# Тема 10. Тяжелые халькофилы
# Ч. 3. Ga-In-Tl

| | 1a | 2a | 3a | 4a | 5a |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | Cu | Zn | Ga | Ge | As |
| 5 | Ag | Cd | In | Sn | Sb |
| 6 | Au | Hg | Tl | Pb | Bi |

# Триада Ga-In-Tl: общие свойства

- Все элементы триады проявляют в Земной коре как литофильные, так и халькофильные свойства.
- Элементы триады имеют общую валентность +3 (таллий также +1). Они образуют ковалентные связи в соединениях с серой, и ионные связи в кислородной среде.
- Ga, In и Tl(III) – элементы-гидролизаты.
- Элементы триады из-за низкой распространенности, а также – наличия элементов-«хозяев» имеют мало собственных минералов и находятся преимущественно в рассеянном состоянии.
- Таллий – очень токсичный элемент, относящиеся к 1 классу опасности, тогда как галлий и индий не токсичны.

# Свойства элементов триады Ga – In - Tl

| Элемент | **Ga** | **In** | **Tl** |
|---|---|---|---|
| Атомный номер | 31 | 49 | 81 |
| Валентности | **+3** | **+3** | **+1**, +3 |
| Радиус иона, Å | 0.62 | 0.80 | 1.59 0,89 |
| Координационное число | VI | VI | VIII |
| Распространенность, г/т | | | |
| **- Земная кора** | **19** | **0.1** | **0.7** |
| - ультра-осн. г. п. | 2 | 0,02 | 0.01 |
| - основные г. п. | 18 | 0,1 | 0.1 |
| - средние г. п. | 18 | 0,2 | 0.3 |
| - кислые г. п. | 20 | 0,1 | 1 |
| - осадочные г. п. | 30 | 0.05 | 1 |
| Вода океана, мг/кг | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| ПДК, питьевая вода, мг/кг | – | – | 0.0001 |
| Число минералов | 5 | 12 | 63 |
| **Добыча, т в год**<br>***** - без США | **550 *** | **900 *** | **< 8** |

# Галлий

- Галлий в Земной коре – классический рассеянный микроэлемент, геохимический аналог алюминия. Среднее для Земной коры отношение Ga/Al=0,0002.
- Галлий в метеоритах отнесен к халькофилам, и его распространенность в хондритах 10 ppm. Примитивная мантия Земли бедна галлием (4,4 ppm), при дифференциации мантии Ga вслед за Al переходит в Земную кору (19 ppm).
- В Земной коре галлий ведет себя как литофил, и только в гидротермальных средах, богатых сульфидной серой – как халькофил (что отрывает его судьбу от Al).
- Ga имеет 2 стабильных изотопа - $^{69}Ga$ (60.1%) и $^{71}Ga$, (39.9%). Фракционирование их в природе не выявлено.
- В Земной коре Ga находится в валентном состоянии +3. В водных растворах он образует катион $Ga^{3+}$ - гидролизат. Вследствие этого в экзогенных условиях галлий переносится в виде взвеси в соединениях алюминия (глинистых минералах и др.). Комплексообразование галлия при повышенных температурах изучено слабо .

# Галлий

- Кристаллохимический радиус иона $Ga^{3+}$ (Ri=0.62 Å) близок к радиусу $Al^{3+}$ (Ri=0.535 Å) в октаэдрической позиции в минералах. Это приводит к сильному изовалентному изоморфизму Ga–Al, определившему геохимическую судьбу галлия.
- В средах с сульфидной серой проявляется сходство радиусов $Ga^{3+}$ и $Zn^{2+}$. Ga входит в виде гетеровалентной изоморфной примеси в сфалерит (до 0,1 %).
- Вследствие хороших возможностей рассеяния в минералах Al галлий проявляет очень слабую минерагенность – известно всего 5 его собственных минералов, все чрезвычайно редкие. В их числе – сложный сульфид *галлит* $CuGaS_2$ и гидроксид *зёнгеит* $Ga(OH)_3$ (оба минерала найдены в месторождении Цумеб, Намибия).
- Носители галлия, из которых он добывается – Al-минералы бокситов и сфалерит.

# Галлий

- В магматических процессах Ga рассеивается в породообразующих минералах Al – полевых шпатах и слюдах. При магматической дифференциации Ga вслед за Al относительно обогащает средние и кислые породы. При этом отношение Ga/Al в породах нормального ряда существенно не меняется. Щелочные породы обнаруживают некоторое обогащение галлием (Ga/Al=0,0005).
- В большинстве проявлений гидротермального процесса в Земной коре Ga ведет себя инертно, аналогично Al.
- Судьба галлия отрывается от алюминия в среднетемпературных жильных Pb-Zn-месторождениях, где Ga относительно накапливается, входя в виде изоморфной примеси в сфалерит.
- Уникальными по содержаниям галлия являются два Cu-Zn-редкометальных месторождения – Кипуши (Катанга) и Цумеб (Намибия) (см. также Германий). Природа этих месторождений, в том числе – причина обогащения целым спектром халькофильных элементов (Ge, Ga, As, V, Cd, Ag) до сих пор остается дискуссионной.

# Галлий

- При выветривании Ga малоподвижен и в поверхностных водах Ga переносится в виде взвеси. Концентрации его в растворенной форме в водах суши и океана очень низки.
- Ga накапливается вместе с Al и Fe в бокситах и корах выветривания. В осадочном процессе галлий рассеивается.
- Галлий в биосфере – безразличный элемент. Проявления токсичности в природе неизвестны.
- **Добыча.** Галлий извлекается попутно из бокситов (>90%), а также из цинковых руд. Основной производитель галлия - Китай (>95%). Добыча галлия в последние годы стремительно растет, и в 2022 г. достигла 550 т в год (основная причина – выпуск 3G- и 4G-смартфонов, в конструкции которых используется GaAs).
- Галлий – один из наиболее дорогих металлов (примерно вполовину дешевле Ag).
- **Использование.** Почти весь добываемый галлий используется в виде GaAs, GaN и GaP и других соединений для изготовления полупроводниковых оптоэлектронных устройств в телекоммуникациях, авионике, медицинском оборудовании и т.п. Галлий используется для производства светодиодов (красный, оранжевый, желтый и зеленый цвета).
- Никаких экологических проблем с галлием не связано.

# Индий

- Индий в Земной коре относится к категории ультра-микроэлементов. В отличие от многих микроэлементов – халькофилов, индий не имеет выраженного элемента-«хозяина».
- В Земной коре индий преимущественно ведет себя как литофил, но в гидротермальных средах, богатых сульфидной серой – проявляет халькофильные свойства.
- В природе In состоит из двух изотопов - стабильного $^{113}$In (4.29%) и долгоживущего $^{115}$In (95,71%) . Фракционирование их в природе не выявлено.
- В Земной коре In находится в валентном состоянии +3.  В водных растворах это элемент-гидролизат. В поверхностных водах он переносится в составе взвеси. Комплексообразование индия при повышенных температурах очень слабо изучено.

# Индий

- Кристаллохимический радиус иона $In^{3+}$ (Ri=0.80 Å) больше, чем у $Al^{3+}$ (Ri=0.535 Å) и $Fe^{3+}$ (Ri=0.49 Å). Поэтому изовалентный изоморфизм для In в породообразующих минералах затруднен. Повышенные содержания In фиксируются в магнетите, вероятно за счет гетеровалентного изоморфизма с $Fe^{II}$.
- В сульфидных минералах примесь индия обычно присутствует в сфалерите (до 1,5 %) (гетеровалентный изоморфизм по схеме $2\ Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{+} + In^{3+}$), станнине ($Cu_2FeSnS_4$), халькопирите и касситерите.
- In имеет очень слабую минерагенность – найдено 12 собственных минералов, в большинстве относящихся к классу сложных сульфидов. Все эти минералы – очень редкие и не имеют промышленного значения. В их числе – *рокезит* $CuInGaS_2$, *индит* $FeIn_2S_4$ и др.
- Носители индия в природе – магнетит, сфалерит (объект добычи), халькопирит.

# Индий

- В магматических процессах In рассеивается, главным образом – в магнетите. Магматическая дифференциация отражается на распределении In в виде максимума в средних породах. Магматических месторождений индия нет.
- Индий дает промышленные концентрации (попутно с главными металлами Zn, Cu, Sn) в среднетемпературных полиметаллических месторождениях (носитель In – сфалерит) и оловосульфидных месторождениях (носитель – станнин).
- В XXI веке в Юго-Западном Китае выявлена Sn-Zn-In-полиметаллическая рудная провинция (месторождение Dulong и др.), благодаря чему Китай стал сейчас основным производителем этого элемента.
- При выветривании и осадкообразовании индий рассеивается.
- Индий в биосфере – безразличный элемент.
- Установлена токсичности пыли металлического индия и его оксидов, и в Японии и США введены нормативы по его содержанию в воздухе.

# Индий

- **Добыча.** Индий извлекается попутно из цинковых руд (добыча из оловянных и медных руд в настоящий момент экономически не оправдывается). Объем добычи индия в XXI веке быстро растет и превысил сейчас 900 т в год. Основными производителями индия являются - Китай (56%), Ю.Корея (22%), Япония (7%). [В данные по Ю.Корее и Японии включено получение вторичного индия с помощью налаженных в этих странах систем сбора неисправных гаджетов.]
- **Использование.** Основное использование индия в настоящее время – производство жидкокристаллических экранов на основе проводящей пленки оксида In-Sn. Вторая область – производство кремниевых микрочипов, в которых полупроводниковые зоны создаются имплантацией ионов индия в кремниевый монокристалл. Индий используется также для изготовления светодиодов (синий, зеленый, белый цвета).
- Экологических проблем с индием не связано.

# Таллий

- Таллий – единственный элемент триады, имеющий две валентности - +1 и +3. В этих валентностях поведение таллия очень различно. В состоянии +3 таллий имеет много общего с другими элементами триады и проявляет двойственное – литофильное + халькофильное поведение. В состоянии $Tl^+$ он – выраженный литофил, очень сходный с $K^+$, который для таллия(I) выступает как элемент-«хозяин». Однако в гидротермальных системах с обилием сульфидной серы Tl(I) может входить в состав сульфидных минералов, «вспоминая» свою халькофильную природу.
- В результате таллий в Земной коре – рассеянный микроэлемент, геохимический аналог калия. При дифференциации мантии Tl, аналогично K, сильно обогащает Земную кору – распространенность его в коре (0,7 ppm) в 170 раз выше, чем в примитивной мантии (0,0041 ppm). За счет этого распространенность Tl в Земной коре больше, чем у In (нарушая правило убывания с ростом атомного номера), и больше чем у четного соседа слева – ртути (нарушая в Земной коре правило четности).
- Tl имеет 2 стабильных изотопа - $^{203}Tl$ (29.52%) и $^{205}Tl$ (70.48%). Установлено фракционирование их в природе (разброс $\delta^{205}Tl$ до 3‰), но в геохимической практике изотопия Tl еще не используется.
- В валентном состоянии +1 таллий в водных растворах образует катион $Tl^+$, подвижный в водной среде. В состоянии +3 таллий проявляет свойства гидролизата.

# Таллий

- Кристаллохимический радиус иона $Tl^+$ (Ri=1.59 Å) очень большой, близкий к радиусу $K^+$ (Ri=1.51 Å), что определяет совершенный изоморфизм между ними. Одновалентный таллий рассеивается в калийных минералах, как высоко-, так и низкотемпературных. Это сходство отражается в биохимическом поведении таллия (токсичность $Tl^+$ - см. ниже).
- $Tl^{3+}$ (Ri=0.89 Å) рассеивается в сфалерите и сульфосолях, замещая Zn, As и Sb.
- Таллий оказался сравнительно минерагенным элементом. У него известно 63 собственных минерала (на 2015 г.), большинство из которых относятся к сложным сульфидам. Среди них есть сульфиды и Tl(I), и Tl(III). Причина такого разнообразия – у $Tl^+$ нет «хозяина» - халькофильного элемента с таким большим радиусом. Почти все минералы таллия относятся к очень редким, обнаруженным всего в нескольких местонахождениях.
- Главные носители Tl(I) – калийные минералы – КПШ, мусковит, биотит. В сульфидных рудах повышенные содержания Tl обнаруживаются в сфалерите, галените и сульфосолях. Установлено накопление таллия на гидроксиде марганца псиломелане (сорбционным путем).

# Таллий

- В магматическом процессе Tl повторяет поведение «хозяина» – калия. Его содержание увеличивается к кислым породам, Tl при этом рассеивается в породообразующих минералах – калиевом полевом шпате и слюдах. Отмечено повышение содержания таллия в слюдах из лейкократовых литий-фтористых гранитов.
- В средне- и низкотемпературных полиметаллических гидротермальных месторождениях Tl рассеивается в сульфидных минералах – сфалерите, галените и сульфосолях, входя в геохимическую ассоциацию Zn-Pb-As-Sb-…
- При выветривании и осадкообразовании таллий рассеивается. Концентрирование его отмечено в осадочных марганцевых рудах, где таллий сорбируется на гидроксиде Mn.

# Таллий

- Таллий – очень токсичный элемент. Ион $Tl^+$ из-за близости свойств к $K^+$ легко проникает в организм и блокирует функции своего элемента-«хозяина». Поскольку калий участвует в передаче нервных импульсов, таллий поражает в первую очередь нервную систему. Ионы таллия блокируют группы –SH в таких биохимически важных веществах, как цистеин и ферредоксины, которые участвуют во многих клеточных процессах. В результате отравления таллием поражаются периферийная нервная система, желудочно-кишечный тракт и почки. При небольших дозах происходит выпадение волос. Отравления таллием лечатся медикаментозно, с применением гемодиализа и гемоперфузии.
- Соединения Tl(III) и Tl(0) в организмах животных быстро переходят в токсичное состояние Tl(I), поэтому любые формы таллия представляют опасность.
- Известны случаи массового поражения населения таллием (Черновцы, 1988 г.; и др.).
- До 70-х годов XX века соединения таллия применялись для борьбы с грызунами. Такое применение оказалось слишком опасным (зафиксировано много несчастных случаев), и от него отказались (в США – запрет использования в 1975 г.).
- Для таллия установлены жесткие ограничения в компонентах биосферы, в том числе ПКД для питьевой воды 0,1 мкг/л.

# Таллий

- **Добыча.** Таллий извлекается попутно при переработке медных, свинцовых и цинковых руд полиметаллических месторождений. [При этом степень извлечения таллия из руд очень невелика. Основная часть изъятого из природы таллия рассеивается в отходах горнодобывающих и металлургических производств.]
- Объем добычи таллия устойчиво снижается с 70-х годов XX века, когда уровень добычи был около 30 т в год. В настоящее время он менее 8 т в год. Основные производители первичного таллия, вероятно, Китай, Казахстан и Россия, вторичного - Ю.Корея и Япония.
- **Использование.** Основные области использования таллия в промышленности – фотоэлектрические ячейки, инфракрасная оптика.

- Высокая токсичность – препятствие для использования таллия, из-за чего добыча таллия постепенно снижается.
- Антропогенная эмиссия Tl в атмосферу связана с сжиганием топлива, и оценивается в 1,8 тыс. т в год.