

УДК 550.884:552.87

ТАЛЛИЙ В УГЛЯХ ДОНБАССА

Власов П. А.

(УкрНИМИ НАНУ, г. Донецьк, Україна)

Волкова Т. П.

(ДонНТУ, г. Донецьк, Україна)

У статті розглянуто геохімічні особливості талію. Вивчено його аномалії в вугіллях Донбасу. Зроблено акцент на екологічних особливостях елементу і розглянуто його використання у промисловості.

The paper describes geochemical properties of thallium. Its anomalies in coals of the Donets Basin are studied. Environmentally safe characteristics of this element are emphasized and features of its use are considered.

Таллий в углях был открыт в 1927 г. в уносах газового завода, работавшего на углях Южного Йоркшира (Англия) [1]. В дальнейшем В. Гольдшмидт сообщал о присутствии в золе углей до 5 г/т *Tl* [2].

Тем не менее, вследствие низкого кларка *Tl* и очень плохой чувствительности массовых спектральных анализов, а также возможных потерь *Tl* при озолении (Tl_2O кипит при 600 °С), информация о содержании *Tl* в углях остаётся фрагментарной.

Специальные работы, посвящённые *Tl* в углях, выполнены в 1960-70-е годы сотрудницей кафедры геохимии геологического факультета МГУ Н.Т. Воскресенской [3-5].

Содержание таллия в земной коре 3×10^{-4} % (по массе) [2]. Известны некоторые минералы таллия, но большая часть его находится в рассеянном состоянии в виде изоморфной примеси в сульфидных минералах свинца, цинка, меди, железа, в каменных

углях и в силикатах (минералы гранитов и пегматитов), где Tl замещает K и Rb . Наибольшие концентрации таллия обнаружены в сульфидах железа (пирит и марказит), где его содержание достигает 0,1-0,5 % [3, 4].

Химические свойства таллия отличаются двойственностью. Ион Tl^+ является аналогом щелочных металлов, с чем связана его биофильность (известны случаи мощных концентраций Tl в растениях на таллиевых месторождениях [6]). В то же время Tl^+ обладает сильными сульфофильными свойствами (Tl_2S осаждается уже из слабокислых растворов). Первое свойство таллия обуславливает растворимость его гуматных и фульватных комплексов, так что Tl из торфяников должен, скорее, выноситься, чем прочно сорбироваться. Напротив, халькофильность таллия приводит к его концентрации в сульфидах Fe , Pb , Mo , As , содержащихся в углях, причём вероятно перераспределение его из формы $Tl_{орг}$ в форму $Tl_{сульф}$. Поэтому в углях, обогащённых таллием, сульфиды являются и его концентратом, и носителем.

В сернистых ртутоносных каменных углях Донбасса обнаружено сильное накопление таллия, достигающее 13 г/т [7]. По данным анализов 24 образцов угля из 10 шахт Донбасса (а также четырёх образцов ртутоносных углей на площади Никитовского рудного поля) содержания Tl колебались в пределах трёх порядков – от 0,07 до 6,06 г/т. В то же время, одержание таллия, превышающее 1 г/т, отмечены только в углях с повышенной сернистостью (таблица 1).

Таблица 1

Выборочные данные о повышенных содержаниях таллия в углях Донбасса (по данным А. Колкера, Б. С. Панова и др., 2002 г.) [7].

| Образец | Пласт | Шахта | A^d , % | S_{pyr} , % | S_{tot} , % | Tl , г/т |
|---------|------------------------|------------|-----------|---------------|---------------|------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| D-1 | h ₁₀ верхн. | «Глубокая» | 3,82 | 2,23 | 3,28 | 1,18 |
| D-4 | h ₆ верхн. | то же | 8,41 | 1,77 | 3,97 | 3,13 |
| D-7 | h ₆ | то же | 7,03 | 2,69 | 3,61 | 4,76 |

Продолжение таблицы 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|-----------------|----------------------|-------|------|------|------|
| O-1 | m ₃ | «Октябрьская» | 6,17 | 1,11 | 1,84 | 1,83 |
| N-1 | h ₁₀ | «Черная Курганка» | 7,20 | 2,16 | 4,04 | 5,49 |
| N-4A | h ₆ | то же | 6,64 | 1,44 | 3,08 | 12,9 |
| N-4B | h ₆ | то же | 10,26 | 3,00 | 4,70 | 6,06 |
| N-5 | g ₂ | «Чегарники» | 5,45 | 0,29 | 1,89 | 1,85 |
| DZ-1 | k ₃ | им. Дзержинског о | 38,59 | 0,29 | 0,70 | 1,09 |
| DZ-2 | k ₈ | то же | 11,70 | 3,20 | 4,70 | 5,41 |
| DZ-3 | l ₇ | то же | 32,07 | 1,21 | 2,02 | 5,96 |
| L-1 | k ₅ | им. В. И. Ленина | 1,63 | 0,13 | 0,98 | 1,36 |
| AT-1 | l ₂ | им. А. Т. Гаевого | 4,53 | 2,40 | 3,99 | 1,04 |
| B-1 | m ₂ | «Белицкая» | 3,68 | 2,00 | 3,54 | 1,27 |

В авторских данных, приведенных в таблице 2, аномальные значения таллия достигают еще больших значений - 17-26,7 г/т (угольные пласты k₃^H, k₇, k₈, k₈^H, l₁, l₂, l₄, l₅, l₆, m₃ 7 шахт объединения «Лисичанскуголь») по сравнению с данными из таблицы 1.

Таблица 2

Аномальные значения таллия по шахтам Донбасса.

«Порог токсичности» таллия в углях – 10 г/т

| Объединение | Шахта | Содержа- ние, от-до, г/т | Среднее содержание по [8], г/т |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| «Артем- уголь» | «Черная Курганка» | 5,42-12,9 | 9,3 |
| «Лисичанск- уголь» | «Кременная» | 5,1-14,8 | 6,7 |
| | «Привольнянская» | 8,7-17,0 | 10 |
| | «Новодружеская» | 8,8-18,4 | 13 |

Продолжение таблицы 2

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------|---------------------------------|----------|-----|
| «Лисичанск-уголь» | ш. им. Мельникова | 6,4-15,4 | 10 |
| | ш. им. 60-лет Советской Украины | 3,4-12,9 | 6,7 |
| | ш. им. Капустина | 8,2-26,7 | 17 |
| | «Матросская» | 7,9-19,2 | 15 |
| «Первомайск-уголь» | «Радуга» | 4,7-10,8 | 6,7 |
| | «Горская» | 4,6-11,2 | 6,7 |
| | «Тошковская» | 4,7-11,9 | 6,6 |
| «Стаханов-уголь» | «Луганская» | 8,4-15,1 | 12 |
| | ш. им. XXII съезда КПСС | 3,8-10,2 | 6,6 |
| «Луганск-уголь» | «Украина» | 5,6-14,7 | 6,7 |
| | ш. им. Косиора | 8,5-14,7 | 9,3 |

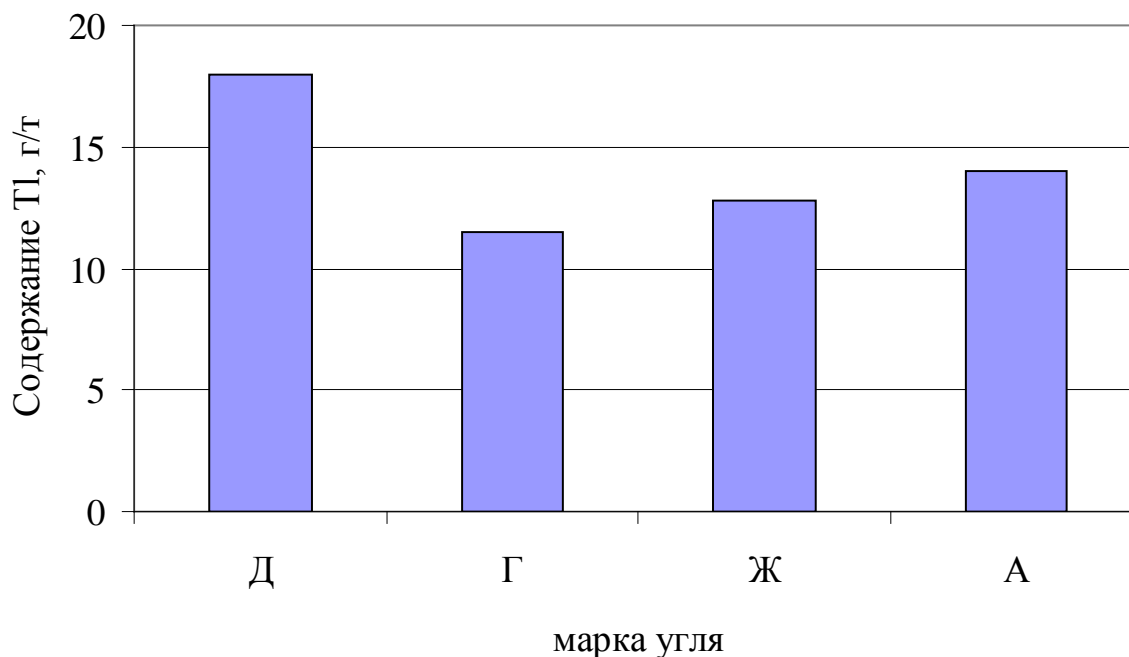


Рис. 1. График максимальных средних значений таллия в углях марок Д, Г, Ж и А различных объединений Донбасса

На графике (рис. 1) показаны усредненные максимальные значения таллия по маркам улей разных геолого-промышленных

районов Донбасса. Из графика видно, что наибольшие средние значения таллия преобладают в длиннопламенных углях (18 г/т), а наименьшие в газовых углях (11,5 г/т). Шахты объединения «Лисичанскуголь», где таллий достигает максимальных значений 17-26,7 г/т, разрабатывают длиннопламенные угли. При этом «порог токсичности» таллия равен 10 г/т.

Летучесть и токсичность Tl делают актуальным экологический аспект сжигания содержащих его углей. Таллий является токсичным элементом. Среднесуточная ПДК Tl в воздухе составляет $8 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ [9].

Минимальная опасная концентрация Tl («порог токсичности»), согласно российскому нормативу 1996 г., составляет 10 г/т [10].

В настоящее время основные сырьевые источники таллия – отходы и полупродукты переработки сульфидных руд; отходы добычи и переработки каменных углей (зола, шлам, угленосные породы) [7]. При сжигании углей часть таллия уносится с газами и концентрируется в пыли электрофильтров.

Сульфофильные свойства таллия обуславливают концентрацию его в сульфидах (в основном в пирите). Это значит, что обогащение энергетических углей по сере должно быть достаточно эффективным средством снижения содержания в них таллия.

При извлечении таллия исходные материалы обычно содержат от сотых до десятых долей процента Tl . Из них таллий выщелачивают разбавленной серной кислотой.

Для получения таллиевых концентратов таллий выделяют из растворов в виде гидроксида, сульфида, хлорида или хромата, после чего извлекают ионным обменом, сорбцией, экстракцией и цементацией. Выбор способа зависит от концентрации Tl в растворе и содержания попутных элементов [11].

Черновой таллий выделяют из очищенных растворов цементацией на цинковых листах, промывают водой, прессуют в брикеты, затем переплавляют под слоем щелочи при 350 °С.

Таллий и его соединения используют в различных областях техники: в электронике и электротехнике, производстве сплавов, сельском хозяйстве [5].

Таллий высокой чистоты применяют для синтеза стеклообразных полупроводников, которые нерастворимы в воде, кислотах и щелочах, обладают хорошими изоляционными свойствами и используются в производстве транзисторов.

Радиоактивный изотоп Tl^{240} применяют в качестве источника β -излучения в дефектоскопах для контроля качества труб нефте- и газопроводов.

Сульфат таллия используют в сельском хозяйстве в качестве ядохимиката, а карбонат таллия применяют в производстве оптического стекла высокой преломляющей способности.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Карбивничий И.Н. Редкие и рассеянные элементы / Справочник геолога. – Магаданское книжное издательство, 1960. – С. 96-102.
2. Goldschmidt V.M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks // London Chem. Soc. J., 1937. Pt. 1. P. 655-673.
3. Винокуров С.Ф., Воскресенская Н.Т. О природе аномальных концентраций таллия в буроугольных отложениях // Геохимия, 1970. – № 12. – С. 1468-1476.
4. Воскресенская Н.Т. Таллий в углях // Геохимия, 1968. – № 2. – С. 207-217.
5. Воскресенская Н.Т., Тимофеева Н.В., Топхан М. Таллий в некоторых минералах и рудах осадочного генезиса // Геохимия, 1962. – № 8. – С. 737-741.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. – 239 с.
7. Kolker A., Panov B.S., Landa E.P. et al. Trace-metal geochemistry and environmental implications of selected Donbas coals and associated mine water in the vicinity of Donetsk, Ukraine // Nineteenth Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf. Proc. (23-27 Sept., 2002). Pittsburgh, PA, 2002. – 13 p. CD ROM.
8. Справочник по содержанию малых элементов в товарной продукции угледобывающих и углеобогащательных предприятий Донецкого бассейна. – Днепропетровск, 1994. – 187 с.

9. Кизильштейн Л.Я. Геохимия бериллия в углях: экологический аспект // Геохимия, 1997. – № 3. – С. 336-342.
10. Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. – 239 с.
11. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. – М.: Metallurgia, 1977. – 360 с.