

ASOCIACIÓN DEL ORO A FASES MINERALÓGICAS MEDIANTE EXTRACCIÓN ÁCIDA SECUENCIAL EN MUESTRAS GEOLÓGICAS DEL ESTADO BOLÍVAR, VENEZUELA

(ASSOCIATION OF GOLD TO MINERALOGICAL PHASES BY SEQUENTIAL ACID EXTRACTION IN GEOLOGICAL SAMPLES FROM BOLIVAR STATE, VENEZUELA)

RICHARD RAFAEL HENRÍQUEZ TORRES¹, DANIEL ALEJANDRO GONZÁLEZ ENRÍQUEZ¹, DANIEL OSCAR VILLARROEL GARCÍA¹, EUCLIDES JOSÉ VELAZCO RIVERO¹, JOSUÉ DAVID MAGO ARREDONDO¹, JOSÉ MANUEL MAGO MARCANO¹

¹Laboratorio de ensayos, Servolab Overseas, Inc.

Correo electrónico: laboratorio@servolab.com.ve

RESUMEN

Se estableció una asociación mineralógica del oro (Au) en tres (3) muestras geológicas provenientes de la zona sureste del estado Bolívar, Venezuela, mediante un proceso de digestión ácida secuencial en envase abierto con ácido clorhídrico (HCl) 1,00 mol/L; ácido nítrico (HNO₃) concentrado y agua regia (HCl: HNO₃ 3:1). Por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) se estimó el porcentaje de recuperación del Au en cada fracción extraída. La fracción de HCl no mostró presencia de Au; mientras que en la fracción de HNO₃ la recuperación estuvo en el orden del 12,38% para la zona 1; 0,87% para la zona 2 y 4,00% para la zona 3. A través de la identificación de las fases mineralógicas por difracción de rayos X (XRD) de las muestras originales se estableció que aproximadamente el 50,00% de las muestras correspondían a ferrodolomita. Del análisis de los residuos sólidos obtenidos de cada digestión se determinó que este mineral junto la calcita reaccionan con el HCl (presente en la zona 3) y con el HNO₃ reaccionan la pirita y la clorita-serpentina; permaneciendo sin reaccionar los silicatos: cuarzo, albita, muscovita, microclina y ortoclasa, los cuales, como se esperaba, tampoco reaccionaron en agua regia. Por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) se pudo establecer la distribución de los minerales en las muestras en estudio y se correlacionaron con los resultados por XRD. Los estudios llevados a cabo establecieron que la mayor parte del Au en las zonas estudiadas se encuentran, en su mayoría, asociados a las fases de los silicatos.

Palabras claves: Oro, extracción secuencial, digestión ácida

ABSTRACT

It was established a mineralogical association of gold (Au) in three (3) geological samples from the southeast zone of Bolívar state, Venezuela, by means of sequential acid digestion process in open vessel with 1.00 mol/L hydrochloric acid HCl; concentrate nitric acid (HNO₃) and aqua regia (HCl: HNO₃ 3:1). The percentage of recovery of Au in every extracted

fraction was estimated by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The HCl fraction did not show presence of Au; while in the HNO_3 fraction the recovery was in order of 12.38% for the zone 1; 0.87% for the zone 2 and 4.00% for the zone 3. By means of X-ray Diffraction (XRD) identification of the original samples was established that around 50.00% of the samples is ferrodolomite; while the analysis of solid residues of every digestion determined that in the HCl fraction this mineral and calcite (from zone 3) were dissolved and in the HNO_3 fraction pyrite and chlorite-serpentine were dissolved; while the silicate phases remained undissolved: quartz, albite, muscovite, microcline and orthoclase. By Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) was established the mineral distribution in the samples and they could correlate with the results by XRD. The research carried out established that most of the Au in the studied zones is found mostly associated with the silicate phases.

Key words: Gold, sequential extraction, acid digestion

INTRODUCCIÓN

La historia de la humanidad ha estado ligada a la extracción de oro como una actividad comercial en permanente crecimiento, especialmente relacionada al uso de dicho metal en joyería por su durabilidad, resistencia, color y por el valor económico que éste implica. Los procesos de extracción actuales van de la mano con diversas técnicas analíticas y ensayos de laboratorio que se utilizan para determinar el tenor de oro en los diversos materiales geológicos colectados durante las actividades de muestreo de las potenciales vetas del preciado metal, a fin de establecer si la zona en estudio es económicamente explotable. Muchas de estas técnicas incluyen la espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS); espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), espectrometría de absorción atómica con atomización electrotermal (ETAAS) o espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICPOES) (MEDVEJ *ET AL.* 2004; NOMNGONGO *ET AL.* 2018). Sin embargo, conocer el tipo de mineral que esté asociado al oro (Au) en una muestra geológica puede ser útil a la hora de evaluar la existencia de este metal en una determinada zona de exploración y su posible explotación. Una buena manera de establecer esta asociación es llevar a cabo una digestión

secuencial del material geológico en estudio. La extracción secuencial se aplica, con frecuencia, para obtener información sobre el fraccionamiento de metales pesados en las diferentes fases que conforman una muestra sólida. Estas fases o redes están clasificadas como la fase carbonato, las fases de óxido de hierro y manganeso, la fase orgánica y la fracción extraíble con ácidos fuertes; cada una extraída con un determinado reactivo, solvente o mezcla de solventes. En el ámbito geológico, es un procedimiento que es un buen indicativo para ofrecer información sobre los riesgos de contaminación ambiental que éstos ocasionan en rocas, suelos, sedimentos, aguas, etc. (OKORO *ET AL.* 2012).

Existen diversas metodologías para llevar a cabo una extracción secuencial y que son aplicables a la determinación de muchos metales pesados en materiales geológicos, tales como las metodologías desarrolladas por Tessier en (1979), Sposito en 1989 o Gomes *et al.* en 1997 (VILAR *ET AL.* 2003). Cabe destacar, que muchos métodos de digestión de muestras geológicas se utilizan combinados con métodos de preconcentración, especialmente en la determinación de Au, el cual, con frecuencia, se encuentra en niveles de trazas y hasta ultratrazas, lo que dificulta su cuantificación, si se utilizan técnicas analíticas como espectrome-

tría absorción atómica (LIU ET AL. 2019, LIU ET AL. 2020). TERASHIMA & TANIGUCHI (2000) describieron un método de extracción secuencial de Au en materiales de referencia, seguida de la preconcentración de Au en cada fracción extraída con metil isobutil cetona (MIBK) y la posterior determinación por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito. Este método comprendió cinco (5) pasos que incluyeron extracciones con soluciones de cloruro de amonio (NH_4Cl) (fracción intercambiable), HCl /ioduro de potasio (HCl/KI) a temperatura ambiente (fracción amorfa); HCl/KI a 115°C (fracción metálica); HCl/HNO_3 3/1 (fracción soluble en agua regia) y HCl/HNO_3 /ácido fluorhídrico (HF) ($\text{HCl/HNO}_3/\text{HF}$) 3/1/4 (fracción residual). De los materiales de referencia estudiados, los de origen volcánico (extrusiva, de textura vítrea o piroclástica) presentaron mayores contenidos de Au en las fracciones soluble en agua regia y residual; mientras que los de origen plutónico (intrusiva, de textura pegmatítica, entre otras) presentaron mayores contenidos de Au en las fracciones amorfa y metálica. La fracción intercambiable presentó bajos contenidos de Au en ambos tipos de materiales.

La digestión ácida secuencial resulta una manera simple de establecer una asociación mineralógica de los metales, ya que permite establecer grupos de minerales según su reacción en un determinado ácido. Entre los más utilizados están el HCl , HNO_3 , HClO_4 , (HClO_4 , HF) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) o por combinación de dos más de ellos (BALARAM & SUBRAMANYAM 2022). El HCl , a pesar de ser un ácido fuerte, resulta ser un agente de reducción débil (HU & QI 2014). Es un excelente ácido para reaccionar con carbonatos, fosfatos, muchos metales y óxidos de metales. Por otro lado, el HNO_3 concentrado es mejor agente oxidante y apropiado para reaccionar con la materia orgánica, y en caliente y concentrado es apropiado para reaccionar con elementos trazas en muchos materiales, los cuales se

solubilizan en medio acuoso, siendo especialmente utilizado para descomponer carbonatos y sulfuros en materiales geológicos. Mientras que el agua regia, que una mezcla de HCl y HNO_3 concentrados en una proporción 3:1, resulta ser un agente oxidante mucho más fuerte que el HNO_3 solo; siendo utilizado para descomponer metales, concentrados, aleaciones, sulfuros y, si se combina con ácido fluorhídrico, HF , es capaz de disolver gran variedad de silicatos (Hu & Qi 2014). Sin embargo, el agua regia por sí solo no puede disolver ciertos minerales, tales como casiterita (SnO_2), barita (BaSO_4), cromita (FeCr_2O_4) o sus variantes con aluminio (Al) o magnesio (Mg), gahnita (ZnAl_2O_4), ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2), titanita o esfena (CaTiSiO_5), monacita (Ce,La,Y,ThPO_4), circón (ZrSiO_4) o el granate ($\text{Ca,FeMg,Mn}_3(\text{Al,FeMn,Cr,Ti,V})_2(\text{SiO}_4)_3$) (BALARAM & SUBRAMANYAM 2022), además de muchos silicatos.

El presente trabajo tuvo como objetivo establecer la asociación mineralógica del Au en muestras geológicas provenientes de la zona sureste del estado Bolívar, Venezuela mediante digestión ácida secuencial, preconcentración con DIBK (Diisobutilcetona), evaluando la presencia de Au en las fracciones extraídas mediante espectrometría de absorción atómica con llama y su vinculación con las fases minerales mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y reactivos

Fueron utilizadas muestras geológicas (arenas) colectadas en 3 áreas de la zona sureste del estado Bolívar, Venezuela, las cuales se identificaron como sector 1, sector 2 y sector 3. Para la preparación de la curva de calibración se utilizó un estándar *Spectro Pure* de Au para

absorción atómica (AA) de 1000 mg/L de Au en 3% HCl. Todo el material de vidrio de medición fue previamente verificada su calibración antes de su uso.

Preparación de las muestras

Las muestras fueron secadas en una estufa *Memmert* a 105,0°C por 12 horas. Una vez secadas, fueron sometidas a cuarteo manual y las porciones de muestras representativas fueron pulverizadas, mediante una pulverizadora *Labtech Essa* con capacidad de 1 kg.

Tratamiento de digestión de las muestras

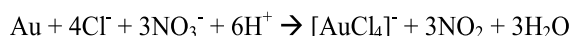
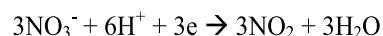
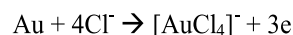
Digestión secuencial: Se pesaron 10,000 g de las muestras, por triplicado, de cada zona en estudio, y se colocaron en vasos de precipitados de 250 mL. A cada una de las muestras se les agregó 80 mL de una solución de HCl 1,00 mol/L y digeridas a temperatura ambiente durante 12 horas. Una vez completado el tiempo de digestión, las muestras fueron filtradas por gravedad a través de papel de filtro Whatman N° 42, sometiendo el residuo a lavados con agua destilada a temperatura ambiente. El filtrado y los lavados se llevaron a balones aforados de 100 mL y se reservaron (sin completar el aforo) para su posterior tratamiento y lectura por FAAS.

El papel de filtro junto con el residuo sólido obtenido de la digestión con HCl de las muestras fueron colocados en vasos de precipitados de 250 mL rotulados y sometidos a digestión con 20,00 mL de HNO₃ concentrado (65% m/v) sobre una plancha de calentamiento a 80°C durante 2 horas. Una vez completado el tiempo de digestión, las muestras fueron filtradas a través de papel de filtro Whatman N° 42, sometiendo el residuo a lavados con agua destilada a temperatura ambiente. El filtrado y los lavados se llevaron a balones aforados de 100 mL y se completaron con agua destilada hasta la marca de aforo y se reservaron para su pos-

terior tratamiento y lectura por FAAS.

Digestión con HCl: Se pesaron 10,000 g de muestra de cada zona en estudio y se colocaron en vasos de precipitados de 250 mL. Fueron agregados 80 mL de una solución de HCl al 10% y permitidos digerir a temperatura ambiente durante 12 horas. Una vez completado el tiempo de digestión, las muestras fueron filtradas por gravedad a través de papel de filtro Whatman N° 42, sometiendo el residuo a lavados con HCl al 10% a temperatura ambiente. El residuo sólido se recuperó, fue secado a 105,0°C por 1 hora y se reservó para el análisis por difracción de rayos X.

Digestión con agua regia: Se pesaron 10,000 g de las muestras de cada zona en estudio y se colocaron en vasos de precipitados de 250 mL. Se agregaron 30 mL de agua regia (HCl:HNO₃ 3:1) y se sometieron a calentamiento a 80°C. Durante el proceso de digestión se agitó periódicamente la mezcla hasta que todo el óxido nitroso fuera expulsado y el volumen de la mezcla se redujera a 50 mL. En este punto, la mezcla debía presentar una apariencia pastosa, evitándose la sequedad. A la mezcla se le añadió, cuidadosamente, 20 mL de HCl al 10%, removiendo con una varilla de vidrio, para asegurar la formación del complejo áurico, según la reacción:



Se continuó la digestión hasta que el volumen de la mezcla descendiera a 50 mL aproximadamente. Las mezclas (a temperatura ambiente) fueron filtradas por gravedad a través de papel de filtro Whatman N° 42, lavando el residuo con HCl al 10% a temperatura ambiente. El filtrado y los lavados se llevaron a balones aforados de 100 mL, se completó el aforo

con agua destilada y se reservaron para su posterior tratamiento y lectura por FAAS.

Extracción con DIBK

De cada una de las soluciones obtenidas de las digestiones con HCl se realizó la extracción utilizando el volumen total colectado en la filtración; mientras que de las soluciones obtenidas de las digestiones con HNO₃ y con agua regia se tomaron 50 mL de cada una y se colocaron en balones aforados de 250 mL. A todas las soluciones se añadieron 10 mL de cloruro de sodio (NaCl), 6 mol/L y 5 mL de solución de Aliquat 336 al 1% en DIBK. Las soluciones se agitaron por espacio de 5 minutos y, luego, la fase orgánica se llevó hasta el cuello del balón con agua destilada. Se les permitió reposar hasta la completa separación de la fase orgánica de la fase acuosa.

Curva de calibración

Una solución madre de 100 mg/L de Au fue preparada disolviendo con agua destilada 10 mL de una solución patrón de Au de 1000 mg/L en un balón aforado de 100 mL. A partir de esta solución se prepararon soluciones patrones de 100 mL con concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 mg/L. Posteriormente, 5 mL de cada uno de los patrones se colocaron en balones aforados de 250 mL y se realizó la extracción con DIBK de la misma forma descrita anteriormente.

Análisis por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS)

La fase orgánica de DIBK se aspiró en un espectrómetro de absorción atómica de llama modelo NovAA 800F, marca AnalytikJena. Las condiciones de medida del equipo se muestran en la **tabla 1**.

Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Cada una de las muestras (original, residuos

Tabla 1. Parámetros del espectrómetro de absorción atómica para la medición de Au.

Parámetro	Analito
	Au
Llama	Acetileno/Aire
Longitud de onda (nm)	242,80
Corriente de la lámpara (mA)	5,00
Slit (nm)	1,20
Corrección de fondo	Lámpara de deuterio
Flujo de aspiración (ml/min)	5,00
Tiempo de integración (s)	10,00
Numero de integraciones (N°)	3,00

de las digestiones con HCl, HNO₃ y agua regia) fueron compactadas en portamuestras de 2,50 cm de diámetro. Las muestras sólidas fueron analizadas en un difractómetro Bruker D2 Phaser, con radiación de cobre (Cu) y filtro de níquel (Ni), en un rango de 7,00° a 120,00° 2θ, con un tamaño de paso de 0,02° 2θ y un tiempo de 1,00 segundo por paso. Los difractogramas obtenidos fueron analizados con Diffrac.EVA para la identificación y cuantificación de fases cristalinas, empleando la base de datos PDF-2 2014 del ICDD.

Análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS)

Se fijaron porciones de las muestras sólidas (original y residuos de las digestiones con HCl y HNO₃) de cada sector en un portamuestra de Al (H) con el uso de pintura de carbón. Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X OXFORD acoplado a un microscopio electrónico de barrido HITACHI modelo TM4000 Plus II, operado con un voltaje de aceleración de 15 kV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS)

Al realizar la digestión ácida secuencial sim-

ple con HCl y HNO₃ se buscó establecer las fases mineralógicas asociadas al Au. Los análisis por FASS fueron realizados con la intención de verificar la presencia de Au en las fracciones de las digestiones secuenciales con HCl y con HNO₃ y obtener los porcentajes de recuperación de Au; mientras que la digestión con agua regia obtenidas de las muestras de cada zona en estudio permitió obtener el tenor total de Au.

Tabla 2. Resultados de los porcentajes de recuperación de oro determinado por FAAS.

Tenor de oro	Sector		
	1	2	3
Tenor total de Au (g/t) (Au extraído con agua regia)	42,23	73,30	93,95
Recuperación de Au con HCl (%)	0,00	0,00	0,00
Recuperación de Au con HNO ₃ g/t (%)	5,24 (12,38)	0,64 (0,87)	1,25 (4,00)

La **tabla 2** muestra los resultados obtenidos por FAAS. En dicha tabla se puede apreciar que en la digestión secuencial con HCl no se detectó Au por FAAS, lo que evidencia que las fases mineralógicas que se solubilizan en este ácido no se encuentran asociadas al Au. Por otro lado, se obtuvieron variados porcentajes de recuperación de Au en la digestión secuencial con HNO₃. El mayor porcentaje de recuperación de Au se obtuvo para la muestra del sector 1; mientras que el sector 2 presentó el más bajo porcentaje de recuperación. Los resultados muestran que las fases mineralógicas que reaccionan con HNO₃ presentan un significativo porcentaje de Au asociado a ellas; mientras que el mayor contenido de Au se encuentra más asociado a los minerales que permanecen sin disolver en la fracción sólida recuperada (principalmente silicatos). Esto es significativamente más evidente en la muestra del sector 2, en la cual el porcentaje de recupe-

ración de Au estuvo por debajo del 1,00%.

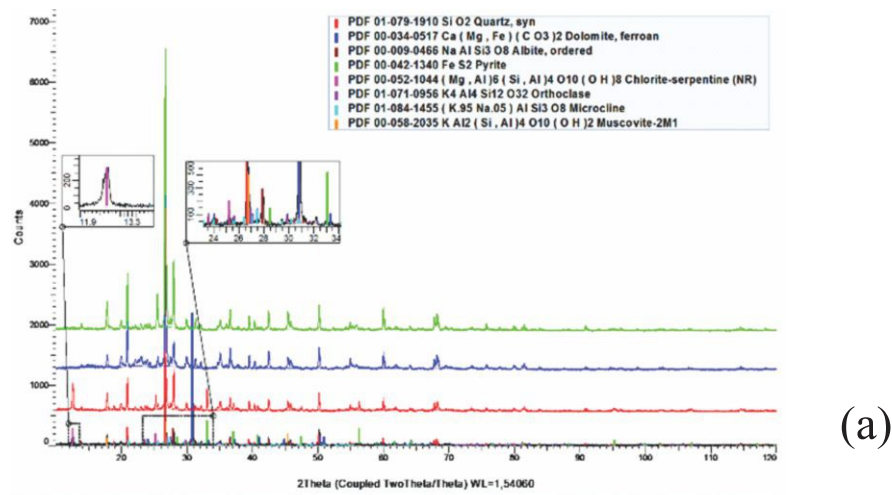
Difracción de rayos X (XRD)

Por XRD pudo determinarse que las fases identificadas en todas las muestras geológicas originales presentan una similitud en la composición mineralógica (**Fig. 1**). Las fases mineralógicas identificadas son presentadas en la **tabla 3**; mientras que el análisis semicuantitativo realizado a los difractogramas es presentado en la **tabla 4**.

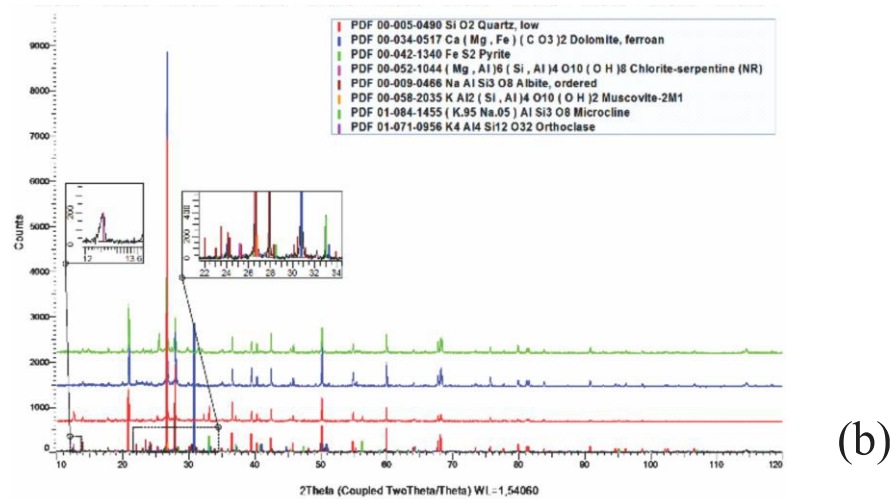
El análisis semicuantitativo de las fases mineralógicas detectadas por XRD indican que alrededor del 50,00% de las muestras de cada sector corresponden a la ferrodolomita; con un significativo porcentaje de pirita y una baja presencia de calcita en el sector 3. El resto de las fases identificadas corresponden a silicatos de variada labilidad.

El análisis por XRD del residuo sólido obtenido al digerir con HCl revela que las fases mineralógicas que reaccionaron con este ácido corresponden a la ferrodolomita en las muestras de los tres sectores y a la calcita del sector 3. La ferrodolomita y la calcita, como compuestos carbonaceos, reaccionan con HCl. Relacionando este resultado con lo obtenido por FAAS se comprueba que estas fases mineralógicas no se asocian al Au, al no detectarse este metal por esta técnica.

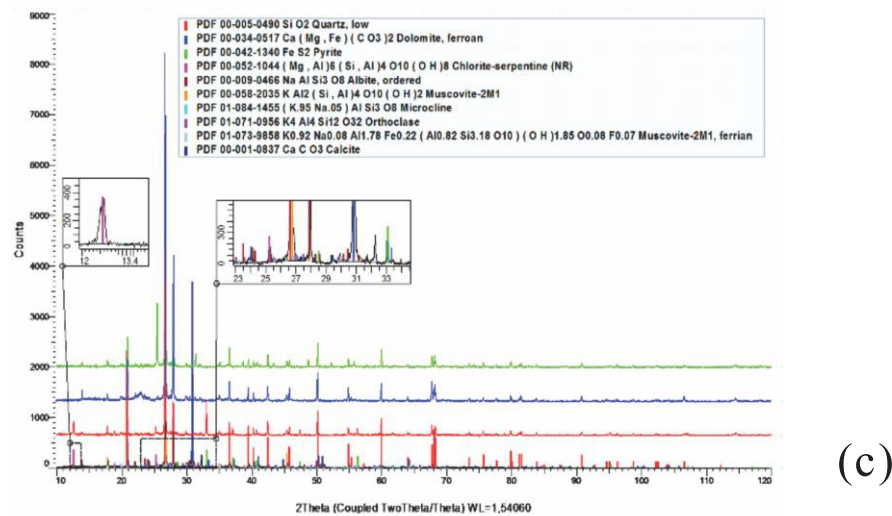
El análisis por XRD del residuo obtenido al digerir con HNO₃ muestra que las fases mineralógicas que se disolvieron con dicho ácido corresponden a la pirita y a la clorita-serpentina. La detección de Au por AA digerido con este ácido revela que un significativo porcentaje de Au está asociado a estas fases minerales en las muestras de los sectores 1 y 3. Es lógico este resultado, en virtud de que la pirita es un mineral que, con frecuencia, se encuentra asociado al Au (LARGE & MASLENNIKOV 2020). Este tipo de Au es deno-



(a)



(b)



(c)

Figura 1: Difractograma con su respectiva identificación de muestras de arenas del: (a) sector 1, (b) sector 2, (c) sector 3 (■) muestra original, (■) residuo resultante de la digestión con HCl, (■) residuo resultante de la digestión con HNO₃ (■) residuo resultante de la digestión con agua regia).

Tabla 3. Fases mineralógicas identificadas por XRD de los variantes de arena.

Mineral	Fórmula química	Sector		
		1	2	3
Cuarzo	SiO ₂	X	X	X
Ferrodolomita	Ca(Mg,Fe)(CO ₃) ₂	X	X	X
Pirita	FeS ₂	X	X	X
Clorita-serpentina	(Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	X	X	X
Albita, ordenada	NaAlSi ₃ O ₈	X	X	X
Moscovita-2M1	KAl ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	X	X	X
Microclina	(K _{0,95} Na _{0,05})AlSi ₃ O ₈	X	X	X
Ortoclasea	K ₄ Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂	X	X	X
Ferromoscovita-2M1	K _{0,92} Na _{0,08} Al _{1,78} Fe _{0,22} (Al _{0,82} Si _{3,18} O ₁₀)(OH) _{1,85} O _{0,08} F _{0,07}	X	X	X
Calcita	CaCO ₃	-	-	X

Tabla 4. Análisis semicuantitativo de las fases cristalográficas identificadas por XRD de las muestras originales y los residuos resultantes después de las digestiones con HCl, HNO₃ y agua regia de las muestras de arenas de los tres sectores en estudio.

Mineral	Muestra original (%)			Residuo resultante después de la digestión con HCl (%)			Residuo resultante después de la digestión con HNO ₃ (%)			Residuo producto de la digestión con agua regia (%)		
	Sector			Sector			Sector			Sector		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Cuarzo	11,10	19,00	24,90	30,10	50,70	30,00	44,90	63,70	38,00	39,40	58,50	45,10
Ferrodolomita	50,90	56,30	49,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Albita	3,00	10,00	4,60	15,80	19,40	11,40	10,70	17,20	33,40	14,20	14,20	20,70
Moscovita-2M1	12,40	3,40	7,50	16,80	7,10	14,80	12,90	6,40	17,80	26,10	10,20	15,20
Pirita	5,90	4,30	2,80	7,40	7,00	16,60	-	-	-	-	-	-
Clorita-serpentina	6,10	3,30	4,60	10,40	7,50	9,70	-	-	-	-	-	-
Microclina	3,10	1,40	1,40	4,90	2,70	4,20	7,20	4,20	5,10	5,90	6,00	5,10
Ortoclasea	2,60	1,20	1,30	4,90	2,50	4,90	5,50	2,40	2,60	5,60	4,90	5,20
Ferromoscovita-2M1	4,70	1,10	2,20	9,80	3,00	8,30	18,80	6,20	3,10	8,90	6,10	8,70
Calcita	-	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-

minado «oro invisible», ya que se encuentra en forma de partículas no estructurales en escala sub-microscópicas con tamaños de 0,10 a 0,01 micrones o como nanopartículas en el rango de aproximadamente 1,00 a 10,00 nm de Au(0) o aleado con otros metales trazas, alojados dentro de minerales tales como los sulfuros; o enlazadas estructuralmente, formando soluciones sólidas o estados isomórficos

(LARGE & MASLENNIKOV 2020, MORISHITA *ET AL.* 2019). El bajo contenido de recuperación de Au en la muestra del sector 2, obtenido por FAAS, sugiere que el mayor tenor de Au se encuentra asociado a los silicatos no disueltos en HNO₃, posiblemente formando inclusiones de nanopartículas o soluciones sólidas en estos silicatos no disueltos.

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS)

El análisis por SEM-EDS buscó compaginar los resultados obtenidos por XRD y comprobar la distribución elemental dentro de las muestras de los 3 sectores estudiados y la evolución de esta distribución en las muestras originales y a lo largo de las digestiones por su comparación con los residuos sólidos obtenidos de las digestiones secuenciales con HCl y HNO₃. La **Fig. 2** muestra la imagen de SEM obtenida con el detector de electrones retrodispersados (BSE) y el análisis de mapeo por EDS realizado a dicha imagen (general y por elementos) para el sector 1. El análisis por SEM-EDS no revela presencia de Au en las muestras en estudio, lo que hace suponer que

los niveles en los que se encuentra el Au en las muestras (en el rango de mg/L para FAAS) no lo hace indetectable por esta técnica, la cual detecta en el rango de porcentaje.

También se puede asumir que todo el Au presente en ella debe estar en la forma de «oro invisible», el cual es indetectable por métodos de microscopía óptica y electrónica (POKROVSKI ET AL. 2019).

En los mapeos individuales por elemento puede observarse la distribución del calcio (Ca) y magnesio (Mg) asociados principalmente a la ferrodolomita; mientras que el mapeo de azufre (S) revela la distribución heterogénea de la pirita en dicha muestra. Adicionalmente, por EDS, se detectaron elementos que no fueron detectados en ninguna fase mineralógica identificada por XRD, tales como el titanio (Ti), vanadio (V) y Mn, los cuales se encuentran en niveles por debajo de 0,20% en masa. Es de suponerse que estos elementos se encuentran en fases mineralógicas presentes en la muestra en niveles por debajo del 1,00% en masa. Estos bajos niveles de concentración no son detectables por XRD.

La **Fig. 3** muestra el análisis por EDS realizado al residuo sólido obtenido de la digestión secuencial con HCl de la muestra de arena del sector 1. La identificación de hierro (Fe) y S evidencian nuevamente la presencia de la pirita en este residuo. Las bajas concentraciones de Ca detectadas pueden atribuirse a un remanente de ferrodolomita no disuelto en el HCl. Este elemento Ca desaparece en el residuo sólido obtenido de la digestión con HNO₃ de la muestra de arena del sector 1 (**Fig. 4**). En todos los sólidos analizados (muestra original y residuos de las digestiones con HCl y HNO₃) se presenta una distribución homogénea de silicio (Si), Al y potasio (K), indicativos de las fases mineralógicas moscovita, microclina, ortoclasa y ferromoscovita que no se solubilizan en HCl ni en HNO₃; mientras que

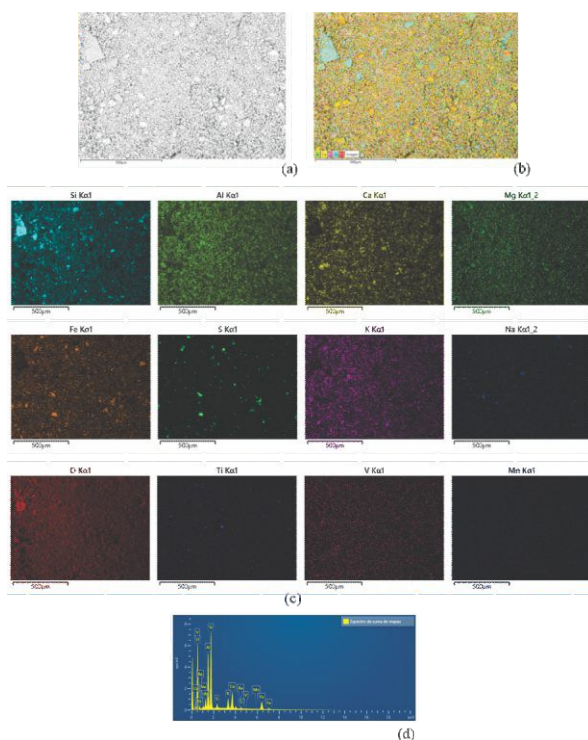


Figura 2. SEM y EDS de la muestra de arena sin digestión de arena del sector 1: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas.

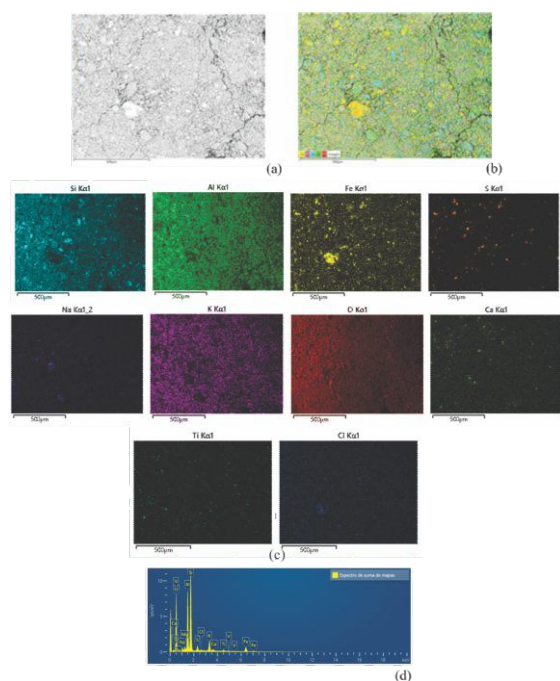


Figura 3. SEM y EDS del residuo resultante de la digestión con HCl 1 mol/l de la muestra de arena del sector 1: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas

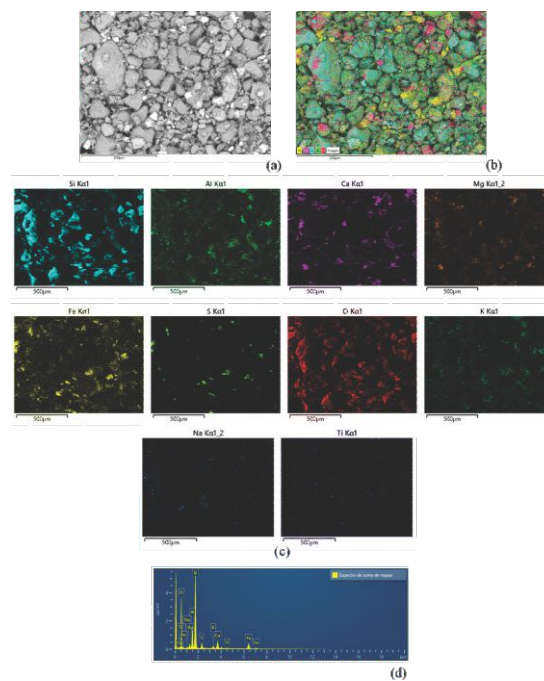


Figura 5. SEM y EDS de la muestra de arena sin digestión del sector 2: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas

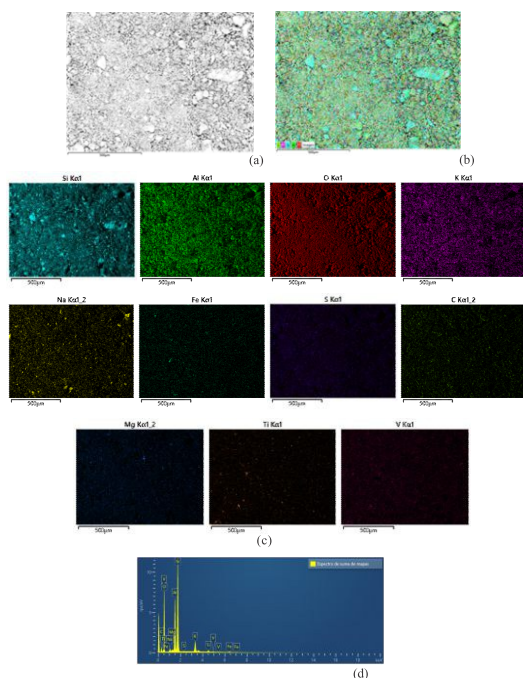


Figura 4. SEM y EDS del residuo resultante de la digestión con HNO₃ concentrado de la muestra de arena del sector 1: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas.

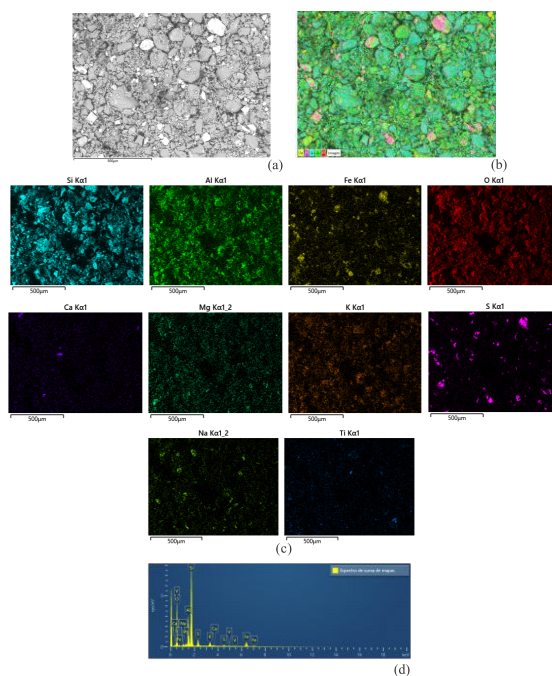


Figura 6. SEM y EDS del residuo resultante de la digestión con HCl 1 mol/l de la muestra de arena del sector 2: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas

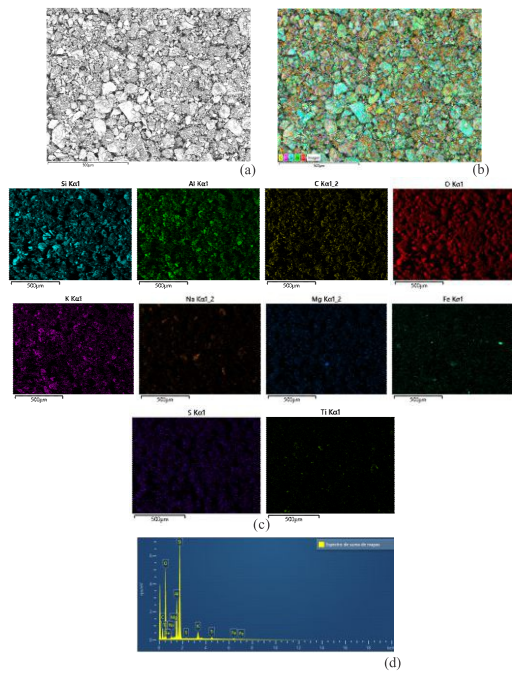


Figura 7. SEM y EDS del residuo de la muestra de arena digerida con HNO_3 concentrado del sector 1: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas.

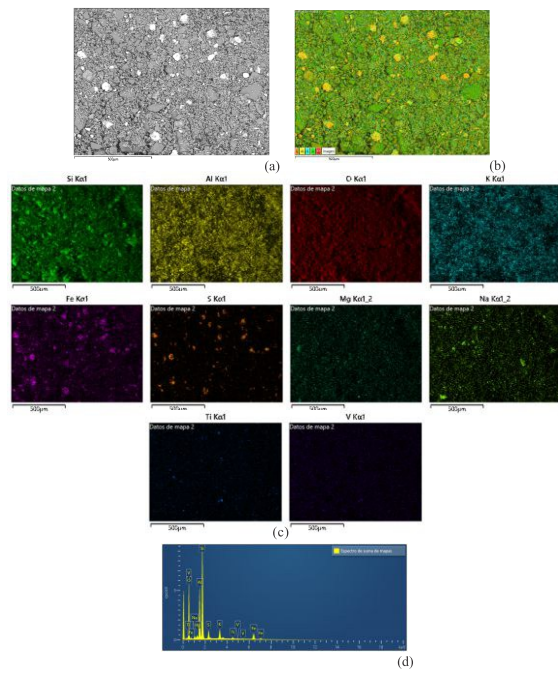


Figura 9. SEM y EDS de la muestra de arena sin digerir con HCl 1 mol/l del sector 2: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas.

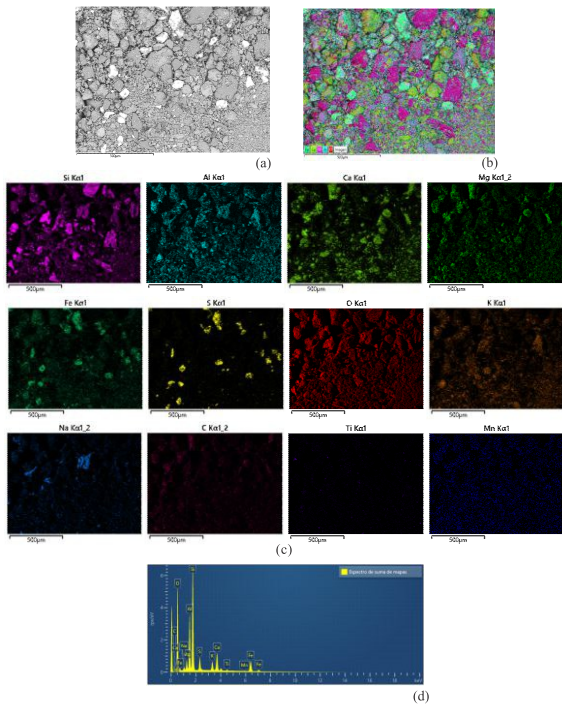


Figura 8. SEM y EDS de la muestra de arena sin digerir del sector 3: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas.

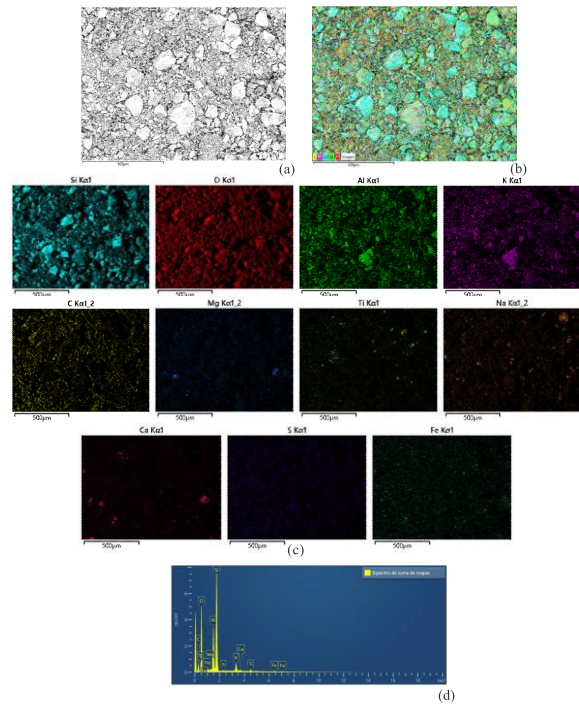


Figura 10. SEM y EDS de la muestra de arena digerida con HNO_3 concentrado del sector 3: (a) Imagen de BSE; (b) imagen por mapeo de EDS, (c) imágenes de mapeos individuales y (d) espectro de suma de mapas.

la distribución de sodio (Na) se atribuye a la presencia de la albita. Similar comportamiento se observa en los mapeos para las muestras analizadas para el sector 2 (Figs. 5-7) y el sector 3 (Figs. 8-10).

Tabla 5. Porcentajes de elementos detectados en los espectros de suma de mapas obtenidos por EDS para las muestras originales y los residuos obtenidos en las digestiones con HCl y HNO₃ de arenas de las tres zonas en estudio.

Elemento	Muestra original (%)			Residuo de la digestión con HCl (%)			Residuo de la digestión con HNO ₃ (%)		
	Sector			Sector			Sector		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
O	43,60	44,80	41,20	43,10	41,50	40,60	44,70	44,5	43,80
Si	18,00	25,60	16,90	23,80	30,10	26,30	21,00	17,5	19,60
C	-	-	9,40	-	-	-	16,70	27,1	23,60
Al	12,10	7,60	8,50	15,20	10,00	12,70	10,70	7,50	7,60
Fe	10,80	11,50	11,0	7,90	10,20	10,30	0,90	0,90	0,80
Ca	6,90	4,60	5,30	0,40	0,20	-	-	-	0,20
K	3,60	1,40	2,30	4,50	2,40	4,40	4,00	2,10	2,60
Mg	2,10	1,50	1,60	0,90	0,60	0,70	0,20	0,20	0,30
S	1,10	2,10	2,50	1,80	3,20	2,90	0,10	0,10	0,10
Na	0,70	0,50	0,70	1,00	0,90	0,90	0,70	0,60	0,50
Ti	0,60	0,40	0,40	1,00	0,90	1,10	1,00	0,80	0,80
Ba	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,20	-	0,10	-	-	-	-	-	-
V	0,10	-	-	0,10	0,10	0,10	0,10	-	-
Cl	-	-	-	0,30	-	-	-	-	-

En la **tabla 5** se observan los diferentes elementos detectados por EDS obtenidos de los espectros de suma de mapas. El grupo principal de elementos corresponden con las composiciones químicas de las diversas fases mineralógicas detectadas por XRD. El grupo de elementos minoritarios detectados por EDS (Ti, Ba (Bario), Mn y V) pueden deberse a fases mineralógicas que se encuentran por debajo del 1% en masa de las muestras y que no pueden ser detectadas por XRD. De estos, el Ti permanece poco alterado durante la digestión secuencial, lo que sugiere que puede tratarse posiblemente de ilmenita en muy baja concentración indetectable por XRD. El cloro (Cl) detectado en el residuo de

la digestión con HCl de la muestra de arena de la zona 1 puede deberse a algún compuesto con cloruro formado como cloruro de calcio, cloruro de magnesio o cloruro férrico (CaCl₂, MgCl₂ o FeCl₃) durante la digestión, al reaccionar el HCl con la ferrodolomita y que no terminó de removerse del residuo sólido durante los lavados. El carbono (C), que se puede encontrar en la muestra en estado elemental en forma de sus diferentes variantes alotrópicas, y detectado en los residuos sólidos obtenidos del proceso de digestión con HNO₃, posiblemente, se debe a la celulosa del papel de filtro descompuesta por el HNO₃ junto con el residuo sólido proveniente del proceso de digestión con HCl.

CONCLUSIONES

A través de la investigación llevada a cabo, se concluye que:

Por las técnicas de XRD y SEM-EDS en los residuos de la digestión con HCl se disolvieron las fases carbonatos, referidos a la ferrodolomita y calcita; mientras que con el HNO₃ se disolvieron las fases de piritita y clorita-serpentina.

El Au no se encuentra asociado a las fases mineralógicas que se disuelven con el HCl; mientras que con el HNO₃ se obtuvo menos del 12,00% de recuperación del Au, la cual se asocia a las fases de piritita y clorita-serpentina presentes en las muestras.

El mayor porcentaje de Au se encuentra en las fases de los silicatos que representan el residuo de la extracción ácida secuencial final, por lo que se sugiere digerir este residuo con HF como una tercera etapa de la extracción para determinar la concentración de Au presente en los silicatos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la junta directiva de

la empresa Servolab, C.A., por permitir la realización de esta investigación en sus instalaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALARAM V. & SUBRAMANYAM K.S.V. 2022. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *RSC Adv.* 1: 100010. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100010>.
- HU Z. & QI L. 2014. Sample Digestion Methods. En *Treatise on Geochemistry*, 87-109. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.01406-6>.
- LARGE R. R. & MASLENNIKOV V.V. 2020. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits. *Minerals*. 10(4): 339. <https://doi.org/10.3390/min10040339>.
- LIU Y., WAN B. & XUE D. 2019. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks. *Molecules*. 24(9): 1778. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24091778>.
- LIU Y., WANG Z., XUE D., YANG Y., LI W., CHENG H., PATTEN C. & WAN B. 2020. An improved analytical protocol for the determination of sub-nanogram gold in 1-2 g rock samples using GFAAS after polyurethane foam pretreatment. *At. Spectrosc. Atomic Spectroscopy*. 41(3): 131-140. DOI:10.46770/AS.2020.03.006
- MEDVEI J., BUJDOŠ M., MATUŠ P. & KUBOVÁ J. 2004. Determination of trace amounts of gold in acid-attacked environmental samples by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization after preconcentration. *Anal. Bioanal. Chem.* 379(1): 60-65. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2538-9>.
- MORISHITA Y., HAMMOND N.Q., MOMII K., KONAGAYA R., SANO Y., TAKAHATA N. & UENO H. 2019. Invisible gold in pyrite from epithermal, banded-iron-formation-hosted, and sedimentary gold deposits: Evidence of hydrothermal influence. *Minerals*. 9(7): 447. <https://doi.org/10.3390/min9070447>.
- NOMNGONGO P. N., MATONG J. M. & MUNONDE T. S. 2018. Trace metals in soils. *Rec. Adv. Trace Elem.* 161-175. <https://doi.org/10.1002/9781119133780.ch8>.
- OKORO H. K., FATOKI O. S., ADEKOLA F. A., XIMBA B. J. & SNYMAN R. G. 2012. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Sci. Rep.* 1: 181. <https://doi.org/10.4172/scientificreports.181>.
- POKROVSKI G. S., KOKH M. A., PROUX O., HAZEMANN J. L., BAZARKINA E. F., TESTEMALE D., ESCODA C., BOIRON M. C., BLANCHARD M., AIGOUY T., GOU, S., DE PARSEVAL P. & THIBAUT M. 2019. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system, *Ore Geol. Rev.* 109: 545 - 563. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.04.024>.
- TERASHIMA S. & TANIGUCHI M. 2000. Fractional determination of gold in twenty-six geological reference materials by sequential extraction with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Geostand. Geoanal. Res.* 24(1): 7-17. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2000.tb00582.x>.
- VILAR S., GUTIERREZ A., ANTEZANA J., CARRAL P. Y. ÁLVAREZ, A. 2003. Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos. *Bol. Geol. Min.* 114(4): 453-461. Disponible en: https://www.igme.es/boletin/2003/114_4_2003/ARTICULO%207.pdf