

A utilização da radiação de sincrotrão no estudo de materiais geológicos; breve abordagem sobre experiências recentes de um grupo de utilizadores

T. P. Silva^{1*}, J. P. Veiga², D. de Oliveira¹, M. J. Batista¹, D. Rosa³ & M. O. Figueiredo^{1,2}

¹ LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Unidade de Recursos Minerais e Geofísica, Estrada da Portela-Zambujal, Alfragide, Apartado 7586, 2610-999 Amadora, Portugal

² CENIMAT/I3N – Centro de Investigação em Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

³ GEUS – Geological Survey of Denmark and Greenland, Department of Petrology and Economic Geology, Øster Voldgade 10, 1350 København K, Danmark

* autor correspondente: teresa.pena@lneg.pt

Resumo

Apresenta-se uma sùmula dos resultados obtidos em experiências de espectroscopia de absorção de raios-X (XANES, X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) realizadas no sincrotrão europeu ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) para estudo do comportamento mineroquímico do índio, estanho, rênio e tungstênio em amostras geológicas e para caracterização do selênio em detritos mineiros.

Palavras-chave: Radiação de sincrotrão, materiais geológicos, espectroscopia, XANES; ESRF.

Abstract

A summary is presented of X-ray absorption spectroscopy results (XANES, X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) recently obtained at the ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) concerning the minerochemical behavior of indium, tin, rhenium and tungsten in geological samples and addressing the environmental situation of selenium in old mining wastes.

Key words: : Synchrotron radiation, geological materials, spectroscopy, XANES; ESRF.

1. Introdução

A radiação de sincrotrão tornou-se nos últimos anos uma poderosa ferramenta analítica em muitas áreas de estudo. São exemplo, a Física, Química, Geologia, Materiais, Ambiente, Arqueologia, Biologia, Medicina entre outras, tanto pela qualidade e diversidade das técnicas analíticas disponíveis, como pela contínua otimização dos meios instrumentais. A utilização da radiação de sincrotrão por parte de investigadores portugueses já tem algumas décadas (Figueiredo, 2012), usando primeiro as

instalações de BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.) em Berlim, Alemanha (p.e. de Groot *et al.*, 1992) e do LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, já encerrado) em Orsay, França (p.e. Figueiredo *et al.*, 1993) e posteriormente, do ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), em Grenoble, França.

Um sincrotrão é uma infra-estrutura de investigação de grandes dimensões constituída, entre outros, por um anel (*booster synchrotron*) onde são acelerados eletrões e por um anel de armazenamento onde estes são injetados (no caso do ESRF, com

300 e 844 m de perímetro, respetivamente). Ao longo do anel de armazenamento encontram-se dispositivos onde os eletrões, previamente acelerados (até uma energia de 6 GeV, no caso do ESRF), são defletidos por campos magnéticos. Nesse processo é emitida radiação eletromagnética tangencialmente à trajetória dos eletrões, a qual engloba os raios-X. A “luz” assim produzida (*synchrotron radiation*, SR) é encaminhada para a estação experimental, designada por linha (*beam line*).

O ESRF tem mais de 40 linhas disponíveis para a realização de diferentes experiências. Cada linha tem características instrumentais diferenciadas em termos da gama de energias disponíveis, das dimensões do feixe na amostra (de 100x100 μm^2 a menos de 1x1 μm^2 para microanálise), e das técnicas analíticas disponibilizadas. Portugal é Membro Científico Associado do ESRF desde Novembro de 1997 (<http://www.fct.pt/apoios/cooptrans/esrf/>), à semelhança de mais de 20 países da UE, contribuindo para os custos anuais de operação com cerca de 1 % do orçamento total. A atribuição de tempo de feixe processa-se através de concurso semestral mediante submissão de propostas de experiências devidamente fundamentadas, posteriormente avaliadas e classificadas por comissões científicas internacionais. Esta Grande Instalação Europeia suporta integralmente a deslocação e estadia de 3 pessoas por experiência aprovada para tempo de feixe. As equipas de utilizadores são constituídas por investigadores experientes em aplicações da radiação de sincrotrão e por outros que se iniciam na utilização de equipamento tão complexo. De referir que o chamado “cientista da linha” - perito do ESRF na instrumentação e no *software* disponível - dá apoio durante a realização das experiências. As características únicas da radiação de sincrotrão (brilho intenso, coerência do feixe primário, elevada resolução em energia), aliadas ao facto de permitir executar estudos pontuais e análises não destrutivas, muitas vezes simultâneas, facultando a utilização posterior do mesmo provete de amostra, tornam estas Grandes Instalações muito procuradas em vasta gama de domínios científicos. Iremos focar-nos nos estudos efectuados no ESRF onde têm decor-

rido as experiências espectroscópicas mais recentes no âmbito da análise de materiais geológicos.

2. Experimental

2.1 Materiais geológicos

A quantidade de amostra necessária para os ensaios é diminuta; um pequeno fragmento, ou a amostra reduzida a pó, podem ser irradiados entre duas folhas de Kapton (fita adesiva estável a altas temperaturas). Por vezes faz-se uma pastilha prensada, misturando a amostra com nitrato de boro em proporções calculadas para melhorar a qualidade dos resultados experimentais.

Todas as amostras e padrões (minerais ou produtos sintéticos) são estudados previamente num laboratório por difração de raios-X (DRX), com recurso a um equipamento com fonte de raios-X convencional, para diagnose da(s) fase(s) mineralógica(s) presentes e escolha de amostras representativas para a experiência a realizar no ESRF.

Nos casos de estudo que a seguir se descrevem foram analisadas amostras de sulfuretos polimetálicos provenientes da Lagoa Salgada (Faixa Piritosa Ibérica, *Iberian Pyrite Belt - IPB*), detritos minerais depositados junto à antiga fábrica do enxofre da Achada do Gamo na mina abandonada de S. Domingos (também da *Iberian Pyrite Belt, IPB*), fragmentos de molibdenite de diversas proveniências e detritos da mina da Panasqueira. Utilizaram-se como compostos modelo, fragmentos de minerais ou produtos sintéticos (óxidos e/ou sulfuretos) que configuravam várias coordenações e estados de oxidação conhecidos para o elemento em estudo.

2.2 Técnicas espectroscópicas

A espectroscopia de absorção de raios-X (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS - *an element-specific technique*) tem sido amplamente utilizada no estudo de materiais geológicos (Henderson *et al.*, 1995); é uma técnica que reflecte o estado de ligação dos electrões no átomo absorvedor de radiação X, em dependência do mineral carreador do elemento em estudo.

Quando a energia do feixe incidente é suficiente para excitar electrões de um nível interno do áto-

mo, observa-se um salto abrupto no espectro de absorção, seguido de detalhes com carácter oscilatório que se vão distanciando da descontinuidade. Quando os electrões excitados provêm do nível interno $1s$ (nível $n=1$), este salto energético (*edge*) designa-se por descontinuidade K (Fig. 1); para saltos de níveis electrónicos externos, as descontinuidades desmultiplicam-se – por exemplo, L_1 , L_2 e L_3 para o nível $n=2$, como se ilustra na figura 1.

Normalmente distinguem-se duas zonas no espectro de absorção (Fig. 2): uma região estreita próxima da descontinuidade (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*, XANES), seguida de outra mais ampla (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS). A região XANES pode apresentar detalhes precedendo a descontinuidade (*pre-edge details*) e estender-se até cerca de 50 eV, enquanto a região EXAFS apresenta oscilações de absorção que podem alongar-se até 1000 eV (Aksenov *et al.*, 2006). A análise da região XANES facultar informação sobre a geometria de coordenação do átomo em estudo e permite deduzir o respectivo estado de oxidação formal como adiante se mostrará; comparativamente, e através de programas de computação apropriados, a região EXAFS permite obter informação sobre as distâncias a que se encontram os átomos vizinhos mais próximos e o seu número, conhecida a sua natureza.

Nos exemplos recentes que se relatam, recolheram-se espectros XANES de diversas descontinuidades de absorção: L_2 e L_3 do In, L_3 do Sn, K do Se, e L_1 e L_3 do Re e do W.

3. Casos de estudo recentes

3.1 O índio e o estanho em sulfuretos polimetálicos da Lagoa Salgada

O índio é um metal escasso que tem sido ultimamente muito procurado e utilizado nos chamados “dispositivos de alta tecnologia”, pelo que se tornou importante a sua recuperação no decurso

Figura 1 – Esquema da evolução da absorção em função da energia, mostrando as descontinuidades K , L_1 , L_2 e L_3 (adaptado de Rehr & Albers, 2000).

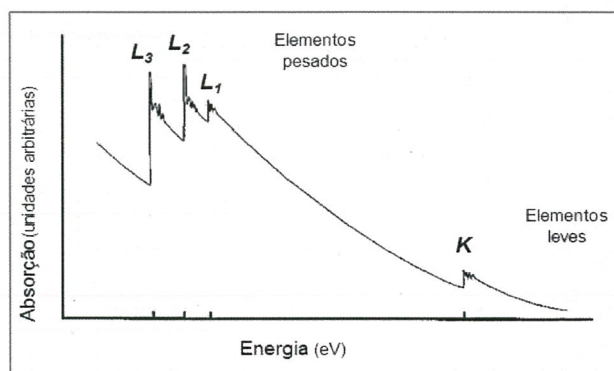
Figure 1 – Schematic view of Absorption vs Energy graph where the edges K , L_1 , L_2 and L_3 are shown (adapted from Rehr & Albers, 2000).

de procedimentos de mineração. É um elemento calcófilo que ocorre disperso nos sulfuretos polimetálicos e raramente forma minerais específicos, sendo recuperado principalmente na extração do zinco a partir da esfalerite, ZnS (p.e. http://www.mining-technology.com/projects/kidd_creek/).

Tendo como objectivo contribuir para esclarecer o alojamento do índio em sulfuretos complexos, visando assim o estudo da sua especiação, procedeu-se no ESRF à realização de várias experiências de espectroscopia de absorção aplicadas a amostras de sulfuretos polimetálicos provenientes da Lagoa Salgada. As primeiras experiências decorreram em 2008 na linha ID-21 (Fig. 3), tendo-se recolhido espectros XANES na descontinuidade L_3 do índio (3730 eV), tanto nas amostras minerais como em padrões seleccionados (Figueiredo & Silva, 2009).

Em 2009, iniciou-se um estudo similar sobre o estanho nas mesmas amostras, beneficiando da aplicação de um novo *software* analítico desenvolvido no ESRF (PyMca) e que permitiu o ajuste e a desconvolução dos espectros de fluorescência de raios-X (FRX), particularmente útil no caso de amostras com teores vestigiais em índio. Os espectros FRX ajudaram a seleccionar os pontos mais promissores da amostra quanto ao teor em índio para se coligirem espectros XANES (Figueiredo & Silva, 2010).

Numa experiência realizada em 2010, deu-se especial atenção à possível interferência decorrente da proximidade das energias correspondentes às descontinuidades L_2 do índio e L_3 do estanho, idealmente a 3938 eV e 3929 eV, respectivamente (Fig. 4). Recorrendo a uma metodologia de microscopia (*scanning X-ray microscopy*, SXM), recolheram-se mapas topoquímicos a energias seleccionadas imediatamente antes e depois da descontinuidade L_3 do índio, para selecção dos pontos a irradiar na



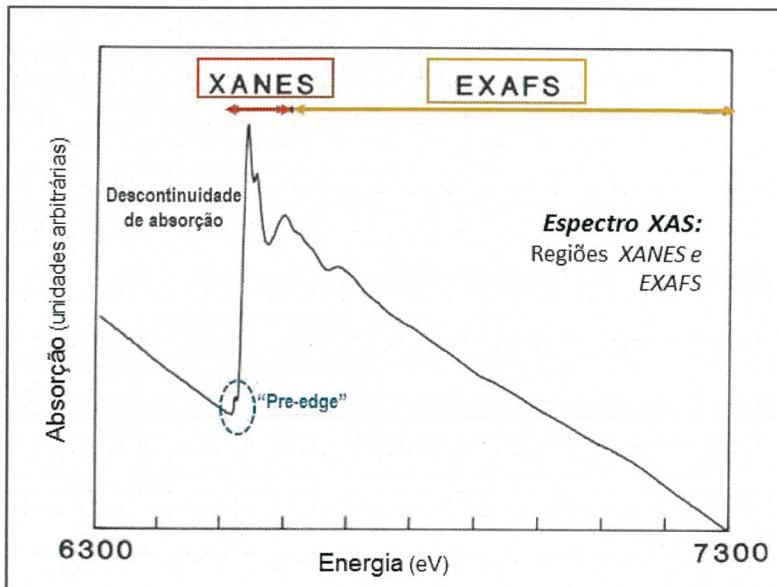


Figura 2 – Espectroscopia de absorção: exemplo de um espectro XAS, onde se destacam as regiões XANES e EXAFS.

Figure 2 – Absorption spectroscopy: example of a XAS spectrum with the regions XANES and EXAFS assigned.



Figura 3 – Vista geral do arranjo instrumental da linha ID-21 do ESRF.

Figure 3 – General view of the instrumental set-up of beam line ID-21 at the ESRF.

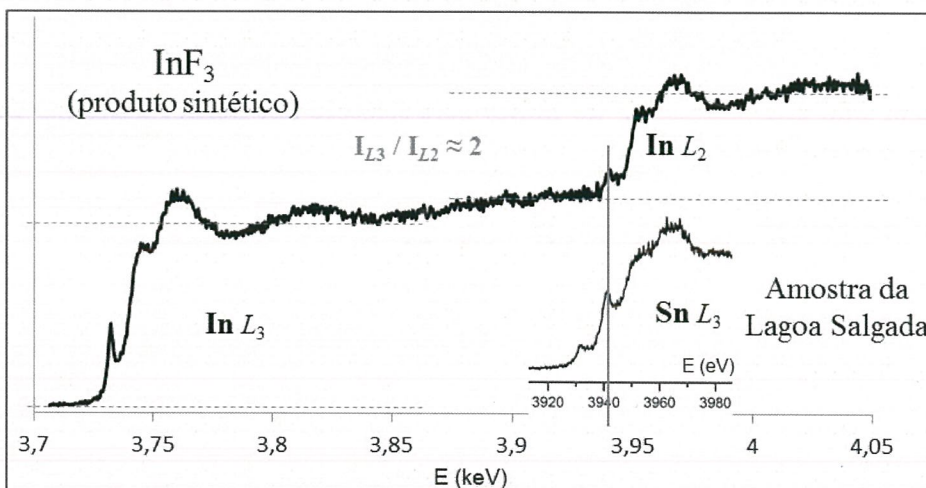


Figura 4 – Comparação do espectro XANES obtido para o composto InF_3 (descontinuidades In L_3 & L_2) com o espectro da descontinuidade Sn L_3 de uma amostra de sulfuretos polimetálicos da Lagoa Salgada.

Figure 4 – XANES spectra collected from the synthetic compound InF_3 and from the Lagoa Salgada sample: comparison between In L_2 -edge and Sn L_3 -edge.

amostra (Silva *et al.*, 2012; Figueiredo *et al.*, 2012). Observou-se um andamento semelhante para os espectros XANES do índio e do estanho recolhidos na descontinuidade L_3 (Fig. 5), apresentando dois detalhes s_1 e s_2 (*shoulders*) perto desta descontinuidade e uma absorção precedente (*white line*, Cauchois & Mott, 1949) no caso do índio, sugerindo uma provável ligação metálica In-In em nanodomínios, para além do espectável In^{3+} em coordenação tetraédrica na esfalerite (Figueiredo *et al.*, 2010, 2012).

3.2 O selénio em detritos da mina de S. Domingos

O selénio é um elemento de ocorrência natural, libertado para o ambiente através da mineração, da indústria e mesmo da agricultura. Apesar de ser um nutriente essencial para os seres humanos, animais e microrganismos, este elemento torna-se tóxico em concentrações ligeiramente superiores aos níveis nutricionais. No ambiente, pode exibir vários estados de oxidação: desde o anião seleneto Se^{2-} até ao catião Se^{6+} , incluindo Se^{4+} e o selénio elementar Se^0 . O teor de 900 ppm de selénio encontrado em detritos da velha fábrica do enxofre junto à antiga mina de S. Domingos (Batista *et al.*, 2011), despoletou o estudo da especiação do selénio e da natureza da(s) fase(s) carreadora(s) nestes materiais, numa perspectiva de remediação sustentável. Assim, em 2013 recolheram-se espectros XANES da descontinuidade K do selénio (12658 eV) na linha BM-25A (Fig. 6).

Beneficiando das facilidades instrumentais desta linha, foi ainda possível caracterizar as fases presentes através de difracção de alta resolução (HRPD, *High-Resolution Powder Diffraction*). Os espectros obtidos para os óxidos usados como compostos de referência reproduzem-se na Fig. 7, mostrando que o valor máximo de energia para a “white line” responde eficazmente à valência formal das espécies catiónicas do selénio: Se^{4+} (selenito, geralmente em coordenação piramidal) e Se^{6+} (selenato, em coordenação tetraédrica). A Fig. 8 compara os espectros XANES coligidos para os minerais modelo de selenetos (Se^{2-}) - clausthalite (PbSe), guanajuatite (Bi_2Se_3) e uma galena rica em selénio, $\text{Pb}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ - com os espectros obtidos para as amostras de detritos mineiros. Os resultados espectroscópicos (Figueiredo *et al.*, 2014b) apontam para a presença

de vários estados de oxidação nestas últimas amostras: selenitos assinalados em todas elas e selenetos bem representados nas amostras 3-3 e 3-4, não se tendo identificado a presença de selenatos.

3.3 O rénio em molibdenites e em detritos mineiros (S. Domingos)

O rénio é um metal ainda mais escasso do que o índio mas com múltiplas aplicações inovadoras. Ocorre na natureza principalmente carregado pela molibdenite (MoS_2) que pode conter teores significativos de tungsténio e rénio. Uma contribuição para a recuperação deste metal passa pela compreensão do seu comportamento mineroquímico no mineral carreador, promovendo assim a valorização dos recursos minerais (Silva *et al.*, 2013b, 2014). O estudo do estado de ligação do rénio na molibdenite teve início em 2011 através de uma experiência na linha BM-23 (Fig. 9). Espectros XANES recolhi-

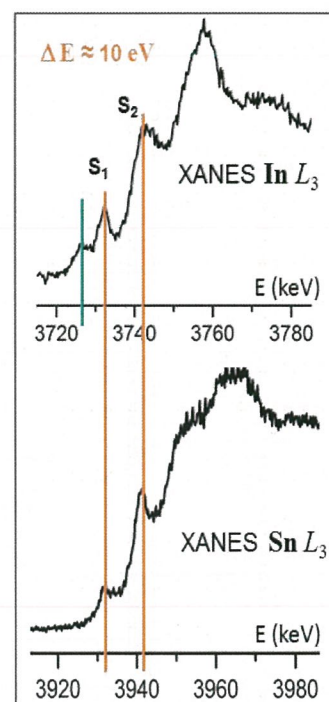


Figura 5 – Comparação dos espectros XANES da descontinuidade L_3 do In e do Sn recolhidos da mesma amostra da Lagoa Salgada: destacam-se os detalhes de absorção (s_1 e s_2 , separados por cerca de 10 eV) e uma absorção assinalada a verde precedendo a descontinuidade (*white line*).

Figure 5 – In and Sn L_3 -edge XANES spectra collected at selected points of a Lagoa Salgada sample. A “white-line” before the edge (assigned in green) and two shoulders (s_1 & s_2 separated by ~10 eV) are observed.



Figura 6 – Arranjo instrumental da linha BM-25A.
Figure 6 – General view of the instrumental set-up of beam line BM-25A.

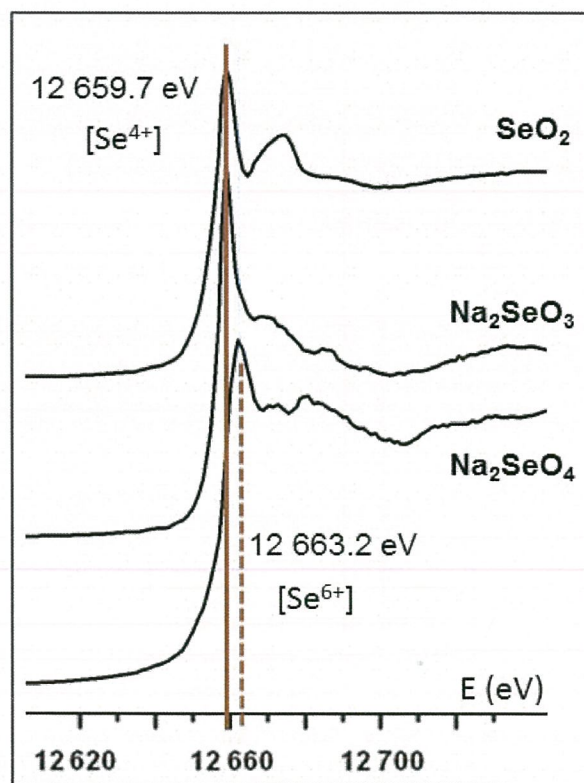


Figura 7 – Espectros XANES da descontinuidade K do Se coligidos de compostos modelo.
Figure 7 – Se K-edge of oxide model compounds.

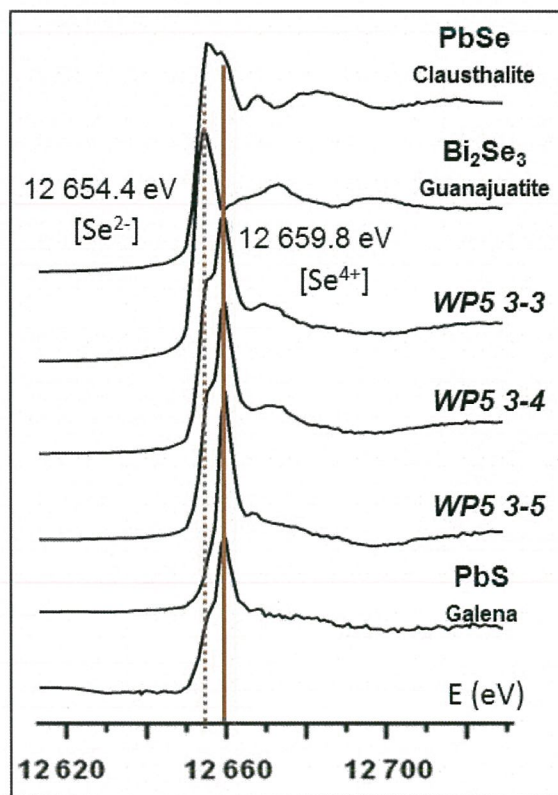


Figura 8 – Espectros XANES da descontinuidade K do Se obtidos de selenetos e amostras de detritos mineiros.
Figure 8 – Se K-edge of selenide minerals and mine waste samples.

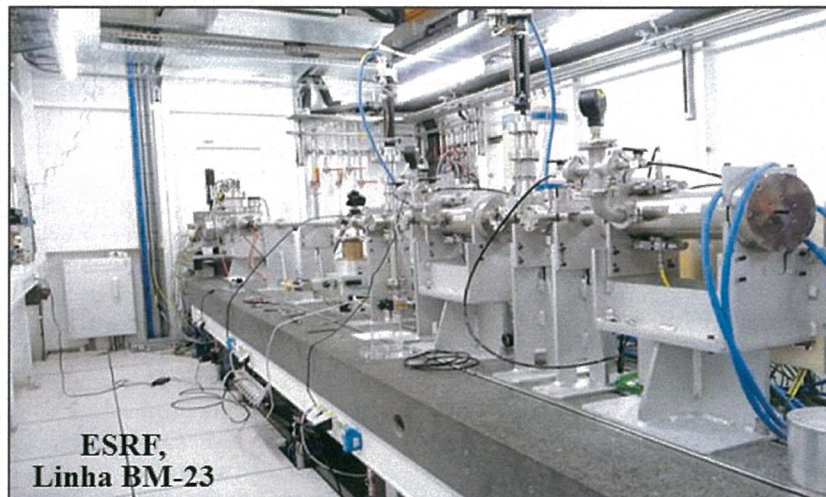


Figura 9 – Arranjo instrumental da linha BM-23.

Figure 9 – General view of the instrumental set-up of beam line BM-23.

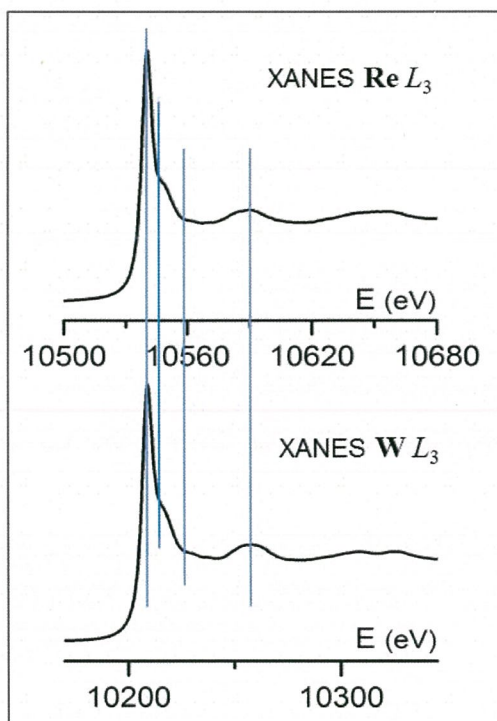


Figura 10 – Espectros XANES da descontinuidade L_3 , do Re numa molibdenite da Austrália e do W no composto sintético WS_2 .

Figure 10 – $Re L_3$ -edge XANES spectrum obtained from a rhenium-rich molybdenite sample, compared with the $W L_3$ -edge XANES spectrum collected from synthetic WS_2 .

dos na descontinuidade L_3 do rénio (10535 eV) em fragmentos de molibdenite de várias proveniências possibilitaram uma primeira abordagem ao modo de alojamento do rénio neste mineral. Na figura 10 compara-se o espectro XANES obtido para o

Re numa molibdenite da Austrália, com o espectro obtido para o tungsténio no composto WS_2 , onde o ião W^{4+} assume coordenação prismática à semelhança do ião Mo^{4+} na molibdenite. A correspondência dos detalhes aponta para uma substituição aleatória rénio-molibdénio (com Re^{4+} assumindo também coordenação prismática) e não para a formação de nanofases (Figueiredo *et al.*, 2013b; Silva *et al.*, 2013a). O teor muito baixo de Re nas molibdenites portuguesas estudadas não permitiu a obtenção de um espectro XANES de boa qualidade.

Comparativamente, os espectros obtidos a partir de detritos da mina de S. Domingos recolhidos junto à antiga fábrica do enxofre da Achada do Gamo coadunaram-se com ligações Re-O por analogia com espectros recolhidos de compostos sintéticos usados como modelo (Figueiredo *et al.*, 2013a, 2014d).

3.4 O rénio e o tungsténio em detritos da mina da Panasqueira

A última experiência de espectroscopia efectuada por este grupo de utilizadores no ESRF (Junho de 2014, linha BM-25A), foi focalizada na análise das descontinuidades de absorção L_1 e L_3 do rénio (respectivamente a 12527 e 10535 eV) e do tungsténio (12100 e 10207 eV), como contribuição para uma futura recuperação sustentável destes metais a partir de resíduos acumulados na mina da Panasqueira. Os primeiros contributos foram

já apresentados a congressos da especialidade sob a forma de *poster* (Figueiredo *et al.*, 2014a, 2014c).

4. Conclusão

Está em curso a caracterização espectroscópica pormenorizada do(s) estado(s) do tungsténio e do rénio em detritos mineiros com o objectivo de delinear uma estratégia de recuperação deste metal escasso (Re) com tão elevado valor económico. Entretanto, os resultados apresentados ilustram desde já a pertinente contribuição da radiação de sincrotrão para a caracterização de materiais geológicos e resíduos mineiros, em particular no tocante a metais de ocorrência vestigial e grande relevância económica (e.g. In e Re), e a elementos com implicações ambientais significativas como é o caso do selénio.

Agradecimentos

Este trabalho é um contributo do Projecto INCA (ref^a PTDC/CTE-GIN/67027/2006) financiado pela FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) e do projecto MinReMol (ref^a EXPL/AAG-REC/0978/2012) financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade (COMPETE: FCOMP-01-0124-FEDER-027516) e por Fundos Nacionais através da FCT. Os autores afiliados ao CENIMAT/I3N agradecem o suporte da FCT através do Projecto Estratégico LA25-2013-2014 (ref^a PEst-C/CTM/LA0025/2013-14). Agradece-se ainda o suporte financeiro da UE para a realização de experiências no ESRF entre 2008 e 2014, bem como o apoio dos cientistas das linhas utilizadas: ID-21 (ref^a EC-290, EC-450, EC-628 e EC-806), BM-23 (ref^a CH-3421) e BM-25A (ref^a EV-13 e ES-128).

Bibliografia

- Aksenov, V. L., Koval'chuk, M. V., Kuz'mind, A. Yu., Purans, Yu. & Tyutyunnikov, S. I., 2006. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: review. *Crystallography Reports*, 51: 908–935.
- Batista, M. J., Matos, J. X., Figueiredo, M. O., De Oliveira, D., Silva, T. P., Santana, H. & Quental, L., 2011. Fingerprints for mining products and wastes of the S. Domingos, Aljustrel and Neves Corvo mines – a sustainable perspective. *VIII Congresso Ibérico de Geoquímica/XVII Semana de Geoquímica*, Castelo Branco/Portugal, 24–28 de Setembro. Resumo alargado, 6.
- Cauchois, Y. & Mott, N. F., 1949. White lines and self-absorption of lines in the X-ray absorption spectra of transition elements in the metallic state. *Philosophical Mag.*, 40: 1260–1269.
- De Groot, F. M. F., Figueiredo, M. O., Basto, M. J., Abbate, M., Petersen, H. & Fuggle, J. C., 1992. 2p X-ray absorption of titanium in minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 19: 140–147.
- Figueiredo, M. O., 2012. Synchrotron radiation (SR) in materials science: a brief retrospective on first approaches towards the use of SR at European research facilities. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 24: 121–123.
- Figueiredo, M. O., Basto, M. J., Abbas, K., Chevallier, P., Melo, Z. & Ramos, M. T., 1993. Synchrotron X-ray fluorescence analysis of heavy trace elements in light silicate minerals. *X-Ray Spectrometry*, 22: 248–251.
- Figueiredo, M. O. & Silva, T. P., 2009. The binding state of indium in natural chalcogenides: a XANES approach through the L_3 absorption edge. *18th Internat. Materials Res. Congress*, Cancún/Mexico, 16–20 de Agosto (poster, S20-PI, resumo).
- Figueiredo, M. O. & Silva, T. P., 2010. The binding state of indium and tin in natural sulphides: first results of a comparative study by X-ray absorption spectroscopy at the L -edge. *IMA2010 – Bonds and Bridges: Mineral Sciences and their Applications*, Budapest/Hungary, 21–27 de Agosto. *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series*, 6: 662.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., Batista, M. J., Veiga, J. P. & de Oliveira, D. P., 2013a. Opportunities for recovering critical raw materials from mine wastes: the type-case of rhenium in residues from the exploitation of old Portuguese mines. *WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities*, 2nd International Conference, Braga/Portugal, Book of Abstracts, 163–164.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., de Oliveira, D. & Rosa, D., 2010. How metallic is the binding state of indium hosted by excess-metal chalcogenides in ore deposits? *European Geosciences Union General Assembly*, Viena/Austria, 2–7 de Maio. *Geophysical Research Abstracts*, 12: EGU2010-10673.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., de Oliveira, D. & Rosa, D., 2012. Indium-carrier minerals in polymetallic sulphide ore deposits: a crystal chemical insight into an indium binding state supported by X-ray absorption spectroscopy data. *Minerals*, 2: 426–434.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., de Oliveira, D., Veiga, J. P., Salas-Colera, E. & Batista, M. J., 2014a. Towards a sustainable recovery of valuable metals from mining residues: a XANES approach to tungsten speciation in debris from the Panasqueira mine. *Proceedings of the 3rd ENURS and ESRF-Day – Meeting of Synchrotron Radiation Users from Portugal: “Current Synchrotron-based Research in Portugal 2014”*, Geoffrey Mitchell *et al.* (Eds.), Polytechnic Inst. Leiria, Abstr. ECM|I.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., Veiga, J. P., Batista, M. J., Salas-Colera, E. & de Oliveira, D., 2014b. Selenium speciation in waste materials from an exhausted Iberian Pyrite Belt mine. *J. Mater. Sci. Research*, 3: 22–30.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., Veiga, J. P., Batista, M. J., Salas-Colera, E. & de Oliveira, D., 2014c. The recovery of scarce critical metals in environmental treatments of mining residues: the case of rhenium in

- Panasqueira tungsten mine tailings. *4as Jornadas do CE-NIMAT/I3N*, Caparica/Portugal, 23 de Junho (poster).
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., Veiga, J. P., de Oliveira, D. & Batista, M. J., 2013b. X-ray absorption spectroscopy at Re L_3 -edge applied to mine waste materials: a possible input to the sustainable recovery of rhenium. *2nd Meeting of Synchrotron Radiation Users from Portugal and ESRF-Day*, Lisboa/Portugal, February 14-15. Book of Abstracts, 1 p.
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., Veiga, J. P., de Oliveira, D. & Batista, M. J., 2014d. Towards the recovery of by-product metals from mine wastes: an X-ray absorption spectroscopy study on the binding state of rhenium in debris from a centennial Iberian Pyrite Belt mine. *J. Minerals & Materials Charact. and Eng.*, 2: 135-143.
- Henderson, C. M. B., Cressey, G. & Redfern, S. A. T., 1995. Geological applications of synchrotron radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 45: 459-481.
- Rehr, J. J. & Albers, R. C., 2000. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Modern Phys.*, 72: 621-653.
- Silva, T. P., Figueiredo, M. O., de Oliveira, D., Veiga, J. P. & Batista, M. J., 2013a. Molybdenite as a rhenium carrier: first results of a spectroscopic approach using synchrotron radiation. *J. Minerals & Materials Charact. and Eng.*, 1: 207-211.
- Silva, T. P., Figueiredo, M. O., de Oliveira, D., Veiga, J. P. & Batista, M. J., 2013b. Rhenium incorporation in molybdenite: first results of a XANES study. *2nd Meeting of Synchrotron Radiation Users from Portugal and ESRF-Day*, Lisboa/Portugal, 14-15 de Fevereiro. Book of Abstracts, 1 p.
- Silva, T. P., Figueiredo, M. O., Santos, R., de Oliveira, D., Veiga, J. P., & Batista, M. J., 2014. Valorização de recursos minerais: contribuição do projecto Min-ReMol para uma recuperação sustentável do rénio a partir de resíduos mineiros. *IX Congresso Nacional de Geologia / 2º Congresso de Geologia dos Países de Língua Portuguesa*, Porto, 18-24 de Julho, Livro de Resumos, p. 146.
- Silva, T. P., Oliveira, D., Veiga, J. P., Rosa, D. & Figueiredo, M. O., 2012. An approach to the binding state of indium in natural chalcogenides through the analysis of In L_3 edge XANES spectra. *1st Meet. Synchrotron Radiation Users from Portugal*, Monte de Caparica/Portugal, 16 de Janeiro. Resumo alargado, 2.