
ANÁLISIS DE ORO EN MUESTRAS GEOLÓGICAS: MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA SER UTILIZADO EN EL CAMPO

Tommaso Tosiani, Miguel Torres y Wilfredo Mendoza

RESUMEN

Se presenta un método para el análisis de oro en muestras geológicas, basado en una digestión con bromuro de potasio, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. El oro disuelto en forma de $AuBr_4^-$ es retenido en una esponja activada de poliuretano, y posteriormente es eluido con acetona. La concentración se determina espectrofotométricamente por la formación de un complejo con la tiocetona de Mitchler, cuya máxima absorbancia es a los 550 nm. El método permite determinar oro en muestras geológicas, hasta una concentración en el orden de 50 ppb. El uso de una columna de sílica gel, permite separar al

complejo de oro de los pocos elementos interferentes. La precisión del método es en promedio de un 10%, y la exactitud alrededor de 5-10%, medidas con muestras previamente analizadas por los laboratorios ACME y ACTLABS de Canadá y con estándares certificados del Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP). Las ventajas de este método son el corto tiempo requerido para el análisis, su bajo costo, y la posibilidad de ser instalado en el mismo sitio donde se realiza el trabajo de prospección geoquímica o explotación del yacimiento mineral.

SUMMARY

A method is presented for the analysis of gold in geologic samples. The method is based on the digestion with a mixture of potassium bromide, sulfuric acid and hydrogen peroxide solution. The dissolved gold is retained in an activated polyurethane foam. The gold adsorbed is eluted with acetone and its concentration is determined spectrophotometrically as a complex with Mitchler's Thioketone, at a λ_{max} of 550 nm. The method permits detection in samples near 50 ppb. The use of a column of silica gel, allows the separation of the gold complex from met-

als that could interfere with the measurement. The method was tested several times with many soil samples previously analyzed by the ACME and ACTLABS laboratories of Canada, and with certified standards of the Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP). The method precision is on average 10% and the accuracy is 5-10%. The advantages of this method are the short time required for the analysis, its low cost, and the possibility to carry a kit and perform gold analysis in the field, for geochemical exploration or mineral deposit exploitation.

Introducción

Para la prospección geoquímica de yacimientos auríferos se requieren técnicas de análisis cuyos límites de detección sean bajos. Los métodos analíticos establecidos en la mayoría de los laboratorios comerciales utilizan una digestión ácida de la muestra, o el proceso de ensayo al fuego, seguido de un análisis mediante la técnica de absorción atómica (AA) o espectroscopia de plasma (ICP). En casos especiales se utiliza la activación de neutrones (NAA) para la determinación del oro total sin necesidad del proceso de fusión o disolución. Para el caso de evaluación de yaci-

mientos o anomalías, las exigencias son menores en cuanto a los límites de detección de oro, debido a que se trabaja con valores de concentración que están en el orden de varios ppm para el seguimiento de la mena o yacimiento. En regiones remotas, la rapidez con que se obtiene el resultado de un análisis de suelo, roca o sedimento, es de suma importancia para la toma de decisiones sin necesidad de salir del campo. En este trabajo se presenta una técnica rápida y económica para la determinación de oro, en donde el metal disuelto es retenido en una esponja de poliuretano activado. Posteriormente el oro es sacado de la

esponja y su concentración es evaluada mediante fotocolorimetría, gracias a la formación de un complejo púrpura que se forma con la tiocetona de Mitchler.

Fundamentos

Los procesos de separación líquido-líquido, donde un componente es extraído hacia la fase líquida deseada de acuerdo a su coeficiente de partición, están bien establecidos dentro de las prácticas comunes de laboratorio dedicadas a la separación de especies o elementos. El uso de esponjas de poliuretano como soporte para la adsorción o

separación de elementos a partir de soluciones diluidas, comenzó a partir de la década de los años 70. Bowen (1969; 1971), Braun y Farag (1972), y Sukiman (1974), describieron las ventajas de utilizar esponjas de poliuretano, en comparación a los clásicos soportes sólidos constituidos por polímeros orgánicos granulares cubiertos con una fase estacionaria. En estos últimos, la adsorción y desorción de los componentes se produce en la fase estacionaria que recubre a la superficie del polímero. La ventaja de este tipo de soporte disminuye por la necesidad de tener grandes superficies, que sólo

PALABRAS CLAVES / Oro / Geoquímica / Yacimientos / Colorimetría / Suelos / Rocas / Sedimentos /

Tommaso Tosiani. Licenciado en Química, M.Sc y Ph.D en Geoquímica. Profesor Asociado, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Ve-

nezuela. Dirección: Instituto de Ciencias de la Tierra, Aptdo. 47509, Los Chaguaramos 1041-A, Caracas, Venezuela. e-mail: ttosiani@strix.ciens.ucv.ve

Miguel Torres. Licenciado en Química, UCV. Vicepresidente, Geogold, C.A. e-mail: minelist@geogold.com

Wilfredo Mendoza. Licenciado en Química, UCV. Gerente General, Geogold, C.A. e-mail: minelist@geogold.com

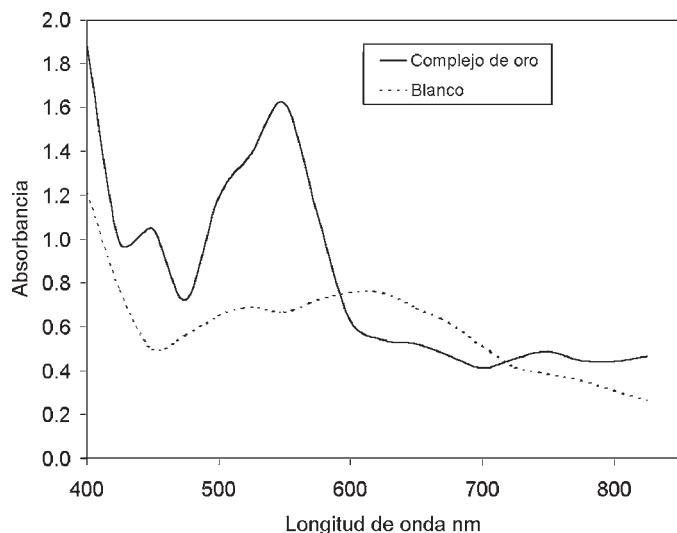


Figura 1. Barrido en el espectro visible del complejo de oro con la TMK y de un blanco sin oro.

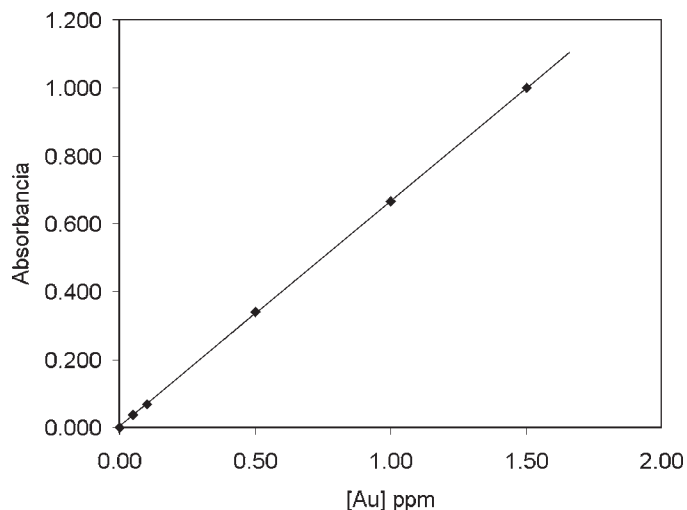


Figura 2. Curva de calibración a $\lambda=550$ nm para el complejo Au-TMK, realizada a partir de un estándar BDH.

- Peróxido de hidrógeno (30%)
- Esponja de poliuretano en piezas de 2x2x1 cm³ prelavada en metil-isobutil cetona MIBK
- Acetona
- Espectrofotómetro Spectronic 20
- Baño de María
- Agitador

Ataque de la muestra

En un recipiente de polietileno se colocan 10 g de la muestra pulverizada (<74 μ m), 25 ml de ácido sulfúrico al 10%, 2 g de NaBr y 3 ml de peróxido de hidrógeno. La reacción del peróxido de hidrógeno con el bromuro en medio ácido produce el bromo molecular que disuelve al oro. Después de la evolución del Br₂ (aprox. 2 h) se diluye a 100 ml con agua, y se le agrega la esponja de poliuretano en agitación durante 1/2 h. La esponja es removida del recipiente, y lavada para eliminar las partículas de muestra adheridas. Finalmente es exprimida para ser colocada en la columna de elución, en donde el oro disuelto en la esponja es eluido con 10 ml de acetona.

Los elementos mencionados anteriormente que pueden formar complejos con la TMK y que producen interferencia en

la determinación del oro, serán objeto de otro trabajo. Sin embargo se consideró el uso de la sílica gel para la separación de los elementos asociados al oro que pudieran interferir en la formación del complejo. En lugar de la cromatografía de capa fina propuesta por Farwel y Kagel (1987), hemos utilizado una columna cromatográfica de 3 cm de altura y 0,5 cm de diámetro, cargada de sílica gel. En la columna de sílica gel, previamente mojada con acetona, se introducen de 2 a 3 ml de la

acetona que contiene al oro proveniente de la elución de la esponja, y a continuación se eluye con acetona, colectando la fracción que eluye entre 2-4 ml.

Formación del complejo

Se toma el eluato de la columna de sílica gel y se evapora en una cápsula de porcelana a 60°C, se le agrega 4 ml de la solución buffer, 1 ml de la solución DBS y 1 ml de la solución TMK. La mezcla es colocada a 60°C duran-

te 15 min, hasta que el complejo azul-púrpura se desarrolle. El complejo tiene una estabilidad aproximada de dos horas, a partir del cual comienza a perder su coloración. La curva de calibración (Figura 2) hecha a partir de un estándar (BDH) permite detectar concentraciones a partir de 50 ppb.

Resultados y Discusión

Los datos presentados en la Tabla I muestran un buen

TABLA I
RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE ORO PARA LOS ESTÁNDARES DE REFERENCIAS Y PARA SEIS MUESTRAS DE SUELO

ESTÁNDAR	Con columna de sílica gel			Sin columna de sílica gel		
	n	ppm	DSR%	ppm	DSR%	CCRMP
MA-3a	6	8,92	5,0	13,52	5,9	8,56 +/- 0,09
GTS-2	6	0,29	9,0	0,54	10,0	0,263 +/- 0,005
MUESTRA						ACTLABS - ACME
M4-C	8	0,198	14,6	0,38	16,2	0,172
M3-A	8	1,12	12,9	1,10	12,3	1,08
M8	10	3,18	7,2	3,15	5,4	3,26
M9	7	9,26	2,6	12,57	1,8	9,15
M6	12	12,65	5,1	12,70	2,8	12,50
M5	5	15,68	4,8	15,80	2,0	15,55

DSR%: Desviación estándar relativa

CCRMP: Valor certificado por Canadian Certified Reference Materials Project

ACTLABS-ACME: Valor promedio de determinación de los laboratorios de control

acuerdo entre los resultados obtenidos y los valores certificados para los estándares internacionales MA-3a y GTS-2, así como con respecto a los reportados para seis muestras de suelo que fueron enviadas a los laboratorios ACTLABS y ACME en Canadá, las cuales fueron analizadas por activación de neutrones y ensayo al fuego. De los datos de la Tabla I se puede destacar que la precisión del método es de un 10% en promedio, y la exactitud alrededor de 5-10%, ambas medidas con estándares certificados.

La eficiencia de la sílica gel para la separación de las interferencias queda reflejada en los dos estándares internacionales y en las muestras M9 y M4-C, cuyos valores son significativamente más altos cuando no se utiliza la separación con la sílica gel. Si bien no se determinó cuáles son los elementos que producen esta interferencia positiva, se hizo un estudio del volumen necesario para la elución del oro en la columna de sílica gel; para esto se colocaron 2 ml de una solución de acetona con 300 ppb de oro en la columna de sílica gel y se tomaron fracciones de 1 ml a las cuales se les determinó la concentración de oro. El resultado obtenido (Figura 3)

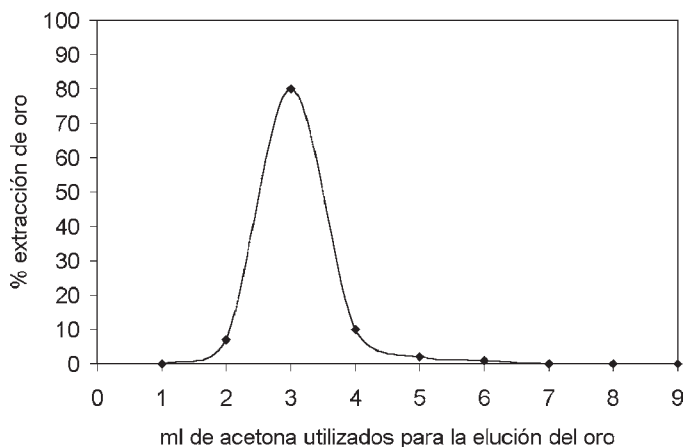


Figura 3. Porcentaje de extracción del oro adsorbido en el polímero en función del volumen de acetona que atraviesa al polímero y a la columna de sílica gel.

sugiere que la totalidad del oro es eluido en los primeros 4 ml.

Posterior a este estudio, se analizaron unas 300 muestras entre suelos, rocas y sedimentos, encontrándose que el exceso de materia orgánica en muestras de suelo también produce interferencias. En algunas muestras se encontró que el exceso de restos orgánicos consumen una parte de los reactivos, especialmente el H_2O_2 y el H_2SO_4 , y probablemente se inhibe la formación del bromo molecular (reacción 5); otra causa podría ser la adsorción del oro disuelto sobre la materia orgánica. Cualquiera que sea la causa, el problema fue resuelto mediante la calcinación de la muestra antes de su análisis.

Conclusion

El método para la determinación de oro presentado en este trabajo permite un análisis menos costoso y en un tiempo más corto con respecto al clásico ensayo al fuego o la digestión seguida por métodos instrumentales tales como absorción atómica o plasma. Los materiales y equipos necesarios pueden ser instalados en cualquier campamento en donde se realicen trabajos de exploración, pudiéndose alcanzar resulta-

dos confiables que permitan el avance de los trabajos de prospección geoquímica o de seguimiento de menas, sin necesidad de esperar largo tiempo a que las muestras sean enviadas a un laboratorio. Con lotes de 25 muestras en cada ataque, dos operarios pueden analizar hasta unas 50 muestras en una sola jornada de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICIT (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) por el financiamiento a este proyecto de investigación.

REFERENCIAS

Bowen HJM (1969) Measuring surface areas of polyurethane foams using stearic acid. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 2: 169-173.

Bowen HJM (1971) Testing the recovery of silver and gold from liquid mineral wastes. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 7: 71-73.

Braun T, Farag AB (1972) Foam chromatography. Solid foams as supports in column chromatography. *Talanta* 19: 828-830.

Chen JW, Zeng FG, Shen HJ (1992) Determination of trace gold, silver, thallium and cadmium by AAS after concentration with MIBK loaded polyurethane foam. *Yankuang Ceshi* 12(2): 85-88. En chino, resumen en inglés.

Cheng KL, Lott PF (1962) 4,4'-Bis(dimethylamino) thiobenzophenone (Thio-Mitchler's Ketone) and its related compounds as sensitive reagent for gold. In: *Proceedings Int. Symposium on Microchemical Techniques*. Wiley, New York. pp. 317-331.

Farwel SO, Kagel CT (1987) A non-instrumental, qualitative test for free gold in geological samples. *Applied Geochem.* 2: 227-229.

Lei ZL, Zhang JY, Ren Y, Yu ZB, Gan SC, Liu CJ (1994) Determination of trace gold in ore by rapid preconcentration with polyurethane foam and graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. *Guangpu Fenxi* 14(5): 73-77. En chino, resumen en inglés.

Yinxu L, Xiaoling W (1995) Rapid field analytical method for gold in geochemical exploration. *Journal of Geochem. Explor.* 55: 49-53.

Ren Y, Zhang J, Zhang P (1991) Separation and preconcentration of trace gold in ores with polyurethane foam for spectrophotometric determination. Studies on static adsorption and desorption of gold. *Fenxi Huaxue* 19(5): 588-590. En chino, resumen en inglés.

Ren Y, Lei Z, Zhang JY (1993) High speed dynamic separation and preconcentration of gold with polyurethane foam. *Fenxi Huaxue* 21(1): 99-101. En chino, resumen en inglés.

Sukiman S (1974) The extraction of gold from aqueous solution with treated and untreated polyurethanes foams. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 18: 129-134.

Wang J, Wang Z (1987) Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of gold, platinum and palladium in rock ores with tertiary amine foam enrichment. *Lihua Jianyan Huaxue Fence* 23(3): 146-148. En chino, resumen en inglés.

Wu TM, Wu RQ, Wen GL, Liu GY (1994) Pre-concentration on di-n-octylsulfoxide plastic foam, colorimetric or AES determination of gold in water. *Lihua Jianyan Huaxue Fence* 1(30): 19-21. En chino, resumen en inglés.

Xie C, Hu Q, Zhou Y (1993) Study of colour reaction between gold and thio-mitchler ketone in the presence of sodium dodecyl sulfate, and its application in mineral analysis. *Guangpu Shiyanshi* 10(2): 1-4. En chino, resumen en inglés.

Xue G (1986) Quinol titrimetric determination of gold in ores after separation with polyurethane foam. *Fenxi Shiyanshi* 5(7): 60-61. En chino, resumen en inglés.

Xue G (1989) Extraction of gold - Mitchler's thioketone complex with tributyl phosphate and colorimetric determination of trace gold in geochemical exploration samples. *Fenxi Shiyanshi* 8(6): 17-18. En chino, resumen en inglés.

Zhang Z, Luo Z (1988) Photometric determination of trace gold in geochemical samples by the system gold - Mitchler's thioketone - dodecyl sulphate after its extraction with octane. *Lihua Jianyan Huaxue Fence* 24(6): 359-360. En chino, resumen en inglés.