formadas ao longo da margem continental do paleocontinente amazônico (Fig. 4).

O depósito de Vazante é hospedado pelas rochas metassedimentares do Grupo Vazante (Fig. 4), unidade integrante do segmento sul da Faixa Brasília, que tem direção aproximada N–S. De acordo com Dardenne (2000), as principais unidades da Faixa Brasília são:

- **Maciço de Goiás**: inclui complexos TTG e *greenstone belts* arqueanos; complexos granito-gnáissicos e sequências vulcano-sedimentares paleoproterozoicas.

- **Arco Magmático de Goiás**: Formado por rochas de composições tonalíticas a granodioríticas juvenis e estreitas faixas de rochas metavulcanossedimentares.

- Intrusões ígneas e sequências vulcano-sedimentares de diferentes idades, incluindo os complexos máficos-ultramáficos de idade paleo a mesoproterozoicas de Cana Brava, Niquelândia e Barro Alto, os granitos paleo-mesoproterozoicos Rio Parana e Rio Tocantins, as sequências vulcanossedimentares mesoproterozoicas de Juscelândia, Palmeirópolis e Indaianópolis, os granitos neoproterozoicos e o magmatismo máfico-ultramáfico neoproterozoico.

- **Sequências sedimentares e metassedimentares** dos grupos Araí e Serra da Mesa (paleo-mesoproterozoicos); Paranoá e Canastra (mesoproterozoico); Araxá, Ibiá, Vazante (meso-neoproterozoico) e Bambuí (neoproterozoico).

A Faixa Brasília pode ser subdividida em dois setores: meridional e setentrional, seja por diferenças estratigráficas, estruturais, tectônicas e/ou geocronológicas (Trompette 1994; Dardenne, 2000; Valeriano *et al.* 2008). A mega inflexão de Pirineus seria o divisor destas duas porções. Em outra concepção, Fuck. (1994) dividiu a Faixa Brasília em duas zonas: interna e externa. Em geral, as principais unidades sedimentares e metassedimentares da Faixa Brasília apresentam maior deformação a oeste, além de exibirem mais alto grau metamórfico na mesma direção. No limite leste da faixa encontram-se rochas anquimetamórficas na zona cratônica, enquanto que na porção oeste da faixa são encontradas rochas metamorfisadas em fácies granulito. A análise deformacional associada à evolução do metamorfismo exibe claramente a vergência da Faixa Brasília em relação ao Cráton São Francisco (Costa e Angeiras, 1971; Dardenne, 1978; Fuck. 1994; Dardenne, 2000).


Figura 4: (A): Mapa do Brasil com a localização da Província Tocantins. (B) Mapa da porção sudeste da Faixa Brasília, com destaque para as principais estruturas regionais e depósitos minerais (modificada de Monteiro *et al.* (2006), (2007) e banco de dados Nexa Resources.

Uhlein *et al.* (2012) propuseram que o estilo de deformação na Faixa Brasília varia de acordo com o nível crustal. Assim, no domínio externo, mais próximo ao Cráton São Francisco, predomina um estilo *thin-skinned*, enquanto que no domínio interno aparecem zonas de intensa deformação dúctil mais extensas e com metamorfismo de mais alto grau (*thick-skinned*).

De acordo com Dardenne (2000), a evolução da Faixa Brasília iniciou-se a partir da desestabilização do supercontinente Atlântica (*ca.* 2.0 Ga) seguida de processos

trafrogênicos intracontinentais atuantes no bloco crustal, registrados na bacia-rifte Araí, no segmento norte da faixa. No segmento sul da Faixa Brasília, a evolução geotectônica iniciou-se em um contexto de margem passiva com a deposição do Grupo Canastra, em ambiente plataformal de águas rasas a leste e profundas a oeste.

#### 3.4 Grupo Vazante (GV)

O Grupo Vazante (GV), segundo Dardenne *et al.* (1998) e Dardenne (2000), é uma espessa sequência marinha composta por sedimentos pelítico-dolomíticos, metamorfisada em baixo grau, que aflora em área aproximada de 250 quilômetros no noroeste de Minas Gerais, alongada na direção N–S, com vergência das unidades para W–SW. O GV é sobreposto ao Grupo Bambuí, a leste, e sotoposto pelo Grupo Canastra, a oeste (Fig. 4).

Na divisão estratigráfica proposta por Dardenne (2000, 2001), o Grupo Vazante é dividido em sete formações, da base para o topo (Fig. 5). A seguir é apresentada a divisão estratigráfica de Dardenne (2000, 2001):

- 1) Formação Santo Antônio do Bonito: Representa a base do GV e é composta por pacotes métricos de quartzitos brancos, mais raramente conglomeráticos, intercalados com níveis metapelíticos ardosianos. Localmente, ocorrem horizontes de diamictitos com clastos de quartzito, calcários, dolomitos e metassiltitos, que representariam fluxos de detritos gerados por correntes gravitacionais em águas relativamente profundas. Esta formação contém intervalos ricos em fosfatos, como observado na ocorrência de Coromandel.
- 2) Formação Rocinha: É composta por uma sequência rítmica arenosa e pelítica na base, e por um espesso pacote de metapelitos e metassiltitos regularmente intercalados. Sobre essas rochas ocorrem metapelitos, de cor cinza escura, carbonáticos e piritosos com laminações fosfáticas. Na porção superior da Formação Rocinha, metarritmitos hospedam o depósito de fosfato de Lagamar, constituído essencialmente por fosfarenitos.
- 3) Formação Lagamar: Engloba na sua porção basal metaconglomerados, quartzitos, metassiltitos e ardósias. Brechas dolomíticas se sobrepõem à porção basal e gradam para calcários de cor cinza escura, bem estratificados, com intercalações de brechas lamelares e dolomitos estromatolíticos.
- 4) Formação Serra do Garrote: É composta por espesso pacote de metapelitos de cores esverdeadas a cinzentas com níveis carbonosos e piritosos, com finas camadas de quartzitos.
- 5) Formação Serra do Poço Verde: Compreende metadolomito laminado, por

vezes com esteiras algais, ardósia, filitos, metadolomito cinza escuro com *bird eyes*, marga e filito carbonoso piritoso. Brechas dolomíticas de origem hidrotermal hospedadas por essa formação ocorrem no depósito de zinco não-sulfetado de Vazante e Extremo Norte.

- 6) Formação Morro do Calcário: Caracteriza-se pela presença de dolomitos róseos estromatolíticos com laminações convexas, interpretados como construções estromatolíticas recifais, associados a dolarenitos oolíticos e oncolíticos e doloruditos, interpretados como brechas intraformacionais. As rochas dessa formação hospedam os depósitos de Zn–Pb sulfetados (e.g., Ambrósia e Morro Agudo).
- 7) Formação Lapa: Representa o topo do GV, é constituída por filitos carbonoso, metassiltitos carbonáticos, lentes de dolomitos e níveis quartzíticos. As lentes dolomíticas apresentam fácies variadas, tais como dolomitos laminados com esteiras algais, dolomitos com estromatólitos colunares e dolomitos com brechas intraformacionais.

Misi *et al.* (2014), baseando-se em dados geocronológicos U–Pb em zircão detrítico e de Re-Os em filitos carbonosas (Azmy *et al.*, 2006; Geboy, 2006; Rodrigues et al., 2012; Geboy *et al.*, 2013) e trabalhos de campo, propuseram uma divisão estratigráfica diferente para o GV, na qual as sucessões mesoproterozoicas do Grupo Vazante foram justapostas sobre sucessões neoproterozoicas do Grupo Bambuí, definidas previamente como a base do Grupo Vazante (e.g., formações Santo Antônio do Bonito e Rocinha), por meio de cavalgamento registrado na Formação Lagamar (Fig. 5).

Rodrigues *et al.* (2012) pontuam que a escassez de rochas vulcânicas e de conteúdo fossilífero do Grupo Vazante, assim como as complexas relações de contatos tectônicos entre as camadas, dificultam análises à respeito da idade e do ambiente de evolução das rochas supracrustais da Faixa Brasília, incluindo as rochas do GV.



Figura 5 Sequências estratigráficas propostas para o Grupo Vazante. A: Coluna estratigráfica do Grupo Vazante (Dardenne, 2000). B: Modificações na sequência estratigráfica de Dardenne (2000) propostas por Misi *et al.* (2014).

Nas décadas de 1980 e 1990, alguns autores (e.g. Campos-Neto 1984; Fuck 1994) sugeriram, devido principalmente à grande espessura das camadas encontradas entre Vazante e Paracatu (> 2.500 m), um ambiente plataformal em margem passiva para a deposição dos sedimentos do GV. Sob outra perspectiva, devido, principalmente, à presença de clastos de rochas metamórficas que podem indicar proveniência de sequências da Faixa Brasília, Dardenne *et al.* (1998) e Dardenne (2000) propuseram que a deposição do GV seria condizente com um ambiente transicional para bacia de *foreland*. Esse ambiente seria marcado por altas taxas de sedimentação, em uma bacia instalada nos primeiros *fronts* de cavalgamento da Faixa Brasília. Entretanto, a carência de sedimentos vulcanogênicos não contribuíria a favor de tal modelo.

Em estudo mais recente, Rodrigues *et al.* (2012) por meio de análise de proveniência reiteraram o modelo de deposição em uma plataforma em margem passiva. Sendo o Cráton São Francisco a principal fonte de sedimentos detríticos. Ademais, os autores assumem também contribuição de fontes mais jovens, como aquelas provenientes do Arco magmático de Goiás (Neoproterozoico).

Reconstruções paleomagnéticas sugerem que o GV foi depositado em zonas de altas latitudes (45-60°; D'Agrella-Filho *et al.*, 1990, 2004; Tohver *et al.*, 2005). Entretanto, Azmy *et al.* (2006) considerando a dominância de sequência marinhas carbonáticas espessas, de ambientes rasos, como lamas carbonáticas associadas a estromatólitos, apontaram condições de ambientes tropicais e de águas rasas. Ademais, Pimentel *et al.* (2001) propuseram que o GV se desenvolveu nas partes superiores de uma margem passiva, também, devido à presença de rochas carbonáticas de águas rasas.

Com relação à idade de deposição dos sedimentos do GV, os primeiros esforços de definí-la foram baseados na presença de estromatólitos pertencentes aos gêneros *Kussiela, Colonnella, Conophyton, Jacutophyton* e *Baicalia,* encontrados em níveis das unidades carbonáticas do GV, que permitiram limitar a idade do grupo entre 950 e 1350 Ma (Moeri, 1972).

Datações Pb–Pb em galena dos depósitos de Vazante e Morro Agudo apontaram idades de 1,2 Ga e 650 Ma (Amaral, 1968a; Cassedane & Lasserre, 1969; Cassedane, 1972; Iyer *et al.*, 1992; Misi *et al.*, 1997; Cunha *et al.*, 2001; Freitas-Silva & Dardenne, 1997), que foram interpretadas por Freitas-Silva & Dardenne (1997) como relativas à separação do Pb de sua fonte e à idade da mineralização, respectivamente.

Diques máficos hidrotermalizados presentes na zona de falha de Vazante, na área da Mina de Vazante, foram utilizados para estudos geocronológicos de U-Pb em zircão e geraram idades de aproximadamente 2,1 Ga (Babinski *et al.* 2005), interpretadas como relativas à herança do embasamento.

Rodrigues (2008) ao analisar cristais de zircão detríticos de diferentes unidades do GV constatou a contribuição de fontes diversas entre 935 a 3520 Ma, com predominância de fontes paleoproterozoicas (ca. 2,1 Ga) para a Formação Serra do Garrote e mesoproterozoica (ca. 1,1 a 1,2 Ga) para as formações Morro do Calcário e Lapa. Em amostras das formações basais, Santo Antônio do Bonito e Rocinha, a idade de 935 ±14 Ma é tida como a idade máxima para a deposição do grupo.

Azmy *et al.* (2006), sugerem, através de análises de Re-Os em metapelito carbonoso, encontrado na base da Formação Lapa (topo do GV), idades entre 1000 e 1100 Ma. Ainda, análises geocronológicas U-Pb em zircão detrítico de arenito arcoseano da Formação Santo Antônio do Bonito (base do GV), sugerem idades

máximas de deposição de 988 e 1000 Ma. Também utilizando o método Re-Os em camadas carbonosas, Geboy (2006) e Geboy *et al.* (2013) reportaram idades de 1353 ±69 Ma para sequência sedimentar na Formação Serra do Garrote e idade de 1126 ±57 Ma para sequência carbonosa, da Formação Morro do Calcário, interpretada como pós-glacial pelos autores.

#### 3.5 Depósitos de zinco não-sulfetados

Os depósitos de zinco não-sulfetados, ou seja, aqueles cuja composição mineralógica principal não é representada por sulfetos, são encontrados por todo o globo, em todos os continentes (Fig. 6).

Conhecidos há séculos pela humanidade, durante o século XIX e início do século XX, os depósitos de zinco não-sulfetados eram responsáveis por quase toda a produção de zinco metálico, em especial aqueles de origem supérgena. Após o desenvolvimento de técnicas de flotação e fundição de sulfetos de zinco, durante o início do século XX, os depósitos de zinco não-sulfetados se tornaram pouco significativos como fonte de zinco (Hitzman *et al.*, 2003; Boni, 2003; Boni e Mondillo, 2015). No entanto, nas últimas décadas do século XX, as atenções se voltaram novamente a esses depósitos, graças ao desenvolvimento de técnicas de lixiviação ácida, extração por solvente e escoamento elétrico (Large, 2001; Boni & Large, 2003).

Como consequência, a participação dos depósitos de zinco não-sulfetados na produção mundial de zinco metálico é crescente (Hitzman *et al.*, 2003; Boni, 2003; Boni e Mondillo, 2015). Atualmente, o interesse por depósitos de zinco não-sulfetados devese a algumas características, listadas a seguir:

- Grandes reservas de alguns projetos individuais >100.000 toneladas de zinco metálico, (e.g. Vazante: 60M ton@20%Zn; Beltana: 863.000 ton @ 38% Zn; Aroona: 150.000 ton @ 34,4% Zn; Large, 2001).

- Altos teores de zinco (16 a 38% em massa total; Large, 2001; Hitzman et al., 2003).

- A escassez ou ausência de Pb e S e outros elementos indesejáveis durante a flotação de silicato e consequentes menor custo e baixo consumo relativo de energia, se comparados a atividades de extração em depósitos de sulfetos (Large, 2001), e não geração de drenagens àcidas.

- A exploração mineral de depósitos de zinco não-sulfetados representa a oportunidade de revisar antigos depósitos e áreas de *brown-field* anteriormente negligenciadas. Por exemplo, ainda não está claro se a escassez de depósitos de zinco

hipogênicos é relacionada a processos genéticos incomuns ou é consequência de estratégias de exploração com foco em mineralizações sulfetadas (Olivo *et al.*, 2018).

- As variabilidades mineralógicas e geoquímicas desses depósitos despertam interesse científico, que vai além da definição de novos depósitos, mas que visam compreender as características intrínsecas, ainda a serem explicadas, dessa classe de depósitos tão diversa.



Figura 6: Distribuição dos principais depósitos de zinco não-sulfetados no mundo. Boni (2003).

Segundo Hitzman *et al.* (2003), baseando-se em critérios mineralógicos, geológicos e de ambiente de formação, os depósitos de zinco não-sulfetados podem ser divididos em dois principais grupos: depósitos supergênicos e depósitos hipogênicos, subdivididos em cinco subgrupos. Os depósitos supergênicos podem ser subdividos em: (I) de substituição direta, (II) de substituição da encaixante, e (III) residuais e de preenchimento de carste. Os depósitos hipogênicos são divididos em dois subgrupos: (I) estruturalmente controlados e (II) estratiformes (Fig. 7).



Figura 7: Esquema classificatório dos depósitos de zinco não-sulfetados, segundo Hitzman *et al.*, (2003) com exemplos.

Como apresentado por Hitzman *et al.* (2003), os depósitos de zinco nãosulfetados supergênicos são gerados a partir da oxidação de minerais de zinco pretéritos em depósitos de zinco, sulfetados ou não-sulfetados, e representam o tipo mais comum de depósitos de zinco não-sulfetados que ocorre mundialmente. A grande maioria desses depósitos é hospedada em rochas carbonáticas, devido principalmente a alta reatividade da encaixante. A assembléia mineralógica desses depósitos é bastante variável. Entretanto, geralmente as fases minerais predominantes são smithsonita, hemimorfita, hidrozincita e sauconita.

(I) Depósitos supergênicos de substituição direta: são gossans ricos em zinco, ou seja, camada composta de rochas intensamente decompostas, intemperizadas e oxidadas ricas em zinco. Essencialmente, esses depósitos contêm smithsonita e hemimorfita que substituíram esfalerita. Entretanto, esses depósitos podem apresentar complexa mineralogia e, consequentemente, complexo comportamento metalúrgico, a depender da variedade de óxidos, silicatos e carbonatos presentes em menores proporções.

(II) Depósitos supergênicos de substituição da encaixante: formam-se sob ou adjacente a corpos de sulfetos pretéritos. São gerados por reações entre águas subterrâneas ácidas com zinco e rochas hospedeiras carbonáticas e reativas que se encontram abaixo do lençol freático. São por vezes relacionados a depósitos de substituição direta. Devido à diferença entre solubilidade dos metais (e.g. Zn, Pb, Cu, Fe) depósitos de zinco supergênicos de substituição da encaixante comumente apresentam mineralogia simples, composta essencialmente por carbonatos de zinco.

(III) Depósitos residuais e de preenchimento de carste: são acumulações de minerais secundários de zinco mecanicamente e/ou quimicamente transportados para a rede de cavidades cársticas. São depósitos de geometria irregular e tendem a ter pouca expressão volumétrica. Entretanto, podem conter altos teores de zinco.

De acordo com Hitzman *et al.*, (2003) os depósitos hipogênicos de zinco consistem predominantemente em silicatos de zinco, óxidos e raros sulfetos, sendo a willemita (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) o mineral de minério mais representativo desta classe de depósito. Ademais, esses depósitos podem conter assembleia mineral principal composta por willemita–franklinita–zincita. Smithsonita, hemimorfita, hidrozincita e sauconita são raras, mas podem ser encontradas próximas à superfície. Nota-se, em alguns depósitos hipogênicos de zinco, intercrescimento de willemita com esfalerita, galena e hematita o que sugere a precipitação cogenética desses minerais. Segundo os autores os depósitos hipogênicos de zinco podem ser subdivididos em dois subtipos:

- (I) Depósitos hipogênicos estruturalmente controlados: consistem em veios e corpos irregulares de willemita com esfalerita, hematita e minerais ricos em manganês subordinados. Corpos de willemita podem ser encontrados a profundidades de 300 a 900 metros abaixo da superfície topográfica, profundidades essas não afetadas por oxidação intempérica. Os depósitos conhecidos desse subtipo são de idades neoproterozoicas a cambrianas.
- (II) Depósitos hipogênicos estratiformes: são representados por lentes de fraklinita-willemita-zincita±gahnita. São depósitos bastante raros e de gênese controversa. Podem ser relacionados a metamorfismo de depósitos pretéritos de zinco e/ou representar uma extensão de depósitos do tipo *Broken Hill.*

Exemplos mundialmente conhecidos de depósito de zinco hipogênicos estratiformes são os depósitos de Franklin Hill e Sterling Hill, ambos nos Estados Unidos, hospedados em cinturão de rochas metamorfisadas em alto grau, de idade mesoproterozoica.

Os principais exemplos de depósito de zinco hipogênico são Vazante (Brasil), Beltana-Aroona (Austrália), Kabwe (Zâmbia) e Berg Aukas (Namíbia). Tais depósitos contém halos de alteração hidrotermal, com a presença de dolomita hidrotermal, de variáveis espessuras, ao longo de zona de falha, a qual hospeda os corpos de minério.

#### 3.6 Mina de Zn-(Pb-Ag) de Vazante

Localizado na cidade homônima, a Mina de Vazante é o principal e maior depósito de zinco não-sulfetado hipógeno do mundo, até hoje descoberto. Segundo

Baia (2013) e Oliveira (2013), a reserva total do depósito de Vazante (lavrado + estimado), considerando o minério primário willemítico e o minério supergênico, é de 60 Mton @20% Zn. Atualmente a empresa Nexa Resources é a detentora dos direitos de explotação e lavra do depósito e opera as minas subterrâneas de Vazante e Extremo Norte.

O minério de zinco não sulfetado de Vazante hospeda-se em zona de falha (Dardenne, 1978; Rostirolla *et al.* 2002; Monteiro, 2002), com atitude aproximada N50E/60NW. Essa falha é interpretada como uma falha sin-sedimentar, reativada na fase compressional do evento Brasiliano, após a deformação regional, como uma falha transcorrente sinistral e inversa e, posteriormente, no final do Brasiliano, como uma falha normal lístrica (Dardenne, 1978; Pinho, 1990; Rostirolla *et al.*, 2002; Monteiro, 2002). De acordo com Oliveira (2013), o minério é contínuo ao longo da direção do plano de falha, exceto quando interceptado por fraturas espaçadas NE que geraram carstificação e zonas friáveis nas quais se formaram os principais corpos de minério supergênico. Em profundidade, são interceptados níveis mineralizados em até 500 metros. Abaixo disso a mineralização willemítica desaparece e o halo hidrotermal rico em carbonatos de ferro se torna menos espesso (Fig. 8).

Segundo Monteiro (2002), o controle da mineralização é estratigráfico próximo ao contato entre o Membro Pamplona Inferior e Membro Morro do Pinheiro Inferior e estrutural, relacionado a estruturas subsidiárias, antitéticas e extensionais de zona de falha com cisalhamento dúctil - rúptil a rúptil. O minério de Vazante ocorre em veios e corpos podiformes anastomosados limitados por falha.

As principais rochas encaixantes do minério em Vazante são dolomitos de coloração acinzentada e/ou rosada, com esteiras algais e estruturas sedimentares, como *bird's eyes*. Ainda, ardósia, filitos e rochas metabásicas podem, com menos frequência, hospedar corpos de minérios (Monteiro, 1997; Monteiro *et al.* 2006). Vargas *et al.* (2017) pontuam que a presença de corpos de filitos carbonosos intercalados a dolomitos é maior na zona de lapa e proporcional à profundidade.

Na Mina de Vazante, as rochas hospedeiras foram alteradas hidrotermalmente por mecanismos controlados por fraturas, que produziram complexas zonas venuladas e brechas hidrotermais com fragamentos dos dolomitos hospedeiros hidrotermalizados cimentados por minerais hidrotermais, tais como dolomita, dolomita-zincífera, siderita, jaspe, hematita e clorita (Monteiro, 1997).



Figura 8: Seção geológica esquemática da mina de Vazante (Oliveira 2013).

De acordo com Monteiro (2002), a alteração hidrotermal associada aos processos mineralizantes em Vazante é representada por sideritização, hematitização, dolomitização, cloritização, silicificação e forte brechação. A autora dividiu a alteração hidrotermal em três fases:

1. **Fase pré-mineralização**, responsável por intensa silicificação, dolomitização e ankeritização e brechação relacionada à percolação do fluido hidrotermal.

2. **Fase de hidrotermalismo e mineralização**, associada à mineralização sulfetada, seguida de brechação e mineralização willemítica resultante de processos de substituição e precipitação direta a partir de fluidos hidrotermais.

3. **Fase final do evento hidrotermal**, ligada à formação de vênulas tardias de esfalerita, brechas cataclásticas willemíticas e substituição de rochas mineralizadas por hematita, dolomita e, subordinadamente, clorita.

Quando comparados com rochas encaixantes não alteradas, os dolomitos alterados hidrotermalmente e zonas de minério encontrados na região da Mina Extremo

Norte são enriquecidos em As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Ge, Hg, In, Mo, Ni, Sb, Se, U, V e W (Slezak *et al.*, 2014).

Olivo *et al.* (2018) pontuam a dificuldade em mensurar a quantidade específica de enriquecimento metálico nas rochas mineralizadas, uma vez que a alteração hidrotermal envolveu significante dissolução das rochas encaixantes seguida por brechação e precipitação de fases hidrotermais. Não obstante, Monteiro *et al.* (2007), a partir de balanços de massa caracterizam significativos ganhos relativos em SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T), Rb, Sb, V, U e La em rochas proximais à zona de brechas e nos corpos de minério willemítico.

No tocante ao desenvolvimento dos corpos de minério, de acordo com Monteiro (1997, 2002) e Monteiro *et al.* (1999, 2006, 2007), a mineralização de Vazante pode ser subdividida em dois grupos:

Mineralização primária: constituída de bolsões de willemita, hematita, siderita e dolomita, com franklinita, zincita, magnetita, clorita, barita, smithsonita e apatita subordinados, imbricados tectonicamente a corpos restritos de sulfetos com esfalerita e galena hospedados por dolomitos brechados intensamente hidrotermalizados. Essa mineralização é considerada como posterior ao pico metamórfico e sincrônica ao desenvolvimento da zona de cisalhamento.

Mineralização secundária (calamina): esta ocorre em profundidades máximas de 50 metros, sendo constituída, principalmente, por hemimorfita, hidrozincita, smithsonita e piromorfita, relacionada a brechas de colapso controladas por fraturas e falhas NE.

Texturalmente, a willemita é granoblástica ou fibrorradiada, apresentando-se localmente deformada, brechada e cataclasada. Monteiro (1997) considera que a deformação rúptil-dúctil foi responsável pela geração de willemita granoblástica e estiramento mineral e que ambos podem ser acompanhados por formação de hematita e Zn-Clorita.

Os principais minerais de ganga que acompanharam a mineralização willemítica são dolomita e hematita (Fig. 9), precipitada anteriormente ou em associação à willemita durante o principal evento mineralizante. Mais raro, franklinita, zincita e smithsonita se mostram contemporâneas à willemita (Olivo *et al.* 2018). Em relação à fraklinita, esta se encontra em maior abundância próxima a diques de rochas máficas (McGladrey *et al.* 2017).

Sulfetos, principalmente esfalerita e galena, ocorrem em corpos orientados segundo a foliação milonítica, em vênulas tardias que cortam o minério willemítico e em brechas cataclásticas, nas quais representam o cimento entre fragmentos de cristais de willemita (Monteiro, 2002). Esses corpos sulfetados são compostos, sobretudo por

esfalerita incolor, com menores quantias de galena, hematita, quartzo e inclusões de dolomita (Monteiro *et al.* 2006).

Outras ocorrências de sulfetos incluem lentes de esfalerita e galena contemporâneas seccionando Zn-hematita (Monteiro *et al.*, 2006). Ainda, galena foi observada associada à hematita pretérita em relação ao minério silicatado (Olivo *et al.*, 2018). Outros minerais associados à mineralização são: quartzo, Fe-dolomita, pirita, calcocita, covelita, stromeyerita, grenockita, prata nativa, anglesita, barita e apatita (Fig. 9).

Monteiro (2002) definiu o modelo genético para o depósito de zinco como do tipo Vazante devido às suas peculiaridades, antes da definição dos depósitos de zinco nãosulfetado tipo hipogênicos estruturalmente controlados por Hitzman et al. (2003). Contudo, a Mina de Vazante possui várias características condizentes com as de outras classes de depósitos de zinco, tais como os Mississippi Valley Type (MVT) e do tipo *Irish*, tais como as rochas hospedeiras carbonáticas, principalmente metadolomíticas, o controle estrutural, o intervalo de temperatura dos fluidos mineralizantes e a precipitação do minério associada à mistura de fluidos.

O modelo genético para o depósito de Vazante (Monteiro, 2002) inclui mistura de fluidos quentes (> 250 °C), salinos, com baixo conteúdo de enxofre reduzido, com alta  $fO_2/fS_2$ , advindos da própria bacia, com fluidos meteóricos canalizados em zona de cisalhamento. A movimentação de tais fluidos foi responsável pela formação de veios e brechas preenchidas por siderita, dolomita, hematita e jaspe e pela mineralização willemítica de Vazante.

A presença de willemita coloforme e a composição isotópica de Pb em cristais de titanita hidrotermal de diques máficos hidrotermalizados presente na zona de falha de Vazante, semelhante à composição isotópica de Pb de galena hidrotermal de Vazante (Babinski *et al.* 2005), assim como a temperatura de formação, natureza dos fluidos mineralizantes, controle estrutural e a presença de brechas hidráulicas, reforçam a importância da circulação de fluídos hidrotermais para a gênese do depósito.



Figura 9: Sequência paragenética para os depósitos de Vazante e Extremo Norte e ocorrência de Varginha. Dados de Monteiro *et al.*, (2006); Slezak *et al.*, (2014); Carvalho *et al.*, (2017). (Olivo *et al.*, (2018).

Segundo Monteiro *et al.* (2006), a esfalerita encontrada na Mina de Vazante é homogênea isotopicamente e apresenta pouca variação de valores de  $\delta^{34}$ S (+11.8‰ - 14.4‰), o que indica sua formação a partir de uma única fonte de enxofre. As baixas razões Zn/Cd da esfalerita de Vazante são indicativas de baixos conteúdos de enxofre reduzido no fluido hidrotermal. Os autores interpretaram que esse fluido com baixas razões de Zn/Cd seja específico e advindo de um reservatório diferente do(s) reservatório(s) responsáveis pelos fluidos mineralizantes relacionados aos depósitos do distrito plumbo-zincífero de Morro Agudo, a norte do distrito de Vazante. O consumo progressivo do enxofre do fluido teria resultado em precipitação inicial de esfalerita seguida por willemita, explicando a paragênese observada em Vazante.

#### 3.7 A Mina Extremo Norte

Estudos de Lemos (2011), Slezak (2012) e Slezak *et al.* (2014) focaram na Mina Extremo Norte, antiga MASA. Ao norte da região da Mina de Vazante encontram-se corpos de minério (850 kt @ 16% Zn; Slezak *et al.*, 2014), que representam a continuidade dos corpos de minério silicatado hipógeno de Vazante (Fig. 10).





Lemos (2011) ressalta importantes aspectos que diferenciam as minas de Vazante e do Extremo Norte.

- Embora o contexto geológico das minas seja semelhante, nota-se a ocorrência da Formação Serra do Garrote e do Membro Morro do Pinheiro Inferior da Formação Serra do Poço Verde aflorantes na região da Mina Extremo Norte. Por sua vez, na Mina de Vazante são aflorantes os membros Morro do Pinheiro Superior e Pamplona Inferior da Formação Serra do Poço Verde, o que demonstra que os corpos de minério do Extremo Norte interceptam unidades estratigraficamente inferiores àquelas encontradas na Mina de Vazante.

- A zona de falha que hospeda o minério nas duas minas apresenta inflexões. Na Mina de Extremo Norte essa zona de falha mostra direção principal N–S, com caimentos para oeste, enquanto que na Mina de Vazante a falha apresenta atitude N50E/60NW.

- Com relação aos tipos de minério, as diferenças principais são relacionadas à quantidade de hematita associada às mineralizações. Proporcionalmente, o minério da Mina do Extremo Norte contém mais hematita se comparado ao minério da Mina de Vazante.

Lemos (2012) descreve rochas dos membros Morro do Pinheiro Inferior, Morro do Pinheiro Superior e Pamplona Inferior como hospedeiras das brechas mineralizadas em zinco. São dolomitos cinzas, por vezes rosados, intercalados as niveis argilosos e siltosos de cores cinzas a esverdeadas, que apresentam esteiras estromatolíticas, niveis de brechas intraformacionais e raros *bird's eyes*.

Slezak (2012) e Slezak *et al.* (2014) definiram quatro tipos de brechas presentes na região do Extremo Norte:

- **Tipo 1**: distal em relação ao corpo de minério willemítico, apresenta poucas feições de brechação e fraca alteração ferro-carbonática. Esse tipo de brecha é interpretado como resultante das fases iniciais de brechação.

- **Tipo 2**: brechas de cores avermelhadas com clastos centimétricos de dolomita, forte alteração ferro-carbonática e intensa brechação.

- **Tipo 3**: brecha com substituição por hematita (até 75% de hematita), de cores avermelhadas escuras, geralmente próximas às brechas tipo 4.

- **Tipo 4**: brecha willemítica (ate 50% willemita), com múltiplas gerações de willemita, com hematita e franklinita associadas. Apresenta cores acinzentadas a avermelhadas. É encontrada nos núcleos de alteração e interdigitada pelas brechas tipo 3 e manteada por brechas dos tipos 3, 2 e 1.

Na porção sul da Mina do Extremo Norte, veios sulfetados tardios de galena, esfalerita, prata nativa e covelita seccionam o minério willemítico (Slezak 2012).

Lemos (2011) observou que a associação de minério presente na região do Extremo Norte (willemita, franklinita, zincita e hematita) reflete condições físico-químicas resultantes de processo de mistura entre fluidos metalíferos, quentes e ascendentes e fluido meteórico residente na bacia, mais frio, sob condições de pH neutro. Tais processos seriam gerados por influxo ao longo de falhas e permanência relativamente longa do fluido metalífero quente no paleoaquífero, também alimentado por fluidos de origem meteórica, que estariam em equilíbrio com as rochas hospedeiras carbonáticas.

Slezak (2012) e Slezak et al (2014) sugerem que a mineralização de zinco foi formada através de mistura entre fluido bacinal metalífero oxidante, pobre em enxofre, de pH ácido, e um fluido meteórico, mais frio e mais oxidante.

#### 3.8 Flotação de minérios de Zn

Bulatovic (2014) descreve as principais práticas utilizadas ao redor do mundo no beneficiamento de minérios de Zn sulfetados. A respeito dos minérios sulfetados de Pb e Zn, hospedados, principalmente, em rochas dolomíticas, classificados geneticamente como do tipo Mississippi Valley (MVT), o autor pontua que a grande variedade de tipos de minério, de encaixantes e de teores pode dificultar os processos de flotação. No entanto, em geral, minérios sulfetados provenientes desse tipo de depósito são facilmente processados e, em plantas de operação, concentrados de Pb e Zn de alto teor são prontamente obtidos usando combinações simples de reagentes.

Os sulfetos, como esfalerita (Zn) e galena (Pb), têm comportamento na flotação muito semelhante. Para separá-los dos minerais de ganga e entre si existem duas técnicas operacionais: a flotação seletiva, que condiciona cada sulfeto individualmente e o flota, para depois condicionar e flotar o subsequente, e a flotação *bulk* que flota todos os sulfetos em conjunto e depois deprime seletivamente um por um (Chaves *et al.* 2010).

Em revisão sobre o processamento hidrometalúrgico de minérios de zinco nãosulfetados, Abkhoshk *et al.* (2014) apontam que a flotação de minerais de zinco oxidados é, consideravelmente, mais complicada se comparada à flotação de minerais sulfetados, como a esfalerita. As principais características dos minérios oxidados de zinco são: a baixa seletividade e o alto consumo de reagentes. Atualmente, a técnica de flotação mais utilizada para minérios de zinco oxidados é a aplicação de aminas primárias de cadeia longa como coletores após a sulfetização com sulfeto de sódio.

Outra dificuldade no processamento de minérios de zinco não sulfetados através de flotação é a grande quantia de finos e argilas e consequente fenômeno de *slime-coating* que causa significante aumento no consumo de reagentes, diminui a seletividade e, por vezes, inviabiliza a separação mineral. Os autores ainda citam a nociva presença em excesso de carbonatos na polpa, provenientes das rochas encaixantes, que pode gerar espuma excessiva e contribuir significativamente para o consumo de ácido, pois todo carbonato deve ser dissolvido por ácido sulfúrico.

# 3.9 Características tecnológicas e de processo dos minérios das minas de Vazante e Extremo Norte

Nas minas de Vazante e Extremo Norte, a principal fonte de Zn é a willemita, dentre outras fases portadoras do elemento de interesse, tais como hemimorfita,

hidrozincita, smithsonita, esfalerita, clorita (contendo até 13% de Zn), hematita (contendo até 6% de Zn), franklinita, zincita, gahnita e descloizita (Amaral, 1968b; Monteiro 1997; 2002; Monteiro *et al.* 1999; 2006; 2007; Lemos, 2011 e Fontana *et al.* 2018).

Além do Zn, atualmente na unidade Vazante, são também explotados Pb e Ag. Esses metais são encontrados principalmente na forma de sulfetos: galena para Pb e acantita (Ag<sub>2</sub>S) e jalpaíta (Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>) para Ag. Outras fases que contém Pb e Ag são: descloizita (PbZn(VO<sub>4</sub>)(OH)), cerussita (PbCO<sub>3</sub>), piromorfita (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) e prata nativa (banco de dados Nexa Resources).

A alimentação dos circuitos de beneficiamento de zinco advém das minas de Vazante e Extremo Norte a um teor de alimentação típico de 12% em zinco. Atualmente, apenas minério de Zn primário é processado e tratado, por meio de processos de britagem, moagem e flotação, resultando em um concentrado silicatado com teores de zinco próximos a 40% com recuperação de 83% (Bechir, J.L., comunicação pessoal, 18/04/2018), além de concentrados de Pb com Ag e de zinco sulfetado (Fig. 11).

O minério bruto, ROM (*Run of Mine*), é transportado por caminhões fora-deestrada de galerias subterrâneas até a superfície onde é classificado visualmente e separado em pilhas de minério de diferentes teores. Em seguida o minério passa por circuito de britagem que gera um produto de granulometria 95% passante em 9,5 mm, de teor médio de zinco de 10 a 12% que, em seguida, é encaminhado para pilha de homogeneização através de correia transportadora.

O circuito de moagem caracteriza-se por operar em regime fechado a úmido. O produto da moagem possui um mínimo de 94% da massa passante em 0,212 mm (65#) e mínimo de 88% passante em 0,149 mm (100#). Bechir *et al.* (2015) determinaram a granulometria ideal para a flotação de Zn na unidade Vazante. Os resultados mostraram que as faixas de 6 e 12% maior que 0,15 mm com  $P_{80}$  de 0,102 mm e 0,124 mm, respectivamente, apresentam os melhores resultados na flotação.

Os processos de flotação se iniciam com a flotação bulk de sulfetos. Em seguida, é feita a flotação seletiva de Pb/Ag e o rejeito dessa flotação seletiva alimenta a flotação de zinco silicatado (Vieira, 2016). O concentrado de sulfetos passa por remoagem, separação de Pb e Zn e então filtração final para gerar um concentrado final de Zn sulfetado e outro concentrado de Pb e Ag. O rejeito da flotação bulk de sulfetos alimenta a flotação de zinco silicatado, a partir da qual são gerados o rejeito final, essencialmente composto por carbonatos, e o concentrado final de teor médio de 40% de zinco. Por fim, esse concentrado passa por uma nova flotação, desta vez de carbonatos, para a redução do teor de MgO, prejudicial ao processo hidrometalúrgico. O baixo conteúdo de MgO é indicador da qualidade do concentrado (Lemos *et al.* 2015).

Lemos *et al.* (2015) apresentam os primeiros resultados a partir do desenvolvimento de projeto de geometalurgia para as minas de Vazante e Extremo Norte. Testes granulo-químicos mostram que os enriquecimentos em Zn e Pb são inversamente proporcionais, sendo que o Zn é principalmente encontrado em frações mais grossas (100 e 400#), enquanto que o Pb é mais presente em frações finas (<400#). Os teores de Ag são menos variáveis e demonstram concentrações médias, em granulometrias de 65# a <400# entre 11,8 e 15,5 ppm. Ainda, o conteúdo de Mg, importante para a qualidade dos concentrados silicatados, mostra comportamento contrário ao do Zn, enriquecendo-se nas frações mais finas.

Testes de flotação em bancada mostraram diferentes desempenhos para diferentes setores das minas de Vazante e Extremo Norte. No estudo citado as melhores recuperações, maiores que 90%, advém do processamento de blocos de lavra da Mina Extremo Norte, enquanto que nos Setores Lumiadeira e Sucur, da Mina Vazante, a maioria dos valores de recuperação se situam entre 80 e 90%. Para o Pb observou-se grande variabilidade em termos de recuperação, principalmente no setor Sucuri. Para o setor Lumiadeira foram observados baixos desempenhos, em parte, explicados pela forma de ocorrência dos sulfetos de Pb, inclusos em outros minerais. O minério do Extremo Norte é marcado por um baixo conteúdo de Pb, se comparado aos minérios de Vazante (Slezak, 2014) e baixas recuperações, menores que 10%.

Vargas *et al.* (2017) estudaram os impactos das litologias encaixantes nos concentrados de Zn das minas de Vazante e Extremo Norte. Aspectos descritivos e composicionais, tais como cor, mineralogia, texturas, estruturas e compacidade permitem delimitar intervalos litológicos distintos na Mina de Vazante. As principais litologias encaixantes dos corpos de minério são brechas dolomíticas (BXD) e hematíticas (BXH).

Quando os corpos de minério explotados estão em contato a BXD, o concentrado de zinco produzido apresenta elevada proporção de willemita e como principal contaminante é observada a dolomita. Em situações nas quais ocorre a substituição de BXD por BXH, sobretudo encontradas na Mina Extremo Norte, o concentrado evidencia uma redução significativa na proporção de dolomita, que é substituída por hematita e, em casos mais raros, por ilmenita.



Figura 11: Fluxograma do circuito de beneficiamento da unidade Vazante. Em amarelo produtos atualmente expeditos da Unidade Vazante – Nexa.

A flotação objetiva alcançar as especificações de teores, tanto do metal de interesse (Zn), como de contaminantes. Um dos controles de contaminantes mais importantes no concentrado é a manutenção do teor de ferro abaixo de 7,70%, pois valores acima desse patamar geram impactos negativos na metalurgia devido ao aumento do peso específico (Vargas *et al.* 2017). No estudo citado constatou-se que o teor de ferro no concentrado é consequência principalmente da mineralogia da rocha encaixante.

Em concentrado produzido a partir de bloco rico em BXH observou-se maior presença de franklinita, que contribui para redução no rendimento na metalurgia, pois

mesmo contendo Zn, a franklinita não é solubilizada na lixiviação. O maior conteúdo de hematita, que substitui a dolomita como principal contaminante, também contribui significativamente para o aumento do peso específico do concentrado.

Por fim, notou-se por meio de análise estatística que para se cumprir a determinação de teores menores que 7,70% em Fe no concentrado de Zn, deve-se manter o teor de ferro na alimentação da usina abaixo de 13,1%.

## **APÊNDICE 01**

ARTIGO CIENTÍFICO: The Geo- Mineralogical Domains of Vazante and North Extension mines, central Brazil: Implications to Geometallurgy and the Nonsulfide Zn-(Pb-Ag) Deposit evolution.

### The Geo-Mineralogical Domains of Vazante and North Extension mines, central Brazil: Implications to Geometallurgy and the Nonsulfide Zn-(Pb–Ag) Deposit evolution

#### ABSTRACT

Known as the biggest nonsulfide zinc deposit in the world, the Vazante Zn-(Pb-Ag) mine has estimated total resources of 60 Mton @ 20% Zn, plus exploitable Pb and Ag concentrations. Currently, the nonsulfide zinc orebodies are exploited through two underground mines, the Vazante and North Extension mines. The former is divided into three geo-mineralogical domains: Lumiadeira 1 (LUM1); Lumiadeira 2 (LUM2); and Sucuri (SUC), and the latter into the North Extension 1 (EN1) and North Extension 2 (EN2) domains. Willemite  $(Zn_2SiO_4)$ , the main ore mineral, is mostly present in anastomosed orebodies, up to 5 m wide, veins and veinlets. It is associated, chiefly, with Fe-dolomite, saddle dolomite, hematite, franklinite, quartz, zincian chlorite, and zincian talc. Minor sulfide-rich orebodies, composed essentially of sphalerite and galena, occur mainly imbricated within willemite ore restricted to LUM1 and SUC, and as veins and veinlets. Zinc orebodies are hosted by tectonic-hydrothermal dolomite breccias, eventually associated with metapelite layers, and subordinate hematite breccias, and metabasite. Willemite exhibits textures resulting from infilling, such as colloform bands and fibrous-radiated, recrystallization, such as granoblastic, and replacement, given that fissure-controlled, fine-grained willemite replaces prior willemite crystals. It sheds light into the variability of processes and conditions that took place during the Vazante deposit evolution. The LUM1 and SUC domains are represented by the thickest, and tens of meters continuous, orebodies, and contain the highest Pb (0.48 %) and Ag (44.8 ppm) grades. The LUM2 domain is characterized by willemite and sulfide-rich veins and veinlets less continuous and of more variable directions. LUM2 ore is enriched in zincian talc, zincian chlorite, muscovite/phengite, and quartz. The latter yields higher concentrations of terrigenous elements, such as Al, K, Rb, Sc, Co, Th, and La, relate to metapelite layers and fragments, which are more frequent in the Lumiadeira sector of the Vazante Mine. The EN1 and EN2 domains register twice as high Fe contents (<26.7%), and aproximately four times higher hematite contents (42.4%) when compared to the Vazante Mine domains. Regarding to morphology and ore quality, EN1 orebodies are quite similar to those found in LUM1 and SUC. At EN2, willemite orebodies are less continuos, frequently enveloped by hematite breccias, and willemite occurs commonly comminuted. When hosted by metabasic dykes, franklinite may count to 25% of the modal mineralogy and outgrow willemite content. Finally, in comparision with Vazante, the North Extension Mine exhibits predominantly brittle features, mineralogical assemblages indicative of more oxidized conditions, and a specific Fe, As, U, Sb, Mo, V, W, Ge enriched signature due to its formation at shallower depth, and more active, late, oxidizing fluid circulation. The results herein presented evidence that thickness, morphology and depth of orebodies, nature of host rocks and mineral substitution might afect directly the ore composition and quality. These characteristics are result of geological processes that were confined or more effective to a specific domain, thereby creating spacialized, particular signatures, which might be monitored aiming the generation and consolidation of a geometallurgical model for the Vazante and North Extension mines.

**Keywords:** Vazante Deposit; Nonsulfide Zinc Deposits; Geometallurgy; Brasília Belt; Mineralogy.

#### Introduction

The Proterozoic Vazante Group, in the Brasília Belt, hosts the main Zn–(Pb) deposits in Brazil. These include MVT (Morro Agudo, Ambrósia, and Fagundes) and hypogene nonsulfide zinc (Vazante, North Extension, and Cercado) deposits, besides associated supergene occurrences. Nowadays, the total Zn and Pb production in Brazil comes from the Vazante, North Extension, Ambrósia, and Morro Agudo mines, operated by Nexa. The Vazante mine is one of the major nonsulfide zinc deposits in the world (Hitzman, et al., 2013), with estimated total resources of 60 Mt at 20% Zn (Baia, 2013; Oliveira, 2013). Furthermore, Pb and Ag are exploited as co-product at Vazante.

The nonsulfide zinc deposits, either hypogene or supergene, represent attractive sources of zinc, as much profitable as the exploitation from zinc sulfide ores, due to their high Zn content and resources, with several individual deposits which exceeding 100.000 tons zinc metal (e.g. Vazante: 60M ton@20% Zn; Beltana: 863.000 ton@38% Zn; Aroona: 150.000 ton@34.4% Zn). In addition, the scarcity or lack of Pb, S and other undesirable elements, and the development of technologies for the treatment of nonsulfide zinc ores (Large, 2001) reinforce the interest for this zinc deposit type. As a consequence, in the last decades, the referred deposits have been investigated by researchers in the international scenario (Monteiro *et al.*, 1999; Sangster, 2003; Brugger *et al.*, 2003; Hitzman *et al.*, 2003; Monteiro *et al.*, 2006; 2007; Schneider *et al.*, 2008; Boni *et al.*, 2011; Slezak *et al.*, 2014; Saini-Eidukat *et al.*, 2016; Choulet *et al.*, 2016; McGladrey *et al.*, 2017; Mondillo *et al.*, 2017; Olivo *et al.*, 2018).

Either supergene or hypogene nonsulfide zinc deposits show distinctive mineralogy. Hypogene nonsulfide zinc deposits contain willemite or a willemite– franklinite–zincite assemblage and subordinate smithsonite, hemimorphite, hydrozincite, and sauconite (Hitzman *et al.*, 2003). In the Vazante deposit, the zinc is distributed in several mineral phases, including: willemite (main ore mineral), franklinite, gahnite, sphalerite, smithsonite, dolomite, zincite, chlorite (up to 13% wt. Zn), and hematite (up to 6% wt. Zn) (Monteiro, 1997, 2002). In such scenarios, where ore mineralogical assemblage is highly variable, are expected the highest returns on the application of geometallurgy (Lamberg, 2011; Lund & Lamberg, 2014). In the Vazante deposit, the zinc orebodies are hosted chiefly by dolomitic rocks and less commonly by metapelite and metabasite dike (Monteiro 1997, 2002). The composition of host rocks significantly influences the mineralogy, and therefore the metallurgy of nonsulfide zinc deposits (Abkhoshk et al., 2014). In order to identify geological variables with influence on ore characteristics, this applied mineralogy study means to generate qualitative information and contribute to the establishment of a geometallurgical model for the Vazante and North Extension mines.

Currently, zinc production from nonsulfide zinc deposits is undertaken in two underground mines, Vazante and North Extension. The mines have been divided into domains due to their geological, mineralogical and operational heterogeneities (Botura Neto, 2017). The North Extension Mine was divided into the North Extension 1 (EN1) and North Extension 2 (EN2) whereas the Vazante Mine encompasses the Lumiadeira 1 (LUM1), Lumiadeira 2 (LUM2), and Sucuri (SUC) domains. This division has been adopted as a guide for this study and tested against the results presented here.

This paper applies a multiple technique approach on the mineralogical and lithochemical characterization of the different types of Zn–(Pb, Ag) ore from the Vazante and North Extension mines aiming to unravel the critical geological conditions to define ore characteristics and quality. Thus, it is expected that the results achieved in this project collaborate to a more efficient planning and processing activities in the nonsulfide zinc mines and may provide clues on the generation and development of the Vazante deposit.

#### **Geological Setting**

The Vazante Group (Fig. 1) hosts the Vazante deposit and is inserted in the Brasília Belt (BB; Marini et al., 1981). Along the western margin of the São Franscisco craton, the BB is represented by a thick pile of sedimentary units, which has been interpreted as part of a Meso- to Neoproterozoic passive margin of the São Francisco continent.



Figure 1. (A) Location map of the Brasília Fold Belt and the São Francisco Craton. (B) Geological map of the southern portion of the Brasília Fold Belt (Dardenne, 2000); (1) Phanerozoic basin; (2) Bambuí Group, Tres Marias Formation; (3) Bambuí Group, Paraopeba subgroup; (4) Vazante Group; (5) Araxá Group; (6) Canastra Group; (7) Ibiá Formation; (8) Paranoá Group; (9) Felsic and mafic granulites and orthogneisses. (C) Geological map of the Vazante Group with the location of the Vazante, North Extension and Morro Agudo mines and regional Pb anomalies (Nexa Resources). 1 and 2 Canastra Group, (1) Paracatu Formation (carbonaceous phyllite with quartzites layers. (2) Serra do Landim Formation (green carbonate phyllite); 3 to 6 Vazante Group. (3) Serra da Lapa Member, Lapa Formation (gray slate, quartzite, and dolostone lenses); (4) Serra do Velosinho Member. Lapa Formation (black carbonaceous and shale). (5) Morro do Calcário and Serra do Poço Verde formations (stromatolitic bioherm, breccia facies, cyanobacteria-laminated dolostone, gray to pinkish dolostone with stromatolitic mats, gray to green slate). (6) Serra do Garrote Formation (black carbonaceous shale and gray slate); (7) Regional Pb anomalies.

These units include shallow water platform sediments in the east, and deeperwater turbidites in the west (Dardenne, 1979; 2000; Pimentel et al., 2001).

These sedimentary units were progressively deformed and metamorphosed towards the west, ranging from undeformed and unmetamorphosed rocks in the cratonic area to amphibolite and granulite facies rocks in the west (Dardenne, 2000). In the southern segment of the BB, the Araxá, Canastra, Ibiá, and Vazante groups have been involved in a thin-skinned style deformation, resulting in a complex imbricated system of nappes and thrusts (Uhlein et al., 2012). The Vazante Group hosts diverse chemical anomalies (Fig. 1C) and the main Zn-Pb deposits in Brazil (Fig. 2).

#### The Vazante Group

The Vazante Group (Dardenne, 2000) is represented by a thick, narrow and continuous N–S trending (*ca.* 40 km wide and 250 km in length) pelite-carbonate succession, which underwent metamorphism at low greenschist facies conditions. It comprises chiefly phyllite, slate, quartzite, metasiltstone, dolostone, and minor limestone. The Vazante Group rocks have a pervasive cleavage related to regional folding and tectonic contacts (Rodrigues *et al.,* 2012). This group is overlain by the Canastra Group to the west and overthrusts the Bambuí Group to the east (Fig. 1).

The Vazante Group is divided from base to top into seven formations (Fig. 2). The Vazante deposit is hosted by the dominantly dolomitic units of the Serra do Poço Verde and the Morro do Calcário formations. The Serra do Poço Verde Formation (Dardenne, 1979) is divided into four members (Fig. 2). According to Dardenne (2000), the basal Lower Morro do Pinheiro Member consists of light grey and pink laminated dolostone with cyanobacteria mats, layers of oncolytic doloarenite, intraformational breccia, and dolostone with columnar stromatolites (thickness of about 500 m). The Upper Morro do Pinheiro Member is formed by medium to dark grey laminated dolostone with cyanobacteria mats and bird's eyes. Also, it presents layers of doloarenite, lamellar breccia and carbonaceous shale (thickness ranging from 300 to 500 m). The Lower Pamplona Member, the main host of the Vazante mineralization, is composed mainly of gray to pink micritic cyanobacteria-laminated dolostone intercalated with gray to green

siltstone beds and small lenses of fine-grained to conglomeratic sandstones (100 to 200 m thick).

	VAZANT		
Fm.	Member	Description	
apa	Serra da Lapa	Gray carbonaceous slates with dolostone lenses	
-	Serra do Velosinho	Black carbonaceous slates	
Morro do Calcário	Upper Pamplona	Stromatolitic bioherm in facies breccias and doloarenites Ore deposits: Morro Agudo Fagundes and Ambrósia (Zn-Pb)	
<u>ه</u> ں	Middle Pamplona	Pink dolostones with stromatolitic beds, barite nodules and mudcracks Gray-green shale intercalated	
a do /erd	Pamplona	with pink dolostone. Ore deposit: Vazante (Zn-Pb-Ag)	<u></u>
Serra Poço	Upper Morro do Pinheiro	Dark gray dolostone with stromatolitic mats and birds eyes	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
	Lower Morro do Pinheiro	Light-gray to pink dolostone interbedded with doloarenite	
Serra do Garrote		Gray shale with subordinate interbedded sandstone lenses	
		Stromatolitic bioherm	
-agama	Sumidouro	Dark gray limestone and dolostone breccias	
_	Arrependido	Conglomerates	
ZOIC		Metasiltstone and quartzite with phosphoarenite beds Ore deposit: Lagamar (P)	*
Rocin		Dark gray, pyrite- and , phosphate-bearing shale Ore deposit: Rocinha (P)	
to		Carbonaceous shale rhytmically interbedded with quartzite	
St. Antôi do Boni		Quartzite, phosphorite diamictite, and shales Ore deposit: Coromandel (P)	
	St. Antônio Rocinha Lagamar Serra do Serra do Morro do Lapa <mark>H</mark> do Bonito Poço Verde Calcário Lapa H	Serra da Lapa   Quedo   Unper   Unper   Quedo   Calcário   Pampiona   Lagamar   Calcário   Calcário	Fm.MemberDescriptionSerra da Lapa Serra do VelosinhoGray carbonaceous slates with dolostone lenses9000000000000000000000000000000000000

Figure 2. Lithostratigraphy of the Vazante Group (Dardenne, 2000), after Misi et al. (2014).

The Medium Pamplona Member consists of light grey to pink dolostone, dolarenite, lamellar breccia, and shale lenses (about 400 m thick). The Morro do Calcário Formation is composed mainly of dolostone with biostromes and bioherms with convex lamination, dolorudite, oolitic dolarenites, and rare quartzites (thickness of about 200 to 300 m).

Black carbonaceous slates, phyllites, carbonate-bearing metasiltstones and, less commonly, metasiltstones, dolostone, and quartzite compose the Lapa Formation. It overlays the dolomitic units that host the Vazante mineralization (Dardenne 2000).

According to Lemos (2011), outcrops of gray slates from the Serra do Garrote Formation, associated with ferrous breccias and hematitic blocks, are found nearby the entrance of the North Extension mine. The Serra do Garrote Formation consists of a thick sequence of dark gray to greenish gray slate, locally rhythmic, carbonaceous and containing pyrite, with fine quartzite intercalations (Dardenne *et al.*, 1998).

Regarding the geotectonic setting of the Vazante Group, according to Pimentel et al. (2001), the Vazante Group was developed in an upper continental passive margin. With respect to the Vazante Group age, Re-Os geochronology of organic-rich sediments in the bottom of the Lapa Formation yielded ages of  $993 \pm 46$  and  $1100 \pm 77$  Ma (Azmy et al. 2008). Rodrigues et al. (2012) demonstrated through U-Pb ages of detrital zircon sources from rocks with ages of ca. 3409 to 936 Ma. Misi et al. (2014) recognize the Vazante Sequence as divided into upper Mesoproterozoic units separated from basal Neoproterozoic glaciogenic units by a thrust fault (Fig. 2).

Finally, concerning the age of Zn-Pb deposits hosted in the Vazante Group, Pb-Pb dating on galena from the Vazante and Morro Agudo deposits yielded ages of 1200 and 650 Ma (Freitas-Silva & Dardenne, 1997). The authors interpreted these ages as the result of the Pb separation from its source and the age of the mineralizing event, respectively.

#### The Vazante and North Extension Zn–(Pb–Ag) Mines

The Vazante and Northern Extension are underground mines. Their entrances on the ground are separated by approximately 8 km. Their development intends the exploitation of the hypogene zinc orebodies.

The nonsulfide zinc mineralization of the Vazante and North Extension mines is epigenetic, linked to the development of the Vazante Fault, and hosted in a tectonic-hydrothermal breccia zone (Fig. 3). In the Vazante Mine, the breccia zone was developed near the contact between the Lower Pamplona and Upper Morro do Pinheiro members of the Serra do Poço Verde Formation, Vazante Group (Monteiro, 2002; Monteiro *et al.* 2006, 2007).



Figure 3: Geological cross-section of the Vazante Mine, showing the structurally controlled mineralized trend and breccia zone inserted in the Vazante fault area and the stratigraphic sequence of Vazante Group in the mine area (modified from Oliveira, 2013).

The Northern Extension mineralization is hosted by the Vazante fault that crosscut the Serra do Poço Verde and Morro do Calcário formations. This structure is

truncated by the tectonic contact with the phyllites from the Serra do Garrote Formation (Slezak, 2012). Lemos (2011) observed that the zinc orebodies in the Northen Extension Mine are hosted by sequences slightly stratigraphically lower than those intercepted in the Vazante Mine.

The mineralized trend extends over about 12 km along the Vazante Fault (N50E/60NW), interpreted as an early syn-sedimentary growth fault that experienced multiple reactivations (Dardenne, 2000; Monteiro et al. 1999; Pinho 1990; Rostirolla 2002). The zinc orebodies are continuous for tens of meters within the breccia zone along the fault zone (Fig.3), except when NE fractures intercepted them. Within these fractures, supergene orebodies are related to karst features (Oliveira, 2013).

Lemos (2011) documented that the Vazante Fault and associated structures in the area of the North Extension mine have different directions to those observed in the Vazante Mine. In the former, the main structures are approximately N-S with an average plunge of 275/55, while in the later the structures are approximately NE-SW with an average plunge of 315/55 (Bhering, 2009).

In the North Extension Mine, orebodies reached over 400 m in depth and hematite-rich ores (>20% Fe) are most commonly found at shallower levels (< 200 m) (Lemos, 2011). The ore at the Vazante mine occurs at a greater depth, has a higher content of sulfide and experienced more intense ductile deformation than the ore from the Northern Extension Mine (Monteiro et al., 1999; Slezak et al., 2014).

The main host rocks of the Vazante orebodies are gray- to pink-colored dolostone with cyanobacteria mats and bird's-eyes and less commonly slate and phyllite (Monteiro *et al.* 1999; 2006). Carbonaceous phyllite layers, interbedded with gray dolomites, are more notable in the footwall zone, and proportional with depth (Vargas *et al.* 2017). Additionally, metamorphosed and hydrothermally altered diabase occurs tectonically imbricated within the dolostones and hydrothermal breccias and may host ore in the Vazante Mine (Monteiro et al., 1999; Monteiro, 2002; Babinski *et al.*, 2005;), but they were not observed in the North Extension Deposit (Slezak *et al.* 2014; Mcgladrey, 2014).

These host rocks were hydrothermally altered by fracture-controlled mechanisms, producing a complex zone of net-veined breccia filled by dolomite, zincian dolomite, siderite, jasper, hematite, and chlorite (Monteiro, 1997). According to Slezak *et al.* (2014), ore lenses are enveloped by discontinuous and thicker tectonic-hydrothermal breccias lenses (ca. 100 m wide). These breccias contain angular to rounded dolostone clasts (1 to 100 cm in diameter) that are strongly altered to red ferroan dolomite. Hematite and ferroan-zincian dolomite veinlets are abundant mainly close to orebodies. Hematitic breccias may also occur and are predominantly found at North Extension mine.

According to Monteiro (1997), the main hypogene zinc orebodies in the Vazante Mine have podiform morphology and comprise willemite (50–70%), hematite, siderite, and dolomite, with minor franklinite, zincite, magnetite, chlorite, barite, smithsonite, and apatite. Also, small sulfide orebodies consisting of Fe-poor and Cd-rich sphalerite with minor galena are tectonically imbricated with willemite ore and host rocks.

Slezak (2012) describes the ore zones at North Extension Mine as discontinuous lenses of tens of meters in length and width found in the core of tectonic-hydrothermal breccia structure, where the early mostly dolomitic tectonic-hydrothermal breccias have been replaced by willemite, hematite, and franklinite. In addition, small (< 100 mm wide) sulfide-rich veinlets, including galena, sphalerite, and silver-bearing sulfides, crosscut the main willemite ore.

The main mineralizing event is interpreted to be later than the metamorphic peak, and synchronous with the development or reactivation of the fault zone (Monteiro, 2002).

Monteiro (2002) and Monteiro *et al.* (2006, 2007) proposed a genetic model for the Vazante Mine that involves mixing of a hot (>250 °C), saline, H<sub>2</sub>S-poor fluid with oxidized meteoric fluids channeled within the fault zone. The lack of reduced sequences above the Vazante deposit could represent a limiting factor for H<sub>2</sub>S supply, favoring conditions of low sulfur fugacity and high pH, responsible for the willemite stability and

52

the rarity of sphalerite, compared to other MVT deposits (Monteiro et al., 2007; Baia, 2013).

#### **Technological characteristics**

The zinc silicate concentrate from the Vazante and North Extension mines is obtained through a froth flotation process, after crushing and grinding. The process is designed to generate a concentrate with approximately 40% Zn content, with feed content of 12% Zn and recovery rates around 83% (Jorge L.C. Bechir verbal communication).

According to Vieira (2016), some characteristics are detected and mentioned as deleterious during the flotation processes at Vazante. The liberation size of willemite is around 88% to 90% passing 0.15 mm. Grinding to products of this size may be responsible for the generation of extra slime from dolostones, metapelites, and iron oxides and hydroxides in the pulp, which may contaminate the froth, decelerate the process and contribute for the slime coating effect.

The highly variable gangue mineral assemblage of the Vazante and North Extension mines contributes to the consumption of a series of different reagents to achieve the concentrate specifications (e.g., Fe content lower than 7.70%). Thus, Vargas *et al.* (2017) demonstrated that iron-rich ores (>13.1% Fe) could not feed the flotation circuit, restricting the direct beneficiation of some orebodies from the North Extension Mine. Also, MgO in the Zn concentrate is responsible for low-efficiency electrolysis during the ore beneficiation processes (Martins, 2013; Lemos et al., 2015).

The sulfide content, including Pb, Cu, Ag, and Cd sulfides, harms the willemite flotation since it difficults the interaction between the silicate and reagents (Biava & Rezende, 2006; Lemos, 2011).

As mentioned by Bechir *et al.* (2016), in flotation circuits, several variables, such as particle sizes, liberation sizes, reagent effectiveness, and geological factors play a part in the process as a whole and should be considered for achieving good results. For this purpose, based on metallurgical recovery, geological characteristics, chemistry, and mineralogical composition, the nonsulfide zinc mines have been divided into five geometallurgical domains (Fig. 4).



Figure 4: Distribution of orebodies and the geometallurgical domains of the Vazante and North Extension mines (Nexa database).

#### Sampling and analytical methods

Fieldwork and sampling aimed to document width, continuity, mineralogical composition, structural controls, and host rocks of the hypogene zinc orebodies from the five different domains of the Vazante and Northern Extension mines in the underground galleries and drill cores.

Fifty-eight samples were characterized under reflected and transmitted light microscope in the Geoscience Institute, University of São Paulo (IGc-USP). Analyses using a Scanning Electronic Microscopy (SEM) coupled with Energy Disperse System (EDS) were conducted using a LEO440I electronic microscope at IGc-USP on selected ore samples. The thin sections were carbon coated and analyzed under low vacuum pressure at 15.000 KV and magnifications from 40 to 1.000X. Back-scattering and secondary electron images and EDS semi-quantitative analysis were produced for this study. Electron microprobe analyses were completed at IGc-USP using a JEOL JXA 8600 Electron Microprobe with 5 wavelength dispersive spectrometers with secondary electron and backscattered electron detectors. Beam current of 25 nA and acceleration voltage of 15 Kv were used to perform chemical mapping in ore samples.
Mineral Liberation Analyzer (MLA) analysis and whole-rock chemistry were performed paired in fifty composites from fifty different representative blocks. A group of ten blocks ranging in grade from 3 to 25 g/ton of Zn represents each domain. The MLA analyses were generated by CM-UFMG using a FEI 650F MLA system in a FEI Quanta 200 FEG scanning electron microscope. Sample preparation was carried out by Nexa, and CM-UFMG performed software and equipment handling. For the purpose of this project the MLA data was acquired via the XBSE mode (Extended BSE liberation analysis). BSE and false coloured images and numerical data regarding modal mineralogy were used.

Whole-rock chemical analysis was performed on 50 composite samples from selected drill cores by ALS Global. Samples were dried and pulverized so that more than 85% < 75 microns. The elements were analyzed through four acid digestion and dilution in deionized water by ICP-AES and AAS. The elements Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Li, Nb, Rb, Se, Sn, Ta, Te, Y, and Zr were determined through ICP-AES method. Major elements and Ag, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, V, and Zn were determined by AAS method. Moreover, for higher zinc contents were also utilized the volumetric method.

### Results

### Vazante and Northern Extension mines: Geology and Mineralization

The nonsulfide zinc orebodies at Vazante and North Extension are structurally controlled and restricted to the Vazante fault zone, which is inflected in the North Extension area towards the north (e.g. N50E/60NW at Vazante Mine; N15E/55NW at North Extension Mine with plunges from 40° to 65°). The ore zone is confined mainly in the center of thick (tens of meters wide) brecciated zones within dolostones and minor metapelites lenses. The ore zones formed during multiple episodes of precipitation of mainly ferroan and zincian dolomites, willemite, hematite and franklinite.

The brecciated zones are hosted by light and dark gray to pink dolostones, with fine intraformational breccia layers, intercalated with gray to green metapelite lenses (<

80 cm thick). Sedimentary structures, such as teepees, bird's eyes and, mud cracks are often observed. Also, but less common, collapse breccias were found. The metapelite lenses are composed of sericite, clay minerals, and quartz with minor feldspar and iron oxides.

Metapelite sequences occur as sub-parallel lenses, thinner than 50 centimeters within dolomitic rocks (Fig. 5C) or as folded and faulted layers up to 1.5 meters wide imbricated both in hang- and footwall zones and, close to orebodies (Fig. 5D). Metapelite sequences are observed mainly in the southernmost part of the Vazante mine, in the Lumiadeira sector. Besides, metapelite clasts, including carbonaceous varieties, may be found within the tectonic-hydrothermal breccias, mainly within the footwall zone. Metapelite sub-parallel lenses are often present both in dolostones and dolostone breccias.

Eventually, metabasic dikes also host ore. Metabasite bodies are 1 to 5 meters wide, and occur tectonically imbricated within tectonic-hydrothermal breccias. The metabasites are altered mainly to Zn-chlorite in different proportions and might exhibit relicts of subophitic texture. Less commonly, ilmenite, albite, and quartz crystals are observed. Samples from the Vazante Mine are intensely fractured and crosscut by veins and veinlets composed mainly of dolomite and hematite, with minor Zn-chlorite and franklinite.

Thicker tectonic-hydraulic breccias involve orebodies and have rock fragments up to 1.5 meters, including dolostones, metabasites, and metapelites within hydrothermal dolomite or hematite cement. The breccia zone presents different characteristics in the hangingwall and footwall zones. It is frequently thicker in the hangingwall zone.

The dolostone breccias from the footwall zone (Figure 5A) have jigsaw structure and are reddish gray to pinkish. Their dolostone fragments are angular or rounded in shape and frequently exhibit primary structures, such as parallel lamination. The cement is composed of white spar or saddle dolomite and reddish Fe-dolomite. Hematite veinlets crosscut the fragments and cement. Late tabular lenses of hematite varying from 10 centimeters to 1.5 meters are common along the contact between orebodies and the host rocks within the footwall zone.

The dolostone breccias from the hangingwall zone (Fig. 5B) are gray to deep red, as the result of the replacement of dolomites by hydrothermal Fe-dolomite. Their fragments are hydrothermally altered dolostone and have mainly angular shapes. Occasionally, the breccia acquires a homogeneous aspect that hampers separating clasts and matrix. Its cement is composed of deep red or white spar dolomite. Hematite is quite common as veins and veinlets or as pods randomly distributed.

Breccias with hematite cement are more commonly found in the North Extension Mine. Lenses thicker than 1 meter are only present in the EN2 domain, where hematitic breccias frequently involve the willemite orebodies.

The mineralization is represented by orebodies varying from about couple centimeters to five meters in width (Fig. 5E and 5F). The larger orebodies are anastomosed and continuous for meters along the strike of the Vazante fault, and are exploited from different levels, separated by tens of meters in depth. Commonly, orebodies are intercepted by brittle structures, mainly NE oriented. Veins and veinlets are lesser continuous, and may assume slightly distinct directions and tend to vanish within the dolomitic breccia (Fig. 5F).

The willemite ore, the main Zn ore in the Vazante deposit, is mostly composed of willemite, dolomite (including Fe-dolomite and saddle dolomite), hematite, quartz, Zn-rich chlorite, zincian talc, sphalerite, and franklinite. Commonly, it contains dolostone clasts with micritic and spar dolomite. The high-grade ore samples can display foliation defined by the orientation of mineralogical domains with different proportions of willemite, dolomite, and hematite (Fig. 6A). Ore samples with massive aspect are also common. Tectonic-hydrothermal dolomite breccias, with fractures (<1cm wide) infilled by willemite, represent low-grade willemite orebodies (Fig. 6B). These varieties are frequently found in the Lumiadeira 2 domain (LUM2).



Figure 5. Hanging and footwall dolomite breccias and macro aspects of willemite and sulfide-rich orebodies. (A) hangingwall dolomite breccia with few preserved dolostone fragments within different generations of dolomite and hematite cement. (B) footwall dolomite breccia displaying jigsaw structure with gray dolostone clasts exhibiting primary planar structures. (C) structurally controlled willemite orebody

in contact with hangingwall metapelite and footwall dolomite breccia with metric dolostone fragment (Vazante Mine; SUC domain). (D) Subvertical metapelite and dolostone sequence in contact with willemite orebodies, sulfide-rich ore body and hematite-rich breccia. Later low-angle faults intercept all sequence. (Vazante Mine; LUM1 domain). (E) Structurally controlled and randomly distributed willemite and sulfide-rich orebodies in dolomite breccias. Note that sulfide-rich ore veins occasionally envolve willemite ore veins. (Vazante Mine; LUM2 domain). (F) Thick and continuous willemite ore body from the SUC domain (Vazante Mine). Note dolostone block included within the willemite ore body. Abbreviations: Dc = Dolostone clast; Dol = Dolomite; Mp = Metapelite; WI-ore = willemite ore; S-ore = sulfide-rich ore; Hm = hematite.

The sulfide-rich ore occurs mainly as anastomosed or rounded bodies ranging from 2 centimeters (Fig. 6C) to around 3 meters (Fig. 5). These bodies frequently show well-developed mylonitic fabrics and are composed essentially of colorless sphalerite, galena, dolomite, willemite, franklinite, and quartz. The larger orebodies (>1 meter) occur in the SUC and LUM1 domains within thicker and more continuous willemite orebodies. Less representative in amount and more common into the EN1 and EN2 domains, Late-vein infillings of sulfide-rich ore occur mainly within the willemite ore (Fig.6 A), but also within host breccias.

Willemite-rich zones are frequently enveloped by Fe-dolomite and hematite zones (Fig. 6 D). Willemite aggregates commonly display colloform textures, noticeable at hand sample scale, but also are present as veins and veinlets and as massive concentrations.

Hematitic breccias in which willemite crystals occur as fragments or within the cement (Fig.6 E) are characteristic of the North Extension 2 domain (EN2). Brittle-ductile deformed varieties, with shear bands, are found in all domains, but less commonly in the LUM2, and contain higher contents of quartz than the other varieties of willemite ore. Cataclastic breccias include fragmented willemite, dolomite and hematite crystals and are usually found in the North Extension Mine. Partly oxidized sulfide-rich lenses (Fig. 6F) are rarely found in depth, mainly in the LUM1 and LUM2 domains.



Figure 6: Different aspects of the hypogene nonsulfide Zn ore from the Vazante deposit. (A): A Zn-rich sample of banded willemite ore, in which portions composed essentially of willemite reach ca. 40% wt. Zn. A late sulfide-rich veinlet crosscut the willemite ore. Representative sample from the SUC and LUM1 domains; (B) Low to intermediate Zn grade sample represented by a tectonic-hydrothermal breccia with fractures infilled by willemite and saddle dolomite. Representative sample from LUM2; (C) Imbricated sulfide-rich orebody composed of sphalerite, galena, willemite, franklinite and quartz into the willemite ore. Cleiophane, a greenish sphalerite variety, is observed along the contact between ores. Representative sample from the SUC and LUM1 domains; (D) Centimetric willemite ore veinlet enveloped by dolomite and hematite crosscutting dolomitic breccias. Representative sample from the LUM1 and EN1 domains; (E) Zn-bearing hematitic breccia, representative sample from the EN2 domain. F: Partly oxidized sulfide-rich ore veinlet hosted by metapelitic and dolomitic breccia. Representative sample from LUM2 domain. Abbreviations: Dol = dolomite, Hm = hematite, WI = willemite, Sp = sphalerite, Gn = Galena, He = Hemimorphite.

#### Some of the main characteristics of each domain are presented in Figure 7.

SECTOR	LUMIA	DEIRA	<u>SUCURI</u>	NORTH EXTENSION	
CHEMISTRY*1	19%Zn; 11%Fe; 0,45%Pb		22%Zn; 9%Fe; 0,54%Pb	18%Zn; 18%Fe; 0,19%Pb	
Zn-BEARING MINERALS	willemite, sphalerite, franklinite, Zn-rich chlorite, zincian talc descloizite, hemimorphite		willemite, sphalerite, franklinite, Zn-rich chlorite zincian talc	willemite, franklinite; Zn-rich chlorite, sphalerite	
MAIN GANGUE MINERALS*2	Dolomite + hematite + quartz		dolomite + hematite	dolomite + hematite or hematite + dolomite	
METALLURGICAL PERFORMANCE*3	A/B	C/D	A/B/C/D	A/B	C/D
DOMAIN	LUM 1	LUM 2	SUC	EN 1	EN 2
DOMAIN DESCRIPTION	1 to 3 meters ore bodies in witdth with deep plunges ~62° sulphide-rich ore bodies are common	Lenses and veins thinner than 1meter, with plunges ~50°. It may be partly oxidized	Ore bodies associated with secundary faults, it reachs up to 5 meters in width sulphide-rich ore bodies are common	Ore bodies with variable width. It presents high contents of hematite in host-rocks and ore bodies	Ore bodies with variable width hosted by hematitic or dolomitic breccias. Highest hematite contents

Figure 7: Main characteristics of the domains from the Vazante and North Extension Mines. \*1 average values, data from Nexa Database, \*2 Minerals listed in order of abundance, \*3 Metallurgical performances defined by Nexa, A stands for the best metallurgical performances, whereas D stand for worse performances.

## Mineralogy

The Vazante deposit exhibits a quite peculiar mineral assemblage. More than thirty-five different minerals were detected through petrography studies and MLA analysis, mostly silicates, sulfides, carbonates, and oxides (Table 2).

The willemite ore is composed of willemite (10 to 75%), dolomite, including ferroan and/or zincian dolomite and saddle dolomite, (20 to 70%); hematite (5 to 60%); quartz (2 to 15%); Zn-rich chlorite (<10%); franklinite (1 to 25%); zincian talc (<15%); sphalerite (<5%). Minerals in minor proportions are apatite, barite, galena, chalcocite, covellite, calcite, talc, zincite, and zircon.

Under the microscope, the main characteristics of the willemite ore are the great variety of minerals and textures, including those resulting from deformation, recrystallization, replacement, alteration, and open space filling textures.

Table 1. List of minerals present in willemite and sulfide-rich ore from the Vazante and North Extension mines. \*Minerals only detected using MLA. \*\*Rare minerals. \*\*\*Common minerals.

	Acanthite*	Actinolite*	Albite*	Ankerite**
	Apatite***	Barite***	Calcite**	Chalcocite***
	Cerrusite*	Chlorite*	Descloizite**	Dolomite***
	Epidote*	Franklinite***	Gahnite*	Galena***
	Greenockite***	Gypsum*	Hematite***	Hemimorphite**
	Ilmenite**	Jalpaite**	Monazite*	Muscovite**
	Native Silver*	Pyrite*	Pyromorphite*	Quartz***
	Rutile**	Smithsonite**	Sphalerite***	Talc**
	Titanite**	Willemite**	Zincian chlorite***	Zincian dolomite***
	Zincian talc***	Zircon**		

Minerals present in ore samples from Vazante and North Extension mines

The willemite represents the main ore mineral in the Vazante and North Extension mines. It may be divided into three different types mainly due to its mode of occurrence, habit, texture, size, and forming processes (Fig 8).

Type I willemite (Fig. 8A, C) is characterized by its colloform and fibrous-radiated textures and colors, varying from lucid white or grayish to reddish or brownish colors. Colloform willemite portions can reach over than 1.5 centimeters. They are formed by banded willemite and layers of tiny franklinite and hematite/limonite in concentric forms. Microinclusions of galena are common and more abundant close to the franklinite and hematite/limonite layers.

Fibrous-radiated willemite crystals vary from 50 µm to 1.5 mm and are replaced by willemite (II) and (III), in different proportions. Larger and well-formed concentric crystals exhibit, frequently, hematite inclusions concentrated in their nucleus. Willemite (I) is usually sectioned by dolomite, willemite (II and III), quartz and hematite veinlets. Partially preserved clasts of colloform willemite (I) occur among other willemite types or dolomite masses. Peculiarly, in the EN1 and EN2 domains, willemite (I) is commonly associated with barite as veinlets or as disseminated crystals.

Type II willemite (Fig. 8B) is the most common type. It includes fine- to mediumgrained willemite (<1.5 mm) of granoblastic textures and, locally, with grain boundary area reduction. Generally, it is observed as irregular masses of willemite crystals or replacing fibrous-radiated willemite (I). Acicular and granular forms are less common. Yet, it occurs as limpid grayish veinlets (< 1.5 mm wide) composed essentially of granoblastic willemite, with rare inclusions. These veinlets assume randomly directions and are rarely structurally controlled.

Willemite (II) is accompanied by quartz, hematite, zincian talc, franklinite, apatite and mostly by saddle dolomite with planar contact among crystals, suggesting coprecipitation. Willemite (II) may also replace dolomite crystals. Annealing, in which subhedral to euhedral willemite (II) crystals are coated by hematite, is eventually found, mainly in EN1 and EN2 domains. The main inclusions in willemite (II) are hematite, dolomite, galena, and franklinite crystals. The former frequently assume euhedral forms. Apatite is also common as microinclusions.

Type (III) willemite (Fig. 8A, C, D) is mostly characterized by microgranular willemite that replaces dolomite, quartz, but mainly willemite (I) and (II). Fine-grained willemite substitutes willemite (I) and (II) pervasively, from grain contacts or taking willemite bands in colloform crystals. Also, willemite (III) is detected as infilling of late veinlets (<0.5 mm wide) associated with Zn-rich chlorite, quartz, dolomite, and euhedral limonite and franklinite crystals, commonly with comb texture.

Frequently, the willemite (III), combined with microgranular to fine-grained dolomite, generates grayish masses that enfold portions of past willemite, dolomite, and quartz crystals. This feature is observed in samples from all domains. In cases of association with clear, coarse-grained dolomite or quartz, the willemite (III) may assume subhedral to euhedral forms and acicular or prismatic habits (Fig. 8D).

Willemite (I) and (II) are quite distinct mostly due to their colors and textures. Chemical mapping via WDS was performed on area dominated by colloform willemite (I) sectioned by a 1 mm-wide granoblastic willemite veinlet (type II), and partially replaced by willemite (III) (Fig 8). The results demonstrate very similar compositions regarding Zn content, although willemite (I) contains more interstitial and inclusions of Fe-bearing phases. The Zn-Pb-Fe ternary map shows variable Pb contents in willemite crystals. Willemite (III) portions may have slightly lower Zn/Pb ratios (Fig. 9).

Cataclastic ore breccia (Fig. 8E) comprises 5 µm to 0.5 mm willemite, dolomite, and hematite clasts, with angular to rounded outlines and sharp boundaries, and hematite or, less common, dolomite cement. Cataclastic ore breccia is commonly found in EN1 and EN2 domains. In sulfide-rich ore, cataclastic breccia is frequent. In this case, sphalerite and galena represent the matrix between willemite and dolomite crystals of variable size (< 1mm).

Zinc ore deformed in brittle-ductile transition developed shear bands in all domains. These samples have foliation defined by the orientation of parallel fine-grained recrystallized dolomite bands, hematite veinlets, sigmoidal willemite portions, and quartz and willemite crystals with preferred orientation (Fig. 8F). In the EN1 and EN2 domains, shear bands are composed of hematite and willemite grains with orientated sigmoidal forms. In the sulfide-rich ore, brittle-ductile deformation generates mainly breccias, in which willemite grains have generally angular outlines. Less commonly, they present sigmoidal forms. Remobilized sphalerite and galena may produce intercalated bands with willemite portions producing a weak foliation.

Franklinite is mostly found as subhedral to euhedral inclusions (<0.2 mm) in willemite (I) and (II) crystals, and less commonly associated with willemite (III), mainly in late veinlets. In colloform willemite, concentric franklinite layers are observed. Besides, franklinite is quite commonly found within hematite portions.

In Vazante ore, hematite occurs mainly as irregular masses, including 30 cm wide hematite layers, and crystals, associated with Fe-Zn dolomite and willemite (I) and (II), where franklinite is commonly found as inclusions. The least representative hematite occurs associated with saddle dolomite, willemite (II), and minor franklinite, and Znchlorite. Likewise, hematite might occur late in relation to willemite (I) and (II), mostly in North Extension Mine, as matrix infilling in brecciated ore and veins and veinlets associated or not to willemite (III) and franklinite, tabular hematite veins are generally monomineralic.

Zn-rich chlorite occurs mainly in veinlets associated with quartz, dolomite, franklinite, willemite (III), sulfides, and barite. Also, it is found within dolomite or willemite type II masses as open space infilling. Sphalerite is not representative in willemite ore. It appears as remobilized portions with galena and minor sulfides or as late veinlet infilling, found in all domains. Zincian talc is associated with willemite, quartz, and Zn-chlorite. Commonly, subhedral zincian talc crystals have planar contacts with willemite (II) and quartz, suggesting coprecipitation. Zincian talc is mainly found within the LUM1 and LUM2 domains of the Vazante Mine.

In ore samples close to or hosted by metabasic rocks, the franklinite content is considerably higher if compared to other samples (Fig. 8H). Eventually, in this case, franklinite is the main Zn-bearing mineral of the ore sample. It occurs in lenses dominated by franklinite with associated Zn-talc, dolomite, willemite (I) and (II), quartz, sphalerite, galena, chalcopyrite, and jalpaite. The last two minerals were only found associated with the franklinite-rich ore. In these franklinite-dominated portions, franklinite crystals are up to 0.5 millimeters in size, subhedral to euhedral, with rare inclusions. Willemite crystals contain significant amounts of franklinite inclusions and exhibit granoblastic texture and less commonly colloform willemite masses are found partially preserved.



Figure 8: Willemite texture and associated minerals. (A) to (G) Photomicrography under transmitted light, crossed polars. (A) Brownish colloform willemite (I) partially replaced by fine granular willemite (III). Thin franklinite layers are observed within the colloform willemite; (B) granoblastic willemite (II) with interlobate to polygonal grain boundaries, crosscut by fine-grained willemite (III) and dolomite veinlets; (C) fibrous-radiated willemite (I), partly replaced by fine-grained willemite (III). (D) willemite (III) and quartz veinlets in colloform willemite (I). Note

undeformed quartz and willemite crystals and comb texture along the veinlet border; (E) cataclastic breccia with comminuted willemite crystals partly replaced by hematite in a hematite matrix; (F) ore deformed in a brittleductile state forming shear bands, with very fine-grained dolomite, quartz and willemite crystals with rounded and sigmoidal forms and sub-parallel hematite veinlets; (G) Quartz, zincian talc and willemite association found in orebodies close to metapelite and metabasic dikes; (H) SEM backscattered image of franklinite-rich ore, with interstitial Zn-talc, apatite and sphalerite. The last is also found as inclusions in franklinite crystals. Abbreviations: WI = willemite, Frk = franklinite, Dol = dolomite; Hm = hematite, Qtz = quartz, Zct = zincite.

When associated with metapelitic rocks, willemite ore comprises considerably greater Zn-talc contents, representing up to 15% of the mineral content (Fig. 8G). Moreover, quartz and aluminous phases, such as zincian chlorite and muscovite/phengite, are more abundant.

In willemite ore samples from the North Extension Mine, brittle tectonic features, such as cracks, joints and cataclastic breccias are more frequent compared to Vazante Mine. Also, ore samples contain higher hematite contents, up to 60%. Willemite ore is, commonly, replaced partially by hematite that occurs as a matrix in ore breccia samples, as vein infilling or is interstitial among willemite crystals (Fig 8E).

Sulfide-rich orebodies are only found in the LUM1, SUC and, to less extent, LUM2 domains. They are composed essentially of sphalerite and galena with subordinate dolomite, willemite, quartz, and hematite. Minor amounts of covellite, chalcocite, greenockite, stromeyerite, and calcite occur, mainly, as rounded and fine-grained crystals, commonly surrounded by galena (Fig. 10A). Within sulfide-rich orebodies, willemite is often involved by sphalerite, galena, and other sulfides (Fig. 10B).

Frequently, within the sulfide-rich orebodies, sphalerite and galena are mobilized and represent the matrix infilling surrounding willemite crystals in cataclastic breccias (Fig. 10C and 10E). Also, sulfide-rich bands are intercalated between dolomitic or quartz-rich bands along shear bands.



Figure 8: Area containing willemite (I), (II), and (III) selected for WDS chemical mapping. (A) Transmitted light photomicrography, willemite (I) exhibits reddish and brownish colors and colloform texture; willemite (II) is mainly represented by translucid crystals in an approximately 1 mm-wide veinlet that crosscut willemite (I); willemite (III) is translucid to brown and occurs in very fine veinlets and portions within willemite (I). Note that willemite (III) veinlets crosscut willemite (I) and (II). Late Zn-chlorite veinlets cut all the all other mineral phases; (B) Zn-Si-Fe map. It is observed a limpid aspect in willemite (II) due to rare Fe-bearing mineral inclusions. Although willemite (I) contains a large number of inclusions, they do not impact significantly in willemite contents regarding Zn, Si and Fe impurities; (C) Zn-Pb-Fe map. The Zn/Pb ratio in willemite (III) is lower than that of other willemite types. It is also noted a Pb-bearing mineral included in Zn-chlorite veinlets and galena crystal associated with willemite (II) and hematite. WI = willemite; Hm = hematite; Gn = galena; Zn-ChI = zinc chlorite.

In smaller proportions, principally in the EN1 and EN2 domains, sulfides are found as small, 20 µm to 2 cm wide, late veinlets crosscutting the willemite ore and host rocks (Fig. 10D). These veinlets comprise sphalerite (III) and galena and less commonly chalcocite, covellite, greenockite, and stromeyerite. They are associated, mainly, with Zn-rich chlorite, quartz, barite, and apatite.

Within the sulfide-rich orebodies, at least three sphalerite types are recognized. The most common one is a colorless to pale yellow sphalerite (type I) that occurs as mobilized masses and frequently occurs, together with galena, as the matrix in cataclastic breccia ores. It incorporates several mineral inclusions, such as hematite, willemite, dolomite, quartz, limonite, and galena. Under transmitted light, it presents grayish to pale yellow colors. The type (II) sphalerite is also observed as mobilized masses. It has grayish colors and contains rare inclusions, including sphalerite (I). Frequently, it involves willemite and dolomite clasts. Sphalerite (III) is represented by greenish cleiophane variety (Fig. 6C), and occurs as thin crystals, within the contact between willemite ore and sulfide-rich orebodies, commonly surrounding sphalerite (I) crystals. It also crosscut sphalerite (II) masses. Sphalerite (III) is the rarest.

Galena is overspread in willemite ore as inclusions (<0.3 mm) in willemite (I) and (II) and less commonly in dolomite. In sulfide-rich ore, remobilized galena is found chiefly as the matrix infilling envolving willemite, sphalerite, and dolomite crystals or masses. In this case, stromeyerite, greenockite, chalcocite, and covellite are associated (Fig. 10B and 10C). Also, galena is observed associated with sphalerite (III) late veinlets. In all cases, chalcocite and covellite replace galena crystals, in different proportions, from its borders.



Figure 10: Characteristics of sulfide-rich orebodies. (A) Backscatter SEM image of sulfide-rich ore and EDS spectrum of greenockite and stromeyrite. In the image it is observed clasts of willemite surrounded by galena that contains inclusions of sphalerite, greenockite, and stromeyrite, sphalerite mass in contact with galena, stromeyrite crystals included in sphalerite, and dolomite crystals; (B) WDS chemical-mapping

of a sulfide-rich ore portion. In red: willemite, in blue: galena, in yellow: sphalerite, in green: sulfides other than galena and sphalerite. Willemite portion is coated by galena and sphalerite. Note several galena inclusions in willemite, eventually generating linear paths. Eventually, sulfides without Zn and Pb coat willemite and are found included in galena and sphalerite; (C) Photomicrography in transmitted light of galena-willemite-sphalerite association, with fibrous-radiated willemite sectioned by sphalerite and galena. Note that granoblastic willemite shows planar and angular contacts with sphalerite; (D) willemite portions involved by hematite is sectioned by late Zn-chlorite and galena veinlets; (E) Cataclastic breccia with willemite and dolomite clasts and matrix composed of three different sphalerite generations.

In depth, chiefly in the Lumiadeira Sector, ore lenses partially weathered are found. Products of low-temperature alteration include descloizite veinlets, galena, covellite, chalcocite, anglesite, hemimorphite, and cinnabar. In these weathered lenses, chalcocite and covellite form blebs with distinct patterns between the sulfides observed in back-scattering images (Fig. 11). In some cases, these blebs are coated by galena. Willemite crystals may exhibit sub-parallel alteration patterns where galena and Se-TI-bearing cinnabar are precipitated. Yet, green tiny crystals of anglesite are observed in altered ore.



Figure 11: Back-scattering SEM images from weathered Zn-ores and EDS spectrum of Se-TI-cinnabar and As-cuprian descloizite. (A) Partially altered willemite crystal in contact with chalcocite-covellite bleb. Layers of galena, covellite, chalcocite, and Se-TI-cinnabar are precipitated on the border and within willemite crystal. Covellite is coated by galena, and together with covellite forms a distinct interlocking pattern inside the bleb; (B) Willemite mass with Discontinuous cuprian descloizite veinlet and descloizite crystal. Note gray patterns slightly darker from descloizite compared to cuprian-descloizite. Several galena inclusions and dolomite are also observed. WI = willemite; Cnb = cinnabar; Gn = galena; Cv = covellite; Cc = chalcocite; Cu-Dcz = cuprian-descloizite; Dcz = descloizite; Dol = dolomite.

The paragenetic sequence for the Vazante and North Extension mines is presented in Figure 12.

Minerals		Main ore stage Early	Alteration stage
Main gangue – minerals	Fe-dolomite Saddle dolomite Hematite Quartz		
Main Zn- bearing - minerals	Willemite Franklinite Sphalerite Zn-rich chlorite Zincian talc Zincite	type-I type-II type-III	
Less common mineral – assem- blage	Galena Chalcocite Covellite Chalcopyrite Stromeyerite Jalpaite Greenockite Barite Apatite Talc Descloizite Hemimorphite Anglesite Cinnabar		0000

Figure 12: Paragenetic sequence for the Vazante and North Extension zinc ore.

# **MLA** analysis

MLA quantitative data is presented in Supplementary Material A and B. Modal mineralogy data (Fig. 13), based on exposed surface, show that the main gangue minerals in the Vazante and North Extension mines are, in order of importance: dolomite, hematite, quartz, and Zn-rich chlorite. Specifically, in the EN1 and EN2 domains, hematite may overcome dolomite percentages and represent the main gangue mineral, counting up to 42% of the mineralogical composition of an ore sample. In the EN2 domain, the highest hematite content is found in the lowest Zn grade samples (42.40% of hematite in 4.34% Zn ore), due to the presence of a hematite breccia host.

Meanwhile, in the EN1 domain, hematite is also abundant in Zn-rich samples (41.01% of hematite in 22.7% Zn ore). In the LUM1, LUM2, and SUC domains, hematite percentage in modal mineralogy is not higher than 12.61%.

In the Vazante Mine, ore samples comprise 70% of dolomite in average, whereas, in the North Extension Mine, dolomite contents do not exceed 65.07% and are on average 42.3%. Dolomite might count to 93.34% of the mineralogical composition of an ore sample in the LUM1 domain.

Higher muscovite/phengite (up to 3.78%) and quartz (up to 6.01%) contents are observed in the LUM2 domain, where muscovite/phengite contents are more than four times superior compared to those of other domains. Also, the EN1 domain exhibits higher quartz contents (up to 2.73%), confronting EN2, LUM1 and SUC domains.

Regarding Zn-bearing minerals, the most important are, in order of abundance: willemite, Zn-chlorite, franklinite, sphalerite, gahnite, and Zn-talc.

Zn-chlorite is the second most important Zn-bearing mineral present in the Vazante and North Extension mines. Sphalerite is quite restricted in the EN1, EN2 and LUM2 domains (<0.03%). Higher, but yet low, sphalerite contents are observed in the LUM1 and SUC (<1.34%) domains. Chiefly for sphalerite and galena the proportions in weight are expected to be higher due to their relatively higher densities.

Franklinite is distributed in all domains, and its highest percentages are from the LUM1 (<0.92%) and SUC (<1.34%) domains. Gahnite was only detected via MLA and is mostly present at LUM2 (<0.75%). Finally, talc is also a Zn-bearing mineral at Vazante. Zn-talc is commonly found in very low percentages, but reaches up to 0.72% in the LUM2 domains.

Based on numerical data regarding modal mineralogy it is possible to create correlograms, and analyse possible association among minerals. Franklinite is the only one positively correlated to willemite. In the EN1 and EN2 domains, the highest correlations between these minerals were observed, with correlation coefficients higher than 0.90 and 0.86, respectively. Interestingly, willemite does not show any other clear

positive correlation with other minerals in the LUM1, LUM2 and SUC domains. Sphalerite (-0.60), hematite (-0.59), quartz (-0.59), barite (-0.54), and greenockite (-0.55) are negatively correlated to willemite.

Galena, the main Pb mineral, does not exceed 0.36% on average in any domain. However, in the SUC domain, based on exposed surface, galena may count to up of 1.77% of the mineralogical composition of an ore sample.



Figure 13: Bar graphs of average contents of the main Zn-bearing and gangue minerals for each geo-mineralogical domain of Vazante and North Extension mines. Values calculated by MLA based on exposed surface.

Mineral association data point out that dolomite, hematite, and quartz are the most common minerals in contact with willemite particles and, therefore, are related to low willemite liberation rates. Hematite and dolomite show a clear negative correlation (-0.91), which may be related to the generation of tectonic-hydrothermal breccias and the

replacement of former dolomite by hematite and Fe-dolomite on host rocks. Only in the LUM1 and LUM2 domains, quartz is positively correlated to dolomite with a correlation coefficient higher than 0.80, whereas in the other domains it shows a negative correlation (*e.g.* correlation coefficient of -0.75 in EN2 domain) or no relation with the carbonates.

# Lithochemistry

The selected ore samples for lithochemical studies yielded Zn contents from 3.46 to 27%. The data from each domain is presented in ascending order of Zn content in Supplementary Material C and Fig. 14 to 16.

Zn, Fe, C, Ca, Si, and Mg, when converted from oxides to elements, are the main chemical compounds of Zn ore from Vazante and North Extension mines, combined they comprise 60% in average of the analyzed samples (Fig. 14).

Fe is highly variable, from 2.5% in the Zn-poor ore from the SUC domain to 26.7% in the Zn-poorest samples from the EN2 domain. Fe average contents in the Zn ore from the North Extension mine are 21.98% and 21.51% for EN1 and EN2 domains, respectively. In other domains, Fe percentages do not exceed 11.8% in Zn-rich samples. The lowest Fe average content (5.57%) is observed in the SUC domain. The North Extension Mine has an average Zn/Fe ratio of 0.625, varying from 0.17 to 1.41. In the Vazante Mine, the Zn/Fe ratio ranges from 1.1 to 3.06 with an average value of 2.05. Fe is slightly positively correlated with Zn (Fig. 14). However, in the EN2 domain, the Zn and Fe are negatively correlated, pointing out the effect of hematite breccias as host rocks.

Ca contents are also highly unsteady, varying from 3.53 to 17.95%. Ca, C and Mg exhibit similar distribution patterns, including negative correlation to Zn. Their highest percentages occur at Vazante Mine and the lowest in the North Extension Mine. Carbon varies from 2.17% to 11.5%, and Mg from 2.01% to 11.3%. Si contents are from 3.35%, at EN2 domain, to 13.75%, in the LUM1 domain.



Figure 14: Stacked column graph of the main chemical components of the Vazante and North Extension ore.

Ore samples show a positive correlation among Zn and Si, Ag, Pb, Se, As, and Ba with correlation coefficients larger than 0.44. Meanwhile, C, F, Al, Ca, Co, Mg, Mn, Rb, Sr, Ti, and Y are negatively correlated with Zn, yielding negative correlation coefficients higher than 0.43.

Si shows similar patterns to Zn, evidencing that willemite is the main Zn-bearing mineral. In the LUM2 domain, the Zn/Si ratios are quite lower, reaching 0.34, signalizing the presence of a different Si bearing mineral. The negative correlation between Mg and Zn is one of the most prominent (Fig. 15A). It points out the effects of the Zn-rich mineralizing fluids replacing dolomitic rocks. The negative correlations between Zn and Mg (Fig. 15C) are all over the five domains, but the ore from the Vazante Mine is Mg-enriched (Zn/Mg ratios = 1.97) compared to the North Extension Mine ore, which has an average Zn/Mg ratio of 3.65.

The AI contents tend to decrease while Zn increases, above all in the LUM2 domain (Fig. 15B). AI is positively correlated with Ce, Co, Cs, Hf, K, La, Li, Nb, Ni, Rb, Sc, Th and Ti, which are mostly of terrigenous origin.

Regarding Pb contents, the metal has a distinct behavior in relation to Zn. In general, Pb does not follow Zn, except in the SUC domain, where these elements show a positive correlation (15D). At EN1 and EN2 domains, Zn and Pb do not yield an evident correlation. In the LUM1 domain, Pb exhibits a flat pattern and its contents do not increase towards Zn-rich samples. However, LUM1 samples yield the greatest Pb contents. Also, in the LUM1 domain, Ag does not show a clear correlation with Zn, while in the other domains it exhibits a positive correlation (15E). Copper has a positive relationship with Zn, Pb, and Ag, except at LUM1 where it behaves otherwise, and its contents are higher (15F).

Arsenium U, Sb, Mo, Ge, P, W, and V are all correlated. Moreover, they are also correlated to Fe. As, U, Sb, and Mo, which are, substantially, more present in ore samples from the North Extension Mine (Fig, 15G, H, I, J, K). Therefore, besides to the higher Fe contents, the Northern Extension mine ore has a specific geochemical signature. In general, those elements assume flatter patterns in the LUM1, LUM2 and SUC domains, while are erratic in EN1 and EN2. Besides to Fe, As is clearly correlated to Zn. Uranium, in general, is positively correlated to Zn, except in EN2. Sb and Mo contents increase together with Zn. However, in the EN2 domain, Sb and Mo do not show a direct correlation to Zn.



Figure 15: Line graphs of diverse elements showing their distributions in the EN1, EN2, LUM1, LUM2, and SUC domains. Note that samples are organized in ascending order of Zn content for each domain.

Regarding Pb and Ag, the elements of interest besides Zn in Vazante, average Pb contents are between 2000 and 3000 ppm and Ag between 5 and 20 ppm. Agenriched samples (>25 ppm, up to 45 ppm) are chiefly from the SUC domain (Fig. 16).

Scatter diagram shows that only in the SUC domain Pb and Ag are faintly correlated (Fig. 16), possibly due to Ag contents in galena from SUC domain. Differently, in the LUM1 domain Pb forms a richer cluster distinct from other domains.



Figure 16. Ag versus Pb scatter diagram for the Vazante and North Extension ore samples.

## Discussions

#### The role of the nature of the host rocks

The main host rocks of the Zn ore from the Vazante and North Extension mines are dolomitic breccias. However, dolostones, metapelite, metabasite, and hematite breccias may host or be spatially related to orebodies.

The LUM2 domain has the greatest contents of terrigenous elements, such as Al, K, Rb, Sc, Co, Th, and La. Thorium, Sc, and to a lesser extend Co, are found in clay-rich sediments and unaffected by metamorphism and diagenesis (Rollinson, 1993).

Petrographic studies and MLA analysis revealed a higher content of quartz, zincian talc, and micas, including muscovite/phengite, and Zn-chlorite in ore samples collected close to metapelite layers. Moreover, chemical data yield higher contents of SiO<sub>2</sub> and elements of terrigenous origin (e.g., Al, K, Rb, Sc, Co, Th, and La) in the LUM2 samples, pointing out the influence of siliciclastic rocks for the formation of hydrothermal Al-bearing minerals due to fluid-rock interaction.

 $SiO_2$  is mainly incorporate in willemite structure. Nevertheless, in the LUM2 domain, a considerable amount of  $SiO_2$  derivate from quartz. In the LUM2 domain, willemite-poor samples contain as much  $SiO_2$  as willemite-rich samples from other domains, thus, generating a distinct trend (Fig.17). It is noted a lower willemite content in samples from the LUM2 domain, pointing out to the Zn distribution among other minerals, including Zn-talc and Zn-chlorite, as observed through petrographic studies.

These distinct characteristics are mainly observed in the LUM2 domain. However, it is reasonably expected those at LUM1 to a lesser extent, as well. In addition, the two domains are spatially related, and the more intense siliciclastic contribution is expected to create a regional pattern instead of a local shift. Furthermore, the LUM2 samples may reflect the mode of occurrence of ore as fine lenses, thus, generating a higher dilution effect. In other words, ore samples from the LUM2 domain might contain more host-rocks than ore samples from LUM1.



Figure 17. SiO<sub>2</sub> *versus* willemite scatter diagram. Note distinct trend formed by LUM2 ore samples due to its higher SiO<sub>2</sub> percentages and lower willemite contents. SiO<sub>2</sub> data from ICP-AES and willemite percentages from MLA analysis.

In ore hosted by metabasite, franklinite may count to 25% of the modal mineralogy and may outgrow willemite. Also, Zn-talc, quite rare in willemite ore, is commonly found. The increase in franklinite content in willemite ore was already noticed by Mcgladrey (2014). Franklinite lenses are only observed microscopically in willemite ore, which assumes darker colors close to metabasites, due to its great amount of franklinite inclusions in willemite crystals. Franklinite is a deleterious phase, mostly during smelting processes due to its higher fusion point compared to that of willemite. Therefore, the Zn distribution into franklinite, and in less extent into zincian talc, instead of willemite, contributes directly to a poor-quality ore. Moreover, the great abundance of franklinite inclusions into willemite crystals may contribute to a lower Zn recovery from willemite through flotation processes.

Hematite breccias commonly envelop willemite orebodies in the EN2 domain (Fig. 18). This fact is responsible for a distinct negative correlation between Fe and Zn and high Fe and hematite contents in the Zn-poor ore from the EN2 domain (e.g., sample D1.2S1: 25.5% of Fe; 42% hematite; and 4.34 % of Zn). Hematite breccia contains Zn either due to the presence of scattered willemite fragments, as observed in petrography, and due to the Zn-contents in hematite (up to 6%), as described by Monteiro (1997) and

Monteiro et al. (1999). Nowadays, according to production criteria, from 3% Zn in composition orebodies might be exploitable. Therefore, extra wariness should be taken on classifying orebodies in the EN2 domain, because Zn content reported on chemical assays possibly is not fully recovered. Future studies may access the effect of hematite breccias (type-3 breccia from Slezak, 2012; Slezak et al., 2014) on processing and on measuring how much zinc hematite breccias could include.

## Comparison of the Vazante and North Extension Mines

Slezak *et al.* (2014) divided the lithotypes of the North Extension mine into 4 types of breccias wherein Type 1 and 2 are distal dolomite breccias, Type 3 is a hematite breccia with low zinc content, and Type 4 breccia stands for willemite ore breccia. Although chemical assays from Type 4 breccia yield smaller contents of iron (<16 wt% Fe) when compared to data presented in this study, As, U, Sb, Mo, V, W, and Ge are twice as more present, on average, in the North Extension Mine ore comparing to the Vazante Mine ore. Moreover, the cited elements are correlated to Fe, exhibiting similar patterns to those in Fig.15G, H, I, J, K for EN1 and EN2 domains. Therefore, available data reinforce the Fe, As, U, Sb, Mo, V, W, and Ge enriched signature for the North Extension ore.

Those elements behave in an incompatible way in hydrothermal fluids and tend to incorporate to mineral phase in lower temperatures, such as in hematite exchanging Fe<sup>3</sup> for other elements with three valence electrons, such as V, As, U, and Mo. The higher contents of these elements in the North Extension ore may indicate different physical and chemical conditions for the precipitation of ore from those that predominated in the Vazante mine ore. If this reflects the fluid evolution in a single system, a zoned pattern may be recognized.

Hematite in the Vazante Mine was precipitated initially in association with willemite, chiefly (I) and (II), and dolomite during the main mineralizing event and it may show brittle-ductile deformation (Fig. 8F). Late hematite is also common and related to cataclase. In the North Extension Mine, hematite is mostly late in relation to willemite (I)

and (II), associated with late phases, such as Zn-chlorite and undeformed quartz, and exhibits brittle features.

The orebodies from North Extension mine were emplaced at lower levels than in the case of the Vazante mine. In addition, the North Extension orebodies are less uniform compared to those at Vazante (Figure 18), possibly due to post-ore processes, including brittle deformation and late mineralizing fluids circulation.

Lastly, in the North Extension Mine, willemite (I) and (II) portions, similar to those found in Vazante, are observed, chiefly in the EN1 domain. However, willemite-rich ore at North Extension is frequently replaced, in variable proportions, by late hematite and eventually undergo hydraulic fracturing, cataclase, and Zn remobilization. This is particularly important in the EN2 domain where the proximal host rocks were also directly affected. In the Vazante Mine, these post-mineralizing processes were less effective. In Vazante, specifically, willemite ore was mainly fractured and infilled by remobilized sulfides, which are not found in North Extension (*e.g.*, sphalerite (I), (II) and (III)), and partly replaced by structure-controlled saddle dolomite and subordinate hematite.

#### Zn-Pb-Ag relationship

Zn, Pb, and Ag are the elements of interest exploited in the Vazante and North Extension mines. This study demonstrated that those elements and their bearing minerals behave distinctively depending on different mineral generations, and mine and domain analyzed, far from the ideal scenario where Zn, Pb, and Ag ratios would be steady.

Lead is present mostly in galena and very rarely in anglesite. Ag was only found in sulfide form, as stromeyerite and jalpaite. Even though, Ag was also observed as native silver by Slezak (2012) and Slezak et al. (2014). The positive correlation between Pb and Ag in the Sucuri domain might indicated Ag contents in galena.

Jalpaite was only noticeable in franklinite-rich samples, associated with willemite (II), sphalerite, and chalcopyrite. Lemos (2011) described the Ag-Cu sulfide included in

willemite crystals from the North Extension Mine. Stromeyerite was found in sulfide-rich orebodies, associated with galena, sphalerite, greenockite, chalcocite, and covellite only in the LUM1, LUM2, and SUC domains, and in late veinlets with sphalerite, galena, chalcocite, and covellite, present in all domains.

Galena is largely distributed as inclusions, chiefly in willemite (I) and (II) and in dolomite crystals in all domains. In the LUM1 and SUC domains, galena is common within sulfide-rich orebodies of variable sizes. In the LUM2 domain, the sulfide-rich veins and veinlets eventually follow willemite ore veins. Also, galena is registered as late veinlet infilling, present in all domains.

In the SUC domain, Zn, Pb, and Ag are positively correlated and the Ag richest samples (<44.8 ppm) are found. In this domain, Zn-rich samples contain considerable Pb (0.44%), comparable to LUM1, the Pb-richest domain. In the SUC domain, the presence of restricted sulfide-rich bodies is the main control for Pb and Ag, and to a less extent Cu. At LUM1 and LUM2, a combination of the presence of sulfide-rich orebodies, different proportions of galena inclusions, late sulfide-rich veinlets and, to a less extent, the presence of oxidized orebodies may play a role into Pb and Ag distribution. However, in the LUM2 domain, Pb and Cu assume similar behaviors to those observed at SUC. The distinctive Cu behavior in the LUM1 domain is possibly related to the largest galena concentrations since galena is frequently substitute by chalcocite and covellite.

In the EN1 and EN2 domains, galena is observed included in willemite (I) and (II) and dolomite crystals, but mainly as randomly distributed late veinlets, in which stromeyerite is also described. The lower Pb and Ag contents at North Extension is attributed to the lack of larger sulfide-rich orebodies, mainly found in the Vazante Mine. Even though, samples 115-220 (Pb 87,000ppm; Cu 2,650ppm) and 60-136 (Pb 34,700ppm; Cu 191.5ppm) from Slezak et al. (2014) yield quite higher Pb and Cu contents, signalizing the possibility of the occurrence of sulfide-rich orebodies in the EN1 and EN2 domains at North Extension Mine, similar to those found in LUM1 and SUC domains.

Finally, Cu and Pb enrichment during alteration stages, as described in Figure 10, is presumably expected in any domain. Yet, Slezak et al. (2014) mention Ag phases overgrowing galena crystals in North Extension Mine ore.

#### Evolution of the Vazante and North Extension Deposits

Willemite crystals exhibit great textural variability. Willemite textural analysis sought to shed light on ore deposition, re-equilibration, deformation, mineral association and weathering processes related to Zn ore formation in the Vazante and North Extension mines. Willemite (I) displays colloform growth bands and fibrous-radiated textures, which might imply rapid precipitation from a colloidal solution and open-space filling. Willemite (II) is dominated by granoblastic crystals interpreted as a result of temperature-driven re-equilibration. Willemite (II) partly replaces willemite (I), is deformed mostly during the brittle-ductile regime, and is understood as related to the highest temperatures during the evolution of the Vazante and North Extension deposits. The most prominent willemite (II) concentrations are found within the SUC domain orebodies. Willemite (III) is very fine-grained, and replaces willemite (II) and (III) mainly from its borders or fissures. Willemite (III) registers the transition from the brittle-ductile regime to a cooler, brittle regime, regarding willemite stability.

Willemite precipitated during almost all the main ore event (Fig.12). Hematite is the main responsible for willemite substitution. It takes places chiefly under brittle regime and is mainly recognized in the North Extension Mine orebodies. The highest contents of hematite and barite in the North Extension ore suggest evolution towards more oxidizing conditions involved into willemite ore precipitation. These characteristics might be the result of formation of willemite orebodies at shallower positions in the North Extension Mine (Fig.18) when compared to Vazante.

The LUM1 and SUC domains are characterized by the thickest orebodies, > 3 m and > 5 m, respectively. Anastomosed sulfide-rich orebodies are frequently observed within these domains (Fig. 18). Yet, the highest Pb (0.48 %) and Ag (44.8 ppm) contents are found in the LUM1 and SUC domains. Monteiro (2002) and Monteiro et al. (2006, 2007) proposed that the mineralization at Vazante was formed as a result of mixing

between a hot (~250 to 300 °C), acidic, reducing, S-poor, metal-rich brine and a lowtemperature, more basic and diluted, metal-poor meteoric fluid. Progressive consumption of sulfur from this fluid would yield early sphalerite precipitation followed by willemite formation (Monteiro et al. 2006), explaining, thus, the presence of confined sulfide-rich bodies within thicker willemite bodies.

Appold & Monteiro (2009) through numerical modeling of hydrothermal mineralization in the Vazante Mine showed that willemite solubility is relatively insensitive to changes in temperature and log  $f_{O2}$ , but highly sensitive to changes in pH and salinity. In the other hand, sphalerite solubility is highly sensitive to changes in temperature, log  $f_{O2}$ , and salinity, and less susceptible to changes in pH. Therefore, the strong temperature dependence of sphalerite would have resulted in sphalerite being concentrated over a small area where the temperature gradient was highest.

Consequently, sulfide-rich orebodies would be concentrated along areas of interaction of initially hot fluids with the host rocks, such as along walls of veins as observed in LUM2 domain. Willemite larger bodies would be the result of fluid mixing at larger scales, within large open structures, that acted as fluid channels, resulting in the thickest orebodies in the LUM1 and SUC domain.

Overall, sulfide-rich orebodies are restricted within willemite orebodies. The latter are habitually seen, in different scales, involved by dolomite halos, which, in turn, are involved by a hematite-rich envelope (Fig. 5D and 6D). This observation suggests willemite was initially precipitated from hydrothermal fluids and the residual solutions turn more oxidized towards its total consumption. In addition, the most prominent hydrothermal alteration in the hangingwall zone, creating thicker brecciated halos, and the frequent presence of massive hematite lenses along the contact between ore lenses and host rock in the footwall zone, points out to the importance of descending fluids later canalized with the Vazante Fault. It might imply that the reduction of oxidizing descending fluids of meteoric origin occurred mainly within the hangingwall host rocks, mainly by means of fluid and rock interaction.



Figure 18. Geological cross-section of Lumiadeira and Sucuri sectors at Vazante Mine and North Extension Mine, with their signalized domains (LUM2, LUM1, SUC, EN1, and EN2).

### Ore technological aspects

This study has demonstrated that the nature of host rock is a relevant factor into Zn distribution in other minerals besides willemite in the Zn ore from the Vazante and North Extension mines. Although metabasites rarely host willemite ore, franklinite percentages reach up to 25% of the mineralogical composition and interstitial Zn-talc is frequently observed in willemite ore close to or hosted by metabasites. Such Zn-bearing mineral association may overcome willemite in Zn-content and contribute to low Zn recoveries. Franklinite is opposed to the best quality concentrates due to its Fe contents and high fusion point. Moreover, the high amounts of Zn-chlorite from metabasites might generate excessive very fine particles, thus contributing to the slime coating effect.

Zn-talc is occasionally, but not often, observed in willemite ore and might also be responsible for slime coating effect. In willemite ore hosted by dolomite breccias with metapelite layers, Zn-talc is described as a substantial Zn-bearing phase, present as much as 15%. Besides Zn, Zn-talc also contains Mg, which is monitored during beneficiation processes due to its deleterious capacity as MgO during electrolysis of the

Vazante Zn concentrates (Martins, 2013). Comparing MLA and chemical data, it was observed that the Mg/dolomite ratio does not vary beyond 0.10 and 0.13 in any domain, signalizing that other Mg-bearing phases besides dolomite, such as Zn-talc and Zn-chlorite do not have a significant effect on Mg contents in concentrates from the Vazante and North Extension mines.

Regardless of prevalent brittle deformation, eventual hematite annealing around willemite crystals and high hematite percentages at North Extension mine, its Zn ore demonstrated good quality regarding willemite liberation and Zn recovery (Lemos, 2011, Vargas *et al.* 2017), even better than any other block of Vazante Mine (Lemos *et al.* 2017). In EN1 domain, willemite orebodies are very similar to those from the Vazante Mine, in which willemite (I) or (II) are prevalent, Zn-rich banded willemite ore are found, and willemite masses preserve its precipitation textures.

MLA and petrographic observations distinguish the significant presence of quartz crystals of variable sizes in the Lumiadeira sector, mostly in the LUM2 domain. Due to its superior hardness in relation to dolomite, the main gangue mineral, and combined with a higher mica content, also signalized in the Lumiadeira sector, it may generate different responses and products during grinding. Future studies could possibly measure the impact of these different characteristics in host rocks on the Lumiadeira ore processing.

#### Metallurgical performance

The best metallurgical performances, classified as A and B, are from the LUM1, SUC and EN1 domains. On the other hand, the LUM2 and EN2 domains only register C and D performances, the worse ones.

The LUM1 domain ore only performs good Zn recoveries, classified as A and B. The SUC domain may produce A, B, C, and D metallurgical performances. The two domains are quite similar, both are represented by thick, continuous willemite ore lenses hosted by the same host rocks, and contain subordinated sulfide-rich orebodies. The C and D metallurgical performances in the SUC domain may be explained by the presence of metric, barren, dolostone fragments included within thicker willemite orebodies (Fig. 5F).

The low metallurgical recoveries from LUM2 might be related to a higher dilutional factor, since its orebodies are, commonly thin, and tend to vanish within the host rocks. In addition, the slime coating effect produced by clay-minerals from the metapelite host rocks and the presence of Zn-bearing minerals other than willemite, such as Zn-talc and Zn-chlorite, characteristic of the LUM2 domain possibly contribute to low metallurgical recoveries.

For the EN2 domain, brittle deformation on willemite ore in association with late oxidized fluid circulation remobilized and dispersed willemite and Zn. Also, high contents of hematite may have a negative effect on willemite concentration. Finally, the EN1 domain contains willemite ore similar to those found in the LUM1 and SUC domains, which is responsible for good metallurgical performance in these three geomineralogical domains.

# Conclusions

The Vazante and North Extension mines present specific geological, chemical and mineralogical signatures in their geo-mineralogical domains. Chemical, mineralogical, and geological characteristics and structural analysis indicate that the orebodies in both mines are the result of an evolving mineral system with singular signatures in each portion. In comparison, Vazante orebodies are thicker, sulfide richer, and generally more continuous. At North Extension Mine, brittle structures preponderate, orebodies are less continuous, and hematite richer, owing to the shallower depths and a significant contribution of late oxidizing hydrothermal fluid circulation.

In the Lumiadeira sector, at Vazante Mine, LUM1 and LUM2 domains are distinct, mostly, due to their orebodies size and extension. The LUM1 domain contains higher sulfide content, mainly galena, and consequently higher Pb percentages. Positive anomalies of elements of terrigenous origin, such as Al, K, Rb, Sc, Co, Th, and La, in the LUM2 refer to the more frequent presence of metapelites as host rocks in the Lumiadeira sector. The effects of greater quartz and mica content, chiefly in LUM2
domain, might be evaluated in future studies. Additionally, regarding operational characteristics, in the LUM2 is expected a higher dilutional factor and more uncertainties due to the randomly distribution and less continuity of its ore lenses.

Due to their orebodies largest thickness and extension, and frequent massive willemite ore portions, the LUM1, SUC, and EN1 domains are interpreted as the best domains regarding Zn concentration from willemite ore. Adding the interest into Pb and Ag exploitation, the LUM1 and SUC domains are highlighted, owing to their highest Pb and Ag percentages and the specific sulfide-rich ore mode of occurrence. Moreover, as the SUC domain yields constant ratios, such as Pb/Ag, Zn/Pb, Zn/Ag, and Zn/Fe, such characteristics might contribute to better planning.

The EN1 and EN2 domains, in general, contain similar willemite ore as reported for the Vazante Mine. Major differences are the higher hematite and Fe percentages, the lack of sulfide-rich orebodies, excluding late sulfide veinlets, and brittle deformation in greater extent. The Fe content from EN1 and EN2 ore is a limiting factor, therefore, creating the necessity of blending EN1 and EN2 ore with Fe-poor ore from the Vazante mine.

Hematite breccias are interpreted as the result of late- to post-mineralizing event, due to oxidized fluid circulation that replaced dolostone, dolomite breccias, and willemite ore, above all in the North Extension Mine, in the EN2 domain. Largely due to the effects of hematite breccia on willemite ore, the EN2 domain might be the worse of the five geomineralogical domains of the Vazante and North Extension mines, with respect to the current processes for willemite concentration and zinc recovery applied on Zn ore from those mines.

Chemical composition, distinct mineral assemblages, including Zn-bearing minerals, and mineral textures shed light on the influence that host rocks might have on ore from the Vazante and North Extension mines.

Metabasic dikes influence willemite ore thermally and contribute, somehow, to franklinite and Zn-talc formation. Metapelite layers have an important role in the formation of Al-, Mg-, and K-bearing minerals, such as Zn-chlorite, Zn-talc, and

muscovite/phengite in the willemite ore. Finally, when hosted by hematite breccia, the willemite ore is, commonly, comminuted and more restricted than in the case hosted by dolomite breccias.

Due to the influence of the nature of the host rocks into the composition and processing of Zn-ore from the Vazante and North Extension mines, the importance of the development of a lithological model prior to a geometallurgical model is highlighted.

The implementation of geometallurgy in a mining project is based on the knowledge on the ore body variation, besides its effects on ore processing and the final products. Each of the five geo-mineralogical domains of the Vazante and North Extension mines has its own signature and variations, which rely on geological and mineralogical aspects as herein demonstrated. Those variations might be quantitatively evaluated and monitored aiming better planning strategies.

# References.

- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harahssheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. Hydrometallurgy. Vol: 149, p. 153-167.
- Appold, M.S., Monteiro, L.V.S., 2009. Numerical modeling of hydrothermal zinc silicate and sulfide mineralization in the Vazante deposit, Brazil. Geofluids. Vol: 9, p. 96-115. doi: 10.1111/j.1468-8123.2009.00245.x
- Azmy, K., Kaufman, A.J., Misi, A., Oliveira, T.F., 2006. Isotope stratigraphy of the Lapa Formation, São Francisco Basin, Brazil: implications for Late Neoproterozoic glacial events in South America. Precambrian Research Vol: 149, p. 231–248.
- Babinski, M.; Monteiro, L.V.S.; Fetter, A.H.; Bettencourt, J.S.; Oliveira, T.F., 2005. Isotope geochemistry of the mafic dikes from the Vazante nonsulfide zinc deposit, Brazil. Journal of South American Earth Sciences. Vol: 18, p. 293-304.
- Baia, F.H., 2003. Brechas hidrotermais da mina do Cercado e das ocorrências Olho D'água, Mata II e Pamplona: implicações metalogenéticas e prospectivas para zinco na região de Vazante, MG. Master's Dissertation. Intituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas. 181 p.

- Bechir, J.L.C., Metsavaht, V., Martins, E.L.C., de Souza, A.D., Lopes, L.M.C., de Lima, J.R.B., de Oliveira, C.A.M., Melo, J.M.C., 2016. Determination of ideal grinding product size for zinc flotation in Vazante Unit – Votorantim Metais. In: 24<sup>th</sup> World Mining Congress Proceedings: Mineral Processing. Rio de Janeiro. P. 111-117.
- Bhering, A.P., 2009. Classificação do Maciço Rochoso e Caracterização das Brechas da Mina Subterrânea de Vazante – MG. Viçosa. Master's Dissertation. Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.
- Biava, A. A. R. & Rezende, F. E. O., 2006. Flotação de chumbo e zinco na Votorantim Metais. In A. P. Chaves (Ed.), Teoria e prática do tratamento de minérios: flotação, o estado da arte no Brasil. 4ª ed., pp. 187-214. São Paulo: Signus.
- Boni M., Terracciano R., Balassone G., Gleeson S.A., Matthews A., 2011. The carbonate-hosted willemite prospects of the Zambezi Metamorphic Belt (Zambia). Mineral Deposita. Vol: 46, p. 707-729.
- Botura Neto. B., 2017. Unidade Vazante Geometalurgia: correlações geológicas com performance de blocos. Internal Nexa report. Unpublished.
- Brugger, J., McPhail, D.C., Wallace, M. and Waters, J., 2003. Formation of willemite in hydrothermal environments. Economic Geology. Vol:98, p. 819–836.
- Choulet, F., Barbanson, L., Buatier, M., Richard, J., Vennemann, T., Ennaciri, A., Zouhair, M., 2016. Characterization and origin of low-T willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) mineralization: the case of the Bou Arhous deposit (High Atlas, Morocco). Miner Deposita. Vol: 52, p. 1085-1102. doi:10.1007/s00126-016-0690-8
- Dardenne, M. A., 1979. Les minéralisations plomb-zinc du Groupe Bambui et leur contexte géologique. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France.
- Dardenne, M.A., 2000. The Brasília Fold Belt, In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), Tectonic Evolution of South America. 31<sup>st</sup> International Geological Congress, Rio de Janeiro, pp. 231–263.
- Dardenne M.A., Freitas-Silva F.H., Souza J.C.F., Campos J.E.G. (1998). Evolução tectono-sedimentar do Grupo Vazante no contexto da Faixa de Dobramentos Brasília. In: SBG, XXXX Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, Resumos, p. 26.
- Freitas-Silva F.H., Dardenne M.A., 1997. Pb/Pb isotopic patterns of galenas from Morro do Auro (Paracatu Formation), Morro Agudo/Vazante (Vazante Formation) and Bambuí Group deposits. *In*: South American Symposium on Isotope Geology, I, Campos de Jordão, Extended Abstracts, p 118-120.
- Hitzman, M.W.; Reynolds, N.; Sangster, D.F.; Allen, C.R.; Carman, C., 2003. Classification, Genesis, and Exploration Guides for Non-Sulfide Zinc Deposits. Economic Geology, Vol: 98, p.685–714.

- Lamberg, P., 2011. Particles the bridge between geology and metallurgy. *In:* Conference in Mineral Engineering, Proceedings, Lulea, Suécia, p. 1 16.
- Large, D., 2001. The geology of non-sulphide zinc Deposits an Overview. Erzmetall, Vol: 54(5), p. 264-276.
- Lemos. M.G., 2011. Caracterização geológica e tecnológica do minério de zinco do Extremo Norte da Mina de Vazante, Minas Gerais. Master's Dissertation. Universidade de Campinas, Brasil. 103 p.
- Lemos, M.G.; Bechir, J.L.C.; Lopes, L.M.C.; Souza, A.D.; Bhering, A.P.; Martins, E.L.C.; Caldas, L.A.; Campos, F.G.R.G.; Carmos, L.F.A.; Arantes, M.P.O.; Silva, M.P.; Metsavaht, V., 2015. Geometalurgia – integrando mina e beneficiamento para aumento da produtividade – Vazante, MG. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Matalurgia Extrativa – Poços de Caldas MG. 11 p.
- Lund, C., Lamberg, P., 2014. Geometallurgy A tool for better resource efficiency. Europen Geologist. Vol: 37. p. 38-43
- Marini, O.J, Fuck, R.A, Danni, J.C, Dardenne, M.A. 1981. A evolução geotectônica da Faixa Brasília e de seu embasamento. In: Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas Marginais, Anais, CPM/SBG, p. 100–115.

Martins, E.L.C., 2013. Investigação dos efeitos de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise de zinco e na qualidade dos depósitos metálicos. Master's Disseration. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. 111 p.

- Mcgladrey, A. J., 2014. The integration of Physical Rock Properties, Mineralogy and Geochemistry for the Exploration of Large Zinc Silicate Deposits: A case Study of the Vazante Zinc Deposits, Minas Gerais, Brazil. Master's Disseration. Queen's University. Kingston, ON. 177 p.
- Mcgladrey, A. J.; Olivo, G.; Silva, A.M.; Oliveira, G.D.; Botura Neto, B.; Perrouty, S., 2017. The integration of Physical Rock Properties, Mineralogy and Geochemistry for the Exploration of Large Zinc Silicate Deposits: A case Study of the Vazante Zinc Deposits, Minas Gerais, Brazil. Journal of applied Geophysics Vol: 137, p. 400-416.
- Misi, A., Azmy, K., Kaufman, A.J., Oliveira, T.F., Sanches, A.L. Oliveira, G.D., 2014. Review of the geological and geochronological framework of the Vazante sequence, Minas Gerais, Brazil: Implications to metalogenic and phosphogenic models. Ore Geology Reviews, Vol: 63, p. 76-90.
- Mondillo, N., Boni, M., Joachimski, M., Santoro, L., 2017. C-O Stable Isotope Geochemistry of Carbonate Minerals in the Nonsulfide Zinc Deposits of Middle East: A Review. Minerals: 7, 217.

- Monteiro, L.V.S., 1997. Contribuição à gênese das mineralizações de Zn da Mina de Vazante, Vazante, MG. Masters Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 159p.
- Monteiro, L.V.S., 2002. Modelamento metalogenético dos depósitos de zinco de Vazante, Fagundes e Ambrósia, associados ao Grupo Vazante, Minas Gerais. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 317p.
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Spiro, B., Graça, R., Oliveira, T.F. de, 1999. The Vazante zinc mine, Minas Gerais, Brazil: Constraints on willemitic mineralization and fluid evolution. Exploration Mining and Geology, Vol: 8, p.21-42.
- Monteiro, L.V.S.; Bettencourt, J.S.; Juliani, C.; Oliveira, T.F., 2006. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. Ore Geology Reviews, Vol: 28, p. 201-234.
- Monteiro, L.V.S.; Bettencourt, J.S.; Juliani, C.; Oliveira, T.F., 2007. Nonsulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, MG, Brazil: mass balance and stable isotope constraints on the hydrothermal alterations. Gondwana Research, Vol: 11, p. 362-381.
- Oliveira, G.D. (2013) Reconstrução paleoambiental e quimioestratigrafia dos carbonatos hospedeiros do depósito de zinco silicatado de Vazante, MG. Master's Dissertation. Universidade de Brasília, DF. 95 p.
- Olivo, G., Monteiro, L., Baia, F., Slezak, P., Carvalho, I., Fernandes, N., Oliveira, G., Botura Neto, B., McGladrey, A., Silva, A., Moura, M., Layton-Matthews, D., 2018. The Proterozoic Vazante Hypogene Zinc Silicate District, Minas Gerais Brazil: A review of the ore system applied to mineral exploration. Minerals 8, 22.
- Pinho, J.M.M., 1990. Evolução Tectônica da mineralização de zinco de Vazante. Masters Dissertation, Universidade de Brasília. DF. 115 p.
- Pimentel, M. M., Dardenne, M. A., Fuck, R. A., Viana, M. G., Junges, S. L. Fischel, D. P., Seer, H. J., Dantas, E. L., 2001. Nd isotopoes and the provenance of detrital sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, Central Brazil. Journal of South American Earth Sciences Vol: 14, p. 571-585.
- Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Buhn B., Matteini M., Dardenne, M.A. Alvarenga, C.J.S. & Armstrong. R.A., 2012. Provenance of the Vazante Group: New U–Pb, Sm–Nd, Lu–Hf isotopic data and implications for the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt. Gondwana Research Vol: 21, p. 439–450.
- Rollinson, H.R., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific and Technical, England. 352 p.
- Rostirrola, S.P., Mancini F., Reis Neto, J.M., Figueira, E.G., 2002. Análise estrutural da mina de Vazante e Adjacências: Geometria, Cinemática e Implicações para a hidrogeologia. Revista Brasileira de Geociências. Vol: 32(1), p. 59-68.

- Saini-Eidukat, B., Melcher, F., Göttlicher, J., Steininger, R. 2016. Chemical Environment of Unusually Ge- and Pb-Rich Willemite, Tres Marias Mine, Mexico. Minerals, 6: 1-20; doi:10.3390/min6010020.
- Sangster, D.F., 2003. A Special Issue Devoted to Nonsulfide Zinc Deposits: A New Look. Econ. Geol. Vol: 98, p. 683-684.
- Schneider J, Boni M, Laukamp C, Bechstädt T, Petzel V., 2008. Willemite (Zn2SiO4) as a possible Rb–Sr geochronometer for dating nonsulfide Zn–Pb mineralisation: examples from the Otavi Mountainland (Namibia). Ore Geology Reviews. Vol: 33, p. 152–167.
- Slezak, P.R., Olivo, G.R., Oliveira, G.D., Dardenne, M.A., 2014. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Vazante Northern Extension zinc silicate deposit, Minas Gerais, Brazil. Ore Geology Reviews. Vol: 56, p. 234-257.
- Uhlein, A.; Fonseca, M.A.; Seer, H.J.; Dardenne, M.A., 2012. Tectônica da Faixa de Dobramentos Brasília Setores Setentrional e Meridional. Geonomos Vol: 20(2), p. 1-14.
- Vargas, F.; Demuner, L.R.; Afonso, C.L.; Bechir, J.L.C; Souza, L.H., 2017. Impacto da litologia da rocha encaixante nos contaminantes encontrados no concentrado de zinco. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Matalurgia Extrativa – Belém PA. 8 p.
- Vieira, M.C.A., 2016. Metodologia para prever recuperação de zinco em planta de beneficiamento. Master's Dissertation, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 176p.

Total	Smithsonite	Zircon	Epidote	Albite	Zn ta lc	Pyromorphite	Jalpaite	Muscovite/phengite	Barite	Apatite	Quartz	Rutile	Ilmenite	Hematite	Ankerite	Calcite	Dolomite	Pyrite	Willemite	Descloizite	Galena	Sphalerite	Zn chlorite	Cerussite	Gahnite	Franklinite	Calcocite	Titanite		Sample	Domain
98,99	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,27	0,18	0,07	3,15	0,00	0,01	25,49	0,00	0,77	65,07	0,03	3,98	0,00	0,08	0,02	0,47	0,00	0,15	0,06	0,00	0,00	%	D1.1S1	EN1
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,50	0,06	0,05	2,45	0,00	0,00	25,61	0,00	0,15	61,32	0,01	8,13	0,00	0,08	0,03	1,36	0,00	0,15	0,08	0,00	0,00	%	D1.1S2	EN1
88,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,21	0,16	0,06	1,50	0,01	0,00	22,28	0,03	0,25	63,00	0,04	11,04	0,00	0,02	0,02	0,88	0,00	0,28	0,09	0,00	0,00	%	D1.1S3	EN1
99,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,22	0,09	0,13	2,88	0,01	0,00	25,41	0,00	0,46	56,16	0,00	13,71	0,00	0,03	0,01	0,55	0,00	0,19	0,06	0,00	0,00	%	D1.154	EN1
99,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,28	0,11	0,03	3,36	0,00	0,00	26,73	0,00	0,26	49,24	0,13	17,07	0,00	0,01	0,00	2,40	0,00	0,20	0,11	0,00	0,00	%	D1.1S5	EN1
99,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,10	0,00	0,31	0,21	0,10	3,38	0,00	0,00	22,00	0,00	0,37	53,37	0,00	18,32	0,00	0,03	0,00	1,37	0,00	0,13	0,09	0,00	0,00	%	D1.1S6	EN1
86'66	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,15	0,00	0,19	0,09	0,05	2,60	0,00	0,00	39,24	0,00	0,27	29,54	0,00	26,23	0,00	0,03	0,01	1,08	0,00	0,29	0,16	0,00	0,00	%	D1.137	EN1
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,11	0,24	0,09	2,86	0,00	0,00	38,22	0,00	0,13	26,63	0,00	30,43	0,00	0,01	0,00	0,74	0,03	0,15	0,23	0,00	0,00	%	D1.1S8	EN1
99,98	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09	0,01	0,00	0,16	0,03	0,17	2,86	0,00	0,00	31,27	0,00	0,47	29,51	0,00	33,47	0,00	0,01	0,01	1,49	0,06	0,19	0,17	0,00	0,00	%	D1.1S9	EN1
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,17	0,14	2,23	0,00	0,00	41,01	0,00	0,48	16,61	0,00	38,08	0,00	0,01	0,01	0,75	0,13	0,09	0,22	0,00	0,00	%	D1.1S10	EN1
88,66	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,17	1,11	0,00	0,00	42,40	0,00	0,25	49,95	0,00	5,18	0,00	0,00	0,00	0,63	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00	%	0 D1.2S1	EN2
99,81	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,08	1,10	0,00	0,00	36,92	0,00	0,05	51,85	0,00	9,07	0,00	0,01	0,00	0,46	0,00	0,09	0,07	0,00	0,00	%	D1.2S2	EN2
99,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	1,46	0,00	0,00	32,68	0,00	0,23	52,03	0,00	12,35	0,00	0,00	0,00	0,57	0,01	0,09	0,06	0,05	0,00	%	D1.2S3	EN2
99,82	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,06	1,10	0,00	0,00	36,89	0,00	0,29	41,81	0,00	18,77	0,00	0,00	0,00	0,57	0,03	0,12	0,10	0,00	0,00	%	D1.254	EN2
99,75	0,04	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,09	0,01	0,09	1,17	0,00	0,00	26,26	0,00	0,10	50,72	0,00	20,42	0,00	0,01	0,00	0,50	0,00	0,12	0,12	0,00	0,00	%	D1.2S5	EN2
99,63	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,04	0,10	1,31	0,00	0,00	32,62	0,00	0,18	38,74	0,00	25,53	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00	0,07	0,15	0,00	0,00	%	D1.2S6	EN2
99,43	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,07	0,07	1,51	0,00	0,00	29,47	0,00	0,08	36,94	0,00	30,61	0,00	0,01	0,00	0,45	0,00	0,02	0,16	0,00	0,00	%	D1.257	EN2
99,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,12	1,49	0,00	0,00	37,45	0,00	0,14	25,62	0,00	33,95	0,01	0,01	0,00	0,46	0,00	0,07	0,19	0,00	0,00	%	D1.2S8	EN2
99,53	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,09	0,04	1,85	0,00	0,00	31,16	0,00	0,32	24,21	0,01	40,99	0,01	0,02	0,01	0,56	0,00	0,02	0,22	0,00	0,00	%	D1.2S9	EN2
99,40	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,10	0,12	2,26	0,00	0,00	27,66	0,00	0,21	23,97	0,00	44,39	0,00	0,01	0,00	0,46	0,03	0,02	0,14	0,00	0,00	%	D1.2510	EN2
	L	1	1				L	L	L	L	L	L	L	I	L	L	L	L												0	

# Supplementary material A: Modal mineralogy based on exposed surface area from MLA analysis.

Total	Smithsonite	Zircon	Epidote	Albite	Zn talc	Pyromorphite	Jalpaite	Muscovite/phengite	Barite	Apatite	Quartz	Rutile	Ilmenite	Hematite	Ankerite	Calcite	Dolomite	Pyrite	Willemite	Descloizite	Galena	Sphalerite	Zn chlorite	Cerussite	Gahnite	Franklinite	Calcocite	Titanite		Sample	Domain
99,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,03	0,69	0,00	0,00	2,16	0,00	0,02	93,34	0,00	2,49	0,01	0,01	0,49	0,53	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	%	D2.1S1	LUM1
99,99	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,10	0,03	0,20	1,83	0,00	0,00	4,63	0,00	0,13	86,00	0,01	3,59	0,17	0,09	0,10	2,50	0,01	0,15	0,42	0,00	0,00	%	D2.1S2	UM1
100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,41	0,04	0,03	0,99	0,00	0,00	4,91	0,00	0,09	84,34	0,00	8,35	0,03	0,25	0,15	0,25	0,01	0,02	0,06	0,01	0,00	%	D2.1S3	LUM1
100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,13	0,02	1,96	0,00	0,00	6,56	0,00	0,13	76,01	0,02	11,62	0,03	0,32	0,68	0,73	0,05	0,03	0,81	0,03	0,00	%	D2.154	LUM1
99,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,82	0,03	0,09	0,62	0,00	0,00	10,46	0,00	0,16	69,05	0,00	16,15	0,01	0,60	0,19	0,83	0,02	0,00	0,92	0,01	0,00	%	D2.1S5	LUM1
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,16	0,01	0,10	0,85	0,00	0,00	10,01	0,00	0,04	64,49	0,00	22,39	0,05	0,38	0,29	1,00	0,00	0,02	0,19	0,01	0,00	%	D2.1S6	LUM1
99,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,32	0,00	0,06	1,10	0,00	0,00	8,39	0,00	0,04	68,34	0,00	18,93	0,04	0,31	0,67	1,20	0,00	0,04	0,48	0,01	0,00	%	D2.157	LUM1
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,03	0,05	0,70	0,00	0,00	10,32	0,00	0,05	58,68	0,00	28,75	0,02	0,20	0,12	0,62	0,00	0,01	0,33	0,00	0,00	%	D2.1S8	LUM1
99,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,86	0,00	0,00	8,90	0,00	0,05	57,73	0,00	30,79	0,17	0,10	0,05	0,89	0,06	0,05	0,24	0,02	0,00	%	D2.1S9 [	LUM1
100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,15	0,78	0,00	0,00	12,34	0,00	0,22	46,23	0,00	38,66	0,03	0,12	0,04	0,84	0,12	0,00	0,42	0,00	0,00	%	)2.1S10	LUM1
99,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	1,32	0,00	0,06	6,01	0,02	0,00	2,89	0,00	0,01	84,62	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00	1,29	0,00	0,12	0,04	0,00	0,00	%	D2.2S1	LUM2
99,99	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,12	0,01	0,03	6,00	0,00	0,00	3,93	0,00	0,09	80,92	0,00	6,00	0,00	0,06	0,00	1,41	0,00	0,30	0,04	0,00	0,00	%	D2.2S2	LUM2
99,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,01	0,00	3,78	0,05	0,06	5,28	0,01	0,00	5,77	0,00	0,01	72,69	0,00	8,25	0,00	0,04	0,00	2,21	0,00	0,30	0,38	0,00	0,00	%	D2.2S3	LUM2
99,94	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	1,16	0,00	0,04	5,36	0,01	0,00	5,98	0,00	0,02	74,03	0,01	11,65	0,07	0,01	0,03	1,03	0,00	0,38	0,09	0,00	0,00	%	02.254	LUM2
99,95	0,00	0,01	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	1,76	0,01	0,03	4,11	0,00	0,00	5,47	0,00	0,04	72,86	0,01	11,62	0,00	0,01	0,01	2,69	0,00	0,56	0,63	0,00	0,00	%	D2.2S5	LUM2
99,92	0,05	0,00	0,00	0,04	0,08	0,00	0,00	1,00	0,02	0,04	3,51	0,00	0,00	7,43	0,00	0,03	69,72	0,04	14,67	0,03	0,06	0,01	2,41	0,00	0,38	0,41	0,00	0,00	%	D2.2S6 [	LUM2
99,98	0,00	0,02	0,00	0,02	0,25	0,00	0,00	0,69	0,01	0,08	4,47	0,00	0,00	6,72	0,03	0,02	65,53	0,00	19,57	0,00	0,03	0,00	1,79	0,00	0,60	0,16	0,01	0,00	%	02.257	
99,98	0,01	0,00	0,00	0,01	0,16	0,00	0,00	0,33	0,03	0,03	3,30	0,01	0,00	12,61	0,00	0,12	54,14	0,00	27,47	0,00	0,03	0,00	1,06	0,02	0,33	0,31	0,00	0,00	%	02.2S8 [	LUM2
99,70	0,19	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,91	0,12	0,05	1,72	0,00	0,00	8,19	0,00	0,41	59,49	0,00	24,85	0,00	0,01	0,00	2,65	0,00	0,31	0,69	0,00	0,00	%	02.2S9 D	LUM2
99,97 1	0,01	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,55	0,02	0,03	3,29	0,00	0,00	8,51	0,00	0,20	50,62	0,00	32,96	0,01	0,08	0,00	1,88	0,00	0,75	0,81	0,00	0,00	%	2.2510	LUM2
.00,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,17	0,03	0,15	0,59	0,00	0,00	3,05	0,00	0,18	87,38	0,02	6,09	0,00	1,77	0,05	0,34	0,00	0,02	0,12	0,00	0,00	%	D3S1	SUC
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,36	0,00	0,01	1,36	0,00	0,00	4,01	0,00	0,53	37,34	0,00	5,31	0,00	0,04	0,13	0,60	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	%	D3S2	SUC
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00	0,01	0,04	0,10	0,51	0,01	0,00	6,08	0,00	0,56	30,63	0,00	10,11	0,00	0,29	0,02	0,99	0,07	0,05	0,47	0,00	0,00	%	D3S3	SUC
99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00	0,01	0,04	0,10	0,51	0,01	0,00	6,08	0,00	0,56	30,63	0,00	10,11	0,00	0,29	0,02	0,99	0,07	0,05	0,47	0,00	0,00	%	D354	SUC
99,70	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,06	0,02	0,16	0,26	0,01	0,00	8,97	0,00	1,94	72,00	0,00	13,84	0,00	0,06	0,04	1,50	0,00	0,05	0,78	0,00	0,00	%	D3S5	SUC
99,97 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,03	0,04	0,00	0,38	0,00	0,00	7,39	0,00	0,13	72,07 (	0,03	15,39	0,00	0,19	0,14	3,07	0,00	0,01	0,91	0,00	0,00	%	D3S6	SUC
00,00 1	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,90	0,00	0,00	6,64	0,00	0,78	57,23	0,00	22,96	0,01	0,11	0,09	0,88	0,00	0,05	0,20	0,00	0,00	%	D3S7	SUC
00,00 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,01	0,00	0,08	0,26	0,01	0,70	0,00	0,00	9,63	0,00	1,15	58,86 t	0,02	25,31	0,00	0,31	0,22	2,69	0,02	0,01	0,61	0,00	0,00	%	D3S8	SUC
99,86 1	0,01	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,01	0,06	0,09	0,69	0,02	0,00	10,57	0,00	0,85	50,41 5	0,01	22,96 :	0,01	0,36	0,38	1,82	0,07	0,09	1,34	0,01	0,00	%	D3S9 1	SUC
.00,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,87	0,00	0,00	8,71	0,00	0,95	51,76	0,00	35,72	0,00	0,22	0,29	0,99	0,00	0,01	0,33	0,00	0,00	%	<b>D3S10</b>	SIC

																									_
Domain	Sample		Unknown	Titanite	Calcocite	Franklinite	Gahnite	Cerussite	Zn_Chlorite	Sphalerite	Galena	Descloizite	Pyrite	Dolomite	Calcite	Hematite	Quartz	Apatite	Barite	Muscovite/phengite	Pyromorphite	Zn talc	Albite	Smithsonite	Free Surface
EN1	D1.1S1	%	0.38	0.00	0.00	0.12	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.68
EN1	D1.1S2	%	0.88	0.00	0.00	0.13	0.02	0.00	0.15	0.00	0.10	0.00	0.00	6.20	0.11	0.68	0.98	0.09	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	89.61
EN1	D1.1 S3	%	0.79	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.12	0.00	0.01	0.00	0.00	2.44	0.03	0.21	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	95.71
EN1	D1.1S4	%	0.91	0.00	0.00	0.07	0.02	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.00	4.90	0.07	0.59	0.80	0.06	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	92.40
EN1	D1.1S5	%	1.17	0.00	0.00	0.18	0.05	0.00	0.08	0.00	0.08	0.00	0.00	3.35	0.23	0.82	0.57	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	93.43
EN1	D1.1S6	%	0.37	0.00	0.00	0.10	0.05	0.00	0.10	0.00	0.05	0.00	0.00	2.27	0.01	0.49	0.54	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	95.97
EN1	D1.1S7	%	1.24	0.00	0.01	0.20	0.07	0.00	0.15	0.00	0.10	0.00	0.00	5.03	0.24	1.03	1.84	0.07	0.01	0.01	0.08	0.02	0.00	0.00	89.90
EN1	D1.1S8	%	2.61	0.00	0.00	0.36	0.06	0.02	0.75	0.00	0.12	0.00	0.00	10.35	0.42	1.69	4.41	0.32	0.08	0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	78.63
EN1	D1.1S9	%	2.40	0.00	0.00	0.19	0.02	0.00	0.22	0.01	0.06	0.00	0.00	6.91	0.17	0.83	2.10	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	86.98
EN1	D1.1S10	%	0.56	0.00	0.00	0.29	0.05	0.00	0.27	0.00	0.10	0.00	0.00	7.28	0.28	1.27	3.59	0.39	0.03	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	85.81
EN2	D1.2S1	%	0.57	0.00	0.00	0.72	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.28	0.00	6.96	0.15	1.62	0.51	0.16	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	88.78
EN2	D1.2S2	%	2.65	0.00	0.00	0.10	0.60	0.00	0.21	0.00	0.04	0.00	0.00	29.32	0.01	1.29	1.98	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	63.65
EN2	D1.2S3	%	2.52	0.00	0.00	0.17	0.28	0.00	0.30	0.00	0.02	0.00	0.00	22.54	0.01	1.36	2.97	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.34	69.35
EN2	D1.2S4	%	2.79	0.00	0.05	0.10	0.43	0.01	0.74	0.00	0.04	0.00	0.00	28.77	0.29	1.50	3.09	0.01	0.06	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	62.00
EN2	D1.2S5	%	2.79	0.00	0.05	0.10	0.43	0.01	0.74	0.00	0.04	0.00	0.00	28.77	0.29	1.50	3.09	0.01	0.06	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	62.00
EN2	D1.2S6	%	1.75	0.00	0.00	0.15	0.16	0.01	0.29	0.00	0.08	0.00	0.00	13.56	0.06	0.90	2.55	0.10	0.00	0.00	0.05	0.03	0.01	0.10	80.17
EN2	D1.2S7	%	0.51	0.00	0.00	0.18	0.06	0.00	0.88	0.00	0.03	0.00	0.00	17.08	0.54	1.37	2.92	0.13	0.06	0.00	0.02	0.02	0.00	0.04	76.14
EN2	D1.2S8	%	0.41	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.47	0.00	0.18	0.00	0.00	13.94	0.02	1.53	3.03	0.05	0.09	0.00	0.02	0.00	0.00	0.09	79.21
EN2	D1.2S9	%	2.68	0.00	0.00	0.20	0.07	0.00	0.46	0.00	0.08	0.00	0.00	15.93	0.19	1.43	3.54	0.11	0.04	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	75.23
EN2	D1.2S10	%	2.31	0.00	0.00	0.19	0.02	0.00	0.45	0.00	0.11	0.01	0.00	14.77	0.21	1.18	2.31	0.04	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	78.29
	)													I			1			l	1	l		1	L

# Supplementary Material B: Willemite mineral association data from MLA analysis

											_				_		_				_	_			_		_									_														_
SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2			EN1	EN1	EN1	EN1	EN1	EN1	EN1	EN1	EN1	EN1		Domain
D3.0 S10	D3.0 S9	D3.0 S8	D3.0 S7	D3.0 S6	D3.0 S5	D3.0 S4	D3.0 S3	D3.0 S2	D3.0 S1	D2.2 S10	D2.2 S9	D2.2 S8	D2.2 S7	D2.2 S6	D2.2 S5	D2.2 S4	D2.2 S3	D2.2 S2	D2.2 S1	D2.1 S10	D2.1 S9	D2.1 S8	D2.1 S7	D2.1 S6	D2.1 S5	D2.1 S4	D2.1 S3	D2.1 S2	D2.1 S1	D1.2 S10	D1.2 S9	D1.2 S8	D1.2 S7	D1.2 S6	D1.2 S5	D1.2 S4	D1.2 S3	D1.2 S1	D1.1 S10	D1.1 S9	D1.1 S8	D1.1 S7	D1.1 S6	D1.1 S5	D1.1 S4	D1.1 S3	D1.1 S2	D1.1 S1	Sample	
5.31	6.33	7.04	7.47	8.28	8.78	9.61	10.35	10.7	11.3	5.44	6.54	7.03	7.39	8.08	8.59	8.98	9.41	9.84	10.15	4.53	5.46	6.7	7.02	7.42	8.2	8.72	9.94	10.7	11.4	2.63	3.27	3.65	4.34	4.8	5.48	5.67	6.18	€.29	2.01	3.07	3.7	4.09	4.61	5.3	6.19	6.14	7.09	7.23	Mg	%
491	534	548	562	586	597	612	628	615	632	565	640	670	722	776	792	861	842	926	942	513	506	546	550	565	565	600	629	688	660	557	711	712	773	821	934	953	999	1170	492	664	688	700	725	822	831	822	813	842	Mn	ppm
2.21	1.68	1.54	1.4	1.21	1.16	0.96	0.84	0.65	0.47	2.15	2.03	1.87	1.71	1.65	1.46	1.34	1.18	0.93	0.74	3.18	2.77	2.54	2.17	2.13	1.86	1.7	1.24	0.93	0.64	3.85	4.35	4.07	4.28	4.1	4.05	4.1	4.19	4.78	7.05	6.38	6.12	6.18	6.24	5.87	5.88	5.37	5.12	5.27	Mo	ppm
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Na	%
0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	1	1.2	1.3	1.5	1.9	1.7	2	2	2.3	2.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.4	0.5	0.6	0.6	0.7	0.9	0.9	1 0.0	0.9	0.7	0.9	1	1	1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	Np	ppm
18.8	17.4	18.8	18.4	19.1	18	17.8	17.8	18.3	15.3	22.5	26.4	27.7	27.8	31.1	27.9	28.6	28.9	27.5	25	23.6	23.9	25.1	24.6	23.9	23.3	21.4	25.5	29.4	30.7	16.5	17.8	18.4	20.1	19.9	20.2	22.2	22.1	ວຂະ	23	23.7	24.2	24.1	24.1	24.9	24.6	24.3	22	21.8	Z	ppm
260	230	240	220	230	210	220	200	180	160	170	180	180	180	200	180	200	200	190	190	220	200	190	180	160	160	160	150	140	120	390	360	350	340	350	340	330	310	340	410	370	380	360	340	340	340	320	260	240	ף	ppm
0.439	0.398	0.39	0.345	0.334	0.314	0.302	0.264	0.225	0.21	0.29	0.283	0.294	0.279	0.286	0.261	0.251	0.24	0.228	0.209	0.481	0.456	0.473	0.466	0.44	0.467	0.465	0.427	0.304	0.28	0.252	0.273	0.274	0.294	0.283	0.287	0.299	0.297	0.311	0.291	0.295	0.301	0.291	0.281	0.282	0.277	0.27	0.236	0.222	Ъ	%
0.5	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	-	1.1	1.1	1	1.3	1.5	1.6	2.4	3.8	4.7	6	7.1	8.3	9.5	0.2	0.4	0.6	0.8	1.1	1.4	2	1.8	-	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.8	0.6	0.6	0.3	0.5	0.8	1.2	1.3	1.5	1.7	1.8	1.8	2.2	2.4	Rb	ppm
<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	Re	ppm
0.08	0.06	0.07	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.06	0.08	0.09	0.1	0.12	0.15	0.12	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	s S	%
3.6	3.16	3.02	2.68	2.26	2.12	1.75	1.54	1.19	0.84	6.8	6.62	6.27	5.58	5.31	4.54	4.09	3.59	2.53	1.81	10.35	8.73	7.89	7.12	7.01	5.9	5.45	3.76	3.27	2.19	19.5	23.9	22	22.8	22.3	21.8	20.6	23.5	22.7	24.9	22.1	22.1	22.3	20.9	19.9	19.45	18.15	16	15.2	SP	ppm
0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.7	0.8	0.9	-	1.2	1.1	1.3	1.3	1.4	1.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	Sc	ppm
34	23	23	19	13	12	10	8	6	4	8	7	7	5	4	4	ы	з	2	2	10	8	7	8	7	5	5	4	2	-	35	31	26	25	21	19	16	<u></u> α σ	10 7	32	27	25	22	19	17	15	14	9	7	Se	ppm
<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6	0.8	0.7	0.9	0.9	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	Sn	ppm
41.4 <	41.2 <	43.8 <	46.1 <	50.3	53.3	55.2	59.3	60.7	59.9	37.9	44	45.1 (	45.1 (	49.3 (	49.7	51.9 0	52.7	53.3	55.1	40.4 <	46.8	51.9 (	53.3	56.6	61.9	68.2 <	70.9	68.4	68.1 <	52.6 <	55.1 <	59.1 <	64.8 <	64.9 <	67.3 <	74 <	73.3	82.5 ×	40.3 <	46.6 <	52.7 <	53.8 <	55.9 <	60.5 <	66.3 <	65.9 <	70.7 <	69.3	Sr	ppm
:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	0.05 <	0.06 <	0.06 <	0.05 <	0.05 <	0.05 <	0.08 <	0.09 <	0.09 <	0.11 <	0.13 <	0.13 <	0.14 <	0.14 <	0.17 <	0.16 <	:0.05 <	0.05 <	0.06 <	0.06 <	0.05 <	0.05 <	:0.05 <	0.06 <	0.06 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	0.05	0.05	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05 <	:0.05	Ta	ppm
:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	:0.05	0.05	e .	opm
0.3 (	0.36 <	0.36 <	0.37 <	0.43 (	0.43 (	0.46 0	0.51 (	0.5 (	0.43 (	0.59 <	0.73 <	0.78 <	0.85 (	1.05 (	0.96 (	1.13 (	1.2 (	1.31 (	1.37 (	0.18 <	0.21 <	0.26 <	0.27 <	0.29 <	0.29 <	0.33 <	0.39 (	0.35 (	0.36 (	0.12 <	0.13 0	0.15 (	0.18 (	0.23 (	0.25	0.25	0.29	0.28	0.21 (	0.33 (	0.36 (	0.39 (	0.41 (	0.49 (	0.52 (	0.48 (	0.53	0.52	H -	opm
0.009	0.005	0.005	0.005	0.014	0.014	0.015	0.015	0.015	0.014	:0.005	:0.005	0.005	0.008	0.018	0.018	0.026	0.031	0.036	0.039	0.005	:0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	:0.005	0.005	0.015	0.014	0.005	0.005	0.005	0.007	0.008	0.01	0.01	0.011	0.011	0.009	0.013	0.015	0.016	0.017	0.019	0.019	0.019	0.019	0.02	= ;	%
<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.08	0.06	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09	0.06	0.07	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.02	0.03	<0.02	<0.02	0.02	=	ppm
3.5	2.8	2.8	2.4	2.5	2.4	2.1	2	1.6	1.3	2.4	2.3	2.2	2	2	1.7	1.6	1.5	1.2	1	3.4	3.2	2.9	2.7	2.8	2.4	2.6	1.8	1.4	-	υ	5.8	5.5	5.7	5.9	5.9	5.7	6.6	л.1 С.	7.7	7.3	7	7.2	7.2	6.9	7.1	6.4	6.2	5.8		ppm
41	9	10	9	29	28	25	23	19	18	57	56	58	54	54	49	48	46	36	33	140	110	106	83	70	53	45	46	56	56	73	81	78	68	88	87	93	93	150	82	73	74	71	70	70	71	69	63	58	<	ppm
1.7	0.9	0.9	1.2	0.9	0.9	1.1	0.8	0.8	0.5	2.2	1.8	1.3	1.6	1.8	1.3	1.4	1.7	1.4	1.3	2	1.7	1.7	1.5	1.4	1.1	1	0.8	-	0.6	ω	2.4	2.8	1.9	1.9	1.9	2.2	2.3	3 2.9	3.1	1.4	1.2	3.1	2.3	2.2	2.2	2.7	2.2	2.7	\$	ppm
1.9	1.9	2.1	2.1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.3	2.1	2.2	2.7	2.8	2.9	3.6	3.4	3.7	3.9	4.1	4.3	1.3	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.1	2.1	1.7	1.9	2	2.2	2.3	2.5	2.7	2.7	3 o 2.9	2.2	2.5	2.7	2.6	2.7	2.9	з	2.9	2.8	2.8	~	ppm
4.1 2	4.8	5.3 18	5.1 1	6.4 1.	6.2 1	6.9 1	7.2 8	7 6	6.3 4	8.9 2	10.7 1	11.8 1:	12.7 1	16.4 1	14.7 1:	17.8 9	18.7 7	20.7 5	21.7 3	2.8 2	3.4 2	3.8 1	4.1 1.	4 1	4.5 1	4.7 10	5.6 7	6.3 5	5.9 3	1.5	1.9 2	2.1 2	2.5 1.	3.1 1.	3.6 1	3.8	4.2 9	4.9 4	3.7 2	5 1:	5.7 10	6 1	6.5 1	7.3 1	7.5 9	7.8 9	7.9 5	8.2 4	L' L	ppm
ອີ.5	21	3.95	8.0	4.75	3.1	1.05	.55	.07	.13	4.6	9.45	7.25	6.3	4.15	2.15	.67	.79	.64	3.46	7.4	1.6	8.8	7.75	5.3	2.8	0.75	.77	.82	44	27	ž.9	0.2	7.85	4.75	3.1	1	01	1.34 37	2.7	9.95	6.75	5.3	3.3	1.35	1.67	1.47	.57	51	Ϊ	%

																																																		_
SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	20	SUC	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2	EN2		EN1	Domain	1								
D3.0 S10	D3.0 S9	D3.0 S8	D3.0 S7	D3.0 S6	D3.0 S5	D3.0 S4	D3.0 S3	CS 0 50	D3.0 S1	D2.2 S10	D2.2 S9	D2.2 S8	D2.2 S7	D2.2 S6	D2.2 S5	D2.2 S4	D2.2 S3	D2.2 S2	D2.2 S1	D2.1 S10	D2.1 S9	D2.1 S8	D2.1 S7	D2.1 S6	D2.1 S5	D2.1 S4	D2.1 S3	D2.1 S2	D2.1 S1	D1.2 S10	D1.2 S9	D1.2 S8	D1.2 S7	D1.2 S6	D1.2 S5	D1.2 S4	D1.2 S3	D1.2 S2	D1.1 S10	D1.1 S9	D1.1 S8	D1.1 S7	D1.1 S6	D1.1 S5	D1.1 S4	D1.1 S3	D1.1 S2	D1.1 S1	Sample	
5.33	6.64	6.88	7.53	7.79	8.58	8.93	9.63	10 1	10.8	5.9	7.13	6.69	7.16	7.5	8.02	8.36	9.22	9.69	10.4	5.04	6.46	7.54	7.01	7.68	8.52	8.94	9.92	10.7	11.5	2.87	3.58	4.24	4.79	5.31	6.02	6.24	6.77	6.78	2.17	3.29	3.85	4.39	5.08	5.69	6.28	6.58	7.47	7.39	c %	2
0.07	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	cu U	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.04	0.05	0.07	0.08	0.08	0.09	0.12	0.07	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	s %	2
220	150	160	190	200	240	140	140	×۳0	150	150	150	150	150	140	150	150	150	160	160	140	160	160	160	160	160	190	170	190	180	<50	<50	<50	<50	<50	<50	80	60	50	S 50	70	70	<50	100	80	<50	80	80	60	CI ppm	
180	190	200	200	210	210	220	230	020	220	180	200	210	230	260	250	280	300	310	310	150	160	160	160	170	170	180	190	200	200	150	140	140	140	150	190	150	160	160	160	190	170	190	170	200	210	200	210	220	F bbm	}
12.75	10.65	9.89	8.8	7.82	7.09	6.15	5.17	4	2.86	14.6	12.55	11.75	11.45	11.35	10.9	10.55	10.3	10.45	10.15	13.55	11.55	9.85	8.98	8.17	6.94	6.33	4.8	3.74	2.43	14.2	12.25	11.1	9.96	8.92	7.82	6.46	5.45	4.21	13.2	11.6	10.8	10.15	9.24	8.41	7.42	7.23	5.64	5.49	SiO2	Ś
44.8	36.5	40	26.4	24	22.8	16.9	12.8	10 15	5.3 Ο	35.9	17	19.25	11.35	10.95	8.83	8.39	5.36	4.21	2.86	19.8	16.85	16.45	15.05	13.8	18.6	22.3	14.5	5.43	5.33	18.95	19.9	13.05	12.35	11.3	8.96	7.62	7.25	5.83	19.3	17.4	13.9	13.65	13.55	10.65	12.8	9.64	5.71	5.19	Ag	1
0.22	0.25	0.26	0.26	0.27	0.28	0.29	0.3	0 29	0.26	0.34	0.4	0.46	0.51	0.64	0.62	0.7	0.76	0.82	0.84	0.16	0.19	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.27	0.27	0.26	0.17	0.19	0.2	0.23	0.26	0.3	0.28	0.32	0.29	0.26	0.32	0.37	0.37	0.38	0.43	0.43	0.42	0.43	0.42	AI %	2
63.4	50.3	47.6	42.6	35.9	31.3	26.7	20.3	15.4	10.1	52.8	45	42.3	37	33.9	28.4	24.4	20	14.5	11.2	51.6	42.7	36.5	32.1	29	22.9	19.9	14.2	10.5	6.6	95	93.9	85.7	81.4	75.8	69.1	59.9	60.9	40. <i>3</i> 57.4	96.9	86.7	84.8	78.5	70.9	65.4	61.9	58.8	41.8	37.1	ppm As	1
180	160	160	150	150	160	140	140	140	100	190	220	200	180	220	190	220	210	180	160	120	140	160	150	140	160	190	160	120	90	1090	870	750	690	590	510	440	290	300	690	810	1090	1050	1020	1210	1110	1110	950	910	ррт Ва	1
0.69	0.47	0.58	0.54	0.54	0.44	0.42	0.42	0.025	0.24	1.03	0.9	0.95	0.87	0.96	0.76	0.8	0.73	0.68	0.58	1	-	0.83	0.7	0.73	0.63	0.64	0.44	0.32	0.25	1.32	1.58	1.07	1.12	1.34	1.31	1.38	1.4	0.94	0.93	0.82	0.94	0.85	0.74	0.78	0.7	0.74	0.58	0.53	Be	1
0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	cu U	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	ррт Bi	
8.64	10.45	11.6	12.2	13.1	13.85	15.25	16.7	17 05	17.95	8.76	10.4	11.2	11.7	12.6	13.6	14.15	14.8	15.35	16.95	7.71	9.13	11.15	11.55	12.25	13.65	14.3	16.35	17.3	18.2	4.06	5.16	5.85	7.02	7.76	8.77	9.3	10.05	9.66	3.52	5.2	6.17	6.81	7.64	8.74	9.94	9.96	11.55	11.7	% Ca	2
556	563	574	549	554	537	517	507	473	425	401	476	481	480	490	421	385	352	296	236	347	382	432	430	426	437	411	505	622	666	212	283	321	385	381	383	459	472	506	132.5	185.5	202	203	211	232	245	253	246	236	Cd ppm	
4.54	4.92	5.26	4.94	5.57	5.32	5.26	5.28	л 1 Л	4.77	6.99	7.44	7.78	7.82	9.32	8.84	9.28	9.49	10.25	10.55	4.18	4.29	4.32	4.43	4.33	4.4	4.47	4.63	4.41	4.09	5.52	6.37	6.22	6.54	6.83	7.42	7.38	8.45	7.41	6.27	6.76	6.84	6.94	6.8	7.26	7.4	6.6	6.39	5.93	Ce	
31.2	34.7	37.1	37.5	38.6	38.9	37.7	39.9	20 0	38.4	34.2	42.9	46.1	46.6	51.8	50.4	52.1	53.4	53.6	52.8	27.7	31.5	32.9	35.4	35	37.9	36.7	45.3	53.9	63.6	22.6	25.7	26.9	29.6	30.4	30.7	33.4	33.5	39.8	24.9	29.7	31.8	31.6	32.5	34.8	35.5	35	35.1	33.6	Co ppm	1
33	22	21	24	20	21	21	15	14	12	48	41	35	44	43	37	43	44	40	33	54	44	43	38	37	32	35	25	28	15	64	64	65	53	59	65	64	77	70	2	63	46	67	63	67	61	67	54	64	Cr ppm	
0.24	0.26	0.25	0.26	0.27	0.26	0.25	0.26	0.24	0.2	0.18	0.21	0.22	0.27	0.36	0.36	0.42	0.47	0.48	0.51	0.09	0.1	0.11	0.12	0.14	0.14	0.16	0.15	0.12	0.09	0.16	0.19	0.17	0.21	0.23	0.25	0.24	0.29	0.26	0.28	0.3	0.36	0.37	0.37	0.39	0.4	0.39	0.39	0.37	Cs ppm	\$
131.5	95.5	96.4	75	75.7	72.3	56.7	50	38 7	23.6	99.5	62	76	50	52.5	39.7	39.1	32.2	26.2	21.3	118	108	119	150	136	168.5	214	176	64	50	40.7	45.5	32.8	32.9	38.8	27.6	25.8	24.3	24.3	54.5	52.2	45	43.8	43.7	35.9	35.6	32.7	21.8	19.9	Cu ppm	1
9.15	7.58	7.2	6.32	5.66	5.3	4.68	4.09	3 21	2.5	8.02	7.66	7.47	6.9	6.65	5.75	5.28	4.82	3.64	2.83	11.8	10.2	9.55	8.77	8.88	7.65	7.47	5.28	4.57	3.12	19.1	21.3	19.9	21.1	20.4	20	20.8	20.5	23.4	26.7	23.5	23.8	23.6	22.6	22	21.8	20.2	18.05	17.55	Fe %	Ś
3.96	3.36	3.28	3.11	3.01	2.9	2.55	2.4	30.6	1.68	2.74	2.74	2.72	2.79	3.06	2.78	2.79	2.8	2.81	2.63	3.14	2.95	2.78	2.74	2.58	2.38	2.29	2.19	2.23	2.03	2.99	3.09	2.93	3.02	3	2.93	3.06	2.89	3.23	4.92	4.68	4.78	4.62	4.28	4.4	4.2	3.94	3.65	3.42	Ga	1
0.12	0.07	0.08	0.08	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	10.05	<0.05	0.11	0.13	0.2	0.13	0.1	0.09	0.12	0.1	0.09	0.07	0.15	0.11	0.1	0.09	0.1	0.09	0.09	0.09	0.05	<0.05	0.24	0.28	0.25	0.26	0.22	0.24	0.25	0.26	0.25	0.32	0.31	0.29	0.29	0.27	0.3	0.26	0.3	0.26	0.22	Ge	
0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	° 0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	H bbw	1
1.925	1.66	1.555	1.185	1.06	1.055	0.715	0.585	0 519	0.431	0.717	0.643	0.631	0.476	0.453	0.418	0.379	0.319	0.226	0.172	0.49	0.386	0.362	0.546	0.534	0.637	0.718	0.653	0.24	0.171	0.84	0.797	0.796	0.687	0.651	0.574	0.457	0.412	0.351	1.9	1.305	1.485	0.993	0.937	0.798	0.689	0.744	0.446	0.372	Hg	
0.948	0.756	0.705	0.63	0.561	0.469	0.412	0.322	700 0	0.133	1.315	1.215	1.14	£86'0	0.916	0.753	0.641	0.528	0.356	0.212	0.831	0.763	0.666	0.584	0.522	0.43	0.342	0.274	0.228	0.131	1.14	1.215	1.1	1.125	1.035	0.991	0.88	0.859	1.28	0.822	0.704	0.677	0.651	0.572	0.527	0.516	0.466	0.377	0.333	In	}
<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0 N	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.09	0.11	0.15	0.18	0.21	0.24	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	⊼ %	2
2.1	2.2	2.4	2.3	2.6	2.6	2.6	2.6	27	2.6	ω	3.3	3.5	3.7	4.3	4.2	4.5	4.7	თ	5.2	1.5	1.7	1.8	1.8	1.9	1.9	2	2.2	2	2	2.6	2.9	2.9	3.2	3.3	3.6	3.2	4	ω ω	3 G 2 J	3.4	3.5	3.7	3.7	3.9	4	3.6	3.5	3.2	ppm La	1
7.9	6.5	6.7	б.5	9.5	9.3	9.7	9.9	91	0.0 0	6.5	7.1	7.4	7.7	9	8.5	9.1	9.5	10.2	10.2	6.3	6.2	6.1	6.1	5.9	6	6	6.2	5.9	5.4	9.4	8.9	8.1	8.1	8.1	8.2	7.6	6.9	5.8 0		7.4	7.9	7.9	8.2	9	9.2	8.4	8.9	8.7	L: ppm	1

# Supplementary material C: Lithochemistry data

SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	SUC	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM2	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM1	LUM	LUM	LUM1	LUM1		EN2	EN2	EN2				EN2	EN2	EN	R	R	R	R	R	R	R	R	R		Domain
D3.0 S10	D3.0 S9	D3.0 S8	D3.0 S7	D3.0 S6	D3.0 S5	D3.0 S4	D3.0 S3	D3.0 S2	D3.0 S1	D2.2 S10	D2.2 S9	D2.2 S8	D2.2 S7	D2.2 S6	D2.2 S5	D2.2 S4	D2.2 S3	D2.2 S2	D2.2 S1	D2.1 S10	D2.1 S9	D2.1 S8	D2.1 S7	D2.1 S6	D2.1 S5	D2.1 S4	D2.1 S3	D2.1 S2	D2.1 S1	D1.2 S10	D1.2 S9	D1.2 S8	D1.2 S7	D1.2 S6	D1 2 34	D1.2 S3	D1.2 S2	D1.2 S1	D1.1 S10	D1.1 S9	D1.1 S8	D1.1 S7	D1.1 S6	D1.1 S5	D1.1 S4	D1.1 S3	D1.1 S2	D1.1 S1	odilibio	Cample
5.31	6.33	7.04	7.47	8.28	8.78	9.61	10.35	10.7	11.3	5.44	6.54	7.03	7.39	8.08	8.59	8.98	9.41	9.84	10.15	4.53	5.46	6.7	7.02	7.42	8.2	8.72	9.94	10.7	11.4	2.63	3.27	3.65	4.34	4.8	л <u>0</u> .0/	6.18	5.9	6.29	2.01	3.07	3.7	4.09	4.61	5.3	6.19	6.14	7.09	7.23	Mg	%
491	534	548	562	586	597	612	628	615	632	565	640	670	722	776	792	861	842	926	942	513	506	546	550	565	565	600	629	688	660	557	711	712	773	821	934	999	1180	1170	492	664	688	700	725	822	831	822	813	842	Mn	ppm
2.21	1.68	1.54	1.4	1.21	1.16	0.96	0.84	0.65	0.47	2.15	2.03	1.87	1.71	1.65	1.46	1.34	1.18	0.93	0.74	3.18	2.77	2.54	2.17	2.13	1.86	1.7	1.24	0.93	0.64	3.85	4.35	4.07	4.28	4.1	4.1	4.19	4.65	4.78	7.05	6.38	6.12	6.18	6.24	5.87	5.88	5.37	5.12	5.27	Mo	ppm
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	A0 01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Na	%
0.5	0.5	0.5	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	1	1.2	1.3	1.5	1.9	1.7	2	2	2.3	2.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.4	0.5	0.6	0.6	0.7	0.9	2 1	0.9	0.9	0.7	0.9	1	1	1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	Ŗ	ppm
18.8	17.4	18.8	18.4	19.1	18	17.8	17.8	18.3	15.3	22.5	26.4	27.7	27.8	31.1	27.9	28.6	28.9	27.5	25	23.6	23.9	25.1	24.6	23.9	23.3	21.4	25.5	29.4	30.7	16.5	17.8	18.4	20.1	19.9	20.2	22.1	26.5	25.9	23	23.7	24.2	24.1	24.1	24.9	24.6	24.3	22	21.8	Z.	ppm
260	230	240	220	230	210	220	200	180	160	170	180	180	180	200	180	200	200	190	190	220	200	190	180	160	160	160	150	140	120	390	360	350	340	350	340	310	340	380	410	370	380	360	340	340	340	320	260	240	P	ppm
0.439	0.398	0.39	0.345	0.334	0.314	0.302	0.264	0.225	0.21	0.29	0.283	0.294	0.279	0.286	0.261	0.251	0.24	0.228	0.209	0.481	0.456	0.473	0.466	0.44	0.467	0.465	0.427	0.304	0.28	0.252	0.273	0.274	0.294	0.283	0.299	0.297	0.306	0.311	0.291	0.295	0.301	0.291	0.281	0.282	0.277	0.27	0.236	0.222	ß	%
0.5	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.1	1	1.3	1.5	1.6	2.4	3.8	4.7	6	7.1	8.3	9.5	0.2	0.4	0.6	0.8	1.1	1.4	2	1.8	1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.0	0.6	0.4	0.3	0.5	0.8	1.2	1.3	1.5	1.7	1.8	1.8	2.2	2.4	Rb	ppm
< 0.002	< 0.002	<0.002	<0.002	< 0.002	<0.002	< 0.002	< 0.002	<0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	<0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	<0.002	< 0.002	<0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	<0.002	<0.002	< 0.002	< 0.002	Re	ppm
0.08	0.06	0.07	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.06	0.08	0.09	0.1	0.12	0.15	0.12	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	S	%
3.6	3.16	3.02	2.68	2.26	2.12	1.75	1.54	1.19	0.84	6.8	6.62	6.27	5.58	5.31	4.54	4.09	3.59	2.53	1.81	10.35	8.73	7.89	7.12	7.01	5.9	5.45	3.76	3.27	2.19	19.5	23.9	22	22.8	22.3	20.0	23.5	24	22.7	24.9	22.1	22.1	22.3	20.9	19.9	19.45	18.15	16	15.2	Sp	ppm
0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.7	0.8	0.9	1	1.2	1.1	1.3	1.3	1.4	1.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	о л о л	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	Sc	ppm
34	23	23	19	13	12	10	8	9	4	8	7	7	ъ	4	4	3	3	2	2	10	8	7	8	7	5	5	4	2	1	35	31	26	25	21	10	13	10	7	32	27	25	22	19	17	15	14	6	7	Se	ppm
<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6	0.8	0.7	0.9	0.9	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	Sn	ppm
41.4	41.2	43.8	46.1	50.3	53.3	55.2	59.3	60.7	59.9	37.9	44	45.1	45.1	49.3	49.7	51.9	52.7	53.3	55.1	40.4	46.8	51.9	53.3	56.6	61.9	68.2	6.02	68.4	68.1	52.6	55.1	59.1	64.8	64.9	67.3	73.3	68.3	82.5	40.3	46.6	52.7	53.8	55.9	60.5	66.3	65.9	70.7	69.3	S	ppm
<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.08	0.09	0.09	0.11	0.13	0.13	0.14	0.14	0.17	0.16	<0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	<0.05	0.06	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	Та	ppm
<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	Te	ppm
0.3	0.36	0.36	0.37	0.43	0.43	0.46	0.51	0.5	0.43	0.59	0.73	0.78	0.85	1.05	0.96	1.13	1.2	1.31	1.37	0.18	0.21	0.26	0.27	0.29	0.29	0.33	0.39	0.35	0.36	0.12	0.13	0.15	0.18	0.23	0.25	0.29	0.27	0.28	0.21	0.33	0.36	0.39	0.41	0.49	0.52	0.48	0.53	0.52	H	ppm
0.009	<0.005	<0.005	<0.005	0.014	0.014	0.015	0.015	0.015	0.014	<0.005	<0.005	<0.005	0.008	0.018	0.018	0.026	0.031	0.036	0.039	<0.005	< 0.005	<0.005	<0.005	< 0.005	<0.005	<0.005	0.005	0.015	0.014	<0.005	0.005	0.005	0.007	0.008	0.01	0.011	0.009	0.011	0.009	0.013	0.015	0.016	0.017	0.019	0.019	0.019	0.019	0.02	∃	%
<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	80.0	0.06	80.0	0.09	0.09	0.08	0.09	0.06	0.07	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.02	0.03	<0.02	<0.02	0.02	Ц	ppm
3.5	2.8	2.8	2.4	2.5	2.4	2.1	2	1.6	1.3	2.4	2.3	2.2	2	2	1.7	1.6	1.5	1.2	1	3.4	3.2	2.9	2.7	2.8	2.4	2.6	1.8	1.4	٢	5	5.8	5.5	5.7	5.9	л л 0.7	6.6	6.5	7.1	7.7	7.3	7	7.2	7.2	6.9	7.1	6.4	6.2	5.8	c	ppm
41	9	10	6	29	28	25	23	19	18	57	56	58	54	54	49	48	46	36	33	140	110	106	83	70	53	45	46	56	95	73	81	78	68	88	93	93	121	150	82	73	74	71	70	70	71	69	63	58	<	ppm
1.7	0.9	0.9	1.2	0.9	0.9	1.1	0.8	0.8	0.5	2.2	1.8	1.3	1.6	1.8	1.3	1.4	1.7	1.4	1.3	2	1.7	1.7	1.5	1.4	1.1	1	0.8	1	0.6	з	2.4	2.8	1.9	1.9	1 9	2.3	2.3	2.9	3.1	1.4	1.2	3.1	2.3	2.2	2.2	2.7	2.2	2.7	₹	ppm
1.9	1.9	2.1	2.1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.3	2.1	2.2	2.7	2.8	2.9	3.6	3.4	3.7	3.9	4.1	4.3	1.3	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.1	2.1	1.7	1.9	2	2.2	2.3	2.7	2.7	2.8	2.9	2.2	2.5	2.7	2.6	2.7	2.9	ω	2.9	2.8	2.8	~	ppm
4.1	4.8	5.3	5.1	6.4	6.2	6.9	7.2	7	6.3	8.9	10.7	11.8	12.7	16.4	14.7	17.8	18.7	20.7	21.7	2.8	3.4	3.8	4.1	4	4.5	4.7	5.6	6.3	5.9	1.5	1.9	2.1	2.5	3.1	20 20 20	4.2	3.7	4.9	3.7	ы	5.7	6	6.5	7.3	7.5	7.8	7.9	8.2	Zr	ppm
25.5	21	18.95	16.8	14.75	13.1	11.05	8.55	6.07	4.13	24.6	19.45	17.25	16.3	14.15	12.15	9.67	7.79	5.64	3.46	27.4	21.6	18.8	17.75	15.3	12.8	10.75	7.77	5.82	3.44	27	22.9	20.2	17.85	14.75	13 1	9.01	6.37	4.34	22.7	19.95	16.75	15.3	13.3	11.35	9.67	9.47	5.57	4.51	Zn	%

# **4 CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

1. Os corpos de minério das minas de Vazante e Extremo Norte se diferenciam quimicamente, principalmente, devido aos maiores teores de Fe, As, U, Sb, Mo, V, W, e Ge e aos menores teores de Pb e Ag registrados na mina Extremo Norte. Mineralogicamente, maiores concentrações de hematita são verificadas no Extremo Norte, que também apresenta distinto modo de ocorrência de sulfetos, predominantemente associado a vênulas tardias.

2. A assinatura, enriquecida em Fe, As, U, Sb, Mo, V, W, e Ge, registrada na Mina Extremo Norte possibilita o reconhecimento de um possível padrão zonado dos corpos mineralizados. Na Mina Extremo Norte, a circulação de fluidos oxidantes e tardios foi mais intensa, em comparação à Mina de Vazante, gerando remobilização de Zn e quebra de cristais de willemita.

3. O domínio geo-mineralógico EN2 é diferenciado por conter, comumente, corpos de minério willemítico hospedados em brechas hematíticas, as quais são interpretadas como resultado de circulação de fluidos tardios a pós evento mineralizante. No domínio, EN2 willemita é comumente encontrada cominuída em matriz hematítica, os corpos de minério são menos contínuos, e semelhanças química e visual entre brecha hematítica e minério willemítico podem gerar incertezas na classificação de minérios.

4. Os domínios LUM1, SUC e EN1 são morfologicamente similares. Representam as lentes mais espessas (<5m) de minério willemítico, possuem, frequentemente, corpos willemíticos maciços e apresentam as melhores recuperações metalúrgicas. Os domínios LUM1 e SUC possuem os maiores conteúdos de Pb e Ag e corpos métricos de sulfetos, não observados nos domínios EN1 e EN2. Entretanto, Slezak *et al.* (2014) apresentam dados químicos com até 8% de Pb em minérios da Mina Extremo Norte, assim levantando a possibilidade de corpos similiares serem também encontrados nessa mina.

103

5. O domínio LUM2 é caracterizado por veios e vênulas, por vezes descontínuas, e de direções variavéis, gerando assim maiores incertezas e possíveis mais altas taxas de diluição do minério. Anomalias positivas de AI, K, Rb, Sc, Co, Th e La encontradas, sobretudo, nesse domínio indicam a presença mais frequente de metapelito entre as rochas encaixantes no setor sul (Lumiadeira) da Mina de Vazante.

6. Quando hospedado por metapelito o minério willemítico contém maiores proporções de minerais portadores de AI, Mg e K, como por exemplo: clorita e talco zincíferos e muscovita/phengita. Corpos de minério hospedados por diques de rochas metabásicas podem conter franklinita como principal mineral de Zn, além de maiores conteúdos de talco zincífero. Por fim, quando hospedados por brechas hematíticas, o minério willemítico é comumente cominuído e menos contínuo.

7. A maior concentração de micas e argilominerais durante o beneficiamento de corpos de minério associados a corpos de metapelito e rochas metabásicas pode ser prejudicial à recuperação de Zn, e seus efeitos podem ser futuramente estudados. Adicionalmente, o alto conteúdo de Fe e hematita na Mina Extremo Norte pode exigir blendagem com minério pobre em Fe proveniente da Mina de Vazante.

8. Os domínios geo-mineralógicos são qualitativamente similares, compostos essencialmente por Zn, Fe, Mg, Ca, C e Si, na forma de willemita, dolomita, hematita, quartzo e clorita principalmente. As maiores diferenças são observadas sob aspecto quantitativo. Desse modo, a separação dos domínios requer dados sobretudo quantitativos, referentes a quantidade de minerais e eventualmente a suas composições, devido à complexa distribuição dos elementos de interesse. Zinco é encontrado em diversas fases minerais e em diferentes proporções, incluindo em clorita até 13% Zn e hematita até 6%. Logo, é aqui sugerido estudo mineralógico minucioso, possivelmente via WDS, para que se possa alimentar o MLA com composições reais a fim de ampliar a utilização dos dados gerados pelo software, como por exemplo dados de distribuição elemental.

9. Demonstrou-se que as diferentes rochas encaixantes do minério nas minas de Vazante e Extremo Norte são responsáveis por variações no minério estudado, sendo

possivelmente o principal fator modificador na mineralogia do minério. Por consequência, sugere-se o desenvolvimento e/ou avaliação de um modelo litológico previamente ao desenvolvimento de um modelo geometalúrgico.

10. A implementação de um projeto de geometalurgia é baseada no nível de conhecimento sobre as variações do minério e nos seus efeitos frente aos processos de beneficiamento e nos produtos finais. A proposta de divisão das minas de Vazante e Extremo Norte em 5 domínios geo-mineralógicos se apresenta como pertinente. Cada domínio geo-mineralógico estudado possui suas próprias variações e assinatura que são resultantes de características e processos geológicos que podem ser espacializados e monitorados no intuíto de desenvolver um modelo geometalúrgico, a fim de usá-lo como auxiliar em estratégias de melhor planejamento e em tomadas de decisões.

# **5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harahssheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. Hydrometallurgy. Vol: 149, p. 153-167.
- Almeida F.F.M.; Hasui Y.; Brito Neves B.B.; Fuck R.A. 1977. Províncias Estruturais Brasileiras. Atas do VIII Simpósio de Geologia do Nordeste. Vol VIII, p. 363–392.
- Amarall G., 1968a Resultados preliminares do estudo sobre a mineralização e composição isotópica de chumbo em galenas de depósitos encaixados no Grupo Bambui. In: SBG, XXII Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, Anais, p. 51-53.
- Amaral, G., 1968b Geologia e depósitos de minério na região de Vazante, Estado de Minas Gerais. Tese de Doutoramento. Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 133 p.
- Azmy, K., Kaufman, A.J., Misi, A., Oliveira, T.F., 2006. Isotope stratigraphy of the Lapa Formation, São Francisco Basin, Brazil: implications for Late Neoproterozoic glacial events in South America. Precambrian Research Vol: 149, p. 231–248.
- Azmy, K., Veizer, J., Misi, A., Oliveira, T.F., Sanches, A.L., Dardenne, M.A., 2001. Dolomitization and isotope stratigraphy of the Vazante Formation, São Francisco Basin, Brazil. Precambrian research. Vol: 112, p. 303–329.
- Babinski, M.; Monteiro, L.V.S.; Fetter, A.H.; Bettencourt, J.S.; Oliveira, T.F., 2005. Isotope geochemistry of the mafic dikes from the Vazante nonsulfide zinc deposit, Brazil. Journal of South American Earth Sciences. Vol: 18, p. 293-304.
- Baia, F.H., 2003. Brechas hidrotermais da mina do Cercado e das ocorrências Olho D'água, Mata II e Pamplona: implicações metalogenéticas e prospectivas para zinco na região de Vazante, MG. Dissertação de Mestrado. Intituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas. 181 p.
- Boni, M., 2003. Non-sulfide Zinc Deposits: a new-(old) type of economic mineralization. SGA NEWS, n°15.
- Boni, M.; Large, D., 2003. Nonsulfide Zinc Mineralization in Europe: An overview. Economic Geology Vol: 98, p. 715-729.
- Boni, M.; Mondillo, N., 2015. The "Calamines" and the "Others": the great family of supergene nonsulfides zinc ores. Ore Geology Reviews Vol: 67, p. 208-233.

- Boni. M.; Terracciano. R.; Balassone. G.; Gleeson. S.A.; Matthews. A., 2011. The carbonate-hosted willemite prospects of the Zambezi Metamorphic Belt (Zambia). Mineral Deposita Vol: 46, p. 707–729.
- Brugger, J., McPhail, D.C., Wallace, M., Waters, J., 2003. Formation of willemite in hydrothermal environments. Economic Geology. Vol: 98, p. 819–836.
- Bulatovic, S.M., 2014. Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. 238p.
- Cabri, I. J., 1981 Relationship of mineralogy for the recovery of PGE from ores. *In: CABRI L.J.* (Ed). Platinum-Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery. Special vol 23. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, p. 233 – 250.
- Campos Neto M.C., 1984. Litoestratigrafia e evolução paleogeográfica dos Grupos Canastra e Paranoá (Região Vazante-Lagamar, MG). Revista Brasileira de Geociências, Vol: 14(2), p. 81-91.
- Carvalho, I.A.K.; Olivo, G.R.; Moura, M.A.; Oliveira, G.D. (2017) Fluid Evolution in the Southern parto f The Vazante Group: Implications for Exploration of Base Metal Deposits. Ore Geology Reviews Vol: 91, p. 588 – 611.
- Cassedanne J., 1972. Les Gites de Plomb et de Zinc du Brésil et leur Repartition Lineamentaire. Tese de doutorado, Universidade Clermont Ferrand, 336p.
- Cassedanne J. & Lassere M., 1969. Étude géologique et analyse isotopique par la méthode au plomb de quelques galenas du Brésil. BRGM, Bulletin, Serie 2 Section 4, p. 71-87.
- Chaves, A.P.; Leal Filho, L.S..; Braga, P.F.A., 2010. Flotação In: Luz, A.B., Sampaio; J.A & Almeida, SL.M.; França, S. C. A. (Eds) Tratamento de Minérios 5° Edição. Pag 465 – 512. Rio de Janeiro CETEM.
- Choulet, F.; Barbanson, L.; Buatier, M.; Richard, J.; Vennemann, T.; Ennaciri, A.; Zouhair, M., 2016. Characterization and origin of low-T willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) mineralization: the case of the Bou Arhous deposit (High Atlas, Morocco). Mineralium Deposita (2016).
- Costa, L.A.M., Angeiras, A.G., 1971. Geossynclinal evolution of the epi-Baykalian plataform of Central Brazil. *Geol.Runds*. Vol: 60 (3) p. 1024-1050.
- Coward, S., Vann, J., Dunham, S., Stewart, M., 2009. The primary-response framework for geometallurgical variables. In: Seventh International Mining Geology Conference. Perth, WA. p. 109-113.

- Cunha, I.A., Misi A., Babinski, M., 2001. Lead isotope signatures of galenas from Morro agudo Pb-Zn deposit, Minas Gerais, Brazil. *In*: Misi, A. & Teixeira, J.B.G. (org) Proterozoic base metal deposits of África and South America. Contributions presented at the 1st Field Workshop International Geological Correlation Programme 450, Belo Horizonte, CNPq/UNESCO/IUGS, p 45-47.
- D'agrella-Filho, M.S., Pacca, I.G., Renne, P.R., Onstott, T.C., Teixeira, W., 1990. Paleomagnetism of middle proterozoic (1.01 to 1.08 Ga) mafic dykes in southeastern Bahia State Sao Francisco Craton, Brazil. Earth Planet. Scientific. Letters. Vol: 101, p. 332–348.
- D'agrella-Filho, M.S., Pacca, I.G., Renne, P.R., Trindade, R.I.F., Teixeira, W., Raposo, M.I.B., Onstott, T.C., 2004. Paleomagnetism and 40Ar/39Ar ages of mafic dikes from Salvador (Brazil): new constraints on the São Francisco craton APW path between 1080 and 1010 Ma. Precambrian Research. Vol: 132, p. 55–77.
- Dardenne M.A., 1978. Zonação tectônica na borda ocidental do Cráton do São Francisco. In: *SBG, XXX* Congresso Brasileiro de Geologia, Recife, Anais, 2, p.299-308.
- Dardenne, M. A. (2000). The brasília Fold Belt. *In*: Cordani, U. G.; Thomaz Filho, A.; Ccampos, D.A. (eds) Tectonic evolution of South America, Rio de Janeiro, International Geological Congress, 31, p.231-263
- Dardenne M.A. (2001). Lithoestratigraphic sedimentary sequences of the Vazante Group. In: Misi, A., Teixeira, J.B. (eds.) Proterozoic base metal deposits of Africa and South America. CNPq/UNESCO/IUGS, p. 48-50.
- Dardenne M.A., Freitas-Silva F.H., Souza J.C.F., Campos J.E.G. (1998). Evolução tectono-sedimentar do Grupo Vazante no contexto da Faixa de Dobramentos Brasília. In: SBG, XXXX Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, Resumos, p. 26.
- Dobby, G.; Bennett, C.; Bulled, D.; Kosick, X., 2004. Geometallurgical modelling the new approach to plant design and production forecasting/planning, and Mine/Mill Optimization. *In:* 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, Ottawa, paper n° 15.
- Fandrich, R.; Gu, Y.; Burrows, D.; Moeller, K., 2007. Modern SEM-based mineral liberation analysis. International Journal of Mineral Processing n. 84, p. 310-320.
- Freitas-Silva F.H., Dardenne M.A., 1997. Pb/Pb isotopic patterns of galenas from Morro do Auro (Paracatu Formation), Morro Agudo/Vazante (Vazante Formation) and Bambuí Group deposits. *In*: South American Symposium on Isotope Geology, I, Campos de Jordão, Extended Abstracts, p 118-120.

- Fontana, F. F.; Monteiro, L. V. S.; Bechir, J. L. C.; Botura Neto, B.; de Freitas Neto, C. J., 2018. Análise mineralógica e abordagem petrográfica na caracterização mineralógica e tecnológica dos minérios de zinco das minas de Vazante e Extremo Norte em apoio a projeto de geometalurgia. *In*: Anais VIII SIMEXMIN. Ouro Preto, MG.
- Fuck, R. A., 1994. A Faixa Brasília e a compartimentação tectônica na Província Tocantins. *In:* Simpósio De Geologi Do C, 4., Brasília, 1994. Anais. Brasília, SBG, p. 184-187.
- Gaudin, A.M. (1939) Principles of Mineral Dressing. McGraw-Hill, New York.
- Geboy, N.J., 2006. Rhenium-osmium age determinations of glaciogenic shales, Vazante Formation, Brazil. Tese de mestrado, Universidade de Maryland USA. 188 p.
- Geboy, N.J., Kaufman, A.J., Walker, R.J., Misi, A., Oliveira, T.F., Miller, K.E., Azmy K., Kensall, B., Pouton, S.W., 2013. Re-Os age constraints and new observations of glacial deposits in the Mesoproterozoic Vazante Group, Brazil. Precambrian Research. Vol: 238, p. 199 - 213.
- Gu, Y.; Schoustra, R. P.; Rule, C., 2014. The value of automated mineralogy. Minerals Engineering Vol: 58, p. 100 103.
- Gu, Y., Schouwstra, R. P., Rule, C., 2014. The value of automated mineralogy. Minerals Engineering. Vol: 58, p. 100-103.
- Hitzman, M.W.; Reynolds, N.; Sangster, D.F.; Allen, C.R.; Carman, C., 2003. Classification, Genesis, and Exploration Guides for Non-Sulfide Zinc Deposits. Economic Geology, Vol: 98, p.685–714.
- Iyer, S, S., Hoefs, J., Krouse, H., 1992. Sulfur and lead isotope geochemistry of galenas from Bambui Group, Minas Gerais, Brazil – Implication for ore genesis. Economic Geology, Vol: 87, p. 437-443.
- Kahn, H.; D'agostino, L.Z.; Brumatti, M.; Tassinari, M.M.M.L.; Uliana, D.; Ulsen, C., 2008. Mineralogia quantitativa através de análise de imagens automatizada conjugada a MEV/EDS: Estudos de caso aplicados a minérios de fosfato e ouro. *In:* 44°Congresso Brasileiro de Geologia. Curitiba, PR. Anais, 2008. p. 669-675.
- Lamberg, P., 2011. Particles the bridge between geology and metallurgy. *In:* Conference in Mineral Engineering, Proceedings, Lulea, Suécia, p. 1 16.
- Large, D., 2001. The geology of non-sulphide zinc Deposits an Overview. Erzmetall, Vol: 54(5), p. 264-276.

- Lemos. M.G., 2011. Caracterização geológica e tecnológica do minério de zinco do Extremo Norte da Mina de Vazante, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Brasil. 103 p.
- Lemos, M.G.; Bechir, J.L.C.; Lopes, L.M.C.; Souza, A.D.; Bhering, A.P.; Martins, E.L.C.; Caldas, L.A.; Campos, F.G.R.G.; Carmos, L.F.A.; Arantes, M.P.O.; Silva, M.P.; Metsavaht, V., 2015. Geometalurgia – integrando mina e beneficiamento para aumento da produtividade – Vazante, MG. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Matalurgia Extrativa – Poços de Caldas MG. 11 p.
- Lishchuck, V., 2016. Geometallurgical Programs Critical Evaluation of Applied methods and Techniques. Dissertação de Mestrado. Mineral Processing Institute. Lulea University of Technology. 127 p.
- Lotter, N. O., 2011 Modern Process Mineralogy: An integrated multi-disciplined approach to flowsheeting. Minerals Engineering Vol: 24, p. 1229 1237.
- Lund, C., Lamberg, P., 2014. Geometallurgy A tool for better resource efficiency. Europen Geologist. Vol: 37. p. 38-43
- Mcgladrey, A.; Olivo, G.; Silva, A.M.; Oliveira, G.D.; Botura Neto, B.; Perrouty, S., 2017. The integration of Physical Rock Properties, Mineralogy and Geochemistry for the Exploration of Large Zinc Silicate Deposits: A case Study of the Vazante Zinc Deposits, Minas Gerais, Brazil. Journal of Applied Geophysics Vol: 137, p 400-416.
- Mondillo, N., Boni, M., Joachimski, M., Santoro, L., 2017. C-O Stable Isotope Geochemistry of Carbonate Minerals in the Nonsulfide Zinc Deposits of Middle East: A Review. Minerals 7, 217.
- Misi, A., Veizer, J., Kawashita, K., Dardenne, M.A., 1997. The age of the Neoproterozoic carbonate platform sedimentation based on 87Sr/86Sr determinations, Bambuí and Una Groups, Brazil. *In:* I South American Symposium on Isotope Geology, Campos do Jordão, São Paulo, Brazil, Extended Abstracts, p. 199–200.
- Misi, A., Azmy, K., Kaufman, A.J., Oliveira, T.F., Sanches, A.L. Oliveira, G.D., 2014. Review of the geological and geochronological framework of the Vazante sequence, Minas Gerais, Brazil: Implications to metalogenic and phosphogenic models. Ore Geology Reviews, Vol: 63, p. 76-90.
- Moeri, E., 1972. On a culumnar estromatolite in the Bambuí Group of Central Brazil. Eclog. Geol. Helv., Vol 65, p 185 – 195.
- Monteiro, L.V.S., 1997. Contribuição à gênese das mineralizações de zinco da Mina de Vazante, MG. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 159 p.

- Monteiro, L.V.S., 2002. Modelamento metalogenético dos depósitos de zinco de Vazante, Fagundes e Ambrósia, associados ao Grupo Vazante, Minas Gerais. Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 317 p.
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Spiro, B., Graça, R., Oliveira, T.F., 1999. The Vazante zinc mine, Minas Gerais, Brazil: Constraints on willemitic mineralization and fluid evolution. Exploration Mining and Geology. Vol: 8, p 21-42.
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., Oliveira, T.F., 2006. Geology, petrography and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. Ore Geology Reviews Vol: 28, p. 201 - 234.
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., Oliveira, T.F., 2007. Nonsulfide and sulfide rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, MG, Brazil: mass balance and stable isotope constraints on the hydrothermal alterations. Gondwana research. Vol: 11, p. 362 381.
- Neumann, P.; Schneider, C.L.; Neto, A.A., 2004. Caracterização tecnológica de minérios. *In:* Luz A.B.; Sampaio, J. A.; Almeida, S.L.M. Tratamentos de Minérios. Rio de Janeiro-CETEM. P 55-109.
- Oliveira, G.D. (2013) Reconstrução paleoambiental e quimioestratigrafia dos carbonatos hospedeiros do depósito de zinco silicatado de Vazante, MG. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, DF. 95 p.
- Olivo, G.R.; Monteiro, L.V.S.; Baia, F.; Slezak, P.; Carvalho, I.; Fernando, N.; Oliveira, G.D.; Neto, B.B.; Mcglafrey, A.; Silva, A.M.; Moura, M.A.; Layton-Matthews, D., 2018. The Proterozoic Vazante Hypogene Zinc Silicate District, Minas Gerais, Brazil: A Review of the Ore System Applied to Mineral Exploration. Minerals Vol: 8, p. 17-22.
- Petruk, W., 1976. The application of quantitative mineralogical analysis of ores to ore dressing. CIM Bull 767, p. 146 153.
- Petruk, W., 2000. Applied mineralogy in the mining industry. Elsevier. Ottawa, 268 p.
- Pimentel, M. M., 2016. The tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil: a geochronological and isotopic approach. Brazilian Journal of Geology. Vol: 46, p. 67-82.
- Pimentel M.M., Dardenne M.A., Fuck R.A., Viana M.G., Junges S.L., Seer H.J., Fischel D.P., 2001. Nd isotopes and the provenance of sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, central Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 14, p.571-585.

- Pinho, J.M.M., 1990. Evolução Tectônica da mineralização de zinco de Vazante. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília. DF. 115 p.
- Rodrigues, J.B. (2008). Proveniência de sedimentos dos grupos Canastra, Ibiá, Vazante e Bambuí – Um estudo de zircões detríticos e Idades Modelo Sm-Nd. Tese de doutorado, Universidade de Brasília – UnB.
- Rodrigues, J.B., Pimentel, M.M., Buhn B., Matteini M., Dardenne, M.A. Alvarenga, C.J.S. & Armstrong. R.A., 2012. Provenance of the Vazante Group: New U–Pb, Sm–Nd, Lu–Hf isotopic data and implications for the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt. Gondwana Research Vol: 21, p. 439–450.
- Rostirrola, S.P., Mancini F., Reis Neto, J.M., Figueira, E.G., 2002. Análise estrutural da mina de Vazante e Adjacências: Geometria, Cinemática e Implicações para a hidrogeologia. Revista Brasileira de Geociências. Vol: 32(1), p. 59-68.
- Saini-Eidukat, B.; Melcher, F.; Steininger, R., Gottichler, J., 2016. Chemical Environment of Unusually Ge- and Pb-Rich Willemite, Tres Marias Mine, Mexico. Minerals Vol: 6 p. 1-20.
- Sangster, D.F., 2003. A Special Issue Devoted to Nonsulfide Zinc Deposits: A New Look. Economic Geology, Vol: 98, p.683-684.
- Sant'agostino, L.M., 1996. Caracterização Tecnológica de um Depósito Mineral Um Estudo de Caso: O Nióbio de Catalão I, Goiás. Tese de Doutoramento. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 245 p.
- Sant'agostino, L.M.; Kahn H., 1997. Metodologia para a caracterização tecnológica de matérias primas minerais. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Bt/PMI/069. P. 29.
- Schneider, J.; Boni, M.; Laukamp. C.; Bechstadt. T.; Petzel. V., 2008. Willemite (Zn2SiO4) as a possible Rb–Sr geochronometer for dating nonsulfide Zn–Pb mineralisation: examples from the Otavi Mountainland (Namibia). Ore Geology Reviews Vol: 33, p. 152–167.
- Slezak, P., 2012. Geology, Mineralogy and Geochemistry of the Vazante-Northern Extension Zinc Silicate Deposit, Minas Gerais, Brazil. Dissertação de Mestrado Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Queen's University, Kingston, ON, Canada, 103 p.
- Slezak, P. R.; Olivo, G.R.; Oliveira, G.D.; Dardenne, M.A., 2014. Geology, mineralogy, and geochemistry of the Vazante Northern Extension zinc silicate deposit, Minas gerais, Brazil. Ore Geology Reviews. Vol: 56, p. 234-257.

Tohver, E., Van Der Plujim, B.A., Scandolâra, J.E., Essene, E.J., 2005. Late Mesoproterozoic Deformation of SWAmazonia (Rondônia, Brazil): geochronological and structural evidence for collision with Southern Laurentia. Journal Geology. Vol: 113, p. 309 – 323.

Trompette, R., 1994. Geology of Western Gondwana. Rotterdam, A.A. Balkema, 350 p.

- Uhlein, A.; Fonseca, M.A.; Seer, H.J.; Dardenne, M.A., 2012. Tectônica da Faixa de Dobramentos Brasília Setores Setentrional e Meridional. Geonomos Vol: 20(2), p. 1-14.
- Valeriano C.M., Pimentel, M.M., Heilbron M., Almeida, J.C.H., Trouw R.A.J., 2008. Tectonic evolution of the Brasília Belt, Central Brazil, and early assembly of Gondwana. Geological Society, London, Special Publications Vol: 284, p. 197-210.
- Vargas, F.; Demuner, L.R.; Afonso, C.L.; Bechir, J.L.C; Souza, L.H., 2017. Impacto da litologia da rocha encaixante nos contaminantes encontrados no concentrado de zinco. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Matalurgia Extrativa – Belém PA. 8 p.
- Vieira, M.C.A., 2016. Metodologia para prever recuperação de zinco em planta de beneficiamento. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS. 176 p.
- Walters, S., 2008. An overview of new integrated geometallurgical research keynote address. *In:* Ninth International Congress for Applied mineralogy. Brisbane Austrália.
- Willians, S.; Richardson J., 2004. Geometallurgical mapping: a new approach that reduces technical risk. *In:* 36<sup>th</sup> Annual meeting of The Canadian mineral Processors. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. Ontario, Canada.

APÊNDICE 2 – Descrição dos pontos e testemunhos de sondagem

# Ponto 1 Setor: Lumiadeira, Sub-domínio: L1

# 370 – 9515 GMS (Galeria de Minério Sul)

**Descrição:** frente de lavra que contém lente de minério, de morfologia anastomosada, de aproximadamente 1,40 metros de espessura. A lente de minério principal é bandada, com bandas ricas em willemita, hematita, dolomita vermelha e dolomita branca, usualmente paralelas. Na porção central da lente de minério, nota-se a presença de encaixante dolomítica parcialmente preservada. Como encaixante, na região de lapa, são encontrados dolomitos cinza, relativamente preservados com laminações primárias, por vezes brechados e com presença de vênulas de dolomita com hematita. Na zona de capa do minério encontram-se brechas dolomíticas de cores vermelhas acinzentadas. Vênulas verticais de dolomita branca seccionam essas brechas, além de vênulas de hematita de direções randômicas. O contato da zona de minério com a capa, aproximadamente no centro da frente de lavra, apresenta um acunhamento oblíquo ao contato. O contato do minério com a capa é, por vezes, abrupto, mas também pode ser intercalado.



Frente de lavra (Ponto 1). Observa-se corpo de minério willemítico de aproximadamente 1,40 metro de espessura, de formas irregulares em contato a brechas dolomíticas na capa e dolomito cinza na lapa. DC: Dolomito cinza; BXW: Brecha willemítica; BXD: Brecha dolomítica.



Dolomito Cinza da região de Lapa



Dolomito inserido na lente de minério

# Ponto 2 Setor: Lumiadeira, Sub-domínio: L2

#### 345 9375 GMS1 (Galeria de Minério Sul)

**Descrição:** o minério nesse ponto é observado na forma de veios tabulares (até 50 cm de espessura) e na forma de vênulas e lentes descontínuas, de morfologia anastomosada. Os corpos de minério estão encaixados em brechas dolomíticas. Alternância de faixas subparalelas constituídas por willemita e dolomita branca geram bandamento. Lentes de willemita são comumente seccionadas por lentes de dolomita branca. Na zona de capa há presença de lentes margosas esverdeadas, não mais espessas que 15 centímetros, paralelas ao contato entre o corpo de minério e as brechas encaixantes. Nas lentes e vênulas de minério mais próximas à capa observou-se maior conteúdo de sulfetos, principalmente esfalerita e galena.



Frente de lavra (Ponto 2). Observa-se corpos de minério na forma de veio tabular, seccionado por veios com dolomita branca e vênulas e lentes descontínuas anastomosadas. W: Willemita.



Minério willemítico maciço da lente mais espessa do Ponto 2, seccionado por vênulas com dolomita branca.

# Ponto 3 Setor: Sucuri, Domínio: Sucuri

# 285 - GMN (lateral esquerda) (Galeria de Minério Norte)

**Descrição:** ponto na lateral de galeria de aproximadamente 3,30 metros de altura. Diferentes corpos rochosos são encontrados paralelos a sub-paralelos, incluindo lentes de minério. Na lapa encontra-se dolomito cinza com poucas feições hidrotermais, localmente brechado. Na capa encontra-se brecha dolomítica avermelhada.

No ponto descrito, da base para o topo, encontra-se corpo, de aproximadamente 50 centímetros de espessura, de dolomito cinza com laminações primárias preservadas. Logo acima encontrase corpo de minério de aproximadamente 30 cm de espessura. No contato entre minério e dolomito cinza há a presença de estreita faixa composta essencialmente por hematita tabular (~7 cm).

Acima da camada de minério willemítico existe uma camada composta essencialmente por brechas avermelhadas de composição dolomítica de aproximadamente 60 centímetros de espessura. Logo acima dessa encontra-se camada de aproximadamente 2 metros de espessura de minério composto essencialmente por willemita e sulfetos. Lentes anastomosadas, de poucos centímetros de espessura, de minério rico em esfalerita, willemita maciça, dolomita branca e hematita, se intercalam. Os níveis de sulfetos são aproximadamente paralelos e podem chegar a 30 cm de espessura.



Lateral de galeria (Ponto 3). Corpos de minério subhorizontalizados. Observa-se dois distintos tipos de minério, mais abaixo lente de minério mais rico em willemita e dolomita e acima corpo de minério rico em willemita e sulfetos, de cores mais acinzentadas. DC: Dolomito cinza; Hem: Hematita; BXD: Brecha dolomítica; W: Willemita; Sul: Sulfetos.



Minério willemítico do Ponto 3 de lente inferior e mais fina.



Minério willemitico do Ponto 3 de lente espessa, com sulfetos associado

# Ponto 4 Setor: Sucuri, Domínio: Sucuri

# 305 GMS (Galeria de Minério Sul)

**Descrição:** lente de minério de aproximadamente 1 metro de espessura. O contato entre minério e capa é tectônico, dado por falha inversa. Esse contato é abrupto e retilíneo. O corpo de minério é composto de lentes subparalelas de willemita e hematita maciças principalmente e de lentes de dolomita branca em menor proporção. A capa é composta por brechas dolomitícas de cores avermelhadas com intercalações de lentes margosas de cor verde. As lentes de marga estão mais presentes próximo ao contato com o minério, sendo mais espessas também próximo ao minério (até 10 cm). Na lapa são encontradas brechas dolomíticas, com fragmentos de dolomito cinza.

Plano de falha/contato minério capa: 310/55°, 320/60° Fraturas discordantes: 345/80°



Lateral de frente de lavra (Ponto 4). Observa-se lente de minério bandada composta ,essencialmente, por willemita e hematita±dolomita, essa lente é limitada por contato tectônico. Na capa do minério encontramse brechas dolomíticas com níveis margosos, na zona de lapa são observado dolomitos cinzas fragmentados. F-Cab: Fe-carbonatação; DC: Dolomito cinza; W: Willemita; Hem: Hematita; MG: Marga.



Minério willemítico do ponto 4 rico em hematita com dolomita branca e vermelha.



Minério willemítico bandado do ponto 4.

# Ponto 5 Setor: Sucuri, Domínio: Sucuri

# 255 – 13100 GMN (Galeria de Minério Norte)

**Descrição**: frente de lavra com lente de minério de até 5 metros de espessura. Nota-se a presença, no centro do corpo de minério, de um fragmento de dolomito cinza. O corpo de minério é bandado e composto por lentes paralelas a subparalelas de willemita maciça ± hematita, sulfetos, dolomita branca, e hematita. As espessuras das lentes variam, foram observadas lentes de willemita com hematita de aproximadamente 50 centímetros de espessura. Em geral, as lentes contendo sulfetos são menos espessas <10 cm, corpos mais ricos em sulfetos podem também ocorrer na forma de *pods*. Lentes de hematita são, em geral, de aproximadamente 15 centímetros de espessura e são mais comuns próximas ao contato de capa, lentes de dolomita branca são mais comuns próximas aos contatos tanto de capa como de lapa.

A capa é composta por brecha dolomítica avermelhada com clastos cominuídos e hidrotermalizados de dolomitos cinzas, contém vênulas de dolomita branca e ankerita. A lapa é composta por dolomitos cinzas, por vezes brechados e venulados.



Frente de lavra (Ponto 5). Corpo de minério de aproximadamente 4 metros de espessura. Nota-se no centro da figura fragmento de dolomito cinza em meio ao corpo de minério. BXD: Brecha dolomítica; W: Willemita; Hem: Hematita; Sul: Sulfetos; DC: Dolomito cinza.



Minério rico em sulfetos, principalmente esfalerita, do ponto 5



Dolomito da zona de lapa encontrado em meio à lente de minério do Ponto 5.

# Ponto 6 Setor: Sucuri, Domínio: Sucuri

# 255 – 13100 GMN (Parede esquerda da galeria) (Galeria de Minério Norte)

**Descrição**: A lente de minério é de aproximadamente 70 cm de espessura, comumente se apresenta bandada, com alternância de lentes compostas por willemita, hematita e dolomita branca. Observa-se hematitização da encaixante (lapa) e porção, de aproximadamente 20 centímetros, no contato entre minério e lapa, composta essencialmente de hematita. Nesse ponto, tanto na capa como na lapa, lentes margosas estão presentes. Tais lentes podem chegar a 20 centímetros de espessura. Corpos ricos em sulfetos podem ser lenticulares ou ocorrem concentrados em formas arredondadas (*pods*).



Parede de galeria subterrânea (Ponto 6). Observa-se corpo de minério disposto subhorizontalmente, de aproximadamente 70 centímetros de espessura, composto essencialmente de willemita, hematita e sulfetos ± dolomita. Corpo de minério em contato de lapa com dolomito cinza com níveis margosos, e em contato de lapa com brechas dolomíticas com níveis margosos. DC: Dolomito cinza; MG: Marga; W: Willemita; Hem: Hematita; Sul: Sulfetos; BXD: Brecha dolomítica.



Minério do Ponto 6, com porção arredondada rica em esfalerita e galena e minério willemítico bandado
## Ponto 7 Setor: Sucuri, Domínio: Sucuri

## 255 - 2975 GMS (Parede direita da galeria) (Galeria de Minério Sul)

**Descrição**: Corpo de minério de aproximadamente  $1_{\tau_2}5$  m de espessura, de estrutura bandada, dada pela alternância de lentes sinuosas ou subparalelas mais ricas em willemita, hematita, esfalerita e outros sulfetos, dolomita ou ankerita em contato sub-horizontal com as encaixantes de capa e lapa. Observou-se concentrações de sulfetos na forma de corpos anastamosados, nota-se ainda porção de rocha encaixante imersa em meio a lente de minério. Vênulas de dolomita branca seccionam lentes de willemita e/ou sulfetos e hematita, ortogonalmente ou paralelamente.



Parede de galeria subterrânea (Ponto 7). Observa-se corpo de minério subhorizontalizado, de aproximadamente 1,50 metros de espessura, na porção inferior do corpo de minério há maior presença de willemita, hematita, e sulfetos, enquanto que na porção superior há um fragmento de rocha encaixante parcialmente preservado. Lentes mais ricas em sulfetos estão destacadas em amarelo. W: Willemita; Hem: Hematita; Sul: Sulfetos; BXD: Brecha dolomítica.

## Ponto 8 Setor: Lumiadeira, Sub-domínio: L1

## 326 - 9310 GMS (Lateral esquerda da galeria) (Galeria de Minério Sul)

**Descrição**: Nesse ponto observam-se corpos de minério intercalados com brechas dolomíticas estéreis ou pobres em zinco. Os corpos de minério têm estrutura bandada, dada pela alternância de lentes mais ricas em willemita, hematita e ou carbonatos. O minério encontrado nesse ponto contém alto conteúdo de hematita. Fe-carbonatação, observada em cores alaranjadas, é pervasiva na brecha dolomítica próximo ao contato com o minério, enquanto que pouco observada nos corpos de minério. Lapa: dolomitos cinzas brechados com clastos preservados, com níveis margosos de até 20 cm de espessura. Capa: Brecha dolomítica vermelha, com clastos cominuídos, matriz dolomitica e/ou ankeritica e com vênulas e veios de carbonatos e hematita. Brecha similar à encontrada na capa do ponto 7.



Parede de galeria subterrânea (Ponto 8). Corpos de minério compostos por willemita, hematita e dolomita, intercalados a brechas dolomíticas. W: willemita; Hem: Hematita; Dol: Dolomita; BXD: Brecha dolomítica.

## Ponto 9 Setor: Lumiadeira, Sub-domínio: L2

## 326 - 9310 GMS1 (Lateral direita da galeria) (Galeria de Minério Sul)

**Descrição**: Corpo de minério com aproximadamente 80 centímetros de espessura, apresenta bandamento definido por lentes mais ricas em dolomita, de cor branca, ou em hematita, ou ainda, mais ricas em willemita e hematita. Logo abaixo, ~50 cm da lente de minério, encontra-se lente maciça, de aproximadamente 25 cm de espessura, composta essencialmente por hematita.

O corpo de minério está encaixado em brechas dolomíticas na capa. Essas brechas, próximas ao contato com ao corpo de minério, possuem estrutura bandada, demarcada pela alternância de lentes hora mais ricas em dolomita, hematita e/ou lentes compostas essencialmente por clorita. As rochas encaixantes de lapa são dolomitos cinzas. Até aproximadamente 1 metro de distância do contato com o corpo de minério, esses dolomitos se mostram brechados, exibem clastos arredondados e estrutura do tipo *jigsaw.* À distância maior de 1 metro do contato com o corpo de minério essas rochas se mostram preservadas com poucas feições de cataclase e algumas vênulas. Em geral, exibem estruturas primárias.



Parede de galeria subterrânea (Ponto 9). Na imagem observa-se corpo de minério tabular bandado com lentes mais ricas em hematita e/ou willemita e/ou dolomita subparalelas. DC: Dolomito cinza; Hem: Hematita; BXD: Brecha dolomítica; W: Willemita; Dol: Dolomita.

#### Ponto 10 Setor: Lumiadeira, Sub-domínio: L1

## 345 - 9340 GMS (Lateral esquerda da galeria) (Galeria de Minério Sul)

**Descrição**: parede de galeria. Zona de lapa (da esquerda para direita) constituída por brecha dolomítica, com fragmentos de metapelitos, compostos essencialmente por clorita, deformados. Logo à direita encontram-se camadas centimétricas alternadas de hematita maciça, willemita, e dolomita branca. Seguindo, existe uma camada de minério willemítico de aproximadamente 1,20 metro de espessura o contato com dolomita branca é ondulado e por vezes alternado. Na zona de minério encontram-se lentes hematíticas e lentes ricas em esfalerita e outros sulfetos. Mais à direita em contato com a camada mineralizada encontra-se camada rica em hematita, composta essencialmente por hematita maciça. Por fim, a capa é composta por brechas dolomíticas. Toda a parede da galeria é seccionada por um conjunto quase paralelo de falhas inversas de baixo ângulo com deslocamentos de poucos centímetros a aproximadamente 40 centímetros.



Parede de galeria subterrânea (Ponto 10). Na porção esquerda lentes anastomosadas de metapelito. Ao centro lentes ricas em willemita são interpostas a lentes de dolomita, hematita e sulfetos, à direita da imagem oberva-se corpo de hematita maciça. As litologias são seccionada por conjunto de falhas subparalelas que geraram deslocamentos de até 40 cm. Clt: Clorita; W: Willemita; Dol: Dolomita; Hem: Hematita; Sul: Sulfetos.



Amostra de metapelito associado à lentes de minério.



Minério willemítico do ponto 10, com willemita esbranquiçada e micas.

## Ponto 11 Setor: Lumiadeira, Sub-domínio: L2

#### GMS1 9340 (Lateral esquerda da galeria) (Galeria de Minério Sul)

**Descrição:** lentes de minério de alguns poucos centímetros a até 40 cm de espessura. Notouse que as lentes de minério mais finas, de poucos centímetros, são esparsas e de direções randômicas. O corpo mais espesso demonstra contato e controle tectônico. As encaixantes são brechas dolomíticas avermelhadas. Na parede observada nota-se um baixo conteúdo de hematita nas brechas encaixantes.



Parede de galeria subterrânea (Ponto 11). A imagem mostra diferentes corpos de minério willemítico. A esquerda da imagem corpo de minério com contato tectônico a brechas dolomíticas, ao centro e a direita da imagem observam-se lentes de minério de menor espessura e de aspecto anastomosado. W: Willemita; Hem: Hematita; Dol: Dolomita; Fe-Carb: Fe-carbonatação.



Minério willemítico do ponto 11, caracterizado pro vênulas de willemita e dolomita vermelha e em cela de cor branca.

## Ponto 12 Setor: Sucuri, Domínio: Sucuri. Testemunho de sondagem: GD326 P11550S F-02 (Caixas 26 a 30)





# Ponto 13, Mina Extremo Norte, domínio EN2. Testemunho BRMVZEND000012 (Caixas 99 a 106)



