

ХІМІЯ ЗОЛОТА

План лекції

- 1. Космогенне походження елементів. Нуклеосинтез золота в надрах наднових зірок.**
- 2. Хімічні методи збагачення золота.**
- 3. Природні запаси золота в Україні.**

Зміст лекції

- 1. Космогенне походження елементів. Нуклеосинтез золота в надрах наднових зірок.**

Сучасні уявлення про походження та розвиток Всесвіту стверджують, що приблизно 13 млрд. років тому у Всесвіті не було інших хімічних елементів крім водню. Точніше, не було навіть водню, бо тоді протони та електрони ще не об'єдналися в атоми. Всесвіт на той час був гарячою плазмою — складався з протонів, електронів та електромагнітного випромінювання. Решта хімічних елементів утворилася у процесі охолодження цієї плазми, під час якого протони об'єднувалися й утворювали більші, складніші ядра. Цей процес називається нуклеосинтезом.

Вважається, що перші нуклони були сформовані з кварк-глюонної плазми під час Великого вибуху, поки вона охолоджувалась нижче двох трильйонів градусів. За кілька хвилин з протонів та нейтронів були сформовані ядра до Берилію та Літію (обидва з масовим числом 7), тоді як ядра важчих елементів майже не утворились. Цей процес синтезу практично зупинився через 20 хвилин через падіння температури та густини середовища, коли Всесвіт продовжував розширюватись. Цей первинний процес, нуклеосинтез Великого Вибуху, був першим типом нуклеогенезису.

Наступний нуклеосинтез більш важких ядер вимагає екстремальних температур та тисків, знайдених в надрах зір та наднових. Ці процеси почались з того, що водень та гелій Великого Вибуху утворили перші зорі за 500 млн років. З тих часів утворення галактик відбувається неперервно у Всесвіті. Елементи, знайдені на Землі (так звані первинні елементи), були створені до утворення Землі зоряним нуклеосинтезом та нуклеосинтезом в наднових зірках. Їх атомні числа варіюються від $Z=6$ (Карбон) до $Z=94$ (Плутоній). Синтез цих елементів відбувався або шляхом ядерного синтезу (включаючи як швидке, так і повільне захоплення кількох нейтронів), або, в меншій степені, шляхом ядерного поділу з подальшим бета-захопленням.

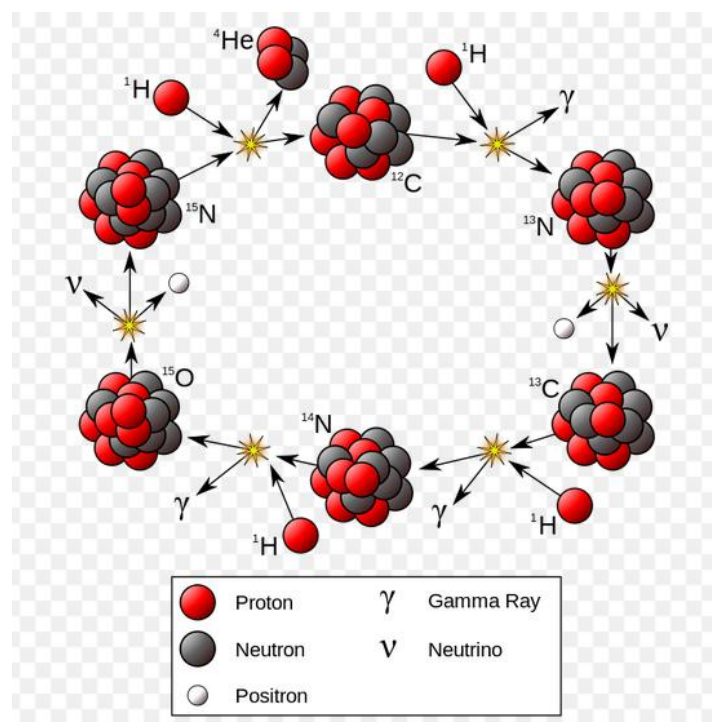


Рис. 1. Вуглецево-нітрогенний цикл утворення ядер хімічних елементів внаслідок нуклеосинтезу

Процес утворення ядер атомів хімічних елементів у Всесвіті можна розділити на чотири стадії:

- перша стадія, впродовж якої утворилися легкі ядра, сталася одразу після **Великого вибуху**;
- друга стадія — утворення ядер важчих елементів аж до Феруму — відбувається в надрах зірок;
- третя стадія — утворення хімічних елементів, важчих Феруму — відбувається під час спалахів **наднових**;
- четверта стадія — ядерний синтез легких ядер, зокрема ${}^3\text{He}$, під впливом космічного проміння — триває з невеликою швидкістю весь час.

В надрах зірок при густині матерії $> 10^5 \text{ г}\cdot\text{см}^3$ і температурі > 100 млн. К участь атомів Нітрогену ${}^{15}\text{N}$ в ланцюгових термоядерних реакціях приводить до утворення атомів Феруму ${}^{56}\text{Fe}$. За даних умов він є кінцевим продуктом термоядерних реакцій, тому елемент ${}^{56}\text{Fe}$ – найпоширеніший у Всесвіті.

Ядерний синтез більш важких елементів проходить в умовах термодинамічної рівноваги в нейтронному середовищі. Вважають, що ланцюгові реакції термоядерного синтезу приводять до колапсу масивних залізних зірок і до потужних вибухів, в результаті яких утворюються наднові зірки. У цьому процесі вивільняється велика кількість енергії, зростають тиск і температура і це спричиняє перебіг нових термоядерних ланцюгових реакцій. Ядра ${}^{56}\text{Fe}$, приєднавши нейтрони, трансформуються в Au, Ir, Os, Pt та інші метали, а потім у Pb, який у свою чергу перетворюється в більш важкі радіоактивні елементи. По мірі витрачання Гідрогену і Гелію, а потім і Феруму ${}^{56}\text{Fe}$ активність термоядерного синтезу зменшується, оскільки неперервно утворюються стабільні ізотопи елементів, які обривають ланцюгові реакції.

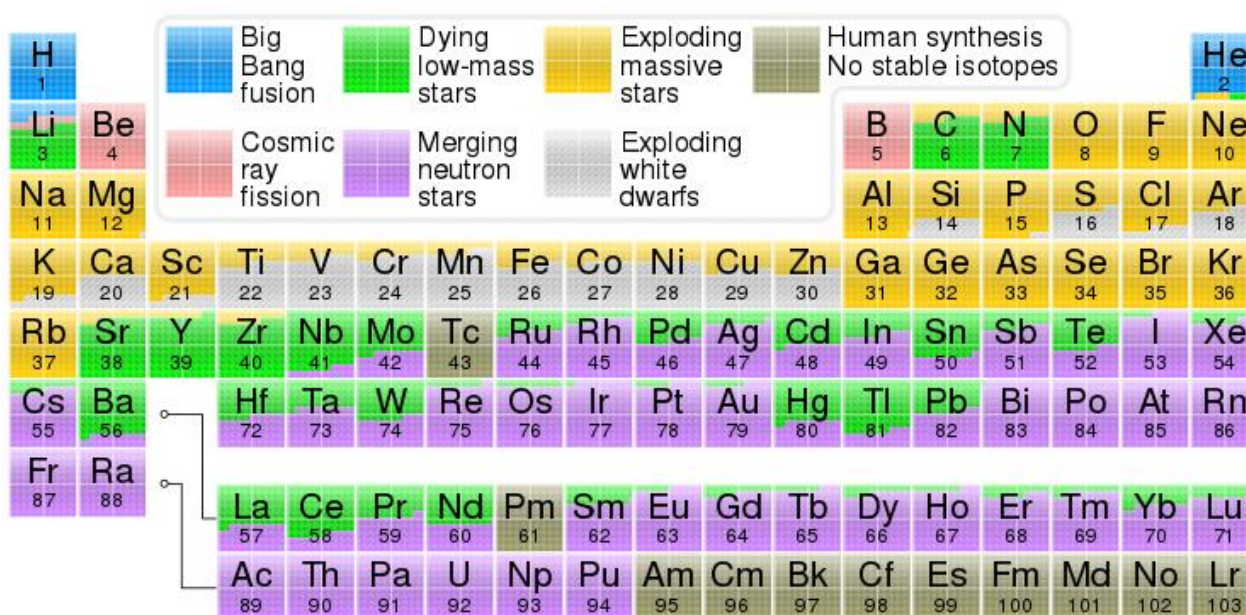
Не витрачений в термоядерних реакціях Гідроген (0,14-0,88 %) вступає в хімічні реакції $\geq \text{O}$, Ca, Mg, Al із утворенням відповідних гідридів. Цим

пояснюється чому відносний вміст елементів зменшується із збільшенням їх атомної маси.

Зокрема вміст золота, срібла та інших шляхетних металів у материнській планеті Земля менше, ніж лужних, лужноземельних і перехідних металів.

Таблиця 1

Походження елементів



Утворені шляхетні метали за своєю природою більш хімічно стійкі щодо окиснюючої дії Оксигену, галогенів та сірки. Із-за цієї причини їх вміст у материнській планеті був високий. Протягом перших 200 мільйонів років, в часи активного формування Землі, розплавлене залізо переміщувалося до центру Землі, формуючи ядро нашої планети. Разом з залізом захоплювалася і переважна більшість дорогоцінних металів, таких як золото і платина, які в ті часи були присутні на планеті. Тому в центральній частині земної кулі сконцентрована достатньо велика маса дорогоцінних металів, якою можна було покрити сучасну земну кулю чотириметровим шаром. Міграція золота і інших дорогоцінних металів до центру Землі мала б суттєво зменшити

концентрацію цих металів в силікатних породах земної мантії. Однак в верхніх шарах земної кори дорогоцінних металів виявилося не очікувано багато.

Первинний стан планети був порушений вторинними процесами. Зокрема, внаслідок падіння на Землю метеоритів, астероїдів і космічного пилу, поверхня материнського ядра покрилася за 4,5 млрд. років шаром мінералів, бідних золотом і рідкісними металами. Ці мінерали в процесі еволюції нашої планети й утворили земну кору. Шляхетні, рідкісні і кольорові метали опинились у глибинних шарах Землі. За літературними даними золота в земній корі міститься 4,4 мг/т, в мантії – 9,5 мг/т, а в ядрі – 4 г/т.

Згідно однієї з гіпотез, ядро нашої планети сформоване із нікелістого заліза (сплав Ni з Fe), ізотопів Урану U^{235} , U^{238} , Pu^{239} , Pu^{240} і шляхетних металів: Ru, Rh, Ro, Pd, Os, Ir, Pt, Au і рідкісного металу Re [194-237].

Елементний склад земної кори вказує, що 99,51 % її маси належить 12 елементам: O (49,50 %), Si (28,58 %), Al (7,57 %), Fe (4,70 %), Ca (3,38 %), Na (2,63 %), K (2,41 %), Mg (1,95 %), H (0,88 %), Ti (0,41 %), Cl (0,19 %), P (0,09 %). На 12 елементів (C, Mn, S, Rb, F, Ba, Zr, Cr, Ni, Sr, V) приходить 0,42 %. На долю 52 елементів, серед яких знаходяться всі шляхетні метали, а також Hg, As, Cd, Bi, Sb, J, Br та інші – припадає тільки 0,01 % маси земної кори.

Результати геохімічних досліджень засвідчують, що золото, срібло або інші шляхетні метали, поклади яких виявляють у земній корі мають вулканогенне походження. Із поверхневого шару материнського ядра золото та інші шляхетні і рідкісні метали виносяться на поверхню Землі внаслідок виверження вулканів. Із вулканічної породи самородкове золото і його сплави, із-за великої питомої маси і хімічної інертності зосереджувались у флюїдах і з часом вимивались із них потоками води і в результаті

механічного перенесення протягом мільйонів років концентрувалися в пісках вздовж русла річок, утворюючи великі родовища розсипного золота.

Хімічні методи збагачення золота

В природі золото зустрічається в самородковому стані та в сплаві золота з сріблом $AuAg_x$, де $x = 0,43 \div 0,82$. Цей сплав називають електрумом. Поширеними сполуками золота є Au_2Bi , $AgCu_2As$, $AuSb$. Золото утворює сполуки з халькогенідами (сіркою, селеном і телуrom): $(AuAg)_3S$, $(AuAg)_3Se_2$, $AuAgTe_4$, Au_4CuTe , $AuTe_2$. Золота в природі утворює 11 мінералів, а срібло – 51 мінерал. Фізичні властивості золота залежать від домішок. Із зливка золота масою рівною трійній унції (30,1035 г) можна витягнути дротину довжиною понад 100 км або викувати пластину площею 4 м².

В глибинах Землі і на її поверхні золото утворює численні родовища, в яких воно знаходиться в стані розсипу та різної величини самородків (від грама до десятків кг), що утворилися в результаті окисно-відновних, електрохімічних, фазообмінних і хімічних реакцій гіпергенезу. Вміст золота в рудних тілах може складати від 5-30 до ~ 200 т/т. Максимальна концентрація золота зосереджена в кварцових жилах – 154 г/т.

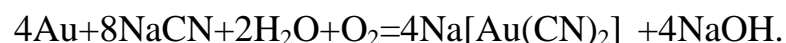
Найбільший із відомих самородків «плита Холтермана» знайдена в 1872 році в Австралії. Його розмір за висотою становить 142 см, а маса – 214,3 кг.

Основні методи видобутку золота з розсипів – промивка, амальгамування або ціанування.

Метод концентрування золота промивкою руди був винайдений першим і залишається найбільш простим і дешевим але трудомістким. При цьому використовують високу питому масу золота ($19,32 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) – при промивці породи (піску) золото осаджується, а легші мінерали зливаються водою. Родовище вважають рентабельним, якщо в 1 м³ рихлої породи можна намити 0,1 г – золота.

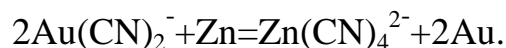
Амальгамація – спосіб вилучення золота, оснований на вибіркового змочуванні ртуттю часточок золота з утворенням амальгами, яка потім відділяється від пустої породи. Під час дифузії ртуті в золото утворюється амальгама. До складу амальгами входять тверді розчини золота з ртуттю, їх хімічні сполуки, ртуть. Перед амальгамацією поверхні золотин очищують тертям або у слабких розчинах сірчаної кислоти (3%), що значно покращує взаємодію золота та ртуті. У залежності від умов проведення амальгамація поділяється на внутрішню, що проводиться одночасно з подрібненням руди, та зовнішню, що проводиться в амальгамаційних шлюзах після подрібнення руди. Сьогодні амальгамація застосовується при переробці бідних гравітаційних концентратів – шліхів. При вилученні золота амальгамацією безпосередньо з руди ефективність процесу недостатньо висока — 50-70 %. Недоліком цього способу збагачення золота є його шкідливість. Ртуть та її пара негативно впливають на здоров'я людини.

Ціанування – метод вилучення золота з породи та концентратів вибіркового переведенням його у розчини ціанідів лужних металів у присутності розчиненого у воді кисню. Розчинення золота протікає у ціаністих розчинах слабкої концентрації (0,03-0,3%) за реакцією:



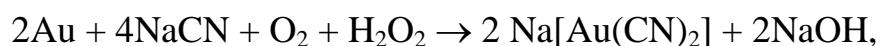
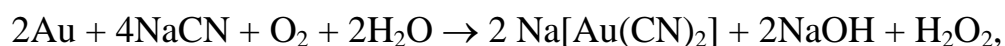
Розчинення проходить у лужному середовищі, що створюється вапном при $\text{pH}=11-12$ для попередження гідролізу ціаніду з утворенням леткої синільної кислоти. Ціанування поширене у практиці вилучення золота. Воно застосовується для вилучення золота з руд, продуктів переробки концентратів, хвостів, різних проміжних продуктів. При ціануванні найбільш широко застосовують ціанід натрію NaCN , ціанід кальцію $\text{Ca}(\text{CN})_2$, а іноді ціанід калію KCN . Сьогодні застосовують 2 методи ціанування: перколяцію ціаністого розчину через шар подрібненої руди або пісків та перемішування

пульпи при її інтенсивній аерації. Крім того набуло поширення купчасте вилюговування ціаністими розчинами. Із ціаністих розчинів, після відділення їх від пульпи, золото може бути виділене кількома способами: вугільними адсорбентами, за допомогою йонообмінних смол, тощо. Найбільш поширене осадження золота цинковим пилом:



В країнах Заходу використовують більш рентабельний метод кучного вилюговування золота з різної мінеральної сировини. Це дозволяє залучати до видобутку бідну на золото сировину з вмістом його понад 0,5 г на 1 т.

При кучному вилюговуванні ціанідними розчинами розчинення золота може здійснюватися в присутності широкої гами окиснювачів – акцепторів електронів: Оксигену; H_2O_2 чи пероксидсульфату калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ за реакціями:



Ціанування дозволяє вилучати з породи 95-97% металу. Великий недолік цього способу – застосування шкідливих для людей та довкілля ціанідів.

3. Природні запаси золота в Україні

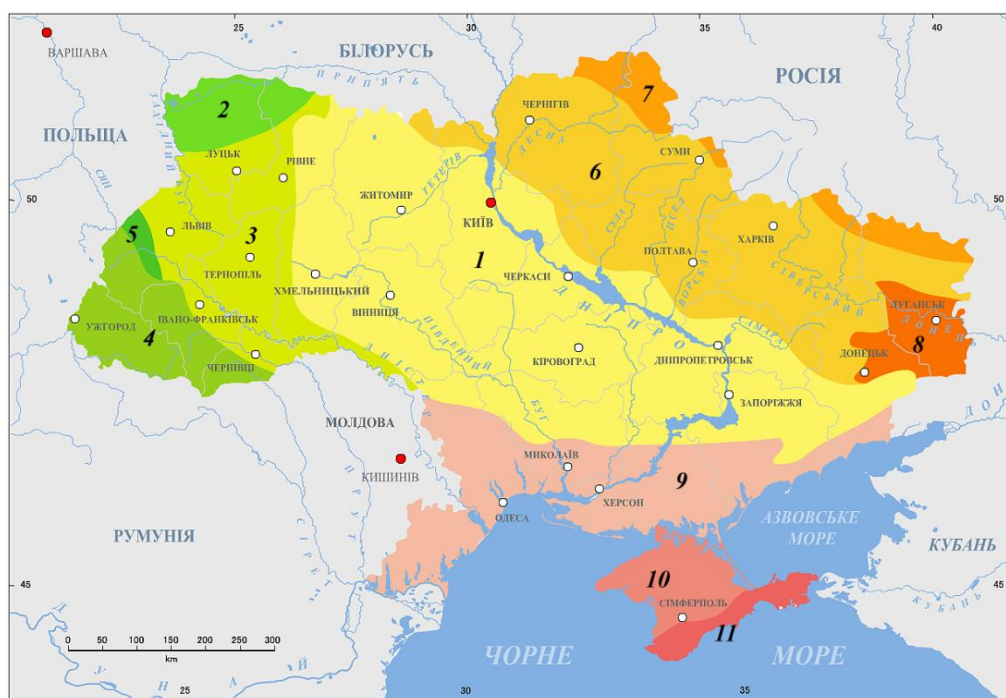
В природі золото зустрічається в самородковому стані та в сплаві золота з сріблом AuAg_x , де $x = 0,43 \div 0,82$. Цей сплав називають електрумом. Поширеними сполуками золота є Au_2Bi , AgCu_2As , AuSb . Золото утворює також сполуки з халькогенідами (сіркою, селеном і телуром): $(\text{AuAg})_3\text{S}$, $(\text{AuAg})_3\text{Se}_2$, AuAgTe_4 , Au_4CuTe , AuTe_2 . Золота в природі утворює 11 мінералів, а срібло – 51 мінерал. За даними різних джерел вміст золота в земній корі становить $(1-6) \cdot 10^{-7} \%$.

Золото професійно добувають більш як у 80 країнах світу. На території Китаю, Бразилії і Росії в родовищах знаходиться 20-25 тис. т золота (8,5-9,6 % Au), в США – 5-7 тис. т (4-4,5 % Au), в Австралії, Канаді, Венесуелі, Індонезії, Казахстані, Киргизії, Узбекистані, Папуа-Новій Гвінеї, Перу і Чілі – по 42-75 тис. т., а в Україні більше 15-20 тис. т.

За всю історію людства добуто приблизно 160 тис. т золота. З них лише в Південній Африці отримано 47 тис. т золота.

В Україні значна кількість самородкового золота розподілена в середньому зооцені на Українському кристалічному щиті (УКЩ). Розсипне самородкове золото виявлено в алювії рік Дніпро, Тетерів, Інгулець, Рось, в Північному Причорномор'ї, в Карпатах та в прибережних зонах і шельфах Чорного і Азовського морів. Золото, срібло і платиноїди є супутними в родовищах Ni і Cu, недавно відкритих у Вінницькій області.

Вміст золота в родовищах України перевищує 20000 тон. Зокрема промисловий вміст золота в Майському родовищі в Побужжі (товщина пласта 1-15 м на площі 15 кв. км) оцінюється в 2250-4500 т.



Географічна карта України. Жовтим кольором позначена територія Українського кристалічного щита

В Івано-Франківській області золоторудні прояви відкриті на місцевостях Верховинська, Зелена, Нижні Ворота Сауляк, Банське, Гукало, Рахівське, Гавришук, Тиса-Луг, Шопурка, Полонське, Ясенів, Високе, а також в металогенічній зоні Чивчин на рудоносних полях Москатин.

Література

1. E. M. Burbidge, G. R. Burbidge, W. A. Fowler, and F. Hoyle. (1957). Synthesis of the Elements in Stars. *Rev Mod Phys* **29** (4): 547. doi:10.1103/RevModPhys.29.547. (англ.)
2. Нуклеосинтез // Астрономічний енциклопедичний словник / за заг. ред. І. А. Климишина та А. О. Корсунь. — Львів : Голов. астроном. обсерваторія НАН України : Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, 2003. — С. 324-325.
3. Кондратюк С.Є. Дивосвіт металів / С.Є. Кондратюк, О.Л. Геллер, НАН України, Фізико-технологічний інститут металів та сплавів. – К.: Академперіодика, 2015. – 204с.
4. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 264с.
5. Козин Л.Ф. «Химия и технология благородных металлов – золота, серебра. Проблемы и перспективы. – К.: ТОВ «НПП» Інтерсервіс». 2014. – 744с.