فصل دوم

ژئوشیمی ،کانسارها و کاربرد

طلا و آنتیموان

کلیات

۲-۱- طلا

نام طلا (Gold) از واژه لاتین(aurum) بـه معنـی طلـوع، واژه (Jval)در زبـان سانسـکریت، واژه (Gold) درآنگلوساکسون، واژه (Geolo) در انگلیسی قدیم، (زرنه) در زبان اوستا و (زر) در زبان پهلوی گرفتـه شـده اسـت طلا اولین عنصری است که انسانها به عنوان فلز شناختند . قدیمی ترین یافته های باستان شناسان مرتبط با مصـریان و ٤٠٠٠ سال پیش از میلاد مسیح است .درکتب تاریخی ذکر شده اسـت کـه در دوره مادهـا از معـادن طـلای اطـراف همدان بهره برداری میشده است.در دوره ساسانیان نمایندگان چین در سال های ٤٥٥ تـا ٣٥١ در خـاطرات خـود از وجود طلا ،نقره ،مس و جیوه در تیسفونت خبر داده اند. باستان شناسان اشیائ زینتی ساخته شـده از طـلا مربـوط بـه هزاره سوم قبل از میلاد در ایران را یافته اند. قدیمی ترین معدن طلا که در گزارش ها از آن اسم برده شده اسـت؛(معدن سیستان)است و پس از آن بیشتر نویسندگان از کوه زرد دامغان یاد کرده اند. طلا به عنوان مهمترین استاندارد پولی جهان مطرح بود و بیشترین مورد استفاده آن در ساخت سکه و شمش طلا به ذخایر پولی بین الملـل اسـت.ایـن فلز همچنین در ساخت لوازم الکترونیکی دقیق مورد استفاده است. به طوری که در آینده رده اول مصرف طـلا را بـه خود اختصاص خواهد داد. فلز طلا به عنوان یک سرمایه ملی و پشتوانه اقتصادی کشور مطرح می باشد، بنابراین اطلاع رسانی در مورد آمار قیمت ، تولید و ذخیره و۰۰۰۰ این فلز گرانبها در ایران در مقایسـه بـا دیگـر کشـورها ، برنامـه ریزی بهتر در جهت استخراج و استفاده از آن مفید و حتی ضروری می باشد.

از کل مقدار طلای موجود در جهان که اندکی بیش از ۱۳۰۰۰۰ تن است حدود ۱/۳ آن در بانک هـای مرکـزی ملل مختلف جهان و همچنین در آژانس های پولی دیگری چون بانک جهانی و صندوق بین المللی پـول نگهـداری مـی شود و یک سوم از آن در دست بخش خصوصی است.این بخش نقش ضد تورمی داشته و در مقابـل ناپایـداری هـای اقتصادی ملی بین المللی نقش متعادل کننده دارد.[۱۵]

۲-۱-۱ -خواص فیزیکی و شیمیایی طلا

طلا فلزی است به رنگ زرد براق یا زرد فلزی با نمادAu ، عدد اتمی ۷۹، وزن اتمی ۱۹۶/۹۶۷، وزن مخصوص ۱۹/۳۲ گرم بر سانتی متر مکعب، سختی ۲/۵-۳ در مقیاس موس، خط اثر زرد طلایی، نرم، جلای فلزی، براق، قابل انعطاف، چکش خوار، شکل پذیر، دارای شکست دندانه ای، نقطه جوش ۲۸۰۷ درجه سانتی گراد و نقطه ذوب ۱۰۶٤/۵۸درجه سانتی گراد .طلا در گروه ۱۱ (IB)جدول تناوبی به عنوان Transition Metals بوده و در دوره ۶ قراردارد.

طلا در مقایسه با دیگر فلزات از خاصیت ورقه و مفتول شدن زیادتری برخوردار است .طلا را می توان به صورت ورقه ای با ضخامتmm ۰/۰۰۰۰۱و مفتولی به جرم ۰/۰۰۰۵ گرم در هر متر در آورد. آلیاژ آن با مس ، قرمزتر، سخت تر و قابلیت گداخته شدن بیشتری تا طلای خالص را دارد. از خواص منحصر به فرد طلا، قابلیت چکش خواری و رنگ زرد مایل به قرمز براق آن است. به وسیله الکترولیز، می توان صفحاتی به ضخامت ۰/۰۰۰۰۱ میلی متر، و با کشش می توان مفتولی به قطر ۰/۰۰۶ mm از طلا را بوجود آورد. ۱ گرم طلا تا طول ۳ کیلو متر قابل کشش است. مقدار ناچیزی از فلز سرب، بیسموت، تلور، سلنیم، آنتیموان، قلع و آلومینیوم، طلا را شکننده می کنند طلا پراکندگی بسیار گسترده‌ای دارد و معمولاً در رگه‌های کوارتزدار در سنگ‌های دگرگونی و اسلیتی و یا در ماسه‌ها و آبرفت‌هایی که از تجزیه سنگ‌های دیگر حاصل می‌شود، وجود دارد. طلا معمولاً به نمونه‌های فلزی دیگر مانند پیریت طلادار وابسته است. طلا در درجه اول همراه کانیهای نقره و یا به طور مستقل در داخل کوارتز و یا پیریت از منشاءِ گرمابی تشکیل می‌شود. مقاومت زیاد آن در مقابل عوامل مختلف مکانیکی و شیمیایی موجب تمرکز آن در پلاسرها می‌گردد

از لحاظ شیمیایی طلا یکی از کم فعالترین فلزات به شمار می رود. این فلز در تماس به هوا کدر نمی شود. در مقابل قویترین محلولهای قلیایی پایدار است و در تماس با تمام اسید های خالص، به جز اسید سلنیک، کاملا مقاوم است. برای حل کردن طلا به نحو شیمیایی بهترین راه این است که آن را در مخلوط یک مول اسید نیتریک و سه مول اسید کلرئیدریک که به نام تیز آب سلطانی مشهور است، قرار دهیم.

$$HCl + HNO_3 + AU _____ AuCl_3 + 2H_2O + NO_3$$

طلا همچنین می تواند با برم در دمای اتاق و فلوئور، کلر، ید و تلوریوم در دماهای بالاتر ترکیب شود، یکی از خصوصیات جالب طلا این است که می تواند به صورت سولی و یا کلوئیدی در آید. سولی های آبی طلا بر حسب اندازه ذرات آن می توانند به رنگهای قرمز، آبی یا ارغوانی در آیند. سولی زیبای کاسیوس CASSIUS را می توان با اضافه کردن کلرید قلع (II) به ترکیبات طلا بدست آورد. طلا در ترکیبات مختلف خود به صورت +۱ و ۳+ ظرفیتی ظاهر می شود. طلا تمایل بسیار زیادی در تشکیل کمپلکسهایی دارد که در آن همیشه به صورت +۳ ظرفیتی می باشد. ترکیبات +۱ظرفیتی طلا خیلی پایدار نیستند و عموما به ظرفیت +۳ اکسیده شده یا اینکه به صورت فلز آزاد احیاء می شوند. تمام ترکیبات طلا، اعم از ۱ ظرفیتی یا ۳ ظرفیتی اکسید شده یا اینکه به طورت فلز آزاد احیاء می شوند. البته این یک قاعده کلی است که ترکیبات فلزات غیر فعال (نجیب) به آسانی به فلز مربوطه می توانند احیاء شوند،درحالیکه در مورد ترکیبات فلزات فعال به آسانی میسر نیست .

طلا بر خلاف نقره و مس می تواند تشکیل ترکیبات آلی فلزی حقیقی دهد که همگی نیز پایدارند. طلا و گوگرد را اگر با هم حرارت دهیم ترکیب نمی شوند، ولی این فلز در پلی سولفیدهای قلیایی حل شده و احتمالا بعضی از تیواوریت ها را بوجود می آورند.

۲-۱-۲-کانی و کانسارهای طلا

طلا در طبقه بندی عناصر طبیعی در گروه مس قرار می گیرد. در سیستم کوبیک متبلور می شود و بلورهای آن به شکل اکتائدر و بندرت دودکائدر، هگزائدر و تراپزوئدر با آرایش شبکه ای مکعب با سطوح مرکز دار می باشنددر جدول ۲-۱ تعدادی از کانی‌های مهم طلا آمده اتست.

طلا در طبیعت به صورت کانسارهای ماگمائی، رسوبی، گرمابی و دگرگونی یافت می شود. و تعداد کمتری از ذخایر طلا بر اثر کنتاکت متاسوماتیسم به وجود می آیند، اما ذخایر رگه ای اکثرا در اثر محلول های هیدروترمال حاصل می شوند.بین رگه های طلادار و سنگ های نفوذی یک ارتباط گسترده وجود دارد که پیوند این دو را، به وضوح مشخص می کند. طلا در توده های معدنی از منشا گرمابی، همراه پیریت، میسپیکل کوارتز و یا

همراه رودوکروزیت (Rhodochrosit)و سایر کانی های منگنز و باریتین تشکیل می شود .

تعدادی از کانسارهای مهم طلادار را می‌توان به بصورت زیر ارائه نمود:

۱-کانسارهای طلای اپی ترمال: (نوع پراکنده در سنگهای کربناته _ نوع پراکنده در سنگهای آتشفشانی _ نوع رگه‌ای)

۲- کانسار های طلای نوع ماسیو سولفید: (نوع کروکو _ نوع قبرس)

۳- کانسار های مس پورفیری طلا دار: (مدل مونزونیتی _ مدل دیوریتی)

٤- کانسارهای طلای نوع پلاسر (ذخایر طلای پلاسری ، در نتیجه ی هوازدگی و تخریب سنگ های طلادار، حاصل می شوندپلاسرها را به اشکال متنوعی تقسیم بندی می نمایند ولی می توان گفت که پلاسرها، نهایتا به دو گروه پلاسرهای کم عمق پلاسرهای عمیق تقسیم بندی می شوند.)

جدول۲-۱-مشخصات تعدادی از کانی‌های مهم طلا[۱۵]

نام	فرمول	درصد وزنی طلا	توضیحات
کالاوریت Calaverite	Au Te۲	٪٤٤	رگه های هیدروترمال حرارت پائین
سیلوانیت Sylvanite	(Ag, Au) Te۲	٪۳۰	رگه های هیدروترمال حرارت پائین
کرنریت Krennerite)	(Au,Ag) Te۲	٪٤٤	
پتزیت Petzite	Ag۳,Au) Te۲(	٪۲۵	
مونت برایتیتMontbrayite	Au۲ Te۳	٪۵۰	
ناژیاژیت Nagyagite	Pb۵ Au (Te,Sb) ٤ S - ۸	٪ ۱۲/۷	یک کانی نادر بوده و اکثرا در کانسارهای ساب ولکانیک- گرمابی تشکیل می شود
مالدونیت Maldonite	Au۲ Bi	٪۶۵	جزءِ کانی های نادر بوده و در کانسارهای حرارت بالا تشکیل می شود
اروشیبنیت Aurostibnite	Au Sb۲	٪٤٤	
الکتروم Electrum	Au,Ag		کانی الکتروم با رنگ زرد کم رنگ تا سفید که در حقیقت کانی حد واسط بین نقره و طلاست.
پورپزیت Porpesite	Au,Ag,Rb,Pa		این کانی علاوه بر نقره و طلا همراه با پالاریوم و رودیوم نیز دیده شده است. مقدار پالادیوم بین ۵ تا ۱۱ درصد تغییر می کند و کانی پورپزیت حاصل می شود.
بیسموتو اوریت Bismutho_aurite	Au,Bi		چنانچه طلا با بیسموت تا ٤ ٪ جرمی همراه باشد، این کانی حاصل می شود

۲ـ۲ـ آنتیموان

شناخت آدمی نسبت به فلز آنتیموان به چهار هزار سال قبل بر میگردد که از آن در ارایش چشمها و مصارف دارویی بهره میگرفته اند که گشف این ماده در گورهای مصریان باستان این مطلب را به اثبات رسانده است.

نخستین دانشمندی که درباره روشهای استحصال و گدازه آنتیموان از کانه های سولفیدی آن و تهیه عکسهای گوناگون آن اطلاعاتی داده است یک شخص آلمانی به نام Basil valentite درسده ١٤میلادی است که گزارش های آن نیز در فاصله سالهای ۱۳۵۰ـ ۱۳۶۰ میلادی به دفعات منتشر گردیده و همچنین کانی والنتیت به افتخار این شخص نامگذاری شده است[۶، ۱۰، ۱۶].

Plining the elder آنرا stibium نامیده و در قرن هشتم توسط جیمز شیمیدان عربی ، آنتیموان نامیده می شود که از دو کلمه آنتی به معنی ضد و موان به معنی تنهایی انتخاب شده است . آنتیموان خالص در طبیعت بسیار کمیاب است و رنگ آن سیفد نقره ای ، غیر قابل چکش خوار ، شکننده ، زودگداز ، بلورین ، که دارای خواص الکتریکی و گرمایی ضعیفی است و تبخیر آن در دمای پائین صورت میگیرد . هر چند که خواص فیزیکی و ظاهری آنتیموان شبیه فلزات است اما واکنش شیمیایی آن شبیه فلزات نیست[۶، ۱۰، ۱۶].

آنتیموان با عدد اتمی ۵۱ و وزن اتمی ۱۲۱/۷۶ درجدول تناوبی مندلیف در رده ۵ و گروه ۱۱ بعد ازقلع و قبل از تلور قرار گرفته است . دارای فاز جامد ، وزن مخصوص ۶/۶۹ می باشد.

نقطه ذوب۶۳۱ و نقطه جوش ۱۵۸۷ درجه سانتیگراد می باشد. سختی آن حدود ۳/۵ در اشل موس می باشد . سیستم تبلور آن رومبوهدرال و حالتهای اکسیداسیون آن ۵+، ۳+و۳- می باشد. آنتیموان طبیعی شامل دوایزوتوپ پایدار با وزن اتمی ۱۲۱ با ۵۷/۳۶٪ وزنی و وزن اتمی ۱۲۳ با ٤٢/٦٤٪ وزنی می باشد[۶ و ۱۰].

عیار آنتیموان موجود در پوسته زمنی بین ppm ۰/۲ -۵/۰ متغیر بوده و مقدار آن در سنگهای آذرین بین ppm ۱- ۰.۱ درسنگهای رسوبی خیلی پائین و در آب پائینتردر حدود ۰.۰۰۰۲ppm می باشد .عنصری است کالکوفیل و با سولفور و فلزات سنگین مانند سرب ، مس ، نقره واکنش نشان میدهد و همانند فلزات آزاد با As,Bi,Ag نیز ارتباط نزدیک دارد[۶و۱۰].

۲ـ۳ـ کانی و کانسارهای آنتیموان

حدود ۷۵ کانه آنتیموان درجهان شناخته شده اند که به دو دسته اولیه و ثانویه تقسیم می شوند . مهمترین این کانیها استیبنیت Sb_2S_3 است. استیبنیت بیشتر در رگه های کم پهنا ونهشته های چشمه های گرم همراه با رالگار و زرنیخ و سینابر یافت می شود . ذخیره آن در اکثر موارد کوچک است . استیبنیت در اسید کلریدریک حل می شود و بوسیله محلول هیدروکسید پتاسیم به رنگ زرد در می آید. تعدادی از کانه های مهم آنتیموان در جدول ۲ـ۱ آمده است[۶،۱۰،۱۶]..

جدول ۲ـ۲ -تعدادی از کانه های مهم انتیموان[۱۰].

نام	فرمول	درصد وزنی انتیموان
Stibnite	Sb_2S_3	۷۱/۶۹
Jamesonite	$Pb_2Sb_2S_5$	۲۹/۹۱
Senarmonite,valenetinite	Sb_2O_3	۸۳/۶
Stibiconite	$H_2Sb_2O_5$	۷٤/۷
Berndhemite	$Pb_2Sb_2O_7nH_2O$	۳۰/۱
Kermistite	Sb_2S_2O	۸۳/۶
Teerahedrite	$Cu_8Sb_2S_7$	۲٤/۹
Barnonite	$CupbSbS_3$	۲٤/۹۰

آنتیموان وابستگی شدیدی به سولفورها و عناصر فلزی شکل مانند سرب ، مس ، نقره دارد و به ندرت به صورت فلز خالص در طبیعت یافت می شود.

گمان می رود که ذخایر آنتیموان بیشتر در ارتباط با محلولهای هیدروترمالی در دمای پائین و اعماق کم تشکیل می شوند و گاهی نیز بصورت اپی ترمال درزه و شکاف ها را پر میکنند. در پگماتیت ها و رگه های جایگزینی و یا ذخایر چشمه های آب گرم نیز مشاهده گردیده اند . ذخایر انتیموان به دو صورت ساده و کمپلکس یافت می شوند.

ذخایر تیپ ساده کانی شناسی و ساختار ساده دارند. آنها غالبا شامل کانی های عمده آنتیموان و مقدار ناچیز از کانی های فلزات(گاهاً طلا) می باشند . کانی سازی غالباً شامل کانه سولفیدی استیبنیت و گاهی نیز بر حسب تصادف آنتیموان ناتیو می باشد. بیشترین ذخایر این نوع در چین ، آفریقای جنوبی ، شبه قاره هند و بولیوی کشف شده است. ذخایر کمپلکس ترکیبی از سولیفید آنیتموان ، سولفات آهن و مس و سرب ، روی ، جیوه ، طلا ونقره است. این نوع ذخایر معمولاً برای یک یا چند ماده معدنی مورد بهربرداری قرار میگیرند و انیتموان می توانند بعنوان محصول فرعی قابل دسترسی باشد.

همچنین کانسارهای استراتیفرم با حالتهای لایه ای و یا عدسیهای نازک و پهن و منفرد میان لایه هایی پدید می اورد . این گونه کانسار در زونهای Miogeosynclinal و پلاتفرم ها و لایه های کربناتی که بوسیله شیل ها پوشیده شده اند پدید می آیند.ماده معدنی از کانال هایی که در اثر روراندگی گسله ها ایجاد شده اند وارد لایه بالایی می شوند و در بین سنگهای سیلیسی ـ آهکی قرار میگیرند. ذخایر آنتیموان- طلا اصولاً نسبت به فلزات دیگر مانند سرب و روی حجم کمتری داشته و عیار کانه آنتیموان نیز از ۱/۵ تا ۶۰٪ وزنی درمعادن مختلف جهان متغیر است.

یکی دیگر از منابع تولید آنتیموان در جهان، آنتمیوان حاصل از قراضه هایی می باشد که این قراضه ها حاصل از باطریهایی سربی، قراضه های لحیم کاری و پوشش کابلها و دیگر آلیاژها می باشد[۶، ۱۰، ۱۶]..

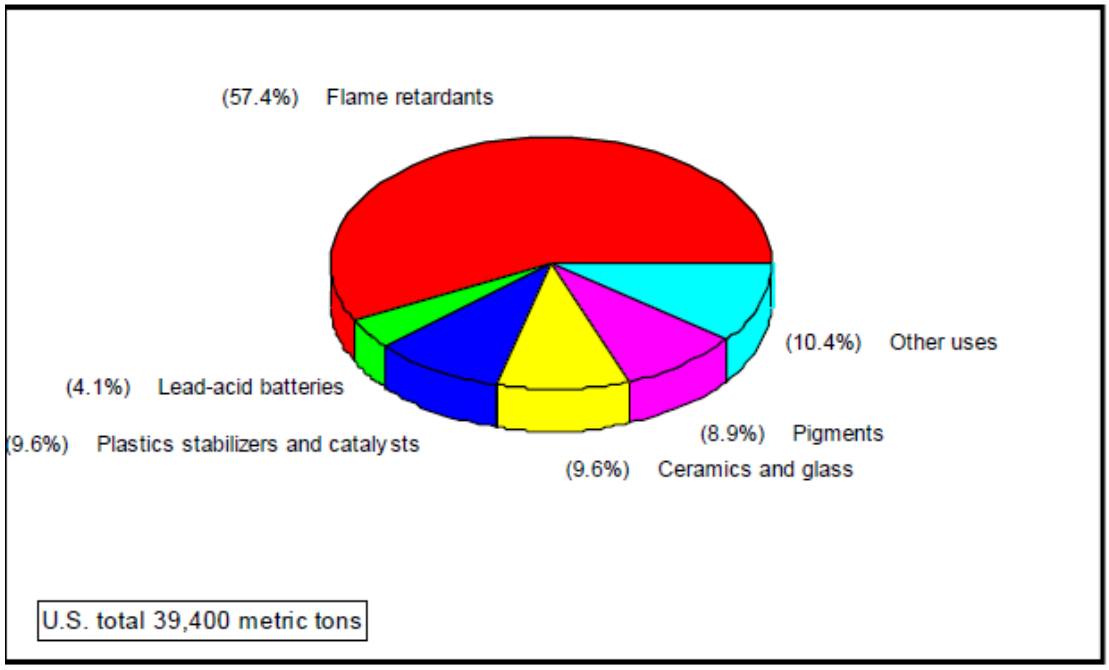
۲ـ٤ـ تولید و کاربرد

ذخایر شناخته شده آنتیموان جهان ، احتمالاً بین ٤-۶ میلیون تن برآورد شده است دربین کشورها، چین ، بولیوی ـ مکزیک ـ روسیه و افریقای جنوبی دارندگان مهم این ماده معدنی می باشند.

جداول ۲ـ۲ تولید این ماده معدنی را برای چندین کشور نشان می دهـد. عمـده کـاربرد ایـن مـاده معـدنی درساخت وسایل نظامی بعنوان پیل هـای تـاخیری انفجـار ؛ سـاخت باطریهـای سـربی ؛ افـزایش مقاومـت و پایـدرای پلاستیکها، رنگدانه ها ، سرامیک و شیشه ، پوشش کابلها و لحیم کاری می باشد(شکل ۲-۱).

جدول ۲-۳-مقادیر تولید انتیموان در تعدادی از کشور های جهان[۱۰]

(Metric tons)					
Country[۳]	۲۰۰۱	۲۰۰۲	۲۰۰۳	۲۰۰٤	۲۰۰۵[e]
Australia[٤]	۱،۳۸۰	۱،۲۰۰	۱،۳۰۰	۱،۸۰۰	۱،۹۰۰
Bolivia	۲،۲٦٤	۲،۳۳٦	۲،۹۱۱	۳،۱۱۸	۳،۱۰۰
Canada[۵]	۲۷۸	۱۷۳	۱۵۳	۱۱۲	۱۲۰
China[e]	۱٤۰،۰۰۰	۱۰۰،۰۰۰	۱۰۰،۰۰۰	۱۱۰،۰۰۰	۱۲۰،۰۰۰
Guatemala	--	--	۲۰	۲،٦۸٦	۲،۷۰۰
Kyrgyzstan[e]	۱۵۰	۱۵۰	٤۰	۲۰	۱۰
Peru, refined	۲۷٤	۳۵٦	۳۵٦	۳۵٦	۳٦۰
Russia, recoverable[e]	٤،۵۰۰	۱،۰۰۰	۲،۰۰۰	۳،۰۰۰	۳،۰۰۰
South Africa[۵]	٤،۹۲۷	۵،۷٤٦	۵،۲۹۱	٤،۹٦۷	۵،۰۰۰
Tajikistan[e]	۲،۵۰۰	۳،۰۰۰	۱،۸۰۰	۲،۰۰۰	۲،۰۰۰
Thailand, content of ore and concentrate	۱۸	۱	۳۸	۵۲	۵۰
Turkey[e]	۳۳۰	۲۵۰	٦۵۰	۹۰۰	۹۰۰
Total	۱۵۷،۰۰۰	۱۱٤،۰۰۰	۱۱۵،۰۰۰	۱۲۹،۰۰۰	۱۳۹،۰۰۰



شکل ۲-۱-کاربرد های مختلف آنتیموان[۱۰]