



**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA  
NA DETERMINAÇÃO DE OURO EM MINERAIS**

*E. GARCIA AGUDO, C. L. SEIGNEMARTIN e U. DUARTE*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 316**  
Novembro — 1973

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SAO PAULO — BRASIL

**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA  
NA DETERMINAÇÃO DE OURO EM MINERAIS**

**E. Garcia Agudo, C.L. Seignemartin e U. Duarte**

**Divisão de Aplicação de Radioisótopos  
na Engenharia e na Indústria  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 316  
Novembro - 1973**

---

**Instituto de Energia Atômica**

**Conselho Superior**

Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet – Presidente  
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente  
Prof.Dr.José Augusto Martins  
Dr.Affonso Celso Pastore  
Prof.Dr.Milton Campos  
Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa

**Superintendente**

Rômulo Ribeiro Pieroni

# APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA NA DETERMINAÇÃO DE OURO EM MINERAIS

E. Garcia Agudo - C.L. Seignemartin - U. Duarte

## RESUMO

A necessidade de técnicas mais sensíveis e precisas na determinação da quantidade de ouro presente em rochas, aluviões ou na estrutura cristalina de alguns minerais, é crescente, principalmente pela importância econômica de que se reveste a pesquisa de teores cada vez mais baixos do elemento, incrementada pela tendência à elevação de seu custo no mercado internacional.

Neste trabalho estudou-se a aplicabilidade da Análise por Ativação Neutrônica à dosagem de ouro em diversos tipos de amostras, como quartzitos, rochas básicas contendo sulfetos, em sulfetos (pirita, calcopirita, etc) e aluviões. Obteve-se um limite de detecção médio da ordem de 10 a 20 ppb, variando com a composição das amostras.

Na Análise por Ativação Neutrônica, utilizam-se geralmente amostras pequenas, inferiores a 1 grama. No entanto, para certos casos, como ouro em aluviões ou disseminado em rochas, onde se torna praticamente impossível a obtenção de amostras pequenas que sejam representativas de outras maiores, conseguiu-se, modificando alguns dos parâmetros envolvidos no método, aumentar a quantidade de material para 100 gramas, assegurando assim, a representatividade da análise.

A técnica utilizada é totalmente instrumental, não sendo necessário solubilizar a amostra e a sensibilidade obtida é das mais elevadas que se pode alcançar atualmente.

Estes fatores, associados à rapidez e ao baixo custo, colocam o método de Ativação Neutrônica em vantagem em relação aos demais na detecção e análise de ouro.

## INTRODUÇÃO:

O ouro, dadas as atuais condições, está adquirindo uma importância cada vez maior no mercado internacional. Devido ao aumento constante de preço que o mesmo experimenta, as concentrações mínimas economicamente exploráveis continuam baixando. Por esta razão, ocorrências já abandonadas e outras cujos teores estavam aquém do limite considerado explorável, passaram a ser novamente consideradas e pesquisadas.

Por outro lado, a determinação do conteúdo do metal em amostras provenientes de trabalhos de prospecção, deve alcançar limites de detecção os menores possíveis. O método utilizado normalmente na análise de ouro consiste na calcinação do material com litargírio e um fundente redutor. O chumbo se reduz e funde, dissolvendo o ouro. O botão de chumbo é processado por cupelação, deixando um resíduo de ouro e prata, que são separados por ataque ácido. A sensibilidade deste método pode ser considerada boa, pois chega a valores de 0.1 ppm<sup>(1)</sup>. No entanto, o processamento é trabalhoso e consome bastante tempo. O custo é, portanto, relativamente elevado.

Já para estudos geoquímicos de ouro, como sua distribuição nas diferentes fases de um minério, a sensibilidade necessária é muito maior, porque a quantidade de material disponível é normalmente pequena. As técnicas normalmente utilizadas, neste caso, são a absorção atômica e a análise por ativação neutrônica. O limite de detecção da primeira pode chegar a ser da ordem de ppb<sup>(2)</sup>, embora para ser alcançado este valor seja necessário dissolver a amostra e submetê-la

a processos de pré-concentração<sup>(3,4)</sup>.

## METODOLOGIA.

A análise por ativação neutrônica é uma das técnicas de análise mais sensíveis que existem. O método está baseado no fato de que quando se irradia um elemento com neutrons de baixa energia (neutrons térmicos), os núcleos dos átomos deste elemento capturam neutrons, transformando-se em isótopos do elemento original, com seu número de massa aumentado de uma unidade. Em muitos casos, este novo núcleo não é estável e se decompõe espontaneamente, emitindo partículas nucleares ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) e/ou radiação eletromagnética (raios  $\gamma$ ). A análise da energia dos raios  $\gamma$  emitidos, associada à determinação de seu período de semidesintegração, permitem a identificação e dosagem do elemento, uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à quantidade do elemento contido na amostra. Como fonte de neutrons é utilizado normalmente um reator nuclear, que permite alcançar fluxos elevados de neutrons térmicos.

A sensibilidade da análise por ativação é função do fluxo neutrônico com o qual se irradia a amostra, da capacidade do elemento em capturar neutrons (seção eficaz de captura) e do período de semidesintegração do elemento ativado.

A atividade produzida é dada por:

$$A_i = N_i \sigma_i \phi \left[ 1 - \exp(-0,693 t/T_{1/2}) \right] \quad (1)$$

onde:

- $A_i$  = atividade induzida no isótopo  $i$  ao fim da irradiação, em desintegrações/segundo.
- $N_i$  = número de átomos do isótopo  $i$  na amostra irradiada.
- $\sigma_i$  = seção de choque para a captura de neutrons do isótopo  $i$ , em  $\text{cm}^2$ .
- $\phi$  = fluxo de neutrons, em  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- $t$  = tempo de duração da irradiação.
- $T_{1/2}$  = meia vida do produto.

Para a análise quantitativa é normalmente utilizado o método comparativo, que consiste em irradiar a amostra acompanhada de um padrão com concentração conhecida do elemento a ser analisado. Como o fluxo de neutrons, o tempo de irradiação e a seção de choque são os mesmos para os dois, a partir da equação (1) obtém-se:

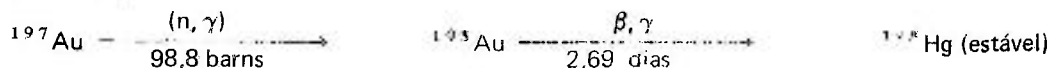
$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{N_a}{N_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad (2)$$

onde:

- $A$  = atividade do nucleído produzido.
- $N$  = número de átomos do elemento analisado.
- $m$  = massa do elemento analisado.

Os sub-índices a e p, referem-se à amostra e padrão, respectivamente.

O ouro possui um só isótopo estável, com número de massa 197, que, por captura neutrônica, se transforma em  $^{198}\text{Au}$ , com uma seção de choque de 98,8 barns (1 barn =  $10^{-24}$  cm). Este se desintegra emitindo partículas  $\beta$  e raios  $\gamma$ , com meia vida de 2,69 dias, produzindo  $^{198}\text{Hg}$ .(5).



O  $^{198}\text{Au}$  é medido através dos raios  $\gamma$  emitidos, utilizando-se o pico de 411,794 keV por ser o mais abundante. As energias e abundâncias das emissões  $\gamma$  do  $^{198}\text{Au}$  estão relacionadas na Tabela I(6).

TABELA I

Energia (keV)	Abundância ( $\gamma/100$ des.)
411,794	95,5
675,87	1,01
1087,66	0,18

A sensibilidade do método de análise por ativação neutrônica para o ouro poderia ser obtida diretamente, da fórmula (1), conhecendo-se sua seção de choque, o fluxo de neutrons durante a irradiação e a atividade mínima que pode ser medida. Existem tabelas de sensibilidade para análise por ativação, normalmente expressas em quantidade mínima do elemento que pode ser medida(7). Os valores nelas expressos são quase ideais e estão baseados na separação química do elemento a analisar, caso em que, como a radioatividade provém apenas desse elemento, o limite de detecção é somente função da eficiência do detetor e da radiação de fundo (background).

Quando da realização de análises instrumentais não destrutivas, deve ser considerado que, além do ouro, existe um grande número de elementos na amostra que também se tornam radioativos ao serem irradiados com neutrons e, portanto, o limite de detecção estará condicionado à possibilidade de detetar o pico de  $^{198}\text{Au}$  entre todos os outros picos e o espectro Compton dos demais elementos, ou seja, não é possível dar um valor geral de limite de detecção, mas o mesmo irá depender da qualidade dos outros elementos aos quais está associado. Logo, a cada amostra corresponderá um determinado limite de detecção.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação das amostras:

De acordo com o objetivo, as amostras foram classificadas em dois tipos diferentes:

1. amostras provenientes de campanhas de prospecção;
2. amostras para estudos geoquímicos.

No primeiro caso, uma variável importante a ser levada em consideração, diz respeito à quantidade de material a ser irradiado. Como sucede na quase totalidade dos depósitos brasileiros, quando a amostra é constituída por partículas discretas de ouro disseminadas na matriz, torna-se necessário dosar uma quantidade relativamente grande de amostra, para assegurar representatividade à análise. Amostras de 1g, quantidade normalmente utilizada em análise por ativação neutrônica, não são adequadas. Neste trabalho, quantidades de até 100 gramas de material, foram irradiadas.

As amostras de rocha foram britadas, moídas e quarteadas até ser atingida a quantidade desejada, enquanto os aluviões foram diretamente quarteados. Para a irradiação, foram colocadas dentro de saquinhos de polietileno ermeticamente fechados.

Nas análises quantitativas, foi utilizada, como padrão de comparação, uma solução de ouro em água régia com concentração final de 2,5 mg/ml. Desta, retirou-se 50 $\mu$ l, com uma micro-pipeta "Hamilton", que foram colocados em um tubo de polietileno soldado numa de suas extremidades e contendo, em seu interior, papel de filtro para absorver a solução. Em seguida, o tubo foi colocado em estufa a 50°C, durante 16 h, para secar a solução. Então, a outra extremidade foi soldada.

Para que a equação (2) seja válida, é necessário que amostra e padrão sejam irradiados simultaneamente e sob o mesmo fluxo de neutrons. Devido a quantidade de amostra utilizada, pode ocorrer uma auto-absorção de neutrons, o que diminuiria o fluxo no centro da mesma. Para evitar este tipo de problema, o tubo de polietileno, contendo o padrão de ouro, foi colocado dentro da amostra a ser medida.

A irradiação foi realizada no reator nuclear IEAR-1, durante cinco minutos e sob fluxo de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s. Devido a alta atividade que apresentaram as amostras ao final da irradiação (causada principalmente pelo <sup>24</sup>Na e <sup>56</sup>Mn), os espécimes foram deixados na piscina do reator por três dias, o que diminuiu em muito a sua atividade.

Também, na medida das amostras se apresentou um problema: como ela é feita pela técnica comparativa, a geometria de medição teve que ser ajustada. Isto foi conseguido intercalando entre padrão e detetor uma quantidade de material não irradiado equivalente à metade do peso do material irradiado.

As amostras e padrões irradiados foram medidos com um detetor de Ge(Li) "Ortec", de 30 cm<sup>3</sup> de volume ativo, com resolução de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do <sup>60</sup>Co, associado a um multicanal "Northern Scientific" de 4096 canais, com saída de dados por teletipo e registrador gráfico "Hewlett Packard".

O uso de detetores de Ge(Li) permite a realização de análises totalmente instrumentais, devido a alta resolução que os mesmos apresentam.

O pico de 411,8 keV do <sup>198</sup>Au aparece límpido. A única interferência que pode aparecer, seria devida à presença de altas concentrações de Eu, uma vez que este elemento apresenta um pico com energia 411,1 keV e abundância de 2,17%<sup>(6)</sup>. Neste caso, é necessário descontar a contribuição do <sup>152</sup>Eu, no pico do <sup>198</sup>Au.

O processamento dos espectros bem como o cálculo das concentrações e limites de

deteção foram realizados por um computador programável "Hewlett Packard", modelo 9810, usando programas especiais<sup>(8)</sup>.

Para comprovar a exatidão e precisão do método, foram irradiadas várias amostras de quartzitos que não continham ouro (o que foi verificado com uma irradiação prévia) às quais se adicionou uma quantidade perfeitamente conhecida de solução de ouro, secando-as em estufa e homogeneizando-as. Foram irradiadas com os respectivos padrões e medidas segundo a técnica descrita anteriormente. Os resultados obtidos acham-se na Tabela II. Verificamos que as concentrações medidas concordam perfeitamente com as reais.

Na figura 1 é mostrado um espectro da amostra de quartzito que não contém ouro e na figura 2, a mesma amostra, na qual se adicionou, artificialmente, 3,5 ppm de ouro. O limite de deteção obtido para ouro na primeira amostra foi de 16 ppb, para um intervalo de confiança de  $2\sigma$  (96%).

Foi irradiada, também, uma amostra de 100 g de concentrado de aluvião aurífero, com a mesma técnica. O espectro  $\gamma$  obtido pode ser visto na figura 3. Além do pico de  $^{198}\text{Au}$ , aparecem picos de terras raras (La, Ce, Sm, Eu, e Hf). A concentração de ouro na mesma foi  $12,0 \pm 0,3$  ppm.

TABELA II

Análise de ouro em amostras "volumosas" de quartzito

Amostra	peso	conc. real	conc. medida
Nº	g	ppm	ppm
01	100	1,25	$1,27 \pm 0,02$
02	75	1,67	$1,65 \pm 0,06$
03	50	3,00	$3,05 \pm 0,13$
04	26	5,00	$4,81 \pm 0,18$

A aplicação da análise por ativação em problemas geoquímicos já está amplamente difundida<sup>(9, 10, 11)</sup>. A sensibilidade que o método apresenta é realmente excepcional. Consideremos, por exemplo, uma amostra de mineral que contenha 1 ppm de ouro. Ela será facilmente analisada, por métodos clássicos, se a quantidade de amostra for suficientemente grande; esse não é um caso geral em Geoquímica. Se a amostra é de apenas 100 mg, ela contém  $0,1\mu\text{g}$  de ouro, quantidade muito pequena para ser determinada por método de análise convencionais, porém não para o método da ativação, que permite determinar quantidades ainda menores.

Para analisar amostras muito pequenas, o tempo de irradiação deve ser maior que no caso de amostras provenientes de prospecção.

A técnica utilizada consiste em irradiar as amostras junto com os padrões, durante 8 horas. Quantidades de amostra, perfeitamente conhecidas, são colocadas dentro de tubos de polietileno, de 3 mm de diâmetro interno e parede com espessura de 0,5 mm. Os padrões usados foram preparados com 50 $\mu$ l de solução de ouro em água régia, com concentração 0,25 mg/ml. Portanto, cada padrão contém 12,5  $\mu$ g de ouro.

Depois da irradiação, deixa-se que amostras e padrões decaiam entre 3 a 5 dias, para permitir o desaparecimento de outros núclídeos, de menor meia vida que a do ouro, também presentes nas amostras.

As medições foram realizadas com o detetor de Ge(Li) já citado. Para verificar a exatidão e precisão do método, foram analisadas várias alíquotas de 100 mg de padrão de ouro do U.S. Geological Survey GQS-1, contendo 2,45 ppm de ouro. Os resultados obtidos estão na Tabela III.

TABELA III

Análise do padrão U.S.G.S. - GQS - 1

Medição N <sup>o</sup>	Ouro (ppm)
01	2,70
02	2,73
03	2,36
04	2,50
05	2,90
06	2,87
07	2,19
08	2,53
09	2,50
Média = 2,59 $\pm$ 0,23 ppm	
Real = 2,45 ppm	

Utilizando a técnica descrita, foram analisadas várias amostras, em pequenas quantidades, para demonstrar, praticamente, as possibilidades que o método oferece.

#### a. Calcopirita da mina Panelas:

A amostra pesava 320 mg. O ouro foi detetado com uma concentração de 2,9  $\pm$  0,3 ppm. Além de ouro, foram observados os picos de As, Zn e W, juntamente com os de Fe e Cu, próprios do Mineral (Figura 4).

#### b. Pirita em Galena da mina Panelas:

A amostra não é de pirita pura, contém um pouco de calcopirita e galena. O ouro está

presente numa concentração de  $2,0 \pm 0,3$  ppm. Apareceram, também, picos de Cu, As, Sb e Ag (Figura 5). A amostra pesava 232 mg.

**c. Minério de ouro - Mina do Faria - Distrito Aurífero de Nova Lima - MG:**

A amostra de 202 mg, acusou uma concentração de Au de  $16,6 \pm 0,1$ . No espectro apareceram, somente, os picos de ouro e arsênio (Figura 6).

**d. Formação ferrífera estéril - Mina do Faria**

Em uma amostra de 350 mg, foi detetado ouro, com concentração de  $3,6 \pm 0,2$  ppm. Os picos principais correspondem ao arsênio, embora os picos de Zn, La e Fe tenham sido também detetados (Figura 7).

**e. Xisto estéril: - Mina do Faria:**

A rocha é o encaixante da formação ferrífera da Mina do Faria em Minas Gerais. Nela, não foi detetado ouro. Seu peso era 348 mg e o limite de detecção foi de 0,25 ppm. No espectro apareceram picos de As, terras raras (La e Sm), Sc, Cr, Cu e W (Figura 8).

As abreviaturas usadas nas figuras são as seguintes:

$T_i$  = Tempo de irradiação das amostras.

$T_d$  = Tempo de decaimento (intervalo de tempo transcorrido entre o fim da irradiação e a medição da amostra).

$T_m$  = Tempo de medição.

Dist. = Distância entre a amostra e a superfície do detetor, nas medições.

Massa Irrad. = massa de amostra que foi irradiada e medida.

## CONCLUSÕES

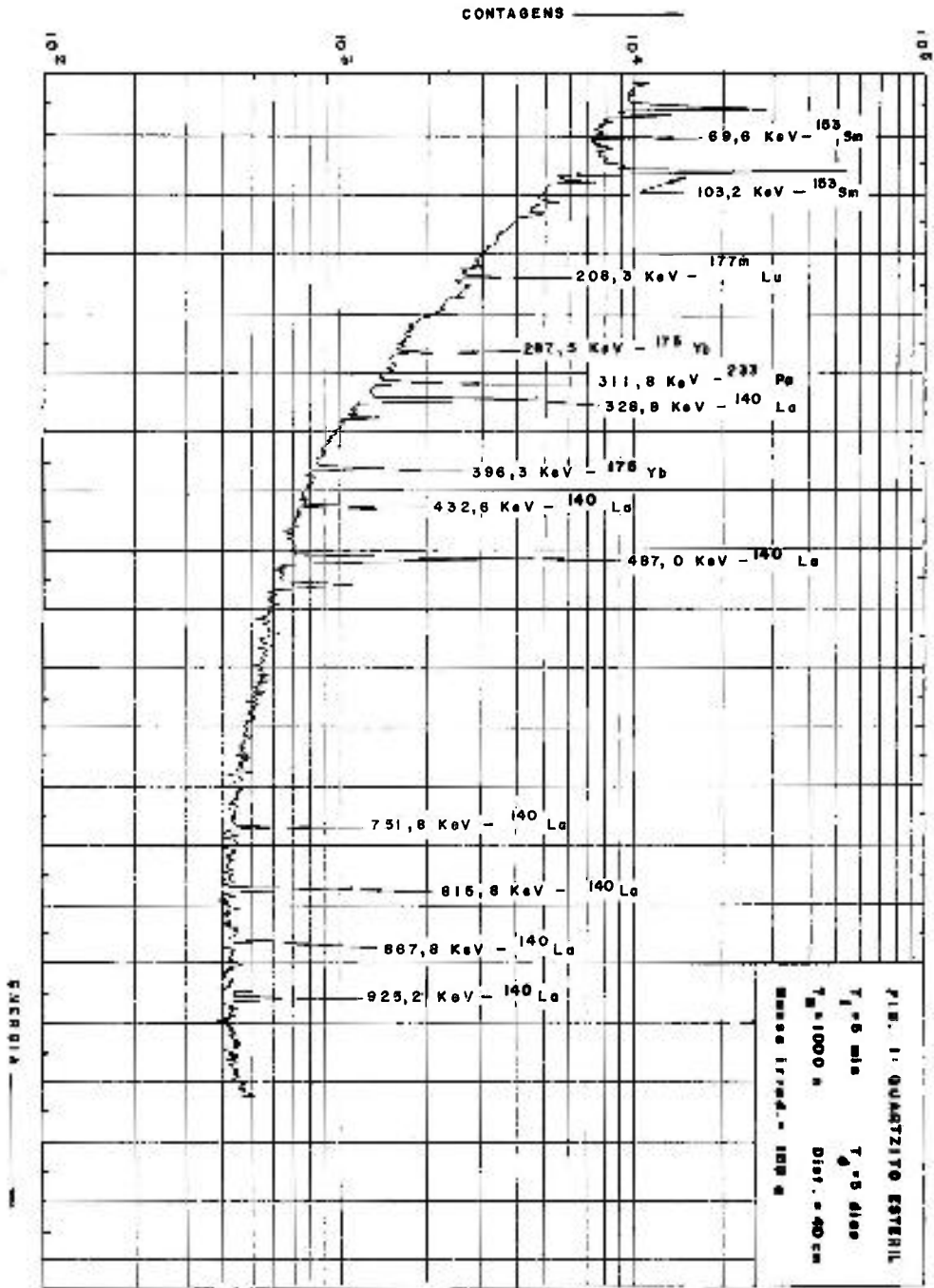
A análise do ouro, por ativação neutrônica, tem demonstrado ser de grande utilidade, tanto para a prospecção de ouro como para estudos geoquímicos.

Os limites de detecção obtidos, podem ser considerados excelentes, especialmente para amostras de 100 g. Nos casos em que seja necessário obter menores limites de detecção, o ouro pode ser separado da amostra, por um processo químico, depois da irradiação.

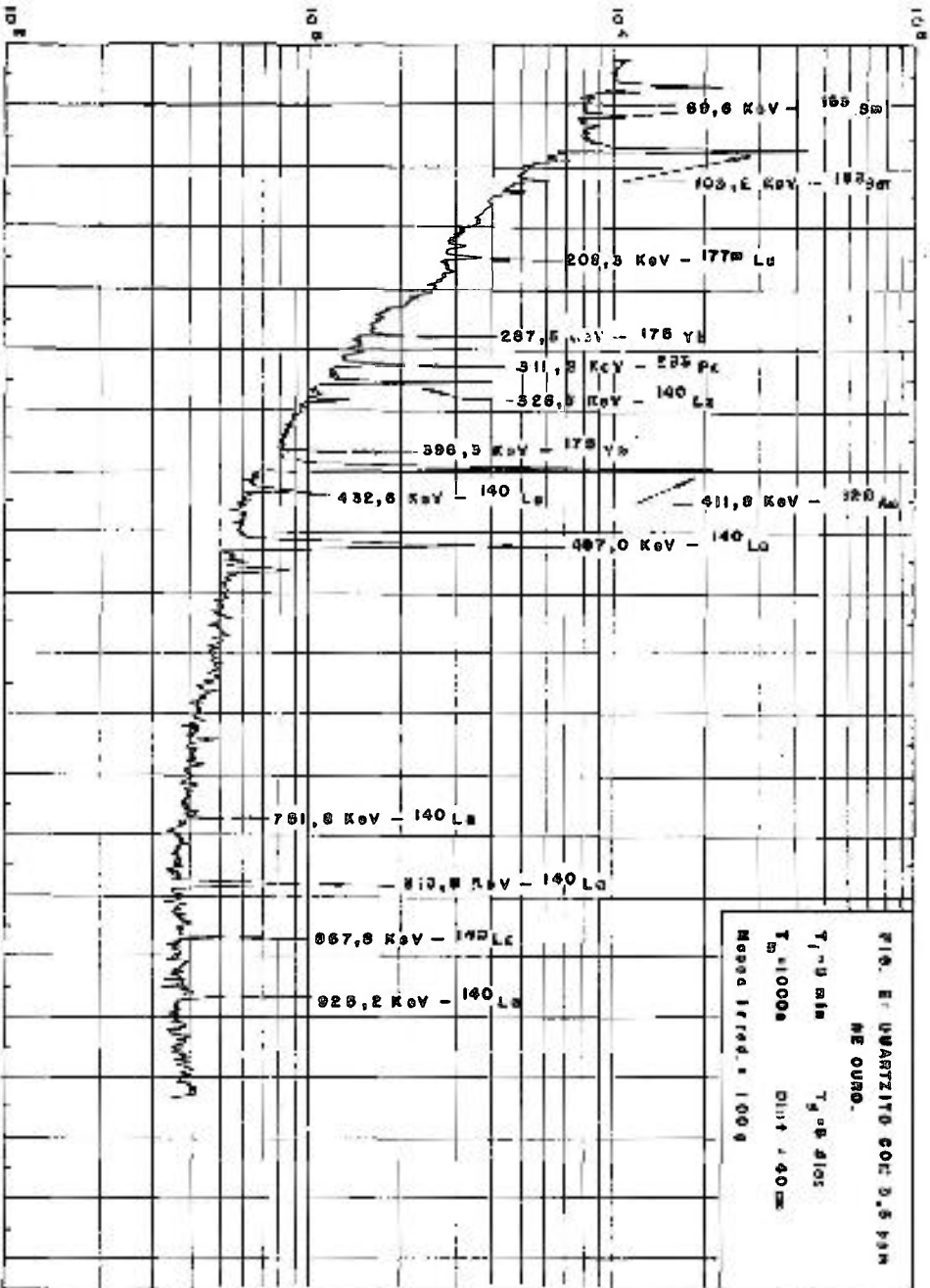
A atividade obtida nas amostras pequenas (200 a 400 mg), foi mais que suficiente para se realizarem as medições.

Considerando a sensibilidade do detetor de Ge(Li), poderiam ser analisadas amostras de até 10 mg, medindo as mesmas em contato com o detetor, o que contribui para aumentar a eficiência da medição.

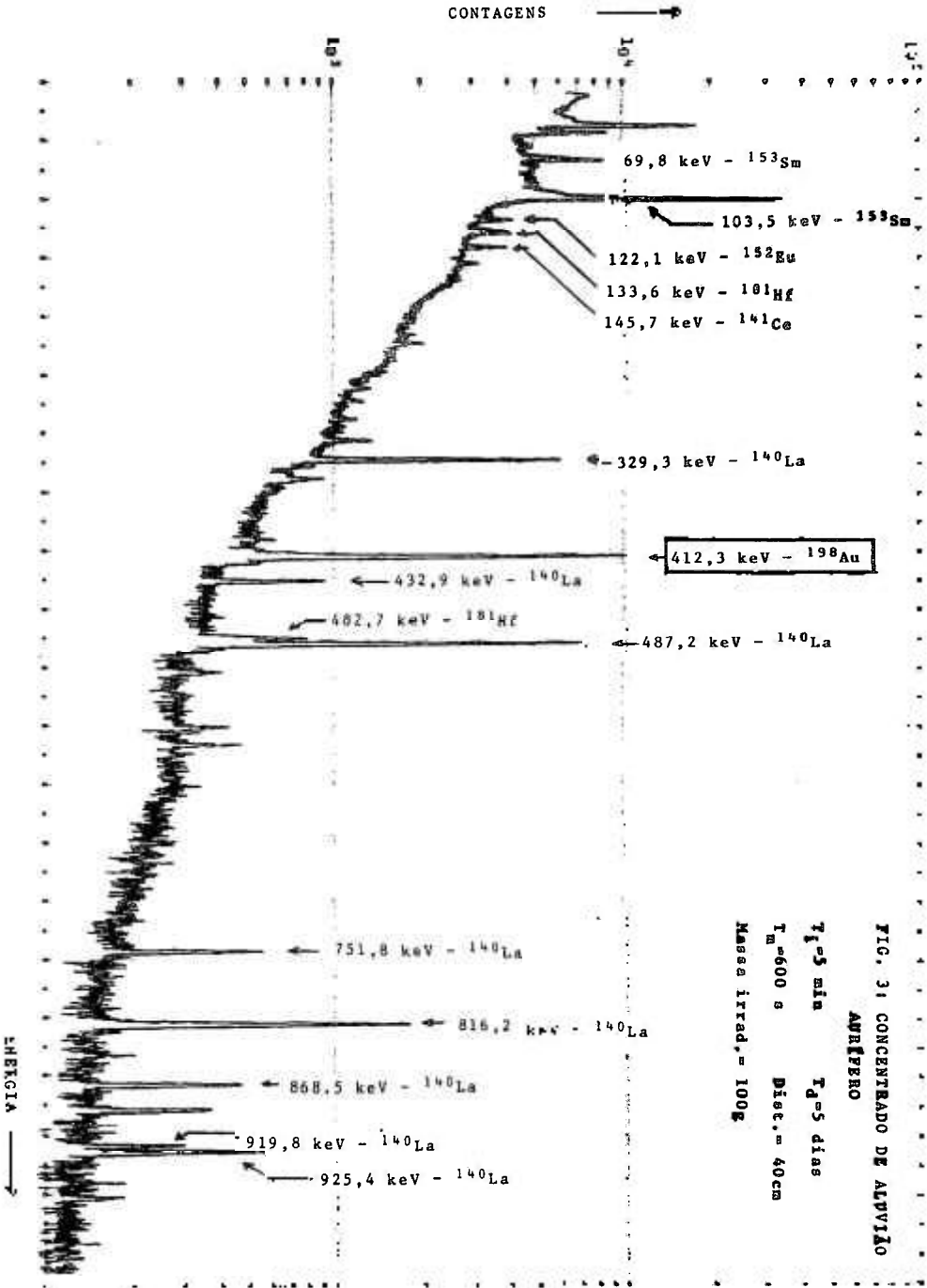
Fatores como a sua sensibilidade e rapidez colocam a análise por ativação em posição bastante vantajosa, em relação aos outros métodos de análise.

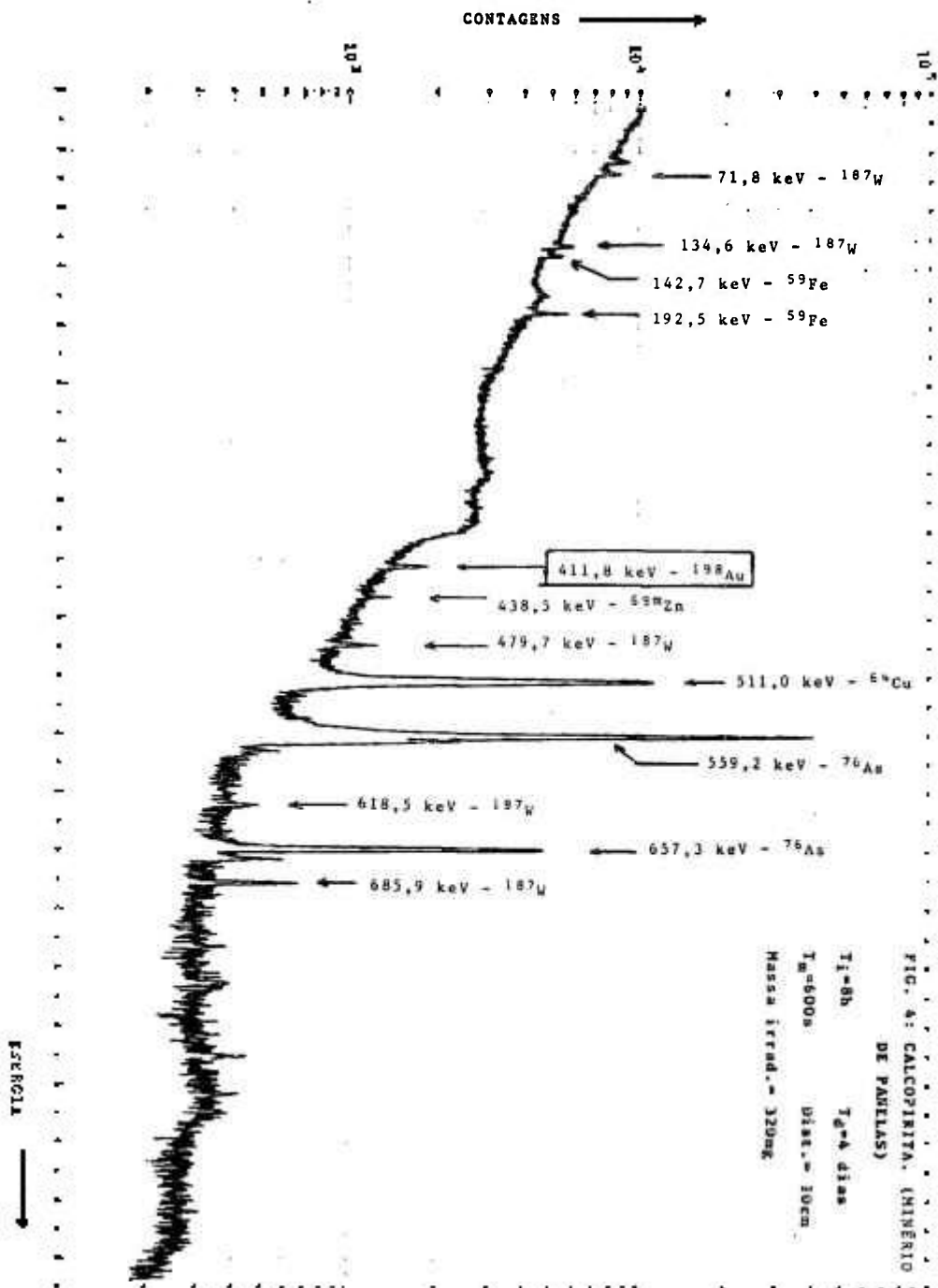


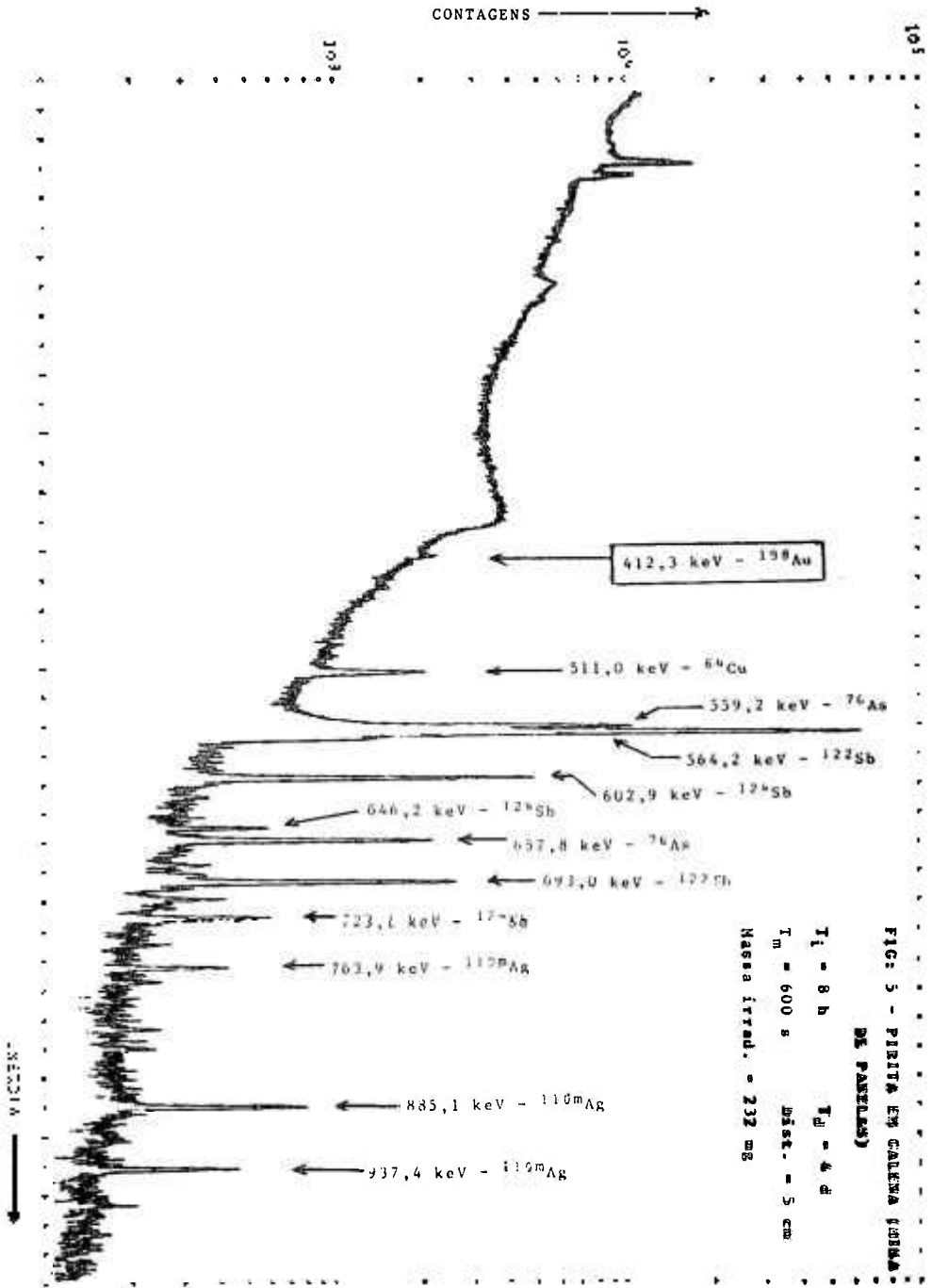
CONTAMINANTS

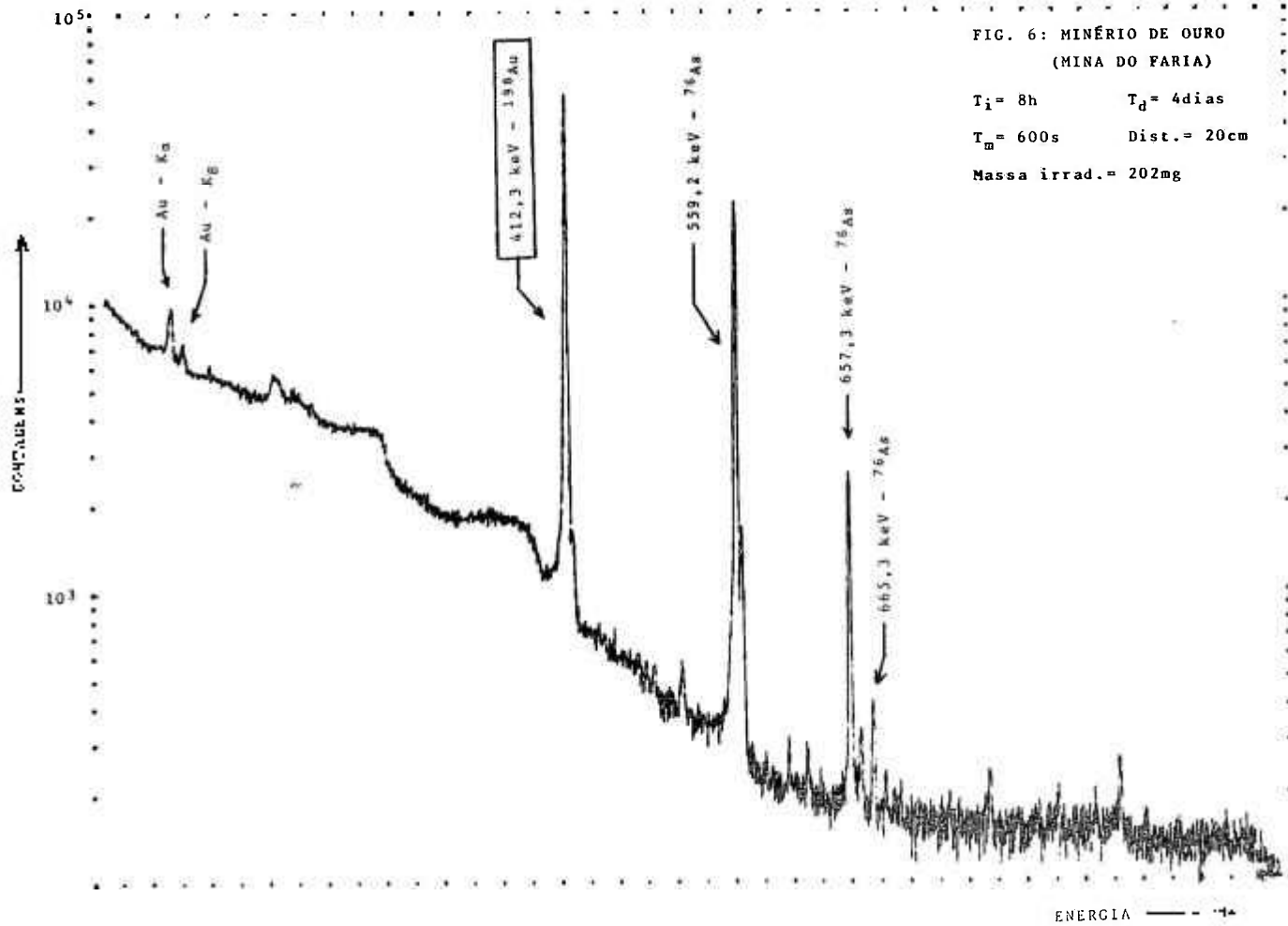


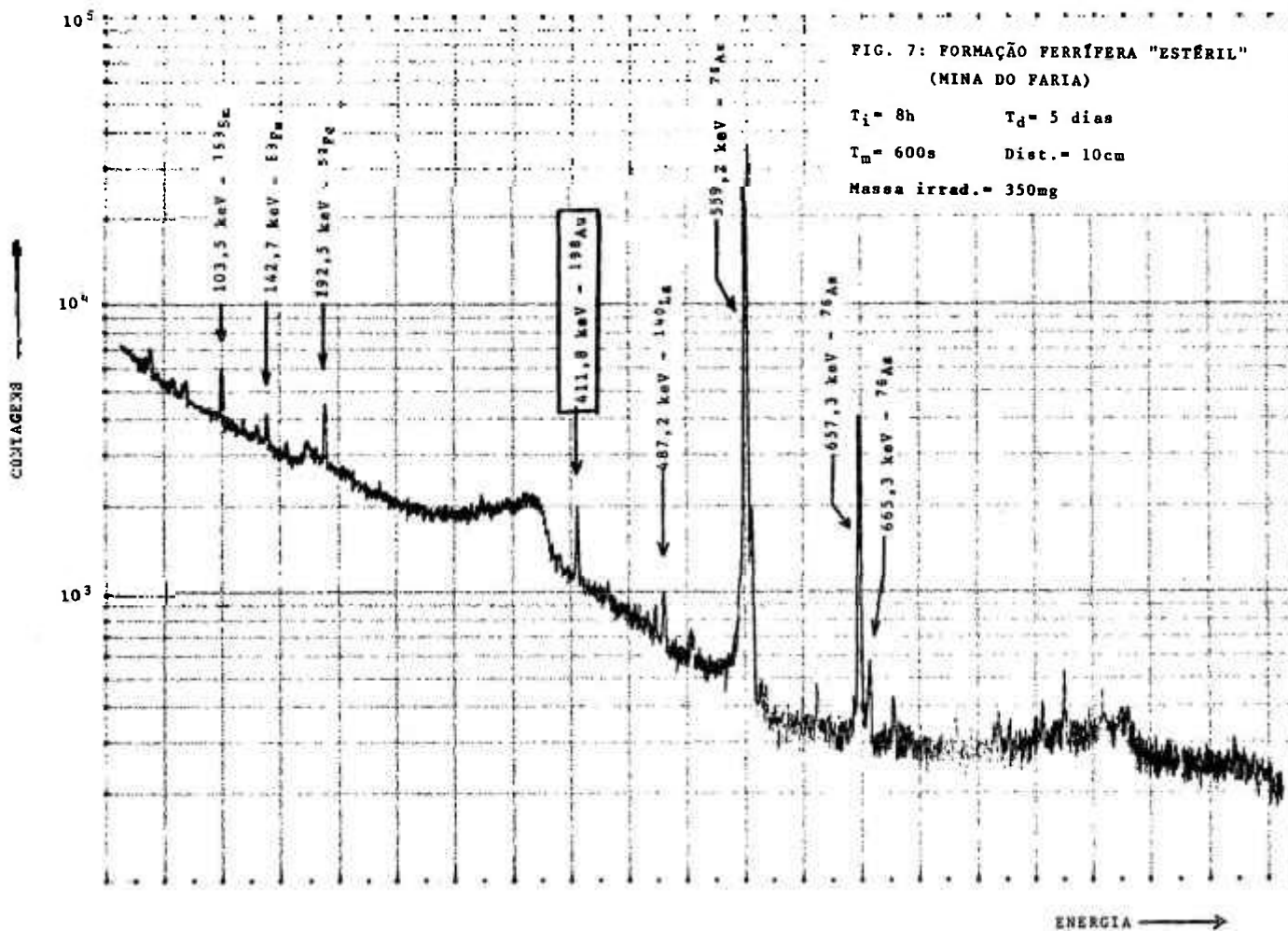
ENERGY

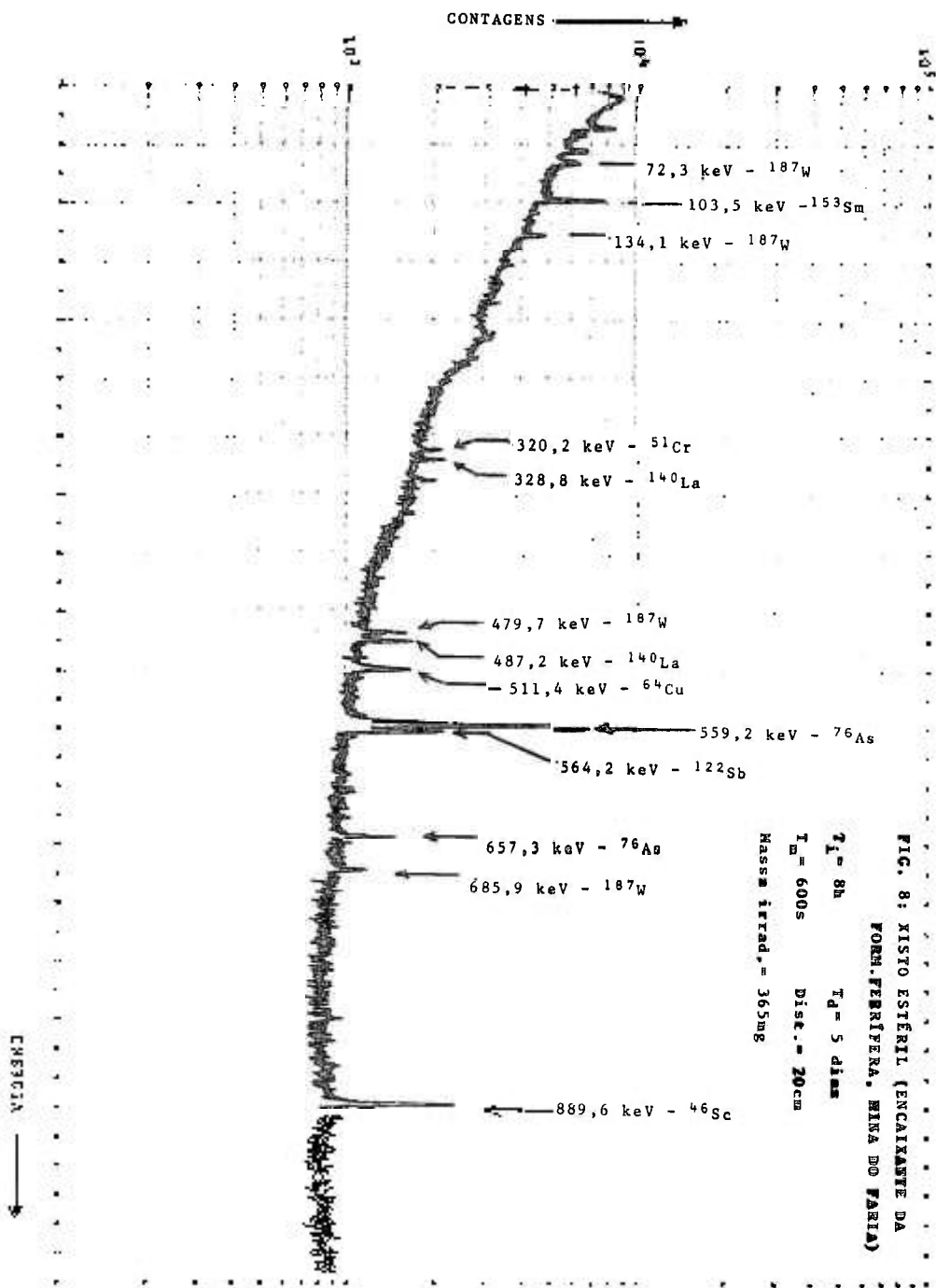












## AGRADECIMENTOS

As amostras analisadas foram fornecidas pelos Drs. Reinholt Ellert e Ricardo Francesconi, do Instituto de Geociências da USP, a quem agradecemos a colaboração prestada.

## ABSTRACT

There is a general need for more sensitive techniques in gold analysis, not only in samples for gold prospecting, but also for geochemical studies.

In this work, the applicability of neutron activation analysis for gold assay in different kinds of samples, like quartzites, basic rocks with sulphides, sulphides (pyrite, chalcopyrite, etc.), and alluvium, was studied.

Small samples, usually less than 1 g, are used in activation analysis, but as gold is not uniformly distributed, for gold prospecting it is necessary to analyse bigger samples.

For these cases, the irradiation time and neutron flux were adjusted for activating 100 g samples, assuring in this way the representativity of the analysis.

A detection limit of about 10 ppb was obtained using this technique. For small samples (about 200 mg), the detection limit was of 0,1 ppm, varying with the sample composition.

All the analysis were instrumental, not being necessary the chemical separation of gold.

The gamma spectra of the activated samples are included.

## RÉSUMÉ

Il existe un besoin général de techniques plus sensibles pour le dosage de l'or, non seulement pour la prospection de l'or, mais aussi pour les études géochimiques.

Dans ce travail, on a étudié la possibilité d'application de l'analyse par activation neutronique au dosage de l'or dans différents types d'échantillons, comme les quartzites, les rochés basiques contenant des sulfites, sulfites (pyrite, chalcopyrite, etc.) et alluvium.

Les petits échantillons, normalement de moins de 1 gr, sont utilisés dans l'analyse par activation, mais comme l'or n'est pas uniformément distribué dans les échantillons, il est nécessaire pour la prospection de l'or d'analyser des échantillons plus gros.

Dans ces cas, le temps d'irradiation et le flux de neutrons ont été ajustés pour activer des échantillons de 100 gr assurant de cette manière une analyse représentative.

Une limite de détection d'environ 10 ppb a été obtenue en utilisant cette technique. Pour les petits échantillons (d'environ 200 mg), la limite de détection a été de 0,1 ppm variant avec la composition de l'échantillon.

Toutes les analyses ont été instrumentales, la séparation chimique n'ayant pas été nécessaire.

Les spectres gamma des échantillons activés sont inclus dans ce papier.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - HERZ, N. Section A. Systematic analytical chemistry of the elements: gold. In: KOLTHOFF, I. M. et alii, eds. *Treatise on analytical chemistry*, vol. 4, pt. 2. New York, Interscience, 1966. p. 90.
- 2 - RAMÍREZ-MUÑOZ J. *Atomic-absorption spectroscopy and analysis by atomic-absorption flame photometry*. Amsterdam, Elsevier, 1968. p. 244.
- 3 - OLSON, A. M. Gold assay by atomic absorption spectrophotometry: a preliminary report. *Atom. Absorption Newsl.*, Norwalk, Conn., 4 (5): 278, 1965.
- 4 - SIMMONS, E. C. Gold assay by atomic absorption spectrophotometry. *Atom. Absorption Newsl.*, Norwalk, Conn., 4 (5): 281, 1965.
- 5 - SEELMAN, E. W. et alii. *Nuklidkarte*. 3. Aufl., 1. Nachdruck. Bonn, Der Bundesminister für Bildung und Wissenschaft, 1970.
- 6 - MEIXNER, C. *Gammaenergien. Teil I. Nucleide geordnet nach Ordnungszahlen. Schematische Gammaspktren. Nuckidtafel*. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Dez. 1971. 335 p. (Jül-811-RX)
- 7 - LYON, S. *Guide to activation analysis*. Princeton, N. Y., Van Nostrand, 1964. p 164.
- 8 - GARCIA AGUDO, E.  *$\gamma$ -spectra processing in activation analysis with a programable calculator*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. 30 p. (IEA-299)
- 9 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Nuclear techniques and mineral resources: proceedings of a Symposium... in Buenos Aires, 5-9 Nov. 1968*. Vienna, 1969. 546 p.
- 10 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Nuclear techniques for mineral exploration and exploitation: proceedings of a panel... in Cracow, 8-12 Dec. 1969*. Vienna, 1971. 187 p.
- 11 - NORTH ATLANTIC TREATISE ORGANIZATION. Advanced Study Institute, Brussels. *Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry: proceedings of Symposium, Kjeller, Norway, 7-12 Sep. 1970*. Oslo, Universitetsforlaget, 1971. 468 p.