

DETERMINAÇÃO DE OURO A NÍVEL DE TRAÇOS EM AMOSTRAS DE ITABIRITO INTEMPERIZADO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

A.M.G. Figueiredo

Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11049, Cep: 05422-970,
São Paulo, SP

V.X. de Oliveira Jr.

Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11049, Cep: 05422-970,
São Paulo, SP

A.J. Melfi

Departamento de Geofísica/IAG-NUPEGEL, USP, Caixa Postal 3386, Cep: 01065-970,
São Paulo, SP

Geochim. Brasil., 11(1):113-120, 1997

Recebido em 04/96; aprovado para publicação em 11/96

ABSTRACT

This paper describes an analytical instrumental method for the determination of trace amounts of gold in rocks by neutron activation analysis. The procedure consists of the irradiation of 1,0 g of rock with thermal neutrons, followed by the measurement of the activity of the radioisotope ^{198}Au by high resolution gamma spectrometry. The method is based on the nuclear reaction $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, and is very sensitive, as ^{197}Au has a large capture cross-section for thermal neutrons. The analysis of the geological reference materials GXR-1 and GXR-4, provided by the United States Geological Survey (USGS), and of two gold ores prepared by CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) showed good agreement with certified values (relative errors from 0,5 to 10%). The procedure was applied to iron ore samples (altered itabirite) from Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), that present significant differences for gold concentrations, giving reliable results. The detection limit for the analytical conditions employed were $0,005 \mu\text{g g}^{-1}$. The method employed is fast and can provide the analysis of several samples, with adequate sensitivity to geochemical studies.

RESUMO

Neste trabalho, é apresentado um método analítico instrumental para a determinação de ouro em rochas por ativação neutrônica. O procedimento consiste na irradiação de 1,0 g de rocha com nêutrons térmicos, seguida de medida da atividade do radioisótopo ^{198}Au por espectrometria gama de alta resolução. O método baseia-se na reação nuclear $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ e apresenta elevada sensibilidade, uma vez que o ^{197}Au tem alta secção de choque para nêutrons térmicos. A análise dos materiais de referência GXR-1 e GXR-4, fornecidos pelo United States Geological Survey (USGS), e de dois minérios de ouro, preparados pelo CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), apresentou resultados concordantes com os valores certificados (erros relativos de 0,5 a 10%). O método foi aplicado em amostras de minério de ferro (itabirito alterado) do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), que apresentam diferenças significativas nos teores de ouro, mostrando resultados confiáveis. O limite de detecção nas condições analíticas empregadas foi de $0,005 \mu\text{g g}^{-1}$. O método é rápido, podendo-se analisar um grande número de amostras, com sensibilidade adequada para estudos geoquímicos.

INTRODUÇÃO

O crescente interesse na determinação de ouro em rochas, para estudos geoquímicos e visando aplicações econômicas, possibilitou o desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis, capazes de determinar esse elemento a nível de traços.

O ouro é encontrado normalmente em concentrações muito baixas. Sua abundância na crosta continental é de 3,0 ppb (Taylor & McLennan, 1985). A abundância de ouro em rochas ígneas foi computada em $0,00357 \text{ ppm}$; em rochas sedimentares, as concentrações variaram numa faixa de $0,00179$ a $0,00457 \text{ ppm}$ (Boyle,

1979). A abundância terrestre estimada para o ouro é de $0,005 \text{ ppm}$ (Boyle, 1968).

O ouro encontra-se, geralmente, distribuído de forma heterogênea em matrizes geológicas. Para se obter resultados analíticos significativos, esse fato deve ser considerado e quantidades, relativamente, grandes de amostra devem ser tomadas para análise.

Vários métodos para análise de ouro são descritos na literatura (Hall et al., 1989), sendo que a maior parte requer a decomposição da amostra, seguida de uma etapa de pré-concentração para alcançar os limites de detecção de ppb, essenciais em aplicações geológicas.

O procedimento mais utilizado é o tradicional "fire assay" com chumbo (Haffy et al., 1977), que consegue associar, em um único processamento, as etapas de dissolução da amostra e separação do ouro. Apesar da larga utilização das técnicas de "fire assay", esses procedimentos apresentam desvantagens, como a baixa recuperação para alguns tipos de amostras, sendo necessária, algumas vezes, uma segunda fusão do vidro silicático. A habilidade e julgamento do operador em otimizar, tanto a composição do fluxo, como as condições de fusão, têm influência na obtenção de resultados confiáveis (Gowing & Potts, 1991).

As técnicas analíticas usualmente empregadas para a determinação de ouro são a espectrometria de absorção atômica, a análise por ativação, a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma e, mais recentemente, a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido. Dentre essas, a ativação neutrônica destaca-se por ser a única a não requerer a decomposição química da amostra. O método de "fire assay", seguido por absorção atômica ou espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), pode apresentar baixo rendimento para o ouro (em alguns casos menor que 26%). Isso pode ser atribuído a elementos como o cobre, que interferem na coleta do ouro no botão do chumbo (Hoffman, 1992).

A análise por ativação com nêutrons tem sido muito utilizada para a determinação de ouro, devido às características nucleares muito favoráveis desse elemento à ativação neutrônica (Zilliagus, 1983; Hoffman, 1989). O ouro, submetido a um fluxo de nêutrons térmicos, sofre a reação nuclear $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, que apresenta alta seção de choque para nêutrons térmicos (99 barns), tornando o método muito sensível para esse elemento.

No presente trabalho, a análise por ativação com nêutrons instrumental foi empregada na determinação de ouro a nível de traços em amostras geológicas. O método baseia-se na irradiação da rocha com nêutrons térmicos e posterior medida da atividade do radioisótopo ^{198}Au , em um sistema de espectrometria gama.

Vários métodos de análise por ativação, com limites de detecção variando de 0,1 ppb a

5 ppb, usando alíquotas de menos de 1g até 500g, são descritas na literatura (Hoffman, 1989). O que se apresenta neste trabalho é a aplicação da análise por ativação neutrônica instrumental (sem processamento químico) para a determinação de ouro, com o objetivo de mostrar as possibilidades do nosso laboratório para a determinação desse elemento em matrizes geológicas. O procedimento utilizado consiste numa adaptação do procedimento empregado por Muñoz et al. (1990) às facilidades do reator IEA-R1 e dos laboratórios do IPEN-CNEN/SP. O método consiste na irradiação da rocha com nêutrons térmicos e posterior medida da atividade do radioisótopo ^{198}Au em um sistema de espectrometria gama.

A precisão e a exatidão do método foram testadas pela análise dos materiais de referência GXR-1 e GXR-4, fornecidos pelo USGS, que possuem, respectivamente, 3,3 ppm de ouro (valor certificado) e 0,47 ppm de ouro (valor recomendado). Foram analisados, também, dois materiais de referência preparados pelo CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), CET-03 e CET-04, que apresentam ouro disseminado em sulfetos, oriundos da Mina Grande (Nova Lima - MG), da Mineração Morro Velho, S.A. O método foi aplicado a amostras de perfis de intemperismo desenvolvidos sobre itabiritos do Quadrilátero Ferrífero, que apresentam diferenças significativas nos teores de ouro.

O método apresentado permite a análise de um grande número de amostras de forma instrumental e com sensibilidade e precisão adequadas para estudos geoquímicos e de caracterização de minério.

PRINCÍPIO DO MÉTODO

A análise por ativação com nêutrons é um método analítico que se baseia na medida da radiação gama induzida na amostra pela irradiação com nêutrons. Quando submetidos a um fluxo de nêutrons produzidos em um reator de pesquisa, os núcleos atômicos sofrem reações nucleares, sendo a mais importante a reação (n,γ) .

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo, por meio de uma colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado altamente excitado. Este núcleo pode perder sua energia por vários processos de desintegração, que duram da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s. Esses processos, normalmente, envolvem emissão de partículas ou os chamados raios gama prontos. Na maioria dos casos, o novo núcleo formado é radioativo e irá decair, emitindo raios gama. O método de análise por ativação com nêutrons consiste na medida desses raios gama característicos para identificação dos elementos e determinação dos seus teores. Cerca de 70% dos elementos da tabela periódica possuem nuclídeos com propriedades favoráveis para análise por ativação com nêutrons.

A sensibilidade da análise por ativação depende, fundamentalmente, do fluxo de nêutrons a que a amostra está submetida, da abundância isotópica do núcleo alvo, e da seção de choque, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. Quanto maior esses valores, maior será a atividade do radioisótopo produzido. Outros parâmetros, como a meia-vida do nuclídeo formado, as energias e o tipo das radiações emitidas por esses nuclídeos,

interferem na sensibilidade da análise.

A determinação qualitativa e quantitativa dos núclídeos formados é feita por espectrometria de raios gama, com detectores semicondutores de alta resolução (germânio hiperpuro), pois cada núclídeo radioativo tem características peculiares para estas emissões (meia-vida e energia), o que permite que se realize análises multielementares.

Os impulsos gerados da interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de um espectro de energias. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam sua energia e calculam as suas áreas.

A relação entre a radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características referem-se à eficiência de medida, arranjo geométrico para contagem, efeitos de espalhamento e absorção da radiação.

Quando uma amostra é irradiada em um fluxo de nêutrons, a atividade induzida pode ser expressa pela equação geral da análise por ativação:

$$A_{t_{\text{irrad}}} = \frac{z \phi \sigma N_{\text{av}} m f (1 - e^{-0,693 t_{\text{irrad}} / t_{1/2}})}{M}$$

onde:

z = coeficiente de detecção (depende da natureza do instrumento de detecção, eficiência, geometria de contagem)

ϕ = fluxo de nêutrons

σ = seção de choque

N_{av} = número de Avogadro

m = massa do elemento

f = abundância isotópica

$t_{1/2}$ = meia-vida do isótopo

t_{irrad} = tempo de irradiação

M = massa atômica do elemento

EXPERIMENTAL

Amostragem

As amostras foram coletadas em uma antiga mina de ouro (Mina de Maquiné) e representam itabiritos intemperizados, explorados, atualmente, como minério de ferro. A mina de Maquiné teve seus trabalhos iniciados em 1865, operando com um teor médio de 32,15g/ton, produzindo em seu primeiro ano de exploração 657,661 Kg de ouro. As atividades da mina foram encerradas em 1922, sendo retomadas, sem sucesso, em 1930. Atualmente, a Companhia Vale do Rio Doce realiza uma reavaliação da jazida, através de densificação de serviços exploratórios (furos de sonda, poços e trincheiras). Este programa, aliado a informações anteriores, permitiu uma razoável interpretação da mineralização. Sabe-se que existe um controle estrutural e um litológico para as concentrações auríferas. Assim, a mineralização acompanha o eixo de dobramentos com direção N70-80W superimpostos a planos de cisalhamento e/ou falhamento. Quanto à litologia, brechas nos itabiritos e minério de ferro tipo "Jacutinga" são as rochas preferenciais de mineralização.

Foram coletadas amostras dos furos de sondagem números 9 e 10, representando intervalos de concentração de ouro que variaram de ppb a dezenas de ppm. Essas amostras foram escolhidas com o objetivo de se aplicar o método a

amostras com diferentes teores de ouro.

Preparação das amostras:

As amostras foram britadas, moídas em moinhos de ágata a uma granulometria de 100-200 mesh e homogeneizadas. Cerca de 1g de amostra foi pesado em cápsulas de polietileno, em balança analítica. Os materiais de referência não sofreram nenhum tratamento prévio, e foram tomados 0,5 g para análise.

Preparação do padrão de ouro:

Preparou-se uma solução de ouro de concentração 1 mg/mL pela dissolução de ouro metálico em água régia (solução 1:3 de HCl e HNO₃ concentrados), sob aquecimento. Essa solução foi diluída 100 vezes (1 mL em 100 mL) e pipetou-se 100 μ L em papéis de filtro Whatman de cerca de 1 cm², sob lâmpada de raios infra-vermelhos. Os papéis de filtro, assim preparados, foram dobrados e colocados em cápsulas de polietileno de alta pureza.

Irradiação e Contagem

As cápsulas contendo as amostras e padrões foram colocadas em um recipiente de polietileno, irradiado por 30 minutos em um fluxo de nêutrons térmicos de $4 \cdot 10^{11}$ n cm⁻² s⁻¹, utilizando o sistema pneumático do reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

Deixou-se decair as amostras irradiadas por 4 a 5 dias, com o objetivo de diminuir a alta atividade devido a elementos como Mn, Al e Na.

As amostras e os padrões foram analisados por espectrometria gama de alta resolu-

ção, utilizando-se um detector de Ge hiperpuro ORTEC, com eficiência relativa de 20% e resolução de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co . O sinais foram amplificados e analisados por uma placa MCA (ACE 8K) de 8192 canais, inserida em um microcomputador compatível com IBM/PC. Os tempos de contagem foram de 30 minutos.

A determinação de ouro foi feita pela medida da atividade do radioisótopo ^{198}Au , que possui meia-vida de 2,7 dias e emite raios gama de energia 411,0 keV.

Para a determinação da área dos picos, foi utilizado o programa VISPECT, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os materiais de referência GXR-1 e GXR-4 encontram-se na Tabela 1, assim como os valores da literatura.

Pode-se observar que os resultados obtidos mostraram uma concordância com os va-

lores recomendados dentro de um erro da ordem de 10%, para o padrão GXR-1, e de 6%, para o padrão GXR-4, o que comprova a exatidão do método. O desvio entre os resultados foi da ordem de 10%, mostrando a reprodutibilidade do método.

Os resultados das análises dos materiais de referência CET-03 e CET-04 estão apresentados na Tabela 2. Nessa tabela, apresentam-se também os valores de concentração de ouro fornecidos pelo CETEM (De Goes, 1988). Observa-se boa reprodutibilidade entre as réplicas (desvios inferiores a 5%) e concordância dos resultados obtidos com os valores publicados (erro relativo de 4%, para o material de referência CET-03, e de 0,5%, para CET-04).

O limite de detecção experimental, calculado segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), apresentada por Long & Winefordner (1983), foi de $0,005 \text{ mg g}^{-1}$. Este limite é um número expresso em unidades de concentração, que descreve a menor concentração do elemento que pode ser determinada, como sendo aque-

la que difere estatisticamente do branco analítico. No caso de medidas de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama.

Apesar da alta sensibilidade do método descrito, não se deve utilizar quantidades de amostra inferiores a 1 g, devido ao caráter não homogêneo com que se distribui o ouro em amostras geológicas (Hannington & Gorton, 1991). Alguns autores observaram erros de até 30% nos resultados de uma amostra, quando foram tomadas alíquotas inferiores a 100 mg (Muñoz et al., 1990).

Alguns métodos que empregam a ativação neutrônica utilizam o que se costuma chamar de "large samples", principalmente para a análise de rochas, solos e sedimentos. Nesse caso, cerca de 30 g de amostra são tomadas para análise. Esse procedimento evita erros, devido à distribuição heterogênea do metal na amostra, o chamado "efeito pepita". A quantidade adequada de amostra para a análise de ouro pode ser

Tabela 1 - Resultados das análises de ouro nos padrões geológicos GXR-1 e GXR-4 (ppm).

ALÍQUOTA	GXR-1	GXR-4
1	$3,89 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$
2	$3,59 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,06$
3	$3,24 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,06$
4	$3,92 \pm 0,09$	$0,55 \pm 0,07$
5	$4,16 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,03$
6	$3,18 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$
7	$3,68 \pm 0,06$	$0,44 \pm 0,02$
8	$4,06 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$
MÉDIA	$3,7 \pm 0,4$	$0,50 \pm 0,06$
Valor certificado (Govindaraju, 1989)	3,3	0,470

estimada a partir de modelos de probabilidades, que prevêem o número mínimo de partículas de ouro que devem ser amostradas para alcançar um determinado nível de precisão. Por exemplo, Clifton et al. (1969) calcularam a quantidade mínima necessária a ser tomada para a análise de minérios de ouro contendo partículas de ouro distribuídas aleatoriamente, de modo a se obter um erro relativo menor que 50% (num nível de confiança de 95%). Se a partícula de ouro

medir 8 microns em diâmetro e o mineral tiver uma concentração de ouro de 1 ppm, uma quantidade mínima de 100 mg será necessária para que a concentração de ouro medida esteja entre 0,5 e 1,0 ppm. A magnitude do erro na amostragem vai depender da distribuição e do tamanho das partículas de ouro (Hannington e Gorton, 1991).

O reator IEA-R1 do IPEN não possui as facilidades necessárias para a irradiação de amostras de 20 a 30g. Por isso,

as análises foram realizadas com amostras menores, de 1 g. Porém, levando-se em conta um possível "efeito pepita", uma mesma amostra foi analisada em replicata, por seis vezes, com o objetivo de se verificar o desvio entre os resultados. Os resultados obtidos para 10 amostras de itabiritos do Quadrilátero Ferrífero encontram-se na Tabela 3, e foram reprodutíveis dentro de um erro que variou de 8 a 15%. Considerando-se a sensibilidade, facilidade e rapidez do método, essa margem de erro pode ser considerada satisfatória. Os teores de ouro nas amostras analisadas variaram de 8 ppb a 25 ppm. Os erros associados aos dados representam um desvio padrão.

O procedimento apresentado permite a realização de um grande número de análises. Com um trocador automático de amostras, é possível analisar até 400 amostras por semana. Essa quantidade vai depender do número de horas de operação do reator nuclear.

A sensibilidade do método, também, pode ser melhorada aumentando-se o tempo de irradiação das amostras no reator. Uma outra possibilidade é a utilização de nêutrons epitérmicos para irradiação, envolvendo-se a amostra com cádmio, de modo a diminuir significativamente a quantidade de nêutrons térmicos. Desse modo, diminui-se as interferências devidas a elementos que produzem altas atividades por irradiação térmica, como sódio e manganês.

O método desenvolvido é simples e rápido, dando resultados precisos e exatos, e apresenta boas possibilidades para estudos do comportamento geoquímico do ouro em perfis de intemperismo e, também, para fins de prospecção mineral.

Tabela 2 - Resultados das análises de ouro nos materiais de referência CET-03 e CET-04 (CETEM) (ppm).

ALÍQUOTA	CET-03	CET-04
1	3,01 ± 0,03	8,85 ± 0,09
2	3,11 ± 0,05	8,91 ± 0,08
3	3,42 ± 0,06	8,69 ± 0,07
4	3,35 ± 0,04	9,05 ± 0,08
5	3,28 ± 0,05	8,63 ± 0,09
MÉDIA	3,2 ± 0,2	8,8 ± 0,2
Valor certificado (De Goes, 1988)	3,33 ± 0,13	8,84 ± 0,30

Tabela 3 - Resultados das análises de ouro nas amostras de itabiritos do Quadrilátero Ferrífero (ppb).

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE OURO (PPB) (n=6)
1	7,8 ± 0,9
2	8,7 ± 1,3
3	11,7 ± 0,9
4	21 ± 1
5	34 ± 4
6	91 ± 10
7	209 ± 17
8	657 ± 78
9	1944 ± 301
10	24992 ± 3844

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo apoio financeiro. Vani X. de Oliveira Jr. agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOYLE, R.W. (1968) The geochemistry of silver and its deposits. *Geol. Surv. Can., Bull.*, **160**:264 p.
- BOYLE, R.W. (1979) The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Can., Bull.*, **280**:584p.
- CLIFTON, H.E.; HUNTER, R.E.; SWANSON, F.J.; PLILIPS, R.L. (1969) Sample size and meaningful gold analysis. *U.S. Geological Survey Paper*, **625(C)**:1-17.
- DE GOES, M.A.C. (1988) Preparação e Certificação de Materiais de Referência - Minérios de Ouro, Relatório Final, CETEM.
- GOVINDARAJU, K. (1989) 1989 compilation of working values and sample description for 272 standards. *Geostand. Newsl., Special Issue*, p.1-113.
- GOWING, C.J.B. & POTTS, P.J. (1991) Evaluation of a rapid technique for the determination of precious metals in geological samples based on a selective aqua regia leach. *Analyst*, **116**:773-779.
- HAFFY, L.; RILEY, L.B.; GOSS, W.D. (1977) A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials. *U.S. Geol. Survey Bull.*, No.1445.
- HALL, G.E.M.; VAIVE, J.E.; COOPE, J.A.; WEILAND, E.F. (1989) Bias in the analysis of geological materials for gold using current methods. *J. Geochem. Explor.*, **34**:157-172.
- HANNINGTON, M.D. & GORTON, M.P. (1991) Analysis of sulfides for gold and associated trace metals by direct neutron activation with a low-flux reactor. *Geostand. Newsl.*, **15**:145-154.
- HOFFMAN, E.L. (1989) Instrumental neutron activation analysis as an analytical technique for gold exploration. *J. Geochem. Explor.*, **32**:301-308.
- HOFFMAN, E.L. (1992) Instrumental neutron activation analysis in geoanalysis. *J. Geochem. Explor.*, **44**:297-319.
- LONG, G.L. & WINEFORDNER, J.D. (1983) Limit of detection - A closer look at the IUPAC definition. *Anal Chem.*, **55**:712-724.
- MUÑOZ, L.; GRAS, N.; THIECK, M. (1990) Instrumental determination of gold at trace levels in geological samples. *International Symposium on Nuclear Techniques in the Exploration and Exploitation of Energy and Mineral Resources.*, Viena. *Proceedings*, p.585-589.
- TAYLOR, S.R. & MC LENNAN, S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution.* Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312p.
- ZILLIACUS, R. (1983) Radiochemical neutron activation analysis of gold in geochemical samples. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **57(3)**:137-144.