



T
553.41
R412



ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA EN CIENCIAS DE LA TIERRA



BIBLIOTECA

**“Contenido de Arsénico en Suelos como Guía
en la Búsqueda de Yacimientos Auríferos”**

TESIS DE GRADO

Previa a la Obtención del Título de:

INGENIERO EN GEOLOGIA

Presentada por:

JORGE ALEJANDRO RENGEL PIEDRA

Guayaquil · Ecuador

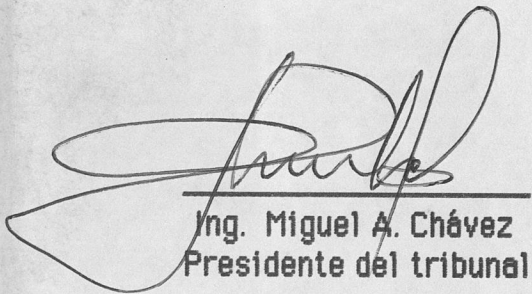
1990

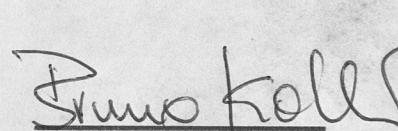
AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi especial gratitud a mi esposa y a mis padres , que me brindaron su cariñosa ayuda, y al Dr. Bruno Koller por su preocupación más allá de sus responsabilidades como Director de Tesis.

DEDICATORIA

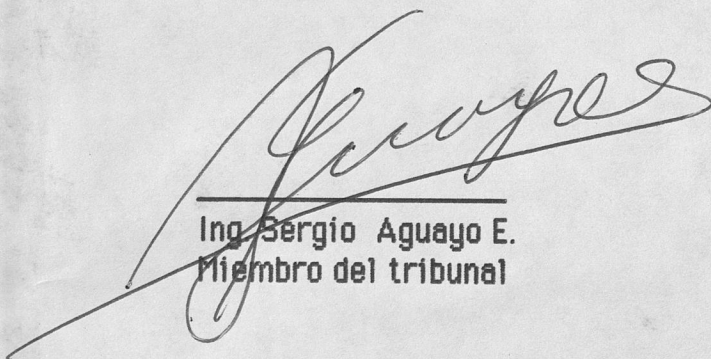
A quienes sueñan con un Ecuador minero.

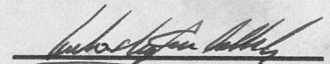

Ing. Miguel A. Chávez
Presidente del tribunal


Dr. Bruno Koller
Director de tesis



BIBLIOTECA


Ing. Sergio Aguayo E.
Miembro del tribunal


Ing. Jorge Calle G.
Miembro del tribunal

DECLARACION EXPRESA

"La responsabilidad por los hechos, ideas y doctrinas expuestas en esta tesis, me corresponden exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral".

(Reglamento de exámenes y títulos profesionales de la ESPOL).

JORGE ALEJANDRO RENGEL PIEDRA

RESUMEN

La prospección geoquímica orientada al descubrimiento de depósitos de oro, constituye un problema especial por las dificultades de análisis de oro, y su costo elevado. En esta investigación se buscó las bases para el uso de los análisis de arsénico en suelos como una herramienta en la búsqueda del oro.

Los estudios efectuados indican que:

1.- Los análisis de arsénico son más sencillos y de menor costo que los de oro, e incluso permiten hacer chequeos de preorientación en el campo usando varillas colorimétricas. Los análisis de oro cuestan de 4 a 6 veces más que los de arsénico, demoran de 2 a 4 veces más, y no es posible realizarlos en el campo.

2.- En los suelos de las zonas auríferas estudiadas; Ponce Enriquez, Macuchi, ESPOL-2A, y Nambija, existe una muy fuerte relación entre el arsénico y el oro. Se obtuvo un coeficiente de correlación siempre mayor a 0.75.

Los resultados señalados justifican plenamente el uso de los análisis de arsénico en los suelos como una guía que haga más sencilla y económica la prospección geoquímica de los yacimientos auríferos primarios en el Ecuador. Además provee de los procedimientos analíticos para realizar análisis confiables de oro y arsénico a niveles de partes por billón (ppb) y partes por millón (ppm), respectivamente.

INDICE GENERAL

Resumen	VI
Indice General	VII
Indice de abreviaturas	IX
Indice de figuras	X
Indice de fotografías	XI
Introducción	13
Objetivos	15
Metodología	15
CAPITULO I	
GEOQUIMICA DEL ORO Y DEL ARSENICO	17
1.1 Geoquímica del Oro	17
1.2 Geoquímica del Arsénico	25
1.3 Geoquímica de la relación oro - arsénico	27
CAPITULO II	
METODOS DE ANALISIS PARA ORO Y ARSENICO	36
2.1 Análisis de Arsénico	36
2.1.1 Antecedentes	37
2.1.2 Método fotométrico empleado	41
2.1.3 Teoría del método	42
2.1.4 Equipos	43
2.1.5 Reactivos	43
2.1.6 Generador de arsina	44
2.1.7 Preparación de los estándares de arsénico	46
2.1.8 Curva de calibración	46
2.1.9 Procedimiento de análisis de muestras	53
2.1.10 Resultados	55
2.1.11 Discusión	56
2.2 Análisis colorimétrico con varillas	56

2.2.1	Teoría del método.....	57
2.2.2	Análisis de muestras.....	59
2.2.3	Análisis de resultados.....	60
2.3	Análisis de oro.....	62
2.3.1	Métodos existentes.....	64
2.3.2	Método empleado.....	68
2.3.3	Teoría del método.....	68
2.3.4	Equipos.....	71
2.3.5	Reactivos.....	72
2.3.6	Proceso de análisis de muestras.....	72
2.3.7	Estandar de calibración.....	73
2.3.8	Medición.....	74
2.3.9	Análisis de resultados.....	74
CAPITULO III		
	PERFILES DE PRUEBA.....	81
3.1	Metodología.....	81
3.1.1	Toma de muestras.....	81
3.1.2	Parámetros estadísticos empleados.....	83
3.2	Perfil de prueba 1: Espol-2A.....	89
3.2.1	Aspectos generales.....	89
3.2.2	Resultados obtenidos.....	98
3.2.3	Análisis estadístico.....	100
3.3	Perfil de prueba 2: Macuchi.....	103
3.3.1	Aspectos generales.....	103
3.3.2	Resultados obtenidos.....	108
3.3.3	Análisis estadístico.....	112
3.4	Perfil de prueba 3: Ponce Enriquez.....	116
3.4.1	Aspectos generales.....	116
3.4.2	Resultados obtenidos.....	119
3.4.3	Análisis estadístico.....	122
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	126
	ANEXOS.....	130
	BIBLIOGRAFIA.....	137

INDICE DE ABREVIATURAS

A	Angstrom, 1×10^{-10} metros.
art.	Artículo.
C	Concentración.
DDCAg	Dietilditiocarbaminato de plata.
E	Extinción.
Fig.	Figura.
Fm	Formación.
°C	Grado centígrado.
ρ	Coefficiente de correlación de Lepeltier.
g	Gramo.
hz	Horizonte.
kg	Kilogramo.
log	Logaritmo en base 10.
MIBC	Metil Isobutil Cetona.
ml	Mililitro.
mts	Metros.
ng	Milésima de millonésima de gramo, 1×10^{-9} g.
nm	Nanometro, 1×10^{-9} metros.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
%	Porcentaje.
R	Coefficiente de correlación de Rangos, de Spearman.
r	Coefficiente de correlación de Pearsson.
SAA	Espectrofotometria de absorción atómica.
std	Estandar.
μ g	Millonésima de gramo, 1×10^{-6} g.
1 M	Uno molar.
1 N	Uno normal.

INDICE DE FOTOGRAFIAS

1.	Tubo de reacción y kit de arsénico	38
2.	Distintas coloraciones del complejo DDCAg-Piridina en los estandares	38
3.	Espectrofotómetro de absorción atómica.....	69
4.	Filtrado de la solución ácida que contiene al oro.....	77
5.	Fase orgánica (superior) e inorgánica (inferior), antes de ser lavadas.....	77
6.	Fase orgánica sin lavar después de que la fase inorgánica ha sido desechada.....	78
7.	Fase orgánica e inorgánica después del primer lavado.....	78
8.	Fase orgánica después del primer lavado.....	79
9.	Fase orgánica e inorgánica después del segundo lavado.....	79
10.	Fase orgánica e inorgánica después del tercer lavado.....	80
11.	Fase orgánica limpia , lista para la determinación de oro... 80	
12.	Mineralización de sulfuros masivos en lentes, Macuchi.....	107
13.	Desarrollo de suelos completo con potente horizonte A, Macuchi.....	107



BIBLIOTECA



BIBLIOTECA

INDICE DE FIGURAS

1.	Esquema representativo de la colorimetría (parte A), absorción (parte B).....	40
2.	Generador de arsina.....	45
3.	Curva de calibración para arsénico.....	52
4.	Esquema del SAA.....	69
5.	Curva de Calibración para oro.....	
6.	Ubicación geográfica para los perfiles de prueba.....	82
7.	Mapa de acceso al sector de Aguas Calientes.....	90
8.	Ubicación del perfil 1.....	93
9.	Espol 2A; perfil de oro	99
10.	Espol 2A; perfil de arsénico	99
11.	Correlación gráfica , ESPOL- 2A.....	102
12.	Ubicación del perfil 2.....	104
13.	Macuchi ; perfil de oro.....	111
14.	Macuchi ; perfil de arsénico	111
15.	Correlación gráfica, Macuchi.....	115
16.	Ubicación del perfil 3.....	117
17.	Ponce Enriquez; perfil de oro	121
18.	Ponce Enriquez; perfil de arsénico	121
19.	Correlación gráfica , Ponce Enriquez.....	125

INDICE DE TABLAS

1. Elementos nativos, aleaciones y compuestos metálicos del oro	18
2. Contenido de oro en diferentes tipos de rocas ígneas.....	20
3. Contenido de oro (ppm) en algunos minerales de arsénico.....	29
4. Tipos de yacimientos y elementos asociados (pathfinder).....	32
5. Error porcentual en la medida de arsénico en una serie de estándares, según el tiempo de medición.....	47
6. Promedio de la extinción E de los estándares de arsénico.....	51
7. Concentración mínima desde la cual otros cationes y aniones influyen la medición de As con varillas (según Merck, 1987).....	59
8. Determinación de arsénico con varillas, en soluciones estándares	61
9. Errores (%) en la determinación de arsénico con varillas.....	62
10. Consistencia de los análisis de oro, por SAA.....	76
11. Perfil 1; Espol 2A.- Concentración de arsénico (ppm) según la ubicación (mts).....	98
12. Perfil 1; Espol 2A.-Contenido de oro (ppb) en suelos según la ubicación (mts).....	97
13. Perfil 2;Macuchi.- Contenido de oro en suelos (ppb), según la ubicación (mts).....	108
14. Perfil 2; Macuchi.- Contenido de arsénico según la ubicación ...	109
15. Perfil 3; Ponce Enriquez.- Contenido de oro (ppb), según la ubicación (mts).....	119
16. Perfil 3; Ponce Enriquez.- Contenido de arsénico (ppm) , según la ubicación de la muestra (mts).....	120

INTRODUCCION

El precio del oro, desde principios del siglo XVIII hasta 1971, sufrió ligeras fluctuaciones, hasta que la ruptura de patrón oro-dólar, ocurrido en agosto de 1971, por la negativa de los E.E.U.U de cumplir el compromiso internacional de convertir los dólares en oro, elevó drásticamente el precio del oro hasta alcanzar los 850 dólares la onza troy en 1980, bajando hasta los 360 dólares en 1984, precio en el cual se encuentra actualmente.

El espectacular incremento en el precio del oro, inició en todo el mundo una nueva fiebre del oro, en la que se vieron sumergidas desde las más grandes compañías transnacionales, hasta los más pequeños mineros del tercer mundo. Este creciente interés por el oro también afectó a Ecuador, donde miles de mineros ilegales se volcaron a la búsqueda y exploración del noble metal en Nambija, Ponce Enriquez y Portovelo, principalmente.

Junto a la ineficiente y peligrosa minería ilegal, se desarrolló una actividad legal que lucha por su tecnificación. Según las últimas estadísticas del INEMIM hasta noviembre de 1990, se otorgaron hasta 85 contratos de prospección, estando en trámite 497. Las inversiones programadas en las 2'260.000 hectáreas involucradas, asciende a 4'915.716 dólares.

En el 85% de los casos, esta actividad prospectiva se orienta a la búsqueda de yacimientos auríferos.

En la mayoría de los casos, la búsqueda de oro se hace en el país con el método de la batea y la prospección con martillo, siendo generalmente excluida la geofísica y la geoquímica. Las pocas campañas de

prospección geoquímica para oro, se han topado con limitaciones, especialmente por el alto costo y por la poca confiabilidad de los laboratorios nacionales. Sin embargo, como veremos más adelante, la prospección de oro, usando este mismo elemento constituye un problema en todo el mundo.

Las razones por las que podemos considerar la exploración de oro como un problema especial son (Nichol, 1983):

- 1.- Los problemas de representatividad de las muestras se vuelve crítico en el caso del oro, debido a las bajísimas concentraciones en que se presenta.
- 2.- La poca movilidad del oro, tiende a formar zonas anómalicas de pequeñas dimensiones.
- 3.- El alto costo que significan los análisis de oro.

Los problemas indicados, llevaron a la prospección geoquímica a la búsqueda de otros elementos que sirvan como guía (pathfinder) de las mineralizaciones auríferas. Un pathfinder se define como un elemento relativamente móvil que ocurre en asociación con el elemento buscado (en nuestro caso el oro), y que puede ser hallado más fácilmente por la extensión de su anomalía, o que puede ser detectado más fácilmente con los métodos analíticos desarrollados hasta el presente. Existen básicamente dos razones por las cuales un elemento guía puede ser usado con éxito (Levinson, 1973):

- La aureola del elemento guía es más grande que la del elemento buscado, debido a su mayor movilidad y,
- Los métodos analíticos para el elemento guía son más simples, menos costosos y más sensitivos que los métodos para el elemento de interés.

La presente tesis pretende optimizar los recursos involucrados en la prospección de oro en el país, haciéndolos más eficientes. Para esto se

propone análisis de arsénico en suelos para la búsqueda de mineralizaciones auríferas.

OBJETIVOS.-

El objetivo general, es estudiar las ventajas del uso del arsénico como guía en la búsqueda de yacimientos auríferos.

Los objetivos específicos son:

- Encontrar un procedimiento analítico para la determinación rápida de arsénico en el campo;
- Desarrollar procedimientos analíticos para la determinación confiable de arsénico y oro en el laboratorio.
- Determinar el grado de correlación entre los contenidos de arsénico y oro en zonas mineralizadas representativas.

METODOLOGIA.-

El proceso de investigación empleado fué el siguiente:

1.- **DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS ANALITICOS:** Por medio de repetidos ensayos en patrones líquidos y sólidos se probó la exactitud y consistencia de las determinaciones, para distintos procedimientos de análisis para oro y arsénico, a fin de escoger el procedimiento mas confiable, sencillo y económico.

2.- **TOMA DE MUESTRAS:** Una vez establecidos los métodos analíticos, se tomaron muestras de suelo en perfiles. Los perfiles se ubicaron en zonas auríferas distintas que representan varios tipos genéticos de yacimientos.

3.- ANALISIS DE RESULTADOS: Los análisis químicos de oro y arsénico fueron tratados estadísticamente para evaluar la correlación entre ambos elementos. Las correlaciones encontradas indican la validez del uso del arsénico como elemento guía para la búsqueda de yacimientos auríferos primarios.



BIBLIOTECA



BIBLIOTECA

CAPITULO I

GEOQUIMICA DEL ORO Y DEL ARSENICO

1.1 GEOQUIMICA DEL ORO

Ningún elemento ha sido tan estudiado en su geoquímica como el oro. Cualquier intento por resumir los conocimientos que sobre este elemento existen aparecerá como incompleto, mas aún cuando consideramos la infinidad de preguntas que quedan por responder. Entre los múltiples tópicos que incluye la geoquímica del oro, aquí sólo se tratarán sus aspectos más generales, y sólo se dará atención a los trabajos relacionados al comportamiento geoquímico del oro en suelos, pues es en este tipo de materiales donde se tomaron y analizaron las muestras de esta tesis. Lo que se pretende es dar las bases teóricas mínimas para la interpretación crítica del trabajo que se presenta, y aclarar algunos conceptos errádos que sobre el comportamiento de este elemento existen.

El oro pertenece al Grupo IB de la tabla periódica de los elementos, junto al cobre (Cu) y a la plata (Ag). El oro presenta tres estados de oxidación: 0 (nativo), +1 (auroso), +3 (aúrico), denominados también Au, Au I y Au III respectivamente.

Debido a la semejanza de los radios iónicos del oro y de los elementos; Ag, Cu, Al, Fe, Bi, Sn, Pb, Zn, Pd, Pt y As se presenta en la naturaleza formando aleaciones con estos elementos. Las proporciones con que estos elementos se vinculan al oro, indica las condiciones de presión y temperatura de formación (Antweiler y Campbell, 1977), y según Warren y Thompson (1944) sería posible analizando el contenido de estos elementos en el oro, determinar la



BIBLIOTECA

provincia metalogénica o zona y en algunos casos el depósito del que la muestra de oro proviene. El color natural del oro es totalmente dominado por su contenido de plata.

El Au I está caracterizado por numerosos complejos que son estables en soluciones acuosas, entre las principales tenemos: $[\text{AuCl}_2]$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $[\text{AuS}]^-$, $[\text{AuS}_2]^{-3}$, $[\text{Au}_2\text{S}_3]^{-4}$, $[\text{AuSb}]_2$, y los tioarseniato y tioantimoniato complejos del tipo $[\text{Au}(\text{AsS}_3)]^{-2}$ y $[\text{Au}(\text{SbS}_3)]^{-2}$, que son de gran importancia en el transporte del oro en los procesos endógenos.

El Au III forma compuestos con todos los hidruros. La estabilidad de los hidruros aúricos complejos se incrementa en el orden $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. También se conocen cianuros aúricos del tipo $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ que es soluble en agua. Au III forma también complejos inorgánicos, siendo principalmente aniónicos. Finalmente, se menciona la formación de compuestos organometálicos, que son demasiados y complicados para ser nombrados en este resumen.

Los minerales en que se presenta el oro en la naturaleza son mostrados en la Tabla I, siendo mas común el oro nativo.

TABLA I

Elementos nativos, aleaciones y compuestos metálicos del oro (Boyle, 1979)

Oro	Au
Electro	(Au,Ag)
Oro cúprico	(Au,Cu)
Propezita	(Au,Pd)
Rodita	(Au,Rh)
Oro irídico	(Au,Ir)
Oro platínico	(Au,Pt)

TABLA I, continuación

Elementos nativos, aleaciones y compuestos metálicos del oro (Boyle, 1979)

Oro bismútico	(Au,Bi)
Amalgama de oro	Au,Hg
Maldonita	Au ₂ Bi
Auricuprita	AuCu ₃
Cuproaurita paládica	(Cu,Pd) ₃ Au ₂
SULFUROS	
Uitenbogandita	Ag ₃ AuS ₂
TELUROS	
Calaverita	AuTe ₂
Krenerita	(Au,Ag)Te ₂
Montbrayita	(Au,Sb) ₂ Te ₃
Petzita	Ag ₃ AuTe ₂
Muthmanita	(Ag,Au)Te
Sylvanita	(Au,Ag)Te ₄
Kostovita	(AuCuTe ₄
Nagiagita	Pb ₃ Au(Te,Sb) ₄ S ₅₋₈
ANTIMONIO	
Aurostibita	AuSb ₂
SELENIUROS	
Fischesserita	Ag ₃ AuSe ₂
TELURATOS	
Telurato áurico	



BIBLIOTECA

La creencia común entre los geólogos, de que el oro se halla asociado a las rocas ígneas félsicas, es difícilmente sostenida si consideramos los análisis efectuados (Tabla II) pues existe una considerable incertidumbre sobre las tendencias de concentración del oro en la secuencia de rocas ultramáficas-máficas intermedias-félsicas, aunque en este punto discrepan los investigadores (Shilin y Schervakav, 1968), que sostienen la asociación del oro a las rocas máficas. Tampoco es cierto que el oro se concentra en los líquidos residuales durante la diferenciación magmática. Gottfried y otros (1969) ,encontraron que el oro



BIBLIOTECA

contenido en los miembros félsicos de los batolitos, tienden a ser más bajos que en los miembros máficos relacionados, remarcando que existe una progresiva pérdida de oro a partir de las rocas máficas a félsicas de las series calco-alcálicas.

TABLA II

Contenido de oro en diferentes tipos de rocas ígneas

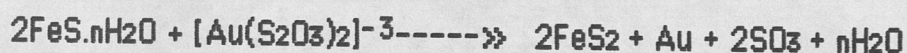
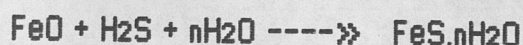
Rocas ultramáficas (dunita, peridotita, piroxenita, kimberlita, anortosita)	MUESTRAS	RANGO(ppm)	Xppm*
	1185	0.0000-0.7800	0.0114
Rocas máficas (gabro, norita, diabasa, etc. En extrusivas: andesita, traquita, dacita, latita, etc.)	3245	0.0001-0.6800	0.0200
Rocas intermedias (Intrusivas: sienita, monzonita, dirota, etc); extrusivas: andesita, traquita, dacita, latita, etc.	6069	0.0001-0.3500	0.0087
Rocas félsicas (Intrusivas: granito, aplita, etc; Extrusivas: riolita, obsidiana, etc.	3826	0.0001-2.9000	0.0106
Rocas ricas en álcalis (nefelina, sienita, fonolita, etc)	99	0.0001-0.0135	0.034
Total rocas ígneas:	14439	0.0001-2.9000	0.0119

Datos recopilados por Boyle, 1979

* Valor promedio

En las rocas sedimentarias, el oro se presenta como partículas de metal nativo, ligado a materia orgánica o en las fases minerales de la pirita y arsenopirita. Las partículas elementales, tienden a presentarse en los conglomerados y areniscas, mientras que en las latitas y lutitas carbonosas tienden a presentarse junto a la pirita

y calcopirita. Logedzo (1967), sugiere que los tiosulfatos en las aguas de infiltración colectan y transportan al oro y a los sulfuros, y durante la diagénesis el metal se precipita en pirita por la reacción:



En 5761 análisis efectuados en rocas sedimentarias, se hallaron valores de oro entre 0.0001 y 2.5000 ppm, siendo en promedio, 0.0403 ppm (Boyle, 1979).

A pesar de que el oro no es un elemento calcófilo, este muestra una tendencia a presentarse acompañando al azufre, arsénico y antimonio durante los procesos de metamorfismo regional y de contacto. Existen evidencias que sugieren que las características de difusión y migración del oro son muy semejantes a aquellos de K, Na, Mo, W, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Se y Te, de tal forma que estos elementos se hallan comunmente asociados en los depósitos. Los análisis realizados en 5404 muestras de rocas metamórficas de distinta naturaleza, dando concentraciones de oro que varían entre 0.0001 y 3.7000 ppm, existiendo en promedio 0.0109 ppm de oro.

ORO EN SUELOS.

Debido a que las muestras analizadas en esta tesis provienen de suelos, se considera conveniente dar mayor importancia a la geoquímica del oro en suelos. Sin embargo, los conocimientos aquí expuestos no dejan de ser un resumen de los innumerables trabajos que sobre este tema se han desarrollado.

El contenido de oro promedio en los suelos es bajo, pero el elemento es enriquecido en ciertos tipos de suelos y en las vecindades de los

depósitos auríferos. El margen general para el background de oro en suelos es desde 0.0005 a 0.0050 ppm.

Numerosos investigadores han reportado el enriquecimiento de oro en el horizonte A, lo que en mi opinión solo ocurre en aquellos lugares con un buen desarrollo de suelos, donde los horizontes son claramente distinguibles.

En estudios realizados por Boyle (1979), sobre el modo de ocurrencia del oro en suelos, encontró que se presenta de las siguientes maneras:

- Como rosetas, láminas y pepas de oro nativo. Este oro es fácilmente extraíble con agua regia, KCN y otros solventes. Frecuentemente, el oro es aquí mucho más fino que en los depósitos subyacentes.
- Como un constituyente menor de residuos parcialmente oxidados de vetas, particularmente pirita, arsenopirita, calcopirita, etc. Estos minerales han sido reportados en suelos que sobreyacen a casi todos los tipos de depósitos de oro en Canadá.
- Como constituyente menor de óxidos de manganeso en las arenas y arcillas.
- Como un constituyente menor de óxidos o hidróxidos de hierro. El oro se presenta como fase absorbida o en forma nativa muy finamente dividido.
- Como constituyente menor de la materia orgánica (humus), lo que coincide con la observación del enriquecimiento del oro en el horizonte A (húmico) en la vecindad de yacimientos y de suelos normales. Parte de este oro es evidentemente producto de la muerte de las plantas y animales; el resto es probablemente parte de quelatos y de compuestos organometálicos con oro. Solo pequeñas

cantidades son removidas con lixiviación de cianuros, siendo necesario el quemado del suelo para una efectiva liberación del oro. La importancia del oro ligado a compuestos orgánicos llevó a Gregoire (1985) a proponer un método de disgregación específico para asegurar la extracción de este tipo de oro.

Es interesante el trabajo de Zhukono (1974), quien reportó que más del 50 % del oro en la capa orgánica de los suelos sobreyacentes a depósitos auríferos en Transbaikal (URSS), es soluble en agua. El oro remanente es ligado a sustancias orgánicas que son extraíbles con una mezcla de alcohol-benceno-cloroformo. En mi opinión, esta observación abre el camino a investigaciones que busquen en los análisis sencillos del oro soluble en agua, un nuevo método de prospección en zonas con horizontes orgánicos potentes, y con pendientes moderadas que no favorezcan al drenaje (por ejemplo Macuchi, Ecuador).

El mismo Boyle (1979), indicó que los factores que afectan la movilidad y manera de fijarse el oro en los suelos son:

TOPOGRAFIA.- En zonas montañosas de fuerte pendiente, los suelos son disturbados por solifluxión y un fuerte lavado, lo que resulta en un perfil pobremente desarrollado, con mezclas de materiales de los distintos horizontes. En otros casos, donde las pendientes son suaves, los horizontes del suelo son claramente diferenciados y los procesos de migración no son perturbados. En estas situaciones, es posible hacer conjeturas sobre los contenidos de oro en los distintos horizontes.

CLIMA.- No existen datos exactos sobre la influencia del clima en la geoquímica del oro, pero sí está claro que en condiciones de alteración tropical, el oro se vuelve relativamente móvil en los terrenos lateríticos (Rosliakov y otros, 1971).

MATERIAL ORIGINAL.- El contenido de oro en suelos es generalmente incrementado sobre los depósitos auríferos.

CONDICIONES DE DRENAJE.- Debido a que parte del oro es soluble en agua (sobre todo en el horizonte A), los suelos muy drenados son generalmente más pobres que los suelos poco drenados.

PRESENCIA DE AGENTES COMPLEJOS.- Agentes tales como $(S_2O_3)^{2-}$ o $(CN)^-$, o un exceso de Cl^- producen complejos solubles como $[Au(S_2O_3)]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ y $[AuCl_2]^-$ los cuales pueden volver altamente móvil el oro, los que también producirían algunos compuestos orgánicos.

Eh DEL SUELO.- Practicamente todos los compuestos solubles de oro, son facilmente reducidos al metal; por lo que la migración del oro en suelos en formas solubles es temporal y generalmente poco extensa.

pH DEL SUELO.- La solubilidad del oro es diferente según el compuesto en que se presente, y cambia con variaciones del pH en cualquier sentido. Aunque el oro es más soluble en condiciones ácidas, como es el caso del $[AuCl_4]^-$, en general el oro es relativamente inmovil en suelos con pH normales entre 4 y 6.

PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGANICOS.- La materia orgánica tiene una fuerte capacidad de absorber oro e incorporarlo en su estructura. El marcado enriquecimiento del oro en el horizonte A, indica que el oro es inmovilizado en aquellos lugares donde la materia orgánica es abundante. En estas condiciones se ha determinado que el pH pierde sus efectos en la movilidad del oro, pudiendo bajar el pH a 3, sin producir disminución en el contenido de oro en los compuestos húmicos.

CONTENIDO DE Fe^{+2} Y Fe^{+3} .- Se ha establecido que, dependiendo de la relación Fe^{+2}/Fe^{+3} , el oro se precipita o se moviliza. Cuando esta

relación es alta el oro se precipita, mientras que cuando la relación es baja el oro se moviliza.

FORMACION DE COLOIDES.- Los conocimientos sobre los coloides de oro en suelos son prácticamente nulos. Ong y Swanson (1969), han sugerido que el oro coloidal puede ser cubierto con una capa orgánica, la cual lo transforma en un coloide estable, capaz de movilizarse en suspensión.

INFLUENCIA DE ORGANISMOS.- Bacterias y microorganismos son capaces de descomponer complejos orgánicos, algunos son capaces de disolver de 500 a 600 ppb de oro en tres semanas.

En un estudio realizado por Lakin, Curtin y Hubert (1973) sobre la geoquímica del oro en los ambientes superficiales se encontró que la oxidación ácida de depósitos de oro-pirita produce una migración del oro en la forma de AuCl_4^- , en condiciones de oxidación alcalina del mismo tipo de depósitos se produciría la movilización de oro como $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$; y en suelos con vegetación puede ser movilizad el oro como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

1.2 GEOQUIMICA DEL ARSENICO

El arsénico es un metaloide que pertenece al Grupo VB, y presenta valencias variables de +3 y +5.

En su mayor estado de oxidación (As^{+5}), se presenta como arsenatos, los cuales son formados a partir del óxido As_2O_5 . El As^{+5} está fuertemente relacionado con el fósforo en los fosfatos, debido a la similitud en sus radios iónicos ($\text{As}^{+5}=0.47\text{Å}$ y $\text{P}^{+5}=0.34\text{Å}$). Existen muy pocos datos sobre el As^{+3} y en forma indirecta se ha



BIBLIOTECA

BIBLIOTECA

determinado su radio iónico cercano a 0.7\AA . Existe también una fuerte relación entre el arsénico y el azufre.

El arsénico se lo encuentra formando minerales a base de sulfosales, arseniuros y sulfoarseniuros. Algunos de los principales minerales de arsénico, y su contenidos en oro pueden ser observados en la Tabla III.

En las rocas ígneas, el arsénico no muestra asociaciones definidas. Se presenta como nicolita en peridotitas, como lolingita (FeAs_2) en las pegmatitas de sienitas nefelínicas, y como cobaltita (CoAsS) y arsenopirita en las zonas de contacto de sienitas y granitos, como arsenopirita en depósitos de estaño neumatolíticos. Los minerales hidrotermales de arsénico, especialmente arseniuros, están conectados con prácticamente todos los tipos de rocas ígneas. El contenido promedio de arsénico de las rocas ígneas es: Ultramáficas 1ppm, máficas 1.5ppm y granitos 2.1ppm, según datos de Rose, Hawkes y Webb (1979). Los sulfoarseniuros, especialmente la proustita (Ag_3AsS_3) y enargita ($\text{Cu}_3\text{As}_4\text{S}_4$), son frecuentemente formados en los estados de media a baja temperatura de los depósitos hidrotermales (Goldschmidt, 1937).

Las proporciones y asociaciones de minerales de arsénico; oropimente, rejalgar, arsenopirita y arsénico nativo, servirían como indicadores de las condiciones de formación de algunos depósitos de oro (Rituba, 1983).

En las aguas normales, el contenido promedio de As es de 0.002 ppm. Se presenta en compuestos con agua como H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y HAsO_2 . Formando aniones el arsénico puede presentar anomalías gigantes en aguas, manteniéndose en los cauces de agua y solo decayendo por dilución por tributarios mayores.

La movilidad del arsénico en ambiente oxidante es controlada por coprecipitación con óxidos de hierro, pudiendo ser relativamente

móvil en ambientes pobres en hierro como lo sugieren altos contenidos de aguas relacionadas (Rose, Hawkes, Webb, 1979).

ARSENICO EN SUELOS.

La mayoría de la información sobre el comportamiento del arsénico en los procesos de alteración, provienen del estudio de zonas de oxidación de sulfuros con arsénico.

En contacto con el oxígeno libre de la atmósfera, generalmente se forman arsenatos u óxidos. El arsénico es precipitado en forma muy efectiva por el hidróxido de hierro, el cual controla la migración del arsénico en suelos. Este fenómeno explica las altas concentraciones de arsénico en sedimentos ricos en hierro (10 a 700ppm de As).

La migración del arsénico puede tener lugar en conexión con el transporte de los nutrientes en los vegetales, lo que se demuestra claramente en las altas concentraciones de arsénico en el humus, y por ser uno de los raros elementos que tienen altas concentraciones en las cenizas de los carbones. Cabe recordar, que la concentración del arsénico en las plantas, ha servido como método de prospección de mineralizaciones auríferas (Brooks, Holzbecher, Ryan, 1981; y Jones, 1985).

Esto podría deberse a una concentración bioquímica o a procesos puramente inorgánicos de precipitación del arsénico de aguas de circulación o por sulfuros de hierro.

Debido a que el arsénico suele presentarse como anión, puede volverse altamente móvil en suelos alcalinos.

1.3 GEOQUIMICA DE LA RELACION ORO-ARSENICO

No existe una investigación específica sobre la geoquímica de la relación oro-arsénico, sino trabajos dispersos sobre cuestiones

específicas, la mayoría referentes a estudios sobre el oro. Debemos recordar, que la importancia geoquímica del arsénico en su relación con el oro, por lo tanto, en investigaciones sobre el oro (resumidos por Boyle, 1979), es donde se hallan las principales referencias del resumen que aquí se presenta.

El arsénico es uno de los elementos que suele presentarse aliado en forma natural al oro nativo. La existencia de auroestibina (AuSb_2), y las similares características químicas del As y del Sb, llevaron a Boyle (1979) a pensar en la existencia de un mineral de arsénico y oro. Sin embargo, este no pudo ser hallado y solo pudo obtenerse sintéticamente. La razón de la no existencia de AuAs_2 , según el mencionado investigador, es resultado de la relativamente alta inestabilidad del mineral a bajas temperaturas.

En investigaciones de secciones pulidas, se ha establecido que el arsénico nativo ocurre en asociación íntima con el oro. Este oro visto al microscopio sólo corresponde a 1/700 del total hallado en ensayos al fuego, por lo que el oro remanente debió ser un constituyente de la estructura del arsénico.

El oro es un microconstituyente de un gran número de compuestos, pero muestra mayores concentraciones en los sulfuros de arsénico. En estos minerales, las concentraciones de oro son de varias partes por millón (Tabla III). El oro ha sido encontrado en pirita y arsenopirita, especialmente en depósitos auríferos, lo cual ha sido conocido por largo tiempo.

T A B L A III

Contenido de oro (ppm) en algunos minerales de arsénico

MINERAL	FORMULA	Au(ppm)	PROCEDENCIA
ARSENIUROS			
NIQUELINA	NiAs	1-10 < 0.1	YARIOS Canadá; Cobalt, Ont.
ESMALITA	(Co,Ni)As _{3-x}	0.045	Canadá; O'Brien Mine, Cobalto, Ont.
SKUTTERUDITA	(Co,Ni)As ₃	0.1 - 5 8.4 < 0.1	YARIOS Morocco Canadá; Cobalt, Ont.
SAFORITA	(Co,Fe)As ₂	0.3 - 5	YARIOS
RAMMELSBURGITA	NiAs ₂	0.3	Alemania; Schneeberg.
DOMYKITA	Cu ₂ As	25	Mexico; Paracatas.
SPERRILITA	PtAs ₂	40	Canadá; Subdury, Ont.
			700
SULFUROS Y			
SULFOARSENIUROS			
ARSENOPIRITA	FeAsS	8 0.5 0.5 200 1.5 40 - 559 13-20.5 10-17.3 2.4 10 3.75 > 500 17.85 2.05 5.95	Noruega; Skutterud. Alemania; Saxony. Alemania; Turingia U.S.S.R.; Chucotka. U.S.S.R.; Depósito de Karaniazán. U.S.S.R.; Uzbekistan Canadá; Hudson Bay Range, B.C Keno - Galena Hills, Y.T. Dublin Gulcharea, Y.T. Yellowknife; N.W.T Marmora Tp., Hastings County, Ont. Mina de oro de Howry Creek; Curtin, Mina de oro West Lake, Mt Uniacke N.S. Tp., Distrito de Subdury, Ont. Ovens area, N.S. Molego area, N.S.
COBALTITA	CoAsS	5 10 0.5 0.5 0.3 - 3	Canadá; Cobalt, Ont. Noruega; Skutterud. Noruega; Skutterud. Suíza; Tunaberg. Alemania, YARIOS

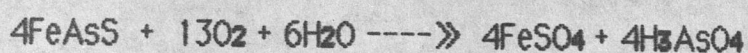
Datos reanillados a partir de las tablas 10 y 11 de Boyle (1979).

El problema de la naturaleza del oro en piritas y arsenopiritas, fue uno de los primeros que hallaron los metalurgistas, al encontrar que algunas menas no eran directamente cianurables. Las mayoría de estas menas son de arsénico y contienen abundante arsenopirita, la cual encierra gran parte del oro. Sobre la naturaleza del oro presente en piritas y arsenopiritas se han hecho numerosas investigaciones, existiendo dos concepciones dominantes; una que el oro se presenta en combinación química en la pirita y la arsenopirita, y otra que considera que el oro se halla en forma finamente repartida (coloidal) o en un estado submicroscópico ($<0,1\mu$). Cabe mencionar que la semejanza de los radios iónicos del arsénico y oro (As 1.39Å ; Au 1.44Å) explicaría la presencia del oro en forma aniónica remplazando parte del arsénico en la arsenopirita. Lo importante de esta asociación oro-arsenopirita está de manifiesto en yacimientos como el de Kalva al occidente de Kazakhstan donde, Narseev y Starova (en Petrovskaya, 1974), encontraron que el 95% del oro está disperso en la pirita y en la arsenopirita.

La pirita y la arsenopirita formadas en alta temperatura tendrían al oro finamente disperso en su estructura. A bajas temperaturas las estructuras de la pirita y la arsenopirita se verían distorsionadas por la presencia del oro, por lo que el oro al no ser aceptado por la estructura de estos minerales, migraría a las fracturas y bordes de los granos donde se depositaría como oro nativo.

La relación oro-arsénico se ve sustentada, entre otras razones, por la solubilidad del oro en ácido arsenioso, (H_3AsO_4) o $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en presencia de MnO_2 y otros oxidantes. La naturaleza del soluto no es conocida, pero se supone que es un arsenato de oro, de una molécula del tipo $[\text{AuAsO}_4]$, o un ión complejo del tipo $[\text{Au}(\text{AsO}_4)_2]^{-3}$. En opinión de Boyle (1979), "La presencia generalizada del As en los depósitos de oro garantizaría un suministro de arsénico disuelto en aguas oxidantes si es que la oxidación de los minerales del

arsénico tales como la arsenopirita diera como resultante el ácido arsénico o algún derivado de este ácido como lo muestra la siguiente reacción :



La extensión de la migración de los compuestos de oro-arsénico señalados, no ha sido investigada con detalle, pero se ha encontrado que las aguas ricas en arsénico soluble también son enriquecidas en oro (Boyle , 1979).

En los suelos, los hidróxidos de hierro y el óxido de manganeso son capaces de captar al oro y al arsénico, impidiendo su migración y concentrándolos. La materia orgánica tendría similar comportamiento hacia el oro y el arsénico, ya que se han reportado altas concentraciones de ambos elementos en el horizonte A (húmico).

El PO_4 , AsO_4^{3-} , MnO_2 hidratado, coloides húmicos, etc. en presencia del hidróxido de hierro serían captados por este último, lo que produce un coloide complejo de carga negativa, que permite la adsorción o coprecipitación del oro catiónico.

Los últimos estudios , publicados en la literatura científica soviética, indican que los poco conocidos tioarsenatos complejos son , al menos, tres ordenes de magnitud más estables que los complejos de azufre. Lo que convertiría al arsénico , en las soluciones hidrotermales con sulfuros, en un super extractor de oro para cualquier tipo de roca fuente.

La información que ha sido expuesta nos explica las múltiples formas en que se produciría la asociación del oro con el arsénico en la naturaleza, pero no examina esta relación de una manera global. Para lograr una visión generalizada de la asociación oro-arsénico en *unor*

los distintos tipos de yacimientos auríferos , se expondrán las principales elementos asociados con cada tipo de yacimiento (Tabla IV)

TABLA IV

Tipos de yacimientos y elementos asociados (pathfinder)

TIPO DE DEPOSITO	COMPONENTES	ELEMENTOS
	MAYORES	ASOCIADOS
DEPOSITOS MAGMATICOS		
- Depósitos de cromita (Bushveld)	Cr	Ni,Fe,Mg
- Estratos de magnetita (Bushveld)	Fe	Y,Ti,P
- Sulfuros inmiscibles de Cu y Ni	Cu,Ni,S	Pt,Co,As,
- Intrusivos estratificados de Pt,Ni,Cu	Pt,Ni,Cu	Cr,Co,S
- Oxidos inmiscibles de Fe y Ti	Fe,Ti	P
- Carbonatitas de Nb y Ta (Oka)	Nb,Ta	Na,Zr,P
- Metal en pegmatitas	Be,Li,Cs,Rb	B,U,Th, t. raras
DEPOSITOS HIDROTERMALES		
- Cobre porfírico (Bingham)	Cu,S	Mo,Au,As, Re,Pb,Zn,K
- Molibdeno porfírico (Climax)	Mo,S	W,Sn,F,Cu
- Skarn de magnetita	Fe	Cu,Co,S
- Skarn de Cobre (Yerington)	Cu,Fe,S	Au,Ag
- Skarn de Pb y Zn (Hanover)	Pb,Zn,S	Co,Cu
- Skarn de W-Mo-Sn (Bishop)	W,Mo,Sn	F,S,Cu,Be,Bi

TABLA IV, continuación.

Tipos de yacimientos y elementos asociados (pathfinder).

TIPO DE DEPOSITO	COMPONENTES	ELEMENTOS
	MAYORES	ASOCIADOS
- Venas de metal base	Pb,Zn,Cu,S	Ag,Au,As,Sb
- Greisens de W-Sn	Sn,W	Cu,Mo,Bi,LI
		Rb,Si,Cs,Re,
		F,B
- Venas de sulfuros de Zn	Sn,S	Cu,Pb,Zn,Ag
- Venas de Co-Ni-Ag(cobalto)	Co,Ni,Ag,S	As,Sb,Bi,U
- Depósitos epitermales de metales	Au,Ag	Sb,As,Hg,T,
Mercurio	Hg,S	Sb,As
- Venas de uranio	U	Mo,Pb,F
- Cobre en basalto	Cu	Ag,As,S
- Sulfuros masivos de Cu volcánógenos	Cu,S	Zn,Au
- Sulfuros masivos de Zn-Cu-Pb	Zn,Pb,Cu,S	Ag,Ba,Au,As
- Formación de Fe rica en Au y As	Au,As,S	Sb
- Valles del Mississippi ricos en Pb-Zn	Zn,Pb,S	Ba,F,Cd,Cu,
		Ni,Co,Hg,Ba
		Pb,Zn
- Valles del Mississippi ricos en fluorita	F	Ba,Pb,Zn
- Areniscas tipo U	U	Se,Mo,V,Cu,
- Carnas rojas de Cu	Cu,S	Ag,Pb
DEPOSITOS SEDIMENTARIOS		
- Esquistos de cobre (Kupferschiefer)	Cu,S	Ag,Zn,Pb,Co,
		Ni,Cd,Hg
- Areniscas con cobre	Cu,S	Ag,Co,Ni

*Datos obtenidos de Beus y Gregorian (1977) y Boile (1974)

La asociación entre el oro y el arsénico está siendo probada en otros países, en muestras de distinta naturaleza, como son; rocas (Govett, Dobos y Smith, 1984), aguas (Taisev y Plyusnin, 1984), plantas (Jones, 1985, y Erdman y Olson, 1985).

La idea de que ningún elemento guía es suficientemente confiable en la búsqueda del oro, es defendida, y se sintetiza en frases como "la mejor guía del oro,...es el oro"; pero esto sólo es parcialmente cierto como se demuestra en las siguientes observaciones:

1.- En algunos yacimientos, el oro presenta anomalías negativas alrededor de la mineralización, y solo encima de ellas presenta muy pequeñas anomalías positivas de difícil detección. En estos lugares se ha encontrado que el arsénico se enriquece en los alrededores y sobre el mismo yacimiento.

2.- El oro tiende a formar halos bajo la mineralización, mientras que, el arsénico es un elemento con "supra-halos"; es decir, la anomalía se ubica sobre los yacimientos. En caso de yacimientos ocultos con la mena en profundidad, que no han sido alcanzados por la superficie de erosión, el muestreo en los suelos sobre la mineralización, solo produciría anomalías para arsénico dando resultados negativos para oro.

3.- La prospección de oro usando plantas, suele presentar problemas por la baja movilidad del oro en el agua que captan las plantas y las bajísimas concentraciones en que se encuentra. En las Briophitas acuáticas, el contraste en el contenido de oro en las muestras de las zonas mineralizadas es tan pequeño que se vuelve dudoso. No obstante, al analizar las muestras para arsénico, se encontró un contraste elevadísimo, de 10 a 26 ppm en sitios no mineralizados, a 160 a 1080 ppm en la zona mineralizada (Jones, 1985). A pesar de la gran reputación del género *Equisetum* como acumulador de oro, ninguna de las muestras de Nova Scotia en Canadá mostró concentración de oro en la zona aurífera, mientras que todas mostraban concentraciones de arsénico elevadas, que llegaban a los 738 ppm (Brooks, Holzbecher y Ryan, 1981).

4.- Las anomalías geoquímicas de oro en aguas son limitadas. El arsénico presenta mejores condiciones de solubilidad y estabilidad en aguas naturales, lo que lo hace adecuado para ser usado en prospecciones hidrogeoquímicas.

5.- El análisis de oro en muestras de sedimentos activos es poco confiable, debido a que el oro se presenta concentrado en poquísimas pequeñas partículas que vuelven muy heterogénea la muestra. La inconsistencia en los resultados que se obtienen es tan grande que invalida los análisis. Para contrarrestar esta situación, se han presentado métodos con muestras de varios kilos, pero el costo de este tipo de análisis difícilmente puede ser justificado. Por otro lado, la técnica de la batea depende en mucho de las condiciones de depositación del cauce, de la naturaleza del oro, y de la regularidad en la operación de la batea en las distintas muestras. Además, este método exige que el yacimiento no esté oculto, para que se haya expuesto a la erosión, lo que no siempre ocurre.

CAPITULO II

METODOS DE ANALISIS PARA ORO Y ARSENICO

2.1 ANALISIS DE ARSENICO

INTRODUCCION

Los análisis químicos de material geológico se realizan en el laboratorio de geoquímica mediante fotometría espectral. El método aplicado usa un fotómetro SQ - 115 de Merck, con microprocesador y cubetas de calibración que permiten el ajuste automático para un buen número de elementos sin necesidad de establecer curvas de calibración. El uso del SQ - 115 se simplifica aún más al utilizar juegos de reactivos específicos para un elemento, que incluyen todas las sustancias para su determinación. Sin embargo, este juego de reactivos no existe para la determinación de arsénico, lo que también significa que no existe una calibración automática, por medio de un filtro coloreado específico que simule una concentración determinada.

Uno de los objetivos específicos de esta tesis, fue encontrar procedimientos analíticos adecuados para el análisis de arsénico, tanto en el laboratorio como en el campo. El método de laboratorio que aquí se propone permite la determinación de arsénico en forma rápida y confiable. Más de 40 análisis diarios de material geológico pueden ser hechos por una persona.

El fotómetro SQ - 115 es un equipo portátil que permite efectuar análisis en un campamento base o en el laboratorio. Se buscó un método sencillo y efectivo, que incluso puede ser utilizado en sitios apartados de muestreo como pre-análisis de orientación.

Como alternativa para el análisis de arsénico en el campo, se trabaja en esta tesis con las varillas indicadoras MERCKOQUANT. Estas varillas permiten determinaciones extra rápidas con resultados semi-cuantitativos, por lo que las hace recomendables para análisis de orientación. El kit para arsénico usando varillas indicadoras permite 100 determinaciones (Foto 1).

2.1.1 ANTECEDENTES

Los métodos que comunmente se han usado en la prospección geoquímica para el análisis de arsénico, se basan en el procedimiento presentado por Gutzeit para la generación del gas arsina.

Una variación de este método lo describen O'Leary y Meier (1984) con la mancha confinada desarrollada por Almond (1953). En este procedimiento la muestra es fundida usando hidróxido de potasio. El fundido luego es disuelto con ácido clorhídrico al 30%, y el arsénico existente es reducido a As III por adición de cloruro de estaño. El arsénico III es reducido a gas de arsina por adición de cinc a la solución, y el gas que se desarrolla al pasar por un papel impregnado con cloruro de mercurio, produce una mancha cuyo color depende de la concentración de arsénico en la muestra analizada. El uso de un filtro de acetato de plomo elimina los gases sulfurosos presentes en el gas, que pueden interferir en la determinación.

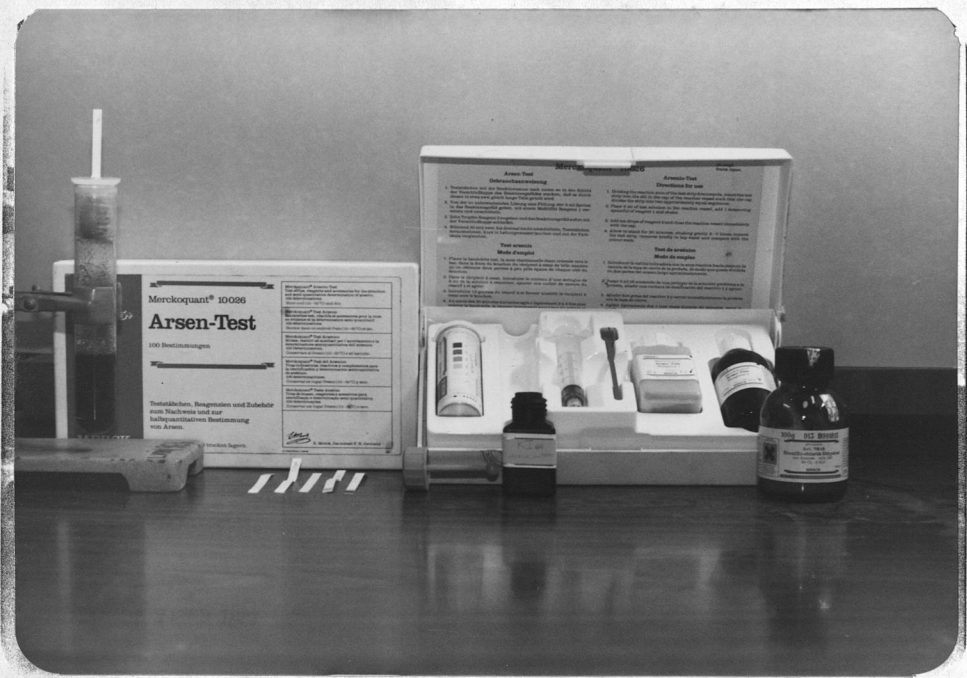


FOTO 1.- TUBO DE REACCION Y KIT DE ARSENICO

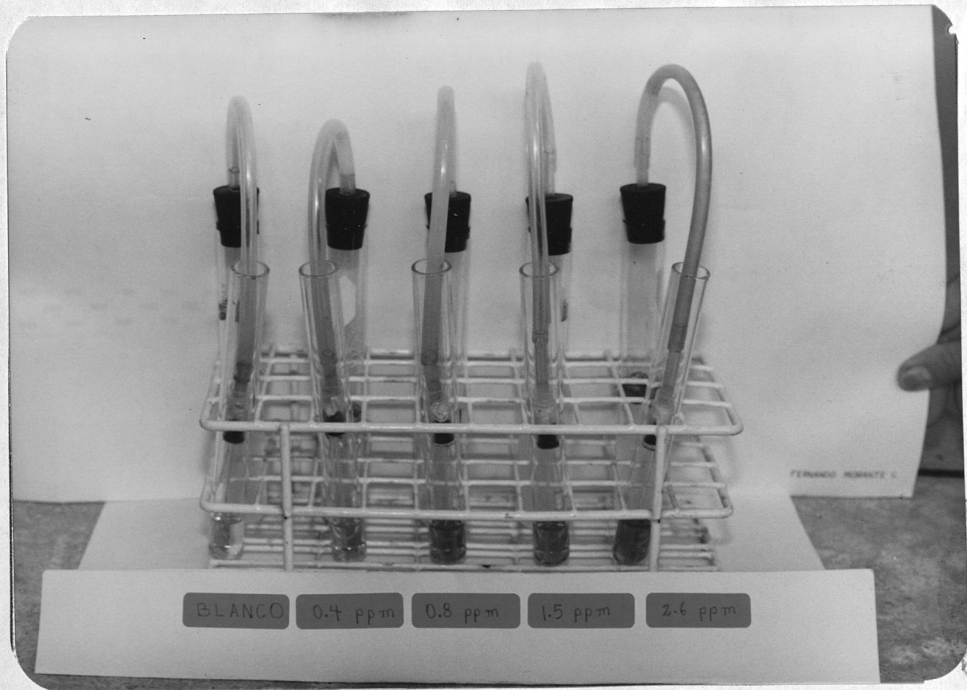


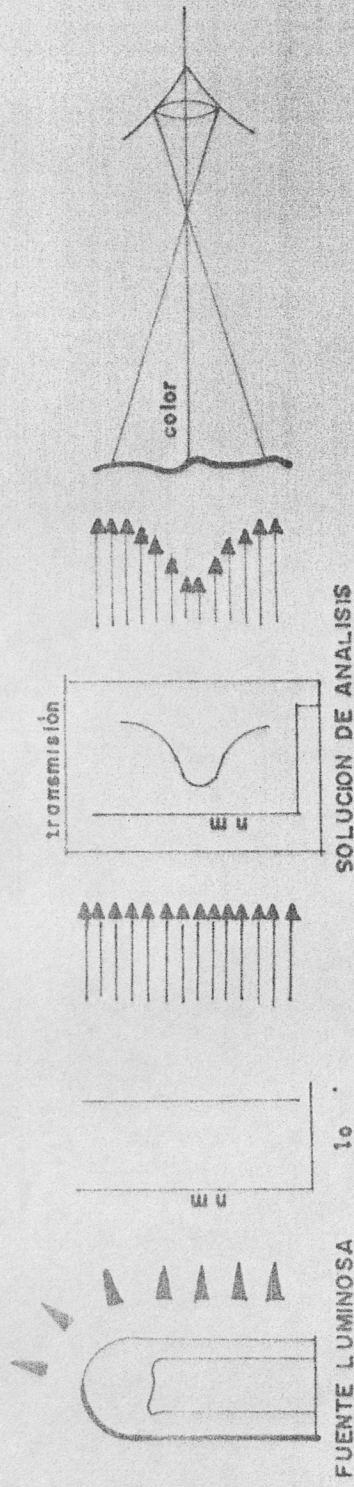
FOTO 2.- DISTINTAS COLORACIONES DEL DDCAg EN LOS ESTANDARES.

La determinación de arsénico propuesta por Roberts (1982) del Instituto de Ciencias Geológicas del Reino Unido, se hace por fusión de la muestra con hidróxido de potasio. Al fundido se le agrega una solución de KI-SnCl-HCL, el cual disuelve la muestra, reduce el arsénico a su estado trivalente y minimiza las interferencias de hierro, cobre, cobalto, níquel, cromo y molibdeno. La generación del gas de arsina se produce luego por la adición del cinc. El gas así generado es conducido hasta un papel impregnado con cloruro de mercurio, el cual al reaccionar produce un color que depende de la cantidad de arsénico en la muestra.

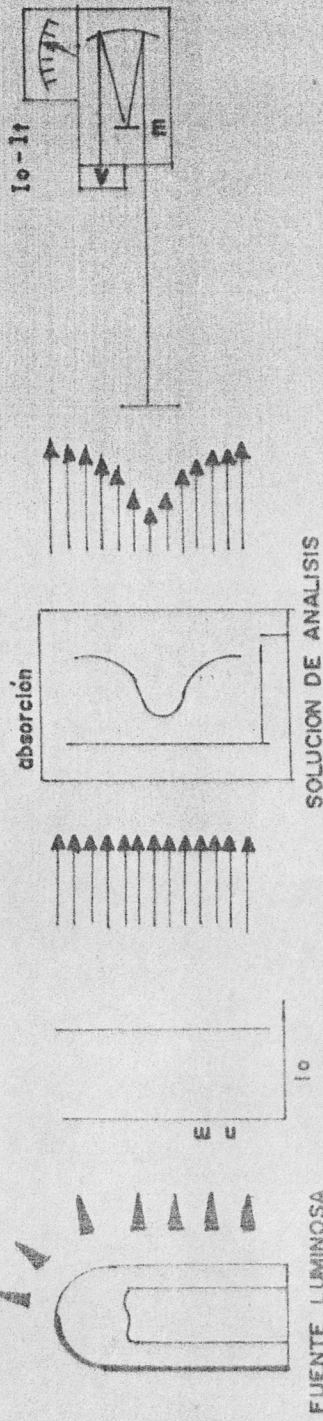
El método espectrofotométrico descrito por Welsch (1979), es una adaptación a partir de Kopp (1973) y Marshall (1978). En este procedimiento los materiales geológicos son descompuestos con una mezcla de agua regia y ácido hidrofúorhídrico. El arsénico es llevado a arsénico III con yoduro de potasio. Las interferencias son reducidas por la adición de hierro III y cloruro de estaño. Al agregar el cinc a la solución problema, se genera gas de arsina, el cual al pasar por una solución de dietilditiocarbaminato de plata en ephiridina y cloroformo, reacciona produciendo un complejo coloreado, el cual es usado para determinar la concentración de arsénico mediante un espectrofotómetro de luz visible.

La colorimetría del arsénico usando como indicador una solución de dietilditiocarbaminato de plata (DDCAg) en piridina, es propuesta por Carlier y otros (1984). En este procedimiento la muestra es fundida con peróxido de sodio; el fundido es diluido con agua destilada y neutralizada con ácido clorhídrico. El arsénico es llevado a su estado trivalente al añadir yoduro de potasio a la solución. Las interferencias son disminuídas por el cloruro de estaño. A la solución así preparada se le agrega cinc para generar el gas de arsina (AsH_3), el cual es conducido a un tubo capilar donde burbujea

A.- COLORIMETRIA



B.- ESPECTROFOTOMETRIA



I_0 y I_t = intensidad de la intensidad e incidencia de la luz transmitida, respectivamente.

Fig. 1

ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA COLORIMETRIA (parte A), ABSORCION (parte B)
 DE UNA SOLUCION
 (segun Fletcher; 1.981.)

con la solución indicadora de DDCAg-piridina produciendo un complejo coloreado.

El procedimiento utilizado en esta tesis combina características de los trabajos arriba mencionados, para poder ser utilizado específicamente en muestras de prospección geoquímica haciendo uso de las facilidades del espectrofotómetro SQ-115.

2.1.2 FOTOMETRIA

La idea en las técnicas colorimétricas es producir una reacción que de como resultado compuestos que desarrollen un color que esté en relación directa a la concentración del elemento que interesa medir (Foto 2).

Cuando la luz blanca pasa por una solución coloreada, parte de las longitudes de onda son absorbidas en la solución, el resto se transmite y es el responsable del color de dicha solución (Fig. 1).

Las sustancias coloreadas pueden ser caracterizadas por su curva de absorción o transmisión de la luz visible. Estos compuestos obtienen colores débiles al combinarse con los elementos cuando se hacen análisis de trazas; por esta razón, suelen concentrarse estos elementos trazas en otra fase que es donde se hace la medición. En el caso del arsénico, este elemento es separado de la solución original como arsina, la cual al burbujear en una fase orgánica (solución de DDCAg en piridina), forma el complejo coloreado. La extinción máxima de esta solución está indicada por $\lambda = 540 \text{ nm}$.

La relación entre la extinción del complejo, y la concentración de arsénico, sigue la ley de Lambert-Beer, según la cual:

$$\text{Extinción } (E) = \log (I_0 / I_t) = a.b.c$$

I_0 , I_t : intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente

a : constante de absorción

b : longitud del paso de luz

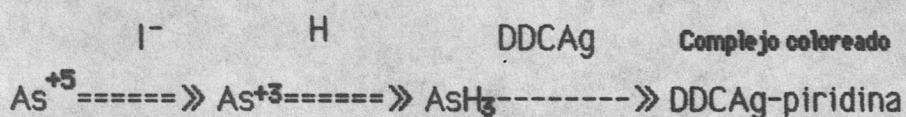
c : concentración del elemento (As)

2.1.3 TEORIA DEL METODO

La muestra se disgrega con ácido perclórico y nítrico (en relación de volúmenes 5 a 1). El arsénico se encuentra en esta solución como As^{+5} y As^{+3} .

El primer paso es entonces reducir todo el arsénico a su estado trivalente, lo que se logra con el yodo (formado a partir del yoduro de potasio al reaccionar con el Sn^{+2}). El As^{+3} es reducido a gas de arsina (AsH_3) por la adición de cinc a la solución; el gas generado es conducido por mangueras hasta un filtro de algodón de vidrio impregnado en acetato de plomo (Fig. 2 , parte F) . El gas sulfídrico (HS) que también se forma en la reacción, reacciona con el acetato de plomo. El gas de arsina que pasa por este filtro, llega a un tubo capilar (Fig.2, parte H) y burbujea en una solución de DDCAg - piridina, formando el complejo coloreado cuya extinción es medida.

Las reacciones de este proceso son las siguientes (Roberts, 1982):



2.1.4 EQUIPOS

- Generador de arsina (Fig. 2)
- Espectrofotómetro, Merck SQ - 115
- Spectroquant, filtro de línea de interferencia R 540
- Spectroquant, cubeta de calibración para sulfato
- Spectroquant, cubeta de medición de 20 x 5 mm

2.1.5 REACTIVOS

Las cantidades especificadas son para 12 muestras, incluyendo el blanco.

- Solución de yoduro de potasio, KI al 15% :
Disolver 3.6 g de KI en 24 ml de agua destilada.
- Solución de cloruro de estaño, SnCl al 2.3% :
Disolver 4.6 g de SnCl en 12 ml de HCl concentrado.
- Reactivo KI - SnCl - HCl:
Mezclar la solución de cloruro de estaño al 2.3 % con la de yoduro de potasio al 15%, con 60 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- Dietilditiocarbaminato de plata (DDCAg), reactivo de arsénico (y antimonio).
- Piridina p.a
- Solución DDCAg-piridina:

Disolver 0.15 g de DDCAg en 30 ml de piridina. Se recomienda guardar esta solución en un lugar fresco y no más de una semana en recipiente oscuro.

- Granallas de cinc, tamaño de partícula de 3 a 8 mm, grado analítico (menos 0.1 ppm de As):

Pesar 12 porciones de 2 g.

- Solución de acetato de plomo para remover gases sulfurosos: Disolver 10 g de acetato de plomo en 100 ml de agua destilada y 3 ml de ácido acético glacial. Remojar el algodón de vidrio en esta solución por 15 minutos, luego dejar secar el algodón y guardarlo.

2.1.6 GENERADOR DE ARSINA

Los implementos necesarios para construir un dispositivo de generación de arsina como el indicado en la Fig. 2 son :

- Manguera de polietileno de 250 mm de longitud y diámetro interno 4 mm (Fig. 2, parte D)
- Cámara de polietileno de diámetro 10 mm y longitud 20 mm (Fig 2, parte E).
- Tapón de caucho No.2 con agujero central de diámetro 4 mm (Fig 2, parte C).
- Tubo de ensayo de 20 x 150 mm. (Fig.2, parte A)
- Tubo de ensayo de 15 x 150 mm (Fig.2, parte B)
- Tubo capilar de vidrio de 75 mm de longitud, diámetro interno 1.1 mm y pared de 0.2 mm (Fig 2, parte H).
- Sello de caucho con agujero central para conectar el capilar (Fig 2, parte G).
- Celdas portatubos para colocar los tubos de ensayo durante la reacción.
- Algodón de vidrio, suficiente para llenar la cámara de polietileno (Fig.2, parte F).

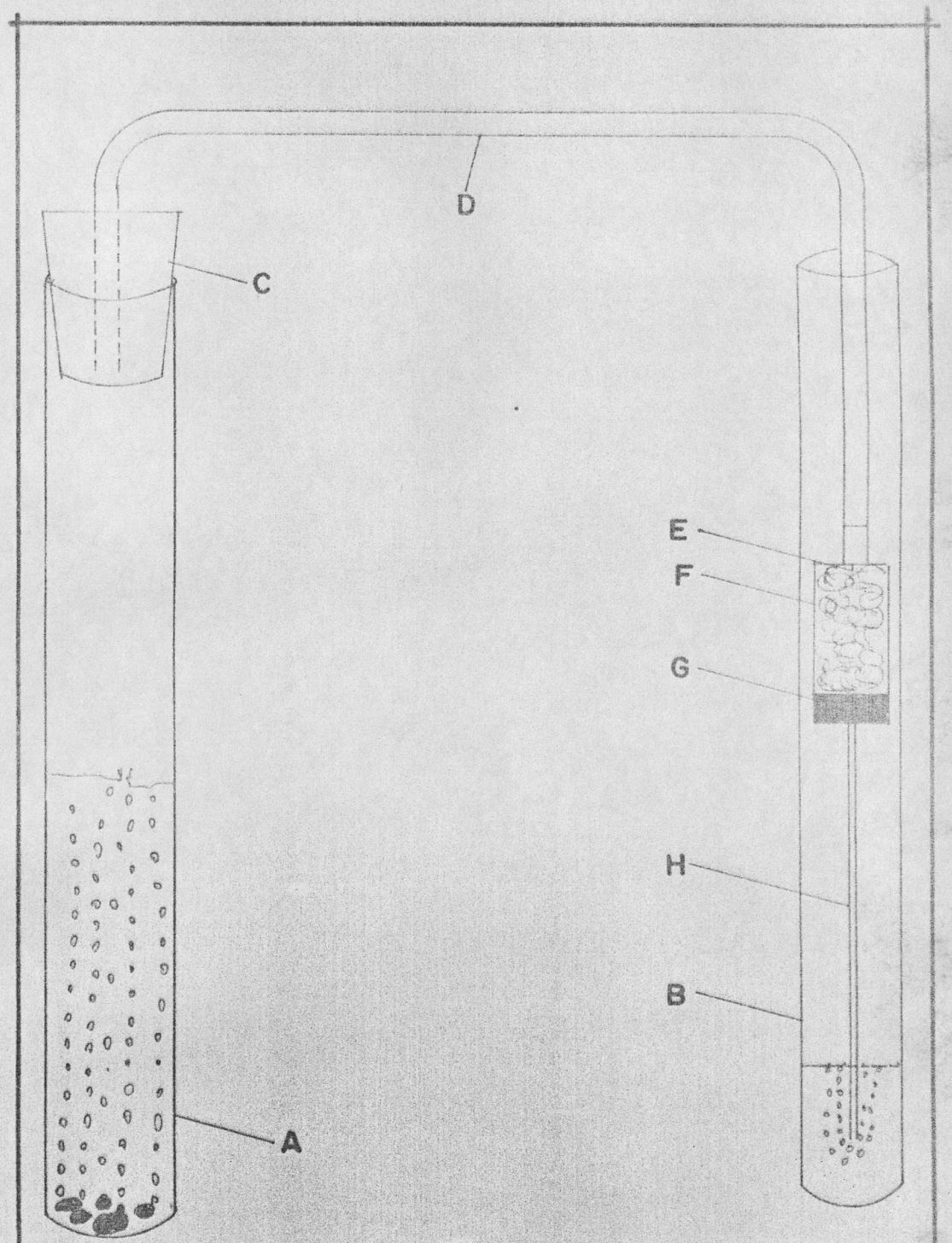


Fig. 2

GENERADOR DE ARSINA

2.1.7 PREPARACION DE LOS ESTANDARES DE ARSENICO

- Solución estandar de arsénico de 1000 ppm : Disolver 0.132 g de trióxido de arsénico en 2 ml de hidróxido de sodio 1 M ; diluir con agua destilada a 50 ml, agregar 3 ml de ácido hidroclicórico 1M y completar con agua destilada hasta 100 ml.
- Solución de arsénico, 100 ppm: Diluir 10 ml de la solución de 1000 ppm de As en agua destilada y completar hasta 100 ml.
- Soluciones estandares de arsénico : 0.1 , 0.2 , 0.4 , 0.8 , 1.0 , 1.3 , 1.5 , 1.7 , 2.0 , 2.3 , 2.6 , 3.0 , 3.4 , 3.6 , 4.0 ppm; Tomar 0.2 , 0.4 , 0.8 , 1.6 , 2.0 , 2.6 , 3.0 , 3.4 , 4.0 , 4.6 , 5.2 , 6.0 , 6.8 , 7.2 , y 8 ml de la solución de As con 100 ppm, poner en frascos separados y completar cada uno con agua destilada hasta 200 ml, para así obtener los correspondientes estandares.

2.1.8 CURVA DE CALIBRACION

El procedimiento empleado para hallar la relación entre extinción y concentración , la estabilidad de la solución con el tiempo, la búsqueda de una calibración automática, y el intervalo de concentración óptimo para las mediciones, fueron objeto de un estudio, que a continuación se describe.

La generación del gas de arsina se inicia al agregar las granallas de cinc a la muestra (t_0 , tiempo inicial). Esta reacción disminuye su intensidad con el tiempo y al cabo de 45 minutos (t_f , tiempo final), ésta termina por completo. La solución indicadora de DDCAg - piridina , se pasa a una cubeta de medición de 20 x 5 mm. La cubeta es colocada en el espectrofotómetro SQ - 115, donde se mide la extinción de la solución con el filtro R 540. Esta extinción se mide con respecto a un blanco, es decir la solución de DDCAg en

T A B L A V
ESTANDARES DE ARSENICO (ppm)

TIEMPO DE MEDICION (minutos)	0.1	0.4	0.6	0.8	1.1	1.3	1.5	1.7	2.0	2.3	2.6	3.0	3.2	3.4	3.6	4.0
1	12.3	0.8	2.8	-0.4	0.6	1.3	0.3	-3.3	1.2	0.0	0.2	1.0	-1.0	-0.3	-0.6	-1.2
2	12.8	-0.3	1.6	-0.2	0.9	0.4	0.9	-2.5	0.6	-0.2	0.1	0.6	-0.8	-0.4	-0.9	-1.2
3	5.2	0.5	0.9	0.0	0.5	0.1	0.9	-1.3	0.2	-0.5	-0.2	0.2	-0.4	-0.3	-1.0	-0.9
4	4.7	0.7	0.8	0.0	1.0	0.0	1.0	-0.9	-0.3	-0.6	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	0.7	-0.3
5	8.0	1.4	1.2	0.3	0.2	-0.2	0.2	-0.4	-0.4	-0.6	0.0	0.0	-0.2	0.0	-0.5	0.0
6	8.0	-0.4	1.0	0.8	-0.2	-0.5	-0.1	-0.3	-0.3	-0.5	-0.3	-0.4	-0.2	0.0	0.0	0.2
7	-6.0	0.5	0.0	0.6	-0.2	-0.4	-0.1	0.0	-0.1	-0.2	0.3	-0.2	-0.1	0.2	0.3	0.2
8	-2.0	0.0	0.3	0.5	0.0	-0.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2	-0.1	-0.1	0.2	0.3	0.2
9	4.7	0.0	0.1	0.5	0.1	-0.2	0.1	0.5	-0.2	0.0	0.2	0.0	0.1	0.2	0.4	0.1
10	-2.0	1.0	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.2	0.0	-0.1	0.3	0.4	0.3
11	-2.0	0.1	0.0	0.6	0.0	0.0	0.1	0.6	0.1	0.4	0.0	0.0	0.2	0.3	0.3	0.3
12	-4.0	0.6	0.7	0.5	0.0	-0.1	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0	0.2	-0.2	0.1	0.4	0.2
13	-8.0	0.4	-0.7	0.5	-0.1	-0.1	0.1	0.7	-0.2	0.3	0.0	0.1	0.3	0.2	0.3	0.3
14	-5.0	0.0	-0.6	0.1	-0.4	0.0	0.2	1.0	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.5	0.1	0.4	0.2

TABLA V. - Error porcentual en la medida de arsénico en una serie de estándares, según el tiempo de medición. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 540 \text{ nm}$.

T A B L A V
ESTANDARES DE ARSENICO (ppm)

TIEMPO DE MEDICION (minutos)	0.1	0.4	0.6	0.8	1.1	1.3	1.5	1.7	2.0	2.3	2.6	3.0	3.2	3.4	3.6	4.0
15	-10	0.3	-0.6	-0.1	-0.4	0.1	0.1	0.7	-0.2	0.4	0.0	0.1	0.6	-0.4	0.5	0.3
16	-7.5	-0.3	-0.3	-0.2	-0.5	0.1	-0.20	0.8	-0.4	0.0	0.0	0.0	0.4	-0.4	0.6	0.6
17	0.0	0.0	-1.7	-0.4	-0.5	0.1	0.2	0.9		0.4	-0.3	0.0	1.0	-0.4	0.6	0.6
18	-5.0	0.0	-2.0	-0.7	-0.3	-0.2	-0.1	0.8		0.1	-0.3	-0.2	0.3		0.5	0.6
19		0.0	-2.5	-1.0	-0.2	-0.3	0.1	0.7		-0.2	-0.1	-0.3	0.6			0.6
20		-0.6	-3.0	-0.8	-0.5	-0.4	0.3	1.0		0.0	-0.5	-0.4	0.3			0.6
21		-0.3	-3.3	-0.8	-1.4		0.3	0.7		0.5	-0.5	-0.2	0.6			
22		-0.3		-0.3	-2.0		0.4	1.0			-0.5	-0.2	0.6			
23				-0.3			0.3						0.6			
24				-0.6									0.6			

TABLA V.- Error porcentual en la medida de arsénico en una serie de estándares, según el tiempo de medición. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 540 \text{ nm}$.

piridina sin arsénico. La medición de la extinción de la muestra la hace el SQ - 115 en forma automática, una vez que el fotómetro haya sido calibrado con el blanco.

Para cada uno de los estándares preparados, se hicieron de 3 a 5 pruebas. La medición de la extinción se hacía a partir del momento en que la generación de arsina terminaba ($t_f = 45$ minutos), haciendo lecturas de la extinción cada minuto en un lapso de 10 a 30 minutos. Como resultado, se obtiene la relación entre la extinción y el tiempo de medición. Si se toma el valor medio de las lecturas en el lapso de medición (10 a 30 minutos) como el valor correcto, se puede calcular el error porcentual de cada medida respecto a este promedio. Los resultados constan en la Tabla V. En ella se observa que el menor error porcentual de medición se halla entre los 10 y 12 minutos. Se puede deducir también que en los primeros 30 minutos la influencia del tiempo en la extinción es mínima.

Se observó que la coloración de la cubeta de calibración para sulfato (Merck, art.14928) es igual al color producido en el complejo coloreado DDCAg - piridina. Por ello la extinción en esta cubeta se midió junto con cada estándar de arsénico y se usó este valor como punto de referencia en la curva de calibración. El promedio de extinción, en las 24 medidas efectuadas con la cubeta de sulfato, fue $E_{SO_4} = 0.740$

Los valores de extinción de los estándares elaborados, fueron corregidos con respecto a la diferencia entre el valor de la cubeta de calibración de SO_4 medido junto a ellos, y el valor promedio de la extinción en la cubeta de SO_4 que es 0.740.

Ejemplo :

$$E_{std}(\text{medido})=0.520 \quad E_{SO_4(\text{medido})}= 0.76 \quad E_{SO_4} =0.740$$

donde std=estandar

Entonces:

$$\text{Corrección del estandar} = \Delta_{S04} = E_{S04} - E_{S04(\text{medido})} \quad (1.1)$$

$$\Delta_{S04} = 0.740 - 0.760 = -0.020$$

El valor de la extinción corregida para el estandar es :

$$E_{\text{Std}}(\text{corregido}) = E_{\text{Std}}(\text{medido}) + \Delta_{S04}$$

$$E_{\text{Std}}(\text{corregido}) = 0.520 - 0.020$$

$$E_{\text{Std}}(\text{corregido}) = 0.500$$

Después de esta corrección, los valores de extinción en los estandares fueron promediados (Tabla VI). La extinción promedio de cada estandar se graficó contra los valores de la concentración de arsénico en los diferentes estandares. Este gráfico corresponde a la curva de calibración para este método (Fig. 3). En esta figura se observó que la extinción de la cubeta de sulfato ($E = 0.740$), es igual a la extinción producida por una solución con 1.660 ppm de arsénico. El empleo de la cubeta de sulfato como cubeta de calibración para arsénico, asignándole una concentración de As de 1.660 ppm, simplificó en gran medida las mediciones, pues permitió programar al SQ-115 para que lea automáticamente las concentraciones de arsénico en la solución problema, sin necesidad de construir una curva de calibración para futuras mediciones.

TABLA VI

Promedio de la extinción E de los estandares de arsénico *.

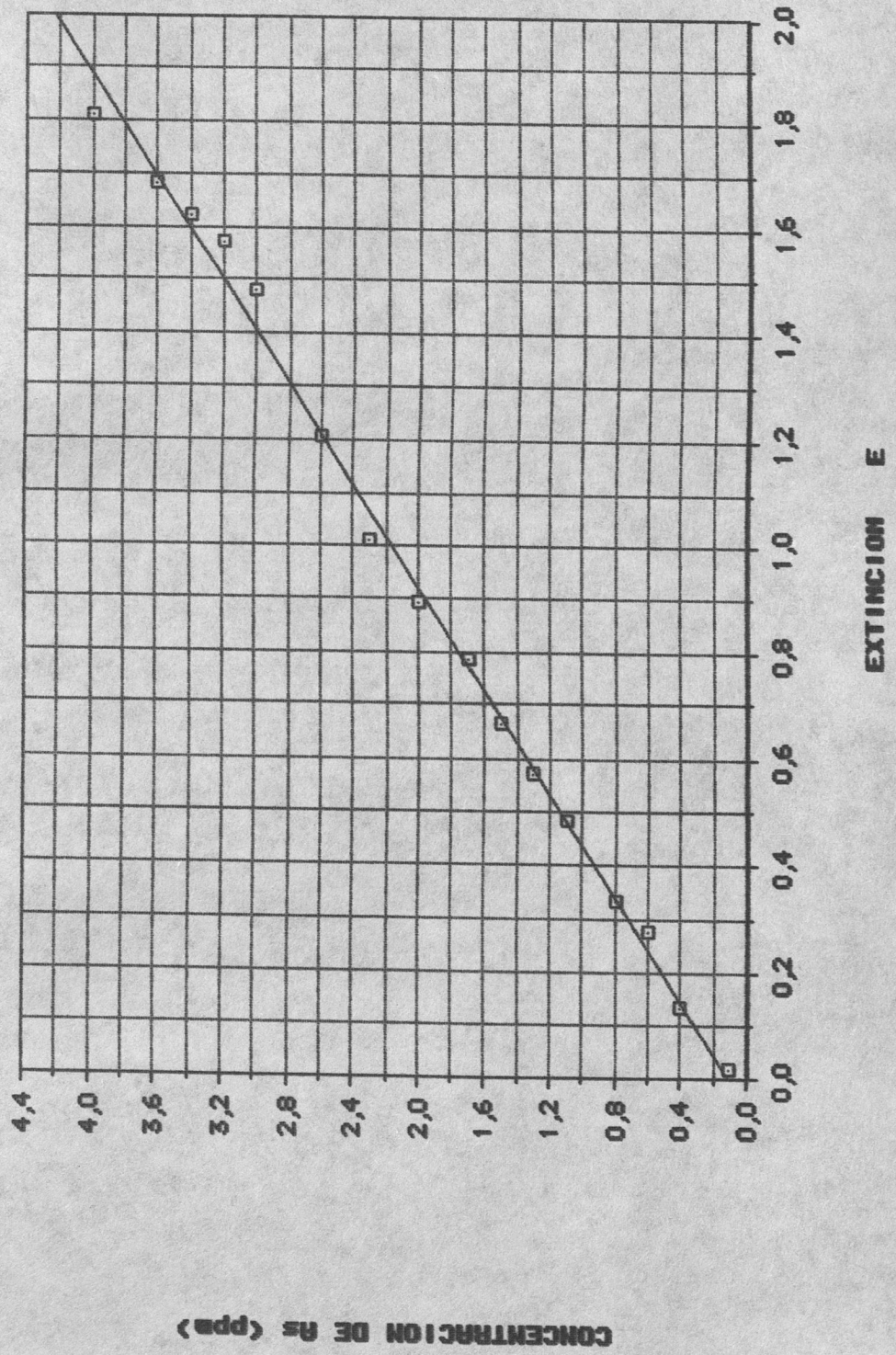
ESTANDAR DE ARSENICO(ppm).	PROMEDIO DE EXTINCION E
0.10	0.020
0.40	0.135
0.60	0.273
0.80	0.329
1.10	0.486
1.30	0.573
1.50	0.664
1.70	0.785
2.00	0.891
2.30	1.011
2.60	1.203
3.00	1.479
3.20	1.572
3.40	1.623
3.60	1.685
4.00	1.808



BIBLIOTECA

* EI PROMEDIO FUE ESTABLECIDO SEGUN LA FORMULA 1.1,
USANDO CUBETA DE CONTROL DE SO₄

FIG. 3: CURVA DE CALIBRACION PARA ARSENICO



2.1.9 PROCEDIMIENTO DE ANALISIS DE MUESTRAS

PREPARACION DE LA MUESTRA

- Secar la muestra durante 36 horas a menos de 80°C . Debe evitarse temperaturas altas que puedan causar pérdidas de arsénico.
- Disgregar (manualmente) la muestra, en un mortero de ágata.
- Tamizar por 30 minutos, usando los tamices que el estudio de reconocimiento sugiera. Generalmente pasante 200 mesh.

DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA

- Tomar un gramo de muestra, del tamiz elegido, y poner en un beaker de 100 ml.
- Agregar 6 ml de ácido perclórico - nítrico , relación 4:1.
- Calentar el beaker en una estufa a baja temperatura, hasta que la muestra esté casi seca.
- Filtrar y diluir con agua destilada. La dilución depende de la concentración esperada de la muestra. Generalmente basta una dilución 1:10 .

SEPARACION DEL ARSENICO DE LA MUESTRA

- Tomar 5 ml de la solución diluida y vertir en el tubo de ensayo de 20 x 150 mm (Fig. 2 , parte A).
- Preparar reactivos KI-Sn-C-HCl , guardar máximo 1 hora en sitio refrigerado antes de ser usado.
- Colocar el algodón de vidrio con acetato de plomo en la cámara de polietileno (Fig. 2 , parte E). Cuando éste toma color negro debe ser cambiado.
- Pipetear 2.5 ml de la solución piridina-DDCAg en el tubo de ensayo de 15 x 150 mm (Fig. 2, parte B).

Los siguientes pasos deben realizarse para cada muestra tan rápido como sea posible:

- Pipetear 8 ml de la solución KI - SnCl - HCl en el tubo de 20 x 150 (Fig. 2, parte A).
- Agregar 2.0 g de granallas de cinc al mismo tubo.
- Colocar el tapón de caucho con manguera, cuidando que esté bien ajustado.
- Dejar reaccionar la muestra por 45 minutos, agitar 5 o 6 veces durante este lapso.
- Pipetear 2.5 ml de la solución coloreada y pasarla a una cubeta de medición de 20 x 5 mm.
- Esperar 10 minutos y medir en el fotómetro SQ - 115 con el filtro R 540.

MEDICION DE LA SOLUCION MUESTRA

- Colocar el filtro de interferencia R 540 .
- Encerado.- Colocar 2.5 ml del blanco (DDCAg - piridina sin arsénico) en cubeta de medición y colocar en el portacubetas del SQ - 115.
Presionar la tecla N
Presionar la tecla S
- Calibrado.- Colocar la cubeta de sulfato en el SQ-115.
Digital 1.660 (el valor standard de la cubeta SO_4 para Arsénico).
Presionar la tecla M
- Lectura.- Colocar 2.5 ml del complejo coloreado en la cubeta de medición y poner en el SQ-115
Presionar la tecla M
- Cálculo.- El resultado que sale en la pantalla del SQ-115 corresponde a la concentración de arsénico en la solución

diluida. En la muestra sólida (suelo) la concentración de arsénico es:

$$\text{ppm As en muestra} = \text{ppm de As en solución} \times \text{factor de dilución (generalmente 10)}$$

2.1.10 RESULTADOS

Se observa que la extinción de los estándares, está en relación directa a la concentración de arsénico en estas soluciones. Al graficar los valores de extinción E contra la concentración de arsénico en el respectivo estandar, se obtiene una línea recta en el intervalo entre 0.2 y 4 ppm de As, siendo el intervalo de concentración entre 0.6 y 2.6 ppm el más adecuado (Fig. 3). En este intervalo, el error máximo se halla entre -8% y 7%, con un nivel de confianza de 95%.

Se encontró que los valores de la extinción varían con respecto al tiempo de medición. La Tabla V indica la variación porcentual de cada medición con respecto a la media aritmética de todas las observaciones en el intervalo de medición correspondiente. El tiempo de medición óptimo se halla entre 10 y 12 minutos.

Los resultados obtenidos con muestras geológicas, demuestran que el método es confiable cuando se usan procesos de disgregación adecuados.

Entre los métodos de disgregación ensayados, están: ataque con ácido perclórico, clorhídrico, perclórico-nítrico, y fundición con hidróxido de potasio. La eficiencia de la extracción para cada tipo de disgregación fue probada con un estandar sólido (arsenopirita con caolín libre de arsénico). En estas pruebas se halló que la mayor extracción se logra con el ataque con

perclórico-nítrico (recomendado en la sección 2.1.10) ,donde se obtienen extracciones del 90 al 100%.

2.1.11 DISCUSION

El uso de un estandar sólido para controlar los resultados , es imprescindible . El standard de arsenopirita empleado ayuda en esta tarea, pero no es suficiente, es necesario usar estandares internacionales de distinta naturaleza geológica (suelos , sedimentos, rocas, menas) para tener seguridad en la extracción empleada.

Las interferencias de cobre, cobalto, níquel, calcio y molibdeno, son minimizados por la adición de yoduro de potasio y el cloruro de estaño. Pueden presentarse hasta 2000 ppm de estos elementos sin afectar seriamente la recuperación de arsénico (O' Learly y Meier, 1984). Antimonio, telurio, mercurio, y selenio tambien crean interferencias, sin embargo, generalmente no se presentan en concentraciones que causen interferencias significativas.

La preparación recomendada por el tiempo de ataque (1 hora), y los aparatos que emplea, no es practicable en el campo. Su uso se restringe a un laboratorio regularmente equipado.

2.2 ANALISIS COLORIMETRICO CON VARILLAS

INTRODUCCION

El objeto del trabajo que se presenta, es desarrollar un procedimiento sencillo para análisis semicuantitativo de orientación en el campo. Se propone el uso del kit de análisis para arsénico Merckoquant® (Art. 10026).

El mencionado kit, provee un equipo portátil que comprende los reactivos e implementos necesarios para 100 determinaciones semicuantitativas de As^{+3}/As^{+5} , en soluciones. Haciendo uso de este kit, se pueden hacer 60 determinaciones / hombre cada día.

El kit de arsénico, provee todo lo necesario para mediciones en aguas, pero no considera su aplicación en materiales geológicos. Por esta razón, el trabajo se orientó a encontrar un procedimiento de campo que disgregue la muestra en forma rápida y sencilla, para lograr que el arsénico entra en solución.

Se probaron varios métodos de disgregación, que reunían las características señaladas, entre los que podemos citar; ataques en frío con ácido clorhídrico, perclórico-nítrico, perclórico, sulfato de potasio y fusión con hidróxido de potasio. Entre estos, el método que mostró la mejor combinación de recuperación, sencillez, y rapidez, fue la fusión con hidroxido de potasio. Esta disgregación será descrita más adelante. Con el objeto de aumentar la extracción de arsénico, y disminuir interferencias, se agrega al kit de Merck, filtro para sulfuros, yoduro de potasio, y cloruro de estaño.

2.2.1 TEORIA DEL METODO

Al agregar el ácido clorhídrico (reactivo 2), y el polvo de cinc (reactivo 1) a la solución problema con compuestos tri y pentavalentes de arsénico, se generan gases que contienen arsina (AsH_3). Cuando la zona de reacción de la varilla indicadora es alcanzada por los gases, se produce una reacción con el bromuro de mercurio (II). Dicha reacción produce compuestos de arsénico, como el AsH_2HgBr , cuyo color depende de la cantidad de arsénico en la muestra que se analiza.

TABLA VII

Concentración mínima desde la cual otros cationes y aniones influyen la medición de As con varillas (según Merck 1987).

CATIONES	ANIONES
1000 mg/l: Be^{+2} , Pb^{+2} , B^{+3} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , K^{+} , Li^{+} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{+6} , Sr^{+2} , Ti^{+4} , U^{+6} , V^{+5} , W^{+6} , Zn^{+2} , Zr^{+4} , Na^{+} ,	1000mg/l: acetato, citrato, tartrato, ácido ascórbico, ácido oxálico, $(\text{CO}_3)^{-2}$, $(\text{SO}_4)^{-2}$, CN^{-} , Cl^{-} , I^{-} , Br^{-} , $(\text{S}_2\text{O}_8)^{-2}$,
500mg/l: Tl^{+} , Rb^{+} , Ba^{+2} ,	$(\text{ClO}_4)^{-}$, $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$,
100mg/l: Ce^{+3} , Ga^{+3} , Th^{+4} , Sn^{+2} , Al^{+3} ,	$(\text{CrO}_4)^{-2}$, OCN^{-} , EDTA,
25mg/l: Ni^{+2} ,	500mg/l: F^{-} , $(\text{MnO}_4)^{-}$,
1mg/l: Sb^{+3} , Se^{+4}	$(\text{BrO}_3)^{-}$, $(\text{IO}_3)^{-}$,
	100mg/l: $(\text{PO}_4)^{-3}$, $(\text{NO}_2)^{-}$, $(\text{NO}_3)^{-}$
	25mg/l: $(\text{SO}_3)^{-2}$, $(\text{ClO}_3)^{-}$
Leves interferencias son causadas por 1 mg/l de Pd^{+6} o Cu^{+2}	1 mg/l: SCN^{-} , S^{-2} , $(\text{S}_2\text{O}_3)^{-2}$

La reacción indicada, tiene la influencia de otros cationes y aniones. La Tabla VII nos indica las concentraciones bajo las cuales la determinación de arsénico no es afectada. Para minimizar las interferencias de cobre, cobalto, níquel, cromo

y molibdeno, se emplean los mismos reactivos que en la determinación fotométrica (SnCl y KI).

2.2.2 ANALISIS DE MUESTRAS

EQUIPOS.- Para análisis en el campo.

- Mechero de alcohol.
- Pinza para tubo de ensayo.
- Tubo de ensayo Pyrex de 150 x 25 mm.
- Botella con intercambiadores iónicos para desmineralizar agua

REACTIVOS.- La cantidad de reactivos indicada, son calculados para 100 determinaciones. No se consideran aquellos reactivos que ya incluye el kit para arsénico de Merck.

- 1/2 litro de ácido clorhídrico concentrado.
- 40 gramos de yoduro de potasio, grado reactivo.
- 50 gramos de cloruro de estaño, grado reactivo.
- 200 gramos de hidróxido de potasio, grado reactivo.

PREPARACION.- Las muestras de suelo no requieren preparación para la determinación en el campo. Las muestras de sedimentos activos pueden ser tamizadas en húmedo, hasta la malla escogida.

DISGREGACION.- Se hace por fusión con hidróxido de potasio en el mismo tubo de reacción.

- Poner 0.5 g de suelo en el tubo de ensayo.
- Agregar al tubo, 16 pastillas de hidróxido de potasio (unos 8 g.).
- Calentar el tubo con un mechero, hasta un minuto después de fundida la muestra.

- Hacer rodar el tubo sobre una superficie horizontal, para que el fundido se enfríe sobre las paredes del tubo de ensayo.
- Agregar lentamente 10 ml de ácido clorhídrico al 30 %, y esperar a que todo el fundido se disuelva. **Tener precaución porque la reacción es violenta.**

MEDICION.

- Tomar una varilla indicadora e introducirla por la ranura de la tapa del tubo de ensayo (Foto 1).
- Colocar el filtro de algodón de vidrio, semejante al usado en la fotometría de arsénico (Ver 2.1.6).
- Agregar 0.3 g de yoduro de potasio.
- Agregar 0.4 g de cloruro de estaño.
- Añadir 25 gotas de ácido clorhídrico (reactivo 2), o 5 ml de ácido clorhídrico.
- Añadir 2 microcucharas de polvo de cinc (reactivo 1), o 5 granallas de cinc.
- Colocar la tapa del tubo de ensayo, con su filtro de algodón de vidrio y la varilla indicadora.
- Esperar 30 minutos, agitar 3 o 4 veces en este lapso.
- Sacar la tapa del tubo, y mojar la varilla indicadora con agua corriente.
- Comparar el color de la varilla con los de los estándares señalados en el tubo de varillas.

CALCULO

$$\text{ppm de As en la muestra} = \frac{\text{ug As (leído en varilla)} * 5}{\text{peso de la muestra (usualmente 0.5 g)}}$$

2.2.3 ANALISIS DE RESULTADOS

En la Tabla VIII se hallan las lecturas de arsénico para una serie de soluciones estándares de arsénico. Cada varilla fue



BIBLIOTECA



BIBLIOTECA

leída por tres observadores. En la tabla IX, se muestra que el error en las medidas varía con el observador, y que puede llegar al 50%. Con fines de prospección, y considerando que se trata de un análisis de orientación, se estima que este margen de error es aceptable. Sin embargo, el error puede disminuir con la experiencia del observador.

TABLA VIII

Determinación de arsénico con varillas en soluciones estandares.

ESTANDAR	LECTURAS			LECTURA
	Obs. 1*	Obs. 2	Obs3*	PROMEDIO
0.2	0.2	0.2	0.3	0.233
0.4	0.5	0.6	0.6	0.533
1.0	0.8	1.0	1.0	0.933
1.5	1.5	1.5	1.2	1.4
2.6	2.4	2.5	2.0	2.3
3.0	2.0	1.9	1.8	1.9

* El observador 1 es el más experimentado en estas lecturas, mientras que el observador 3 no poseía ninguna experiencia.

La reacción indicada, tiene la influencia de otros cationes y aniones. La Tabla VII nos indica las concentraciones bajo las cuales la determinación de arsénico no es afectada. Para minimizar las interferencias de cobre, cobalto, níquel, cromo y molibdeno, se emplean los mismos reactivos que en la determinación fotométrica (SnCl y KI).

TABLA IX

Errores porcentuales en la determinación de arsénico con varillas(★).

ESTANDAR ARSENICO (ppm)	ERROR PORCENTUAL (%)			ERROR PROMEDIO
	Obs. 1*	Obs. 2*	Obs. 3*	
0.2	0	0	50	16.5 %
0.4	25	25	50	33.25 %
1.0	20	0	0	-6.7 %
1.5	0	0	20	-6.7 %
2.6	7.7	3.84	23.1	-11.5 %
3.0	33	37	40	-36.67 %

(★) Datos de la tabla VIII

2.2 ANALISIS DE ORO

INTRODUCCION

En esta sección se presenta un método económico y confiable para el análisis de oro en muestras de prospección, que haga uso de los equipos e implementos disponibles en los laboratorios de la ESPOL.

Una de las características principales de las muestras de suelos para prospección, es su bajísimo contenido en oro. Según los datos de Boyle (1979), las concentraciones de oro en suelos normales va de 0,1 a 20 ppb y en las cercanías de yacimientos auríferos es de 20 a 2000 ppb (1 g/t = 1 ppm = 1000 ppb). Las concentraciones tan bajas en oro, respecto a otros elementos

como el Fe, Ca, Al etc, hacen que el análisis de oro se vuelva más difícil por las posibles interferencias de dichos iones.

Otra característica en estos suelos, es su alta variabilidad, hecho que ha sido puesto en evidencia por concentraciones de oro erráticas en muestras separadas por pocos pies de distancia .

Los problemas mencionados explican por qué es difícil analizar el oro en cualquier método analítico escogido. Una prueba de estas dificultades es la bajísima representatividad de las muestras que generalmente se han usado para oro. Dichas muestras son tomadas con un peso de 400 gramos, y para el análisis se usa una submuestra de 5 gramos pasante de la malla 80 (177 μm). La nulidad de los análisis resultantes con este tipo de muestras fue demostrada por Harris (1982), quien en ensayos repetidos de muestras de 5 gramos encontró que los análisis que en un principio daban por debajo del límite de detección (5 ppb Au), indicaban resultados anómalos en las réplicas (500 ppb Au). Estos hechos ponen en duda la validez de muchas prospecciones de oro que emplearon este tipo de muestras para los análisis de oro.

Los problemas expuestos obligan a revisar la representatividad de las muestras. Esto puede lograrse aumentando el tamaño de la muestra y/o disminuyendo el tamaño del grano en que se analiza. El aumento en el tamaño de la muestra tiene su limitante en el aspecto económico, pues va acompañado de un aumento proporcional de los costos. A pesar de esto, se usaron muestras de 15 a 20 g. La disminución del tamaño de grano que se analiza, implica una mayor homogeneidad de la muestra, y debe ser practicada por tamizaje, y no por molienda. La inconveniencia de la molienda fue demostrada por Harris (1982), quien encontró una disminución en el contenido de oro en las muestras molidas, lo que se atribuye al carácter maleable de este metal.

2.2.1 METODOS EXISTENTES

De los métodos utilizados comunmente para análisis de oro, en este trabajo solo se discutirán aquellos que son factibles de aplicar con los equipos de la ESPOL.

FOTOMETRIA

Haciendo uso del espectrofotómetro SQ-115 y su respectivo Kit de análisis para oro (Merck, art.14821), es posible la determinación del contenido de oro en el intervalo de 0.2 a 12 ppm en una solución preparada.

El resultado que se obtiene corresponde a Au^{+1}/Au^{+3} , que al reaccionar con rodamina B en una solución sulfúrica forma un complejo de color violeta rojizo cuya intensidad es proporcional a la concentración de oro en la solución que se analiza. Este complejo, al agregarle un compuesto orgánico, es separado de la solución sulfúrica inicial. La fase orgánica y acuosa se separan por sus diferentes densidades, en este proceso se eliminan gran parte de iones no deseados que se mantienen en la solución acuosa.

El uso de este Kit presenta problemas para su aplicación en materiales geológicos. Para entrar en los rangos que interesan en prospección (20 a 2000 ppb) es necesario concentrar el contenido de oro en la solución. Esto se puede lograr tomando 100 gramos de suelo y después de disgregarlo con agua regia (una mezcla de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (concentrados en relación de volúmenes 3:1), evaporar la solución resultante hasta obtener 10 ml, es decir, concentrar con un factor de 10. En esta solución se esperan concentraciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} superiores a los 250.000 ppm, suponiendo que la muestra solo tiene la mitad

de lo normal (50000 ppm), este valor excede en 250 veces el límite admisible para que el hierro no interfiera en la determinación de oro. Las interferencias de hierro han sido determinadas por mediciones de oro más de 100 veces mayores del valor más correcto.

Por las razones arriba mencionadas ,queda claro que los ensayos de oro usando el fotómetro SQ-115 presenta problemas técnicos y económicos. El análisis de 100 gramos envuelve gran cantidad de reactivo por lo que su costo es demasiado alto para ser razonablemente aceptado en una prospección.

ENSAYOS AL FUEGO

A los materiales que se analizan con este método se les agrega una carga fundente compuesta de carbonato de sodio (NaCO), óxido de plomo (PbO), borax y harina, los que una vez mezclados a la muestra son calentados a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un crisol. Los metales preciosos junto al plomo (reducido del óxido de plomo), se separan de la sílice, alúmina y otros elementos que pasan a formar parte de la escoria. La masa fundida es puesta en un molde de acero, donde el plomo y los metales preciosos forman un botón al fondo del molde. Una vez frío, el botón es partido y liberado de la escoria. Este botón es puesto en una copela y calentado en el horno en ambiente oxidante. El plomo es parcialmente volatilizado, oxidado, y absorbido por la copela, de tal forma que al final de este proceso sobre el fondo de la copela sólo se encuentran los metales preciosos que forman el llamado "doré". Dependiendo del tipo de materiales, pueden haber uno o más elementos nobles. Para determinar la cantidad exacta de cada uno de ellos , existen varias alternativas posibles, incluyendo separación química por solución selectiva (la plata puede ser disuelta por ácido nítrico), análisis por

fluorescencia de rayos x, espectrofotometría de absorción atómica, y fotometría.

Los 30 gramos de muestra usados en un ensayo al fuego producen un doré que es pesado en una balanza analítica con lectura mínima de 0,1 mg (en la ESPOL). Si se esperan concentraciones de oro en los suelos con 20 a 2000 ppb, entonces el peso del doré que de los 30 gramos de suelo se obtendría será:

$$1 \text{ ppb de Au} = \frac{1 \times 10^{-9} \text{ gramos de Au}}{\text{gramos de muestra}}$$

$$\begin{aligned} \text{Peso del doré (g)} &= \text{g de Au en la muestra} \\ &= \text{concentración del oro en la muestra} \times \text{tamaño de muestra} \end{aligned}$$

Para 20 ppb:

$$\text{Peso del doré (g)} = \frac{20 \times 10^{-9} \text{ g de Au}}{\text{g de muestra}} \times 30 \text{ g de muestra.}$$

$$\text{Peso del doré (g)} = 600 \times 10^{-9} \text{ g de Au} = 0,0006 \text{ mg de Au.}$$

Para 2000 ppb:

$$\text{Peso del doré (g)} = \frac{2000 \times 10^{-9} \text{ g de Au}}{\text{g de muestra}} \times 30 \text{ g de muestra.}$$

$$\text{Peso del doré (g)} = 60000 \times 10^{-9} \text{ g de Au} = 0.06 \text{ mg de Au.}$$

Los valores arriba indicados son inferiores al límite de detección de la balanza (0.1 mg), lo que indica que con los 30 gramos de suelo el ensayo al fuego no ofrece resultados.

El aumento en el tamaño de las muestras, a más de 1 Kg, para que el doré pueda ser pesado, no tendría sentido desde el punto de vista económico, pues con el aumento de la

muestra debe también aumentar en forma proporcional el costo por reactivos y energía.

En una balanza con lecturas de hasta 0.1 mg se obtienen resultados confiables con pesos mínimos de 1 mg, lo que permite analizar menas con más de 30 g/t (30 ppm); el uso de lecturas en décimas de mg, son poco seguras y solo permiten bajar el límite de sensibilidad a 3 g/t (3 ppm).

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Los análisis de oro por espectrofotometría de absorción atómica pueden hacerse con o sin llama. En el primer caso, la sensibilidad llega hasta los 50 ppb, mientras que en el segundo la determinación se hace por debajo de los 50 ppb y hasta los 2 ppb.

Las muestras que en esta tesis se analizan, fueron tomadas en los alrededores de yacimientos de oro, por lo que tienen concentraciones de oro en su mayoría superiores a 50 ppb. Por esta razón se optó por hacer los análisis con espectrofotometría de absorción atómica de llama.

Los problemas de límite de detección, interferencias y representatividad de la muestra, son aceptables con este procedimiento.

Todos los métodos existentes realizan la extracción del oro con metil isobutil cetona (MIBC), compuesto en el cual se efectúa la medición. Las diferencias entre los distintos procedimientos se basan en la disgregación de la muestra. El Instituto Geológico de los Estados Unidos (O'Leary y Meier, 1984), propone el uso de ácido bromhídrico, por otro lado, el Instituto de Ciencias Geológicas de Inglaterra

Roberts(1982) y Tindall (1965), recomiendan la disgregación con agua regia.

El uso de ácido bromhídrico fue ensayado en esta tesis con malos resultados, pues se encontró que tenía poca capacidad para hacer que el oro libre entre en solución, lo que coincide con investigaciones anteriores (Bruce y Gordon, 1974).

2.2.2 METODO EMPLEADO

El procedimiento que aquí se presenta, está basado en los trabajos de Roberts (1982) y Tindall(1965) con ligeras modificaciones en cuanto al tamaño de la muestra, para obtener mayor representatividad.

2.2.3 TEORIA DEL METODO

El funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica (SAA), se basa en la propiedad de los átomos a liberar o absorber energía radiante cuando pasan sus electrones de una a otra órbita, según sea de mayor a menor energía, o de menor a mayor energía, respectivamente. Cada transición tiene una línea de emisión única con longitud de onda fija, y cada elemento tiene su único espectro de emisión. En el caso del oro, la transición produce o absorbe energía con una longitud de onda de 242.8 nm.

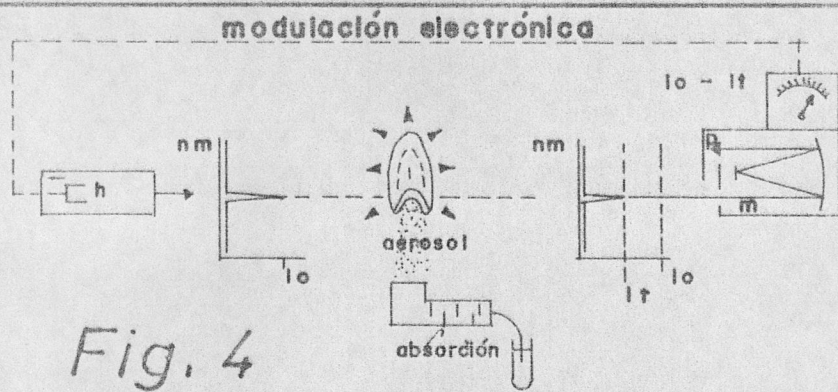


Fig. 4

ESQUEMA DEL S.A.A.



FOTO 3.- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

La relación entre la luz incidente (I_0) y la luz transmitida (I_t), con una longitud de onda sigue la ley de Beer según la cual :

$$I_t = I_0^{-K.C.L} \text{ ;ecuación (2.1)}$$

K = Coeficiente de absorción para determinada longitud de onda

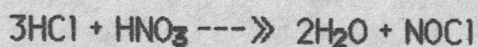
C =Concentración del elemento que se analiza.

L = Longitud del trayecto

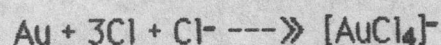
$$\log (I_0/ I_t) = K.C.L = \text{absorvencia (A)} \quad \text{ecuación (2.2)}$$

Un equipo de absorción atómica es capaz de generar un haz de electrones, con igual longitud de onda que la absorbida por el elemento que se analiza. La solución que se analiza (Fig .4, parte S) es aspirada por un tubo capilar (Fig.4, parte Tc), y mezclada con un combustible antes de ser atomizada en un nebulizador (Fig .4, parte N). Este " aerosol" es quemado en un arco que produce una llama con temperaturas de 2000 a 3000°C, donde son excitados los átomos. Por esta llama cruza un haz de electrones (I_0), el cual al final del trayecto habrá sufrido una absorción proporcional a la concentración del elemento que se analiza (ecuación 2.2).

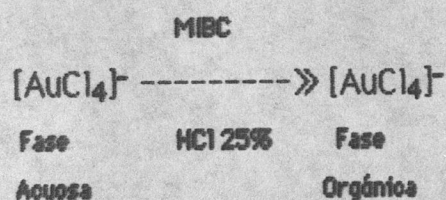
El oro con este método puede ser determinado en muestras de rocas, suelos, sedimentos activos, y concentrados de minerales. La muestra debe ser previamente tratada con "agua regia", la cual logrará disolver el oro, pues su potencial de oxidación es aumentado por el cloro elemental y el cloruro de nitrosilo, que se forma durante la disgregación.



El cloro, que en "status nascenti" se forma, disuelve el oro formando el cloruro aurico $[\text{AuCl}_4]$.



El oro en solución acuosa es luego extraído con un complejo orgánico, el metil isobutil cetona (MIBC), pasando a la fase orgánica.



La selectividad de la extracción con MIBC para oro no es total, pues otros iones, especialmente Fe^{+2} y Fe^{+3} pasan a la fase orgánica, los mismos que pueden generar interferencias en las mediciones de oro. Para eliminar estos iones no deseados, se hacen "lavados" de la fase orgánica usando ácido clorhídrico al 10 %, el cual lleva en solución los iones no deseados, ya que el cloruro áurico requiere una concentración mínima de 25% de ácido clorhídrico para mantenerse en solución. La fase orgánica limpia que se obtiene es analizada en un espectrofotómetro de absorción atómica para estimar su contenido de oro.

2.2.4 EQUIPOS

- Espectrofotómetro de absorción atómica. Perkin-Elmer 603(Foto 3)
- Horno de mufla.
- Crisoles de porcelana.
- Plato caliente graduable de 120 a 520°C.
- Beakers de 500 ml.
- Embudos de separación.

2.2.5 REACTIVOS

Todos los químicos deben de tener grado reactivo, y el agua libre de metales.

- Acido bromhídrico concentrado.
- Acido clorhídrico concentrado.
- Acido nítrico concentrado.
- MIBC(metil isobutil cetona), 4-metil-2 pentona.

2.2.6 PROCESO DE ANALISIS DE MUESTRAS

PREPARACION

- Secar la muestra durante 36 horas a 80°C.
- Disgregar manualmente los grumos de arcilla, con un mortero de ágata.
- Tamizar por 30 minutos con tamices 70, 140 y 200 mesh.
- Poner 20 gramos en un disco de porcelana y calentar a 700°C en horno de mufla por una hora.

DESCOMPOSICION

(para 20 g. de muestra);

- Agregar 60 ml de HCl concentrado en un beaker de 500 ml.
- Cubrir el beaker con vidrio reloj y calentar a baja temperatura por 20 minutos.
- Agregar 25 ml de HNO₃ concentrado, cubrir y calentar a baja temperatura por 30 minutos.
- Sacar el vidrio reloj y dejar evaporar .
- Dejar enfriar.
- Filtrar y diluir a 100 ml con ácido clorhídrico al 25% (Foto 4).

SEPARACION DEL ORO

- Tomar 75 ml (o 100, según el caso), de la solución acuosa de oro y vertir en un embudo de separación de 125 ml.
- Agregar al embudo 2ml de ácido bromhídrico concentrado.
- Agregar 15 ml. de MIBC
- *Agitar fuertemente por 30 segundos, dejar separar las fases (Foto 5) y desechar la fase inferior acuosa (Foto 6).
- Agregar 35 ml de HCl al 10% (solución de lavado), al embudo y agitar por 10 minutos, dejar separar las fases (Foto 7) y desechar la solución de lavado (Foto 8).
- Repetir el lavado (Fotos 9 y 10), dos o tres veces hasta que el MIBC esté claro (Foto 11).
- Desechar toda la fase acuosa y parte del MIBC, lo que quede del MIBC es guardado para su análisis.

2.2.7 ESTANDARES DE CALIBRACION

- Estandar de 10 ppm .- Tomar 5 ml de solución patrón de oro de 1000 ppm, Merck art. 14928, colocar en balón aforado de 500 ml y aforar con agua destilada.
- Estandar de 0.5 ppm .- Tomar 5 ml del estandar de 10 ppm en balón aforado de 100 ml, agregar 25 ml de HCl concentrado y aforar con agua destilada. Esta solución debe ser preparada nuevamente antes de cada calibración .
- En una serie de embudos de separación agregar 2, 4, 6, 10, 20 y 30 ml de solución patrón de 0.5 ppm.
- Agregar HCl al 25% hasta completar 75 ml, es decir agregar $(75-x)$ ml de HCl al 25% , donde x representa los ml de solución de 0.5 ppm de oro.

- Agregar 2 ml de ácido bromhídrico y continuar el procedimiento desde el primer lavado (*).

2.2.8 MEDICION

- Colocar y encender la lámpara de oro usando longitud de onda 242.8 nm
- Encender la llama de aire / acetileno y aspirar agua destilada.
- Aspirar etanol por dos minutos y reducir el flujo de acetileno hasta que la llama sea azul y tranquila.
- Aspirar MIBC por dos minutos.
- Trazar la línea de calibración entre microgramos de oro en el extracto y absorvancia de los estandares de calibración.

CALCULO

$$\text{ppm Au (en suelo)} = \frac{(\mu\text{g Au en el extracto} \times 100)}{(\text{peso de la muestra gr})(\text{ml})^*}$$

* Los ml de alícuota son usualmente 75.

2.2.9 ANALISIS DE RESULTADOS

Las mediciones de absorvancia fueron hechas en el laboratorio Instrumental del Instituto de Química. La curva de calibración para oro se construyó graficando los valores de oro en μg contra la absorvancia del estandar correspondiente. Dicha curva cambió drásticamente en las distintas calibraciones. Por esta razón la elaboración de estandares de oro es obligada para cada serie de mediciones.

Cabe mencionar que la relación entre concentración de oro y absorvencia dá una recta, entre 1 μg de oro y 20 μg de oro, rango donde deben ser hechas las mediciones (Fig. 5). Esto significa que el límite de detección es:

$$\text{ppm Au (en suelo)} = \frac{\mu\text{g de Au en el extracto} \times 100}{(\text{peso de la muestra en g})(\text{ml})}$$

peso de la muestra = 20 gramos

ml = 100

$\mu\text{g Au} = 1$ (límite de lectura)

$$\text{ppm Au (en suelo)} = \frac{1 \times 100}{20 \times 100}$$

$$\text{ppm Au (en suelo)} = 0.05$$

Límite de detección en suelos = 50 ppb

Las concentraciones de oro obtenidas para las muestras de los perfiles están en los rangos esperados en base a su ubicación. Se estima que no existen errores sistemáticos, que puedan afectar las interpretaciones hechas en esta tesis.

Como estandar sólido se usó una muestra de la veta de Guanazán, compuesta principalmente de cuarzo y oro. La muestra fue molida, tamizada a 200 mesh, homogenizada y subdividida en 4 muestras de 10 gramos. Cada muestra se procesó siguiendo las recomendaciones de la sección 2.2.6. Los resultados muestran que el valor promedio de oro es de 6.6 ppm, con una desviación porcentual máxima del 14.6 % (Tabla X). Otra muestra que fue ensayada en forma repetida fue el suelo del punto 8 de Ponce Enriquez (< 200 mesh), donde el

promedio fue de 368 ppb y el error porcentual máximo del 26% (Tabla X).

T A B L A X

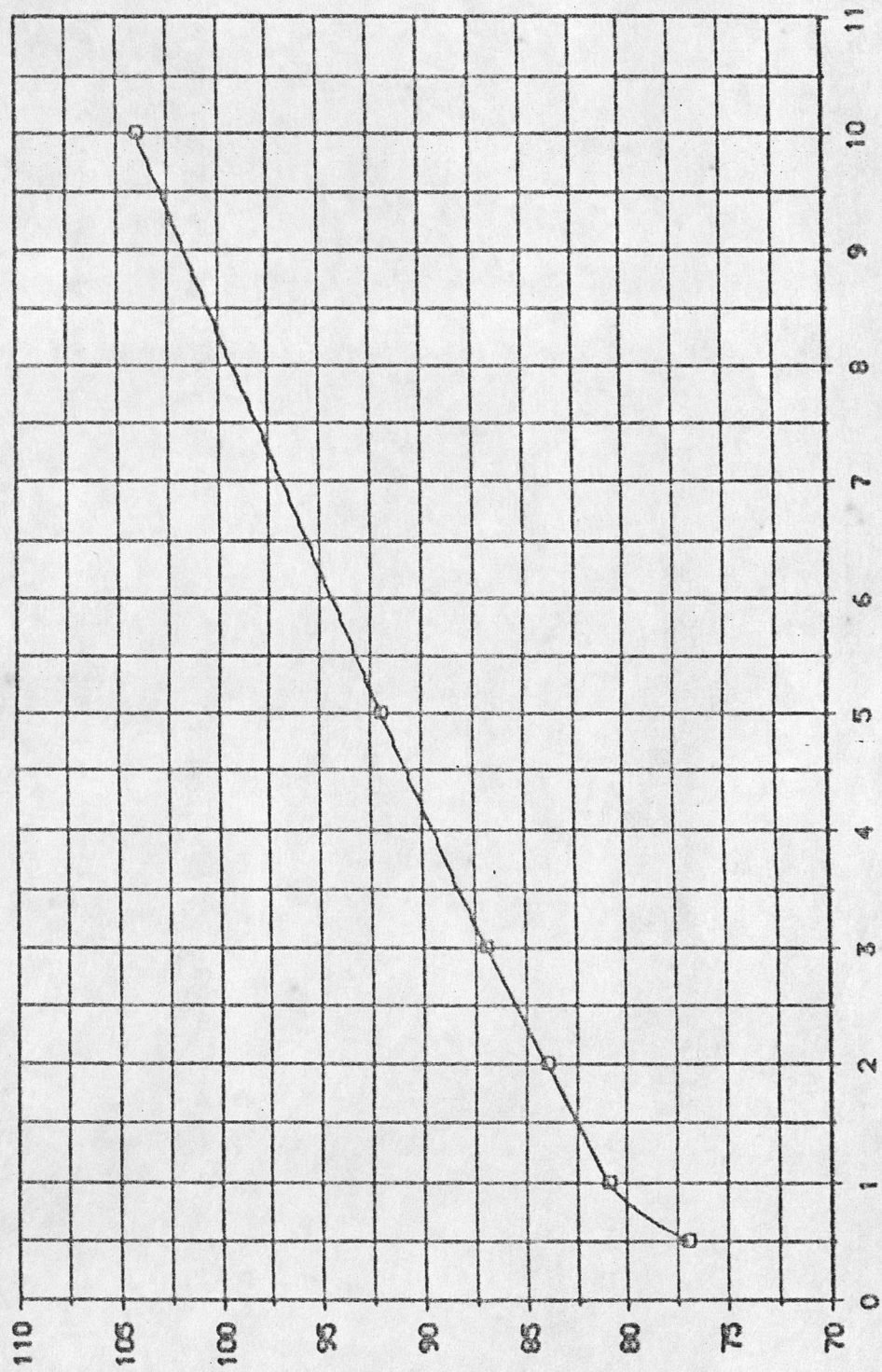
Consistencia de los análisis de oro, por S.A.A.

	EL ORO ,veta Guanazán.		PONCE ENRIQUEZ, suelo	
	ppb Au	Error %	ppb Au	Error %
1 ^{er} ANALISIS	5130	-14.6	330	-10.4
2 ^{do} ANALISIS	7400	+7.2	311	-15.6
3 ^{er} ANALISIS	6661	+0.25	464	26
4 ^{to} ANALISIS	7400	+7.2	----	----
PROMEDIO	6635	----	368.3	----

Los resultados señalados indican que la reproducibilidad de las lecturas de oro es buena, pero nada nos dicen del valor absoluto de los resultados. Queda entonces por comprobar, con otros métodos, los valores de oro obtenidos aquí. Sin embargo, en términos de prospección, la exactitud es secundaria respecto a la reproducibilidad de los resultados, pues lo que interesa saber es en forma relativa cuales muestras tienen mayor contenido de oro.

El método descrito ha sido elaborado para la determinación de oro en suelos con bajos contenidos de oro. La aplicación en vetas, no es recomendable cuando el oro está asociado al cuarzo; en este caso se hace necesaria una disgregación que incluya ácido fluorhídrico para liberar al oro de la matriz cuarzosa.

FIG. 5 CURVA DE CALIBRACION PARA ORO



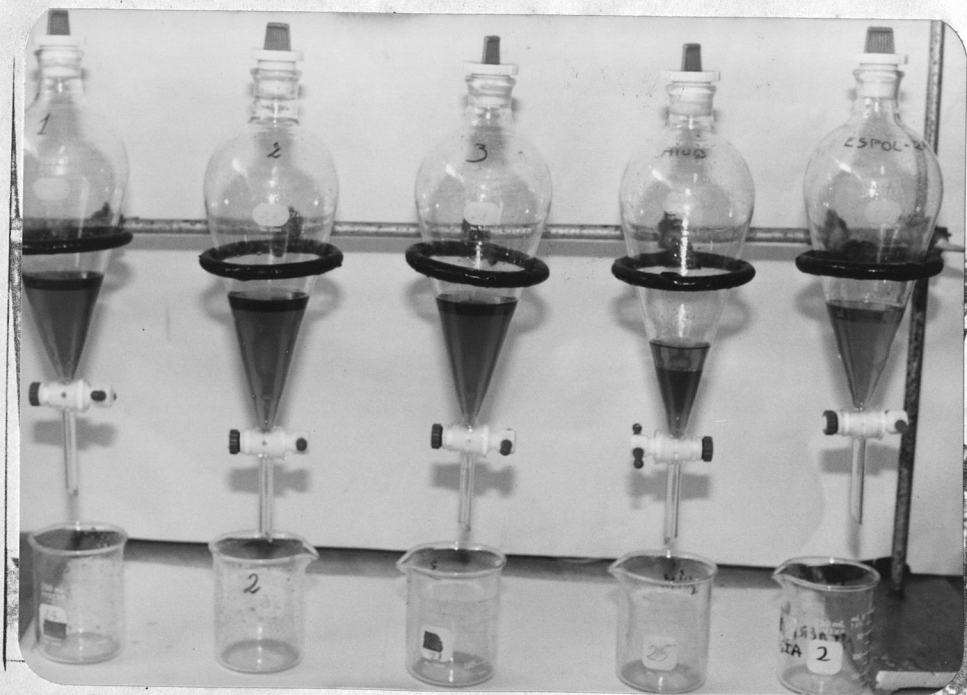
ABSORVENCIA (A)

mg de Au



BIBLIOTECA

FOTO 4.- Filtrado de la solución ácida que contiene al oro.



BIBLIOTECA

FOTO 5.- Fase orgánica (superior) e inorgánica (inferior), antes de ser lavadas.

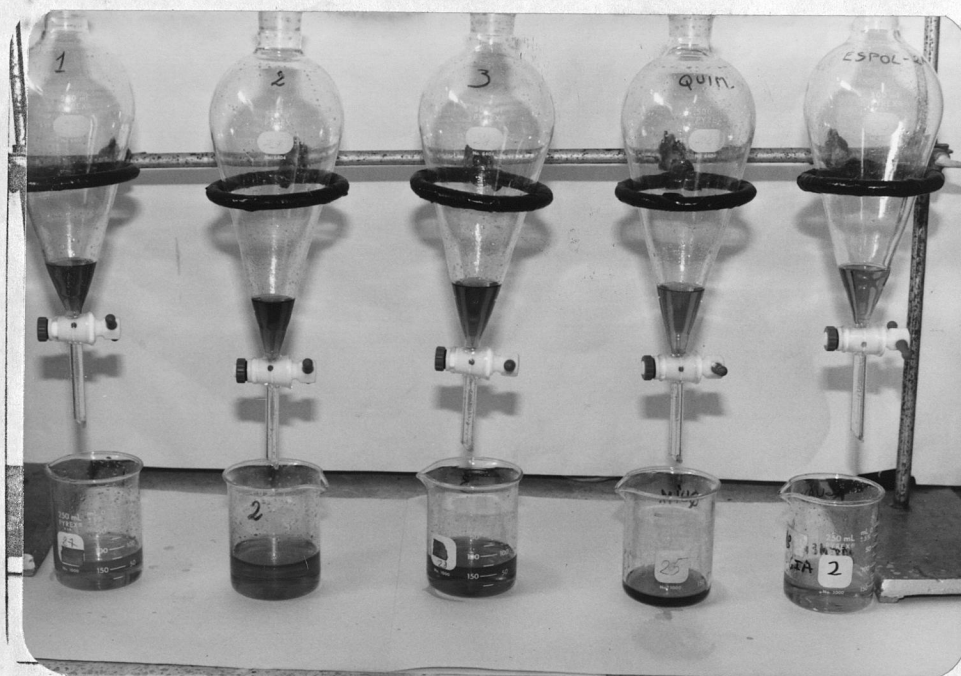


FOTO 6.- Fase orgánica sin lavar ,despues de que la fase inorganica ha sido desechada.

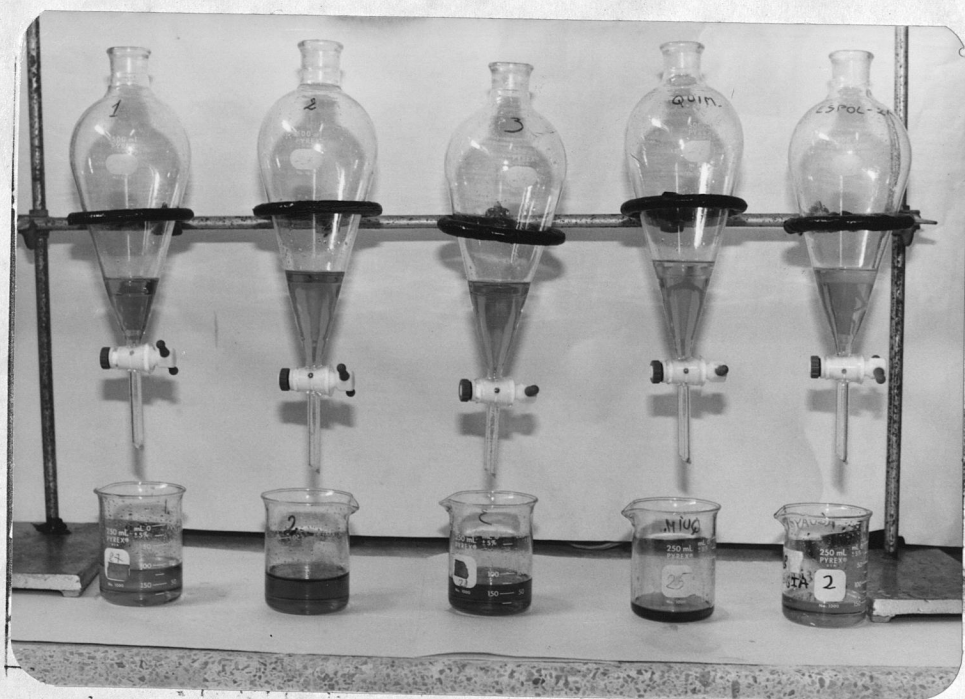


FOTO 7.- Fase orgánica e inorgánica despues del primer lavado.

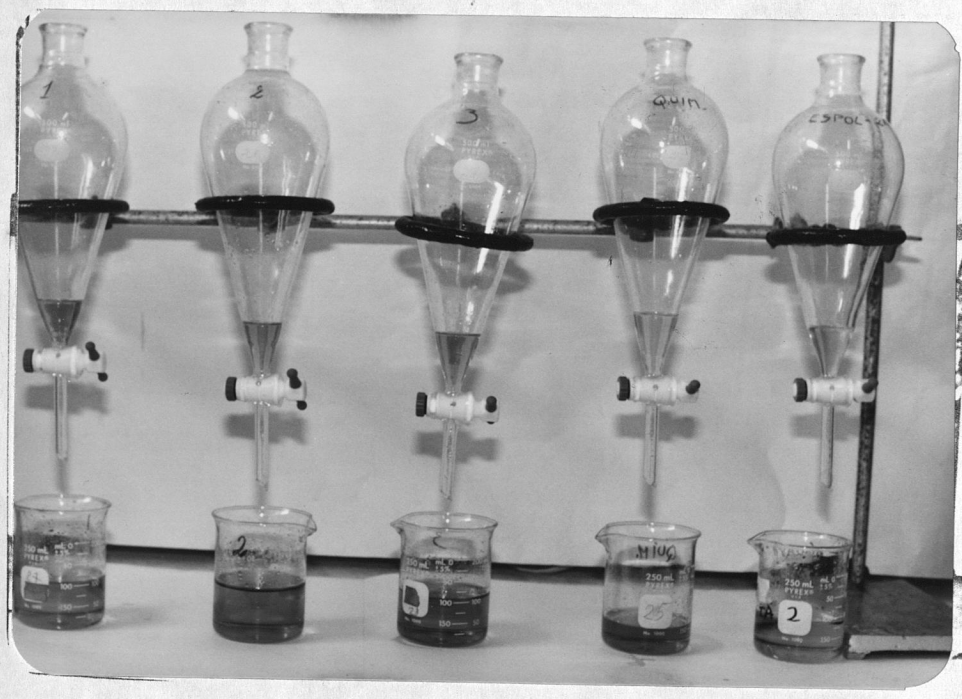


FOTO 8.- Fase orgánica despues del primer lavado.

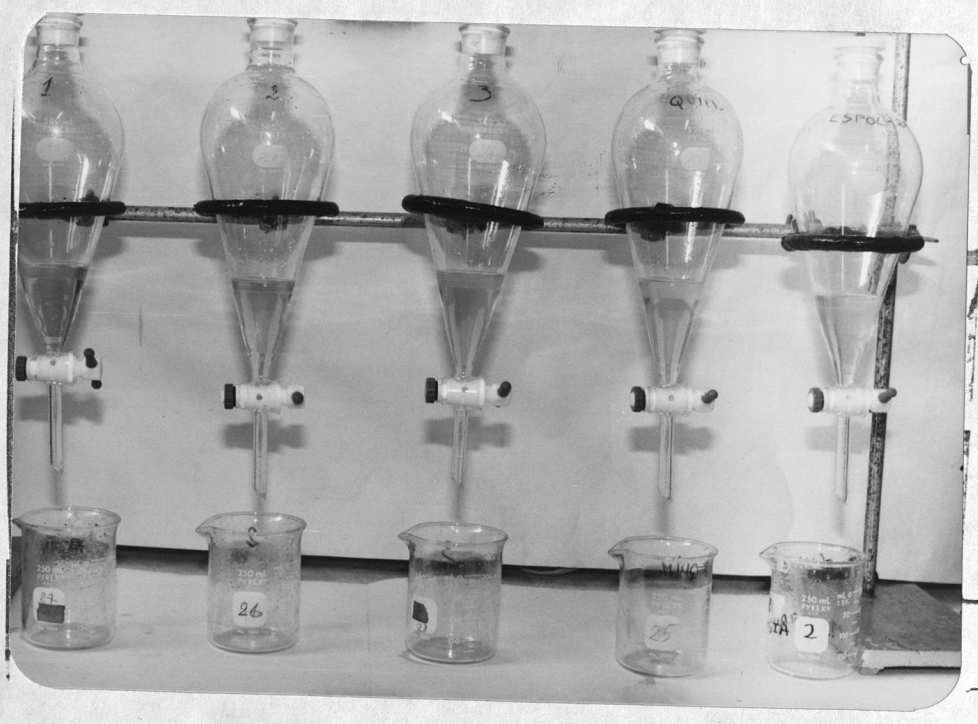


FOTO 9.- Fase orgánica e inorgánica, l despues del segundo lavado.

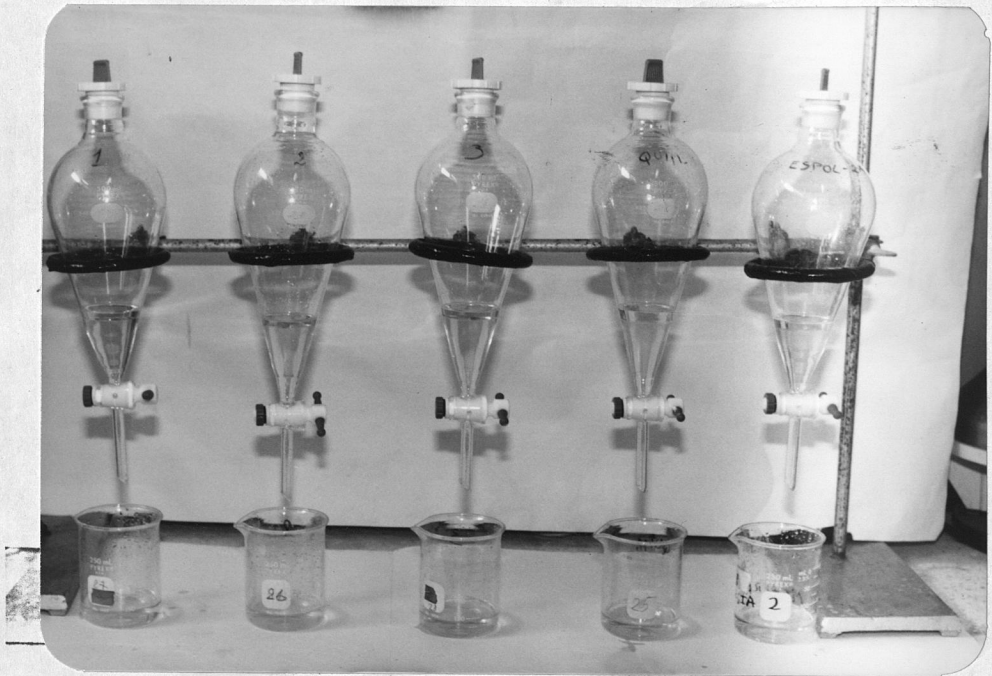


FOTO 10.- Fase orgánica despues del segundo lavado.

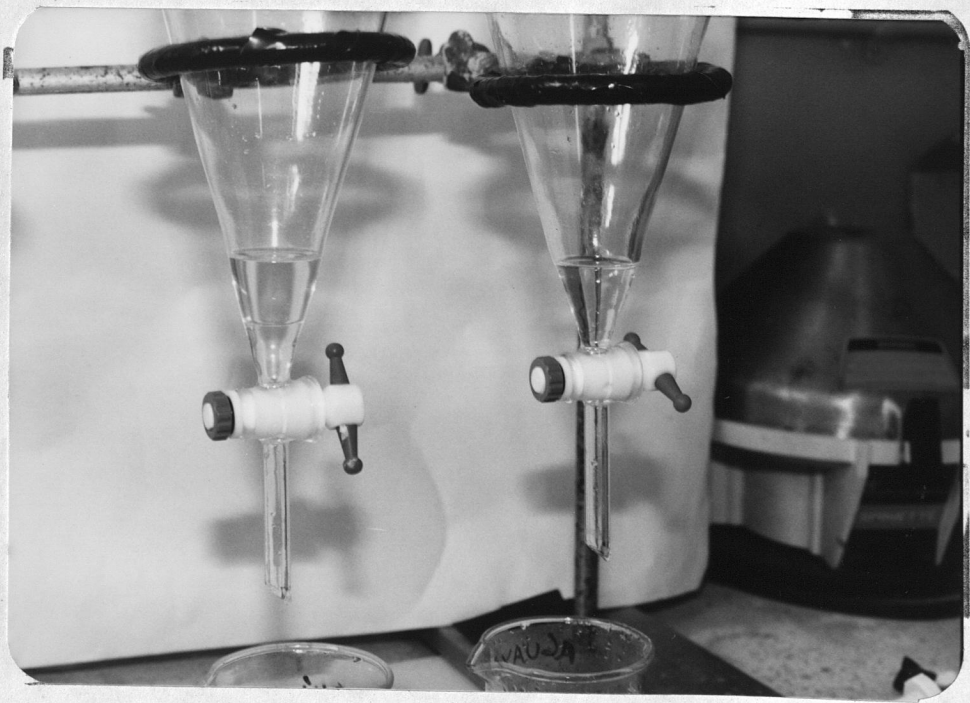


FOTO 11.- Fase orgánica limpia, lista para la determinación de oro.

CAPITULO III

PERFILES DE PRUEBA

3.1 METODOLOGIA

3.1.1 MUESTREO

Las muestras fueron tomadas en zonas mineralizadas de los distritos auríferos de Macuchi-La Plata, Ponce Enriquez, ESPOL-2A y Nambija (Fig. 6). La ubicación del perfil de pruebas se hizo en las inmediaciones de zonas con mineralización evidente y siguiendo una dirección perpendicular a la estructura del yacimiento. En cada perfil se tomó entre 9 y 26 muestras. Los puntos de muestreo fueron irregularmente espaciados, dándose mayor densidad de muestreo entre los primeros puntos y menor densidad en los más alejados. En cada punto de muestreo se tomó 1 kilogramo del horizonte B. Para estudiar el proceso de migración del oro y del arsénico en el suelo se tomó en algunos puntos muestras del horizonte A.

La preparación de las muestras en el laboratorio fue diferente para los análisis del oro y del arsénico (Cap. II). Con el objeto de escoger el tamiz más apropiado para la prospección, se analizaron en algunas muestras los contenidos de oro y arsénico en diferentes tamaños de partículas.

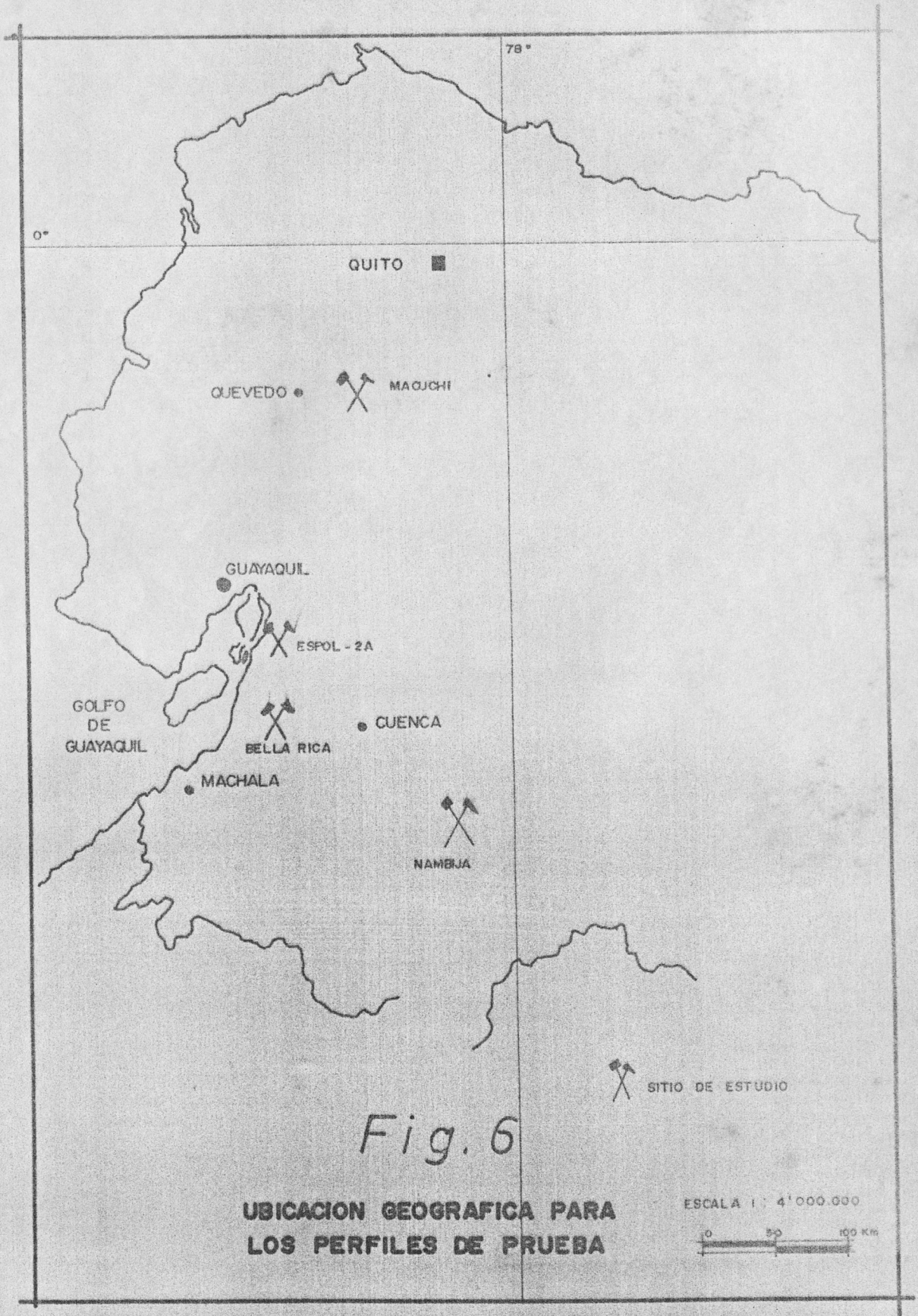


Fig. 6

**UBICACION GEOGRAFICA PARA
LOS PERFILES DE PRUEBA**

3.1.2 PARAMETROS ESTADISTICOS EMPLEADOS

El tratamiento estadístico de los datos se puede hacer tanto por métodos gráficos como matemáticos. Un ejemplo de método gráfico es el recomendado por Lepeltier (1969), el cual permite estimar graficamente en forma rápida y sencilla algunos parámetros estadísticos de importancia, como el background (valor de fondo), el threshold (umbral) y la correlación entre dos variables.

Los parámetros que en esta tesis se emplearon son los siguientes:

MEDIA.- Es una medida de la tendencia central, corresponde al valor promedio. La media puede ser aritmética o geométrica, siendo la segunda mas representativa en distribuciones log-normal.

$$\text{Media aritmética } X_a = \sum_{i=1}^n X_i / n$$

$$\text{Media geométrica } X_g = (X_1 * X_2 * X_3 \dots X_{n-1} * X_n)^{1/n}$$

MEDIANA (X).- Es aquel valor que tiene igual número de valores superiores e inferiores.

MODA (X_o).- Es otra medida de la tendencia central, y corresponde al valor que más se repite; es decir, el más frecuente.

VARIANZA (S²).- Es una medida de la dispersión absoluta de los datos, y corresponde a la media aritmética de los cuadrados de las diferencias de los valores de la variable, respecto a la media de los mismos.

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n$$

DESVIACION TIPICA (S).- Es la raíz cuadrada de la varianza, y al igual que ella nos dá una idea del grado de dispersión de los datos:

$$S = \sqrt{S^2}$$

COEFICIENTE DE VARIACION (C.V).- Tanto la varianza como la desviación típica están afectados por el valor de la variable estudiada. Esto imposibilita la comparación de la dispersion de dos o más variables usando dichos parámetros.

El coeficiente de variación , por el contrario,

no depende de la variable. Es una medida de la dispersión relativa.

$$C.V = \frac{S * 100}{\bar{x}}$$

COEFICIENTE DE CORRELACION (r).- La r de Pearson nos indica que tan fuerte es la relación lineal entre las dos variables que se estudia. Sin embargo, es posible usar este coeficiente con los logaritmos de los datos en los casos de distribuciones log-normal.

$$r = \frac{n \sum XY - \sum X * \sum Y}{\sqrt{[n * \sum X^2 - (\sum X)^2] [n * \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

Siendo el coeficiente de correlación entre oro y arsénico el parámetro estadístico mas importante, es necesario conocer que tan correcto es su cálculo. El valor mínimo que debe

adoptar este coeficiente r , para que sea aceptable a un nivel de confianza determinado y, a partir de n datos, es mostrado en el Anexo I.

CORRELACION DE RANGOS (R_n).-Este coeficiente es caracterizado por la facilidad en sus cálculos y porque su uso no es restringido por la ley de distribución de los datos observados. La forma en que debe ser calculado es ilustrado con un ejemplo en el Anexo II. Aquí solamente se señala las fórmulas principales para su aplicación:

$$R = 1 - \frac{6 \sum (\Delta^2)}{n(n^2 - 1)}$$

En el caso de que existan en los datos valores numéricos repetidos, la ecuación es dada por:

$$R_n = 1 - \frac{6(\sum \Delta^2 \pm T_x + T_y)}{n(n^2 - 1)}$$

$$T_x = \sum_i \frac{t_i^3 - t_i}{n}$$

Donde ;

$\sum(\Delta^2)$ = suma de los cuadrados de las diferencias entre rangos.

n = número de muestras.

T_x, T_y = correcciones de los valores repetidos.

i = número de rangos repetidos.

t_i = valor del rango repetido.

La significancia de la correlación debe ser evaluada usando la suma de cuadrados de la diferencia entre los órdenes de rangos ($\sum(\Delta^2)$) con la corrección para la frecuencia de repeticiones ($\pm T_x + T_y$). Anexo II.

Según Beus y Grigorian (1975), este método de correlación hace posible resolver los siguientes problemas mayores de la exploración geoquímica:

a.- Identificar elementos indicadores evaluando la fuerza de correlación entre el contenido de elementos económicamente importantes y sus varios elementos asociados en los distintos materiales.

b.- Estimar la localización de los materiales mineralizados en base a las variaciones espaciales en las concentraciones de sus elementos asociados.

c.- Caracterizar los tipos genéticos de mineralizaciones con la ayuda del análisis de la correlación entre los elementos indicadores.

Los estadísticos anteriormente mencionados son evaluados matemáticamente y son de uso general. Estadísticos específicos, para datos de prospección geoquímica, pueden ser determinados gráficamente por el método de Lepeltier (1969). Este método se basa en que los datos geoquímicos muestran distribuciones log-normal; es decir, que los logaritmos de los valores así obtenidos se distribuyen según la campana de Gauss. A continuación se describen los parámetros estadísticos que con este método se pueden obtener:

BACKGROUND (b, valor de fondo).- La interpretación geoquímica se basa en la definición del valor de fondo (b), y su variación normal, cuyo límite superior corresponde al umbral (t, THRESHOLD). Todo valor superior a t, se denomina anomálico.

DESVIACION GEOMETRICA (SS).- Es una medida de la dispersión absoluta de los valores, alrededor del valor de fondo (b). La desviación geométrica se calcula en base a la relación gráfica entre el valor de fondo (b), y el umbral(t):

$$SS = t/b$$

COEFICIENTE DE DESVIACION (S).- Es otra medida de dispersión absoluta. Corresponde a logaritmo en base 10 de la desviación geométrica (SS):

$$S = \log (SS)$$

COEFICIENTE DE VARIACION (C.V).- Es una medida relativa de la dispersión de los datos alrededor de b, algunas veces denominado desviación relativa. Se expresa por la relación:

$$C.V = 100 \times S/b$$

COEFICIENTE DE CORRELACION (ρ).- Al igual que los coeficientes de correlación anteriormente señalados, este se halla entre -1 y +1. Cuando $\rho=0$, existe una total independencia entre las variables log-normal, $\rho = +1$ o $\rho = -1$, representa una relación perfecta entre las variables, en forma directa o inversa, respectivamente. En geoquímica, ninguno de estos casos ocurre.

Graficamente, el coeficiente de correlación puede ser obtenido en forma rápida y sencilla. Según Lepeltier (1969), este valor sería más significativo desde el punto de vista geológico que los estadísticamente calculados. Para determinar este coeficiente, debe ser empleado un diagrama de correlación, el cual tiene ambos ejes logarítmicos. Cada muestra es graficada con sus dos valores; en este caso, el contenido en oro y el contenido de arsénico. La población

aparece como una nube de puntos ,lo que nos da una imagen geométrica de la distribución. A continuación, se dibuja un eje que represente el valor de fondo para arsénico ,y otro que represente el valor de fondo para oro. Dibujados los dos ejes, se obtienen cuatro cuadrantes, en cada uno de los cuales se cuentan los puntos que encierra y se los suma de la siguiente manera(Figuras 11,15,y 19) :

n_1 ;número de puntos en el primer y tercer cuadrante.

n_2 ;número de puntos en el segundo y cuarto cuadrante.

El coeficiente de correlación δ , se obtiene con la fórmula:

$$\delta = \frac{\text{sen} [\pi \times (n_1 - n_2)]}{2(n_1 + n_2)}$$

En cuanto al significado de cada cuadrante podemos decir: El primer y tercer cuadrante representan los valores altos en oro-altos en arsénico y bajos en oro-bajos en arsénico, respectivamente. Dichos cuadrantes representan los puntos en que el uso del arsénico como guía del oro es válido. En el cuarto cuadrante están los valores altos de oro y bajos de arsénico, esta es la situación más difícil, pues podría significar pasar por alto una anomalía de oro. En el segundo cuadrante están los puntos que representan valores altos en arsénico-bajos en oro.

Según Lepeltier(1969), el coeficiente de correlación muestra "cómo dos elementos son espacialmente asociados, y si es que uno de ellos puede ser usado como pathfinder del otro". Lamentablemente, el método carece de pruebas de significancia, como las tienen los métodos estadísticos, por

lo que es difícil evaluar matemáticamente la confiabilidad del coeficiente de correlación gráfico de Lepeltier.

3.2 PERFIL DE PRUEBA 1: ESPOL-2A

3.2.1 ASPECTOS GENERALES

ANTECEDENTES.— Desde 1984, la Facultad de ICT de la ESPOL, desarrolla la prospección geológico-minera de un área de 20 por 25 Km en la cordillera de Chanchán, cuya concesión se identifica como Espol-2A.

Entre los trabajos realizados, se efectuó una campaña geoquímica regional en la que quedaron de manifiesto fuertes anomalías de arsénico, en la cuenca del río Tixay en el sector de Aguas Calientes. La prospección de oro por batea, indicó de manera inequívoca la existencia de oro en la misma cuenca.

En base a estos resultados, y conociendo que en ciertas partes de dicha zona existen explotaciones de oro primario, se decidió realizar un perfil de prueba en los suelos para estudiar la correlación entre la mineralización de oro y arsénico. Correlación, en base a la cual, se justificaría el uso del arsénico como guía del oro, en los futuros trabajos de prospección en el área.

UBICACION Y ACCESO.— La concesión Espol-2A cubre un área de 49.850 hectáreas; dividiéndose políticamente entre las provincias de Azuay, Cañar y Guayas. La cordillera de Chanchán, en la que se encuentra ubicada, pertenece al flanco oeste de la cordillera occidental de los Andes.

El área se encuentra 75 Km. al sureste de Guayaquil (Fig. 6), y se halla entre dos carreteras asfaltadas de primer orden

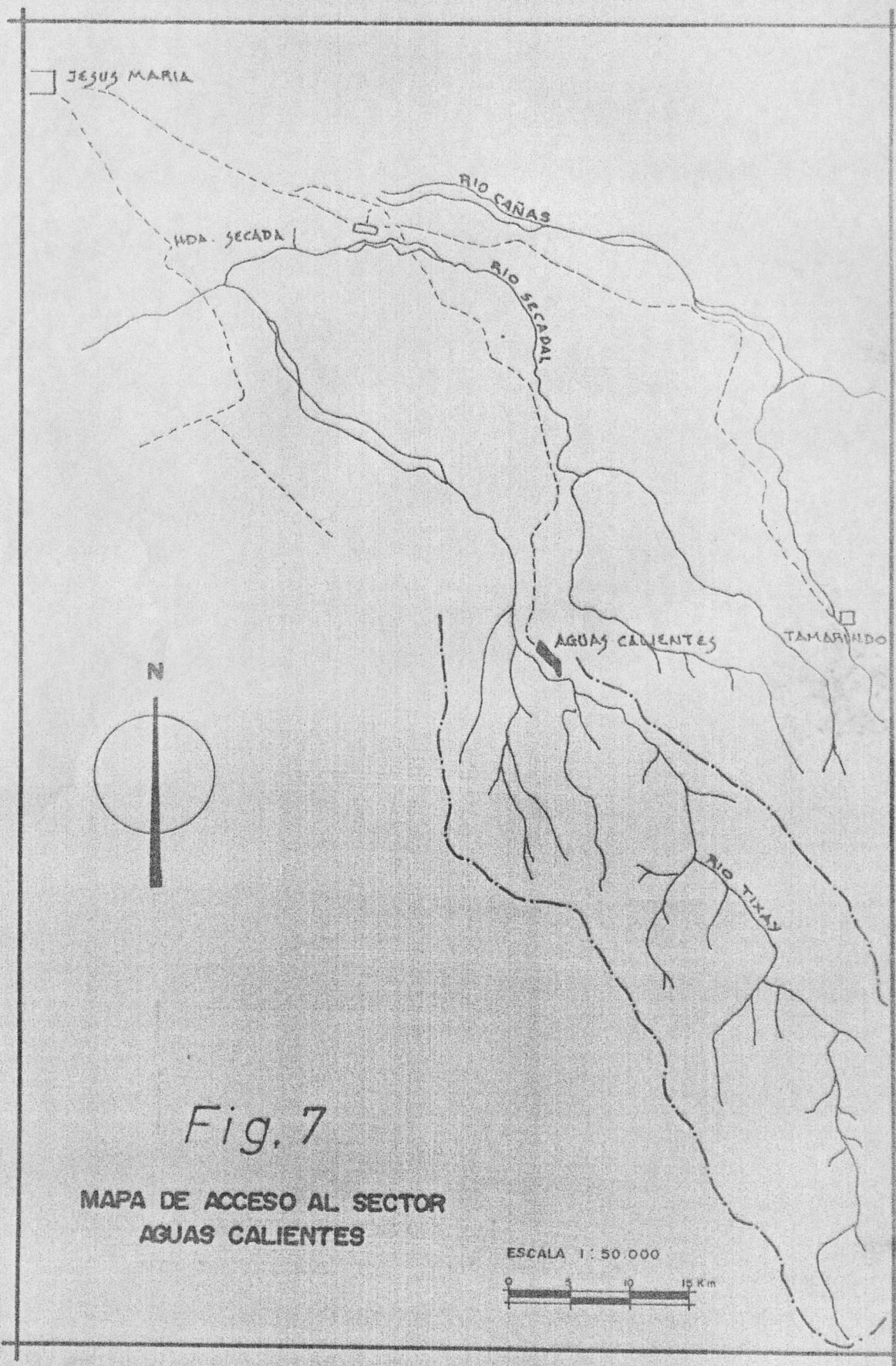


Fig. 7

MAPA DE ACCESO AL SECTOR
AGUAS CALIENTES

- En el norte, la carretera Guayaquil-Cuenca.
- En el oeste, la carretera Guayaquil-Machala.

El sector de aguas calientes, donde se halla la cuenca del río Tixay, se sitúa en el extremo sur-occidental del área de Espol-2A, limitándose por las siguientes coordenadas:

2°36'45" S - 79°30' W ; 2°36'45" S - 79°31'6" W
 2°39'18" S - 79°30' W ; 2°39'19" S - 79°33' W

El acceso se hace partiendo de Jesús María, recorriendo 15 Km. por un camino de tercer orden, hasta llegar al recinto Aguas Calientes (Fig. 7). Desde este poblado, el acceso se hace por caminos de herradura y quebradas.

El perfil de prueba está ubicado en la divisoria de aguas de las quebradas Date Cuenta 1 y Date Cuenta 2 (Fig. 8). Para llegar a esta zona, es necesario recorrer por caminos de herradura desde Aguas Calientes hasta la confluencia de la quebrada Date Cuenta con el río Tixay. Desde aquí, se sigue aguas arriba primero, por la quebrada Date Cuenta y luego, por la quebrada Date Cuenta 2 hasta su cabecera. Desde este punto existe un pequeño camino que lleva a la divisoria de aguas, antes mencionado.

GEOLOGIA.-En Espol-2A las unidades geológicas principales son:

Formación Macuchi-Cretácico

Intrusiones "graníticas"-terciario

Depósitos coluviales y aluviales-Cuaternario.

Las rocas de la formación Macuchi afloran en la parte norte y este de la cuenca del río Tixay. Está constituida por andesitas de color gris a verde oscuro, ligeramente mineralizadas y ocasionalmente con aspecto brillante, y por brechas gris-

verdoso silicificadas con mineralización específicamente de piritas (Aguayo, 1988).

Las rocas intrusivas se hallan en el sector oeste y sur de la cuenca. El contacto con la Fm. Macuchi se presenta unas veces fallado y con mineralización, y otras veces con aureolas de contacto que suelen presentar molibdenita. También se han descubierto corneanas con fuerte silicificación (Montenegro 1988).

Las rocas intrusivas que han sido identificadas son (Montenegro, 1988): tonalita, aplita, granodiorita? (más bien corresponde a una tonalita, no tiene feldespatos potásicos) y diorita. Las rocas intrusivas por los que drenan los quebradas Date Cuenta I y Date Cuenta II corresponden a una cuarzo diorita.

TECTONICA .- En base a levantamientos por radar (CLIRSEN, SAR 1982), se encontraron dos poblaciones de cizallamiento principales (Aguayo, 1986). El más antiguo afecta a la formación Macuchi, tiene rumbo principal N170° y rumbo conjugado N 120°. El sistema de fallas más reciente tiene como dirección principal N 50° y N 110° para el rumbo conjugado secundario. Estos serán los lineamientos regionales más importantes que hay en la región Espol-2A. Del reconocimiento estructural de la Q. Robles y del río Tixay, se estableció que existen 4 juegos principales de fracturas en el sector de aguas calientes que, en orden de importancia son:

N 30-60 W/vertical;

N 50-70 E/78-85 SE

N 45 W/40-50 S

NS-N 15 E/5-20 W

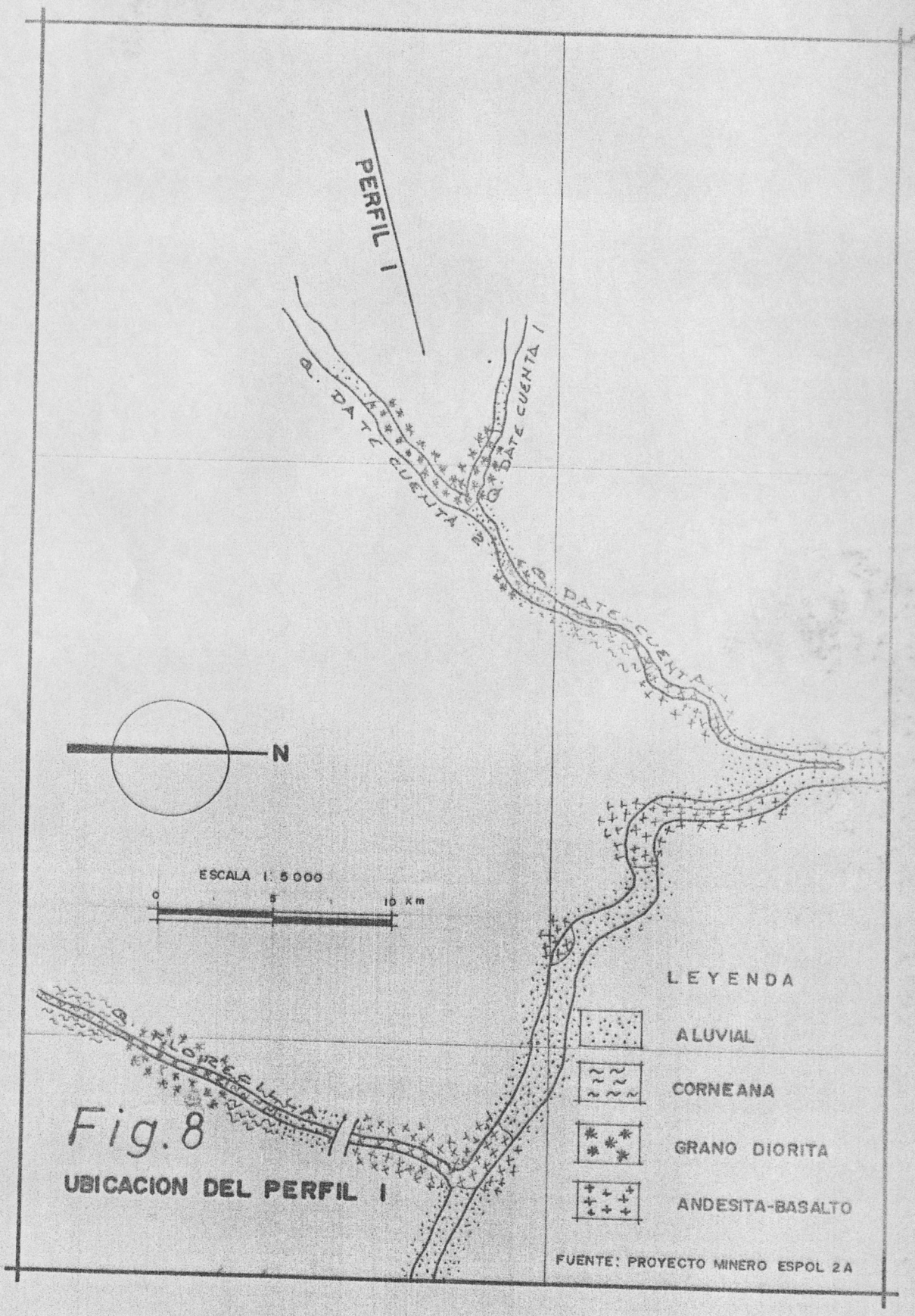



Fig. 8

UBICACION DEL PERFIL I

LEYENDA

-  ALUVIAL
-  CORNEANA
-  GRANO DIORITA
-  ANDESITA-BASALTO

FUENTE: PROYECTO MINERO ESPOL 2A

MINERALIZACION .- El agregado mineral más común en la cuenca del río Tixay es pirita+pirrotina+arsenopirita +marcasita+calcopirita+molibdenita+covelina+luzonita, la cual ha sido identificado en la Q. Robles y Q. Reyes; presentándose como mineralizaciones diseminadas, excepto en una veta de cuarzo con sulfuros E-0/60 N de 20 cm de espesor en las cumbres del Cerro Date Cuenta(Aguayo 1988). La molibdenita tiende a formar pequeños lentes centimétricos en el contacto entre las andesitas con el intrusivo.

Otras paragénesis identificados son: pirita+ arsenopirita +pirrotina +calcopirita +luzonita + covelina + pirita + arsenopirita +pirrotina.

Cabe mencionar, que las galerías hechas por los mineros que están trabajando en la zona, rara vez llegan al material fresco. Su trabajo se limita al material poco lixiviado que conforma el sombrero de hierro del yacimiento.

GEOQUIMICA.- El reconocimiento geoquímico regional demostró la existencia de fuertes anomalías de As, Sb, Pb, Zn, W, Mo e indicios de Au y Ag en las muestras de agua y sedimentos activos analizados (Aguayo y otros, 1986). Las concentraciones de estos elementos en los sedimentos alcanzan 218 ppm para Pb, 546 ppm para Zn, 1800 ppm Sb, 245 ppm Mo, 276 ppm W y 1600 ppm para arsénico. El mencionado trabajo evidenció 5 sectores geoquimicamente anómicos, uno de los cuales fue Aguas Calientes.

GEOQUIMICA DEL ARSENICO.- Los análisis realizados por el INEMIN, revelaron concentraciones de As en sedimentos activos desde 530 a 1600 ppm, con un promedio de 945 ppm. Según Aguayo y otros (1986), los valores altos de As en los sedimentos activos no muestran relación alguna con la litología y más bien parece indicar sistemas de vetas y vetillas con mineralización de sulfuros. En los análisis

efectuados en el presente estudio en tres muestras, se encontró que dichos valores eran exagerados con un factor de al menos ,10 veces.

MUESTRA	INEMIN	RENGEL(tesis)
T 803	918	48
T 850-1	704	12
T 852	530	6

Cabe señalar que el promedio de As en este tipo de muestras es de 1 a 3 ppm. Sin embargo, estos valores exagerados en nada cambian la interpretación realizada, pues como se observa al comparar los resultados , reflejan muy bien las diferencias relativas de concentración.

En los análisis de suelos encontré que el valor de fondo de 7 ppm subía a cerca de 10 ppm en aureolas de hasta 20 metros alrededor de los yacimientos. En los suelos sobreyacentes a las mineralizaciones, el contenido de As en el suelo varía entre 20 y 50000 ppm, según el contenido de As en la veta.

En análisis efectuados en vetas por la compañía Noranda (Anexo IV), se encontraron valores de As entre 5000 y 34000 ppm. En los mismos análisis se encontró que en el contacto entre la veta y el intrusivo existían 2000 ppm de As.

GEOQUIMICA DEL ORO.- En los sedimentos activos el oro ha sido detectado en forma libre , como partículas menores a 2 mm. Los análisis de oro con el método de la batea dieron resultados positivos para casi todos los afluentes del río Tixay.

En suelos, solo existen los análisis efectuados en esta tesis. En el perfil realizado en el Cerro Date Cuenta, las concentraciones de oro son de 100 a 4280 ppb. En las

muestras sobre las vetas, las concentraciones de oro en el suelo son siempre superiores a 400 ppb, y al igual que en el arsénico los valores dependen de la riqueza de la veta subyacente. Los resultados muestran un valor de fondo alto, que podría indicar una diseminación del oro en las rocas del Cerro Date Cuenta.

Los análisis efectuados en las rocas por la compañía Noranda de la zona, revelan concentraciones muy variables. En la brecha, los valores van desde 5 ppb (muestra 221), hasta 300 ppb (muestras 318 y 319), siendo el promedio de 161 ppb. En una cuarzo diorita con mineralización diseminada, determiné 968 ppb de oro. La mencionada compañía halló una concentración de 4270 ppb de oro (4.27 g/t) en el contacto entre una veta y el intrusivo (muestra 207), y de 16400 ppb (16.48 g/t) en la pared superior de la veta, y de 5 ppb en la pared inferior (Anexo IV).

En las vetas, las concentraciones de oro van desde 19600 ppb (muestra 108), hasta 132000 ppb (muestra 217). En una muestra tomada de un molino, hallé valores entre los 57000 y 63000 ppb.

T A B L A X I I

**PERFIL 1; ESPOL 2A.- Contenido de oro (ppb)
en suelos , según la ubicación (mts).**

UBICACION	HORIZONTE A	HORIZONTE B
0.0	252	193
2.0		291
4.0		243
6.0		196
8.0		280
10.0	155	196
15.0		151
20.0	317	254
30.0		182
40.0		100
50.0	406	196
60.0		195
80.0		390
100.0	244	196
120.0		310
140.0		4260
160.0		109
200.0	163	102
500.0		967
1000.0		389

3.2.2 RESULTADOS OBTENIDOS:

T A B L A X I

PERFIL 1; ESPOL-2A.- Contenido de arsénico (ppm)
según la ubicación (mts).

UBICACION	HORIZONTE A			HORIZONTE B		
	TAMICES					
METROS	70-140	140-200	< 200	70-140	140-200	<200
0.0	5	4	8	15	13	13
2.0						12
4.0						11
6.0						5
8.0						10
10.0	3	2	2	3	5	4
15.0						3
20			11			8
30.0						9
40.0						5
50.0	6	10	10	1	20	8
60.0						1
80.0						37
100.0			12			14
120.0						14
140.0						93
160.0						2
200.0	1	1	1	1	2	1
500.0						23
1000.0						10

FIG 9: ESPOL-2A PERFIL DE ORO

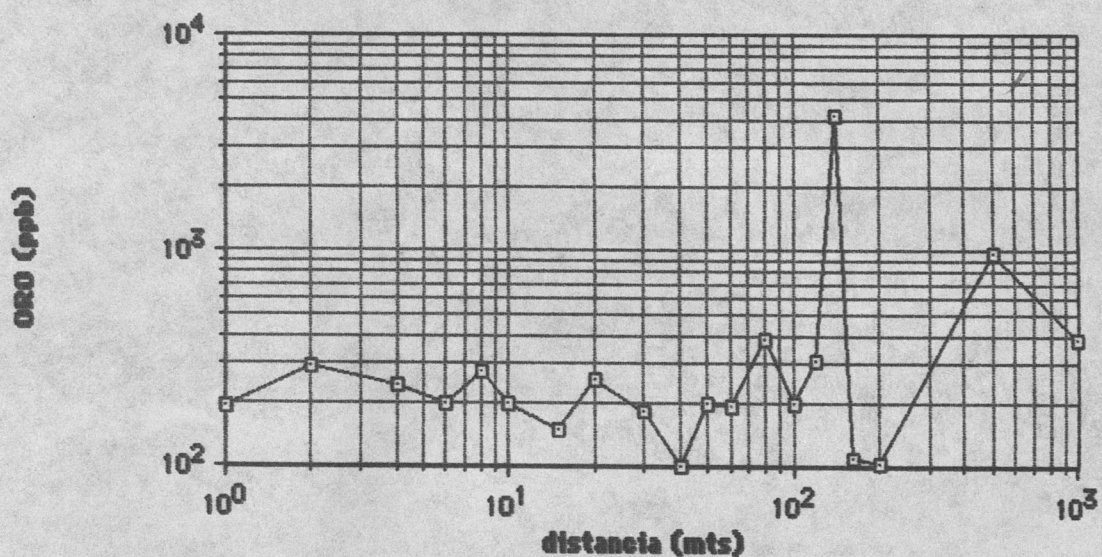
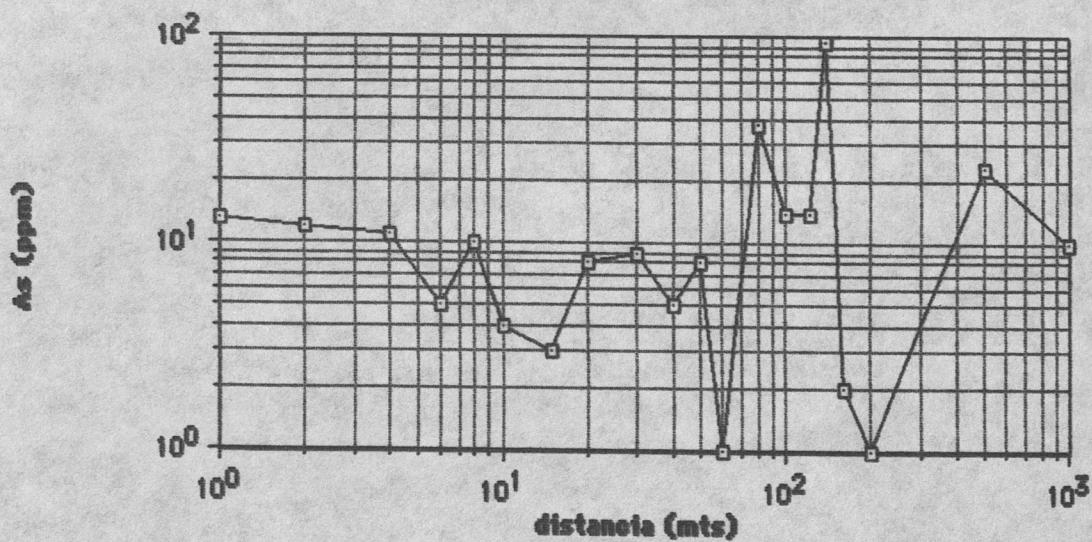


FIG. 10: ESPOL-2A PERFIL DE ARSENICO



Las figuras 9 y 10 son los perfiles de oro y arsénico en los suelos de Espol-2A. Puede observarse la semejanza entre los dos perfiles, que reflejan la asociación entre el oro y arsénico.

3.2.3 ANALISIS ESTADISTICO

PARAMETROS	ORO(ppb)	ARSENICO(ppm)
Valor mínimo	100	1
Valor máximo	4280	93
Rango	4180	92
Moda	196	8
Mediana	203	10
Media aritmética	413	12
Media geométrica	254	72
Desviación standar	802	18
Valor de fondo	250	10
Umbral	340	13
S'	1.36	1.3
S	0.133	0.114
C.V	0.05%	1.14%

CORRELACION DE RANGOS (R de Spearman).-

$$R_{26} = 1 - \frac{6(\sum \Delta^2 + T_x + T_y)}{n(n^2 - 1)} ; T_x = \sum_1^i \frac{t_j^3 - t_j}{26} = \frac{(4^3 - 4)}{26}$$

$$T_x = \frac{\sum_1^i [(3^3 - 3) + (2^3 - 2) + (2^3 - 2) + (3^3 - 3) + (3^3 - 3) + 3[(2^3 - 2)]]}{26}$$

$$T_y = 3.92$$

$$R_{26} = 1 - \frac{6(739 + 2.32 + 3.92)}{26(26^2 - 1)} = 1 - 0.25$$

$$R_{26} = 0.75$$

Según la tabla del Anexo II, con 26 datos y un coeficiente de significancia de 99%, la suma de cuadrados debe ser menor a 1475. Con las respectivas correcciones, la suma de cuadrados obtenida fue de 745.2, por lo que el coeficiente de correlación obtenido puede ser aceptable con 99% de confianza.

CORRELACION (r de Pearson).- Se usó en base a los logaritmos de las concentraciones, $r_{26} = 0.76$.

Este coeficiente puede ser aceptado con 99% de confianza (ver anexo I).

COEFICIENTE DE CORRELACION (δ de Lepeltier).- Usando como background de oro de 250 ppb, y de arsénico 10 ppb, se obtienen los siguientes resultados para los 26 datos graficados (Fig. 3.1):

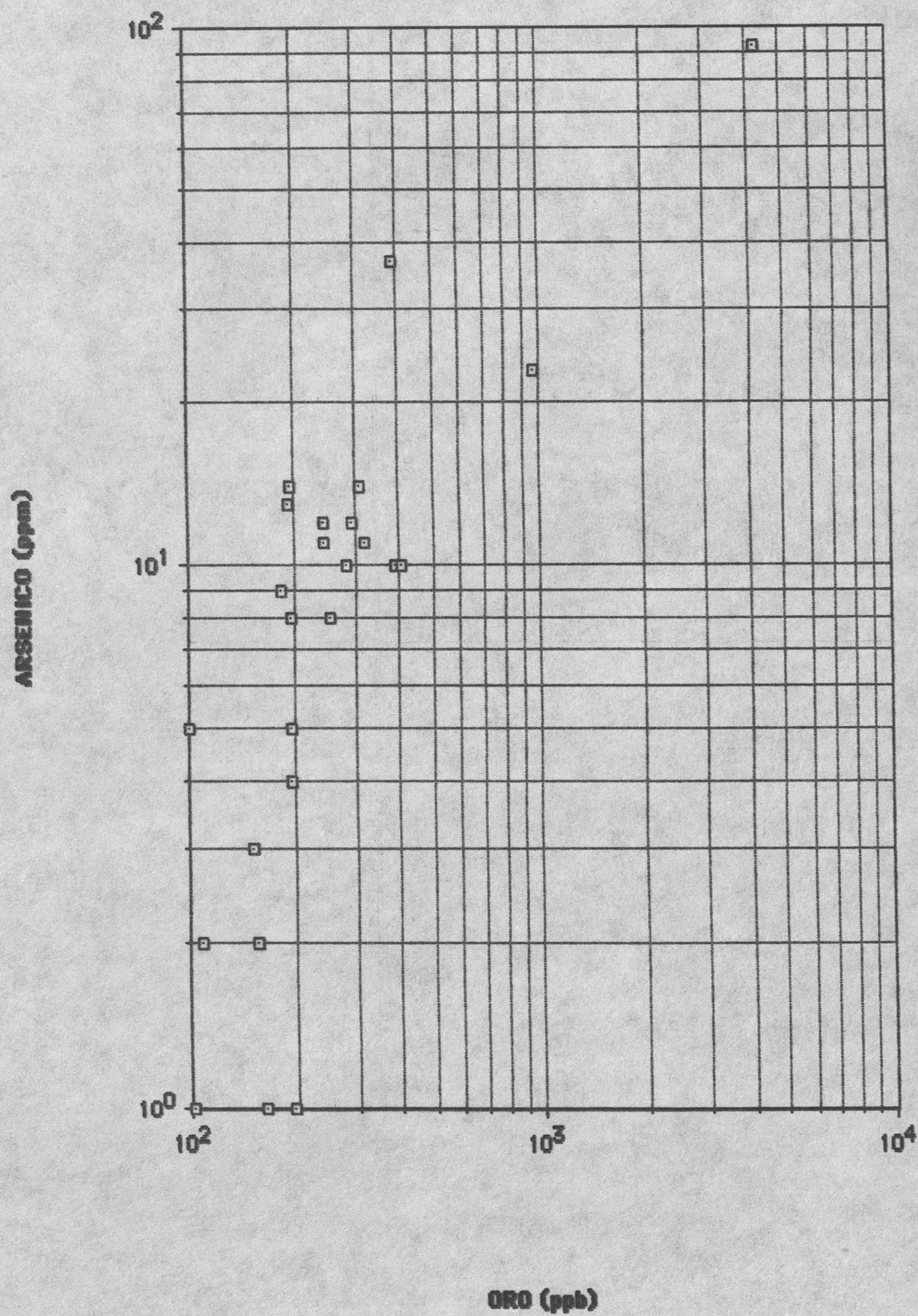
1. cuadrante , 8 puntos
 2. cuadrante , 2 puntos
 3. cuadrante , 12 puntos
 4. cuadrante , 4 puntos
- $n_1 = 20$ y $n_2 = 6$

$$\delta = \frac{\text{sen}[\pi/2(n_1 - n_2)]}{n_1 + n_2}$$

$$\delta = \frac{\text{sen}[\pi/2(20 - 6)]}{26}$$

$$\delta = 0.75$$

FIG. 11: CORRELACION GRAFICA, ESPOL-2A



3.3 PERFIL DE PRUEBA 2: MACUCHI

3.3.1 ASPECTOS GENERALES

ANTECEDENTES.- Desde el descubrimiento de las minas de Macuchi en el siglo XVIII, este yacimiento ha sido trabajado en forma discontinua. Entre los principales concesionarios de esta área debemos mencionar la South American Development Company, con el nombre de "Cotopaxy Exploration Company"; luego la Universidad Central del Ecuador con su "Programa Minero Macuchi" (P.M.M) y ,actualmente el "Bureau de Recherches Geologiques et Minières" (B.R.G.M) a través de su subsidiaria Ecuatomin S.A.

Este yacimiento junto al de La Plata dan el nombre al distrito minero Macuchi-La Plata. Ambos yacimientos han servido de ejemplo a diversos autores de yacimientos vulcano-sedimentarios tipo Kuroko en el Ecuador (Takedo,1964; Salazar,1986; Paladines,1989; Van Thournout,1987).

Con el propósito de evaluar la correlación oro-arsénico en un yacimiento singenético, se decidió efectuar un perfil de prueba en un depósito tipo Kuroko. Los dos yacimientos más conocidos de este tipo en el Ecuador. Macuchi y La Plata, presentan diferentes tenores de oro. Siendo el yacimiento de Macuchi más rico en oro que el de La Plata (12g/t respecto a 4g/t de oro en La Plata), fue escogido como sitio de muestreo para esta tesis.

UBICACION Y ACCESO.- Las minas de Macuchi se hallan a 47 Km al este de la ciudad de Quevedo. Se ubica en el occidente de la cordillera Occidental de los Andes, entre los 1500 y 2000 metros sobre el nivel del mar.

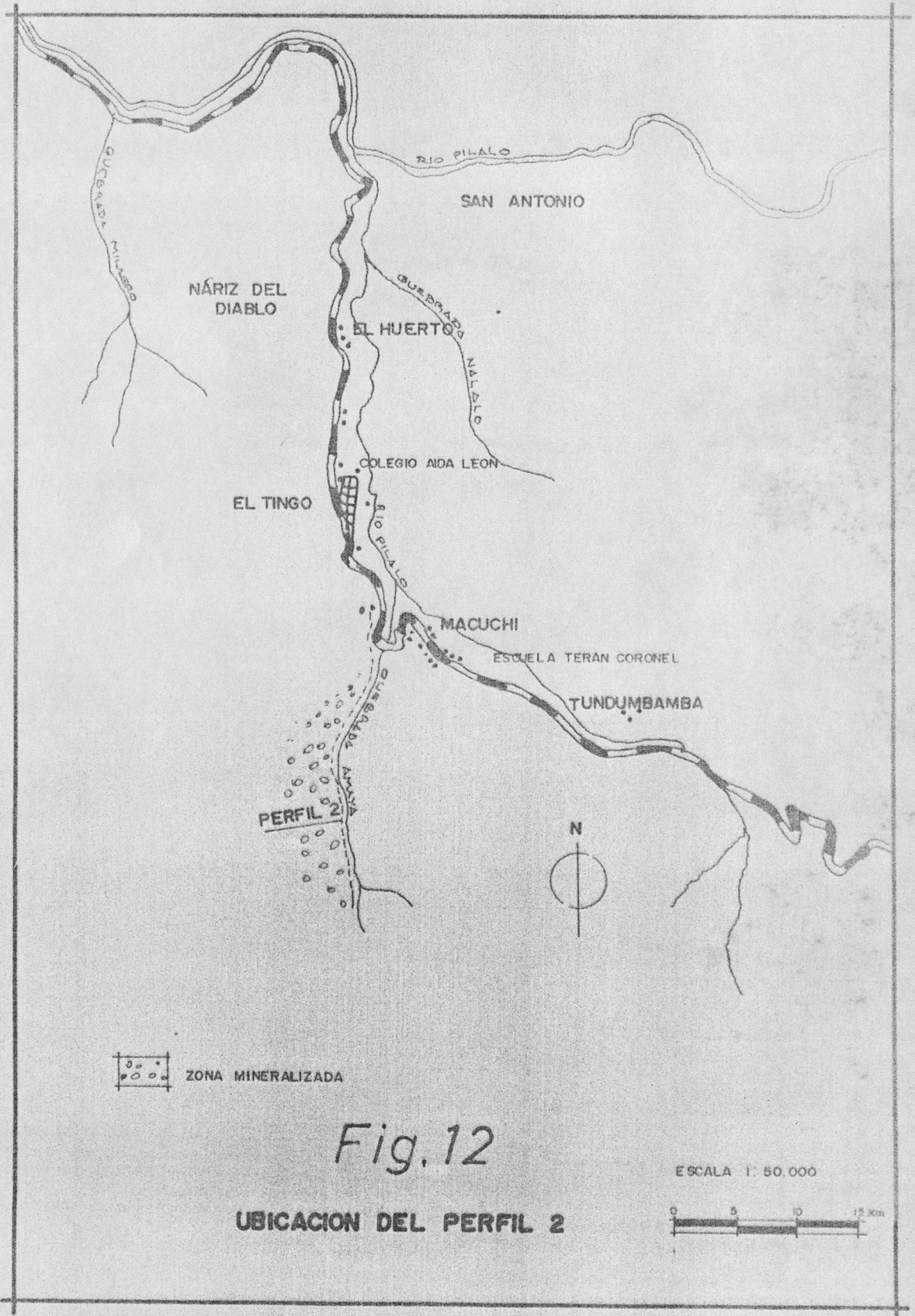


Fig. 12

UBICACION DEL PERFIL 2

ESCALA 1: 50.000



La zona minera se halla atravesada por el carretero Quevedo-La Maná-Latacunga. Entre la población de Quevedo y La Maná, el carretero es de primer orden; entre La Maná y Latacunga, el carretero es de tercer orden. El acceso a los sitios de muestreo, se hace siguiendo un desvío hacia el sur, 1 Km antes de llegar al recinto Macuchi (Fig. 12).

Geográficamente, corresponde al punto de coordenadas $79^{\circ}03'30''\text{W} - 0^{\circ}56'20''\text{S}$.

GEOLOGIA.— La geología de zona está dominada ampliamente por la Fm. Macuchi, la misma que toma el nombre de los afloramientos del pueblo de Macuchi: $0^{\circ}56'\text{S} - 7^{\circ}3'\text{W}$ (Bristow y Hoffstetter, 1977). En menor proporción se presentan rocas ígneas intrusivas de distinta naturaleza.

Bajo la denominación de Fm. Macuchi, se incluye un conjunto de rocas vulcano-sedimentarias y lavas, que han sido interpretadas como toleítas de arco insular. Dicho arco, denominado Macuchi por Feininger (1980), habría sido acresionado al continente sudamericano durante el Paleoceno. La causa de dicha acresión fue el taponamiento de la zona de subducción por la llegada del arco Macuchi (Feininger, 1980).

En el área, las rocas vulcano-sedimentarias comprenden areniscas, lutitas, limolitas volcánicas silíceas y brechas volcánicas. Las lavas están representadas por andesitas, diabasas, dacitas y basaltos. Interestratificados, en el tope de la secuencia de la formación Macuchi, se han descrito calizas arrecifales, como las de Uñacota y Tenefuente, que han dado fauna del Eoceno Medio.

Entre las rocas intrusivas terciarias que han sido halladas en la zona, tenemos: Granitos porfíricos, dioritas, monzogabros horbléndicos y horblenditas.

TECTONICA.— El principal rasgo estructural son las fallas de dirección N-S. Existen también sistemas de fallas transversales, pero de menor importancia. Una falla importante es la falla Mercedes en la antigua mina Macuchi, con rumbo N-S y buzamiento al W.

Una característica estructural importante, es el fuerte fracturamiento y plegamiento que han sufrido las rocas como consecuencia de la colisión del arco al continente.

MINERALIZACION.— El principal cuerpo mineralizado corresponde al depósito Mercedes, que se presenta concordante a la estratificación y en forma de un lente con una longitud de 100 metros y una potencia de 18 metros en la parte más gruesa. Otros pequeños lentes (Foto 12), se hallan distribuidos al este de la quebrada Amalla.

La mineralización consiste de calcopirita, pirita, bornita, blenda, galena, enargita, baritina y oro. Como productos de alteración se observan malaquita, azurita y limonita.

Takedo (1964), describe varios tipos de menas; la pirita compacta, la diseminada de pirita, la rica en calcopirita y la rica en esfalerita y galena. La ley promedio con que se extrajo el oro, entre 1930 y 1945 fue de 11.6 g/t.

La roca de caja presenta gran silicificación, con presencia de jaspes y mineralizaciones difusas de sulfuros, especialmente pirita.

Las descripciones de Takedo (1964) de la zona alterada y la presencia de litologías variables y estructuras complejas, hacen suponer que existen varios eventos de mineralización (Salazar, 1986).



BIBLIOTECA

FOTO 12: Mineralización de sulfuros masivos en lentes, Macuchi.



BIBLIOTECA

FOTO 13: Desarrollo de suelos completo con potente horizonte A, Macuchi.

La presencia de basaltos toleíticos, lavas calcoalcalinas y piroclastos; la existencia de rocas sedimentarias volcanoclásticas y el tipo de mineralización existente, sugieren que este sería un depósito exalativo vulcanógeno de tipo polimetálico, con Pb-Zn-Cu y Au-Ag. Este tipo de depósitos, según Maynard (1983), están mundialmente asociados con arcos de islas maduros. Es costumbre referirse a estos depósitos como "tipo Kuroko".

3.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS

T A B L A X I I I

PERFIL 2; MACUCHI.- Contenido de oro en suelos (ppb) según la ubicación(mts).

MACUCHI: CONCENTRACION DE ORO								
TAMICES								
UBICACION	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200
0	1530			1059	1005		55	8012
2								74
4								82
6					490			84
8								77
10			116	269	400		29	85
20								43
30				1806	367			3000

TABLA XIV, continuación

MACUCHI: CONTENIDO EN ARSENICO								
TAMICES								
UBICACION	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200
50								7
60								8
70								1
80								2
90								1
100			10	6			6	14
120								2
500			< 1					< 1
1000			4					1

FIG. 13: MACUCHI, PERFIL DE ORO

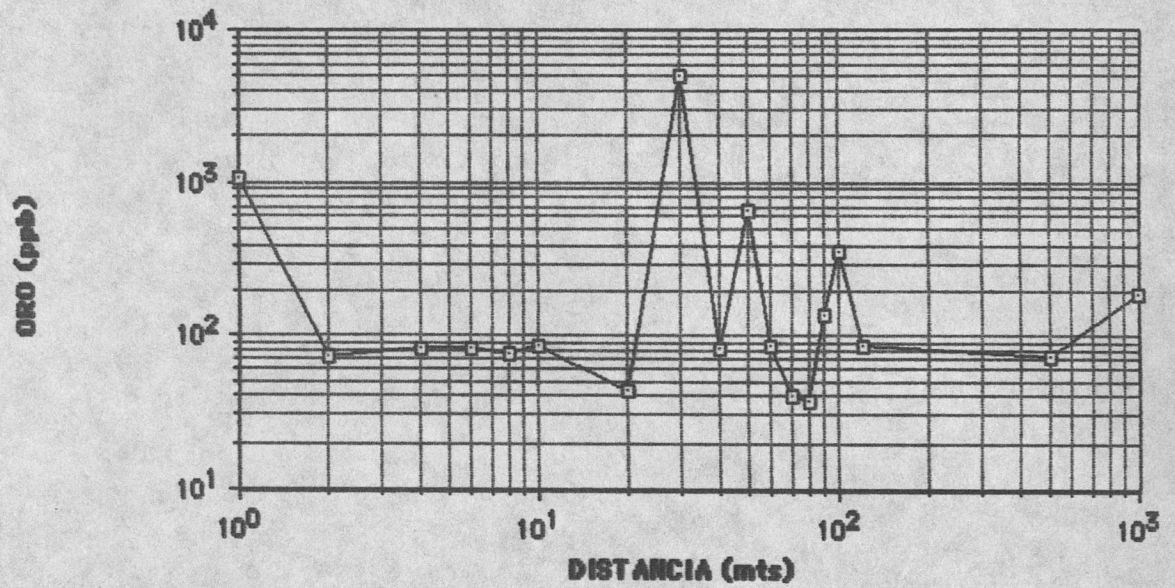
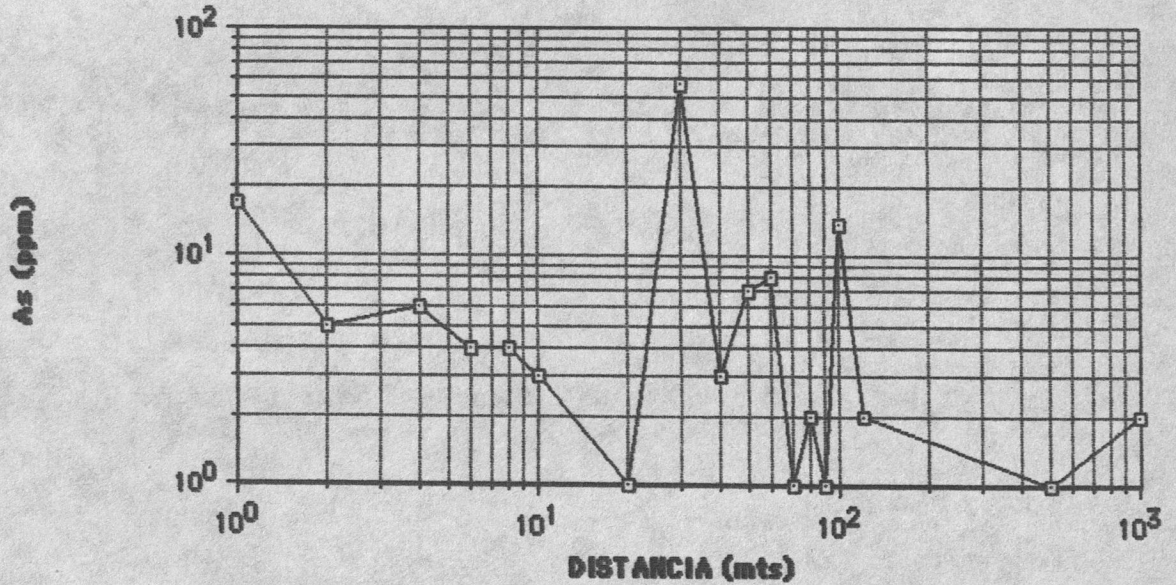


FIG. 14: MACUCHI, PERFIL DE ARSENICO



Las Figuras 13 y 14 corresponden a los perfiles de oro y arsénico para los suelos de Macuchi. Se observa la fuerte relación entre ambos elementos, reflejada en la semejanza de sus perfiles.

3.3.3 ANALISIS ESTADISTICO

PARAMETROS	ORO (ppb)	ARSENICO (ppm)
N	29	29
Valor mínimo	38	1
Valor máximo	4000	57
Rango	3962	56
Moda	82	1
Mediana	87	4
Media aritmética	498	8
Media geométrica	193	5
Desviación std.	902	12
Background	100	6
Thershold	850	18
S'	8.5	3
S	0.93	0.51
C.V	0.93%	9.3%

CORRELACION DE RANGOS (R) .- Considerando todos los datos, tendríamos:

$$R_{29} = 1 - \frac{6\sum(\Delta^2) \pm T_x + T_y}{n(n^2 - 1)}$$

$$T_x = \frac{\sum I_1^3 - T_1}{29} = \frac{(2^3-2) + (2^3-2) + (2^3-2)}{29} = 12/29 = 0.41$$

$$T_y = \frac{5(2^3-2) + (3^3-3) + (3^3-3) + (3^3-3) + (6^3-6)}{29} = 312/19 = 10.76$$

$$R_{29} = 1 - \frac{6(1434 + 0.41 + 10.76)}{29(840)} = 1 - 0.35$$

$$R_{29} = 0.65$$

Según el Anexo III, el valor admisible para la suma de la diferencia de cuadrados, es 2149 con 99% de significancia. El coeficiente $R_{29} = 0.65$, puede ser aceptado con 99% de confianza.

Cabe mencionar que, al restringir este análisis a los 22 análisis de muestras del pasante 200, el coeficiente asciende a $R_{22} = 0.78$ con 99% de significancia.

COEFICIENTE DE CORRELACION (r_m).- El coeficiente de correlación para los logaritmos de los valores, fue $r_{29} = 0.69$ con 99.9% de confianza (Anexo I).

Al analizar la correlación en los 18 puntos de muestreo, y comparando cuando existen muestras de los dos horizontes, el tenor de oro en el horizonte A con el tenor de arsénico en el

horizonte B, entonces el coeficiente se eleva significativamente a $r_{18} = 0.80$ con 99% de confianza.

COEFICIENTE DE CORRELACION (λ_n).- Utilizando el valor de fondo de oro $b = 100$ y de arsénico $b = 5.5$, tenemos que (Fig. 12):

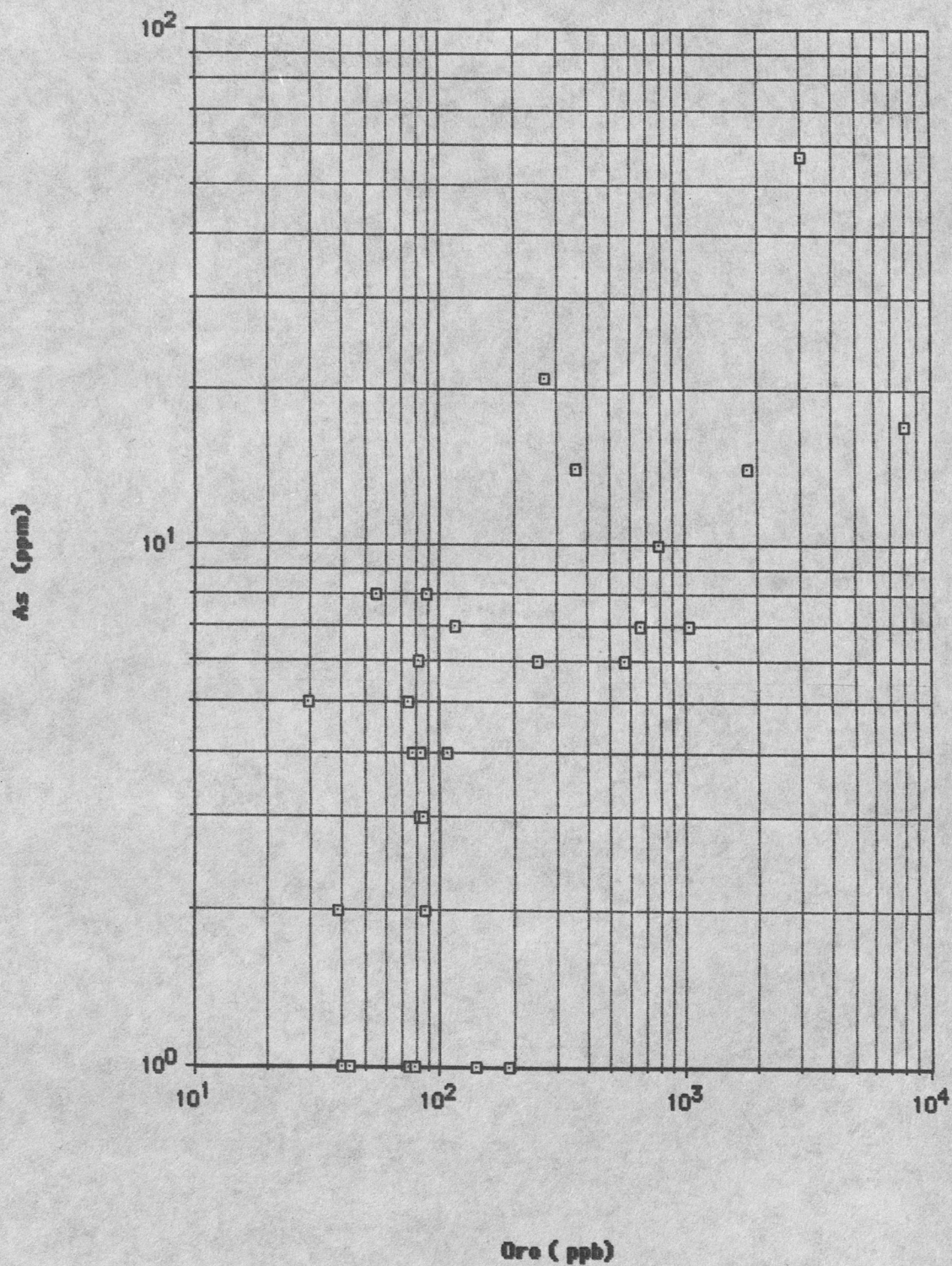
1. cuadrante ; 12 puntos
2. cuadrante ; 2 puntos
3. cuadrante ; 12 puntos
4. cuadrante ; 3 puntos

$$n_1 = 24 ; n_2 = 5$$

$$\lambda_{29} = \text{sen} [\pi/2(n_1 - n_2)]$$

$$\lambda_{29} = 0.86$$

FIG. 15: CORRELACION GRAFICA , MACUCHI



3.3 PERFIL DE PRUEBA 3: PONCE ENRIQUEZ

3.3.1 ASPECTOS GENERALES

ANTECEDENTES.— El depósito aurífero de Ponce Enriquez fue descubierto en las campañas de prospección realizadas por la compañía canadiense Copperfield, que laboró en el área "Ponce" hasta 1982, habiendo concluido con éxito los trabajos de exploración.

Más tarde, dicho depósito fue descubierto en 1983 por los mineros de la zona de Ponce Enriquez. A raíz de este hecho, la minería ilegal amplió su actividad, y en la actualidad los asentamientos se han expandido a las zonas de Bella Rica, San Miguel de Brasil, Shumiral y la Rica Ensellada.

UBICACION Y ACCESO.— La zona minera de Ponce Enriquez, se encuentra a 46 Km al noreste de Machala, al este de la cabecera parroquial Camilo Ponce Enriquez, en la provincia del Azuay. La mineralización se presenta en la cima de Mollepungo, que nace del nudo de Portete (Fig. 6) ,entre los 600 y 1200 metros sobre el nivel del mar.

El perfil de prueba se ubicó en el sector de la Rica Ensellada, junto a las vetas que alimentan el molino del Sr. Lavanda. Las mencionadas vetas llevan un rumbo N-S; el perfil se hizo en dirección N70E.

El acceso al área se inicia en el poblado de Ponce Enriquez, en el carretero Guayaquil-Machala. A partir de este punto se sigue un carretero de verano que asciende, en dirección Este, hasta la zona minera donde se halla el molino del Sr. Lavanda.

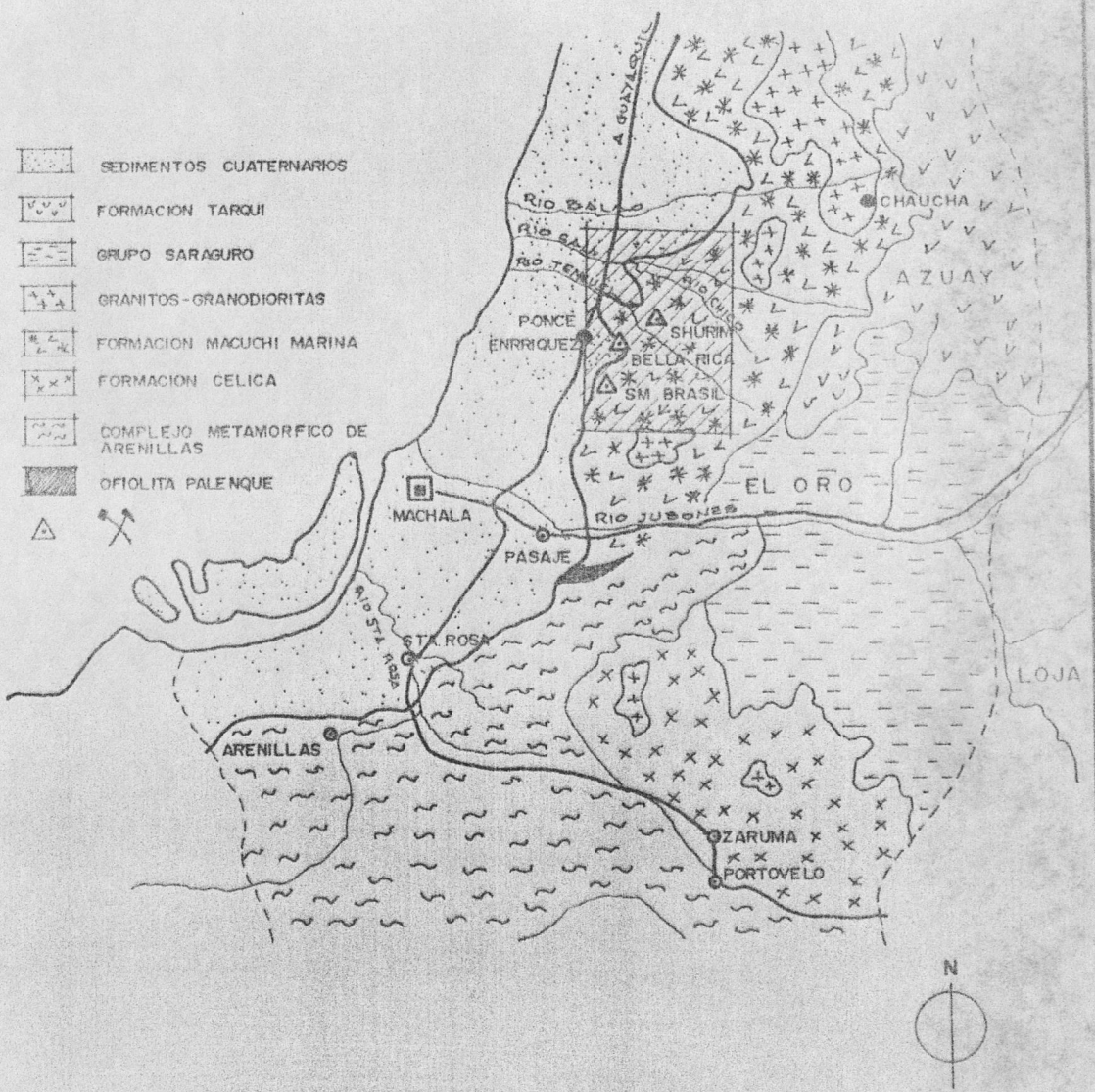
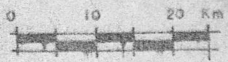


Fig. 16

UBICACION DEL PERFIL 3

ESCALA 1 : 1'000,000



GEOLOGIA.— En el distrito Ponce Enriquez se presentan rocas vulcano-sedimentarias de la formación Macuchi, entre las que se diferencian andesitas, basaltos, diabasas, brechas, espilitas, tobas, areniscas y lutitas intercaladas. Se presentan también intrusiones de granodiorita del terciario, que son responsables de los flujos hidrotermales.

El distrito Ponce Enriquez se halla en una zona geológicamente compleja, limitada al Norte por la falla Pallatanga y al sur por la "deflexión de Huancabamba", zona de transición entre los Andes Septentrionales y Centrales (Feininger, 1983). A esta zona de gran potencial minero, Paladines (1989) la denominó como "Zona Transversal Puná-Mendez".

TECTONICA Y MINERALIZACION.— Según Piedra (1988), "una orogenia, posiblemente asociada a la paleosubducción terciaria (Calacali-Palenque), originó al menos tres fases de fracturamiento tectónico". Estas estructuras no han sido identificadas en su naturaleza, aunque probablemente sean fallas.

Geoméricamente son:

- 1.- Estructuras N-S o N10E/60-45E
- 2.- Estructuras mineralizadas N45-55W/55E;y
- 3.- Fallas estériles que cortan a las anteriores con rumbo N64E.

Los minerales asociados a las vetas N-S son las siguientes: Pirrotina, pirita, arsenopirita, calcopirita, cuarzo y oro. En opinión de Piedra (1988), esta asociación establecería un nivel hipo a mesotermal. Cabe recordar que el perfil de prueba se realizó alrededor de vetas N-S, con las características mencionadas.

Según el referido autor, las vetas N45W presentan una mineralización correspondiente a un nivel epi a mesotermal, representado por una mineralización con hematita, limonita, pirita y calcopirita.

Las variaciones minerales en las vetas N-S, desde Bella Rica (1050 mts. s.n.m), hasta Tres Ranchos (830 mts. s.n.m), se dan de la siguiente manera:

En la cota alta predominan bandas de arsenopirita y pirita, con cantidades menores de pirrotina y calcopirita en una matriz cuarzosa; hacia las cotas inferiores aumenta la pirrotina (dominante), arsenopirita y calcopirita, formando un compuesto café-bronce, que sirve de guía a los mineros para obtener valores de hasta 800g/t. (Piedra, 1988).

3.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS

TABLA XV

PERFIL 3; Ponce Enriquez.- Contenido de oro (ppb), según la ubicación de la muestra (mts)

PONCE ENRIQUEZ : CONCENTRACION DE ORO (ppb)				
TAMICES				
DISTANCIA	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200
0		186	706	480
2		776		
4			1740	1538
6		1125		
8		355	270	400
		450	310	464

TABLA XV, continuación

PONCE ENRIQUEZ : CONCENTRACION DE ORO (ppb)				
TAMICES				
DISTANCIA	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200
10		114		
20		156	393	279
50		10460		330
70				
100		701		405
200				417
300				495

TABLA XVI
PERFIL 3; Ponce Enriquez.- Contenido de
arsénico (ppm) según la ubicación de la
muestra (mts).

PONCE ENRIQUEZ: CONCENTRACION DE As				
TAMICES				
DISTANCIA	< 70	70 - 140	140 - 200	< 200
0	82	28	42	
2		55		
4			270	180
6		142		
8		94	47	47
10		20		
20		79	51	20
50		11625	9775	8800
70		109		
100				14
200				16
300				20

FIG. 17: PONCE ENRIQUEZ, PERFIL DE ORO

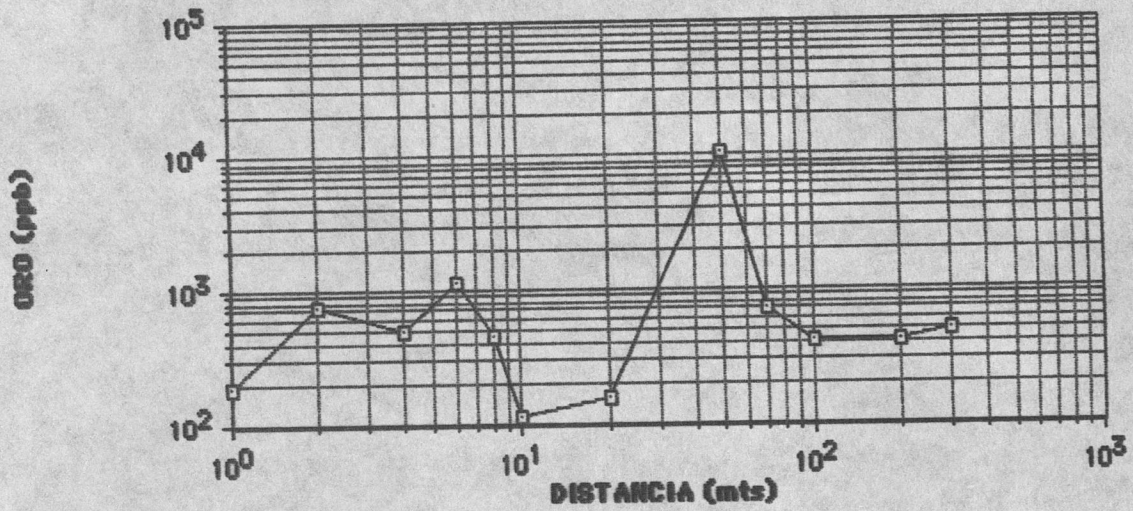
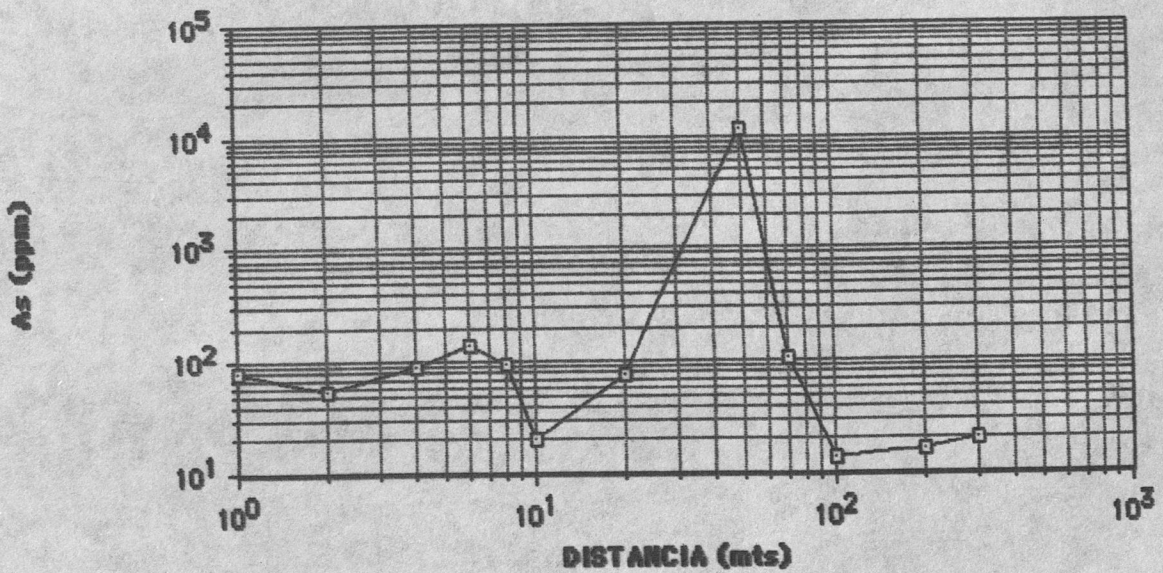


FIG. 18: PONCE .E., PERFIL DE ARSENICO



Las figuras 17 y 18 son los perfiles de oro y arsénico para los suelos de Ponce Enriquez. La semejanza entre ambos perfiles indica la alta relación entre el oro y el arsénico en estos suelos.

3.3.3 ANALISIS ESTADISTICO

PARAMETRO	ORO(ppb)	ARSENICO(ppm)
N	22	22
Valor mínimo	114	14
Valor máximo	10460	11625
Rango	10346	11611
Moda	480	20
Mediana	480	60
Media aritmética	1407	1004
Media geométrica	615	86
Desviación estandar	2704	3040
Valor de fondo	700	65
Umbral	4000	160
S'	5.71	2.67
S	0.76	0.43
C.V	0.11%	0.66%

CORRELACION DE RANGOS (R).-

$$R_n = 1 - \frac{6[\sum \Delta^2] \pm Tx + Ty}{n(n^2 - 1)}$$

$$Tx = \frac{\sum_{i=1}^1 (t_i^3 - t_i)}{22} = \frac{2^3 - 2}{22} = 0.273$$

$$Ty = \frac{\sum_{i=1}^2 (t_i^3 - t_i)}{22} = \frac{(3^3 - 3) + (2^3 - 2)}{22} = \frac{24 + 6}{22} = 1.36$$

$$R_{22} = 1 - \frac{6(645 + 0.273 + 1.36)}{22(484 - 1)}$$

$$R_{22} = 1 - 0.36$$

$$R_{22} = 0.64$$

El coeficiente obtenido, representa la correlación para 22 análisis, sin restricciones del tamiz empleado, puede ser aceptado con un nivel de confianza del 99% (Anexo III). Si calculamos el coeficiente con datos escogidos en cuanto al tamiz empleado, el coeficiente aumenta a 0.74 o a 0.73, según se analice la fracción de 70 a 140 mesh, o menor a 200 mesh, respectivamente (ambos con 95% de confianza).

CORRELACION (r).- La correlación existente entre los logaritmos de las concentraciones de arsénico y de oro, en los 22 análisis efectuados, es $r_{22} = 0.86$. Para las muestras analizadas en el pasante 200 mesh, el coeficiente sube a $r_9 = 0.96$; los del tamiz 70-140, $r_9 = 0.89$. Todos estos coeficientes pueden ser aceptados con un 99.9% de confianza (Anexo I).

CORRELACION GRAFICA (δ).- Debido a que existe una diferencia significativa entre el valor de fondo para arsénico (60 ppm) y la media geométrica del arsénico (87 ppm), se optó por tomar como eje del gráfico de correlaciones la media geométrica. Considero que en casos de poblaciones complejas y con pocos datos, como es el caso, la determinación gráfica del valor de fondo es dudosa, y debería usarse la media geométrica. En el caso del oro, la diferencia entre la media geométrica (616 ppb) y el valor de fondo (700 ppb), no es significativa, por lo que se usó como eje del gráfico de correlación al valor de fondo. Con los ejes mencionados tenemos:

Primer cuadrante; 6 ptos.

Segundo cuadrante; 2 ptos.

Tercer cuadrante; 12 ptos.

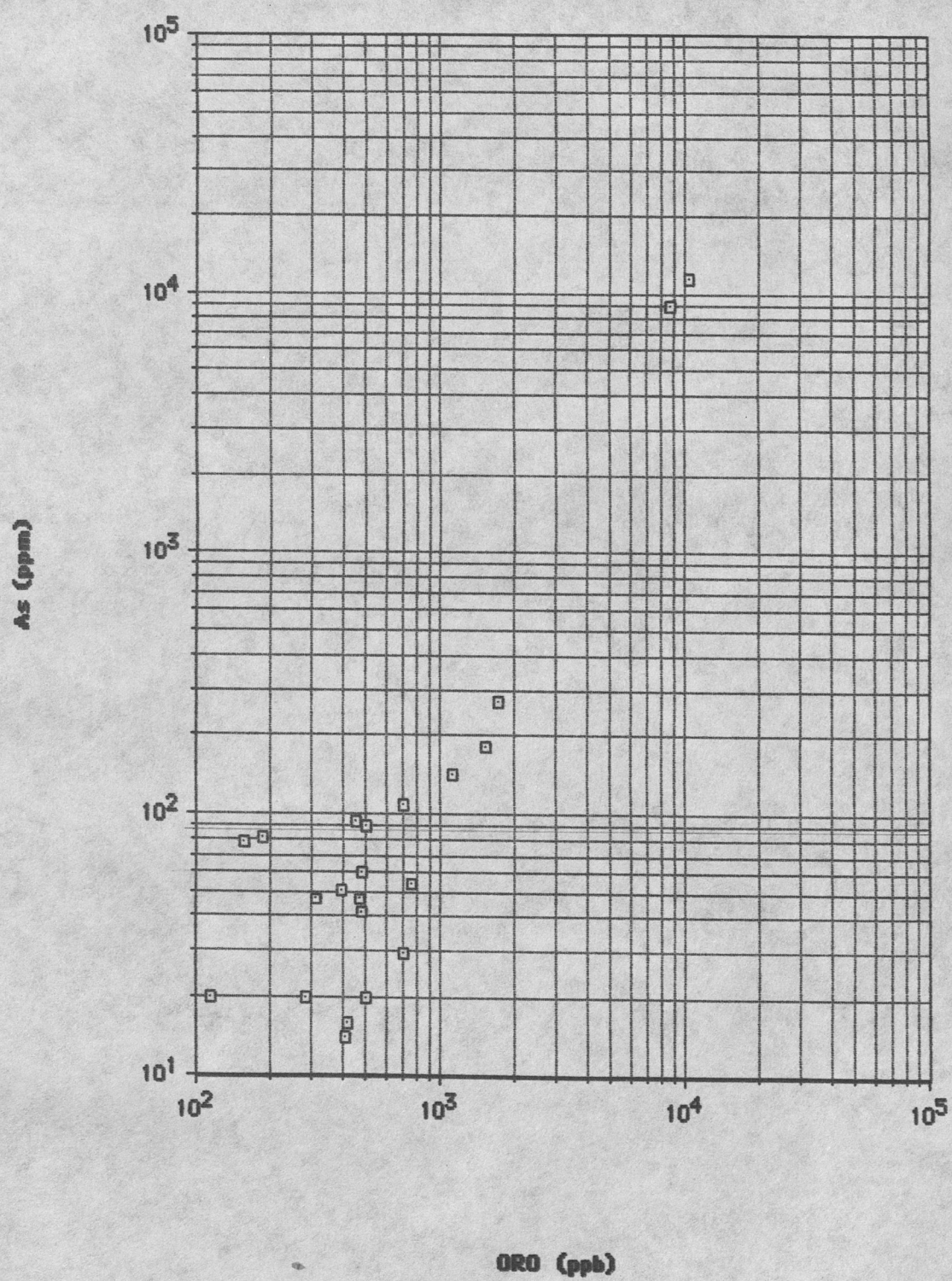
Cuarto cuadrante; 2 ptos.

$$n_1 = 18 ; n_2 = 4$$

$$\delta = \frac{\text{sen}[\pi(18-4)]}{2 \cdot 22}$$

$$\delta = 0.84$$

FIG. 19: CORRELACION GRAFICA, P. ENRIQUEZ



CONCLUSIONES

Los métodos analíticos son un criterio fundamental para evaluar la aplicación de un elemento guía; por esta razón se analizarán las experiencias que con los métodos de análisis para oro y arsénico ha tenido el autor.

ANALISIS DE ARSENICO

Los análisis de arsénico son en general rápidos, sencillos y de muy bajo costo. El análisis fotométrico para arsénico que se empleó en el laboratorio, permite determinaciones muy confiables en los suelos.

Pueden elaborarse cerca de 40 análisis hombre/día, y los equipos y reactivos requeridos, los hacen adecuados para ser realizados en un campamento base. en el campo. Cada determinación tiene un costo aproximado de 2200 a 2600 sucres.

El análisis de arsénico con varillas permiten determinaciones aún más sencillas y económicas que el análisis fotométrico, lo que unido a lo portátil del kit de análisis, lo hace ideal para su uso como método de pre-orientación en el campo. Se pueden hacer hasta 60 determinaciones hombre/día, y el costo por ensayo es de unos 1200 a 1500 sucres.

ANALISIS DE ORO

La determinación de oro por SAA, provee resultados con un límite de detección y una exactitud que lo hace ideal para propósitos de prospección de oro en suelos. Sin embargo, el método es sumamente costoso, lento, y complejo, además los equipos usados son de tal volumen y delicadeza, que se hace imposible su movilización al campo. Con el procedimiento de análisis usado en este trabajo, se pueden hacer hasta 18 determinaciones

hombre/día, y los costos de análisis para cada muestra son de 8000 a 10000 sucres.

CORRELACION ORO-ARSENICO

El factor de mayor importancia para decidir el uso de un elemento como guía de otro, es el grado de correlación entre los dos elementos. El estudio de la correlación entre oro y arsénico se aplicó a los datos provenientes del análisis químico de las muestras tomadas en los perfiles de prueba en Ponce Enriquez, ESPOL-2A y Macuchi.

PONCE ENRIQUEZ.- La zona de muestreo presenta un background elevadísimo tanto para oro como para arsénico. La correlación de estos dos elementos, en los suelos analizados, es de 0.84, lo que indica una relación muy intensa.

ESPOL-2A.- Los valores de oro y arsénico son elevados, pero seguramente deben ser mayores en zonas más cercanas a la mineralización, que ha mostrado un fuerte enriquecimiento en arsénico. La correlación entre oro y arsénico en los suelos es alta 0.75, indicando una relación intensa. Este coeficiente, si bien es alto, se lo considera bajo al observar la fuerte asociación entre el oro y el arsénico en las vetas, analizadas por la compañía Noranda (Anexo III).

MACUCHI.- Fue la única zona de muestreo donde se observó un desarrollo de suelos completo (Foto 13). En estas condiciones, se puede concluir que el arsénico y el oro tuvieron diferente movilización en el perfil. Mientras el oro muestra un enriquecimiento en el horizonte húmico (A), el arsénico se enriquece en el horizonte B. La correlación entre oro y arsénico, en los suelos de Macuchi, fué la más alta obtenida en esta tesis (0.85), poniendo de manifiesto una relación muy intensa entre estos elementos.

Además, se analizó también un pequeño grupo de muestras de suelos del Suroriente del país, las que aquí se denominarán "Nambija". Si bien no existen datos precisos sobre la geología y tipo de mineralización en la zona de muestreo, y el número de muestras es pequeño, se determinó que la relación entre el oro y el arsénico ($\rho = 0.77$) seguía la tendencia observada en los otros distritos auríferos estudiados. La posibilidad de usar con éxito el arsénico para la búsqueda del oro en esta zona se ve apoyada por el fuerte enriquecimiento de arsénico en el skarn de Nambija

(45 ppm), según análisis por fluorescencia de rayos x efectuados en el Geological Survey of West Germany (Pillajo, 1983).

GENERAL

La existencia de métodos analíticos sencillos, rápidos y económicos para el arsénico, lo complejo, costoso y lento de los análisis de oro, y la alta correlación entre el oro y el arsénico en suelos de distintos tipos de yacimientos, nos llevan a justificar totalmente el uso del contenido de arsénico en suelos como guía en la búsqueda de yacimientos auríferos primarios en el Ecuador.

RECOMENDACIONES

- 1.- Continuar la investigación sobre el uso de las varillas colorimétricas para la determinación de arsénico en el campo. Ampliar el kit de análisis para arsénico de Merck, para posibilitar su uso en muestras geológicas, con; KI, SnCl, KOH, e implementos para fundición.
- 2.- Hacer uso del espectrofotómetro SQ-115 para la determinación del arsénico por fotometría, pudiendo ser usado este equipo en pequeños laboratorios de campo.
- 3.- Hacer uso de los análisis de oro por absorción atómica, que aquí se emplearon, como un método confiable para la medición de oro en muestras de prospección, tratando de acompañarlos con análisis de otros elementos y materiales.
- 4.- Buscar análisis de oro que hagan más sencilla y económica la determinación de este elemento en las campañas de prospección. Debe investigarse la posibilidad de usar el oro soluble en aguas (Zhukono, 1979) de los suelos húmicos como una alternativa de análisis que elimine los problemas de preparación y tamaño de las muestras para oro.

5.- Continuar la investigación sobre la relación oro-arsénico en suelos, incorporando al estudio, muestras de suelos de otros yacimientos.

6.- Los resultados de esta tesis llevan a recomendar, sin restricciones de ningún tipo, el análisis de análisis del contenido de arsénico en suelos como una guía económica, sencilla y confiable para la búsqueda de mineralizaciones auríferas primarias en el país.

ANEXOS

ANEXO I

VALORES CRITICOS DEL COEFICIENTE DE CORRELACION DE PEARSON, SEGUN EL GRADO DE LIBERTAD ($f = n - 2$).

f	r				
	0.100	0.050	0.020	0.010	0.001
1	0.98769	0.99692	0.999507	0.999877	0.9999988
2	0.90000	0.95000	0.980000	0.990000	0.999000
3	0.8054	0.8783	0.93433	0.95873	0.99116
4	0.7293	0.8114	0.8822	0.91720	0.97406
5	0.6694	0.7545	0.8329	0.8745	0.95074
6	0.6215	0.7067	0.7887	0.8343	0.92493
7	0.5822	0.6664	0.7498	0.7977	0.8982
8	0.5494	0.6319	0.7155	0.7646	0.8721
9	0.5214	0.6021	0.6851	0.7348	0.4871
10	0.4973	0.5760	0.6581	0.7079	0.8233
11	0.4762	0.5529	0.6339	0.6835	0.8010
12	0.4575	0.5324	0.6120	0.6614	0.7800
13	0.4409	0.5139	0.5923	0.6411	0.7603
14	0.4529	0.4973	0.5742	0.6226	0.7420
15	0.4124	0.4821	0.5575	0.6055	0.7246
16	0.4000	0.4683	0.5425	0.5897	0.7084
17	0.3887	0.4555	0.5285	0.5751	0.6932
18	0.3783	0.4438	0.5155	0.5614	0.6787
19	0.3687	0.4329	0.5034	0.5487	0.6652
20	0.3598	0.4227	0.4921	0.5368	0.6524
25	0.3233	0.3809	0.4451	0.4869	0.5974
30	0.2960	0.3494	0.4093	0.4487	0.5541
35	0.2746	0.3246	0.3810	0.4182	0.5189
40	0.2573	0.3044	0.3578	0.3932	0.4896
45	0.2428	0.2875	0.3384	0.3721	0.4648
50	0.2306	0.2732	0.3218	0.3541	0.4433
60	0.2108	0.2500	0.2948	0.3248	0.4078
70	0.1954	0.2319	0.2737	0.3017	0.3799
80	0.1829	0.2172	0.2565	0.2830	0.3568
90	0.1726	0.2025	0.2422	0.2673	0.3375
100	0.1638	0.1946	0.2301	0.2540	0.3211

ANEXO II

VALORES CRITICOS DE LA SUMA DE CUADRADOS DE LA DIFERENCIA ENTRE SERIES DE NUMEROS.

NUMERO MUESTRAS	NIVEL DE SIGNIFICANCIA, %	
	5	1
5	0-40	-----
6	4-66	0-70
7	12-100	4-108
8	22-146	10-158
9	40-200	24-216
10	61-269	39-291
11	88-352	58-382
12	121-451	84-488
13	163-565	115-613
14	213-697	154-756
15	272-848	201-919
16	342-1018	257-1103
17	423-1209	322-1310
18	515-1423	398-1540
19	629-1659	484-1796
20	740-1920	583-2077
21	873-2207	695-2385
22	1022-2520	820-2722
23	1187-2861	960-3088
24	1370-3230	1115-3485
25	1570-3630	1287-3913
26	1789-4061	1475-4375
27	2028-4524	1681-4871
28	2287-5021	1906-5402
29	2569-5551	2149-5971
30	2873-6117	2414-6576
31	3199-6721	2700-7220
32	3550-7362	3008-7904
33	3926-8042	3338-8630
34	4328-8762	3693-9387
35	4757-9523	4073-10207
36	5213-10327	4476-11064
37	5698-11174	4908-11964
38	6213-12065	5366-12012
39	6758-13002	5863-13907
40	7334-13086	6367-14953

ANEXO III

ANÁLISIS DE ORO Y ARSENICO EN ESPOL-2A, EFECTUADOS POR NORANDA.

MUESTRA	DESCRIPCION	Au (ppb)	As (ppm)
105	Vetilla en pared de cauce.	201	n.d
107	Brecha en cauce de quebrada, Q. Danta.	20	n.d
218	Brecha en cauce de quebrada, Q. Danta.	300	n.d
219	Brecha en cauce de quebrada, Q. Danta.	100	n.d
220	Brecha en cauce de quebrada, Q. Danta.	180	n.d
221	Brecha en cauce de quebrada, Q. Danta.	51	n.d
108	Calcopirita y cuarzo en andesita.	19600	5000
109	Mineralización rica en arsenopirita, cerca a tune	29500	40000
215	Mineralización rica en arsenopirita, cerca a tune	57800	≈ 320000
216	Mineralización rica en arsenopirita, cerca a tune	39400	≈ 320000
217	Mineralización rica en arsenopirita, cerca a tune	132000	≈ 320000
205	Piso de veta.	16400	30000
206	Techo de veta.	51	n.d
207	Contacto entre veta e intrusivo.	4270	2000
208	Muestra de molino.	36200	50000

n.d ; no hay dato.



BIBLIOTECA



BIBLIOTECA

ANEXO IV

NAMBIJA

1.- TABLA DE RESULTADOS:

NAMBIJA; LINEA 1

MUESTRA, N°	Arsénico (ppm)	Oro (ppb)
1	7	25
2	1	25
3	1	25
4	1	44
5	6	138
7	6	89
8	9	89
9	4	44
10	8	179

2. CORRELACION DE LEPELTIER

Considerando a la media geométrica como equivalente del valor de fondo, tenemos:

Oro; $X_g = 56.4$ ppb

Arsénico; $X_g = 3.3$ ppm

$N_1 = 7$

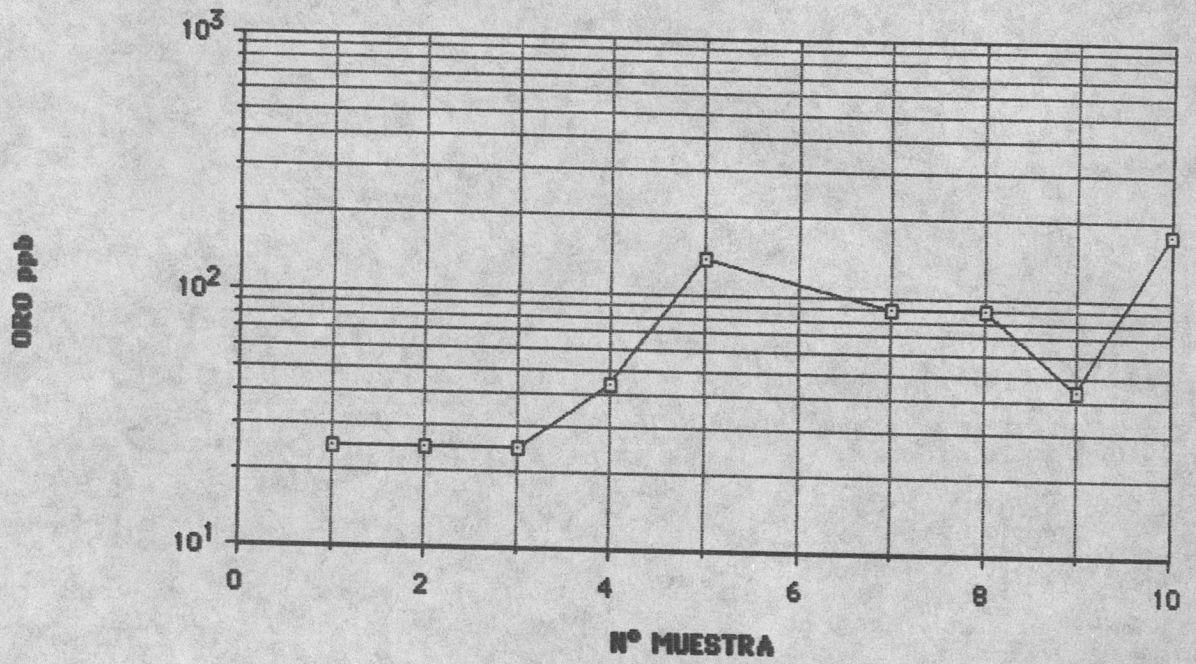
$N_2 = 2$

$$\partial = \text{sen} \left[\frac{\pi}{2} \frac{(N_1 - N_2)}{(N_1 + N_2)} \right]$$

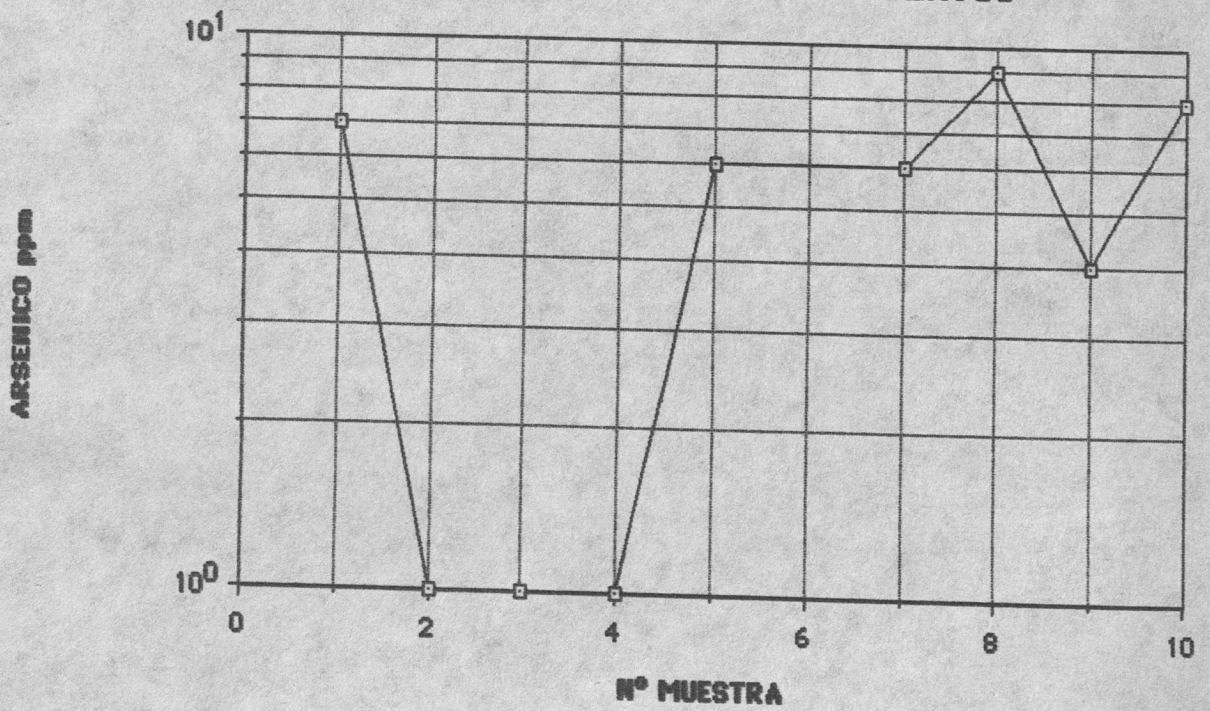
$$\partial = \text{sen} \left[\frac{\pi}{2} \frac{(7 - 2)}{(7 + 2)} \right]$$

$$\partial = 0.77$$

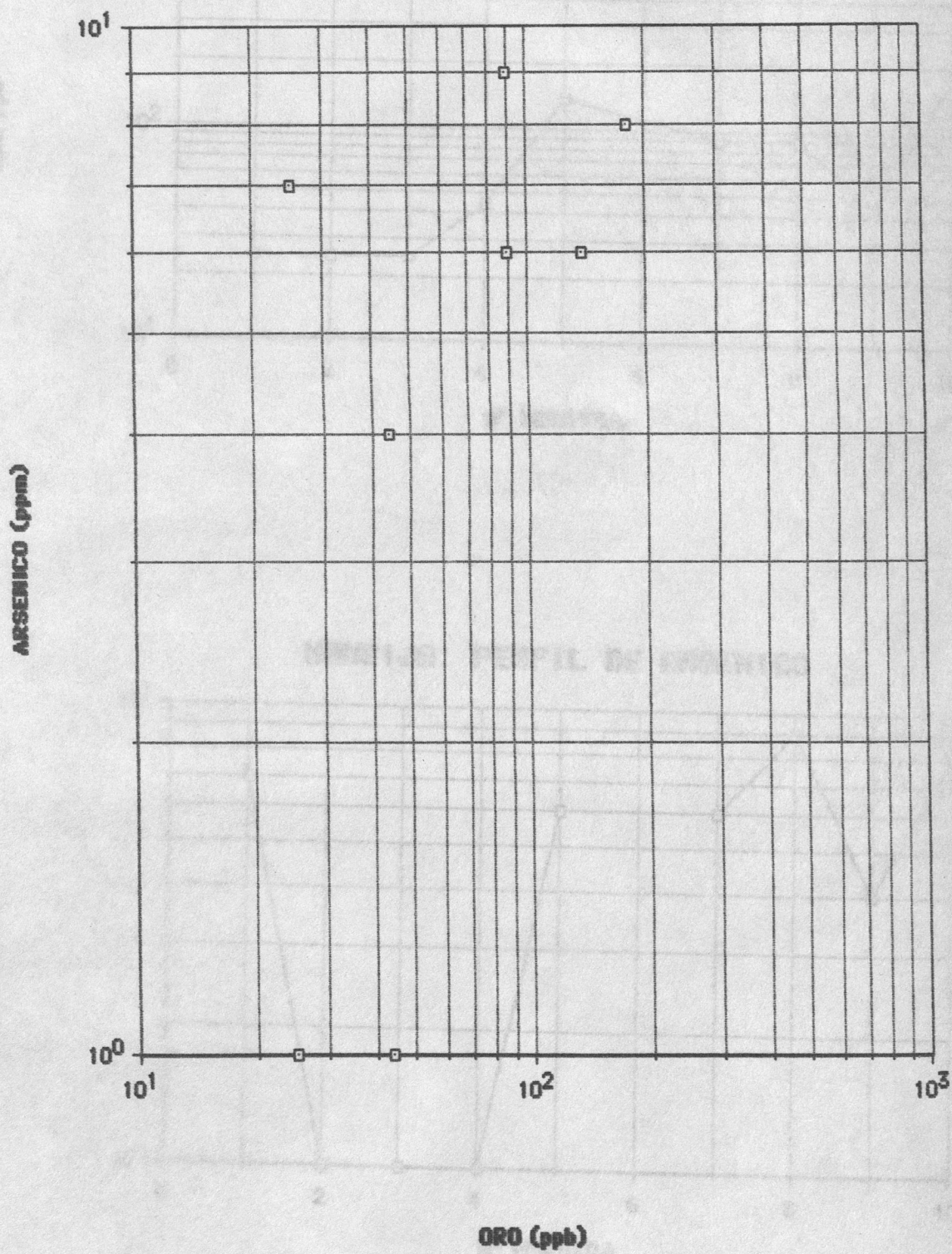
NANBIJA: PERFIL DE ORO



NANBIJA: PERFIL DE ARSENICO



CORRELACION GRAFICA , NAMBIJA



B I B L I O G R A F I A

- 1.- AGUAYO. S., KOLLER . B. , TORRES . R. , BARQUET .J. , GUERRA .R.,
Prospección geoquímica regional en el área ESPOL-2A, Memorias del
IV Congreso ecuatoriano de ingenieros geólogos de minas y petroleos,
Tomo II, Quito , 1986, págs. 75-96.
- 2.- AGUAYO. S., Informe de Avance del proyecto ESPOL-2A, Inédito,
Guayaquil, 1988, págs.16-48.
- 3.- ALMOND. H.Y. , Field methods for the determination of traces of
arsenic in soils -- Confined - spot procedure using a modified Gutzzeit
aparatus: Analytical Chemistry, V:25, no. 11, 176 págs.
- 4.- ANTWEILER. J.C., and CAMPBELLE. W.L., Application of gold
compositional analysis to mineral exploration in the United States,
Journal of Geochemical Exploration, 1977, V. 8, págs.17-29.
- 5.- BEUS. A.A., and GRIGORIAN. S.V., Geochemical exploration methods
for mineral deposits, Applied Publishing Ltd , Illinois U.S.A , 1977,
287 págs.

- 6.- BOYLE. R.W., The Geochemistry of gold and its deposits, Geological Survey of Canada., Bull 280, 1979, 584 págs.
- 7.- BRISTOW. C.D. y HOFFSTETTER. R., Lexico estratigráfico internacional, Vol. V , Fasc. 5 , Segunda edición, Ecuador, 1977, 412 págs.
- 8.- BROOKS. R.R., HOLZBECHER. J., RYAN. D.E., Horsetails (Equisetum) as indirect indicators of gold mineralization, Journal of Geochemical Exploration, 1981, V:16, págs. 21-26.
- 9.- BROWN. B.W. y HILCHEY. G.R., Sampling and analysis of geochemical materials for gold. In, Geochemical Exploration 1974 (editors I. L. Elliott and W.K. Fletcher), págs.683-690.
- 10.- CARLIER. E., y otros, Manual de laboratorio del Instituto Ecuatoriano de Minería, sin publicar, 1984.
- 11.- ERDMAN. J.A., OLSON. J.C. , The use of plants in prospecting for gold: A brief overview with a selected bibliography and topics Index, Journal of Geochemical Exploration., 1985, V:24, págs.281-304.
- 12.- FEININGER.T., Allochthonous terranes in the Andes of Ecuador and northwestern Perú, Canadian Journal of Earth Sciences, 1987, V:24, págs.266-278.
- 13.- FEININGER.T. , and BRISTOW.R., Cretaceous and paleogene geologic history of coastal Ecuador, Geologische Rundschau, 1980, V:69,

págs.849-874.

14.- FLETCHER.R.W., Analytical methods in geochemical prospecting, Vol. 1 of Handbook of exploration geochemistry, Elsevier Science publishers, Amsterdam, 1981, 98 págs.

15.- GOLDSCHMIDT.V.M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, Journal of Chemical Society, 1937, págs.655-673.

16.- GOTTFRIED.T., y otros , 1969, en Boyle 1979.

17.- GOVETT . G . J . S., DOVOS. V. J., SMITH . S . ., Exploration rock geochemistry for gold, Parkes , New South Wales, Australia, Journal of Geochemical Exploration, 1984 , V:21, págs.175-191.

18.- GREGOIRE. D.C., Selective extraction of organically bound gold in soils, lake sediments and stream sediments., Journal of Geochemical Exploration, 1985, V:23, págs.299-313.

19.- HARRIS .J. F. , Sampling and analytical requirements for effective use of geochemistry in exploration for gold. In: Precious metals in the Northern Cordillera, p.p. 53-67 ; The Association of Exploration Geochemists, Spec. V:10, págs.53-67.

20.- JONES. K.C., Gold, Silver and other elements in aquatic Briophytes from a mineralised area of North Wales, U.K., Journal of Geochemical Exploration , 1985, V:24, págs.237-246.

- 21.- KOPP.J.F., 1-Ephidrine in cloroform as a solvent for silver diethyldithiocarbamate in the determination of arsenic , Analytical Chemistry, V:46, no.9 , págs.1786-1787.
- 22.- LAKIN. H. W. , Curtin.G.C. y Hubert .A.E. , Geochemistry of gold in weathering cycle; US Geological Survey, Bull.1330, 1974.
- 23.- LEPELTIER .C. , A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation, Economic Geology, 1969, V:64, págs.538-550.
- 24.- LEVINSON. A.A. , Introduction to exploration Geochemistry. Applied Publishing Ltd., Second Edition: The 1980 Supplement. , Londres, págs.615-924.
- 25.- LOGEDZO.J.,1967, en Boyle 1979.
- 26.- MARSHALL.N.J., Colorimetric determination of arsenic in geochemical samples, Journal of Geochemical Exploration, 1978, V:10, págs. 307-313.
- 27.- MAYNARD.J.B., Geochemistry of sedimentary ore deposits, Springer-Verlag, New York,1983, 306 págs.
- 28.- MERCK.E @., Rapid test handbook, 1987, 288 págs.
- 29.- MONTENEGRO.G., en AGUAYO 1988.
- 30.- NARSEEV.G., y STAROVA.T., en BOYLE 1979.

- 31.- NICHOL.I., Geochemical exploration for gold; A special problem. In; Applied geochemistry in the 1980s, Graham & Trotman Limited, Londres, 1986, págs.60-85.
- 32.- O'LEARY. R.M. y MEIER.A.L. , Analytical methods used in geochemical exploration; U.S Geological Survey, Bull. 948, 1984.
- 33.- ONG. H.L., SWANSON. V.E. , Natural Organic acid in the transportation, deposition and concentration of gold. Colorado School Mines Quart, 1969, 64(1) , págs.395-426.
- 34.- PALADINES. A., Zonificación geotectónica y metalogénica del Ecuador, Mañana editores, Quito ,1989, 192 págs.
- 35.- PIEDRA.J., Bella Rica y su mineralización aurífera, INEMIN, Boletín 1, 1987, Quito, págs.66-69.
- 36.- PILLAJO. E., Geología económica de Nambija, Revista del Colegio de Ingenieros Geólogos de Minas y Petróleos, N° 4 , Quito, 1983.
- 37.- RITUBA.J.J. , Arsenic minerals as indicators of conditions of gold deposition in Carlin-type gold deposits, Journal of Geochemical Exploration, 1983, V:16, págs.237-238.
- 38.- ROBERTS.J.L., Determinación de elementos en trazas en muestras de reconocimiento geoquímico, N.E.R.C., 1982,

- 39.- ROSE.W.A., HAWKES.H.E., WEBB.J.S., Geochemistry in mineral exploration, Academic Press, New York, 2nd ed., 1979, 657 págs.
- 40.- ROSLIAKOV. G., y otros, 1971, en Boyle 1979.
- 41.- SALAZAR. E., Memorias del IV congreso ecuatoriano de geología, minas y petroleos, Tomo II, 1986, Quito, págs. 25-43.
- 42.- SHILIN. S, y SCHERVAKOV. G., 1968 , en Boyle 1979.
- 43.- TAISAEV. T.T. , PLYUSNIN. A.M. , Hydrogeochemical prospecting of gold in Alpine Bald Mountain zone., Journal of Geochemical Exploration, 1984, V:21, págs. 355-360.
- 44.- TAKEDA .Y. 1964, en Salazar 1986.
- 45.- TINDALL.F.M., Silver and gold assay by atomic absorption spectrophotometry , Atomic Absorption Newsletter , V: 4 , no 9: págs. 339-340.
- 46.- VAN THOURNOUT.F., Busqueda de sulfuros masivos en el noroccidente ecuatoriano., Memorias del VI curso internacional de metalogenia., 1988, Quito, págs. 121-129.
- 47.- WARREN.H.V., y THOMPSON. R.M. , Minor elements in gold, Economic Geology, 1944, V:39, págs.457-471.

48.- WELSCH. E.P., Determination of arsenic in geologic materials with silver diethyldithiocarbamate: U.S. Geological Survey , Open-File Report 79-1442, 1979, 10 págs.

49.- ZHUCONO. D. 1974, en Boyle 1979.