



# METODOLOGÍAS APLICABLES EN LA GEOQUÍMICA, MINERÍA Y TECNOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO

***Guillermo Cilano Campos, Adalyz Ferreiro Fernández, Miladys Aróstegui Aguirre, Malvis Jarrosay Candó, Yelena Portal Figueredo***

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM), Carretera Varona No. 12028, km 1½, Boyeros, La Habana, Cuba. Correo electrónico: [cilano@cipimm.minem.cu](mailto:cilano@cipimm.minem.cu)*

## RESUMEN

Se presentan varias metodologías para la determinación de los Elementos del Grupo del Platino (EGP) en distintos tipos de rocas, minerales y concentrados a partir del estudio bibliográfico realizado de los últimos años. El esquema general de los análisis consiste de dos pasos fundamentales. El primero es el tratamiento de descomposición de las muestras y su pre concentración en el cual estos elementos se separan de la matriz mediante los métodos de Ensayo al Fuego con plomo o con níquel. El segundo paso es la medición con cuatro técnicas instrumentales, tales como la Espectrometría de Absorción Atómica con llama (EAALL), la Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (EAAHG), la Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP y la Espectrometría de Masa con Plasma Inductivamente Acoplado (EM-ICP. La combinación de estos dos factores generan las metodologías propuestas.

Se reportan algunas de las características fundamentales de cada una de estas metodologías y las principales referencias para su uso en el futuro cuando se disponga de los reactivos y equipamiento necesarios.

Se presentan de forma preliminar, algunos de los resultados prácticos obtenidos por el Centro de Investigaciones de la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM).

## ABSTRACT

Several methodologies for determination of Platinum Group Elements (EGP) in different types of rocks, ores and concentrates from the literature survey of recent years are presented.

The general outline of the analysis consists of two basic steps. The first is the decomposition treatment of the samples and pre concentration in which these elements are separated from the matrix by the fire assay methods with lead or nickel. The second step is measurement with four instrumental techniques such as Atomic Absorption Spectrometry with Flame (EAALL), Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (EAAHG) Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (EEA-ICP Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma (ICP-MS. The combination of these two factors generates the proposed methodologies.

We report some of the fundamental characteristics of each of these methodologies and key references for use in the future when available reagents and equipment needed.

Some of the practical results obtained by the Research Center of Metallurgical Mining Industry (CIPIMM are presented in preliminary form.

## INTRODUCCIÓN

Los elementos del grupo del platino (EGP, Rutenio, Rodio, Paladio, Osmio, Iridio, y Platino y el Oro, son llamados metales preciosos o nobles en virtud de su alto valor y estabilidad en virtud de sus propiedades físicas y químicas. Su amplio intervalo de concentración (desde ng/g en muestras geológicas hasta niveles de % en algunos productos industriales, hace que el desarrollo de metodologías analíticas sea de gran interés para muchos especialistas.

La importancia de los (EGP) es obvia debido a sus elevados precios en el mercado internacional y además desde los puntos de vista geoquímico, minero y tecnológico en virtud de que constituyen anomalías significativas por su condición de trazas y que resulta indispensable su determinación



cuantitativa durante los levantamientos mineros y en el control de la calidad de las plantas industriales.

Su presencia es conocida en concentrados de Cuba en virtud de un documento elaborado por Ventura en el 2012 relativo al Proyecto ruso REMET y a través de una importante publicación de Lazarenkov y otros en el 2005.

La literatura reporta importantes trabajos científicos relativos a la determinación de cada uno de los EGP en distintos tipos de minerales y concentrados. Estos elementos preciosos poseen una única característica geológica. Ellos son muy refractarios y con una fuerte afinidad por el hierro (Crocket, 1979) por lo que se consideran siderófilos y por el azufre (Rankahama, 1952) por lo que consideran calcófilos. Están presentes en las rocas de silicato en muy bajos niveles.

La Química Analítica de los metales nobles ha sido resumida de manera extensa (Beamish, Loon, Kazunory, Balcerzack y otros)

El esquema general de los análisis consiste de dos pasos fundamentales. El primero es el tratamiento de descomposición de las muestras y su pre concentración en el cual estos elementos se separan de la matriz mediante los métodos de Ensayo al Fuego con plomo o con níquel. El segundo paso es la medición con varias técnicas instrumentales, tales como la Espectrometría de Absorción Atómica con llama (EAALL), la Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (EAAHG), la Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA –ICP) y la Espectrometría de Masa con Plasma Inductivamente Acoplada (EM-ICP).

La descomposición de la muestra puede contener tres pasos: liberar los metales nobles de la matriz; solubilizar los distintos minerales de los metales nobles; y acomplejar y colectar los metales nobles en la fase colectora. EL uso de una técnica instrumental u otra depende de Los metales acompañantes que puedan constituir interferencias y de los niveles de concentración en que se encuentren.

El clásico método de la fusión incluye el tratamiento a una temperatura de aproximadamente 1000<sup>0</sup> C con el fundente de carbonato de sodio, bórax, sílice, óxido de plomo o níquel como colector y un agente reductor. Esto produce un botón de plomo o de sulfuro de níquel y una escoria que contiene los elementos de la matriz. El botón de plomo pasa al proceso de copelación en el que se obtiene una perla con los elementos nobles. Este botón se disuelve con agua regia y se pasa a la determinación mediante diferentes técnicas electrométricas. Sin embargo, la fusión con plomo presenta alguna desventaja con respecto a la fusión con níquel ya que algunos de los elementos nobles no pasan cuantitativamente a la solución de medición.

En la fusión que se realiza con níquel, azufre, bórax, carbonato de sodio y sílice, la perla obtenida después de la fusión a 1000<sup>0</sup>C se muele y se trata con ácido clorhídrico para separar los elementos acompañantes o se procede a la coprecipitación de los EGP con telurio (Kazunory y otros). De igual forma el botón resultante es tratado para su disolución con agua regia.

Las diferentes particularidades en función de los tipos de materiales a analizar, así como las vías de fusión y las diferentes técnicas instrumentales han sido resumidas por destacados autores de distintos países y firmas (Corby, Conrad, Rao, Hall) por solo mencionar algunos. Los mismos han estudiado los principales aspectos, tales como, propiedades físicas y químicas, niveles de concentración y abundancia, tipos de minerales, principales depósitos, selección de muestras representativas, muestras geológicas, industriales, biológicas y medio ambientales), métodos analíticos, métodos de descomposición (ensayo al fuego, clorinación, disolución ácida, fusión), técnicas de concentración, técnicas instrumentales (Gravimetría y Volumetría, Espectrofotometría, técnicas electroquímicas, Método de Rayos X, Métodos Nucleares, EAALL, EEA, Espectrometría de Absorción Atómica Electro térmica, EEA/ICP. EM /ICP, otros métodos), Materiales de referencia, etc.



Es decir, que se puede afirmar con toda claridad que el estado del arte en lo que concierne al estudio de las distintas metodologías para la determinación de los EGP es bastante amplio y abarcador.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

1. La búsqueda y selección de los principales artículos científicos técnicos para el análisis de los EGP en diferentes tipos de muestras minerales, tales como minerales de níquel y cromo y sus concentrados o productos de su procesamiento.
2. Desarrollo y elaboración de las metodologías analíticas para la determinación de los EGP mediante las tres técnicas instrumentales que posee el sector de la geología, la minería y la tecnología de Cuba, de manera que cuando se disponga de los reactivos y el equipamiento necesarios, puedan implantarse con la exactitud y precisión requeridas.
3. En función de las existencias actuales, bien podría tratarse del Sistema analítico de Fusión con Plomo/Ni – EAALL - EEA/ICP- y EM/ ICP en los laboratorios de ensayo del Centro de Investigaciones de la Industria a Minero Metalúrgico (CIPIMM, la Empresa Minera Oriente (EMO y el Laboratorio Central de Minerales (LACEMI)
4. En función de las existencias actuales, bien podría tratarse del Sistema analítico de Fusión con Plomo/Ni – EAALL - EEA/ICP- y EM/ ICP en los laboratorios de ensayo del Centro de Investigaciones de la Industria a Minero metalúrgico (CIPIMM, la Empresa Minera Oriente (EMO y el Laboratorio Central de Minerales (LACEMI)

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Para la elaboración de las diferentes metodologías, se realizó una extensa búsqueda bibliográfica de los principales autores, publicaciones periódicas, monografías especializadas y reviews.

Las soluciones estándares de paladio y platino se prepararon a partir de sus correspondientes metales con pureza certificada. Las soluciones estándar de Pt, Pd y Au se preparan a partir de los metales y su disolución en agua regia. Los restantes elementos se preparan a partir de sus sales solubles mediante fusión o mediante la aplicación de moderadas presiones. Una completa descripción de todas estas variantes incluyendo las diferencias en función de las técnicas instrumentales se muestra en la monografía de Lenahan.

## **RESULTADOS**

### **Búsqueda y selección de los mejores artículos**

Con el objetivo de buscar los mejores trabajos que pudieran servir como guías para la aplicación de las tres técnicas instrumentales anteriores, se llevó a cabo una evaluación de todos los Reviews reportados en la introducción. Los artículos de Price, Hein y Ra resultaron los de mayor aceptación mundial por tratarse de métodos completamente validados en varios laboratorios.

### **Procedimiento propuesto para la determinación analítica**

10 gramos de muestra se mezcla con 1 g de níquel, 0,8g de azufre y el fundente constituido por (12g de carbonato de sodio y 24 g de bórax. La mezcla se transfiere a un crisol de chamota y se funde en un horno a 1010°C durante una hora. Después que haya terminado la fusión, el fundido se vierte en



un molde de acero y se deja enfriar durante una hora. La resultante pastilla de sulfuro de níquel se separa mediante golpes de la escoria y esta última se muele para una segunda fusión mediante la mezcla con 1g de níquel, 08 g de azufre y la mitad de las cantidades de carbonato de sodio y bórax empleadas en la primera fusión. Las resultantes dos pastillas son molidas y transferidas un vaso de precipitado de forma alta de 100mL, se cubre con un vidrio de reloj y se disuelve con 50 mL de HCl concentrado a temperatura de ebullición. Luego de la disolución completa, se añaden 20 mL de agua y 0,6 ml de solución de 1000mg/ L de Teluro. Se añaden 5 mL de solución de cloruro estannoso al 10% m/m, para precipitar el teluro debido a la reducción del ion telurito. Se mantiene el calentamiento a ebullición durante 1 hora hasta que el precipitado coagule. Se deja enfriar y se añaden 3ml de la solución de cloruro estannoso a la solución y se agita nuevamente. Se deja sedimentar el precipitado y se filtra a través de un filtro de membrana de teflón de diámetro 47 mm y tamaño de poro 0.2 micras. Se lava con 20 mL de HCl 1 M, se transfiere el filtro al mismo vaso de precipitado utilizado y el precipitado y el filtro se disuelven con 0,6 mL de HNO<sub>3</sub> conc y 1 mL de HCl. Se transfiere esta solución al frasco f polietileno y se lava el filtro y el vaso con 0,2 ml de HNO<sub>3</sub> y 2,0 mL de HCl concentrado. Finalmente se añade 0,1 g de solución de Cd o TI de 1 mg/L y se enrasa. Se reserva esta solución para las mediciones instrumentales mediante EAA, EEA/ICP o EM/ICP dando lugar a las distintas metodologías propuestas.

### Soluciones de calibración

Los gráficos de calibración de Pt Pd y Au mediante EAA resultaron lineales a partir de las concentraciones de 20mg/L, 1mg/L y 0,5 mg/L respectivamente, mientras que con EEA/ICP se obtuvo linealidad para los tres elementos a partir de la concentración de 0, 01 mg/L.

### CONCLUSIONES

Se elaboró un procedimiento analítico por primera vez en el país para la determinación de los EGP mediante fusión con níquel, pre concentración con teluro y determinación final con las técnicas instrumentales de EAA, EEA/ICP y EM/ICP, las cuales podrán introducirse de inmediato en los laboratorios geoquímicos, mineros y tecnológicos siempre que se dispongan de los recursos necesarios establecidos en el trabajo.

Además de la importancia científico- técnica de este trabajo, tiene un gran aporte económico ya que al certificar los contenidos de los EGP en nuestros productos finales de la industria del níquel y del cromo, se podrá aumentar el precio de los mismos durante su comercialización.

### BIBLIOGRAFÍA

- Beamish, H.H., Voon, J.H., Recent Advances in Analytical Chemistry, Peergamont Press, 1972  
Bite, Y.B. The Analyst, 1996.  
Conrad, D. Determination of EGP by EEA/ICP, Geological Survey of Canada.  
Corby, I. Fundamentals of the analysis of gold, silver and platinum group metals, abstract, Center for Advanced Mineral and Metallurgical Processing, Montana Tech, Butte, MT, USA.  
Crocket, J.H., Can. Mineral. 1979.  
Hall, E.M., Chem. Geol. 115 1994.  
Hall, M. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire Assay-ICP Mass Spectrometry, Applied Geochemistry, Geological Survey of Canada, 601 Booth St., Ottawa, Ont. K1A 0E8, Canada.  
Heinn, H. Deep-Ocean Mineral Deposits as a Source of Critical Metals for High- and Green-Technology Applications: Comparison with Land-Based Deposits U.S. Geological Survey, 400 Natural Bridges Dr., Santa Cruz, CA 95060



- Herrera Juver, Ventura. Comunicación Privada, 2012.
- Kazunory, C, F., Frontier Research Earth Evolution, Vol.1
- Lazarenkov, G. Platinum Group Metals and Gold in Supergene Nickel Ores of the Moa and Nikaro Deposits Cuba, Lithology and Mineral Resources, No.5, 2005
- Price, J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption, 1983 Rankahama, K., Geochemistry, 1952 Rao, M.C., Analytical technics for the determination of precious metals in geological and related materials, The Analyst, 1999.