

Séparation des métaux nobles (Pt, Au) d'une matrice géologique par chromatographie d'échange d'ions et détermination par spectrométrie de fluorescence X

J. Etoubleau, P. Cambon, Y. Fouquet, K. Henry et S. Moal

IFREMER, Département Géosciences Marines, BP. 70, 29280 Plouzané, France

Résumé : Une procédure simple et relativement rapide pour déterminer l'or et le platine dans des matériaux géologiques divers est décrite. L'échantillon est attaqué par l'eau régale; l'or et le platine sont solubilisés et collectés sur un filtre comportant une résine échangeuse d'ions fortement basique selon la technique du bain en milieu chlorhydrique faiblement acide. Les mesures sont effectuées directement sur le filtre par spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'ondes (WD-XRF). La répétition des cycles d'analyse améliore la précision et la limite de détermination. Ainsi, nous démontrons que 35 ng de métal retenu sur le filtre est la plus petite quantité d'or ou de platine mesurable. La procédure s'élargit au bismuth et au thallium qui accompagnent quantitativement les métaux nobles au cours des étapes de séparation et de fixation. La procédure est testée par la détermination de ces éléments dans quelques standards géochimiques et les concentrations trouvées sont comparées avec les valeurs publiées. Le taux de récupération varie de 80 à 100 % selon les cas.

Abstract: A relatively rapid and simple procedure to determine gold and platinum in various geological samples is described. The sample first is digested by aqua regia; dissolved gold and platinum are adsorbed on a strongly basic anion-exchange membrane filter according to the batching mode from dilute HCl media. Analysis were performed directly on membrane filter by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF). Repeated cycle countings strategy is employed to improve precision and the limit of determination. We demonstrate that approximately 35 ng of metal adsorbed on membrane filter is the smallest quantity of gold or platinum measurable. The procedure extend to bismuth and thallium which quantitatively accompany noble metals during the separation and collection scheme. The procedure is evaluated by measuring the concentration of these elements in some geochemical reference standards and compared with published values. Recovery is in all cases comprise between 80 to 100%.

1. INTRODUCTION

Le laboratoire de géochimie de l'IFREMER basé près de Brest a pour vocation l'analyse des échantillons géologiques prélevés lors des missions océanographiques. Afin d'assumer cette mission, il s'est doté d'outils analytiques performants parmi lesquels figurent en bonne place la spectrométrie de fluorescence X dont une unité installée dans un conteneur-laboratoire embarquant sur les bateaux de recherche.

Les échantillons prélevés par submersible sur les sources hydrothermales se sont révélés être principalement des sulfures de fer, cuivre et zinc avec des traces de plomb, cadmium, sélénium, argent ... mesurables par fluorescence X. Les amas sulfurés présentent pour certains d'entre eux des enrichissements en or difficilement détectables sur une préparation conventionnelle de l'échantillon: perle ou pastille.

En effet, l'or et les éléments du groupe du platine (EGP : Ru, Rh, Pd, Os Ir, Pt) sont présents dans la plupart des matériaux géologiques à l'état d'ultra traces: de la fraction de ppb à la dizaine de ppb pour les plus abondants d'entre eux : l'or et le platine. Ils sont distribués de manière hétérogène sous forme particulière de métaux natifs ou introduits dans la composition de minéraux et d'inclusions comme éléments substitutifs et constitutifs.

En raison de leur faible abondance naturelle, la détermination de l'or et des EGP s'avère délicate, aussi il est généralement nécessaire de procéder à des étapes de séparation et de préconcentration en amont de leur dosage à l'aide de techniques analytiques très sensibles. Les procédures d'extraction sélective et d'enrichissement les plus couramment utilisées sont la fusion plombeuse, la fusion à l'aide de NiS, l'extraction liquide-liquide, la co-précipitation, l'échange ionique ; les techniques analytiques les plus attractives sont : l'absorption atomique sans flamme (GF-AAS), l'activation neutronique (NAA) et la spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS).

En raison du manque de sensibilité, la spectrométrie de fluorescence X (XRF) joue un rôle marginal dans la détermination des métaux précieux. Cependant, elle trouve son application en reconnaissance géochimique et en prospection minière [1]. Les mesures sont réalisées sur pastille de poudre de roche compactée. Avec des temps d'analyse de 800 s, une détection limite de 0.6 ppm est obtenue pour la détermination de l'or.

La technique du film mince accroît spectaculairement la sensibilité. Elle a pour effet de produire une relation linéaire entre l'intensité mesurée et la masse pondérale de l'élément déposé sur un support de faible épaisseur et permet la détection de quantités infimes d'éléments. Dans cette voie, l'analyse des métaux précieux par XRF s'adapte aux procédures de séparation-préconcentration citées à travers les travaux de nombreux auteurs. Ainsi Oumo et Nieber [2] localisent les éléments isolés par dépôt sur un filtre et dans une pastille de cellulose ; Eddy et coll. [3] récupèrent le précipité collecteur des métaux nobles par filtration ; Kasrai et coll. [4] déposent l'or extrait sur un film mince de 7 μm . Les détections limites sont abaissées à 0.04 ppm et 0.1 μg . Toutefois, la mise en oeuvre de ces procédures n'est pas toujours aisée, la reproductibilité et la tenue de la préparation soumise aux rayons X incertaines. Nous leur avons préféré la collection de l'or et du platine, à l'aide d'un papier filtre comportant une résine échangeuse d'ions particulièrement bien adaptée à l'analyse par fluorescence X. De nombreux travaux ont adopté dans leur protocole une résine chélatante très sélective pour retenir les métaux précieux : Srafion NMRR [5, 6, 7, 8, 9]. Ici, le principe

de la méthode est fondé sur la propriété des métaux précieux à former des chloro-complexes chargés négativement en milieu chlorhydrique faiblement acide. La collection des éléments Au et Pt est réalisée sur un papier filtre comportant une résine d'échange anionique fortement basique. Cette procédure fait référence aux travaux de Taylor et Beamish [10] qui séparent et mesurent ainsi les teneurs en Os et Ru dans une matrice composée de nickel, fer et cuivre. Le principe est appliqué à la détermination de métaux nobles (Pt, Pd, Au) dans les matériaux géologiques en combinaison avec les techniques de GF-AAS et ICP-MS [11, 12].

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Equipement

Les mesures sont effectuées sur un spectromètre séquentiel de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes Siemens SRS 303, équipé d'un passeur à 10 positions, avec un tube à rayons X à fenêtre frontale Rh, et interfacé à un micro-ordinateur supportant le logiciel d'analyse SPECTRA-AT.

2.2 Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (37%) concentré pour analyse, réf. 317, Merck.
- Acide nitrique fumant (65%) pour analyse, réf. 456, Merck.
- Au AA solution standard 1000 ppm dans 20% HCL, Jonhson Matthey.
- Pt AA solution standard 1000 ppm dans 5% HCL, Aldrich Chemical Company.
- Eau désionisée, qualité milliQ, Millipore.
- Papier chromatographique MN 616 LSB-50, Macherey-Nagel.

2.3 Mode Opérateur

Broyer finement l'échantillon dans un broyeur à bol et pilon en agate. Peser avec précision une prise d'essai de 1-2 g et la placer dans un creuset de porcelaine préalablement taré. Sécher une nuit à l'étuve à 110°C, peser, et calciner pendant 2 heures à 600°C dans un four à moufle. Peser à nouveau, après refroidissement, puis transférer dans un bêcher en Téflon. Ajouter successivement 9 ml d'HCl concentré et 3 ml d'HNO₃ concentré. Mélanger vigoureusement. Couvrir le bêcher après que la réaction se soit apaisée et le placer sur plaque chauffante régulée à 80°C pendant 24 heures. Découvrir, évaporer l'eau régale à sec, ajouter 10 ml d'HCl concentré, évaporer à sec. Reprendre le résidu avec 20 ml d'HCl à 1.5%. Agiter pendant 1 heure. Le résidu insoluble est séparé par centrifugation (2000 tr/mn durant 10 mn). Rincer avec un petit volume d' HCl à 1.5%. Centrifuger et réunir les surnageants. Immerger un filtre de papier échangeur d'anions pré-dimensionné à 16 mm dans la solution acide et

agiter pendant 2 jours. Le filtre retiré à l'aide de pinces non métalliques, rincé à l'eau mQ et séché à l'étuve (40°C) est prêt pour l'analyse.

2.4 Mesures

Le papier filtre soigneusement placé au centre du porte-échantillon graphite 23 mm sur un film de polypropylène d'épaisseur 6 μm et couvert d'un disque de cuivre pur est mesuré en rotation sur chaque face. La séquence d'analyse est répétée trente fois pour les quantités d'éléments inférieures au μg . L'une des dix positions contient un filtre fortement dopé en Au et Pt, mesuré à intervalles réguliers pour corriger une potentielle dérive instrumentale.

Un blanc des réactifs est effectué, qui ne révèle pas de contamination mesurable aux rayons X.

Les concentrations des éléments sont déterminées sur leurs transitions $L\alpha$. Les positions de mesure du bruit de fond, exemptes d'interférences spectrales, sont communes et situées de part et d'autre des raies analytiques.

Les paramètres de mesure sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres analytiques

Table 1: Analytical parameters

KV :	50	Cristal :	LIF (100)
mA :	50	Collimateur :	fin
Anode :	Rh	Détecteur :	Scintillateur +flux gazeux
Vide :	oui	Porte-échantillon :	ϕ 23 mm-graphite
Comptage :	40 s	Raies analytiques :	Au-Pt $L\alpha$

2.5 Calibration

Une série de filtres chargés avec l'or et le platine sont préparés à partir des solutions synthétiques certifiées à 1000 ppm par dilution avec HCl à 1.5% pour accéder à la gamme de concentration désirée. Les conditions de fixation des éléments et de mesure des filtres sont celles énoncées pour les échantillons inconnus. Les droites d'étalonnage sont construites en portant les intensités nettes mesurées en fonction des masses des éléments

3. DISCUSSION

Les résultats sont exprimés sur la base d'un échantillon séché à 110°C. Le grillage sous air à 600°C oxyde les métaux et volatilise le soufre gênant l'extraction de l'or et du platine. La plupart du temps l'or et les platinoïdes présents à l'état de métaux sont aisément solubilisés par l'eau régale (2 parts HCL-1 part HNO₃). L'attaque s'effectue à température modérée et régulée (80±1°C) afin de prévenir les pertes, notamment du chlorure d'or volatile. Pour un taux de recouvrement reproductible et maximum, le rapport R du volume (ml) d'eau régale sur la masse (g) d'échantillon est optimisé et nous avons montré qu'il ne doit pas être inférieur à 12.

Le filtre de capacité 1.3meq./g est pré-dimensionné à 16 mm de diamètre ; c'est la surface maximale efficacement excitée par le faisceau de rayons X, c'est-à-dire l'aire dans laquelle l'intensité de fluorescence émise par un même objet de petite dimension est constante du centre au périmètre.

La technique du bain par agitation est préférée à la filtration afin d'obtenir une répartition des éléments la plus uniforme possible sur le filtre. La cinétique de fixation pour les deux éléments Au et Pt sur le filtre échangeur d'ions est étudiée : approximativement 35% des éléments sont retenus après 1 heure, 80 % après 3 heures et plus de 97 % au terme de 24 heures.

Sur la figure 1 sont présentés les enregistrements de spectres d'un concentré de cuivre CCU-1a distribué par le Canadian Certified Reference Material Project. Le spectre en pointillé est réalisé sur l'échantillon pastillé, le tracé plein est l'étude qualitative du filtre résultant du traitement de l'échantillon par la procédure décrite.

Sur pastille, les raies principales sont la transition K β du zinc et le spectre L α -L β du plomb (valeurs recommandées respectives 2.86% et 0.364%) alors que les raies caractéristiques L α -L β du Bismuth (83 ppm) délicates à localiser sur le spectre précédent, sont dominantes pour le papier échangeur d'ions. Les raies L α -L β de l'or (5.65 ppm) sont aussi révélées alors qu'à ce niveau de concentration elles sont noyées dans le fond continu dans l'étude sur pastille. Le plomb et le zinc sont très faiblement retenus sur le papier, ainsi la transition K β du zinc n'affecte pas la mesure de l'or sur sa transition Au L α . Mais la raie L1 du bismuth interfère sévèrement avec la raie L α du platine, élément qui, le cas échéant, sera alors déterminé sur une autre raie caractéristique du platine libre d'interférences spectrales, sinon il sera nécessaire de corriger la contribution du bismuth L1 dans le taux de comptage de platine L α par le calcul. L'étude élargie à des matériaux géologiques variés montre la présence éventuelle de palladium, de tungstène dont la transition L β coïncide avec or L α , et dans certains cas, le thallium, pour qui l'or et le fer ont été identifiés comme éléments favorisant la fixation du thallium sur le filtre échangeur d'anions.

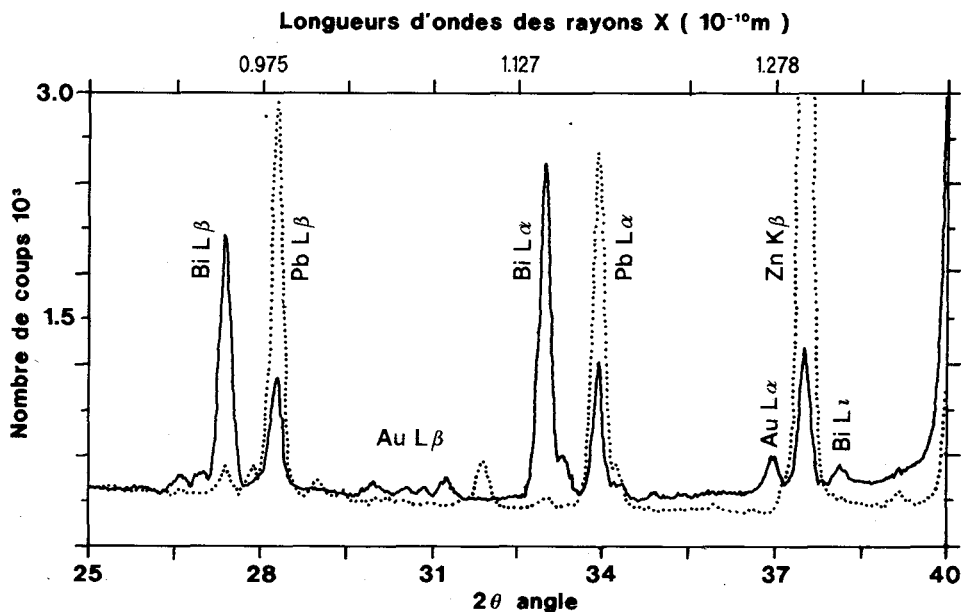


Figure 1

3.1 Précision des analyses

Si l'on compare l'intensité nette émise par 100 μg d'or et de platine soigneusement mélangés à une matrice géologique représentative, et l'intensité nette émise par la même quantité d'éléments fixés sur un papier échangeur d'ions, le gain de sensibilité est de 38. Ajouter à cela, pour les très faibles teneurs, que le cycle d'analyse est répété 30 fois sur chaque face. Nous travaillons à la limite de la méthode. En effet, l'intensité nette du pic est très proche de l'intensité du fond continu ; aussi, il est intéressant de connaître dans ces conditions la limite de détermination et la précision obtenues par la stratégie d'analyse, exprimées en terme de masse d'élément fixé:

Considérant que $I_{\text{nette}} = I_{\text{brute}} - I_{\text{fond}}$ avec $I_{\text{fond}} = 1/2(I_{\text{fond g.}} + I_{\text{fond d.}})$

et $I_{\text{brute}} \cong I_{\text{fond g.}} \cong I_{\text{fond d.}}$

l'incertitude $\Delta I_{\text{nette}} = \Delta I_{\text{brute}} + 1/2 (\Delta I_{\text{fond g.}} + \Delta I_{\text{fond d}})$ et $\Delta I_{\text{brute}} = \Delta I_{\text{fond g.}} = \Delta I_{\text{fond d}}$

On déduit $\Delta I_{\text{nette}} = 2 \Delta I_{\text{brute}} = 2 \Delta I_{\text{fond}}$

Or $\Delta I_{\text{fond}} = 2\sigma$ avec $\sigma = I_{\text{fond}}$ (95.4 % d'intervalle de confiance)

Sachant que chaque mesure dure 40s et est répétée 30 fois sur chaque face

$\Delta I_{\text{nette}} = 2 \Delta I_{\text{fond}} = 2 * 2 * (2 * 40 * 30 * I_{\text{fond}})$ avec I_{fond} exprimée en coups/s

Connaissant le coefficient de proportionnalité k qui relie l'intensité à la concentration pour ce temps d'analyse :

$$I = kC$$

On exprime aisément la précision sur le résultat en masse d'élément soit : $\Delta C = \Delta I_{\text{nette}}/k$ dans le cas présent $\Delta C = 0.035 \mu\text{g}$ pour l'or et le platine. Cette donnée est cohérente avec la limite de détermination observée expérimentalement. Cela revient à dire une limite de détermination de 35 ppb pour une prise d'essai de 1g d'échantillon.

La droite d'étalonnage est construite avec 15 étalons préparés comme décrit précédemment, la dispersion moyenne des points par rapport à la droite est donnée par la déviation standard absolue :

$$SDA = \sqrt{\sum(C_0 - C)^2 / (n-1)} \text{ ou}$$

C_0 est la concentration théorique.

C la concentration calculée.

n le nombre de standards entrant dans la régression.

Pour la gamme de concentration 0-5 μg , la SDA est de 0.05 μg , soit une précision relative de 5% au niveau du μg détecté sur le papier échangeur d'ions.

4. RESULTATS

La méthode est testée par la détermination de l'or et du platine dans des standards géochimiques de compositions variées. Les résultats sont consignés dans le tableau 2. La lecture de ces résultats montre une bonne concordance de nos données avec les valeurs recommandées. Le nombre de valeurs certifiées pour le platine est limité ; cependant, on notera sur la figure 2 l'excellente corrélation des concentrations trouvées par la méthode décrite et les valeurs certifiées disponibles.

Tableau 2 : Détermination de l'or et du platine (ppm) dans les standards géochimiques.
 Table 2: Determination of gold and platinum (ppm) in geochemical reference samples.

Label	Type	Pt		Au	
		Présent travail	Valeur certifiée	Présent travail	Valeur certifiée
CCRMP Canadian Certified Reference Materials Project					
MA1-b	Gold Ore			15.93	17.0 ±0.3
PTA-1	Platiniferous Black Sand	2.09	3.05 ±0.14		
MA-3	Gold Ore			6.68	7.49 ±0.19
CCU-1	Copper Concentrate			6.01	7.5 ±0.3
PTC-1	Noble Metals-Bearing Sulphide Concentrate	2.64*	3.00 ±0.2	0.36*	0.65 ±0.1
PTM-1	Noble Metals-Bearing Nickel-Copper Matte	6.01	5.8 ±0.4	1.56	1.8 ±0.2
CCU1-a	Copper Concentrate			4.73	5.65 ±0.15
CH2	Gold-Bearing Sulphide Ores			1.31	1.33 ±0.05
SU1a	Nickel-Copper-Cobalt	0.67	0.41 ±.06		
GIT-IWG International Working Group, France					
CHR-pt+	Chromitite	56.75	58.00	4.04	4.30
USGS United State Geological Survey					
GXR-1	Jasperoid			3.46	3.30

* Moyenne de deux déterminations : Pt (2.43-2.85) - Au (0.31-0.41)

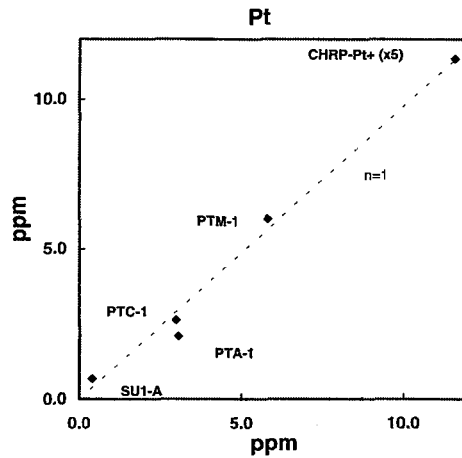


Figure 2 : Concentration de platine dans les standards géochimiques selon cette procédure en fonction des valeurs certifiées.

Figure 2: Comparison of platinum determination in geochemical reference samples according to this procedure, against certified values.

En ce qui concerne l'or, nos concentrations sont généralement légèrement inférieures aux valeurs publiées ; cette tendance est confirmée dans la comparaison des résultats obtenus pour cet élément dans une série de sulfures hydrothermaux analysés conjointement par XRF et NAA (G. Meyer, CEA, CEN Saclay), tableau 3 . Pour ces échantillons, le taux de récupération de l'or par XRF, selon cette procédure, varie de 80 à 100 % vis à vis de ces données.

Tableau 3 : Détermination de l'or (ppm) dans les minéralisations hydrothermales océaniques par XRF et NAA.
Table 3: Gold determination (ppm) in hydrothermal sea-floor sulfide deposits by XRF and NAA.

Label	Type	WD-XRF	NAA
NL10-04A	Cheminée de zinc	3.30	3.50
NL20-03	Cheminée de zinc	0.35	0.31
NL16-02a	Cheminée massive de fer	3.50	3.80
NL16-02b	Cheminée massive de fer	9.64	10.00
HS88 5-4	Cheminée de cuivre	0.32	0.40
HS88 11-1	Cheminée de cuivre	1.41	1.75
HS88 11-6	Stockwork	0.33	0.36
HS88 11-8	Stockwork	0.06	0.06

Les concentrations de bismuth et thallium mesurées de manière identique se comparent favorablement aux quelques valeurs publiées dans la littérature (Govindaraju, 1994) tableau 4, ce qui tend à démontrer le caractère quantitatif de récupération de ces éléments accompagnant les métaux précieux lors de la procédure. Les premières données concernant le palladium montrent un taux de recouvrement de l'ordre de 60%.

Tableau 4 : Détermination du bismuth et du thallium dans les standards géochimiques.
Table 4: Determination of Bismuth and thallium in geochemical reference samples.

Type		Bi		Tl	
		Présent travail	valeur certifiée *	Présent travail	valeur certifiée *
GXR-1	Jasperoid	1209	1380	-	-
OOKO 201	Anomalous Sediment	92	90	-	-
OOPE 602	Ferro Manganese Nodule	5	-	192	200
OOPE 604	Ore Crust	23	30	110	100

* : Données publiées dans Special Issue of Geostantards Newsletter. K. Govindaraju. 1994.

5. CONCLUSION

L'utilisation d'un papier échangeur d'ions convient tout à fait à l'extraction et la préconcentration d'un groupe d'éléments d'une matrice géologique, et, particulièrement bien adaptée à l'analyse par fluorescence X. Nous décrivons dans ce travail une procédure simple de séparation et d'enrichissement de l'or et du platine selon la technique du film mince. Les taux de récupération de l'or et du platine sont voisins de 100%.

Pour une prise d'essai de 1 g d'échantillon, la précision relative est de 5 % au niveau de la ppm, la limite de détermination de la méthode est de 0.035 ppm. Pour les faibles concentrations, il conviendra d'adapter la prise d'essai pour atteindre les teneurs de l'abondance naturelle de ces éléments dans les échantillons géologiques.

Remerciements

Les auteurs remercient E. Savoye et D. Carré pour leur contribution à la réalisation de ce document.

Références

- [1] Smith T.K. et Ingham M.N., The viability of XRF determination of gold in mineral reconnaissance. *Advances in X-Ray Analysis*, Plenum press, New York, **32**, (1989) 277-283.
- [2] Oumo P.R. et Nieboer E., *Analyst*, **104**, (1979) 1037-1049.
- [3] Eddy B.T., Stuckenberg B.L. et Pansi G., X-Ray fluorescence and fire assay collection useful partners in the determination of the platinum-group elements. *Advances in X-Ray Analysis*, Plenum press, New York, **34**, (1991) 277-283.
- [4] Kasrai M., Fozoonmayeh L. et Payrovan H., *X-Ray Spectrom.*, **17**, (1988) 219-222.
- [5] Blount C.W., Leyden D.E., Thomas T.L. et Guill S.M., *Anal. Chem.*, **45**, (1973) 1045-1050.
- [6] Dewulf P. et Quintin M., Science and Industry Division, 94-97.
- [7] Green T.E., Law S.L. et Campbell W.J., *Anal. Chem.*, **42**, (1970) 1749-1753.
- [8] Nadkarni R.A. et Morrison G.H., *J. of Radioanal. Chem.*, **38**, (1977) 435-449.
- [9] Parry S., *Analyst*, **105**, (1980) 1157-1162.
- [10] Taylor H., et Beamish F.H., *Talanta*, **15** (1968), 497-504.
- [11] Branch C.H. et Hutchison D., *J. of Anal. Atom. Spec.*, **1**, (1986) 433-436.
- [12] Brown R.J. et Biggs W.R., *Anal. Chem.*, **56**, (1984) 646-649.
- [13] Bowman W.S., CANMET. CCRMP, Report 91-1E.
- [14] Govindaraju K., Special Issue of Geostandards Newsletter. Vol. XVIII (1994), 158 p.
- [15] Nadkarni R.A. et Morrison G.H., *Anal. Chem.*, **46**, (1974) 232-236.
- [16] Sen Gupta J.G. et Gregoire D.C., *Geostandard Newsletter*, **13**, (1989) 197-204.