

А К А Д Е М И Я Н А У К С О Ю З А С С Р

Т Р У Д Ы

ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫПУСК 78 МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СЕРИЯ № 17 1946

А. А. САУКОВ

ГЕОХИМИЯ РТУТИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А. А. САУКОВ

ГЕОХИМИЯ РТУТИ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ртуть, известная человечеству с далекой древности и глубоко вошедшая в индустрию и быт современного общества, которое знает для нее свыше тысячи самых разнообразных, в том числе и военных применений, является элементом, геохимия которого до сих пор почти не была освещена. Глубоко убежденный в том, что знание геохимии элемента, т. е. законов, управляющих его распространением и распределением в земной коре, является важнейшей предпосылкой для рационального направления поисков и разведок этого элемента, я принял свои исследования по геохимии ртути, имея в конечном счете в виду эту практическую цель.

Обобщая в настоящей монографии имеющиеся факты и делая из них теоретические и практические выводы, я рассчитываю, что моя работа окажется полезной не только для специалистов — геохимиков, но также для разведчиков, поисковиков, обогатителей и химиков, занятых непосредственно практическими вопросами поисков и добычи такого остро дефицитного стратегического сырья, каким является в настоящее время ртуть.

Монография задумана мной в двух частях: в настоящей первой части излагаются общие вопросы геохимии ртути; во второй будет дано описание отдельных ртутных месторождений под углом зрения идей, развитых в первой части.

Задачи геохимии определены ее творцами и классиками: В. И. Вернадским, В. М. Гольдшмидтом, А. Е. Ферсманом, и вытекают из самых определений науки, которые даны были ими. Так, в формулировке А. Е. Ферсмана «Геохимия изучает историю химических элементов — атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы». Согласно В. И. Вернадскому «Геохимия изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве — времени, их генетические на нашей планете соотношения».

Из этих определений задач геохимии следует ее содержание. Эти задачи имел в виду и я, пытаясь обобщить имевшийся в моем распоряжении материал по ртути.

До последнего времени вопросы геохимии ртути в литературе были почти совершенно не освещены, если не считать известных работ Штока и его сотрудников, касавшихся по преимуществу распространения ртути в организмах и продуктах питания. Это дало основания А. Е. Фер-

сману в 1937 г., в III томе Геохимии (стр. 454) заявить: «Геохимия ртути еще полна загадок». Задачу — разгадать хотя бы в первом приближении некоторые из этих загадок я и поставил перед собой, вначале добывая недостающий фактический материал, а затем, под углом зрения геохимии, обобщая факты в некоторые эмпирические закономерности и пытаясь объяснить их с точки зрения свойств самого элемента.

Первый этап исследований: собирание фактов — потребовал изучения ряда месторождений ртути и разработки специальной методики анализа. В течение ряда лет, начиная с 1927 г. с некоторыми перерывами, мной производилось изучение ртутных месторождений Советского Союза. Более детально изучались месторождения Средней Азии: Хайдарканское и Чаувайское; Ойротии: Чаган-Узунское и Акташское; Забайкалья — Нерчинское; Дагестана — Хпекское.

Хайдарканское, Чаувайское и Нерчинское месторождения мной, кроме того, разведывались, причем для первых двух впервые (в 1928—1930 гг.) доказано было их промышленное значение, которое последующими разведками, а особенно эксплуатацией в годы Великой Отечественной войны было подтверждено.

Помимо перечисленных месторождений, охваченных более детальными исследованиями, я посетил еще целый ряд других ртутных месторождений СССР, каковы: Никитовка в Донбассе; Кара-Ельчи в Туркмении; Охна, Бирк-Су и Ашат в Киргизской и Таджикской ССР; Казардикам и Гапца — в Дагестане; Талахиани и Мамисон — в Грузинской ССР; Исовское и Лялинское — на Урале.

Результаты изучения некоторых месторождений были изложены мною частью в опубликованных статьях, частью в отчетах для промышленных предприятий.

Решение некоторых проблем геохимии ртути потребовало, помимо изучения концентраций ртути в ее месторождениях, также изучения ее в состоянии рассеяния, для чего понадобилось предварительно разработать метод анализа, который был бы достаточно чувствителен, точен и быстр по исполнению, так как существующие методы некоторым из этих условий не удовлетворяли.

Такая методика была мною разработана в форме нефелометрического метода определения малых количеств ртути. Применяя указанный метод, мы совместно с Н. Х. Айдиньян смогли достаточно быстро произвести свыше 600 отдельных определений ртути в минералах, горных породах и их смесях, а также в рудах различных металлов, что дало потом основания для решения в первом приближении вопроса о кларке ртути в земной коре и о распространении ее по некоторым геосферам и типам геохимических процессов.

Помимо фактов, добытых в результате непосредственных полевых и экспериментальных исследований моих и моих сотрудников, при составлении настоящей монографии был использован также и имеющийся в литературе фактический материал и выводы ряда других исследователей. В некоторых случаях эти выводы требовали экспериментальной проверки, что также было в отдельных случаях сделано нами. Особенно это относится к вопросу о роли различных физико-химических факторов в процессе образования ртутных месторождений. Кроме того, проведен был ряд экспериментальных исследований по окислению киновари, по сорбции ртути из растворов высокодисперсными системами и т. д., что позволило потом несколько осветить сложный вопрос о поведении ртути в зоне гипергенеза.

На основе фактического материала получилась возможность сделать некоторые эмпирические обобщения, которыми в ряде случаев и пришлось ограничиться, именно там, где однозначное объяснение этих

закономерностей трудно было дать. Но вообще говоря, я всегда пытался достигнуть и третьей, заключительной стадии всякого научного исследования: объяснения эмпирических закономерностей, исходя из общих законов науки, т. е. пытался поведение ртути в различных процессах связать со свойствами ее атомов и ионов.

Основная мысль, которая руководила мной в моих исследованиях и при изложении их результатов в форме данной монографии, заключалась в том, чтобы, исходя из задач геохимии, проследить поведение атомов ртути по возможности во всех процессах земной коры, начиная от магматической их стадии и кончая биогеохимической. Вполне естественно, что при современном состоянии наших знаний различные этапы единого геохимического процесса освещены мной не одинаково глубоко и детально. Причина этого лежит частично в недостатке фактического материала, частью же в недостаточной разработанности некоторых вопросов общей геохимии и родственных ей дисциплин.

В процессе работы мне приходилось неоднократно пользоваться советами и помощью целого ряда лиц. Особую благодарность приношу К. А. Ненадкевичу — за ряд ценных указаний по методике исследования и за разрешение воспользоваться разработанным им и не опубликованным спектральным методом определения ртути, и Д. И. Щербакову, который вначале был моим непосредственным руководителем по вопросам изучения ртутных месторождений Средней Азии, а потом постоянно помогал своими советами.

Совершенно исключительную помощь оказала мне Н. Х. Айдиньян: большая часть анализов, использованных мной в данной монографии, произведена была лично ею.

Автор считает своим долгом отметить с особой благодарностью также советы, которыми он пользовался во время работы над монографией со стороны ныне покойных академиков В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана.

1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Знакомство человечества со ртутью началось очень давно. Имеются указания, что по крайней мере за 3500 лет до нашей эры китайцы знали лечебные свойства ртути и способность ее растворять золото, чем и пользовались широко. Греки и римляне также давно знали ртуть и ее применения и уже за 300 лет до нашей эры в крупных размерах производили ее добычу из рудников Альмадена. Они употребляли ртуть при позолоте, а искусственно полученную сернистую ртуть ценили чрезвычайно высоко, как составную часть дорогой пурпурной краски. Издавна знали ртуть и народы, населявшие Среднюю и Южную Америку. В средние века ртуть находила широкое применение в медицине, в зеркальном производстве и для извлечения золота и серебра путем амальгамации. Но особенно большой спрос, увеличивавшийся с каждым столетием, предъявляла алхимия: арабский ученый Джабир около 800 г. предложил считать ртуть составной частью всех металлов. В лаборатории средневекового ученого-алхимика, искателя «философского камня», ртуть была одним из самых необходимых и употребительных реактивов, обладая свойством растворять золото и при нагревании вновь его освобождать. Не исключена возможность, что и самая идея «философского камня», в течение столетий владевшая умами ученых средневековья, смогла зародиться главным образом под влиянием знакомства человечества со ртутью и указанными ее свойствами. Алхимики называли ртуть меркурием (по исключительной подвижности ее капель; этим свойством древние мифы наделяли и Меркурия — бога

торговли), поэтому и до сих пор употребляют выражения: «меркуриальное лечение», меркураммоний, меркурэтил и т. п. Аристотель за 350 лет до нашей эры называл ртуть жидким серебром; впервые название *hydrargyrum*, т. е. «серебряная вода», встречается у Плиния (23—79 г. нашей эры). Интересно отметить, что у народов Средней Азии ртуть обозначается термином «сымаб», что по-таджикски также обозначает «серебряная вода». В России ртуть всегда обозначалась этим словом.

Получение ртути из киновари впервые обстоятельно было описано Агриколой в 1556 г. История развития ртутного дела — это в основном история разработки трех крупнейших месторождений мира: Альмадена и Идрии в Европе и Хуанкавелики в Перу. Первые два разрабатываются и до сих пор, Хуанкавелика же считается выработанной. В середине XVIII в. выступили на сцену Калифорния и Италия, а в конце XIX столетия — Мексика и Россия.

Однако в старину добыча ртути производилась, как показали исследования последнего времени, также и в других местах, помимо упомянутых выше, особенно в горах Средней Азии. Например, флорентийский писатель XIV в. Пеголатти сообщает, что значительные количества ртути ввозились в Европу с востока через остров Кипр. Старинные разработки ртути в Средней Азии обнаружены в последние годы в ряде мест; таковы месторождения Хайдаркан, Чаувай, Охна, Сымаб, Бирк-су и Ашат — в Киргизской ССР и месторождения Кара-Ельчи и Куршурли в Туркменской ССР.

Крупнейшие разработки велись на Хайдарканском и Чаувайском месторождениях, особенно на первом из них, где найдено свыше 120 древних выработок, разнообразных по масштабам и форме и где сохранились остатки примитивной горной культуры и быта того времени (каменные молотки, железные клинья, сосуды для ртути и воды и т. д.).

Описание их дано автором в одной из предыдущих его статей (Сауков, 1930). Разработки ртутных месторождений в Средней Азии прекратились, повидимому, около XIV в., в связи с вытеснением оседлых народов кочевниками-монголами, которым горный промысел был совершенно чужд.

Из соединений ртути давно известна была сулема; способ ее получения путем сублимации, применяемый в принципе и до сих пор, разработан был И. Кункелем в 1716 г. Этот же ученый открыл в 1700 г. и другое очень важное соединение — гремучую ртуть.

Металлическую ртуть впервые заморозил в С.-Петербурге академик И. Браун в декабре 1759 г., воспользовавшись сильными морозами, которые тогда достигали 40° ниже нуля и больше. В это же время свойства твердой ртути изучены были М. В. Ломоносовым.

В последующие годы постепенно открыты были многочисленные соединения ртути и изучены их свойства.

В 1920 г. Ф. Астон, применив изобретенный им масспектрограф, впервые доказал, что обычная ртуть представляет смесь по крайней мере 5 или 6 изотопов; впоследствии доказано было, что число изотопов ртути не менее 9.

В 1942 г. Альварец и Вине с помощью циклотрона Калифорнийского университета получили изотоп ртути Hg^{198} при бомбардировке атомов золота медленными нейтронами.

Серьезное изучение ртутных месторождений и их генезиса началось в конце XVIII в.

В 1790 г. Лазиусом выдвинута была впервые сублимационная теория генезиса ртутных месторождений, в значительной своей части потом не подтвердившаяся, но в некоторых отношениях представляю-

щая известный интерес и до сих пор. Оставлена сейчас и пелагическая теория Майера, предложенная им в 1868 г.

Первые намеки на гидротермальный способ образования ртутных месторождений мы находим в работе Бишофа, вышедшей в 1866 г. Более четко и обоснованно сформулированы были основы гидротермальной теории Кристи в 1879 г., на основе изучения месторождений Калифорнии. Дальнейшее развитие и углубление этой теории было сделано Беккером в 1888 г. в его известной монографии по геологии ртутных месторождений Тихоокеанского побережья. Последующие многочисленные работы подтвердили правильность в общих чертах выводов Беккера, хотя в отдельных частях и уточнили и углубили их.

Специальных общих исследований по геохимии ртути до сих пор не производилось.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ

Ртуть при обыкновенных условиях представляет блестящий, серебристо-белый, тяжелый металл.

Удельный вес ртути составляет: при 0° — 13.59546, при 20° — 13.54616, при 100° — 13.35166.

Удельный вес ртути закономерно вытекает из ее положения в периодической системе элементов, что вполне понятно, так как эта константа связана с весом ядра и с размерами атома, что, как известно, является функцией положения элемента в периодической системе. Согласно Шеелю и Блонкенштейну удельный вес ртути d в пределах между 0° и 100° можно найти по следующей эмпирической формуле:

$$d_t = \frac{13,59546}{1 + \left[18,182 \frac{t}{100} + 0,078 \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right] 10^{-3}}.$$

Значительным расширением ртути при нагревании широко пользуются для устройства термометров.

Ртуть замерзает при -38.89° .

Свойства твердой ртути впервые были изучены М. Броуном и М. В. Ломоносовым и оказались во многих отношениях аналогичными со свойствами свинца. Кристаллическая решетка ртути получается из решетки вурцита при замещении ее узлов однородными атомами. Константы решетки: $a = 3.84 \text{ \AA}$, $C = 7.24 \text{ \AA}$. Твердая ртуть отличается мягкостью и ковкостью.

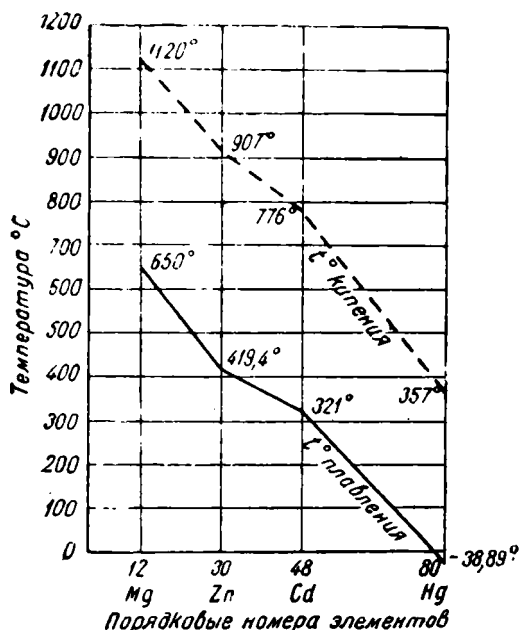
Температура кипения ртути 357.25° , но и при обыкновенной температуре она обнаруживает заметное давление паров: при $0^{\circ} = 0.00019$ мм, при $20^{\circ} = 0.0013$ мм, при $100^{\circ} = 0.285$ мм.

Указанные особенности ртути, связанные с низкими температурами ее плавления и кипения и отличающие ее от всех других металлов, в действительности вполне закономерно вытекают из ее положения в периодической системе элементов.

В самом деле, рассматривая диаграмму фиг. 1, где на оси абсцисс отложены порядковые номера элементов нечетной подгруппы II группы (Mg, Zn, Cd, Hg), а на оси ординат соответственно температуры плавления и кипения указанных элементов, мы замечаем совершенно закономерное уменьшение величин этих ординат слева направо, от магния к ртути.

Если бы обычной (нормальной) температурой на земле мы считали температуру ниже точки плавления ртути (т. е. ниже -39°), тогда свойства ртути нас особенно бы не удивляли, так как она подобно другим металлам при этих «обычных» условиях была бы твердой.

Ртуть обладает наиболее высоким потенциалом ионизации среди халькофильных элементов, потенциалы ионизации которых, по сравнению с другими металлами, в общем также довольно высоки. Так



Фиг. 1. Связь температуры плавления и температуры кипения с порядковым номером для элементов нечетной подгруппы 2-й группы элементов

например, для второй группы периодической системы имеем потенциалы ионизации (в электроно-вольтах):

		На 1 электрон		На 2 электрона	
Mg	Be	—	9.48	—	17.9
	Ca	7.61	6.09		
Zn	—	9.35	—	27.24	16.65
	Sr	—	5.67	—	
Cd	—	8.95	—	25.80	15.14
	Ba	—	5.19	—	
Hg	—	10.39	—	29.06	

Точно так же для элементов 9-го ряда периодической системы имеем такие величины потенциалов ионизации (в электроно-вольтах).

Au	Hg	Tl	Pb	Bi
9.20	10.39	6.08	7.39	8.0

С высоким потенциалом ионизации связана отчетливая тенденция ртути переходить в атомную форму, т. е. восстанавливаться до металла из различных ее соединений, что является одной из наиболее характерных особенностей ртути и объясняет довольно частые случаи нахождения ее в природе в самородном виде.

В этом отношении ртуть является даже более «благородной», чем золото (потенциал ионизации 9.20) и серебро (потенциал ионизации 7.53), и если бы в природе мы не имели наряду с процессами образо-

вания самородной ртути из разных ее соединений также и процессов ее испарения, тогда, весьма вероятно, самородное состояние для ртути было бы не менее, а повидимому, даже более обычно, чем для золота и серебра.

Указанная физическая константа ртути — ее высокий потенциал ионизации определяет многие особенности ее химического поведения (в частности — значительную химическую стойкость элемента по отношению к кислороду, кислотам и др. реагентам) и является одним из важнейших факторов, определяющих ее геохимию.

При действии на ртутные пары вольтовой дуги, электрической искры, рентгеновских и каналовых лучей наблюдаются явления люминисценции, флюоресценции и фосфоресценции.

В вакуумной трубке между ртутными электродами при электрических разрядах получается свечение, богатое ультрафиолетовыми лучами, что используется в технике при конструировании специальных «ртутных ламп», находящих широкое применение в медицине. Это же явление легло в основу специального спектрального метода определения малых количеств ртути, разработанного К. А. Ненадкевичем и примененного нами при исследовании разных объектов на содержание в них ртути, о чем подробно будет сказано ниже.

Пары ртути, вдыхаемые в больших количествах, вызывают своеобразное ртутное отравление, которое проявляется в постепенном разрушении зубов и ногтей, в дрожании рук и т. д. и в конечном счете приводит к тяжелому разрушению всего организма. Как показали исследования А. Штока в 1927 г. и позднее, отравление может произвестись даже пролитая в лаборатории ртуть и длительная работа с нею. Отсюда необходимость всяких предохранительных мероприятий при работах со ртутью и, в первую очередь, на заводах, где получают ртуть путем зонки ее из руд.

Ртуть обладает очень низкой удельной теплоемкостью $= 0.0329$; на этом свойстве ее основаны проекты специальных паросиловых установок. Электрическое сопротивление столбика ртути сечением в 1 мм^2 и длиной в 106.3 см при 0° равно одному ому («международный ом»); с понижением температуры сопротивление падает и при -270° составляет лишь 0.0001 .

Порядковый номер ртути $= 80$; ее атомный вес $= 200.6$.

Для ртути в настоящее время установлено 9 изотопов. Впервые на сложный состав элемента ртути из нескольких изотопов указал Астон в 1920 г. в результате своих исследований с масспектрографом (Астон, 1924). В виде предварительного вывода он предполагал, что ртути имеет сильный компонент с массой 202, слабый — с массой 204 и сильную группу изотопов с массами от 197 до 200. Частичное разделение изотопов ртути впервые произведено было в 1922 г. Бренстедом и Гевеши (1924) методом дистилляции, основанным на разных скоростях испарения изотопов, и методом диффузии, основанным на пропускании ртутных паров через узкие отверстия в конденсационное пространство, где и происходит обогащение более легким изотопом. Известные в настоящее время данные об атомных весах и процентном содержании изотопов в обычной ртути таковы:

Атомный вес изотопа	202	200	199	201	198	204	196	197	203
Процентное содержание	29.27	23.77	16.45	13.67	9.89	6.85	0.1	0.01	0.006

Ртуть с ее большим числом изотопов является одним из примеров, иллюстрирующих известное правило, согласно которому наибольшее

число изотопов встречается у четных элементов, особенно у элементов с большим порядковым номером. В связи с этим упомянем, что соседние со ртутью нечетные элементы имеют: Au — один изотоп, Tl — 2 изотопа. Если мы разобьем все изотопы ртути по типам их атомов согласно А. Е. Ферсману, то из предыдущей таблицы получим процентное содержание изотопов в обычной ртути:

Тип атома	4q	4q + 1	4q + 2	4q + 3
Процентное содержание	30.72	13.68	39.17	16.456

Мы видим, что распределение атомов ртути по типам по сравнению с другими элементами довольно равномерно, причем, в отличие от большинства других, более распространенных элементов, мы не находим здесь преобладания атомов типа 4q. Объяснить это исключение, так же как и ряд исключений для других тяжелых четных элементов с большим числом изотопов (например Pt, Os, W и др.), мы в настоящее время не можем.

Атомный радиус ртути = 1.49 Å; радиус двухвалентного иона = 1.12 Å. Эти размеры радиусов, как увидим ниже, могут быть положены в основу объяснения целого ряда случаев изоморфизма ртути, наблюдаемых в природе.

Кристаллохимические исследования различных солей одновалентной ртути показали, что в узлах кристаллических решеток подобных соединений находятся вместе всегда по два иона ртути, которые являются по существу двухвалентными, так что в действительности, например, формулу каломели Hg_2Cl_2 мы должны структурно изобразить таким образом: $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$. В этих соединениях ртуть является одновалентной в электрохимическом смысле, поскольку на 1 ион ртути приходится 1 ион хлора, но кристаллохимически каждый ее ион является в действительности двухвалентным (Реми, 1935).

Энергетический коэффициент двухвалентного иона ртути (эк. по А. Е. Ферсману) = 2.10, откуда энергия кристаллической решетки наиболее важного природного соединения ртути — киновари может быть вычислена по формуле $U = 256.1 (\text{EK}_{\text{Hg}} + \text{EKS}) = 832$ ккал на 1 граммолекулу. О значении этой величины скажем в главе о генезисе ртутных месторождений.

Ртуть относится ко 2-й группе, 9-му ряду периодической системы, и ее химические свойства вполне определяются ее положением. Она с трудом окисляется на воздухе и то лишь вблизи температуры кипения, давая окись ртути (HgO).

Ртуть соединяется довольно легко с хлором в HgCl_2 и при долгом соприкосновении с серой в HgS . Фосфор на ртуть не действует. Водород при 190° образует с ртутью HgH — соединение, разлагающееся ниже — 100°.

Соляная кислота и разведенная серная кислота на ртуть не действуют; крепкая серная кислота при нормальной температуре действует очень слабо, но при нагревании легко образуется HgSO_4 . Разведенная азотная кислота дает со ртутью азотнокислую соль закиси ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; концентрированная азотная кислота дает азотнокислую соль окиси $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Особенно энергично действует на ртуть царская водка: образуется хлорная ртуть HgCl_2 . Большинство металлов, в том числе медь, вытесняют ртуть из растворов ее солей.

Ртуть способна растворять другие металлы, образуя твердые и жидкие амальгамы. Сюда относятся амальгамы Au, Ag, Zn, Pb, Sn и др. Образование амальгам происходит иногда с выделением значительных количеств тепла (до 15 500 малых калорий для амальгамы состава NaHg_5); в других случаях, наоборот, — с поглощением тепла, например

при растворении свинца. Долгое время считалось, что железо неспособно растворяться в ртути; недавно было доказано, что получаемое при электролизе железо легко в ней растворяется, так же как растворяется и вообще химически чистое железо, не покрытое окислами. При растворении металлов в ртути образуются определенные химические соединения, которые удается выделить в чистом, иногда кристаллическом виде. Таковы, например, соединения NaHg_5 , HgAg , HgAg_2 .

NaHg_5 — твердая, кристаллическая, очень хрупкая амальгама, устойчивая на воздухе. Вода медленно разлагает эту амальгаму, что указывает на слабую связь Na и Hg , так же как слаба связь Hg и с другими элементами, например азотом.

Если очень легко идет растворение в ртути таких металлов, как K , Na , Zn , Cd , Au , Ag , Bi , Pb и др., то значительно труднее образуются амальгамы меди и особенно платины и железа: здесь требуются особые условия (например электролиз).

Ртуть образует с кислородом закись Hg_2O и окись HgO . Закись ртути Hg_2O получается при действии щелочи на раствор закисной соли ртути, она черного цвета; при нагревании на свету легко разлагается на окись ртути и ртуть.

Окись ртути HgO известна в нескольких модификациях. При окислении ртути вблизи ее температуры кипения образуется HgO красного цвета; при действии едкой щелочи на раствор окисной соли ртути осаждается HgO желтого цвета; если раствор был горячий — осадок оранжевого цвета. Окись ртути легко при нагревании разлагается на ртуть и кислород. Этим пользуются в количественном анализе для окисления.

Ни закись, ни окись ртути гидратов при обыкновенных условиях не дают.

Соответственно двум формам окисления ртуть дает два типа соединений: HgX и HgX_2 , причем для соединений ртути характерна легкая способность к процессам окисления и восстановления, переходам одновалентного иона в двухвалентный и обратно.

Сульфид ртути HgS . Одним из важнейших соединений ртути является сульфид ртути — HgS — самое распространенное соединение ртути в земной коре, в форме которого и добывается почти вся ртуть. Сульфид ртути HgS встречается в трех модификациях.

Вопросом об условиях образования той или иной модификации сульфида ртути HgS занимался ряд исследователей. Наиболее классическими можно считать экспериментальные исследования Аллена и Креншоу (Allen a. Crenshaw, 1912). Они установили, что HgS существует в трех различных модификациях:

1) Киноварь σ HgS — гексагональной системы, красная, получается при действии концентрированных сульфидов щелочей на другие модификации HgS или при выделении ее из щелочных растворов.

2) Метациннабарит α HgS — кубической системы, черный, выделяется при действии H_2S или сульфидов щелочей на кислые растворы ртути.

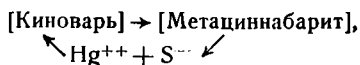
3) β HgS — выделяется из нейтрального раствора HgCl_2 при действии на него тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в некоторых определенных условиях; по внешнему виду напоминает киноварь, но имеет менее высокий удельный вес (7.20 у β -формы и 8.18 у киновари).

Характерно, что обе последние формы являются метастабильными и с течением времени, с той или иной скоростью, в зависимости от условий (особенно состава растворов и температуры) переходят в ста-

бильную форму — киноварь, которая устойчива до температуры сублимации = 580°.

В природе встречаются только киноварь и метациннабарит; β -модификация не обнаружена. Киноварь количественно всегда сильно преобладает над метациннабаритом; часто последнего в месторождениях вообще нет. Это хорошо согласуется с различной устойчивостью того и другого: даже в том случае, если бы из растворов первоначально отлагалась черная модификация (например, при нейтрализации слабо щелочных растворов, как показали наши исследования), все же с течением времени она перешла бы в киноварь, так как это энергетически выгоднее.

Последнее обстоятельство количественно выяснено было в последнее время А. Ф. Капустинским и Л. Г. Ченцовой (1941) из рассмотрения элементарного циклического процесса



из которого следует, что теплота превращения одной модификации в другую равна разности их теплот растворения в одном и том же растворителе в одних и тех же условиях.

Растворение производилось в водном растворе K_2S (38%) и KOH (2%) в специальном калориметре. Теплота растворения 1 г киновари определена в 12.4 кал.; 1 г метациннабарита 16.5 кал. Отсюда следует, что превращение метациннабарита в киноварь сопровождается тепловым эффектом = $16.5 - 12.4 = 4.1$ кал./грамм, или, соответственно 950 ккал/моль.

Все модификации HgS мало растворимы в воде, но растворяются в царской водке и в растворах сульфидов щелочей, давая с последними комплексные соединения, например $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$. Указанной реакции придают особое значение при объяснении условий образования месторождений киновари. Об этом подробно будет сказано в главе 15 о генезисе ртутных месторождений.

К галлоидным соединениям ртути относятся два таких важных в практическом отношении вещества, как каломель и сулема.

Каломель Hg_2Cl_2 получается сублимацией ртути и сулемы (HgCl_2) или же сублимацией смеси HgSO_4 со ртутью и хлористым натрием. При этом каломель осаждается в виде волокнистых кристаллов или в форме порошка на стенках камеры. Сублимация происходит при атмосферном давлении без плавления, так как давление паров ртути достигает 1 атмосферы при температуре ниже ее точки плавления.

Растворимость каломели в воде = $0.38 \cdot 10^{-3}$ г в литре. На свету каломель разлагается.

Сулема HgCl_2 может быть получена или непосредственным соединением ртути с хлором или путем сублимации смеси HgSO_4 и NaCl . Она кристаллизуется в виде белых иголочек, кипит при 302°. Растворимость ее значительно выше, чем у каломели; при 20° в литре воды растворяется 74 г сулемы; растворимость повышается при прибавлении NaCl и других растворимых хлоридов, чем пользуются при дезинфекции, готовя таблетки из сулемы с примесью NaCl .

В водном растворе сулема очень мало ионизирована: в 0.1 N растворе степень ионизации всего лишь 0.01. Сулема хорошо растворяется в этиловом спирте и этиловом эфире. Она легко дает комплексные соединения, например $\text{Na}_2 \text{HgCl}_4$. С аммиаком дает «белый преципитат» NH_2HgCl , нерастворимый в воде и спирте. Известен ряд основных солей хлорной ртути, образующихся при кипячении водного ее

раствора с окисью ртути; например черная $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$; желтая хлорокись $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ и другие. Сулема очень ядовита; употребляется для дезинфекции (в 0.1% растворе), для пропитки дерева и травления стали.

С иодом ртуть образует два соединения: иодистая ртуть Hg_2J_2 — получается при действии избытка ртути на иод или взаимодействием их ионов; это зеленовато-желтого цвета соединение, легко разлагающееся на свету, подобно Hg_2Cl_2 ; иодная ртуть HgJ_2 — получается при действии иод-ионов на Hg^{++} -ионы или соединением избытка иода со ртутью. При обыкновенных условиях это соединение коричнево-красного цвета; выше 116.5° переходит в желтую модификацию. В избытке KJ растворяется с образованием комплексного соединения K_2HgJ_4 . Раствор этой комплексной соли, к которому прибавлен небольшой избыток едкого калия, носит название реактива Несслера. Реактив этот дает с аммиаком бурый осадок $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OJ}$ и служит для открытия даже небольших количеств аммиака, например в проточных водах.

Сернокислая соль окиси ртути HgSO_4 получается кипячением ртути с избытком концентрированной H_2SO_4 ; в присутствии большого количества воды HgSO_4 гидролизуеться, образуется лимонно-желтый осадок основной сернортутной соли состава $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$, несколько растворимый в воде. При нагревании избытка ртути с концентрированной H_2SO_4 образуется сернокислая соль закиси ртути Hg_2SO_4 .

Азотнокислая соль закиси ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется при растворении избытка ртути в слабой HNO_3 ; она растворима в воде; при кипячении водного раствора образуются нерастворимые в воде основные соли. Азотнортутистая соль кристаллизуется в виде гидрата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она очень ядовита. С аммиаком образует черный осадок, состоящий из ртути и азотномеркураммониевой соли NH_2HgNO_3 .

Азотнокислая соль окиси ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получается при растворении окиси ртути в азотной кислоте или при кипячении ртути с избытком концентрированной азотной кислоты. Эта соль хорошо растворима в воде; выделяется из раствора в форме гидратов, например $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании растворов образуются основные, трудно растворимые соли, например $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO}$.

Гремучая ртуть $\text{C}_2\text{Hg}(\text{NO}_2)\text{N}$ получается при действии этилового спирта на раствор ртути в азотной кислоте; она легко взрывается при ударе и трении; употребляется для пистонов и капсулей. Имеет очень большое значение в военном деле.

Синеродистая ртуть $\text{Hg}(\text{CN})_2$ получается растворением окиси ртути в синильной кислоте и при кипячении берлинской лазури с окисью ртути и водой. Она образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, и отличается большой химической стойкостью.

Синеродистая ртуть, подобно хлористой, легко образует разнообразные двойные соли, например $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$. Известен целый ряд соединений ртути с аммиаком, в котором ртуть замещает водород; все они нестойки и легко распадаются, иногда со взрывом. Такова азотистая ртуть Hg_3N_2 , получаемая при продолжительном нагревании желтой окиси ртути в струе сухого аммиака. Таково соединение $\text{N}_2\text{Hg}_4\text{O}$, образующееся при действии жидкого аммиака на окись ртути, и ряд других.

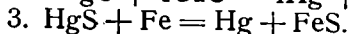
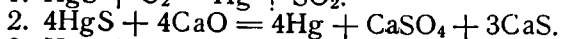
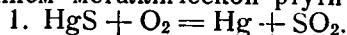
Ртуть является слабым основанием, поэтому она не дает солей многих слабых кислот, в том числе нет, например, углекислой соли окиси ртути, хотя углекислая соль закиси ртути Hg_2CO_3 известна, но и она непрочна и при 180° разлагается на Hg , HgO и CO_2 . Зато известно большое количество основных ртутных солей, в том числе

$\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$. Далее — характерна способность солей ртути образовывать различные комплексные соединения.

Как правило, соли ртути непрочны и при нагревании разлагаются и летят; так как они ядовиты, то при работах с ними необходимо принимать предохранительные меры.

Высокий потенциал ионизации ртути определяет, как мы видели, ее легкую восстанавливаемость из различных соединений, что и лежит в основе металлургического способа получения ртути из ее руд.

Важнейшим природным минералом ртути является киноварь; подчиненную роль играют метациннабарит и самородная ртуть, которые иногда сопровождают киноварь. Основным способом получения ртути из руд является пирометаллургический, основанный на способности киновари при нагревании выше 400° , при действии на нее кислорода, окиси кальция или металлического железа, легко разлагаться с выделением металлической ртути по следующим реакциям:



Чаще всего базируются на первой реакции, производя окислительный обжиг в печах разных конструкций и затем конденсируя и очищая полученный металл.

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

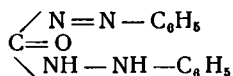
Одна из основных задач, которая стояла перед нами при данном исследовании по геохимии ртути, заключалась в изучении распространения металла в различных природных неорганических объектах, главным образом в горных породах и минералах, поскольку этот вопрос был почти совершенно не освещен ни у нас, ни за границей. Проведение необходимых для решения указанной задачи анализов требовало прежде всего достаточно чувствительного количественного метода, который позволил бы определять содержание металла в анализируемом веществе, начиная по крайней мере с миллионных долей процента, соответственно с ничтожным обычным содержанием ртути в минералах и горных породах.

Знакомство с литературой показало, что из целого ряда методов, которые были разработаны для определения малых количеств ртути, наиболее чувствительными являются: микроколориметрический метод Штока — Тиллениуса и микрометрический — Боднара и Сцепа (Stock с сотр., 1926, 1931, 1933; Bodnar и Czer, 1929; Алексеевский, 1931). Оба эти метода разработаны были главным образом для целей анализа на ртуть воздуха и органических веществ, но могут быть применены и в случае определения ртути в минералах и горных породах.

Сущность первого метода (микроколориметрического) заключается в следующем. Ртуть из исследуемого объекта тем или иным способом переводится в форму растворимого в воде хлорида HgCl_2 . В случае определения ртути в воздухе это достигается пропусканием его через U-образный приемник, охлаждаемый жидким воздухом, с последующим растворением сконденсированной на стенках приемника ртути в хлорной воде. В случае определения ртути в органических веществах перевод содержащейся в них ртути в хлорид достигается обработкой их хлором или, в случае трудно разлагаемых органических веществ, смесью хлората калия и соляной кислоты.

Полученный водный раствор HgCl_2 , освобожденный от свободного хлора путем пропускания CO_2 , помещают в колбу Эрленмейера. Сюда же добавляют до насыщения щавелевокислый аммоний и опускают

проволочку из электролитической меди длиной в 6 см, которую предварительно восстанавливают метиловым спиртом. Осаждение ртути на проволочке ведется или при нагревании до 50—60° (в течение 6 час.), или на холоду (в течение 3 суток). Проволочка после осаждения на ней ртути промывается несколько раз водой, спиртом и эфиром и сушится на воздухе. После этого ртуть возгоняется в специальной стеклянной трубке и собирается в капилляре. Затем следует довольно длинный ряд операций, сводящихся к тому, чтобы ртуть вновь перевести в сулему и очистить последнюю. В конце концов хлорная ртуть смывается несколькими каплями воды в сосуд микроколориметра; добавляется спиртовой раствор дифенилкарбазона



и колориметрируется. Дифенилкарбазон дает фиолетовое окрашивание в концентрированных растворах хлорной ртути и слабо розовое в разбавленных растворах. Колориметрирование протекает нормально лишь в том случае, если pH не ниже 3,5, т. е. в слабокислых или нейтральных растворах.

При более высокой кислотности растворов окраска образующегося соединения, вследствие коагуляции его, весьма неустойчива и, кроме того, сама чувствительность реакции сильно уменьшается. Все это заставляет давать предпочтение совершенно нейтральному раствору сулемы, для чего требуется проведение большого числа очень длительных операций, каждая из которых может стать источником ошибок, особенно учитывая ничтожные количества самой ртути, с которой приходится иметь дело.

С. И. Синякова (1933), изучавшая и проверявшая колориметрический способ определения малых количеств ртути под руководством проф. Е. В. Алексеевского, который ознакомился с этим методом в лаборатории Штока, пришла к выводу, что он не дает достаточно хороших результатов, «не говоря уже о том, что его длительность, громоздкость операций и необходимость весьма тщательной работы исключают возможность его широкого применения в практической работе». Свои выводы С. И. Синякова подтверждает таблицами анализов.

Второй из упомянутых методов — микрометрический способ Боднара и Сцепа, усовершенствованный лабораторией Штока и применяемый для определения еще более малых количеств ртути, чем предыдущий (до сотых долей γ), заключается в следующем. Одним из способов, описанных выше, а для горных пород и минералов путем возгонки ртути и конденсации ее паров в охлаждаемом жидким воздухом приемнике, с последующим растворением в хлорной воде, переводят ртуть из исследуемого объекта в хлорид HgCl_2 . Затем ртуть электролитически осаждают на медной проволоке, возгоняют в специально приготовленной трубке с капилляром и посредством центрофугирования собирают по возможности в одну каплю, диаметр которой потом измеряется под микроскопом. Исходя из измеренного диаметра капли ртути вычисляется объем шарика и его вес.

Этот метод, точно так же как и предыдущий, является довольно длительным и легко может повести к ряду ошибок не только в ходе промежуточных операций, но также и при заключительной части работы: при определении размера диаметра шарика (или шариков, если их несколько), которые, как известно, бывают деформированными и загрязненными. Эти дефекты метода отмечают и проверявшие его Е. В. Алексеевский (1931) и С. И. Синякова (1933).

Большая громоздкость указанных двух методов, считающихся наиболее чувствительными количественными микрометодами для определения ртути, и значительная опасность получения неверных цифр при малейшем отступлении от разработанных лабораторией Штока прописей, заставили нас искать другой, более простой, но все же достаточно для наших целей чувствительный и точный метод анализа. Приведенные методы, а также и некоторые другие, менее точные, известные из литературы, обычно предполагают определение ртути в строго нейтральных растворах, а присутствие посторонних ионов мешает или даже вообще делает невозможным применение этих методов без предварительных, обычно очень сложных, как мы видели, операций по отделению последних.

Все это заставило нас искать такой метод, который, во-первых, был бы специфическим на ртуть, во-вторых — позволял бы производить ее определение в кислых растворах, что значительно упростило бы работу, и, в-третьих — был бы достаточно чувствительным (Сауков, 1938).

Наше внимание привлек реактив состава $\text{NH}_4 \left[\begin{smallmatrix} (\text{CNS})_4 \\ \text{Cr} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]_2$ — соль Рейнеке (Reineske), впервые описанная им еще в 1863 г. и подробно изученная в последнее время как специфический реагент на двухвалентную ртуть Маром, который применил этот реактив для определения значительных количеств ртути весовым путем (С. Mahr, 1936).

В азотнокислом и солянокислом растворах солей двухвалентной ртути соль Рейнеке быстро дает объемистый бледнорозовый осадок

состава $\text{Hg} \left[\begin{smallmatrix} (\text{CNS})_4 \\ \text{Cr} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]_2$.

Как показал С. Мар, в кислых растворах от соли Рейнеке помимо Hg_2 могут выпадать лишь Au, Ag и Tl; совершенно не мешают определению двухвалентной ртути следующие изученные им элементы: Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Mn, Fe, U, Co, Ni, Al, Cr, Zn, Be, Ca, Sr, Ba, Mg, щелочные металлы и NH_4 . По нашим наблюдениям не мешают определению также S, Se, Te, In, Ga.

Растворимость рейнеката ртути в азотной и слабой соляной кислоте, а также в слабом растворе царской водки очень мала; поэтому весовой метод дает очень хорошие результаты, что подтверждено было С. Магг'ом, Н. С. Крупенио (1938) и нами. Ничтожная растворимость рейнеката ртути делает этот метод также и исключительно чувствительным: в кислом (1:3) азотнокислом растворе можно, например, хорошо обнаружить ртуть при содержании 0,2 γ на 1 см³, т. е. при концентрации 1:5 000 000.

При малых концентрациях ртути рейнекат выпадает в форме однородной суспензии мельчайших взвешенных частиц с бледноголубой или сероватой (при несколько больших концентрациях) опалесценцией, которая наблюдается при рассматривании пробирки с раствором в боковом проходящем свете. Указанная коллоидальная взвесь удовлетворяет важнейшим требованиям, которые предъявляются к нефелометрическим суспензиям (Йоу, 1936):

1. Она мало растворима, следовательно, реакция очень чувствительна.

2. Она достаточно устойчива, т. е. количество света, отбрасываемое ею продолжительное время (больше часа для обычных концентраций), остается довольно постоянным.

3. При отсутствии большого избытка реактива взвесь можно считать не окрашенной.

Это обстоятельство использовано было нами для разработки нефелометрического метода определения малых количеств ртути, подробное

описание которого дано нами в специальной статье (Сауков, 1938). Этот метод позволил количественно определять ртуть в азотнокислом растворе при содержаниях начиная с 0.15γ в 1 см^3 с точностью $\pm 10\%$, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Результаты проверки точности нефелометрического метода определения малых количеств ртути

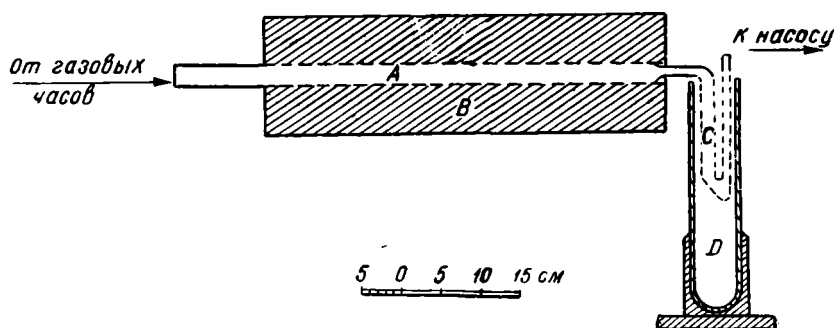
№ опыта	Взято ртути в γ	Получено ртути в γ	Разность	
			в γ	в $\%$
1	1.22	1.12	-0.1	+9
2	2.44	2.45	+0.01	+0.4
3	5	5.5	+0.5	+10
4	7	6.4	-0.6	-9
5	16	17.1	+1.1	+7
6	30	30.0	0	0
7	50	45.6	-4.4	-9
8	80	83.6	+3.6	+4

В первых двух опытах указано содержание ртути в 1 см^3 раствора, во всех других количество ртути в 15 см^3 раствора.

Возможность достаточно точно количественно определить ничтожные содержания ртути в кислом азотнокислом растворе позволила разработать очень простую схему всего хода анализа горных пород и минералов на ртуть. Эта схема включает следующие простые операции:

1) выделение металлической ртути из навески путем отгонки ее в специальной кварцевой трубке с U-образным охлаждаемым приемником,

2) растворение отогнанной и собранной в приемнике ртути в азотной кислоте,



Фиг. 2. Прибор для отгонки ртути из горных пород. А — кварцевая трубка с навеской, В — электрическая трубчатая печь, С — приемник, D — сосуд Дьюара

3) нефелометрирование азотнокислого раствора ртути по изложенному выше методу.

Считая, что в виде соли Рейнеке можно открывать ртуть, начиная с $0.15 \gamma/\text{см}^3$, и что для нефелометрирования достаточно $6-8 \text{ см}^3$ раствора, мы приходим к выводу, что указанный метод позволяет количественно определять ртуть, начиная с общего содержания ее в растворе примерно в 1γ . Таким образом, из навески в 100 г указанным методом можно уже определить содержание ртути в $1 \cdot 10^{-6} \%$ (1γ на $100 \text{ г} = 0.01 \text{ г/т}$). Опыт показал, что содержание ртути в горных породах

Большая громоздкость указанных двух методов, считающихся наиболее чувствительными количественными микрометодами для определения ртути, и значительная опасность получения неверных цифр при малейшем отступлении от разработанных лабораторией Штока прописей, заставили нас искать другой, более простой, но все же достаточно для наших целей чувствительный и точный метод анализа. Приведенные методы, а также и некоторые другие, менее точные, известные из литературы, обычно предполагают определение ртути в строго нейтральных растворах, а присутствие посторонних ионов мешает или даже вообще делает невозможным применение этих методов без предварительных, обычно очень сложных, как мы видели, операций по отделению последних.

Все это заставило нас искать такой метод, который, во-первых, был бы специфическим на ртуть, во-вторых — позволял бы производить ее определение в кислых растворах, что значительно упростило бы работу, и, в-третьих — был бы достаточно чувствительным (Сауков, 1938).

Наше внимание привлек реактив состава $\text{NH}_4 \left[\begin{smallmatrix} (\text{CNS})_4 \\ \text{Cr} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]_2$ — соль Рейнеке (Reinecke), впервые описанная им еще в 1863 г. и подробно изученная в последнее время как специфический реагент на двухвалентную ртуть Маром, который применил этот реактив для определения значительных количеств ртути весовым путем (С. Mahr, 1936).

В азотнокислом и солянокислом растворах солей двухвалентной ртути соль Рейнеке быстро дает объемистый бледнорозовый осадок

состава $\text{Hg} \left[\begin{smallmatrix} (\text{CNS})_4 \\ \text{Cr} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]_2$.

Как показал С. Мар, в кислых растворах от соли Рейнеке помимо Hg_2 могут выпадать лишь Au, Ag и Tl; совершенно не мешают определению двухвалентной ртути следующие изученные им элементы: Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Mn, Fe, U, Co, Ni, Al, Cr, Zn, Be, Ca, Sr, Ba, Mg, щелочные металлы и NH_4 . По нашим наблюдениям не мешают определению также S, Se, Te, In, Ga.

Растворимость рейнеката ртути в азотной и слабой соляной кислоте, а также в слабом растворе царской водки очень мала; поэтому весовой метод дает очень хорошие результаты, что подтверждено было С. Магг'ом, Н. С. Крупенио (1938) и нами. Ничтожная растворимость рейнеката ртути делает этот метод также и исключительно чувствительным: в кислом (1:3) азотнокислом растворе можно, например, хорошо обнаружить ртуть при содержании 0,2 γ на 1 см³, т. е. при концентрации 1:5 000 000.

При малых концентрациях ртути рейнекат выпадает в форме однородной суспензии мельчайших взвешенных частиц с бледногубой или сероватой (при несколько больших концентрациях) опалесценцией, которая наблюдается при рассматривании пробирки с раствором в боковом проходящем свете. Указанная коллоидальная взвесь удовлетворяет важнейшим требованиям, которые предъявляются к нефелометрическим суспензиям (Йоу, 1936):

1. Она мало растворима, следовательно, реакция очень чувствительна.

2. Она достаточно устойчива, т. е. количество света, отбрасываемое ею продолжительное время (больше часа для обычных концентраций), остается довольно постоянным.

3. При отсутствии большого избытка реактива взвесь можно считать не окрашенной.

Это обстоятельство использовано было нами для разработки нефелометрического метода определения малых количеств ртути, подробное

описание которого дано нами в специальной статье (Сауков, 1938). Этот метод позволил количественно определять ртуть в азотнокислом растворе при содержаниях начиная с 0.15γ в 1 см^3 с точностью $\pm 10\%$, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Результаты проверки точности нефелометрического метода определения малых количеств ртути

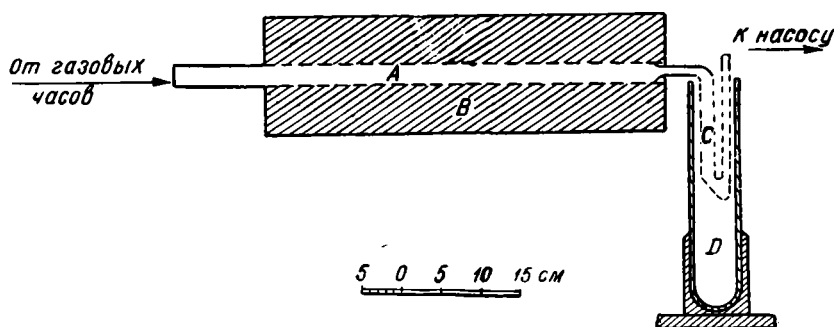
№ опыта	Взято ртути в γ	Получено ртути в γ	Разность	
			в γ	в $\%$
1	1.22	1.12	-0.1	+9
2	2.44	2.45	+0.01	+0.4
3	5	5.5	+0.5	+10
4	7	6.4	-0.6	-9
5	16	17.1	+1.1	+7
6	30	30.0	0	0
7	50	45.6	-4.4	-9
8	80	83.6	+3.6	+4

В первых двух опытах указано содержание ртути в 1 см^3 раствора, во всех других количество ртути в 15 см^3 раствора.

Возможность достаточно точно количественно определить ничтожные содержания ртути в кислом азотнокислом растворе позволила разработать очень простую схему всего хода анализа горных пород и минералов на ртуть. Эта схема включает следующие простые операции:

1) выделение металлической ртути из навески путем отгонки ее в специальной кварцевой трубке с U-образным охлаждаемым приемником,

2) растворение отогнанной и собранной в приемнике ртути в азотной кислоте,



Фиг. 2. Прибор для отгонки ртути из горных пород. А — кварцевая трубка с навеской, В — электрическая трубчатая печь, С — приемник, D — сосуд Дьюара

3) нефелометрирование азотнокислого раствора ртути по изложенному выше методу.

Считая, что в виде соли Рейнеке можно открывать ртуть, начиная с $0.15 \gamma/\text{см}^3$, и что для нефелометрирования достаточно $6-8 \text{ см}^3$ раствора, мы приходим к выводу, что указанный метод позволяет количественно определять ртуть, начиная с общего содержания ее в растворе примерно в 1γ . Таким образом, из навески в 100 г указанным методом можно уже определить содержание ртути в $1 \cdot 10^{-6} \%$ (1γ на $100 \text{ г} = 0.01 \text{ г/г}$). Опыт показал, что содержание ртути в горных породах

значительно выше этой крайней величины, составляя в среднем для земной коры, по нашим подсчетам, $7.7 \cdot 10^{-6}$ %. Таким образом, чувствительность метода оказалась достаточной для наших целей.

Навески породы брались в количестве от 150 г до 1 г в зависимости от предполагаемого содержания в них ртути, определявшегося или предварительным спектральным анализом по методу Ненадкевича (см. ниже) или предварительной качественной пробой с солью Рейнеке (ртуть отгонялась при этом в специальных трубках, описание которых также дается ниже).

Выделение ртути из взятой навески породы производится путем отгонки следующим образом.

Измельченная и взвешенная порода загружается в специально изготовленную кварцевую трубку А (фиг. 2) длиной в 60 см, при внутреннем диаметре в 2 см. Если навеска невелика — порода вводится в трубку в фарфоровой лодочке; если навеска большая, в десятки и сотни граммов, тогда она насыпается в трубку. Для этого последняя ставится в зажим вертикально широким концом вверх; чтобы порода не попала в узкую часть трубки, приемник С, в широкую ее часть вводится в момент насыпания породы узкая стеклянная трубка, суженная на одном конце на конус. Этим суженным концом стеклянная трубка входит в узкий приемник, закупоривая его сверху. Кроме того, прежде чем вводить породу в трубку, насыпается прокаленный (для удаления ртути) асбест небольшим слоем, который, вместе с узкой стеклянной трубкой, должен предохранить приемник от попадания в него насыпаемой пробы. Затем производится самая загрузка пробы. По окончании загрузки трубка приводится в горизонтальное положение и из нее извлекается стеклянная трубка, для чего последнюю осторожно вращают, чтобы освободить ее от приставших частичек пробы. В результате проба оказывается введенной в часть кварцевой трубки, непосредственно граничащую с узким кварцевым приемником, причем остается некоторое пространство, через которое может циркулировать протягиваемый через трубку воздух, который получающиеся ртутные пары переносит в охлаждаемый приемник.

Загруженная пробой кварцевая трубка помещается затем в трубчатую электрическую печь В. U-образный кварцевый приемник С (длина около 15 см, внешний диаметр первого колена 1.5 см, второго 1 см) помещается в сосуд Дьюара D, наполненный ацетоном, охлаждаемым твердой угольной кислотой. Приемник посредством резиновой трубки соединен с водоструйным всасывающим насосом. Широкий конец кварцевой трубки соединяется системой каучуковых трубок с газовыми часами, служащими для того, чтобы учитывать количество просасываемого воздуха, что дает возможность вводить в результаты определения соответствующие поправки на содержание ртути в воздухе. Между газовыми часами и кварцевой трубкой помещается промывная склянка с крепкой H_2SO_4 для поглощения паров воды из воздуха, которые в противном случае проходят в охлаждаемый приемник и там замерзают, создавая некоторые трудности в работе.

Когда вся система собрана, включается воздушный насос для просасывания воздуха (со скоростью до 5 л/час) и постепенно включается электрическая нагревательная печь. Максимальная температура в 850° достигается примерно через 1 час; при этой температуре печь выдерживается около двух часов: опыт показал, что этого вполне достаточно, чтобы вся ртуть из пробы испарилась и перешла в охлаждаемый приемник С. Так например, в базальте из Урюмкана в навеске в 70 г через 2 часа нагревания при 850° было найдено ртути 4.86 γ (т. е. $7 \cdot 10^{-6}$ %). Затем нагревание при той же температуре велось еще 2 часа; в 8 см³ азотнокислого раствора ртуть обнаружить солью Рей-

неке не удалось. В другом случае — в марганцовой руде Южного Урала, из навески в 50 г через 2 часа нагревания отогнано было 49.2 γ. При дальнейшем нагревании при той же температуре (850°) в течение 2 часов было отогнано еще лишь 1 γ ртути.

При отгонке ртути попутно гонятся и другие летучие вещества, особенно H_2O , CO_2 и воздух, которые содержались в породе. Углекислота и воздух не оказывают влияния на ход анализа, но вода, если она в исходной пробе была в значительном количестве (например в глинистых сланцах, железных и марганцовых рудах и т. п.), может иногда создать некоторые затруднения, замерзая в приемнике и прекращая циркуляцию воздуха и ртути. Этого можно избежать, распределяя воду по возможно большей поверхности трубки приемника, путем погружения последнего в сосуд Дьюара вначале только нижней частью, потом все более и более глубоко; в результате пары воды замерзают на разных частях приемника и сплошной водяной пробки не образуется. Конечно, если ширина трубки приемника достаточна, то замерзающая вода не может вызвать закупорки и указанных затруднений не произойдет. Но при этом возникает другое неудобство: слишком большой объем приемника поведет впоследствии, при растворении ртути в азотной кислоте, к большому объему жидкости, следовательно, поведет к понижению концентрации ртути, что не всегда желательно. Чтобы избежать этого, второе колено U-образной трубки приемника было сделано значительно уже первого — с внутренним диаметром 0.5 см вместо 1.0 см у первого колена. Охлаждение приемника производится, как сказано, твердой угольной кислотой, которая кусочками осторожно бросается в ацетон, налитый в сосуд Дьюара. Таким путем легко получить температуру ниже — 70°.

Очень важно, чтобы температура приемника была достаточно низка, так как в противном случае могут быть заметные потери ртути. Известно, что в 1 л воздуха может содержаться при насыщении его ртутью:

°C	0°	—20°	—39°	—53.2°
γ ртути	2.3	0.23	0.015	0.003

Общее количество воздуха, которое проходит за 3 часа опыта через трубку приемника, не превысит 15—20 л. При охлаждении приемника до — 39° с проходящим воздухом может, таким образом, потеряться около 0.3 γ ртути; при охлаждении до — 53.2° эти потери сократятся до 0.06 γ, и ими можно уже пренебречь.

Лабораторный воздух содержит некоторое количество ртутных паров; вместе с пропускаемым через систему воздухом ртуть попадает в приемник, где вымораживается и оседает на стенках. Нами несколько раз производилось определение ртути в лабораторном воздухе в 1938 г.: в феврале найдено было 19 γ/м³, в марте — 18.3 γ/м³. После того, как приняты были некоторые меры к удалению ртути из воздуха, содержание ее опустилось ниже 1 γ/м³. Как сказано было выше, общее количество просасываемого через систему воздуха было обычно не больше 20 л. Таким образом, поправка на ртуть, содержащуюся в лабораторном воздухе, составляла вначале максимум $\frac{19.20}{1000} = 0.38$ γ

(обычно меньше, так как количество пропускаемого воздуха чаще всего составляло около 10—15 л). После того, как приняты были меры к очистке лабораторного воздуха от ртутных паров и содержание их в воздухе стало меньше 1.0 γ/м³, поправкой можно было вообще пренебречь, так как она не превышала в общей сложности сотых долей γ.

В процессе отгонки ртути из породы, пары ее конденсируются главным образом вблизи печи, в горизонтальной части приемника, где тем-

пература ниже температуры кипения ртутных паров, и постепенно вместе с воздухом перемещаются к все более и более холодным частям приемника, дальше которых уже не идут. По окончании процесса отгонки, дьюаров сосуд несколько опускают, так чтобы верхнюю часть приемника можно было прокалить посредством горелки; во избежание воспламенения ацетона в сосуде Дьюара, последний сверху накрывают слоем асбестовой бумаги. После этого, не прекращая просасывания воздуха, пламенем газовой горелки сильно нагревают приемник, начиная от места соединения его с широкой частью кварцевой трубки, которая находится в печи, и постепенно переходя все дальше от печи, сперва по горизонтальному, потом по вертикальному колену, примерно до половины его. Таким образом, ртуть, которая конденсировалась на стенках приемника, постепенно переходит вниз, где и конденсируется, поскольку эта нижняя часть приемника продолжает охлаждаться угольной кислотой. Операция прокаливания трубки горелкой занимает в общей сложности 3—5 минут. В случае, если предполагаемое содержание ртути в пробе значительно, а именно больше 10 γ , то нет особой надобности стремиться к малому объему раствора, который будет получен в дальнейшем, и нагревание приемника горелкой можно приостановить, прогрев лишь его горизонтальное колено и самую верхнюю часть вертикального.

Когда указанные выше операции закончены, электрическую печь постепенно выводят, водоструйный насос и газовые часы отключают и убирают сосуд Дьюара. Хотя широкая трубка с прокаленной породой и находится еще в горячей печи, опасности нагревания нижней части приемника, где собралась отогнанная ртуть, нет вследствие очень низкого коэффициента теплопередачи у кварца.

Следующая операция заключается в растворении отогнанной ртути в крепкой азотной кислоте, извлечении затем раствора и промывных вод из приемника и переведении их в пробирку для нефелометрирования. Это совершается легко посредством тонкой пипетки на 5—10 см³, которая вводится в узкое колено приемника до его дна, расположенного несколько ниже, чем дно широкого колена (см. фиг. 2). Когда извлечен основной раствор ртути в кислоте, приемник 2 раза последовательно наполняется дистиллированной водой, которая присоединяется к основному раствору. В результате вся ртуть будет находиться в растворе с кислотой крепостью 1 : 3, которая, как показали наблюдения, является наиболее благоприятной для нефелометрирования.

Нефелометрирование ведется так, как указано было выше, согласно разработанному нами методу. Предварительно, прежде чем приступить к нему, полезно на отдельной порции раствора в 1—2 см³, прибавляя к ней раствор соли Рейнеке, убедиться, какова примерно концентрация ртути, что легко установить по количеству образовавшейся взвеси рейнеката ртути. Если окажется, что концентрация слишком велика (выше 10 γ в 1 см³), то раствор требуется разбавить азотной кислотой (с концентрацией 1 : 3), чтобы получить наиболее благоприятную для нефелометрирования концентрацию (в пределах 0.5—3.0 γ в 1 см³). В случае, если содержание ртути в растворе особенно велико — сотни γ или даже несколько миллиграммов, определение ртути может быть произведено по известному классическому методу — титрованием роданистым аммонием, о чем подробнее скажем ниже, при описании разработанного нами совместно с Н. Х. Айдиньян экспресс-метода определения ртути в рудах.

Описанный выше метод определения малых количеств ртути в горных породах и минералах путем отгонки ртути с последующим нефелометрированием ее в форме соли Рейнеке имеет, по нашему мнению, ряд преимуществ перед колориметрическим методом Штока и микро-

скопическим методом Боднара и Сцепа, которые считаются обычно наиболее чувствительными и точными. Не уступая указанным двум методам в точности получаемых цифр и являясь для поставленных нами целей достаточно чувствительным, наш метод значительно проще, состоит из небольшого числа операций и по сравнению с указанными методами требует гораздо меньше времени для проведения анализа. Самая длинная операция нашего метода — возгонка ртути из пробы — неизбежна и при других методах. Последние операции нашего метода: растворение в азотной кислоте и нефелометрирование — требуют очень мало времени, в общей сложности несколько минут, в то время как соответственные операции в указанных методах отнимают много часов и требуют производства большого числа весьма деликатных операций, неточное выполнение которых легко может повести к большим ошибкам. В том случае, когда содержание ртути в навеске значительно больше, чем в обычных горных породах, например в ртутных рудах, а часто также в сульфидах тяжелых металлов, в марганцовых рудах и т. д., отгонку можно значительно упростить, поскольку нет надобности брать большие навески и можно ограничиться часто одним граммом или даже частью его. В этом случае отпадает надобность в большой кварцевой трубке и всей аппаратуре, которая была описана выше. Отгонка ртути может производиться в маленьких трубках из обычного стекла, по форме напоминающих трубки для прямого определения воды по методу Пенфилда, что сокращает время отгонки до 3—5 минут (вместо 3 часов). Дальнейшие операции состоят в растворении отогнанной ртути в азотной кислоте и титровании роданистым аммонием — в случае наличия значительных количеств ртути (выше сотых долей процента), или нефелометрирования — в случае малых количеств (от 1.10^{-4} до 1.10^{-2} %).

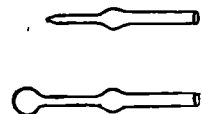
Эти принципы положены были в основу разработанного нами совместно с Н. Х. Айдиньян экспресс-метода определения ртути в рудах, который в дальнейшем и применялся нами почти во всех случаях, когда количество ртути было выше 1.10^{-4} %.

Для определения ртути в рудах разработано довольно большое количество методов; среди них имеется несколько бесспорно хороших. К сожалению, почти все они довольно громоздки, требуют проведения большого количества операций, поэтому трудоемки и отнимают много времени. Неудобство этих методов особенно сказывается в том случае, когда приходится проводить массу анализов на ртуть, что имеет место, например, на ртутных заводах и обогатительных фабриках с целью контроля производства, при разведке ртутных месторождений, при подсчете запасов и т. д. В этих случаях количество анализов отдельных проб может измеряться сотнями и тысячами.

У нас в Советском Союзе наиболее популярными методами анализа ртутных руд являются: сульфидный метод, рекомендованный в «Анализе минерального сырья» (1936) и амальгамационный метод Эшка (Берль-Люнге, 1938). Необходимо отметить, что первый метод в том виде, как он изложен в вышеупомянутой книге, являющейся для химических лабораторий настольным руководством, содержит одну грубейшую ошибку: сульфид ртути, полученный путем осаждения, рекомендуется промывать для удаления сурьмы и мышьяка раствором сернистого натрия. Но из элементарного курса аналитической химии известно, что сульфид ртути в сернистом натрии растворим. Поэтому, работая строго по указанной прописи, аналитик неизменно будет получать сильно заниженные цифры, а если возьмет сернистый натрий достаточной концентрации и в достаточном количестве, то может и вообще потерять всю ртуть. Нам известен случай, когда две лаборатории, работая по указанному методу для одного из разведываемых ме-

сторождений ртути, дали средние цифры значительно ниже, чем оказалось в действительности. Кстати, на этом месторождении ни сурьмы, ни мышьяка, от которых химики так упорно старались освободиться, промывая сульфид ртути сернистым натрием, практически нет. Относя указанную «ошибку» за счет составителя статьи и, таким образом, реабилитируя самый сульфидный метод, мы все же должны отметить его значительную громоздкость, особенно обусловленную необходимостью работать с сероводородом.

Гораздо быстрее второй метод — амальгамационный метод Эшка. При соблюдении необходимых условий он дает хорошие результаты в сравнительно короткое время (1—1½ часа). Из недостатков этого метода, ограничивающих его широкое применение, приходится все же отметить два следующих основных: 1) метод требует золотых крышек, которые не всегда возможно достать в необходимом количестве и в быстрые сроки; 2) метод довольно антигигиеничен, так как связан с прокаливанием крышек, чтобы удалить амальгамированную ртуть: при этом ртуть в виде паров попадает в воз-



Фиг. 3. Трубка для экспресс-метода определения ртути

дух. Нетрудно подсчитать, что при массовой работе воздух лаборатории будет очень быстро насыщен ртутными парами во много раз больше, чем допускают санитарные нормы. Даже хорошая тяга лишь частично поможет делу, так как ртутные пары настолько тяжелы, что выгнать их в трубу является не простым делом. И, наконец, отметим, что хотя указанный метод и является наиболее быстрым из всех известных, все же производство определения отнимает (при соблюдении необходимых условий) примерно 1—1½ часа.

Описанный у В. Гиллебранда и Ленделя (1935) общий метод отгонки ртути в форме металла в специальных трубках требует электрических печей, баллонов с углекислотой, длительной и сложной зарядки трубок и в общем является довольно громоздким.

Занимаясь вопросами геохимии ртути и вынужденные производить большое число анализов различных руд и минералов, мы были заинтересованы в разработке простого, быстрого и в то же время точного метода определения ртути. Такой метод нами был разработан и проверен на достаточном числе объектов. Сущность его заключается в следующем (Сауков и Айдиньян, 1941).

Берется стеклянная трубка длиной около 20 см указанной (фиг. 3) формы. Трубка взвешивается. Затем, посредством капиллярной воронки, так же, как при определении воды по методу Пенфильда, в шарик на конце трубки вносится анализируемая проба весом около 1 г; ее точный вес устанавливается после взвешивания трубки с навеской и вычитания из полученной величины веса пустой трубки.

Затем в тот же шарик вносится около 0.5 г прокаленных железных опилок или окиси кальция. Содержимое шарика затем тщательно перемешивается, для чего достаточно трубку несколько раз повернуть вокруг оси, держа в наклонном положении; ясно, что из шарика в узкую часть трубки при этом ничего не должно попасть.

После этого шарик с пробой нагревается сперва на слабом (чтобы удалась влага), потом на более сильном пламени горелки. Ртуть, которая находится в руде почти всегда в форме киновари (HgS), при этом восстанавливается, улетучивается и осаждается недалеко от пламени на холодных частях трубки, образуя хорошо заметное даже при малых содержаниях (сотые доли процента) зеркало. Посредством пламени ртуть осторожно перегоняется по направлению к шарiku в середине трубки, примерно до половины расстояния между шариками.

Убедившись повторным сильным нагреванием шарика с пробой, что ртуть больше не возгоняется, отплавляют шарик, пользуясь щипцами для тиглей, и отбрасывают прочь.

Оставшаяся часть трубки с ртутью после отрыва шарика имеет вид, указанный на фиг. 3 сверху. Дают трубке охладиться, поворачивают ее оплавленным суженным концом вниз и наливают 2—3 см³ крепкой HNO₃, чтобы растворить ртуть. Затем раствор сливают в колбу для титрования; чтобы не растерять капли раствора, трубка на конце снабжена небольшим носиком. После этого трубка 3—4 раза споласкивается водой, которая присоединяется к основному раствору.

Ртуть находится в азотнокислом растворе в двухвалентной форме и может быть легко и точно определена титрованием роданистым аммонием в присутствии железных квасцов согласно существующим методам. Для этого к азотнокислому раствору, содержащему около 5 см³ HNO₃ на 50 см³ раствора, добавляется каплями 5% раствор KMnO₄ до не исчезающего в течение 3 минут окрашивания; при этом происходит окисление следов азотистой кислоты и одновалентной ртути. Избыток KMnO₄ удаляется прибавлением по капле соли Мора — до обесцвечивания. Затем добавляют 1 см³ насыщенного раствора железных квасцов и титруют — в зависимости от количества ртути, что видно было по зеркалу, децинормальным или санинормальным раствором NH₄CNS — до начала розового окрашивания. Титр роданистого аммония устанавливается по ртути. Метод титрования является классическим, проверен нами и быстро дает прекрасные результаты. Необходимо лишь иметь реактивы (особенно HNO₃), свободные от хлора; во всяком случае перед серией титрований ртути надо поставить глухой опыт, и если окажется, что при этом на титрование идет некоторое количество аммония, то необходимо сделать соответствующую поправку.

При описанном нами методе ртуть из шарика отгоняется целиком, так как температура нагревания лежит значительно выше температуры кипения ртути. Несмотря на простоту устройства, небольшую длину трубки и отсутствие специального охлаждения, потерь ртути от улетучивания ее на воздух мы обнаружить также не могли. Этого и следовало ожидать, так как для ртути, с точкой кипения в 357°, стенки трубки при обыкновенной температуре являются естественным холодильником. Если считают возможным подобным образом (по методу Пенфильда) определять воду, то тем более оснований не бояться улетучивания ртути, упругость пара которой при обыкновенной температуре во много раз меньше, чем упругость водяного пара.

Свой метод мы проверили значительным числом опытов, в том числе с металлической ртутью, с окисью ртути, с сульфидом ртути и с естественными ртутными рудами. Некоторые результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты проверки точности определения ртути по методу А. Саукова и Н. Айдиньян

№ п/п	В виде какого соединения взята ртуть	Взято ртути в г	Получено ртути в г	Разность в г
1	HgS	0.02941	0.02939	—0.00002
2	"	0.02475	0.02467	—0.00008
3	Hg металлич.	0.0442	0.0444	+0.0002
4	"	0.0390	0.0389	—0.0001
5	"	0.0136	0.0135	—0.0001
6	"	0.0182	0.0181	—0.0001
7	HgO	0.00741	0.00737	—0.00004
8	"	0.00204	0.00209	+0.00005

Предложенный нами метод позволяет определять содержание ртути в рудах и в минералах, начиная с сотых долей процента и выше. При малых содержаниях (сотые доли процента) для титрования лучше пользоваться микробюреткой. В том случае, когда содержание ртути в руде или минерале еще меньше (тысячные и десятичные доли процента), что легко заметить по зеркалу ртути (при этом шарики ртути можно все же различить в лупу), может быть применен описанный выше нефелометрический метод определения малых количеств ртути в форме соли Рейнеке (Сауков, 1938). Этот метод позволяет количественно определять содержание ртути в азотнокислом растворе, начиная с 0.15 γ на 1 см³ из навески в 1 г.

Таким образом разработанный нами экспресс-метод является:

1) наиболее быстрым из всех известных нам методов, в том числе метода Эшка: все операции, включая взятие навески, отгонку и титрование, занимают в общей сложности около 20 минут;

2) достаточно точным, при чем присутствие любых других элементов в руде не снижает этой точности;

3) более гигиеничным в отличие от метода Эшка;

4) очень простым, не требующим никаких сложных приспособлений и потому могущим применяться даже в полевых условиях.

Метод этот особенно можно рекомендовать для случаев массовых анализов, например при контроле производства на ртутных заводах и обогажительных фабриках и при разведке и опробовании ртутных месторождений.

Помимо описанных выше методов определения малых количеств ртути в минералах и горных породах нами применялся также спектральный метод, разработанный несколько лет назад К. А. Ненадкевичем и любезно сообщенный нам автором.

Хорошо известно, что обычные спектральные методы анализа, основанные на прокаливании испытуемого вещества в пламени горелки, вольтовой дуги или электрической искры, для ртути мало пригодны, вследствие ее исключительно легкой летучести. При температурах накала, обычно применяемых в спектральном анализе, вся ртуть, которая содержится в малых количествах в испытуемом веществе, уже в ничтожные доли секунды испаряется. В результате, время экспозиции для ртути будет настолько незначительно, что линий ртути на обычной светочувствительной пленке или пластинке мы не получим. Лишь в случае особо высоких содержаний ртути эти линии можно будет обнаружить; но тогда наличие ртути не вызывает сомнений и без применения спектрального анализа. Указанной причиной объясняется, повидимому, то обстоятельство, что в целом ряде исследованных образцов минералов и горных пород И. и В. Ноддаки (1931) ртути не обнаружили, хотя она там, без сомнения, иногда присутствовала в довольно значительных количествах.

К. А. Ненадкевич в разработанном им методе использовал именно легкую летучесть ртути из всех ее природных соединений, причем создал такую аппаратуру, которая позволила ртутные пары собирать в вакуумную трубку и затем заставлять их в ней как угодно долго светиться под влиянием электрических разрядов между электродами.

Сущность метода К. А. Ненадкевича заключается в следующем. Измельченное испытуемое вещество в количестве 1—3 г помещается в кварцевую пробирку, соединенную посредством вакуумной замазки с видоизмененной трубкой Гейслера, снабженной двумя притертыми краями и платиновыми электродами, впаянными в притертые стеклянные пробки, которые при желании могут быть из трубки вынуты. На электроды надеваются небольшие алюминиевые цилиндрики, которые предохраняют электроды от заражения ртутью и сами после их заражения

могут быть легко заменены новыми. Перед началом работы в системе посредством масляного насоса создается вакуум в несколько тысячных долей миллиметра. Электроды соединены с катушкой Румкорфа, которая питается током от аккумулятора, напряжением в 4 V. Свечение трубки наблюдается через визуальный спектроскоп. Если испытуемое вещество в кварцевой пробирке, соединенной с вакуумной системой, нагреть на пламени газовой горелки, пары ртути попадут в трубку и их спектр легко обнаружить посредством спектроскопа. Особенно хорошо наблюдать зеленую линию с $\lambda = 5460,724 \text{ \AA}$. Опыт показал, что таким образом можно быстро обнаружить присутствие ртути во многих минералах и горных породах в количестве уже одной миллионной доли процента. При некотором опыте по интенсивности спектра можно для малых количеств ртути (в пределах от $1 \cdot 10^{-6} \%$ до $1 \cdot 10^{-3} \%$) дать и грубо количественную оценку. Особенно важным условием для успешного применения метода К. А. Ненадкевича является достаточно высокий вакуум в трубке. Когда все краны хорошо пришлифованы и смазаны вакуумной замазкой, это условие легко выполнить. Но вакуум легко нарушается, если в составе испытуемой пробы есть другие, помимо ртути, легко летучие вещества, особенно вода, органические соединения, вещества, выделяющие при прокаливании кислород (например, марганцовые руды) или серу (например, пирит). Чаще всего мешает вода. Если вода только гигроскопическая, от нее легко избавиться, предварительно подсушив материал в сушильном шкафу. В случае, когда вода конституционная (например, в глинистых породах), она будет выделяться при прокаливании материала, нарушать вакуум и понижать чувствительность метода. Точно так же будут понижать чувствительность метода в той или иной степени, в зависимости от их количества, и другие летучие вещества. Поэтому лучшие результаты будут получаться в случае таких, например, объектов, как барит, флюорит, полевые шпаты, кварц и т. д., где при прокаливании почти не выделяются другие летучие вещества.

В случае марганцовых и железных руд, каолинитов, глинистых сланцев и т. п. чувствительность метода будет значительно ниже. В случае же веществ, содержащих в значительных количествах органику, метод вообще не применим. Но, как показал наш опыт, для подавляющего большинства объектов земной коры, т. е. для минералов и горных пород, этот чрезвычайно чувствительный и при налаженной аппаратуре простой и быстрый метод может быть применен с большим успехом, позволяя не только качественно, но при известном навыке даже и грубо количественно определять содержание ртути в исследуемых пробах. Более точно количественное определение ртути нами производилось методами, подробно изложенными выше.

4. КЛАРКИ РТУТИ

а) Ртуть в космосе и в глубоких геосферах

О распространении ртути в космосе мы до сих пор ничего не знаем. Спектральные исследования астрохимиков (Ресселя, Мура, Джона и др.) не обнаружили в атмосфере солнца линий ртути, но это, конечно, ни в коей мере не решает категорически вопроса об отсутствии элемента на солнце вообще. Можно предполагать, что чувствительность спектрального анализа недостаточна, чтобы обнаружить ртуть в верхних слоях солнечной атмосферы, где она, вероятно, присутствует в совершенно незначительных количествах, концентрируясь в силу своего высокого удельного веса по преимуществу в более глубоких гелиосферах.

Почти ничего не известно и о содержании ртути в метеоритах. В средней пробе из силикатной части 42 каменных метеоритов различных мест падения И. и В. Ноддак (Noddak I. и W., 1935*) ртути не обнаружили. Не была найдена ими ртуть также и в железной фазе; полученной при обработке 16 железных метеоритов. Но в сульфидной фазе, полученной при переработке троилитовых включений 5 больших железных метеоритов, ртуть качественно была констатирована; правда, ее количество не было установлено, так как, повидимому, лежало за пределами возможностей метода. В другом случае (И. и В. Ноддак, 1935) в троилите, выделенном из метеоритного железа Каньона Диабло, Ноддаки обнаружили $2 \cdot 10^{-5}$ % ртути. Если стоять на распространенной точке зрения, согласно которой метеориты своим химическим составом иллюстрируют глубокие геосферы и что вещество земной коры получилось в результате прошедшей дифференциации всего первичного вещества земли, тогда на основании приведенных, правда очень скудных, данных можно предполагать несколько повышенное содержание ртути в сульфидно-окисной геосфере В. М. Гольдшмидта по сравнению с железным ядром и литосферой. Это предположение подтверждается и положением ртути на кривой атомных объемов (на восходящей ее ветви), а также и другими свойствами атома ртути, которые заставляют отнести ее к типичным халькофилам.

Однако данных, на основании которых мы могли бы говорить сейчас более определенно о распространении ртути в глубоких геосферах, в нашем распоряжении нет. Тем не менее, анализ кривых кларков земного шара для лучше изученных элементов, намечающий известные закономерности между частотой элемента на земле и порядковым номером его в периодической системе Менделеева, заставляет нас предполагать, что кларк ртути для всей земли соответственно высокому порядковому номеру элемента и низкому кларку для земной коры, будет незначительным, примерно того же порядка, как и для земной коры, т. е. $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$ %.

6) Ртуть в изверженных горных породах

Совершенно естественно, что наши сведения относительно распространения ртути в земной коре неизмеримо полнее, чем о ее нахождении в других геосферах.

Исходя из положения ртути в периодической системе элементов, можно, так же как и для земли в целом, отдельно для земной коры наметить приблизительно величину ее кларка. Ближайшие к ртути по положению в периодической системе и лучше в этом отношении изученные элементы, как это можно видеть, например, в известных таблицах кларков Гольдшмидта, Ноддаков и Ферсмана, характеризуются очень низкими кларками, обычно порядка $n \cdot 10^{-6}$ % (весовых). Таковы элементы платиновой группы, таллий и висмут. Ряд элементов, например, рений, радон, являются еще более редкими, и лишь свинец выделяется из всей группы соседних элементов своим сравнительно высоким кларком, который все же, по данным Гевеши, составляет лишь $1.6 \cdot 10^{-3}$ %.

Таким образом, если частота элемента на земле вообще и в земной коре в частности является некоторой функцией положения атома в периодической системе, что в общем, за некоторыми исключениями, является достаточно доказанным и хорошо известным, тогда теоретически мы можем для ртути ожидать величину кларка в земной коре порядка $n \cdot 10^{-6}$ %.

Экспериментальная работа, проведенная нами для решения этого вопроса, как будет показано ниже, подтвердила теоретические предпо-

ложения о величине кларка ртути, тем самым еще раз подчеркнув правильность идеи о тесной зависимости частоты элементов от строения ядер их атомов.

По аналогии с другими лучше изученными элементами и исходя из ряда свойств ртути (особенно ее летучести), естественно было ожидать, что в месторождениях ртути сосредоточена лишь незначительная часть всех атомов металла, часть же их, повидимому, гораздо более значительная, находится в состоянии рассеяния в различных минералах, слагающих горные породы, руды, почвы и т. д., а также в гидросфере, атмосфере и в организмах и продуктах их жизнедеятельности. Поэтому для того, чтобы удовлетворительно решить вопрос о кларке ртути в земной коре, требовалось произвести значительное количество анализов на ртуть указанных объектов, в первую очередь наиболее распространенных горных пород. Эта работа, естественно, предполагала наличие достаточно чувствительного и точного метода анализа, какого до последнего времени, как мы уже говорили, не было. Метод должен был обладать настолько высокой чувствительностью, чтобы открывать и количественно определять миллионные доли процента ртути в исходном материале. Рентгенохимический метод такой чувствительностью не обладает, а спектрально-оптический, который достаточно чувствителен в большом количестве случаев, здесь, в случае ртути, оказывается также неприменимым. Причина этого лежит в легкой летучести ртути из любых ее соединений, поскольку температура кипения ртути составляет всего лишь $357^{\circ}.25$, а все соединения, с которыми приходится иметь дело на практике (главным образом сульфиды, реже окислы и галоиды), при повышенных температурах легко разлагаются с выделением металлической ртути. В результате при температурах электрической искры или вольтовой дуги ртуть, если она присутствует в небольших количествах, испаряется в ничтожные доли секунды, не успевая зафиксироваться на фотографической пластинке. Этим можно объяснить, почему ртуть при обычных спектральных исследованиях постоянно пропускают.

Указанными причинами, повидимому, объясняется и тот факт, что даже такие первоклассные экспериментаторы, как И. и В. Ноддаки (Noddak I. и W., 1931), в целом ряде исследованных ими минералов и горных пород ртути не обнаружили, хотя пользовались достаточно большими навесками (от 10 г до 10 кг). Правда, они сами указывают, что чувствительность их метода для элементов сероводородной группы (в том числе, повидимому, и для ртути) составляет около $1 \cdot 10^{-5} \%$.

Несмотря на отсутствие необходимых анализов минералов и горных пород на ртуть, различными исследователями при составлении ими таблиц частот элементов приводились и кларки ртути, определенные исходя, главным образом, из различных косвенных соображений — аналогий с другими, лучше изученными элементами, положения в периодической системе и т. д.

И. Фохт (Vogt, 1898), сопоставляя добычу ртути и цены на нее с добычей и ценами других тяжелых металлов и считая, что эти данные могут в первом приближении характеризовать относительное распространение элементов в земной коре, пришел к выводу, что ртути в земной коре должно быть несколько больше, чем серебра, но меньше, чем меди, олова, свинца и цинка. Количественное распространение ртути в земной коре он тогда не выразил, но, судя по распространению серебра и других указанных выше элементов, частота ртути получалась в пределах $n \cdot 10^{-7} — n \cdot 10^{-4} \%$.

Ф. Кларк и Г. Вашингтон (Clarke a. Washington, 1924) оценили частоту ртути цифрой $n \cdot 10^{-5} \%$, указав, что эта цифра является условной, так как месторождения ртути характеризуются почти полным от-

сутствием других тяжелых металлов, путем сравнения с которыми можно было бы получить более точную цифру.

Г. Берг (Berg, 1925) писал: «Для ртути Кларк и Вашингтон принимают $n \cdot 10^{-5} \%$. Я считаю эту цифру, которую они точнее не обосновывают, слишком высокой. Ртути бесспорно меньше, чем серебра, и ртутных месторождений много меньше, чем серебряных. Продукция ртути составляет примерно $\frac{2}{3}$ продукции серебра, и такое отношение между ними я принимаю для их относительного распространения. Принимаю $2.5 \cdot 10^{-6} \%$, т. е. $\frac{1}{4}$ минимальной величины Кларка и Вашингтона ($n = 1$)». Заметим, что распространение серебра автор вычисляет на основании распространения свинца, поскольку серебро добывается по преимуществу из свинцовых руд. Продукция серебра относится к продукции свинца как 1 к 200; отсюда, зная распространение свинца, автор выводит частоту серебра ($= 4 \cdot 10^{-6} \%$).

Совершенно очевидно, что способы определения частоты ртути в земной коре, примененные указанными выше исследователями, не могут нас удовлетворить и прежде всего в методологическом отношении. Как будет показано ниже, в месторождениях находится лишь незначительная часть атомов ртути; свыше 99% их находится в состоянии рассеяния в горных породах; поэтому расчеты, основанные на изучении металлов только в месторождениях, игнорируют более чем 99% всех атомов ртути в земной коре, т. е. являются явно неправильными.

С другой стороны, совершенно очевидна вся искусственность подсчетов частот элементов, основанная на таких чисто экономических показателях, как продукция металла и его цена. Безусловно, между частотой элемента в земной коре и масштабом его добычи и ценой имеется большая связь; однако бесспорно также, что добыча и цены часто определяются не только и не столько количеством элемента в месторождениях, а тем более в земной коре в целом, но и целым рядом других, не зависящих от частоты факторов (способы технологии, применение, наличие или отсутствие заменителей, изменчивость рыночной конъюнктуры и т. д.).

В большей или меньшей степени это приложимо ко всем элементам, особенно же к ртути, характерной особенностью которой является чрезвычайно медленный рост ее потребления, а следовательно, и добычи по сравнению с другими металлами. По имеющимся статистическим данным (Берлинг, 1927) среднее ежегодное мировое потребление ртути было: в XVI и XVII вв. — около 450 т, в XVIII в. — 850 т, в первой половине XIX в. — 1000 т, во второй половине XIX в. и в последние десятилетия XX в. около 4 000 т. В то же время добыча, например, железа выросла с 1800 г. более чем в 100 раз, меди в 70 раз, олова в десятки раз и т. д.

Таким образом, если бы, например, подсчитывалась частота ртути в земной коре по соотношению ее добычи с добычей железа, при неизменной частоте железа для ртути для настоящего времени было бы найдено количество примерно в 50 раз меньшее, чем для начала XIX в.

Из сказанного выше ясно вытекает ошибочность методов, примененных в свое время Фохтом и Бергом для вычисления частоты ртути в земной коре.

В. И. Вернадский в 1923 г. для частоты ртути принимал цифру $n \cdot 10^{-5} \%$, а позднее в «Очерках геохимии», вышедших из печати в 1934 г., отнес ртуть к VI декаде, т. е. повысил ее кларк до 10^{-4} — $10^{-3} \%$. А. Е. Ферсман (1932) принимал весовой кларк ртути в $1 \cdot 10^{-4} \%$, считая, что цифры предыдущих исследователей (кроме В. И. Вернадского) занижены, так как не учтена была ртуть, рассеянная в кальциевых соединениях, что стало известно после качественных спек-

тральных анализов флюоритов (неопубликованные исследования К. А. Ненадкевича).

А. Шток и Ф. Кукуель (Stock и. Cucuel, 1934), исследовавшие распространение ртути главным образом в разных объектах растительного и животного происхождения, но проанализировавшие также несколько образцов минералов и горных пород, пришли в 1934 г. к выводу, что ртуть находится везде примерно в одинаковых количествах $= n \cdot 10^{-6} \%$.

В. Гольдшмидт (1937), базируясь на результатах Штока и Кукуеля, определил частоту ртути в земной коре в 0,5 г на тонну ($5 \cdot 10^{-5} \%$). Последняя цифра явно завышена и из опубликованных данных Штока и Кукуеля не вытекает.

Из всего сказанного выше следует, что вопрос о ртути в земной коре нельзя было считать хоть сколько-нибудь удовлетворительно решенным. Это обстоятельство побудило нас поставить некоторые специальные исследования с целью сбора необходимых фактов.

Мы предполагали, что главная масса атомов ртути находится в состоянии рассеяния в горных породах. Поскольку изверженные горные породы составляют по подсчетам Кларка около 95% от всех пород земной коры, можно было в первом приближении учитывать лишь эти породы, так же как это делали по отношению к другим элементам Кларк и Вашингтон. Как показали наши исследования, содержание ртути в осадочных породах в среднем несколько выше, чем в изверженных (за счет повышенного содержания в сланцах), но при небольшом количестве самих осадочных пород (5% по Кларку), это отклонение почти не отразится на частоте, вычисленной только из анализов изверженных пород. Кроме того, как будет показано ниже, этот избыток ртути компенсируется ее дефицитом в гидросфере.

Особенно высокое содержание ртути оказалось в различных сульфидах: обычно в десятки раз более высокое, чем в изверженных породах. Однако и этими цифрами мы можем пренебречь при вычислении среднего кларка для земной коры, поскольку количество сульфидов едва ли превышает 0,3% от веса земной коры (Ферсман, 1934). Точно так же можно, как показано будет ниже, пренебречь и ртутью, сконцентрированной в ее месторождениях: количество ее в общем балансе атомов ртути в земной коре совершенно ничтожно.

К земной коре, как известно, относят помимо литосферы также гидросферу и нижние слои атмосферы. В них содержится некоторое количество атомов ртути. Но на среднем кларке ртути в земной коре это количество отразится сравнительно мало, поскольку гидросфера составляет всего лишь 6,91%, а атмосфера только 0,03% от массы всей земной коры. Таким образом, в первом приближении для установления кларка ртути в земной коре мы можем ограничиться содержанием ее в изверженных горных породах. Неизбежная погрешность, которую мы при этом допустим, будет сравнительно невелика и не выйдет за пределы погрешностей самого метода анализа.

Это тем более справедливо потому, что указанные отклонения направлены и в ту и в другую стороны, поскольку в месторождениях ртути, в сульфидах других металлов и в глинистых сланцах содержание ее повышено по сравнению со средним кларком, а в гидросфере и атмосфере, наоборот, — понижено.

Считается общепризнанным, что земная кора примерно поровну поделена между кислыми и основными породами, причем среди кислых преобладают интрузивные разности, среди основных — эффузивные. Нами взяты были для анализов и те и другие; отдельно для кислых и для основных пород вычислено среднее содержание ртути; среднее

арифметическое из содержаний этих двух групп пород принято за средний кларк ртути в земной коре.

Образцы пород частично (для некоторых районов СССР) получены были автором от ряда петрографов Института геологических наук, главным же образом (в том числе все иностранные образцы) подобраны были по нашей просьбе Д. В. Титовым в петрографическом музее Института.

В табл. 3 и 4 приводятся анализы на ртуть отдельно для кислых и основных пород. Помимо этих наших анализов, в литературе имеются

Таблица 3

Содержание ртути в кислых интрузивных породах

№ проб	Порода	Страна, район	Коллекция	Число образцов в пробе	Содержание Hg ‰, $n \times 10^*$
1	Граниты	Швеция	Баклунд	2	12
2	Граниты, гранодиориты	Финляндия	Толмачев, Баклунд	3	4.8
3	Граниты	СССР, Карелия, Кольский полуостров	Белянкин, Куплетский, Воробьева	7	5
4	Гранодиориты	Германия, Венгрия, Австрия	Кранц	3	7
5	Гранит	Берингово море	"	1	7.6
6	Граниты, гранодиориты	Италия, Швейцария	Левинсон-Лессинг, Кранц	3	4.2
7	Гранодиориты	Канада, США	Баклунд	2	16.5
8	Гранит	Британская Колумбия	Баклунд	2	7
9	Гранит	СССР, Украина	Рудик, Куплетский	6	6
10	Кислые неинтрузии	" Кавказ, разные районы	Петров	10	3.4
11	Кислые древние породы	" Кавказ, разные районы	Петров	5	2
12	Древние граниты	" Кавказ, Дигория	Петров	11	7.1
13	Граниты Самутидонской неинтрузии	" Кавказ	Петров	9	3.1
14	Граниты, гранодиориты	" Приполярный Урал	Алешков	2	4.3
15	Граниты, гранодиориты	" Средн. и Южн. Урал	Кузнецов, Зиновкин	4	6.2
16	Граниты, диориты и гранодиориты	" Казахстан	Полквой	14	5.9
17	Кварцевый диорит	" Таджикистан (Мосриф)	Тер-Оганесов	1	3.2
18	Граниты, гранодиориты	" Горный Алтай	Афанасьев	6	2.7
19	Кварцевый порфир	" Горный Алтай	Сауков	1	6.5
20	Диорит	" Чаган Узун, Горный Алтай (Акташ)	Сауков	1	7.3
21	Граниты	" Зап. Сибирь	Кашкай, Афанасьев, Драверт	3	14
22	Граниты, гранодиориты	" Восточная Сибирь	Афанасьев, Доминиковский	2	5
23	Граниты	" Малый Хинган	"	"	"
23	Граниты	" Забайкалье, Завитая	Власов	1	0.8
24	Диорит	" ДВК, Дьяппе	Привезенцев	1	3.8

Содержание ртути в основных эффузивных породах

№ проб	Порода	Страна, район	Коллекция	Число образцов в пробе	Содержание Hg % п 10 ⁶
1	Базальт, порфирит	Шпидберген, Норвегия, Финляндия	Толмачев, Баклунд	3	4.2
2	Базальт, порфирит	Швейцария, Италия, Тироль	Обручев, Левинсон-Лессинг, Кранц	3	5.7
3	Базальты	Германия	Кранц, Струве	5	13
4	Андезито-базальты	Италия, Везувий	Ванотти	4	22.8
5	Базальты	Италия, Этна	—	2	30
6	Андезит, мелафир	Канада, США	Чернышов, Баклунд	2	3
7	Базальты	Азорские острова	Постельс	1	9.7
8	Порфириды	СССР. Средний Урал	Штрейс	8	4.3
9	Андезито-базальты	„ Кавказ, Алагез	Лебедев	2	5.1
10	Базальты	„ Вост. Сибирь, Мал. Хинган	Афанасьев	2	2.2
11	Траппы	„ Вост. Сибирь, рр. Ангара, Уда	Унков, Вахрамеев	4	17
12	Андезиты	„ Камчатка	Степанов	4	5.5
13	Андезиты	„ Камчатка; Вулкан Швелуч (I период)	Меняйлов	1	5.8
14	Андезиты	„ (II период)	„	1	4.2
15	Андезиты	„ (III период) (соврем.)	„	1	6.6
16	Базальты	„ Ключевская сопка	Влодавец	1	11.2
17	Андезито-базальты	„ „	„	1	5.1
18	Базальты	„ Забайкалье, р. Урюмка	Тимофеев	1	7.0

два анализа Штока для средних проб, переданных ему Гольдшмидтом (1934). В средней пробе из 14 германских гранитов найдено было $5.7 \cdot 10^{-6}$ % ртути; в средней пробе из 11 габбро (без указания района) — $7.9 \cdot 10^{-6}$ %/о. В базальте из Кайзерштуля (Германия) — $19 \cdot 10^{-6}$ %/о.

Как видим, образцы для анализов взяты были главным образом из Европы и Азии; значительно меньше их из Северной Америки и совершенно нет из Африки и Австралии. Распространяя таким образом полученные нами цифры на всю земную кору, мы конечно допускаем значительную экстраполяцию. Однако мы думаем, что взятые нами территории настолько все же обширны, что в общем они по своему составу примерно отвечают составу всей земной коры, в чем нас убеждают примеры распространения других, лучше изученных в этом отношении элементов.

Подсчет кларков для кислых и для основных пород будем вести отдельно двумя способами: 1) как среднее арифметическое из всех проб и 2) как среднее арифметическое из средних проб по районам.

Сравнение полученных цифр покажет примерную точность подсчетов.

Для кислых пород имеется 24 наших анализа и 1 анализ Штока и Кукуеля. Суммирование значений для всех 25 проб и деление суммы на 25 дает среднее арифметическое содержание для кислых интрузивных пород $= \frac{149.1 \cdot 10^{-6}}{25} = 5.96 \cdot 10^{-6} \% (\approx 6 \cdot 10^{-6} \%)$.

Для подсчета по территориям будем принимать во внимание количество образцов в пробах, считая, что «удельный вес» пробы в предполагаемой общей средней пробе для всей данной территории будет пропорционален количеству образцов, из которых эти частные пробы состоят. Получим такие результаты.

1. Сев. Европа (Швеция, Финляндия, Карелия, Кольский полуостров)

$$\frac{12 \times 2 + 4.8 \times 3 + 5 \times 7}{12} = 6.1 \cdot 10^{-6} \% (\text{из 12 обр.})$$

Здесь в числителе приведена сумма из произведений $\%$ содержания на число образцов в пробе, а в знаменателе — общее число образцов для данной территории.

2. Центральная Европа (Германия, Венгрия, Австрия)

$$\frac{7 \times 3 + 5.7 \times 14}{17} = 5.9 \cdot 10^{-6} \% (\text{из 17 обр.})$$

3. Южная Европа (Италия, Швейцария) $4.2 \cdot 10^{-6} \% (3 \text{ обр.})$
4. Сев. Америка (Канада, США) $16.5 \cdot 10^{-6} \% (2 \text{ обр.})$
5. Берингово море $7.6 \cdot 10^{-6} \% (1 \text{ обр.})$
6. Британская Колумбия $7 \cdot 10^{-6} \% (2 \text{ обр.})$
7. Украина $6 \cdot 10^{-6} \% (6 \text{ обр.})$
8. Кавказ $4.3 \cdot 10^{-6} \% (35 \text{ обр.})$
9. Урал $5.6 \cdot 10^{-6} \% (6 \text{ обр.})$
10. Таджикистан $3.2 \cdot 10^{-6} \% (1 \text{ обр.})$
11. Казахстан $5.9 \cdot 10^{-6} \% (14 \text{ обр.})$
12. Зап. Сибирь $14 \cdot 10^{-6} \% (3 \text{ обр.})$
13. Горный Алтай $3.8 \cdot 10^{-6} \% (8 \text{ обр.})$
14. Восточная Сибирь $3.7 \cdot 10^{-6} \% (4 \text{ обр.})$

Среднее содержание ртути для кислых пород земной коры получим: как среднее арифметическое из содержаний по всем указанным выше территориям, условно принимая, что количество этих пород на этих территориях примерно одинаково, т. е. не вводя в первом приближении поправок на площади развития пород. Получим содержание Hg в кислых породах $= \frac{93.8}{14} = 6.7 \cdot 10^{-6} \%$.

Таким образом, подсчеты двумя разными способами (среднее по пробам и среднее по территориям) дали для среднего кларка ртути в кислых интрузивных породах соответственно: $6.0 \cdot 10^{-6} \%$ и $6.7 \cdot 10^{-6} \%$, т. е. довольно близкие цифры.

Нам кажется, что подсчеты любым другим способом привели бы примерно к тем же результатам, что вытекает прежде всего из раскрывающихся в приведенных анализах особенностей распределения ртути — везде примерно в близких по величине количествах — в миллионных долях процента.

Для среднего кларка ртути в кислых интрузивных породах мы принимаем среднюю из двух приведенных выше цифр, т. е. $(6.35 \pm 0.35) \times 10^{-6} \%$.

Совершенно таким же образом будем вести расчет кларка для основных эффузивных пород. Имеем 18 наших анализов и 1 анализ Штока для базальта из Кайзерштуля. Среднеарифметическое из всех 19 анализов будет $= \frac{181.4}{19} = 9.5 \cdot 10^{-6} \%$.

По территориям получим такие результаты:

1. Сев. Европа (Шпицберген, Норвегия, Финляндия)	$4.2 \cdot 10^{-6} \%$ (3 обр.)
2. Средняя Европа (Германия)	$14 \cdot 10^{-6} \%$ (6 обр.)
3. Южная Европа (Швейцария, Италия)	$18.7 \cdot 10^{-6} \%$ (9 обр.)
4. Сев. Америка (Канада, США)	$3 \cdot 10^{-6} \%$ (2 обр.)
5. Азорские острова	$9.7 \cdot 10^{-6} \%$ (1 обр.)
6. Средний Урал	$4.3 \cdot 10^{-6} \%$ (8 обр.)
7. Кавказ	$5.1 \cdot 10^{-6} \%$ (2 обр.)
8. Вост. Сибирь	$11.3 \cdot 10^{-6} \%$ (6 обр.)
9. Камчатка	$6.1 \cdot 10^{-6} \%$ (9 обр.)

Среднее содержание Hg по территориям будет: $\frac{76.4}{9} = 8.5 \cdot 10^{-6} \%$.

Для частоты ртути в эффузивных основных породах принимаем среднюю из двух полученных разным способом цифр ($9.5 \cdot 10^{-6}$ и $8.5 \cdot 10^{-6} \%$), т. е. $(9.0 \pm 0.5) \times 10^{-6} \%$.

По содержанию ртути в основных интрузивных породах систематических данных нет. Имеется лишь, как упомянуто выше, анализ Штока для средней пробы из 11 габбро, который показал $7.9 \cdot 10^{-6} \%$ ртути, т. е. цифру, довольно близкую к полученной нами частоте ртути в основных эффузивных породах.

Из средних содержаний ртути в кислых интрузивных и основных эффузивных породах, принимая, что удельный вес их в составе земной коры одинаков, получаем кларк ртути для изверженных пород в целом

$$= \frac{6.35 + 9.0}{2} = 7.7 \cdot 10^{-6} \%. \text{ Эту цифру принимаем со всеми привнесенными ранее оговорками за кларк ртути в земной коре.}$$

В 1 т вещества земной коры содержится, таким образом, в среднем 0.077 г ртути, а в 1 км³, принимая удельный вес земной коры 2.8, соответственно: $0.077 \times 10^9 \times 2.8 = 2.156 \cdot 10^8 \text{ г} = 215.6 \text{ т}$. Значение этих цифр мы рассмотрим позднее. Для земной коры в целом (включая гидросферу и атмосферу), масса которой составляет $20.4 \cdot 10^{18} \text{ т}$ (Ферсман, 1934), получим общее количество рассеянной ртути $= 1.57 \cdot 10^{18} \text{ г} = 1.57 \cdot 10^{12} \text{ т}$. Соответственно для поверхностного слоя земной коры мощностью в 1 км получим количество ртути, равное

$$\frac{1.57 \cdot 10^{12}}{16} = 1 \cdot 10^{11} \text{ т}.$$

По сравнению с этим количеством масса ртути в месторождениях является совершенно незначительной величиной, как можно видеть из следующего ориентировочного подсчета.

По имеющимся статистическим данным (Берлинг, 1927) с 1525 г. по 1925 г. было добыто во всем мире примерно 465 000 т ртути. За последние 15 лет добыто еще около 60 000 т (считая по 4 000 т в год). Всего это дает примерно 525 000 т. Если учесть количество ртути, добытое до 1525 г., и потери при выплавке металла, можно принять, что всего изъято из недр около 1 000 000 т ртути.

Принимая грубо ориентировочно, что выработана примерно половина известных человечеству месторождений ртути, имеем общие запасы около 2 000 000 т металла. Предположив, наконец, что эта цифра составляет ориентировочно лишь $\frac{1}{10}$ часть ртути во всех месторождениях мира, получим возможные запасы всех месторождений (включая и не обнаруженные до сих пор) порядка 20 000 000 т ($2 \cdot 10^7 \text{ т}$).

Сопоставление полученных цифр показывает, что до глубины 1 км (такова примерно максимальная глубина ртутных рудников) отношение атомов ртути, находящихся в состоянии концентрации, к атомам в состоянии рассеяния составляет $2 \cdot 10^7 : 1 \cdot 10^{11}$, т. е. примерно

1 : 5 000. Другими словами, в состоянии концентрации находится примерно лишь 0.02% всех атомов ртути, т. е. совершенно ничтожная величина. Около 99.98% атомов ртути находится в состоянии рассеяния.

Произведенный примерный расчет, конечно, не дает совершенно точных цифр; это в настоящее время и невозможно сделать; однако порядок цифр он намечает безусловно правильно.

Отсюда мы можем сделать следующий основной вывод: для ртути в условиях верхних частей земной коры, доступных непосредственному наблюдению, наиболее характерным является состояние рассеяния; оно охватывает свыше 99% всех атомов ртути. Лишь совершенно ничтожное количество атомов, примерно 0.02%, сосредоточено в месторождениях и является объектом промышленного использования. До сих пор не только промышленность, но и наука фактически интересовались только этими атомами; для них изучались формы нахождения, парагенезис с другими элементами, условия миграции и, как следствие, генезис месторождений. Вся остальная колоссальная масса атомов ртути совершенно оставлялась без внимания; о ней только догадывались.

Но нет никакого сомнения, что между атомами в состоянии рассеяния и атомами в месторождениях имеется тесная связь, обусловленная наличием определенных законов равновесия и взаимных переходов: атомы из состояния рассеяния могут при некоторых обстоятельствах перейти в состояние концентрации, дать месторождения и, наоборот, в результате процессов гипергенеза ртуть из месторождений может перейти и переходит в состояние рассеяния.

Месторождения — это лишь отдельный этап на сложном пути миграции атомов ртути, поэтому, если мы хотим составить себе ясное, научное представление о генезисе месторождений, то должны, конечно, принимать во внимание всю массу атомов ртути, не ограничиваясь рассмотрением судьбы лишь ничтожной доли их и не сбрасывая со счетов другую, гораздо более значительную их часть.

5. РТУТЬ В МИНЕРАЛАХ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ

Ртутные минералы в гранитных пегматитовых жилах никогда не были обнаружены и само наличие ртути в них до последнего времени не было констатировано.

Ноддаки (1935*) установили отсутствие ртути в следующих исследованных ими минералах:

- 1) гадолините из Ивеланда (Норвегия);
- 2) колумбите из Арендаля (Норвегия) — проба из 23 образцов;
- 3) танталите из Штейнкопфа (Ю. Африка) — проба из 18 образцов.

Все это послужило основанием А. Е. Ферсману отнести ртуть к группе элементов, «нормально не входящих в состав пегматитов», наряду с такими «запрещенными элементами», как Cr, Ni, Pt, Ru, Rh и т. д.

Этот вывод остается в силе и сейчас, хотя нами в целом ряде проанализированных минералов из пегматитовых жил СССР и обнаружено качественно наличие некоторых, правда почти всегда очень небольших количеств ртути, как видно из данных табл. 5.

Из рассмотрения приведенной таблицы мы можем сделать некоторые выводы. Прежде всего бросается в глаза неизменное присутствие в минералах пегматитовых жил очень малых, как правило, количеств ртути, порядка немногих миллионных долей процента, т. е. ниже среднего кларка ртути в земной коре.

Результаты спектрального анализа на ртуть минералов пегматитовых жил СССР

Минералы	Характеристика	Место взятия	Результаты спектрального анализа
Микроклин	—	Карелия, Синяя пала	Слабая линия
Олигоклаз	—	Карелия, Панфилова варака	" "
Апатит	—	Карелия, Выг-остров	" "
"	—	Карелия, Панфилова варака	Слабая, четкая
Кварц	Дымчатый из жилы с молибденитом	Карелия, Тедино	Слабая, четкая
"	Серый с включениями	Украина	Очень слабая
Кварц	Последняя фаза заполнения пегматитовой жилы	Волинь, Александрия	Слабая
Кварц	Белый с включениями	Волинь, Александрия	Очень слабая
Турмалин	Черный, шерл	Волинь, Писаревка	Очень слабая
"	" "	Таджикская ССР, Кара-су, Туркестанский хребет	Слабая, четкая
Мусковит	" "	Карелия, "Шар-озеро"	Выше слабой
Амблигонит	" "	Каравшин, Туркестанский хребет	Почти средняя
Берилл	" "	Таджикская ССР, Кара-су, Туркестанский хребет	Слабая, четкая
"	" "	Забайкалье, Шерлова гора	Выше слабой
"	" "	Урал Изумрудные копи	Слабая, четкая
Топаз	" "	Таджикская ССР, Кара-су, 2-й участок, Туркестанский хребет	Выше слабой
Флюорит	Зеленоватый	Забайкалье, Шерлова гора	Слабая, четкая
"	" "	Забайкалье, Тарбальджей	Слабая, четкая
"	" "	Урал Изумрудные копи	Слабая, четкая
Ортит	" "	Забайкалье, Слюдянка, падь	Выше слабой
Уранинит	" "	Похабиха	" "
	" "	Карелия, Панфилова варака	Почти яркая
	" "	Карелия, Хита-остров	Почти яркая

Следовательно, в процессе дифференциации магмы лишь очень небольшая часть атомов ртути сохранилась в остаточном магматическом расплаве и из него попала в минералы пегматитовых жил, подчиняясь законам микрокосмических рассеяний. Гораздо большая часть ртути была захвачена процессами кристаллизации горных пород и ушла с летучими погонями в гидротермальные жилы.

На общем фоне очень низких содержаний ртути в наиболее распространенных минералах пегматитовых жил, обращают на себя внимание редкие случаи повышенных концентраций в некоторых редких минералах.

В случае турмалина из Шар-Озера содержание ртути достигает линий средней яркости, т. е. несколько превышает средний кларк. Особенно высоко оно в случае ортита из Панфиловой варакы и уранинита с Хита-острова. Конечно, имеющихся пока фактов недостаточно, чтобы делать далеко идущие выводы, но очень вероятно, что обогащение ртутью радиоактивных минералов все же не является случайностью и может быть каким-то образом связано с самим явлением радиоактивности. Ответ на этот вопрос могло бы дать прежде всего

изучение изотопического состава ртути, находящейся в радиоактивных минералах. Эти факты приобретают особый интерес в связи с тем, что, как увидим ниже, в Тюя-Муюнском месторождении радиоактивных руд мы имеем еще более значительное обогащение ртутью, достигающее сотых долей процента от анализированных баритов. И там характер ртути и ее происхождение нам также пока не ясны, хотя и имеется возможность этот вопрос осветить, поскольку нам удалось выделить из баритов несколько миллиграммов ртути, которую предполагается проанализировать на изотопический состав.

6. РТУТЬ В АТМОСФЕРЕ

Непосредственных количественных определений содержания ртути в атмосфере не имеется, но косвенные данные, убедительно доказывающие наличие в ней ртути, есть. Прежде всего, в атмосферу в форме паров ртуть неизбежно попадает во всех тех случаях, когда с атмосферой непосредственно соприкасается жидкая ртуть (искусственно полученная или самородная). Как видно будет из дальнейшего, процесс образования самородной ртути из киновари является весьма широко распространенным в природе, и часто в месторождениях киновари мы не находим металлической ртути не потому, что она там не образуется, а потому лишь, что скорость испарения ртути больше, чем скорость ее образования. Затем ртуть в атмосферу попадает, как увидим ниже, при сжигании каменного угля, дров и других видов топлива. Большие количества ее поступают в атмосферу также при металлургической переработке сульфидных, железных, марганцовых и других руд, не говоря уже о металлургическом процессе получения самой металлической ртути из ее руд, когда некоторая часть паров металла неизбежно попадает в атмосферу. Попадает, очевидно, ртуть в атмосферу также при извержениях вулканов, поскольку нахождение ее в магме не вызывает никаких сомнений, так как все породы, происшедшие из магм, содержат некоторое количество ртути. Безусловно поступает ртуть в атмосферу также из горячих источников ювенильного происхождения и из газовых струй, выбивающихся из глубины земли на ее поверхность. Поэтому ртуть в нижних частях атмосферы, безусловно, имеется. Кроме того, ртуть попадает в атмосферу вместе с парами воды при испарении из гидросферы. Непосредственным доказательством нахождения ртути в атмосфере является наличие ее в дождевых водах. А. Шток (Stock и. Cusnel, 1934) исследовал 12 проб дождевых вод, взятых в различных местах, и установил среднее содержание ртути в них в $0.20 \gamma/\text{л}$ ($2 \cdot 10^{-8} \%$), при колебаниях от 0.05 до $0.48 \gamma/\text{л}$. Дождевые воды собирались в разных местах и в разное время с помощью воронки в 30 см в диаметре. Закономерностей в изменении содержания ртути в зависимости от места взятия проб обнаружено не было: содержание было примерно тем же и вблизи городов и вдали от них. В одной пробе, взятой в лесу, в нескольких километрах от селения, найдено 0.13γ ртути. В пяти пробах содержание ртути измерялось сотыми долями γ . Таким образом, у нас есть все основания говорить об особой «ртутной атмосфере», которая окружает весь земной шар, создавая своеобразное микрокосмическое рассеяние атомов ртути в верхах литосферы, в гидросфере и биосфере, соприкасающихся с этой «ртутной атмосферой». Здесь мы встречаемся с рассеянием атомов ртути по законам парциальных давлений ее паров, т. е. по тем же самым законам, как и рассеяние атомов и молекул газов, например кислорода, азота, воды и т. д. Эта особенность ртути, связанная с низкими температурами ее плавления и кипения и

отличающая ее от других металлов, вполне закономерно вытекает, как мы видели, из ее положения в периодической системе элементов.

Максимальное количество ртутных паров в воздухе будет определяться (при постоянном давлении) температурой воздуха и будет лимитироваться упругостью ртутных паров при данной температуре.

Таблица 6

Зависимость упругости ртутных паров и максимального содержания их в воздухе от температуры

t°	—53.2°	—39°	—20°	0°	10°	20°	
P мм	0.00000025	0.0000012	0.000018	0.00019	0.0005	0.0013	
Hg в γ на 1 л	0.003	0.015	0.23	2.3	6.0	14.2	
t°		30°	40°	60°	180°		
P мм		0.0029	0.0063	0.026	0.285		
Hg в γ на 1 л		35.1	76.3	315	3450		

Из рассмотрения табл. 6 видно, что упругость ртутных паров чрезвычайно быстро растет с повышением температуры, однако, даже при $t = -39^\circ$, т. е. при температуре замерзания ртути, все же в 1 л воздуха содержится 0.015γ ртути (15 мг Hg в 1 м³). Конечно, указанные в таблице значения для насыщенных паров достигаются лишь при особых, специфических условиях, например в замкнутых частях подземных атмосфер, соприкасающихся с металлической ртутью, иногда может быть в лабораториях и т. д.

В воздухе же атмосферы такое насыщение даже при низких температурах едва ли когда наступает, так как содержание ртути в атмосфере безусловно меньше чем 15 мг/м³. В этом убеждают нас имеющиеся определения ртути в воздухе лабораторий, зубоврачебных кабинетов и других помещений, имеющих дело со ртутью, в которых, очевидно, содержание ртутных паров должно быть значительно выше, чем в атмосфере. Так, по определениям Боднара (Алексеевский, 1931) в ряде химических лабораторий Венгрии воздух содержит от 2.5 до 48γ/м³. В воздухе зубных клиник Боринский нашел от 3.3 до 350γ/м³. Благодаря любезности старшего научного сотрудника Института им. Обуха — Г. Л. Склянкой, в наше распоряжение предоставлены были 105 анализов проб воздуха различных московских лабораторий на ртуть, сделанных лично ею. Концентрация ртути, судя по этим анализам, колеблется в очень широких пределах — от следов и немногих γ до многих сотен γ на куб. метр. В одной из лабораторий содержание достигает 900 γ, в другой 1140 γ, а в стеклодувной мастерской одного из институтов даже 5930 γ/м³, т. е. почти отвечает насыщению воздуха при температуре в 10°. В большинстве случаев количество ртути в воздухе измеряется несколькими десятками, часто сотнями γ, т. е. как правило, превышает санитарный минимум (10γ/м³).

Нами в воздухе нашей химической лаборатории было найдено в феврале 1938 г. 19γ/м³, в марте 1938 г. 18γ/м³. После того как убрана была металлическая ртуть и все ртутные препараты и в течение длительного времени не производилось работ со значительными количествами ртути, содержание ее в воздухе лаборатории опустилось ниже 1 γ/м³ (в апреле 1940 г.).

Из приведенных цифр ясно, что содержание ртути в атмосфере, очевидно, будет ниже самого низкого предела ее содержания в воздухе лабораторий, где даже при наиболее благоприятных обстоятельствах и при соблюдении особых предосторожностей ртуть в воздух все же может поступать (например, вместе со светильным газом, при термическом разложении минералов и горных пород, из реактивов и т. д.).

Шток и Кукуель (1934) пытались определить ртуть непосредственно в воздухе атмосферы и в условиях, исключавших возможность ее попадания из лабораторий или при промышленных процессах. В двух опытах через систему, охлаждаемую жидким воздухом, пропусклось по 3.5 м³ воздуха. В обоих случаях обнаружено было по 0.03 γ ртути. Глухой опыт с теми же реактивами давал 0.01 γ. В пяти случаях, когда бралось 300—600 л воздуха, количество найденной ртути было около 0.01—0.02 γ, т. е. того же порядка, как и при глухом опыте. По словам авторов, эти исследования показали, что содержание ртути в атмосфере лежит в пределах чувствительности метода.

Таким образом, основываясь на этих данных, мы можем считать, что содержание ртути в атмосфере, повидимому, не выше 0.02γ/м³.

Следовательно, можно утверждать, что при господствующих на земной поверхности температурах предел насыщения ртутными парами атмосферы не будет достигнут и что потому мы будем иметь дело лишь с постоянным испарением ртути, но не с ее конденсацией, вызванной пересыщением. Лишь в исключительных случаях, при крайне низких температурах, которые иногда наблюдаются, например, около Верхоянска (до —70°), можно ожидать «вымораживания» ртути из атмосферы и некоторой ее конденсации на окружающих предметах, поскольку при таких температурах упругость ртутных паров будет чрезвычайно ничтожной. Из сказанного выше как будто следует, что, поскольку атмосфера в общем парами ртути не насыщена и поскольку процессы привноса паров ее идут непрерывно, можно бы ожидать и непрерывного обогащения атмосферы ртутью, которое, как кажется на первый взгляд, должно бы закончиться лишь тогда, когда атмосфера будет насыщена ртутью. Если встать на ту точку зрения, что в природе поведение ртути обуславливается исключительно законами испарения и конденсации, т. е. искусственно игнорировать другие процессы (химические реакции металлической ртути, например, с сульфидами и сероводородом, сорбцию паров ртути коллоидальными системами, выпадение с дождевыми водами и т. д.), то легко подсчитать, что ртути в земной коре вполне достаточно, чтобы не только перейти самые высшие «санитарные нормы» ее содержания в воздухе, но даже насытить его ртутными парами при сравнительно высоких средних температурах.

Действительно, как мы видели, количество ртути в земной коре можно определить примерно цифрой 1.57·10¹² т. Если предположить, что в результате односторонне направленных реакций образуется из всех соединений ртути лишь металлическая ртуть, которая потом испаряется в атмосферу, объем которой составляет (до высоты 15 км) 7.875·10⁶ км³ = 7.875·10¹⁸ м³, то содержание ртути в атмосфере будет равно $\frac{1.57 \cdot 10^{12}}{7.875 \cdot 10^{18}} = 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ т/м}^3 = 2 \cdot 10^5 \text{ γ/м}^3 = 200 \text{ γ на литр воздуха.}$

Если учесть, что ртутные пары в силу своего чрезвычайно высокого удельного веса в основном будут концентрироваться в самых нижних частях атмосферы, измеряемых немногими метрами, то приведенная выше цифра вырастет еще в сотни раз. Сравнивая эту цифру с данными приведенной выше таблицы максимального содержания

ртути в воздухе в зависимости от его температуры (табл. 6), мы увидим, что атмосфера действительно будет насыщена ртутными парами, даже если температура воздуха поднимется до 100° . Для средних же температур, господствующих на земной поверхности ($0-10^{\circ}$), предел насыщения ($2.3-6.0 \text{ г/л}$) будет достигнут даже в том случае, если мы предположим, что в атмосферу ушла не вся ртуть, содержащаяся в земной коре, а лишь ничтожная часть ее, связанная с самими верхами литосферы, мощностью менее 1 м.

Но и это количество ртути ($2.3-6.0 \text{ г/л}$) является чрезвычайно большим по сравнению с содержанием ртути в воздухе, которое Фюнер считает безусловно опасным для здоровья (0.1 г/л).

Из предыдущих рассуждений, основанных на предположении о необратимости реакции $\text{HgS} \rightarrow \text{Hg} + \text{S}$, вытекает, что ртути даже в очень тонком слое земной коры вполне достаточно для того, чтобы при полном испарении ее в атмосферу последняя стала непригодной для жизни в ней человека, а может быть и других организмов.

Но в действительности, как мы знаем, этого не происходит, и содержание ртути в атмосфере на много ниже указанных пределов. Это объясняется тем, что, наряду с указанным выше процессом испарения в атмосферу образующейся самыми различными способами металлической ртути, идут и обратные процессы, которые переводят ртуть из газообразной фазы в твердую, удаляют ртуть из атмосферы. Среди этих процессов имеются как чисто химические, связанные с реакциями синтеза различных ртутных соединений, в том числе сульфидов и хлоридов, так и процессы физические — растворение ртути в воде гидросферы и в дождевой воде и сорбция ртутных паров высокодисперсными системами — особенно почвами, гидратами окислов марганца, железа и т. д., которые находятся в непосредственном соприкосновении с атмосферой. Этими причинами, нам кажется, объясняется повышенное содержание ртути в почвах, о чем будет сказано ниже.

Относительно сорбции ртутных паров коллоидальными веществами имеются интересные исследования Е. В. Алексеевского и его сотрудников (1933, 1937). Было установлено, что активная двуокись марганца MnO_2 , полученная при окислении серноокислой закиси марганца перманганатом в водном растворе, является исключительно сильным адсорбентом ртутных паров.

Сорбирующее вещество выдерживалось в эксикаторе над ртутью в течение нескольких лет; при этом адсорбировано было следующее количество ртути:

Через 3 года —	29%	к весу адсорбента
„ 4 года —	36.4%	„
„ 5 лет —	41.8%	„

В вытяжном шкафу лаборатории, содержащей в воздухе 6 г/м^3 ртути, было помещено несколько десятков граммов активной перекиси марганца. Через 105 дней адсорбент поглотил 0.015% ртути. Алексеевский нашел полную адсорбируемость ртутных паров при пропускании в течение 140 часов через слой MnO_2 толщиной в 5 см тока воздуха в количестве 500 л, насыщенного ртутными парами. Поэтому он рекомендует активную двуокись марганца в качестве специфического адсорбента ртутных паров, который можно применять для очистки воздуха от ртути даже с большим успехом, чем предложенный Штокм более дорогой иодный уголь (Stock, 1934).

Исследования показали, что при действии металлической ртути на активную двуокись марганца получаются, в зависимости от количества ртути, различные продукты; начиная с отношения $\text{MnO}_2 : \text{Hg} = 1 : 5$ продукты внешним видом и свойствами напоминают ртутные амальгамы —

представляют собой мелкий серебристый сплав, прилипают к гладкой поверхности стекла и фарфора, втираются легко в кожу и т. д.

Было установлено, что при этом образуется соединение Hg_2MnO_2 , в котором ртуть является закисной (с HCl дает каломель Hg_2Cl_2). Указанное соединение, в отличие от MnO_2 , не имеет свойств перекиси и, например, не выделяет свободного хлора из HCl , не окисляет щавелевую кислоту и т. д.

Помимо активной двуокиси марганца, Алексеевский, в поисках других эффективных адсорбентов для ртутных паров, изучил также: животный уголь Мерка, американский уголь «Чарколь», активный глинозем, глину «Адельгейм», свежесажденную окись кобальта, цинковую пыль Кальбаума, гопкалит, представляющий смесь из 50% активной перекиси марганца и 50% окислов меди, железа и серебра. Через 5 лет указанные вещества адсорбировали следующие количества паров ртути (в % от веса адсорбента).

Животный уголь Мерка	0.06%
Американский уголь „Чарколь“	0.04%
Активный глинозем	следы
Глина „Адельгейм“	отсутствие
Гопкалит	7.2%
Активная перекись марганца	41.8%
Окись кобальта	1.65%
Цинковая пыль	0.017%

Для активной MnO_2 , гопкалита и окиси кобальта равновесие за 5 лет не установилось, т. е. полная емкость насыщения не была достигнута.

Эти данные, полученные для искусственных веществ, представляют большой геохимический интерес, указывая на значительную сорбцию ртутных паров различными высокодисперсными системами, в том числе, вполне вероятно, и природными соединениями.

В этом отношении интересно сделанное нами наблюдение над сорбцией ртутных паров природной марганцевой рудой из Никополя. 26 апреля 1938 г. в полученном от И. И. Гинзбурга образце указанной руды найдено было $2.9 \cdot 10^{-4}\%$ ртути. Измельченный порошок руды оставлен был открытым в лабораторной комнате, где в воздухе было $18 \text{ } \gamma/\text{м}^3$ ртути. Через $2\frac{1}{2}$ года, а именно 16 ноября 1940 г., руда была вторично проанализирована: в ней оказалось уже $40 \cdot 10^{-4}\%$ ртути, т. е. содержание ее увеличилось почти в 14 раз. Таким образом, и природная двуокись марганца (а может быть, и другие соединения, которые входят в состав никопольских марганцевых руд) адсорбирует пары ртути, хотя, повидимому, и не в таких больших количествах, как активная MnO_2 . Интересно отметить, что поглощенная указанной марганцевой рудой ртуть, по крайней мере в основной своей массе, связана с адсорбентом довольно слабо: после промывания его на воронке насыщенным раствором NaCl (в количестве 300 см^3) большая часть ртути была отмыта и руда после промывки содержала лишь $10 \cdot 10^{-4}\%$ ртути, т. е. только $\frac{1}{4}$ часть от первоначального ее количества.

Хотя в нашем распоряжении пока нет непосредственных данных о содержании ртути в атмосфере, тем не менее можно, на основании некоторых косвенных соображений, составить себе представление о вероятном количестве ртути, которое поступает в атмосферу в течение года и которое из нее за тот же период времени удаляется вместе с осадками. Примем эти величины за равные, считая, что содержание ртути в атмосфере по истечении года остается тем же самым, т. е. не меняется. Известно, что в течение года в среднем на землю выпадает $379 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ осадков (Давид, 1936). Принимаем среднее содержание ртути в них таким же, какое получено было лабораторией Штока для дождевых вод (в среднем $0.2 \text{ } \gamma/\text{л}$). Тогда получим вероят-

ное количество ртути, выпадающей из атмосферы вместе с осадками, равное 75 800 т ежегодно, т. е. почти в 20 раз большее, чем ее ежегодная добыча.

Эта цифра 75 800 т, может быть, недостаточно точна, так как она предполагает, что содержание ртути в метеорных осадках над гидросферой такое же, как и над континентами, что, возможно, не совсем так. $\frac{1}{3}$ часть осадков, как известно, выпадает над континентами; в них содержание ртути будет около 25 000 т; остальные $\frac{2}{3}$ осадков придутся на океаны и моря; в них содержание ртути будет предположительно около 50 000 т. Такие количества ртути суша и гидросфера получают из атмосферы вместе с метеорными осадками. Но это еще не вся ртуть, которая участвует в обмене между атмосферой, с одной стороны, и гидросферой и сушей — с другой. Необходимо еще учесть атомы ртути, переходящие из атмосферы в гидросферу по закону Генри, а также адсорбированные земными коллоидальными системами и пошедшие на синтез ртутных соединений. Однако эту часть атомов ртути количественно учесть пока мы не можем.

Таким образом, между ртутью, находящейся в атмосфере, с одной стороны, и ртутью в гидросфере и литосфере, с другой, существует сложное подвижное равновесие, обусловленное такими явлениями, как испарение ртути, растворение ее в гидросфере и дождевых водах, синтез ртутных соединений и адсорбция ртутных паров высокодисперсными коллоидальными системами.

7. РТУТЬ В ГИДРОСФЕРЕ

Относительно содержания ртути в гидросфере имеется очень мало данных. Нам известны из литературы лишь следующие анализы Штока и Кукуеля (1934):

1. Морская вода около Гельгоlanda	$0.03 \text{ г/л} = 3 \cdot 10^{-9} \%$
2. Вода из Рейна	0.1 г/л
3. Водопроводная вода в Карлсруэ	$0.01 - 0.02 \text{ г/л}$
4. Водопроводная вода в Берлине	0.01 г/л
5. Вода лесных источников	$0.01 - 0.05 \text{ г/л}$

Как видим, содержание ртути везде примерно одного порядка. Так как в морях и океанах содержание солей мало меняется при переходе от одного из них к другому, можем цифру для морской воды около Гельгоlanda ориентировочно принять за кларк ртути в гидросфере.

Насколько ничтожно содержание ртути в морской воде, особенно наглядно видно, если ее содержание сравнить с содержанием таких, например, элементов, как Na (1.14%) или Mg (0.14%).

Рассмотрим отношение ртути к натрию в земной коре вообще и в гидросфере в частности. Для земной коры отношение кларков ртути и натрия будет $= 7.7 \cdot 10^{-6} \% : 2.35 \% = 1 : 3 \cdot 10^5$. Для гидросферы соответственно имеем $3 \cdot 10^{-9} \% : 1.14 \% = 1 : 3.8 \cdot 10^8$. Следовательно, в гидросфере отношение ртути к натрию уменьшилось более чем в 1 000 раз по сравнению с отношением этих элементов в изверженных горных породах. Если бы отношение для гидросферы сохранилось таким же, как для литосферы, мы получили бы содержание в ней $\text{Hg} = 38 \text{ г/л}$.

Если предположить, что весь натрий и вся ртуть в океаны попали извне, а не находились в них с момента обособления гидросферы, то указанная выше разница в отношениях ртути и натрия должна найти какое-то объяснение.

В самом деле, если считать, что натрий и ртуть, так же как и другие элементы, попали в морскую воду из кристаллических пород, прошедших через стадию выветривания, то дефицит ртути в морской воде

мы должны связать с захватом элемента на его пути от изверженных пород до гидросферы какими-то процессами. Такими процессами, в первую очередь, повидимому, являются: сорбция катионов коллоидальными системами, испарение ртути и биогеохимическая концентрация.

На значение сорбции как одного из факторов удаления тяжелых металлов из морской воды обращал внимание В. М. Гольдшмидт (1937). Он указывал, что количество таких элементов, как медь, свинец, мышьяк, селен и ртуть, «которое потенциально было принесено в течение геологических периодов в море из первичных пород, так велико, что могло бы вызвать серьезное отравление океанов, если бы не действовали некоторые факторы, удаляющие ядовитые вещества».

Как показано будет ниже, сорбция ртути из растворов осуществляется в природе в широких масштабах такими высокодисперсными в момент образования коллоидальными системами, как глинистые осадки, железные и марганцовые руды и т. д.

Очевидно также, что часть ртути, растворенной в воде, переходит путем испарения в атмосферу. Известно, что ртуть летит вместе с водяными парами и что предупредить испарение металлической ртути слоем воды невозможно. Об этом имеются указания, например, у Дельтера (Doelter u. Leitmeier, 1925). Правда, здесь речь идет об испарении металлической ртути, через слой воды, причем возможно, что атомы ртути проходят через воду, не становясь при этом ионами. Будет ли происходить испарение ртути при обыкновенной температуре из ионных ее растворов — мы точно не знаем, но возможность этого не исключена, тем более, что законно можно предполагать некоторые реакции восстановления ртути до металлического состояния (например органическими веществами); тогда сказанное относительно летучести атомарной ртути будет применимо и к указанному случаю. Кроме того, вполне естественно, что даже без этих восстановительных процессов часть ртути находится в гидросфере в форме растворимого газа, подчиняющегося, как и другие газы, обычным законам распределения их между атмосферой и гидросферой, т. е., во-первых, закону Генри, согласно которому «растворимость газа в жидкости при постоянной

температуре пропорциональна давлению, т. е. $\frac{C \text{ в раств.}}{C \text{ в газов. фазе}} = K$ (коэффициент распределения), где C — концентрация и, во-вторых, закону Дальтона, по которому «в смеси газов растворимость каждого газа пропорциональна его парциальному давлению». Правда, на сегодняшний день, насколько нам известно, исследований в этом направлении не было произведено и не установлен даже коэффициент абсорбции ртутных паров водой (т. е. объем газа, растворенный в единице объема жидкости), так что количественно применимость указанных выше газовых законов к случаю паров ртути пока не изучена, но нет сомнения, что эти законы, может быть с некоторыми отступлениями от их математического выражения (как и для ряда других газов, например CO_2 и NH_3), все же приложимы и здесь.

Из сказанного мы можем сделать следующее заключение. Переход ртути из гидросферы в атмосферу путем испарения не подлежит сомнению и, может быть, имеет место в довольно крупных размерах. Однако взаимоотношения между атмосферой и гидросферой обратимые: наряду с испарением ртути идут и обратные процессы — привноса ртути из атмосферы в гидросферу, причем не исключено, что эти обратные процессы даже преобладают над процессами удаления ртути из гидросферы.

Растворение газообразной ртути в водах является одним из путей поступления ртути из атмосферы в гидросферу. Другим хорошо из-

вестным и экспериментально доказанным путем является поступление ртути из атмосферы в гидросферу (и литосферу) вместе с дождевыми водами, как это следует из исследований лаборатории Штока, о чем сказано в главе о распространении ртути в атмосфере. Если эти данные, полученные Штоком для континента (содержание до 0.48 γ , в среднем 0.20 γ /л ртути в дождевых водах) окажутся верными и для областей, занятых морями и океанами, то мы придем к выводу, что с дождями (а также путем растворения атмосферной ртути в воде) в гидросферу из атмосферы поступает действительно больше ртути, чем при обратном процессе, т. е. что совокупность обратных направленных физико-химических процессов, идущих между атмосферой и гидросферой, скорее ведет к повышению содержания ртути в гидросфере, чем к его понижению.

Конечно, вероятнее предположение, что в дождевой воде, которая поступает в океаны вдали от континентов, содержание ртути будет ниже, чем над континентами, однако у нас есть все основания утверждать, что и здесь дождевые воды, так же как и над континентами, достаточно хорошо «очищают» атмосферу от ртутных паров, т. е. во всяком случае вновь возвращают в гидросферу всю ту ртуть, которая была удалена из нее путем испарения в атмосферу. Следовательно, путем взаимодействия с атмосферой гидросфера не могла потерять сколько-нибудь значительную часть поступавшей в нее от разрушения горных пород ртути.

Возможно также некоторое временное удаление ртути из гидросферы посредством организмов. Однако из приведенных в соответствующей главе цифр видно, что пока значительных концентраторов ртути среди организмов мы не знаем: максимальные известные концентрации (форель, камбала, водоросли) составляют всего лишь несколько γ на 1 кг, т. е. совершенно ничтожную величину по сравнению с концентрациями некоторых других элементов. В подавляющем же большинстве известных нам случаев концентрации ртути в организмах даже значительно меньше и в среднем не особенно значительно отличаются от среднего кларка для гидросферы. Кроме того, само количество органического вещества по сравнению с массой гидросферы также совершенно ничтожно (меньше 0.01%). И, наконец, необходимо учесть, что ртуть, сконцентрированная при жизни организма, после его смерти и распада, очевидно, вновь в основной массе попадает в гидросферу.

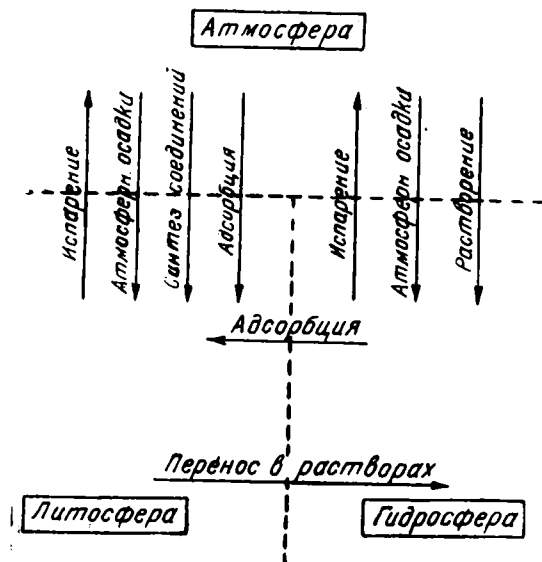
Таким образом, органогенный способ удаления ртути из гидросферы, повидимому, также имеет совершенно подчиненное значение, так что при вычислении ее баланса им можно пренебречь.

По подсчетам В. М. Гольдшмидта (1937) на каждый килограмм морской воды приходится около 600 г первичной породы, прошедшей через цикл выветривания, разложения и осаждения. Гидросфера составляет 6.91% от веса земной коры, т. е. $1.4 \cdot 10^{18}$ т. На образование ее современного солевого состава, согласно сказанному выше, пошло, следовательно, около $0.84 \cdot 10^{18}$ т горных пород. В этой массе пород содержалось $6.5 \cdot 10^{10}$ т ртути. Количество ртути, содержащейся в гидросфере, составляет $0.03 \cdot 1\,000 \cdot 1.4 \cdot 10^{18}$ т = $42 \cdot 10^{18}$ γ = $4.2 \cdot 10^7$ т. Разница между этими цифрами дает дефицит ртути, обусловленный захватом ее на пути от изверженных пород до гидросферы. Этот захват в основном осуществляется при сорбции ртути коллоидальными осадочными системами, так как испарение в атмосферу и захват организмами, как это было показано выше, повидимому, играют совершенно подчиненную роль. Таким образом, если считать, что вся эта дефицитная ртуть была захвачена осадочными породами, мы имеем право

ожидать значительного в среднем их обогащения ртутью по сравнению с изверженными породами.

В какой форме находится ртуть в гидросфере? Повидимому, часть ее, как было указано выше, находится в атомном состоянии — как растворенный газ. Другая часть может находиться в форме более или менее диссоциированных соединений ртути с различными анионами. Поскольку количество ртути в морской воде совершенно ничтожно, любое, даже самое трудно растворимое соединение ее будет все же находиться в растворе, целиком или частью диссоциированным, главным образом в форме ионов.

В самом деле, для гидросферы мы приняли содержание ртути = $0.03 \text{ } \gamma/\text{л}$. Наиболее трудно растворимые в воде соединения ртути



Фиг. 4. Круговорот ртути на земной поверхности

ртути, которые могут в ней находиться, морская вода представляет, следовательно, очень разбавленный раствор, в котором естественно ожидать полной (или почти полной) ионизации.

В связи с разбираемым вопросом интересны исследования Штока, Герстнера и Коле о растворимости в воде металлической ртути (Stock, Gerstner u. Köhle, 1932). Авторы указывают, что растворимость металлической ртути в воде, из которой удален весь растворенный кислород, составляет $0.03 \text{ } \gamma/\text{см}^3$ ($30 \text{ } \gamma/\text{л}$) при 30° , $0.3 \text{ } \gamma/\text{см}^3$ при 85° и $0.6 \text{ } \gamma/\text{см}^3$ при 100° (см. также Landolt-Börnstein, 1935). В присутствии воздуха или кислорода растворимость сильно возрастает. Так, при пропускании в сосуд, содержащий ртуть и воду, медленного тока кислорода в течение 2 месяцев (при 30°) произошло насыщение воды ртутью, причем содержание последней составляло $39 \text{ } \gamma/\text{см}^3$ (39 мг в 1 л). При свободном стоянии на воздухе насыщение происходит медленно: через 2 месяца растворилось лишь $20 \text{ } \gamma/\text{см}^3$.

В присутствии щелочи (KOH) растворимость ртути в воде значительно возрастает и само насыщение происходит быстрее: в 5% растворе KOH растворяется ртуть $55 \text{ } \gamma/\text{см}^3$; в 10% растворе KOH — $135 \text{ } \gamma/\text{см}^3$.

При указанных условиях происходит окисление ртути в HgO , что доказывается тем, что полученные цифры растворимости весьма близки к цифрам растворимости окиси ртути (HgO), которые (при 30°) составляют: для чистой воды — $43 \text{ } \gamma/\text{см}^3$, для 5% KOH — $57 \text{ } \gamma/\text{см}^3$ и для 10% KOH — $145 \text{ } \gamma/\text{см}^3$.

Упомянутые выше авторы нашли, что из растворов окись ртути несколько испаряется, причем из щелочных скорее и больше, чем из растворов в чистой воде. Это послужило основанием изучить испарение твердой окиси ртути. Оказалось, что уже при комнатной температуре HgO испаряется и диссоциирует на составные элементы.

На основании этих опытов мы можем сделать заключение, во-первых, о возможности растворения в воде гидросферы ртутных паров — частично не только в форме атомов газа, но и в виде HgO , и, во-вторых, о возможности поступления ртути из гидросферы в атмосферу путем испарения.

Указанные выше соотношения между атмосферой, гидросферой и литосферой могут быть представлены схемой фиг. 4.

8. РТУТЬ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Согласно подсчетам Кларка осадочные породы составляют по весу около 5% от твердой фазы земной коры. Эти 5% распределяются следующим образом:

Глинистые породы	$4\% = 7 \cdot 6 \cdot 10^{17} \text{ т}$
Песчаники	$- 0.75\% = 1 \cdot 42 \cdot 10^{17} \text{ т}$
Известняки	$- 0.25\% = 0.48 \cdot 10^{17} \text{ т}$
Всего	$5\% = 9 \cdot 5 \cdot 10^{17} \text{ т}$

Как было показано в предыдущей главе, в осадочных породах мы должны ожидать некоторого обогащения ртутью по сравнению с изверженными породами за счет дефицита ртути в гидросфере, составляющего примерно $6.5 \cdot 10^{10} \text{ т}$. Как следует из экспериментальных наших исследований по сорбции, а также из имеющихся анализов осадочных пород, эта ртуть будет сконцентрирована главным образом в глинистых породах, которые несравненно более широко распространены среди осадков, чем другие коллоидальные системы, такие, например, как железные и марганцовые руды. Примем в первом приближении, что действительно обогащение произошло в основном за счет глинистых пород.

Очевидно, что обогащение сверх среднего кларка должно составлять $\frac{6.5 \cdot 10^{10} \text{ т}}{7.6 \cdot 10^{17} \text{ т}} 100\% = 0.85 \cdot 10^{-5} \% = 8.5 \cdot 10^{-6} \%$.

Другими словами, в глинистых сланцах содержание ртути будет повышено в среднем примерно в 2 раза по сравнению с содержанием ее в изверженных горных породах, т. е. составит $(7.7 + 8.5) \cdot 10^{-6} \% = 1.6 \cdot 10^{-5} \%$. Имеющиеся в нашем распоряжении, правда немногочисленные, анализы подтверждают этот теоретический вывод.

В цитированной уже неоднократно статье Штока и Кукуеля (1934) приводятся следующие результаты анализов сланцев (в миллионных долях процента):

- 1) средняя проба из 36 глинистых сланцев показала содержание ртути $48-53 \cdot 10^{-6} \%$;
- 2) дикийонемовые сланцы из 3 пунктов в Южной Швеции — $2.5 \cdot 10^{-6} \%$;
- 3) мансфельдские медистые сланцы — $15-12 \cdot 10^{-6} \%$;
- 4) богатые коалином глинистые сланцы Нейрода в Силезии — $23-19 \cdot 10^{-6} \%$;

5). особенно богатое содержание ртути найдено было в морских глинистых сланцах карбона из Реклингхаузена — $143 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

Исследованные нами некоторые глинистые сланцы из разных пунктов СССР хотя и не показали таких высоких содержаний, какие найдены были в лаборатории Штока, тем не менее обнаружили в общем заметное обогащение ртутью по сравнению со средним кларком ее, что видно из следующих цифр анализов образцов, полученных нами от А. Н. Чуракова, В. П. Петрова и др.

1) Углисто-глинистые сланцы Зеравшанского Хребта (Таджикская ССР) — $17 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

2) Сланцы Лейаса (Кавказ, Дигория), среднее из 11 образцов — $11.6 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

3) Сланцы аспидные (Кавказ, Дигория), среднее из 12 образцов — $10.8 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

4) Углистые сланцы пермо-карбона (Горный Алтай) — $14.8 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

5) Глинистые сланцы нижнего девона (Горный Алтай) — $14 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

6) Сланец кембрийский (Горный Алтай) — $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

Помимо этих данных имеется большое количество наших анализов сланцев (и других осадочных горных пород) из окрестностей различных ртутных месторождений (Ак-Таш и Чаган-Узун в Ойротии, Хпек, Казардиком и Гапча в Дагестане); в них обнаружено сильное обогащение ртутью (до $n \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$). Но так как это обогащение в основном мы связываем с ореолами рассеяния вокруг ртутных месторождений, то эти данные мы здесь не рассматриваем, а рассмотрим позднее, в главе об ореолах.

Из приведенных данных по содержанию ртути в сланцах Германии, Швеции, Кавказа, Таджикистана и Горного Алтая видно, что некоторое обогащение ртутью действительно наблюдается, хотя имеющихся данных пока далеко, конечно, недостаточно, чтобы вычислить средний кларк ртути для сланцев.

Ориентировочно, как среднее арифметическое из приведенных выше цифр, отбрасывая сильно обогащенный сланец Реклингхаузена, получим величину $= (50 + 2.5 + 12 + 21 + 17 + 11.6 + 10.8 + 14.8 + 14 + 7.6) : 10 = 15.3 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$, которая, как видим, все же довольно близка к вычисленной нами выше теоретической величине $= 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ ‰}$.

Интересно отметить, что в сланцах, залегающих среди кембрийских известняков (образцы из Ойротии от А. Н. Чуракова), содержание ртути оказалось в 4 раза выше, чем в последних ($7.6 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ и $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$).

Для известняков имеется 1 анализ Штока (1934) (без указания места взятия); в нем содержание ртути составляет $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

Нами проанализированы следующие образцы:

1) Известняки кембрийского возраста из Горного Алтая — $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

2) Известковистый сланец из Горного Алтая — $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

3) Мраморизованный известняк из окрестностей Ак-таша (Горный Алтай) — $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

4) Известняк с р. Урюмкан (Вост. Забайкалье) — $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

5) Известняк битуминозный из Чаак-тау (Ю. Киргизия) — $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

Как можно видеть из приведенных цифр, содержание ртути в известняках в общем довольно низкое, значительно ниже среднего кларка для земной коры.

Для песчаников имеем 2 цифры Штока (там же): $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ и $4.0 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ (места взятия не указаны). Нами найдено для песчаника из Мангыстау (Туркмения, от П. И. Лунина) — $3.1 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ ртути. Этих цифр, конечно, совершенно недостаточно для суждения о частоте ртути в песчаниках, однако у нас нет оснований ожидать в них повышенных

содержаний ртути, и возможно, что приведенные три цифры близки к среднему кларку ртути в песчаниках.

Мы не приводим здесь многочисленных произведенных нами анализов на ртуть песчаников из окрестностей ртутных месторождений: они очень сильно обогащены ртутью. О них будет сказано в главе об ореолах рассеяния.

9. РТУТЬ В БИОСФЕРЕ

Большие исследования в этой области произведены были лабораторией Штока, начиная с 1926 г., в связи главным образом с особым интересом, который приобрела к тому времени так называемая «проблема ртутной опасности».

В ряде статей, начиная с апреля 1926 г., А. Шток (Stock и др., 1926) большим количеством примеров (в том числе своим собственным и примером своих сотрудников) доказывал, что пары металлической ртути, обычно присутствующие в воздухе физических и химических лабораторий, зубных клиник и т. д., при длительном воздействии их на организм человека вызывают в нем целый ряд хронических расстройств, которые в конечном счете разрушают организм и могут привести к преждевременной старости и смерти. Шток доказывал, что даже ртуть от разбитого термометра или барометра создает в комнате атмосферу ртутных паров достаточной концентрации, чтобы вызвать у лиц, длительное время находящихся в помещении, типичные симптомы ртутного отравления. Более того, даже зубные металлические пломбы, представляющие обыкновенно ртутные амальгамы металлов, как показал А. Шток на целом ряде примеров, могут являться источником хронического отравления, так как при температуре человеческого тела ртуть из амальгам, судя по результатам непосредственных экспериментов (Stock, 1926), улетучивается в довольно заметных количествах.

Фюннер доказал, что концентрация ртутных паров в $100 \text{ } \gamma/\text{м}^3$ воздуха является безусловно опасной для здоровья (Алексеевский, 1931). Шток и Кукуель (1934¹) нашли, что пребывание в течение нескольких месяцев в атмосфере, содержащей несколько $\gamma/\text{м}^3$ ртути, приводит уже к первым признакам хронического отравления: появляется усталость, головная боль и т. д. При ежедневной работе в одной из лабораторий, содержавшей $15 \gamma/\text{м}^3$, большинство работающих заболело через несколько недель. «Проблема ртутной опасности» приковала к себе большое внимание специалистов, по преимуществу медиков, и поставила на очередь дня разработку особо чувствительных методов анализа на ртуть разных объектов, главным образом биохимического происхождения, с целью выявить распространение ртути в продуктах питания, ее поведение и роль в организме и т. д. Важнейшее место среди работ в этом направлении, как уже отмечалось ранее, заняли исследования лаборатории А. Штока в Карлсруэ. Им совместно с сотрудниками выработано было несколько высокочувствительных методов анализа на ртуть разнообразных, главным образом органических, веществ и проведен ряд соответствующих анализов. В табл. 7 приводим часть опубликованных результатов (Stock и Cusuel, 1934²).

Подсчеты А. Штока показывают, что ежедневно вместе с пищей в организм человека вводится около 5γ ртути. Примерно такое же количество ртути ежедневно выделяется нормальным человеческим организмом. В случае, если поступление ртути больше, например, в результате вдыхания ртутных паров, от зубных металлических пломб, от введения ртути в той или иной форме в организм при лечении сифилиса и т. д., может наступить ртутное отравление.

Содержание ртути в пищевых продуктах (в γ на 100 г)

Продукты растительного происхождения		Продукты животного происхождения	
Сухой горох	1.2	Свинина	0.6 — 1.3
Сухие бобы	4.6	Почки теленка	2.3
Картофель	0.2 — 0.4	Почки быка	6.7
Яблоки	0.4	Молоко	0.6 — 1.2 γ /л
Ржаная мука	3.6	Масло	0.2
Пшеничная мука	2.0	Яйца	0.22
Пиво	0.07 — 1.4 γ /л	Треска	2.4 — 8.2
Кокосовое масло	6	Камбала	10 — 11
		Белуга	6.5 — 18
		Баранье сало	28

Из приведенных цифр видно, что в организме животных ртуть концентрируется, повидимому, главным образом в печени и в почках. Согласно сообщению Е. В. Алексеевского (1931), посетившего в 1929 г. лабораторию А. Штока и работавшего некоторое время в ней, там велись систематические опыты над морскими свинками, помещенными в изолированные ящики, в которых постоянно поддерживалась определенная концентрация ртутных паров. Опыты показали, что при ртутном отравлении ртуть скапливается главным образом в печени и в меньших количествах в селезенке и легких.

Найдено, что к старости у морских свинок содержание ртути в почках сильно повышается (Stock и др., 1933). Это может быть правильно и для других животных; так, например, в почках быка содержание ртути почти в три раза выше, чем в почках теленка (соответственно 6.7 и 2.3).

Интересно повышенное содержание ртути во всех изученных как пресноводных, так и морских рыбах: если мы сравним его с содержанием ртути в гидросфере (0.03 γ /л в море и 0.1 γ /л в водах Рейна), то увидим чрезвычайно сильное обогащение, в сотни и тысячи раз по сравнению со средой, в которой живут рыбы.

Концентраторами ртути являются также морские водоросли; так, *Laminaria hyperborea* содержит 3.0—3.7 γ , *Fucus Vesiculosus* — 1.8—2.3 γ .

О содержании ртути в деревьях имеются два указания Штока: в сосне им найдено $2.4 \cdot 10^{-6}$ ‰, в буковом дереве $1.5 \cdot 10^{-6}$ ‰ (Stock и Cusuel, 1934²).

В растения ртуть попадает из почвы. Содержание ртути в почвах, как следует из анализов лаборатории Штока, составляет обычно от 3 до $8.1 \cdot 10^{-6}$ ‰. Но иногда, особенно вблизи промышленных городов, содержание ртути в почвах может сильно возрасть: так например, лесные почвы около Карлсруэ содержат от 10 до $29 \cdot 10^{-6}$ ‰, а в почвах садов самого Карлсруэ содержание ртути достигает даже 65— $81 \cdot 10^{-6}$ ‰. Нами в саду около Института геологических наук АН СССР (г. Москва) обнаружено $32 \cdot 10^{-6}$ ‰ ртути.

Обогащение ртутью почвы вблизи промышленных предприятий объясняется, повидимому, сорбцией ртути из атмосферы, куда она в значительном количестве попадает, как увидим ниже, через дымовые трубы при сжигании в печах каменного угля и дров, а особенно при металлургическом обжиге многих руд (в том числе полиметаллических, железных и марганцевых).

Относительно концентрации ртути в почвенных растворах прямых данных не имеется. Но косвенно порядок цифр можно наметить, обра-

тившись к содержанию ртути в сухом веществе растений, и, приняв во внимание транспирационный коэффициент (количество воды, которое растение испаряет, чтобы образовать единицу сухого вещества). Предполагая, что вся ртуть в растения поступает через корневую систему вместе с почвенными растворами, подчиняясь законам осмоса, и считая в первом приближении, что поступившая в растение ртуть вся целиком в нем и остается, мы можем получить содержание ртути в почвенных растворах (в $\gamma/\text{л}$) простым делением содержания ртути в сухом веществе растений на транспирационный коэффициент. Так например, для пшеницы содержание $\text{Hg} = 2 \gamma/100 \text{ г} = 20 \gamma/\text{кг}$. Транспирационный коэффициент для пшеницы $= 550$ (Давид, 1936, стр. 86). Отсюда искомое содержание ртути в 1 кг ($\approx 1 \text{ л}$) почвенных растворов будет $= 20 : 550 = 0.036 \gamma/\text{л}$. Исходя из содержания ртути во ржи $= 3.6 \gamma/100 \text{ г}$, получим для искомой величины около $0.06 \gamma/\text{л}$ и т. д. Эти цифры близки к средним для гидросферы вообще (0.03γ). Но в действительности они должны быть несколько выше, так как в предыдущих рассуждениях не учтена была часть ртути, которая могла из растения испаряться вместе с испаряющейся водой. Каково это количество ртути, мы пока не знаем; поэтому и полученные значения для содержания ртути в почвенных растворах носят лишь сугубо ориентировочный характер; однако безусловно будет правильным предположение, что в почвенных растворах содержание ртути должно быть выше, чем вообще в гидросфере. Это находит свое объяснение в повышенном содержании ртути в твердой фазе почв, которая непосредственно граничит с почвенными растворами и находится в подвижном равновесии с ними.

Естественно ожидать, что из растений ртуть может попадать в торф и каменные угли, которые из них потом образуются. Действительно, лабораторией Штока найдено ртути: в ископаемых углях Саара $0.8 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$, в углях Рура $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ и в углях Англии $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$.

При получении из углей светильного газа, ртуть переходит в него: в 100 л светильного газа найдено было 0.5γ ртути, а в газовых водах завода в Карлсруэ — $160 \gamma/\text{л}$ (Stock и. Cusuel, 1934²).

При сжигании каменного угля в топках печей ртуть улетучивается вместе с отходящими газами и частично попадает в атмосферу, откуда может адсорбироваться почвой, уличной пылью (в пыли Карлсруэ найдено было $87 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ ртути) и т. д.

Другая часть ртути конденсируется на стенках дымоходов и труб. Поэтому вполне естественно ожидать значительных концентраций ртути в саже дымоходов, причем понятно, что количество ртути с течением времени все более и более будет увеличиваться. Действительно, в саже из труб машинного отделения Технической школы в Карлсруэ Штоком было найдено $2600\text{—}2800 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ ($2.6\text{—}2.8 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$) ртути. Нами в саже из дымоходов котельной Института геологических наук определено было содержание ртути в $4.1 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$. Этим анализом доказывается наличие ртути в топливе — каменном угле из Донецкого бассейна.

Как видим, концентрация ртути в саже дымоходов в несколько тысяч раз выше, чем в исходном каменном угле, что вполне объясняется физическими особенностями ртути (летучесть и конденсация паров), а также сорбционными свойствами сажи. Некоторая концентрация ртути, повидимому, имеет место и в саже из дымовых труб при питании топок дровами. Так, Шток нашел $350 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ ртути в саже камина. Яркая спектральная линия ртути была обнаружена нами при исследовании сажи из дымохода в одной из квартир с дровяным отоплением (в Москве); количество ртути здесь измеряется величиной того же порядка ($n \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$).

Физиологическое действие ртути на различные организмы выяснено мало. Обычно считают, что ртуть является для организмов сильным

ядом, так как ее отравляющее действие подтверждено многими наблюдениями (например, над морскими свинками в опытах Штока, многочисленными наблюдениями над людьми — при явлениях ртутного отравления и т. д.). Но вполне возможно, что, являясь ядом при сильных дозах, ртуть может оказывать благотворное действие на организм при небольших ее дозах, и, более того, можно допустить, что в каких-то небольших количествах она является может быть даже необходимой для жизнедеятельности организмов, составной частью, играя какую-то до сих пор не выясненную физиологическую роль. Подобные примеры имеются в отношении других «ядов», например мышьяка, меди, цинка и т. д.: в малых дозах они являются не только целебными, но для некоторых организмов даже необходимыми, например медь — у моллюсков входит в состав дыхательного пигмента — гемоцианина, цинк — у многих животных концентрируется в печени, селезенке и т. д. (Виноградов, 1932).

Лучше, хотя и недостаточно, изучено действие ртути на организм человека (Никольский, 1932). С очень древних времен она применяется как одно из самых радикальных средств лечения сифилиса. Общее количество ртути, вводимой тем или иным путем в организм в течение месячного курса лечения, составляет 200—300 мг. В старину эти количества были, повидимому, даже значительно больше, судя по тем чрезвычайно разрушительным действиям на организм, которые влекло за собой неумеренное пересыщение его ртутью (выпадение зубов и даже челюстей).

Вся ртуть, введенная тем или иным путем, в той или иной форме в организм человека в конце концов выделяется из него и вследствие неустойчивости всех ее соединений переходит в металлическую форму, скапливаясь иногда в некоторых определенных участках в почве жилых мест в виде более или менее крупных капелек. Нетрудно понять, что на месте поселений, насчитывающих иногда сотни и даже тысячи лет своего существования, такая ртуть в почве может концентрироваться настолько, что ее легко уже будет обнаружить. Мне кажется, что подобный генезис имеет в большинстве случаев самородная ртуть, находки которой иногда делаются в почвах на месте старых, часто уже несуществующих поселений, например в Средней Азии и других местах.

Несколько отличный в деталях, но тот же по существу, т. е. связанный с медицинскими ее применениями, генезис имеет находимая иногда в минеральных источниках самородная ртуть, именно там, где никаких первичных ртутных минералов совершенно нет (например ртуть в обследованных мной источниках курорта «Горячие Ключи» в Краснодарском крае).

Было уже упомянуто, что введение ртути в организм человека приводит к ряду заболеваний. Наиболее частые расстройства начинаются в полости рта (воспаление слизистой оболочки, слюнотечение, болезни зубов и т. д.). В нервной системе большие дозы ртути вызывают повышенную раздражительность (бессонница, пугливость), дрожание мышц, скорую физическую и особенно умственную утомляемость и т. д. При больших дозах ртути наступает острое воспаление пищеварительных путей, а при отравляющих дозах — паралич сердца. Продолжительное действие ртути на кровь ухудшает ее состав: уменьшается количество гемоглобина и красных кровяных шариков и увеличивается количество белых (ртутная хлоранемия).

Все сказанное до сих пор относится к сравнительно большим количествам ртути, вводимой в организм. Эти дозы (обычно несколько миллиграммов в день) примерно в тысячу раз превосходят те ее количества (около 5 γ по подсчетам Штока), которые нормально поступают

в организм человека в течение суток вместе с пищей и питьем и которые, вероятно, ни в какой мере не являются вредными. Но в настоящее время совершенно не разрешен другой вопрос: не являются ли эти небольшие количества ртути, поступающие в организм человека и животных естественным путем, физиологически необходимыми и не происходят ли какие-либо расстройства в организме в случае, если нормальное поступление ртути будет меньше этой средней нормы? Не исключена возможность, что ртуть, подобно ряду других микроэлементов, играет какую-то определенную, может быть, довольно важную физиологическую роль в организме человека и животных и что наряду с расстройствами организма, вызванными избытком ртути, что сейчас более или менее выяснено, существуют расстройства, вызванные и ее недостатком. Но этот вопрос, как уже сказано, совершенно пока не освещен.

Очень возможно, что повышенное содержание ртути у рыб и в водорослях, о чем было сказано выше, подчеркивает как раз ее особую физиологическую роль именно для этих организмов.

10. РТУТЬ В СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Вопрос о распространении ртути в различных сульфидных минералах гидротермальных месторождений до сих пор в литературе совершенно не был освещен. Причина этого указывалась уже раньше: аналитики обычно пропускали ртуть, если она присутствовала в количествах меньше 0.1⁰/₀. По этой же причине и Ноддаки в подавляющем большинстве изученных ими сульфидов ртути не обнаружили, хотя в некоторых случаях все же указали на ее присутствие.

Нами проанализированы были на ртуть различные сульфидные минералы и руды из ряда месторождений СССР и других стран. Материал получен был частично из Минералогического музея АН СССР, частично от ряда сотрудников Института геологических наук АН СССР и от геологов других учреждений. Число проанализированных образцов минералов явно недостаточно, чтобы сделать широкие выводы, однако некоторые общие соображения о поведении ртути в гидротермальном процессе, как увидим ниже, на основании полученных анализов сделать все же можно.

Концентрация ртути в гидротермальных растворах значительно превышает средний кларк ртути в земной коре; на это указывают результаты анализов сульфидных минералов. Поэтому, по соображениям, которые изложены были нами в главе о методах анализа, в данном случае можно было ограничиться при анализах небольшими навесками, порядка 1 г, и отгонку ртути можно было производить в стеклянных трубках по так называемому экспресс-методу, разработанному нами и изложенному выше. Когда содержания ртути были ниже $1 \cdot 10^{-4}$ ‰, количественно определить ртуть из навески в 1 г было невозможно (в этом случае результат обозначен $< 1 \cdot 10^{-4}$ ‰). В пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ ‰ до $1 \cdot 10^{-2}$ ‰ ртуть определялась нефелометрически в форме соли Рейнке; при более высоких содержаниях — титрованием роданистым аммонием.

В табл. 8 приводятся результаты анализов по отдельным минералам, причем порядок расположения минералов в таблице примерно отвечает последовательности их образования в ходе единого гидротермального процесса. Таким образом, вначале приводятся минералы главным образом гипотермальных (и пневматолитовых) месторождений, затем — мезотермальных и, наконец, эпитеpmальных месторождений. Так как

тот или иной минерал может отлагаться иногда и в других условиях, то почти в каждом конкретном случае нами указаны и эти условия, т. е. тип месторождения, к которому относится данный минерал, на основании имеющихся в литературе данных (чаще всего согласно «Рудным месторождениям» В. А. Обручева и «Минеральным месторождениям» В. Линдгрена).

Вполне понятно, что в ряде случаев типы месторождений намечены условно; кроме того, нельзя забывать, что гидротермальный раствор проходит через все стадии охлаждения и поэтому, например, минералы гипотермального месторождения только в главной своей массе отлагаются в гипотермальных условиях; это не исключает отложения части их при условиях, характеризующих уже мезо- и эпитемы.

Таблица 8¹

Результаты анализов на ртуть минералов гидротермальных месторождений

Месторождение	Тип месторождения	Содержание Hg в % $n \times 10^4$
Молибденит MoS_2		
Вост. Сибирь, Умалта	Гипотерм.	< 1
Вост. Сибирь, Чикой, Гутайское м-ние	Гипотерм.	< 1
Урал, Изумрудные копи	Гипотерм.-пневматол.	< 1
Ср. Азия, Таласский Алатау	Гипотерм	
Онтарио, Renfrew Канада	Гипотерм.-мезотерм.	2.4
Борнео		2.2
Вост. Сибирь, Нерчинский район	Мезотерм.	2.7—3.5
Кавказ, Зангезур	.	< 1
Пирротин $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$		
Ср. Азия, Брич Мулла	Гипотерм.	< 1
Урал, Богословский рудник	Скарнов.	< 1
Кавказ, Зангезур	Мезотерм.	1.4
Урал, Пышминское м-ние	Гипотерм.	1.2
Зап. Сибирь, р. Кундат, Томской обл.	?	< 1 ¹
Зап. Сибирь, Темир-тау, Горная Шория	Скарнов.	1.4
Кавказ, Девдоракское м-ние, Военно-Грузинская дорога	?	1.3
Кавказ, Садон	Мезотерм.	1.2
Хибины	Магмат.	< 1
Пирит FeS_2		
Урал, Карабашское	Мезотерм.	3.5
Урал, Пышминское м-ние	Гипотерм.	10.5
Урал, Миасская дача	?	1.6
Урал, Березовский завод	Мезотерм.	2.6
Урал, Благодатный, Монетная дача	Гипотерм.	< 1
Урал, Высокая Гора, Верхотурье	Скарнов.	21.0
Урал, Челябинские м-ния	Гипотерм.	2.1
Азербайджан, Елай-Гидзор	Эпитерм.	2.2
Вост. Сибирь, Дарасун	Мезотерм.	14.0
Камчатка		< 1
Якутия, р. Вилюй	?	1.2
Норвегия, Сулительма (по данным Ноддак)		0.4

Таблица 8 (продолжение)

Месторождение	Тип месторождения	Содержание Hg в % $n \times 10^4$
С ф а л е р и т ZnS		
УССР, Нагольный кряж, жила Степан	Мезо-эпитеpm.	11.0 (клеюфан)
УССР, Нагольный кряж, Тарасовка	"	5.8 (темный)
Кавказ, Садон	Мезотерм.	1.1
Ср. Азия, Дарбаза-Карамазар	"	< 1
Ср. Азия, Тары-экан -Карамазар	"	< 1
Ср. Азия, Кансай, Карамазар	"	< 1
Ср. Азия, Кыл-Эспе Карамазар	"	< 1
Ср. Азия, Арпаклен	"	< 1
Урал, Калата	"	1.4
Урал, Благодатный рудник	Гипотерм.	5.0
Урал, Кузнечиха	Мезотерм.	17.0
Якутия, Имтанджа	Пневмат.-гипотерм.	< 1
Ср. Азия, Талды-булак	"	< 1
Силезия (по данным Ноддак)	"	60

Г а л е н и т PbS		
Алтай, Риддер, Сокольный рудник	Мезотерм.	1.8
Казахстан, Арон	"	2.5
Кара-Гайлы	?	3.1
		Ср. из 7 проб
Урал, Березовское	Мезотерм.	2.7
Урал, Боевка	Пневматол.	2.1
Урал, Благодатный рудник	Мезотерм.	< 1
Ср. Азия, Кан-сай, Карамазар	"	< 1
Ср. Азия, Дарбаза, Карамазар	"	< 1
Ср. Азия, Гармское, Таджикистан	"	1.7
Кавказ, Садон	"	< 1
Кавказ, Зангезур	"	< 1
О. Вайгач	"	< 1
Карелия, Медвежий остров	"	< 1

Х а л ь к о п и р и т $CuFeS_2$		
Кавказ, Алаверды	Мезотерм.	< 1
Кавказ, Зангезур	"	1.8
Урал, Калата	"	< 1
Архангельская обл., Воицкий рудник	"	< 1
ДВК, Тетюхе	Контактов.	1.5
Вост. Сибирь, Дарасун	Мезотерм.	1.8
Ср. Азия, Карамазар	"	< 1

Таблица 8 (продолжение)

Месторождение	Тип месторождения	Содержание Hg в % $n \times 10^4$
Б л е к л ы е р у д ы $RS(Sb, As)_2S_2$		
УССР, Есауловка, Нагольный кряж	Мезотерм.	2.8
Урал, Березовский завод	"	4.0
Урал, Благодать	"	7.0
Алтай, Николаевский рудник	"	42.5
Алтай, Березовский рудник	"	5.0
Кавказ, Чирагидзор	Мезо-эпитеpm.	$n \cdot 100$
Югославия, Basna Mračag		$n \cdot 100$
Тироль (по данным Ноддак)		540
Б о р н и т Cu_5FeS_4		
Казахстан, Джебказган	Эпитеpm.	2.6
Урал, Калата	Мезотерм.	2.3
Б у р н о н и т $PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$		
УССР, Есауловка, Нагольный кряж	Мезо-эпитеpm.	2.4 — 4.0
М е д н ы й б л е с к Cu_2S		
Урал, Богословский рудник	Мезотерм.	13.5 — 16.2
Алтай, Березовский завод	Мезотерм.-эпитеpm.	8.0
Казахстан, Сиры-Адыр		1.8
США, Бютте, Монтана (по данным Ноддак)		25
М а р к а з и т FeS_2		
Урал, Кышлов Куры	Супергенн.	1.7
Урал, дер. Куры	"	1.3
Урал, дер. Кашино	"	1.7
Дагестан, Аварское Кай-су	"	0.9
А н т и м о н и т Sb_2S_3		
Кавказ, Грузия, Зопхито	Эпитеpm.	9.6 — 3.0
" " Эден	"	< 1
" " Сагеби	"	16.6 — 10.5
" " Эпери	"	11.0
" " Ноцара	"	6.3
Чечено-ингушская АССР, Хуландой	"	5.0 — 2.1
Кавказ, Сиони	"	8.4
" Кабардино-Балкария, Тырымауз	"	1.8 — 1.3 — 2.0
Урал, Аятское	Мезотерм.	2.3 — 12.1
Урал, Арамашевское	"	3.2
Казахстан, Тургай	Эпитеpm.	$n \cdot 10 — 70$
Зап. Сибирь, район г. Томска	"	6.4

Таблица 8 (продолжение)

Месторождение	Тип месторождения	Содержание Hg в % $n \times 10$
Антимонит Sb_2S_3		
Вост. Сибирь, Богучан	Эпитерм.	< 1
Вост. Сибирь, Новотроицкое	"	2.3
Ср. Азия, Кадамджай	"	4.2
Ср. Азия, Чаувай	"	п. 100 — 24
Ср. Азия, Маргузор	"	3.4
Венгрия, Магурка		9.6
Сом. Липтон		3.4
Аляска, Манилла Крик		6.0
Борнео, Бан Саравак		2.0 — 1.6
Чехословакия, Пшибрам		8.8 — 9.3
Dobschav Wlascow		2.7
Реальгар As_2S_3		
Кавказ, Грузия, Лухуми	Эпитерм.	8.5 и 2.4
Кавказ, Грузия, Кодис-Дзири	"	150 — 7900
Кавказ, Ю. Осетия, Аурис-Хеви	"	(16 проб) 5.3
Аурипигмент As_2S_3		
Кавказ, Грузия, Лухуми	Эпитерм.	< 1
Кавказ, Ю. Осетия, Аурис-Хеви		3.1

Особенно высокие содержания ртути (в пределах от 0.015 до 0.79%) обнаружены были нами в пробах, из Кодис-Дзирского месторождения реальгара (Грузия), переданных нам геологом Шония. Проанализированы были 16 проб, взятых из II и III горизонтов разведочных выработок методом борозды. В пробах помимо реальгара присутствует в небольшом количестве антимонит; жильные минералы представлены кварцем и кальцитом.

Высокие содержания ртути обнаружены были нами также в образцах Хидишлебского месторождения реальгара (Грузия), переданных нам А. Д. Ершовым (соответственно: 2.27%, 2.17%, $4.5 \cdot 10^{-4}\%$; $4.0 \cdot 10^{-4}\%$ и $4.3 \cdot 10^{-4}\%$), и в образцах из Адай-Кома Сев. Кавказа (0.08 и 0.18%).

В аналогичных рудах Мишори, Тиб и Уцери (Грузия) обнаружены соответственно: $4.7 \cdot 10^{-4}\%$, $3.8 \cdot 10^{-4}\%$ и $4.0 \cdot 10^{-4}\%$.

Ртуть в рудах Кодис-Дзирского, Хидишлебского и Адай-Комского месторождений присутствует в форме киновари и метациннабарита, что доказано микроскопическим изучением шлифов этих руд (А. Д. Ершов и др.).

Вполне возможно, что ряд реальгаровых месторождений как Грузии, так и других мест окажутся интересными и как промышленные объекты на ртуть; до сих пор ртуть в них постоянно пропускалась, очевидно, в связи с тем, что при макроскопическом изучении довольно трудно отличить киноварь от реальгара.

Кроме того нами было найдено ртути:

Во франкеите ($5 \text{ PbS} \cdot 2 \text{ SnS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), — Нанани Боливия	16 · 10
В гессите (Ag_2Te) — Заводинский рудник, Алтай	$56 \cdot 10^{-4} \%$
В глаукодоте (Co, FeAsS) — Чалкуйрюка, Киргизия	$2.3 \cdot 10^{-4} \%$

Помимо упомянутых выше имеются следующие данные Ноддаков о содержании ртути в некоторых минералах сульфидных жил:

Аргиродит $4 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$	Боливия	$n \cdot 10^{-3} \%$
Франкеит ($5 \text{ PbS} \cdot 2 \text{ SnS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)	Боливия	$100 \cdot 10^{-4} \%$
Германит $\text{Cu}_3(\text{FeGe})\text{S}_4$	Тсумиб	$10 \cdot 10^{-4} \%$
Марганцовая обманка MnS ,	Зибенбюрген	$5 \cdot 10^{-4} \%$
Селенистый свинец PbSe	Тилькероде, Гарц	$n \cdot 10^{-3} \%$
Теллуристое серебро (гессит) Ag_2Te	Алтай	$300 \cdot 10^{-4} \%$

Приведенный выше фактический материал по распространению ртути в минералах гидротермальных жил позволяет сделать некоторые выводы.

Во-первых, бросается в глаза повышенное в общем против среднего кларка в земной коре содержание ртути в минералах сульфидных жил, а следовательно, и в самих гидротермальных растворах, давших начало этим минералам и жилам. В то время как в горных породах содержание ртути измеряется миллионными долями процента, здесь оно достигает обычно десятитысячных долей, т. е. повышено в среднем в десятки раз.

Во-вторых, из сравнения содержания ртути в минералах разных рудных фаз становится ясной общая тенденция гидротермальных растворов обогащаться ртутью в ходе своей нормальной эволюции. В то время как содержание ртути в высокотемпературных минералах (молибденит, пирротин и др.) часто не достигает $1 \cdot 10^{-4} \%$, в низкотемпературных минералах (антимонит, реальгар) оно почти всегда выше этой величины, часто давая концентрации до тысячных и даже больше долей процентов, т. е. показывая увеличение против среднего кларка уже в сотни и тысячи раз.

В-третьих, можно хотя бы ориентировочно наметить районы с пониженным содержанием ртути в гидротермальном процессе. Одним из таких районов является Кара-Мазар в Таджикской ССР: сфалериты, галениты и халькопирит разных месторождений Кара-Мазара показали содержание ртути меньше $1 \cdot 10^{-4} \%$. Ясно, что этот вопрос нуждается в дальнейшем уточнении, так как количество анализов далеко недостаточно, чтобы делать дальнейшие выводы.

Формы нахождения ртути в минералах халькофильного процесса в основном, повидимому, бывают двух родов: с одной стороны, ртуть может изоморфно входить в кристаллические решетки сульфидных минералов: меди, цинка, железа и т. д., с другой стороны, она может присутствовать там в форме механических примесей сульфидов ртути: киновари и метациннабарита, что доказано, например, А. Д. Ершовым для реальгаровых месторождений Кавказа. Вопрос об изоморфизме рассмотрен нами в специальной главе настоящей монографии.

Наличие значительных в среднем содержаний ртути в рудах сульфидных месторождений выдвигает вопрос о судьбе этой ртути в процессе металлургической переработки руд цветных и редких металлов. В некоторых случаях эта ртуть может представлять известный практический интерес, особенно в ряде месторождений сурьмы и мышьяка, где содержание ртути достигает иногда, как мы видели, промышленных или почти промышленных концентраций. В этих случаях необходима разработка таких технологических схем, которые бы позволяли наряду с сурьмой и мышьяком улавливать также и ртуть.

Но в подавляющем большинстве случаев содержания ртути все же настолько малы, что говорить о практическом использовании ртути сульфидных руд цветных и редких металлов пока не приходится. Зато приходится учитывать отрицательную сторону явления: вредное действие ртутных паров. Если, например, принять, что среднее содержание ртути в рудах меди, свинца, цинка и других халькофильных элементов составляет лишь $1 \cdot 10^{-4} \text{ \%}$ (что, как мы видели, является скорее заниженной, чем средней цифрой), то с каждой тонны переработанной металлургическим путем руды получаем около 1 г ртути, перешедшей в пары. На обычных предприятиях в течение суток перерабатывают сотни тонн сульфидных руд, и, следовательно, попутно возгоняют ежедневно сотни граммов ртути. Большая часть этой ртути, естественно, вместе с другими газами через дымовые трубы поступает в нижние слои атмосферы, но некоторая часть ртутных паров (в зависимости от системы печей) может попадать и, вероятно, попадает в цехи заводов. Санитарная норма, принятая у нас в СССР, допускает 10 г ртути на кубический метр воздуха; следовательно, 1 г ртути способен насытить до санитарной нормы 100 тысяч куб. метров воздуха. Из этих примерных расчетов следует, что в воздухе ряда цехов металлургических предприятий, перерабатывающих сульфидные руды, можно ожидать повышенных содержаний ртути и, следовательно, надо считаться с возможностью хронического ртутного отравления занятых на производстве рабочих. Этот вопрос, насколько нам известно, никогда не ставился, и данных о содержании ртути в воздухе металлургических заводов промышленности цветных и редких металлов в литературе нет. Но он, безусловно, заслуживает серьезного внимания, в первую очередь со стороны органов охраны труда.

11. МИНЕРАЛЫ РТУТИ

Число известных в настоящее время минералов ртути невелико, всего лишь около 20 названий. Это количество ничтожно по сравнению с количеством искусственно полученных ртутных соединений, число которых измеряется многими сотнями.

Все известные ртутные минералы можно, согласно обычной минералогической классификации Дэна, разбить на следующие группы:

I. Самородные

1. Самородная ртуть.
2. Амальгамы ртути.
 - а) амальгамы золота (жидкая и твердая),
 - б) амальгамы серебра: аркверит, конгсбергит,
 - в) амальгамы золота и серебра,
 - г) амальгамы палладия (паторит) и др. элементов платиновой группы (аллопалладий).

II. Сульфиды, селениды, теллуриды

1. Киноварь HgS .
2. Метациннабарит HgS .
3. Тиманит HgSe .
4. Онофрит $\text{Hg}(\text{S}, \text{Se})$.
5. Колорадоит HgTe .

III. Сульфосоли

1. Шватцит $3(\text{Cu}_2\text{Hg})\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$.
2. Ливингстонит $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$.

IV. Галоиды и оксигалоиды

1. Каломель Hg_2Cl_2 .
2. Терлингуаит Hg_2ClO .
3. Эглестонит $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$.
4. Клейнит $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$.
5. Мозезит — водный хлорид (и сульфат) ртути и аммония.
6. Кокцинит HgJ ?

V. Окислы

1. Монтрондит HgO .

VI. Соли кислородных кислот

1. Магнолит Hg_2TeO_4 .
2. Аммиолит — антимонат ртути?

Приведенный список минералов ртути, возможно, несколько пополнится современем за счет пока еще не открытых новых минералов. Но если таковые будут обнаружены, то, очевидно, лишь в небольшом числе и как крайне редкие минералы. Таким образом, факт незначительного числа природных ртутных соединений в сравнении с большим числом искусственно полученных соединений можно, повидимому, считать установленным. Этот факт, характерный не только для ртути, но и для ряда других элементов, является следствием целого ряда причин. Среди них мы можем отметить следующие.

Прежде всего, все известные ртутные минералы являются экзотермическими соединениями, т. е. реакции, которые привели к их образованию, шли с выделением энергии. Другими словами: для разрушения минералов на составляющие их элементы (или группы) мы должны затратить некоторое количество энергии. Что касается искусственно полученных ртутных соединений, то среди них могут быть и эндотермические (например, гремучая ртуть $\text{C}_2\text{Hg}(\text{NO}_2)_\text{N}$), воспроизведение которых требует особых условий, не существующих в тех нормальных природных геохимических процессах, при которых образуются ртутные минералы. Если бы подобные эндотермические соединения даже и образовались в некоторые моменты истории атомов ртути в земной коре, они могли бы существовать лишь до тех пор, пока сохраняются эти специфические условия, что в течение длительных геологических отрезков времени едва ли вообще осуществимо.

Правда, мы знаем одну область, где эндотермические соединения могут образовываться и для ряда элементов (каковы C, N, O, H, S, P, Fe и некоторые другие) действительно существуют. Это — область жизни, точнее — зеленые растения, у которых эндотермические реакции протекают в хлорофильных зернах за счет энергии солнца. Возможно, что наряду с другими эндотермическими соединениями здесь образуются и ртуть-органические соединения. Однако хотя мы о них пока ничего определенного и не знаем, мы можем все же утверждать, что концентрации ртути, образующиеся таким путем, совершенно незначительны и не могут быть названы минералами в обычном понимании этого слова.

Второй причиной ограниченности числа природных ртутных соединений (минералов) является довольно хорошая растворимость в природных водах целого ряда ртутных соединений при сравнительно ничтожном в среднем содержании ртути в земной коре вообще и в отдельных геохимических системах, в частности. Для иллюстрации этой

мысли приведем растворимость в воде некоторых ртутных соединений (в граммах на литр, по Эммонсу):

Hg_2SO_4	Hg_2Cl_2	HgCl_2	HgBr	HgBr_2	HgJ_2	HgO	HgS
0.058	0.002	69.0	0.000039	6.1	0.054	0.0518	0.00012

Трудно ожидать, чтобы такие хорошо растворимые соединения, как HgNO_3 , HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 или Hg_2SO_4 , могли сохраниться, если бы и образовались в обычных условиях верхних частей земной коры, достаточно богатых водными растворами. Наоборот, вполне понятна возможность образования и сохранения таких, гораздо менее растворимых соединений ртути, как Hg_2Cl_2 , HgBr , HgO , HgS . Из указанных четырех труднорастворимых соединений три действительно встречаются в природе: наиболее часто киноварь HgS , менее часто каломель Hg_2Cl_2 и монтроидит HgO . Мы видим, что и среди них наиболее распространен тот минерал, который наименее растворим (киноварь). Интересно отметить, что такие минералы, как монтроидит, терлингвайт, эггелстонит и клейнит являются очень редкими и известны лишь для местностей, характеризующихся сухим и жарким климатом (Терлинуа в Техасе и Сан-Матео в Калифорнии). Повидимому, возможность их сохранения в значительной мере связана с недостатком природных вод.

Третьей причиной ограниченности числа природных ртутных соединений является закон действующих масс. Для того, чтобы образовалось данное ртутное соединение, требуется, помимо атомов ртути, присутствие в данной системе некоторого минимума и атомов того элемента, с которым ртуть должна давать соединение. Так например, если в растворе имеются ионы закисной ртути и присутствуют одновременно ионы хлора и брома, то при одинаковом примерно содержании того и другого образуется преимущественно более трудно растворимый бромид HgBr , а не хлорид Hg_2Cl_2 . Но в природных условиях число атомов Cl и Br , как известно, не одинаково: согласно А. Е. Ферсману атомный кларк хлора в земной коре составляет 0.1%, для брома он равен 0.002%, т. е. среднее отношение числа атомов хлора к числу атомов брома в земной коре составляет 500 : 1. Отношение же растворимостей $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 : \text{HgBr} = 0.002 : 0.000039 \approx 50 : 1$.

Таким образом, если в растворе отношение числа атомов хлора к атомам брома отвечает отношению растворимостей хлорида и бромида закисной ртути, возможность образования того или иного из этих двух соединений одинаково вероятна. Но, поскольку в природных растворах количество брома в среднем примерно в 10 раз ниже этой величины (отношения растворимостей), возможность образования бромида ртути HgBr , очевидно, исключается. Он может, как ясно из предыдущего, образоваться лишь в некоторых специфических условиях особо высоких концентраций брома при отсутствии больших концентраций хлора, серы и других элементов, с которыми ртуть также дает труднорастворимые соединения.

Следующей важной причиной, ограничивающей число ртутных минералов, является близость на некоторых этапах эволюции земного вещества путей миграции ртути, с одной стороны, и серы, с другой. Таков гидрохалькофильный процесс, для которого характерно накопление среди других халькофильных элементов также атомов серы и ртути. Обилие серы, с одной стороны, устойчивость в условиях верхних частей земной коры сульфида ртути и ничтожная растворимость его в обычных поверхностных водах, с другой, приводят к образованию и сохранению киновари — самого распространенного из ртутных минералов.

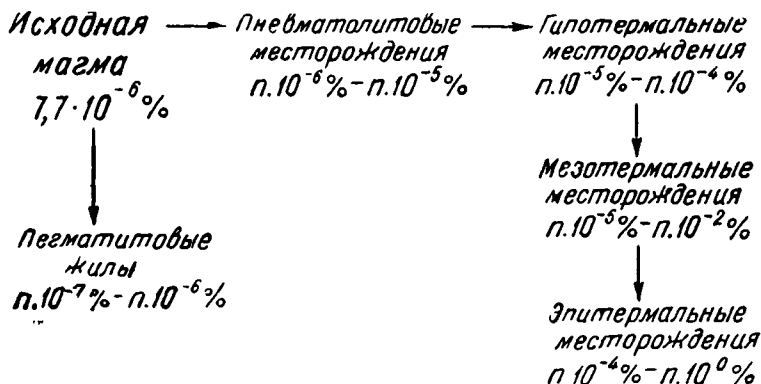
Одной из причин, ограничивающих число природных ртутных соединений, является также неустойчивость сложных ее соединений. Устойчивы, как показывает опыт, лишь бинарные соединения ртути; го-

раздо менее устойчивы тройные и четверные системы, и, например, такие сложные минералы ртути, как шватцит и ливингстонит, легко переходят даже в эпитермальных условиях в более простые бинарные соединения ртути (обычно ее сульфид).

И, наконец, последней причиной, которую необходимо отметить, является легкая летучесть ртутных соединений при повышении температуры, причем сложные соединения при этом разлагаются на более простые (сульфид, хлорид), а в присутствии свободного кислорода даже выделяется свободная ртуть. Таковы основные причины, объясняющие отсутствие в земной коре подавляющего числа возможных и в лабораторной обстановке действительно полученных соединений ртути.

12. РТУТНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Из предыдущих глав, где мы рассмотрели распространение ртути в породах и минералах, связанных с различными геохимическими процессами, вытекают, наряду с другими, два основных вывода: во-первых, обогащение ртутью гидрoхалькофильного процесса вообще и, во-вторых, особое обогащение ртутью последних фаз этого процесса, с которыми связаны так называемые эпитермальные месторождения. Дей-



Фиг. 5. Распространение ртути в постмагматических процессах

ствительно, мы видели, что в то время как в горных породах изверженного и осадочного происхождения и в пегматитовых жилах содержание ртути, как правило, измеряется миллионными долями процента, в гидротермальных месторождениях оно поднимается до сотысячных и даже до десятитысячных долей процента, заметно увеличиваясь к мезотермальным и особенно эпитермальным месторождениям, в которых содержание ртути уже, как правило, составляет десятитысячные и даже тысячные доли процента, возрастая, таким образом, в сотни раз по сравнению со средним кларком в земной коре (фиг. 5).

Особое обогащение ртутью именно гидрoхалькофильного процесса стоит, безусловно, в связи с халькофильными свойствами атомов ртути — с ее положением в периодической системе и на кривой атомных объемов — и с характером ее ионов. Ртуть относится к типичным халькофильным элементам, и ее концентрация вместе с ними в гидротермальных месторождениях является лишь иллюстрацией близости ее геохимических свойств к свойствам других халькофильных элементов.

Констатация этого факта представляет важное эмпирическое обобщение, окончательного объяснения которого мы пока не имеем, вследствие чего мы вынуждены ограничиться лишь некоторыми самыми общими соображениями.

В процессе эволюции первичной исходной магмы, до тех пор пока внешнее давление продолжает быть больше упругости возможных летучих соединений, в том числе соединений халькофильных элементов, а среди них ртути, повидимому, трудно предполагать, чтобы произошло обособление таких халькофильных элементов, как свинец, цинк, сурьма, мышьяк, ртуть и т. д., от громадной массы гораздо более распространенных в магме литофильных и сидерофильных элементов, каковы кремний, алюминий, железо, щелочные и щелочноземельные металлы и т. д.

При отсутствии обособления халькофильных элементов не будет и значительных концентраций, т. е. не могут образоваться месторождения указанных халькофильных элементов. При кристаллизации магмы они в рассеянном состоянии (в форме изоморфных примесей, микрокосмических смесей и т. д.) будут в основной массе захватываться кристаллическими решетками ведущих, более распространенных элементов (главным образом силикатами), в результате чего образовавшиеся таким образом горные породы всегда покажут некоторое небольшое содержание всех этих халькофильных элементов, довольно близкое к среднему кларку их в земной коре.

Однако в течение длительной истории существования магматического очага часть атомов ртути и других халькофильных элементов в форме летучих соединений при благоприятной геологической обстановке (например, при наличии выпуклого свода) может обособиться в виде газообразной фазы над очагом, образовав своеобразную подземную атмосферу, в которой концентрация атомов халькофильных элементов, в том числе ртути, будет, очевидно, значительно выше, чем в исходном магматическом расплаве. Если в дальнейшем тектонические процессы поведут к образованию глубоких трещин или целых зон разломов, которые могут достигнуть этих подземных атмосфер, то естественно ожидать выброса летучих соединений по указанным трещинам или зонам вследствие того, что внешнее давление катстрофически сильно упадет и газы, следовательно, по известному закону физики ($P_1V_1 = P_2V_2$) будут расширяться и устремляться в направлении пониженного давления. Одновременно с этим будет происходить «вскипание» магмы, благодаря которому еще некоторая часть летучих соединений, в том числе и ртути, обособится от литофильных элементов в основном расплаве.

Движение высокотемпературных летучих соединений от магматического очага к поверхности земной коры будет сопровождаться охлаждением потоков и образованием тех или других минералов. До тех пор пока вода находится в надкритическом состоянии, т. е. до температуры около 400° , будут образовываться пневматолитовые месторождения. Значительных концентраций ртути в месторождениях пневматолитового типа мы, очевидно, ожидать не можем, так как при указанных температурах упругость ртутных паров слишком велика, чтобы могли образоваться какие-либо ртутные минералы. Поэтому подавляющая масса атомов ртути не задержится в пневматолитовых месторождениях, а останется в газообразной и жидкой фазе, все более и более концентрируясь в ходе гидротермального процесса и все более и более переходя из газообразной формы в жидкую, соответственно с понижением температуры и связанным с ним понижением упругости ртутных паров. Однако даже на поздних фазах гидротермального процесса, в условиях образования эпitherмальных месторождений, т. е. при температурах ниже 200° , упругость ртутных паров над гидротермальным раствором будет все же настолько высока, что может себя проявить в образовании, например, своеобразных первичных ореолов рассеяния, которые действительно для ртутных месторождений можно считать

установленными. Об этом будет подробно сказано несколько ниже в специальной главе.

Таков в общих чертах один из наиболее вероятных путей обособления ртути вместе с другими халькофилами от литофилов и сидерофилов магмы, который в конечном счете приводит к значительному обогащению первыми гидрохалькофильного процесса, являющегося, таким образом, рудным процессом, поскольку он приводит к промышленно-значительным концентрациям элементов — рудам, слагающим гидротермальные месторождения.

Черты сходства, характеризующие атомы и соединения халькофильных элементов, определяют совместную их концентрацию в гидротермальных растворах. Но некоторые различия самих халькофилов, естественно, должны вызывать несколько иное их поведение в гидротермальном процессе, в частности, например, различную последовательность кристаллизации и, как ее следствие, приуроченность того или иного элемента, по преимуществу к той или иной фазе единого гидротермального процесса.

Имеющийся богатый фактический материал из области изучения гидротермальных рудных месторождений доказывает справедливость высказанной выше мысли и, как известно, лежит в основе самой классификации этих месторождений на гипо-, мезо- и эпитеермальные с характерным преобладанием в каждой из этих групп тех или иных ассоциаций минералов и элементов.

Одной из наиболее удачных попыток, которые когда-либо делались для объяснения последовательности кристаллизации минералов в ходе гидротермального процесса, безусловно является геоэнергетическая теория А. Е. Ферсмана, развитая им в целом ряде статей и докладов и нашедшая наиболее полное свое выражение в III томе Геохимии (Ферсман, 1937). Согласно этой теории последовательность выпадения минералов из данного раствора (при прочих равных условиях, например, концентрации, диссоциации и т. д.) идет в сторону понижающихся энергий кристаллических решеток выделяющихся минералов, т. е. вначале выделяются минералы с высокими энергиями кристаллических решеток, в конце с наиболее низкими.

Если в природных охлаждающихся растворах находятся, например, наряду с анионами S^{2-} , катионы Mo^{4+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} , то порядок кристаллизации сульфидов будет действительно определяться значениями величин U (энергий решеток), что видно из следующих данных:

Последовательность кристаллизации минералов	U в больш. кал. на 1 грамм-молекулу
MoS_2	2766
FeS_2	1132
ZnS	858
PbS	717
HgS	832

Здесь U получено путем вычисления по энергетическим коэффициентам (экам).

Как видим, в приведенном примере исключением из правила является лишь сульфид ртути HgS , который, хотя и имеет величину U более высокую, чем галенит PbS , но выделяется позднее.

Интересно отметить, что HgS явилось бы исключением и в том случае, если бы мы последовательность выделения сульфидов из растворов пытались объяснить их относительной растворимостью. Соглас-

но Вейгелю (Weigel, 1907) растворимость в воде в молях на литр при 18° составляет:

$$\text{HgS } 0.054 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{PbS } 3.6 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{ZnS } 70 \cdot 10^{-6}$$

Исходя из совершенно ничтожной растворимости сульфида ртути в воде, естественно было бы ожидать выпадения из растворов в первую очередь именно HgS, потом PbS и затем лишь ZnS, что, как мы знаем, в действительности в природе не наблюдается.

Противоречит ли рассмотренный случай сульфида ртути геоэнергетической теории А. Е. Ферсмана? Нам думается, что нет.

В самом деле, как следует из самого определения энергии кристаллической решетки, предполагается, что построение ее идет из тех строительных единиц (простых или комплексных ионов), которые мы находим в узлах данной кристаллической решетки. В случае перечисленных выше сульфидов это будут простые ионы S, Mo, Fe, Zn, Pb и Hg.

Кроме того, как следует, из самой геоэнергетической теории А. Е. Ферсмана, предполагается, что раствор, из которого происходит кристаллизация, в ходе процесса в основном остается тем же самым (меняется лишь концентрация растворимых в нем компонентов в связи с выпадением части их в твердую фазу) и что геохимическая система является замкнутой.

Мы не знаем в настоящее время достоверно, из каких растворов выпадают гипо- и мезотермальные минералы, но точно знаем (об этом подробно скажем ниже), что эпитеермальные месторождения ртути образуются из щелочных сернистых растворов, в которых ртуть находится в форме растворимого сложного соединения состава Na_2HgS_2 , которое диссоциировано на ионы Na^{1+} и $[\text{HgS}_2]^{2-}$.

Таким образом, перед построением кристаллической решетки сульфида ртути необходимо предварительно разрушить комплексный анион $(\text{HgS}_2)^{2-}$, с целью высвободить из него простые ионы S^{2-} и Hg^{2+} , для чего, конечно, требуется затратить некоторую энергию. Обозначив эту энергию через D , а энергию кристаллической решетки через U , для суммарного энергетического эффекта кристаллизации HgS из щелочного раствора мы получим значение $U - D$, которое, очевидно, будет меньше, чем U , вычисленное для сульфида ртути (832 б. кал.).

Аналогичные рассуждения мы можем применить и к объяснению поздней кристаллизации других сопутствующих киновари минералов, каковы антимонит и кварц, энергия кристаллических решеток которых достаточно высока и на первый взгляд не соответствует времени кристаллизации этих минералов из гидротермального раствора. Эти и некоторые другие аналогичные примеры «возражений» против геоэнергетической теории разобраны мной в другом месте (Сауков, 1937), почему здесь я не останавливаюсь на них.

Ниже будут даны точные прямые доказательства образования ртутных месторождений из щелочных сульфидных растворов. Приведенный нами фактический материал о распространении ртути в разных фазах гидротермального процесса и целый ряд других соображений, которые неоднократно высказывались по этому поводу и являются достаточно широко известными, дают нам основания говорить о едином гидротермальном процессе, начало которого характеризуется образованием таких, например, минералов, как молибденит, касситерит, вольфрамит и т. д., а конец — сульфидами ртути, сурьмы и мышьяка. Довольно распространенным считается мнение, что в начале процесса растворы были кислыми, а в конце — щелочными. Вторая часть вывода безус-

ловно верна; что касается первой, то она внушает сомнения. Основное возражение, которое, нам думается, можно сделать против такой концепции, заключается в следующем. Переход от кислых растворов к щелочным непременно предполагает прохождение через стадию нейтральных растворов. Как хорошо изучено экспериментально (см., например, приведенные выше данные Вейгеля), растворимость сульфидов халькофильных элементов в нейтральных растворах совершенно ничтожна; особенно мала она для HgS и PbS . Следовательно, в момент нейтрализации практически все сульфиды должны были выпасть, и в дальнейших щелочных растворах должны были содержаться лишь самые незначительные количества халькофильных элементов, которые, конечно, не могли дать больших скоплений, например ртути и сурьмы. Это дает нам некоторый повод думать, что, повидимому, и начальные, а тем более промежуточные стадии гидротермального процесса были так же, как и конечные, щелочными и что халькофильные элементы содержались в них в растворе в качестве двойных сульфидов, подобно ртути, на что особенно обращал внимание Беккер, изучавший современные отложения сульфидов из горячих источников Сульфур Банка и Стимбоот Спрингса. В этих отложениях, как известно, помимо киновари и антимонита содержатся в небольших количествах также сульфиды меди, свинца, цинка, серебра и др. Подобную точку зрения разделяют и некоторые другие авторы, в том числе, например, В. Линдгрэн, когда он пишет: «Надо полагать, что точка зрения Беккера относительно двойных щелочных сульфидов в качестве компонентов растворов, вероятно, правильна» (Линдгрэн, 1934, стр. 113).

Основываясь на опытах Фримана, Толмона, Кларка и других исследователей, Линдгрэн допускает возможность переноса части сульфидов в коллоидальном состоянии — в щелочных сульфидных растворах. При этом предполагается, что сульфиды могли приноситься в форме сравнительно легкоплавких двойных соединений типа RSNa_2S (температуры их плавления ниже 700°), при действии на которые воды в условиях гидротерм для одних сульфидов образуются истинные растворы (для железа, сурьмы, мышьяка и ртути), для других происходит разрушение указанных двойных соединений с образованием коллоидных суспензий сульфидов. В том и другом случае растворы, очевидно, предполагаются щелочные, сульфидные.

Таким образом, рассмотрение вопроса о природе гидротермальных растворов до момента, когда они становятся типичными эпитермальными, приводит к выводу, что они, повидимому, были щелочными, причем образование кристаллических решеток сульфидов происходило, вероятно, с предварительным разрушением комплексов, т. е. с затратой некоторой энергии (D), которая и здесь, как в рассмотренном выше случае образования HgS , должна быть вычтена из энергии кристаллической решетки (U) образовавшегося сульфида. Следовательно, выводы геоэнергетической теории, правильные в основном и верно намечающие тенденции в последовательности выделения сульфидов из растворов, должны быть в данном конкретном случае дополнены высказанными выше соображениями об энергии, которую необходимо затратить для приведения элементов в форму простых ионов, из которых потом должны формироваться решетки сульфидов. Этот сложный вопрос, конечно, не может рассматриваться здесь с той полнотой, какой бы он заслуживал, так как выходит уже за рамки задач настоящей монографии.

В условиях движущихся гидротермальных растворов последовательность кристаллизации будет приводить и к разобщению минералов по фазам процесса, создавая хорошо известные ассоциации минералов, характерные для гипо-, мезо- и эпитермальных месторождений.

Конечно, мы не можем ожидать совершенно полного разделения минералов, а следовательно, и слагающих их элементов по отдельным частям процесса; это противоречило бы закону действующих масс. Мы должны ожидать и действительно имеем во всех фазах единого гидротермального процесса наличие всех элементов, которые с самого начала участвовали в нем, но только в разных количествах. Эти количественные соотношения в разные фазы процесса могут быть настолько различны, что и приводят к ассоциациям минералов, различным уже и качественно, что и находит свое отражение хотя бы в существующих классификациях гидротермальных месторождений (молибденовые, свинцовоцинковые, ртутно-сурьмяные и т. д.).

Неоднократно отмечалось, что относительное количество атомов ртути в ходе гидротермального процесса постепенно возрастает, причем к концу процесса концентрации ртути могут достигнуть таких значений, при которых мы говорим уже о ртутных месторождениях.

В мезотермальных, а тем более гипотермальных фазах процесса содержание ртути значительно меньше; поэтому там, естественно, и меньше возможностей для образования собственно ртутных месторождений, особенно, учитывая высокие температуры этих процессов.

Примеры гипотермальных месторождений, содержащих минералы ртути, очень немногочисленны. Обычно указывают месторождение Мазатзаль в штате Аризона, описанное Лаусеном (Lausen, 1926). Здесь в кварцевых жилах содержится помимо киновари также турмалин и наблюдаются включения газов и жидкостей, что указывает, очевидно, на наличие больших давлений в момент образования месторождения. Имеются также кальцит, анкерит, пирит и халькопирит. Гуммель (Hummel, 1927) считает, что киноварь здесь вторичного происхождения, образовалась из ртутной блеклой руды, что особенно, по его мнению, доказывается наличием таких вторичных минералов, как самородная ртуть и каломель, присутствующих здесь в небольших количествах. К гипотермальному типу относятся также редкие находки колорадоита (HgTe) в золото-кварцевых жилах Колорадо, совместно с теллуридами серебра и золота, и в Кальгурли (Австралия), где среди других минералов, как и в первом случае, присутствуют турмалин и магнетит, указывающие на высокотемпературный характер месторождения.

Из советских месторождений гипотермального генезиса можно указать Аятское на Урале, где киноварь ассоциирует с золотом, сурьмяным блеском, арсенопиритом, висмутином и пиритом, а также с турмалином и апатитом.

Более часто ртутные минералы встречаются в месторождениях мезотермального типа. Здесь ртуть в небольших количествах сопровождает различные сульфиды: пирит, халькопирит, арсенопирит, галенит, цинковую обманку и др. Обыкновенно ртуть встречается в подобных месторождениях в форме блеклой руды (шватцит-спаниолит $3(\text{Cu}, \text{Hg})\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$). Таковы золото-кварцевые жилы Орегона, золото-теллуристые жилы Зап. Австралии, свинцово-цинковые месторождения Италии и Испании и др.

Иногда встречается и киноварь, например в некоторых золото-кварцевых жилах Калифорнии (Айдахо), в Мошельландсберге, в Рейнпфальце и др.

На мезотермальном месторождении Кенигсбергер-Гемаркунг в Германии киноварь одно время добывалась попутно при добыче красного железняка (Hummel, 1925). Здесь киноварь встречена в кальцитовых жилах в сопровождении пирита, блеклой руды, халькопирита и медного блеска. Среди жильных минералов, помимо преобладающего кальцита, встречаются кварц, хлорит, железный шпат и каолин. Микроскопическое изучение показывает, что киноварь является вторичной, обра-

зовавшейся за счет изменения ртутной блеклой руды, и метасоматически замещает пирит, блеклую руду и халькопирит.

К мезотермальным месторождениям В. А. Обручев (1934) относит также давно известное Ильдиканское месторождение киновари в Забайкалье, залегающее в форме жилы в доломитах палеозоя. Жила состоит из брекчий, состоящей из обломков доломита с известковым и кремнистым цементом. Мощность жилы достигает 20 см. Киноварь входит в цемент брекчий, иногда образуя раздувы до 6 см толщиной, иногда разбиваясь на гнезда и прожилки и выклиниваясь. Параллельно этой жиле проходит другая мощностью в 0,5—1 м, заполненная пиритом и мышьяковым колчеданом и содержащая небольшое количество сфалерита и галенита. Предполагают, что на глубине или по простиранию эти жилы соединяются в одну общую, так как в долине р. Ильдикан в золотых россыпях встречали куски киновари с колчеданами, а из старой шахты добывали образцы киновари с окисленными свинцовыми рудами.

В. А. Обручев считает, что «в Ильдикане можно предполагать случайно уцелевшую самую верхнюю часть мезотермальной жилы, переходящую уже в эпитермальную плутонической категории, т. е. не связанную с молодым вулканизмом» (Обручев, 1934).

Хотя мезотермальные месторождения ртути иногда и могут представлять некоторый промышленный интерес, общее экономическое значение их по сравнению с эпитермальным типом совершенно ничтожно.

Все крупнейшие месторождения ртути, известные до настоящего времени, и подавляющее большинство всех других, более мелких ртутных месторождений являются типичными представителями эпитермального типа, т. е. образовались из гидротермальных растворов недалеко от поверхности земной коры в условиях невысоких температур (не выше 200°) и небольших давлений, вероятно близких к атмосферному.

Эпитермальные ртутные месторождения чрезвычайно многочисленны. Отличаясь друг от друга иногда довольно существенно в смысле геологического строения, они в геохимическом отношении имеют так много общего, что образуют совершенно определенную группу месторождений, обычно всегда и выделяемую существующими схемами классификаций рудных месторождений.

Описанию различных ртутных месторождений посвящена большая иностранная и русская литература. Не задаваясь целью повторять все то, что по этому поводу имеется в литературе, и ставя своей задачей вскрыть лишь основные геохимические особенности ртутных месторождений, мы не будем приводить описания отдельных месторождений ртути, а интересующий нас большой фактический материал по ряду крупнейших месторождений СССР и других стран сведем в таблицы (табл. 9 и 10).

В приведенных таблицах более полно освещены ртутные месторождения СССР, лично знакомые автору. Иностранные месторождения (и некоторые месторождения СССР, посетить которые автору не удалось) охарактеризованы по литературным данным и, естественно, менее полно.

В основу табл. 10 положены данные Беккера (Becker, 1893; Schrauf, 1894) с некоторыми дополнениями по материалам других авторов. В этой таблице среди минералов указаны лишь те, которые связаны с рудными или послерудными процессами, т. е. являются рудными или жильными. Минералы вмещающих пород, не связанные с указанными процессами, в таблицу не включены. По некоторым месторождениям (например, Ашат, табл. 9) список минералов явно неполный; объясняется это тем, что месторождение детально не изучалось.

Принятая оценка распространенности того или иного минерала в месторождении по трехбальной системе для большинства упомянутых месторождений (они — крупнейшие), лично знакомых автору, достаточно точна; для других месторождений СССР (Семенов Бугор, Курай, Аят, Ильдиқан, Куршурли) и для всех иностранных месторождений оценка произведена на основании имеющихся в литературе данных, поэтому возможны некоторые ошибки при отнесении минералов к оцениваемым баллом 2 или 3 группам. Что касается очень распространенных групп минералов (оцениваются баллом 1), то она, понятно, и здесь не вызывает сомнений.

Жильные минералы ртутных месторождений вообще немногочисленны. Ведущими среди них являются в одних месторождениях (или частях месторождения) кварц и халцедон (Альмаден, Никитовка, некоторые участки Хайдаркана и Чаува и др.), в других — кальцит (Идрия, большинство месторождений Ферганского пояса, Туркмении и т. д.), иногда в сопровождении значительных количеств других карбонатов (Чаган-Узун, Ак-Таш и др.). Чрезвычайно характерно наличие в Хайдарканском и Чаувайском месторождениях значительных количеств флюорита, который здесь играет почти такую же роль, как и кварц, концентрируясь часто в промышленных количествах. В этом характерная особенность указанных двух месторождений, отличающая их не только от других ртутных месторождений СССР, но и почти от всех известных месторождений мира. Для месторождения Ашат ведущую роль играет барит. В ряде месторождений (Никитовка, Семенов Бугор, Хайдаркан и др.) видное значение в качестве жильных минералов приобретает накрит и другие каолиниты. В месторождениях Идрии, Нью-Идрии и других существенную роль играют битуминозные вещества.

Среди рудных минералов, помимо киновари, иногда видную роль играет антимонит; характерно, что он встречается лишь вместе с кварцем и в месторождениях или частях их, где ведущий жильный минерал представлен карбонатами, отсутствует совершенно или присутствует лишь в ничтожных количествах. Другие сульфиды очень редки; исключение для некоторых месторождений представляет лишь пирит. Арсенипирит зарегистрирован только в трех из приведенных месторождений, из них лишь в одном в более или менее значительных количествах. Чрезвычайно редко отмечаются сфалерит, тетраэдрит, фаматинит, халькопирит, галенит и висмутин. При микроскопическом изучении шлифов Чаува и Хайдаркана (Д. Радугина) отмечены мелкие зерна метатиннабарита.

Из вторичных ртутных минералов в месторождениях СССР с несомненностью констатирована самородная ртуть (особенно ее много в Ак-Таше и Хпеке), в одном случае (в Никитовке) каломель, на Семеновом Бугре — серебряная амальгама. В ряде случаев можно говорить о вторичной киновари (Семенов Бугор, Никитовка).

В связи с антимонитом довольно обычны продукты его окисления, главным образом различные сурьмяные охры, реже кермезит, сенармонтит и валентинит (Хайдаркан, Чаувай). Иногда отмечаются реальгар и аурипигмент, причем главным образом среди окружающих сланцев, без видимой связи с основным рудным процессом (Медная Гора Хайдаркана, Чаувай).

В ряде месторождений в небольших количествах встречаются вторичные минералы меди: малахит, азурит, хризоколл, куприт; в Хайдаркане на стенках одной из древних выработок они скопляются в более значительных количествах (это послужило основанием первым исследователям Хайдаркана назвать этот участок Медной Горой). Здесь же встречен был в небольшом количестве туранит.

Месторождение	Вмещающие породы	Возраст пород	Возраст месторождения	Кварц и халцедон	Кальцит	Другие карбонаты	Накрит и кроилит	Флюорит	Битумы
Никитовка	Песчаники, кварциты	$C_2^2-C_3^2$	После C_3^2	1	3	2	1	—	2
Семенов Бугор (Нагольный край, УССР)	Сланцы, песчаники	$C_1^2-C_2^2$	?	—	2	1	1	—	—
Хайдаркан (Главное поле, Кирг. ССР)	Известняки, глинистые сланцы	C_1^2	Варисский или	1	1	—	2	2	—
Хайдаркан (Медная Гора, Кирг. ССР)	Известняки, глинистые сланцы	C_1^2	Киммерийский	1	2	—	2	1	—
Чаувай (Кирг. ССР)	Известняки	C_2	То же	1	1	—	2	1	—
Ашат (Кирг. ССР)	Известняки, порфиры	C	То же	—	—	—	—	—	—
Кара-Ельчи и Куршурли (Туркм. ССР)	Песчаники, сланцы, известняки	Cr	После-меловой	2	1	—	2	—	—
Чаган-Узун (Ойротская А. О.)	Доломитизированные известняки и серпентиниты	S — Cm	Киммерийский	2	1	1	3	—	—
Ак-Таш (Ойротская А. О.)	Известняки	S	То же	2	1	1	3	—	—
Курай (Ойротская А. О.)	Песчаники, диориты	Pz	То же	2	1	1	—	—	—
Аят (Урал)	Альбитпорфиры		Палеозойский	1	2	2	—	—	—
Хлек (Дагестан)	Песчаники	J	После-юрский	—	1	2	1	—	—
Ильдикан (Вост. Сибирь)	Доломиты, гранит	Pz	Киммерийский	1	1	—	—	—	—
Нерчинское (Вост. Сибирь)	Метаморфические сланцы	Pz	Киммерийский	1	1	—	—	—	—

Барит	Сульфаты Fe Mg	Силикаты	Киноварь	Самор. ртуть	Метациннабарит	Каломель	Амальгама	Антимонит	Кермезит	Окислы сурьмы	Арсенопирит	Реальгар	Аурипигмент	Фаматипит	Тетраэдрит	Вторичные — минералы Cu	Пирит	Сфалерит	Галенит	Другие минералы
—	1	—	1	—	3	—	1	—	2	3	—	—	—	—	—	—	1	3	3	
—	—	—	2	2	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1	—	—	Эмболит, турнит
3	—	—	1	—	—	—	2	3	3	—	3	3	—	—	3	—	—	—	—	
—	3	—	1	—	3	—	1	2	1	—	2	2	3	3	3	3	2	3	—	
—	—	—	1	—	3	—	1	2	1	—	2	2	—	3	3	3	2	3	—	Халькопирит
1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	3	
—	2	2	—	1	3	—	—	2	3	3	—	—	—	—	—	—	2	—	—	
—	3	—	1	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	
—	—	—	1	—	—	—	—	2	—	2	—	—	—	—	—	—	2	—	—	
—	—	—	1	—	—	—	1	—	—	2	2	—	—	—	—	—	1	—	—	Висмутит, золото
—	2	—	1	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	
—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1	2	2	
—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Геологическая и минералогическая характеристика некоторых ртутных месторождений зарубежных стран

Месторождение	Вмещающие породы	Возраст пород	Возраст оруденения	Кварц, опал и халцедон	Кальцит и др. карбонаты	Битумы	Барит	Антимонит	Пирит	Сфалерит и галенит	Предполагаемая связь с интрузиями
Альмаден (Испания)	Кварцит	Силур	Третичный	1	2	3	3	—	2	—	Диабазы (по Ван-дер-Вину)
Идриа (Италия)	Сланцы, мергели, доломиты	Триас	Третичный	2	1	2	3	—	2	—	Неизвестно
Авала (Югославия)	Змеевики и известняки	Карбон	?	1	2		3	2	2	3	Неизвестно
Монте-Амиата (Италия)	Трахит, песчаники, сланцы, известняки	Юра, мел, эоцен	Третичный	1					2		Трахиты?
Сульфур-Банк (США)	Базальт, песчаники	Мел, юра, четвертичные	Современный	1	2	3	—	—	2	—	По Беккеру — граниты; по другим авторам — эффузивы четвертичных андезитов, базальтов и риолитов
Стимбоот Спрингс (США)	Гранит, делювий	До современного	Современный	1	2				2		
Нью Идриа (США)	Серпентиниты и песчаники	Юра, мел	Постмиоценовый	1	—	2			2		
Нью Альмаден (США)	Серпентин, песчаники, сланцы	Юра	Четвертичный	1	2						
Хуанкавелика (Перу)	Сланцы, песчаники, известняки	Мел	Послемеловой	1			2		2		Андезиты?
Чуйчжоу (Китай)	Известняки	От силура до перми	Послепермский	1	2			2	3		Неизвестно

Чрезвычайно интересна ассоциация киновари со вторичными силикатами никеля, наблюдавшаяся в верхних горизонтах Чаган-Узуна; нет никаких сомнений, что эта ассоциация не генетическая, а чисто случайная, связанная с выносом никеля из соседних магнезиальных пород при гипергенных процессах.

В тех месторождениях или частях их, где на пути опускающихся по трещинам растворов встречаются пирит и воды соответственно становятся сульфатными и кислыми, ниже наблюдаются мелантерит, эпсомит и другие сульфатные минералы. Они имеют особо широкое распространение на некоторых участках Никитовки.

Всегда встречаются, но обычно в небольших количествах, водные окислы железа.

Парагенезис минералов совершенно определенно указывает, что почти все месторождения ртути в СССР и других странах принадлежат к типичным эпитермальным образованиям. Только лишь для Аятского месторождения можно предполагать образование в несколько иных, более высокотемпературных условиях. Однако и в пределах одного и того же месторождения можно иногда выделить разные температурные зоны: так, например, оруденение Медной Горы Хайдаркана безусловно относится к более высокотемпературной фазе, чем оруденение Главного Поля, что влечет за собой существенно иной состав минеральных ассоциаций в пределах этих двух участков того же месторождения.

В месторождениях Туркмении можно наблюдать первичное изменение состава с глубиной — замену типичных эпитермальных минералов мезотермальными. В других месторождениях это не всегда удается обнаружить, но, вероятно, не потому, что таких изменений нет, а потому, что нам известны лишь самые верхи месторождений.

Для характеристики состава ртутных месторождений по элементам достаточно обратиться к месторождениям СССР, так как месторождения других стран лишь подтвердят те же самые закономерности. Известные в ртутных месторождениях СССР элементы сведены в табл. 11.

Таблица безусловно не полна, особенно для тех месторождений, которые минералогически изучены слабо, а аналитически не изучались вообще; однако дополнения в большинстве случаев коснутся лишь таких элементов, которые присутствуют в ничтожных количествах, и, конечно, общую геохимическую картину значительно не изменят. Всего в ртутных месторождениях зарегистрировано в весовых количествах 25 элементов; 3 — обнаружены только спектроскопически (Cr, Sn, Ga). В подсчет не вошли элементы вмещающих пород, хотя их влияние на минералогию жильных тел в лучше изученных месторождениях учтено.

Все элементы можно разделить на три группы: 1) принесенных полностью гидротермальным рудным процессом (Hg, Sb, As, Cu, Zn, Pb, Bi, Sn, Au, Ag, S, F); 2) целиком заимствованных из окружающих пород (Ni, Co, Cr, V); 3) частью принесенных термами, частью заимствованных из окружающих пород (Si, Ca, Mg, Ba, Al, Fe, Ga, C, O, Cl, Br). Элементы первой группы (за исключением F) — типичные гидрорахалкофилы; вторая группа — сидерофилы; третья — литофилы, сидерофилы и атмофилы.

Всегда присутствуют в ртутных месторождениях в значительных количествах следующие ведущие элементы: Hg, S, Si, Ca (Mg, Fe²⁺) O, причем между Si, с одной стороны, Ca (или Mg, Fe²⁺) и CO₃, с другой, наблюдается антибатное соотношение: в более глубоких (в геохимическом смысле) частях месторождений карбонат кальция заменяется кремнеземом. Другими словами, первоначальные растворы богаты кремнеземом, потом, при прохождении в карбонатных породах,

Элементы, встречающиеся в ртутных месторождениях СССР
(1—много; 2—мало; 3—очень мало; — отсутствие)

Месторождение	К а т и о н ы																		А н и о н ы							
	Hg	Sb	As	Fe ²	Cu	Zn	Pb	Ni	Bi	Ag	Au	Si	Ca	Mg	Ba	Al	Fe ³	C	S	SO ₄	O	CO ₃	OH	F	Cl	Br
Никитовка	1	2	2	1	—	3	3	—	—	—	—	1	3	2	—	1	2	2	1	1	1	2	1	—	3	—
Семенов Бугор	2	—	—	1	2	—	—	—	—	2	—	1	2	—	—	1	1	—	1	—	1	1	1	—	2	2
Хайдаркан (Главное Поле)	1	2	3	3	3	—	—	—	—	—	—	1	1	2	3	2	2	—	1	3	1	1	2	2	—	—
Хайдаркан (Медная Гора)	1	1	2	2	3	3	—	—	—	—	—	1	2	2	—	2	2	—	1	3	1	2	2	1	—	—
Чаувай	1	1	2	2	3	3	—	—	—	—	—	1	1	2	—	2	2	—	1	—	1	1	2	1	—	—
Ашат	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	1	1	1	—	—	—	—	—
Кара-Ельчи и Куршурли	1	—	—	2	—	2	3	—	—	—	—	2	1	—	2	2	2	—	1	2	1	1	—	—	—	—
Чаган-Узун	1	2	3	2	3	3	—	2	—	—	—	2	1	1	—	2	2	—	1	—	1	1	1	2	—	—
Ак-Таш	1	3	3	2	3	3	—	—	—	—	—	2	1	1	—	2	2	—	1	3	1	1	2	—	—	—
Курай	1	2	—	1	—	—	—	—	—	—	—	2	1	1	—	2	2	—	1	3	1	1	2	—	—	—
Аят	1	1	2	1	—	—	—	—	2	2	2	1	2	2	—	2	2	—	1	3	1	2	2	—	—	—
Хпек	1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	2	1	2	—	2	2	—	1	3	1	1	2	—	—	—
Ильдикан	1	—	1	1	—	2	2	—	—	—	—	1	1	1	—	—	—	—	1	3	1	1	—	—	—	—
Нерчинское	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	1	—	1	1	—	—	—	—

они обогащаются углекислыми соединениями кальция (и магния или железа).

Не всегда, но часто присутствуют следующие обычные элементы: Sb, As, Cu, причем сурьма иногда концентрируется в значительных количествах, давая промышленные скопления, мышьяк же, а особенно медь встречаются в совершенно подчиненных количествах. Еще дальше на задний план отходят более высокотемпературные элементы: Zn, Pb, Bi, Ag, Au, которые, хотя генетически и связаны со ртутью, однако характерны уже для отложений главным образом мезо- и гипотерм.

Таким образом, изучение вещественного состава ртутных месторождений, с одной стороны, и изучение распространения ртути в минералах различных фаз гидротермального процесса, с другой, действительно доказывает высказанное ранее предположение, что ртутные месторождения представляют лишь одну из последних по времени фаз единого гидротермального процесса. В ходе этого процесса происходит постепенное обогащение растворов ртутью и постепенное обеднение их рядом других, более высокотемпературных халькофильных элементов, которые, однако, хотя и в небольших количествах, все же присутствуют и в самих ртутных месторождениях. Это обстоятельство должно, безусловно, учитываться при обсуждении вопроса о генезисе ртутных месторождений, чему посвящена одна из последующих глав настоящей монографии.

13. ГЕОЛОГИЯ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В отличие от вопросов геохимии ртутных месторождений, которыми вообще, а у нас в особенности занимались сравнительно мало, вопросы геологии ртутных месторождений привлекали гораздо большее внимание исследователей и являются для многих из них хорошо выясненными. Все многочисленные ртутные месторождения, которые известны до сих пор, хотя и отличаются друг от друга деталями геологического строения, имеют все же некоторые общие геологические черты, в основном вскрытые еще в прошлом столетии Беккером в его известной и не раз цитированной нами монографии о ртутных месторождениях Тихоокеанского побережья, а особенно Шуеттом в работе 1931 г. Что касается месторождений СССР, то геология их также довольно подробно изучалась целым рядом исследователей и изложена в ряде монографий и отдельных статей. Упомянем детальные исследования Е. Е. Захарова и Н. И. Королева (1940), а также Ф. И. Абрамова, С. Л. Данилова и Г. А. Крутова по геологии Никитовского ртутного месторождения; исследования В. Э. Пояркова (1937), Н. А. Смольянинова (1935), А. И. Сулоева и А. Л. Пономарева (1935), А. А. Саукова (1932) по Хайдарканскому месторождению; исследования А. В. Москвина и А. А. Саукова (1932) по Чаувайскому месторождению; работы Д. И. Щербакова по геологии ртутно-сурьмяных месторождений Алайского хребта (1931); исследования В. А. Кузнецова, А. С. Мухина и др. по месторождениям Ойротии (Кузнецов, 1934, 1937; Кузнецов и Мухин, 1936; Сауков, 1937 и т. д.).

Приведем важнейшие выводы, которые дает нам современная наука по вопросу о геологии ртутных месторождений.

Обращаясь к табл. 9 и 10, мы прежде всего видим, что вмещающие породы ртутных месторождений сильно варьируют по своему составу и происхождению, являясь в большинстве случаев осадочными (известняки, песчаники, кварциты, сланцы), реже изверженными (земевики, граниты, порфиры и др.). Однако во всех крупнейших месторождениях вмещающими породами являются или песчаники и кварциты, или известняки и доломиты. Если в этих месторождениях и при-

существуют другие, более пластические породы (чаще сланцы, иногда змеевики), то роль их совсем другая: они перекрывают породы первой категории, образуя над ними часто антиклинальные своды (Никитовка, Хайдаркан, Идрия и др.), т. е. создают условия, чрезвычайно благоприятные для локализации рудных растворов и концентрации под ними оруденения.

Возраст вмещающих пород для различных месторождений СССР колеблется от силура и кембрия (для Чаган-Узуна и Ак-Таша) до мела (для месторождений Туркмении). Некоторые иностранные месторождения (Сульфур Банк, Стимбоот Спрингс и др.) залегают в третичных и четвертичных отложениях.

Гораздо интереснее время образования самих месторождений ртути. К сожалению, здесь, так же как и для жильных месторождений других металлов, в большинстве случаев мы не имеем непосредственных доказательств верхней границы времени, образования месторождений и вынуждены ограничиваться различными косвенными соображениями, главным образом возрастом разломов, с которыми месторождения ртути связаны, и возрастом интрузий, которые мы считаем материнскими. Однако, эти косвенные соображения все же дают возможность почти для всех месторождений ртути в СССР наметить наиболее вероятный возраст их образования, и в этом отношении данные, собранные в табл. 9 и 10, совершенно определенно указывают, что возраст почти всех месторождений — юный, чаще всего послеварисский.

К тем же выводам мы приходим и в отношении иностранных месторождений; среди них есть даже такие, образование которых происходит в настоящее время (например упомянутые уже месторождения Сульфур Банк и Стимбоот Спрингс).

Едва ли правильно будет искать объяснения этому обстоятельству в повышенной металлоносности молодых магм по сравнению с древними; вероятнее, что ртутные месторождения возникали и в древние металлогенические эпохи, но, формируясь вблизи земной поверхности в соответствии с геохимическими особенностями ртути, имели гораздо меньше шансов сохраниться за время длинной геологической истории, чем месторождения более молодые. Этим, очевидно, объясняется и тот любопытный факт, что в немногих сохранившихся древних месторождениях (например, Аятском на Урале) мы фактически видим более глубокие гипотермальные зоны месторождения, в то время как типичные эпitherмальные их части уничтожены эрозией.

Ртутные месторождения, как правило, настолько удалены от активного магматического очага, который дал им начало, что часто довольно трудно даже установить этот очаг; этим объясняется, почему различные авторы, по аналогии с месторождениями других металлов, основываясь лишь на пространственной близости месторождений ртути к тому или иному массиву изверженных пород, считают родоначальными для ртутных месторождений самые разнообразные породы, в том числе как кислые, так и основные, как интрузивные, так и эффузивные, делая подчас совершенно неверные выводы и неправильно ориентируя поисковиков и разведчиков.

В главе о распространении ртути в различных изверженных горных породах мы показали, что нет особо большой разницы в содержании ртути в кислых интрузивных и основных эффузивных породах. Поэтому с геохимической точки зрения у нас нет оснований связывать ртутные месторождения непременно с одним каким-либо типом горных пород, что мы делаем достаточно уверенно для некоторых других элементов, например, для олова, молибдена, платины и т. д.

Материнскими для ртутных месторождений могут быть, следовательно, и интрузивные породы кислой магмы, и эффузивные основной.

Мы мало знаем о содержании ртути в основных интрузивных породах, но общие геохимические соображения об эволюции земного вещества все же дают нам право предполагать, что в них содержание ртути окажется более низким, чем в двух приведенных, наиболее распространенных группах пород. Таким образом, имея мало оснований ожидать нахождения ртутных месторождений в связи с основными и ультраосновными интрузивными породами, мы можем рассчитывать встретить их в генетической связи с гораздо более широко распространенными кислыми интрузивными и основными эффузивными породами.

Генетическая связь ртутных месторождений с эффузивными породами может сопровождаться и топографической близостью тех и других, что и имеет место в ряде ртутных месторождений Калифорнии, Невады, Техаса, Аризоны и т. д. Возможно, что месторождения могут находиться в связи и с кислыми эффузивными породами (риолитами, кварцпорфирами и др.), что отмечается, например, некоторыми исследователями для Идрии и Валаалты; в нашем распоряжении, к сожалению, нет анализов подобных пород. Общие же соображения о дифференциации дают основания предполагать в них повышенное содержание ртути.

Правда, распространение кислых эффузивных пород значительно более ограничено, чем пород других указанных выше категорий.

В подавляющем большинстве случаев ртутные месторождения, однако, встречаются в районах без проявления эффузивной деятельности и здесь мы должны, очевидно, связывать их с какими-то более глубоко залегающими интрузивными породами. Примерами подобных месторождений могут служить все ртутные месторождения СССР. Такими породами, вероятнее всего, являются кислые или средней кислотности породы (граниты, гранодиориты, диориты и др.), характеризующиеся большим распространением, что хорошо согласуется и с широким обычно распространением ртутных месторождений в пределах той или иной металлогенетической провинции, хорошо известными большими ртутными поясами.

Вследствие значительной удаленности большинства ртутных месторождений от материнских магматических очагов, при поисках этих месторождений петрографические признаки не всегда могут дать вполне ясные указания на возможность находок в данном районе таких месторождений и, повидимому, гораздо надежнее при этом руководствоваться другими признаками, которые вытекают из особенностей поведения ртути. К таким признакам мы должны отнести в первую очередь глубокие трещины или зоны разломов, которые могли привести рудоносные растворы в эпитермальную обстановку, где при наличии ряда благоприятных обстоятельств эти растворы и могли дать значительные концентрации ртути. Таким образом, прежде всего намечается приуроченность ртутных месторождений к глубоким и, следовательно, большим по простиранию зонам разломов, что действительно и подтверждается примерами как заграничных, так и наших советских месторождений. Достаточно привести Южноферганскую зону месторождений, протянувшуюся в общей сложности с перерывами почти на 600 км и приуроченных к явно выраженным почти широтным зонам тектонических нарушений, вызвавших образование в ряде мест характерной брекчии трения на границе известняков и сланцев. Эта рабочая гипотеза, высказанная Д. И. Щербаковым в 1926 г., первоначально при изучении Чаувайского ртутно-сурьмяного месторождения, оказалась совершенно правильной для Ферганы вообще и привела к открытию целого ряда других ртутных и сурьмяных месторождений (в том числе Хайдаркана, Сымапа, Бирк-Су и др.). Подобная же гипотеза высказана была при изучении Чаган-Узунского месторождения в Ойротии, где, ос-

новываясь на предположении о наличии «ртутной зоны», удалось легко найти некоторые другие месторождения (Ак-Таш, Курай).

Не менее интересные примеры в этом отношении дают другие страны. Так, еще Беккер отмечал приуроченность ртутных месторождений Европы и Азии к поясу альпийской складчатости, выделяя цепь Альпы-Гималаи (Alpimalayan chain). Очевидно, частью этой цепи являются указанные Ферганские месторождения, месторождения Кавказа и Туркмении, а также месторождения Испании, Италии, Германии, Болгарии и других стран. В береговом хребте Калифорнии ртутный пояс протягивается больше чем на 600 км и включает большое количество месторождений, расположенных в полосе широтой свыше 100 км. Примерно такой же по величине, но менее богатый пояс протягивается с севера на юг к Западной Неваде. Южнее идет Мексиканский ртутный пояс, начинающийся в Техасе (месторождение Терлингва) и кончающийся в Сан-Луи (Мексика). Пояс продолжается (с перерывом) и далее на юг, в Перу, где тоже имеется ряд ртутных месторождений, в том числе одно из крупнейших и давно известных — Хуанкавелика.

Конечно, далеко не все большие и глубокие тектонические разломы сопровождаются концентрациями ртути: предварительным условием является, понятно, наличие на данной тектонической стадии соответствующих рудных растворов, которые могли бы подниматься по этим зонам разломов. К сожалению, уровень наших знаний о рудных месторождениях пока не настолько высок, чтобы, зная лишь геологическую карту и тектонику района, мы могли безошибочно предсказать наличие или отсутствие в данном районе ртутных месторождений; однако задача поисков в значительной степени облегчается, если нам удалось каким-либо путем найти хотя бы следы киновари (в коренном залегании или в россыпях): после этого поиски других месторождений ртути в данном районе мы можем вести достаточно планомерно, опираясь на выявленную выше связь этих месторождений с зонами тектонических нарушений. Примеры таких планомерных и успешных исследований представляют упомянутые выше поисковые работы в Средней Азии и Ойротии.

Но и наличие рудоносных растворов, поднимающихся с глубин, не является еще достаточным условием для образования значительных концентраций ртути. Требуются еще некоторые дополнительные условия. Одним из важнейших условий такой концентрации является образование в результате пликативных и сопряженных с ними дизъюнктивных дислокаций зон дробления с большим числом пустот, благоприятных для пропитывания поднимающимися рудными растворами. Эти зоны особенно благоприятны в качестве резервуаров для растворов в том случае, когда они получились при дроблении таких «жестких» пород, как известняки, песчаники и т. д., и менее благоприятны в случае дробления сланцев, так как в первом случае, вполне понятно, общий объем пустот будет значительно больше и они будут более доступны для растворов, чем во втором.

Некоторые исследователи ртутных месторождений придают особенно большое значение среди факторов, благоприятствующих концентрации киновари, наличию песчаников. Роль пустот в пористых песчаниках к моменту рудоотложения, безусловно, положительная и в некоторых случаях (например, в Альмадене и в Никитовке) песчаники действительно являются достаточно интенсивно оруденелыми. Однако не все песчаники сами по себе достаточно благоприятны для скопления ртути, так как к моменту отложения руды они часто уже лишились первичных пор, заполненных, например, кварцем, и кристаллизация киновари могла идти лишь по последующим трещинкам, как это наблюдается,

например, в Чаган-Узуне. Следовательно, и здесь на первый план выдвигается наличие предварительного, дорудного процесса дробления.

Наличие зон дробления на пути поднимающихся растворов, хотя и представляет благоприятное условие для концентрации киновари, само по себе еще недостаточно и в общем случае, без других дополнительных условий, может привести и приводит к довольно равномерному, но в среднем убогому содержанию киновари по всей, иногда очень большой массе раздробленных пород (например, в известняковом хребте Боарды в Чаувае, на месторождении Бирк-Су и т. д.).

Таким дополнительным условием является наличие водонепроницаемого перекрытия над брекчированной зоной, чаще всего представленного различными глинистыми сланцами, которые перекрывают раздробленные «жесткие» породы, или согласно, или несогласно в результате явлений надвигов и взбросов, сопровождающих пликативные и дизъюнктивные процессы. Иногда роль водоупорных перекрытий могут играть другие породы, например, змеевики (Чаган-Узун), или даже окварцованные брекчии и дорудные глины трения, как показал В. Поляков для Медной Горы Хайдаркана.

Особенно хорошо все эти условия сочетаются в куполах антиклинальных складок, образованных породами разной компетентности (например, известняками, песчаниками и кварцитами, с одной стороны, и сланцами, с другой). Это чрезвычайно благоприятный признак для поисков и разведок ртутных месторождений и подобными структурами контролируются богатые зоны в Никитовке, Хайдаркане, Идрии и в других месторождениях как СССР, так и зарубежных стран.

Довольно подробно, на основе анализа большого материала по месторождениям ртути всего мира, вопрос о геологических структурах, благоприятных для концентрации ртути, был разобран Шуеттом в упоминавшейся уже нами его работе (Schuette, 1930). По отношению к отдельным месторождениям анализ геологических условий делался и задолго до Шуетта как за границей, так и у нас, причем частично намечались также и благоприятные геологические структуры. Шуетт лишь обобщил и развил эти разрозненные высказывания. Не останавливаясь на выводах Шуетта, отметим, что они в основном не противостоят тому, что сказано было нами выше, и являются в настоящее время достаточно общепринятыми.

Если благоприятных для концентраций ртути геологических структур нет, то даже при значительном содержании ртути в поднимающихся растворах концентрации ее может не произойти и не возникнет крупных месторождений. Примерами могут служить многие месторождения, в том числе, например, Казардикам, Гапца и частично Хпек — в Дагестане, Мамисон и Талахиани — в Грузии, Нерчинское — в Забайкалье и ряд других. Кларки ртути вокруг этих месторождений сильно повышены, что указывает на большие в общем количества ртути, принесенной гидротермами; но отсутствие антиклинальных, куполовидных структур, отсутствие удачного сочетания пористых пород с водоупорными слоями и т. д. помешали локализации растворов в узких границах месторождения и способствовали рассеянию ртути на больших площадях.

Таким образом, вопросы о причинах концентрации ртути в месторождениях являются не только вопросами чисто геохимическими, но в значительной мере и вопросами геологическими, так как для того, чтобы образовалось месторождение, требуется не только наличие соответствующих геохимических условий (рудосные растворы и благоприятные физико-химические факторы, способствующие отложению киновари), но также и наличие подходящих геологических структур, в пределах которых происходит отложение киновари. Игнорировать, конечно, нельзя ни те, ни другие причины.

14. ГЕНЕЗИС РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По вопросу генезиса ртутных месторождений было предложено в разное время несколько различных теорий. Упомянем важнейшие из них.

Майер в 1868 г. выдвинул теорию о выпадении ртути из ее растворов в морской воде вместе с известняками и доломитами (Schrauf, 1894). Эта мысль родилась у него под влиянием изучения ртутных месторождений Австрийских Альп, где бедные ртутью руды, представленные киноварью, вкраплены в толщи упомянутых пород, иногда без видимого заполнения трещин. По мнению Мейера, ртуть выпадает вместе с осадочными карбонатными породами в форме одной из своих труднорастворимых солей, вероятнее всего, каломели Hg_2Cl_2 , которая уже потом, под действием сероводорода, образующегося при разложении органических веществ, переходит в сульфид ртути. Эта теория применена была Мейером также к объяснению генезиса месторождений Идрии, но для данного случая вскоре уступила место более обоснованной гидротермальной теории.

Изложенная теория, которая может быть названа пелагической, не получила широкого распространения, так как была бессильна объяснить целый ряд характерных особенностей ртутных месторождений — как в отношении их морфологии, так и вещественного состава. В самом деле, она не могла, например, объяснить жильный характер месторождений, пересечение рудными телами различных осадочных свит, приуроченность руды иногда к изверженным породам и т. д. Непонятно с точки зрения этой теории, было также слишком редкое и изолированное положение ртутных месторождений в осадочных карбонатных свитах, которые образовывались на широких пространствах гидросферы примерно в одинаковых условиях. Кроме того, как теперь для нас ясно, концентрация ртути в гидросфере настолько незначительна, что никакое, даже самое труднорастворимое ее соединение не будет пересыщать раствор, и потому химического выпадения ртути в виде Hg_2Cl_2 или другого соединения произойти не может. Действительно, содержание ртути в гидросфере составляет всего лишь 0.03 γ на литр, а растворимость Hg_2Cl_2 и HgS в дистиллированной воде будет соответственно 500 γ и 12.5 $\gamma/\text{л}$, причем, как было сказано выше, эта растворимость увеличивается в присутствии других хлоридов, содержащихся в морской воде.

Таким образом, пелагическая теория Мейера в настоящее время оставлена и в старой формулировке представляет лишь исторический интерес. Но в ней имеется, тем не менее, одна очень ценная мысль, заслуживающая внимания. Это — возможность перехода ртути из морской воды в осадочные породы. Правда, этот переход, как мы видели, идет не вследствие пересыщения воды солями ртути, т. е. не как химическое осаждение, а под влиянием сорбционных процессов, характеризующих коллоидальное состояние вещества осадков. Кроме того, обогащаются ртутью не карбонатные породы, как считал Мейер, а глинистые, как следует на основании изложенных нами выше соображений. Тем не менее, переход ртути из гидросферы в осадочные породы идет, и не считаться с ним современная геохимия не имеет права. Вполне возможно, что атомы ртути, захваченные осадками из морской воды, могут при некоторых соответствующих условиях, которые будут разобраны ниже, послужить материалом для образования ртутных месторождений.

Вторая теория генезиса ртутных месторождений — сублимационная, высказана была впервые еще в 1790 г. Лазиусом для месторождений Рейнпфальца (Schrauf, 1894). Эта теория предполагала наличие на

значительной глубине залежей киновари (например, за счет опустившихся при геологических процессах осадочных пород с месторождениями ртути); под действием теплоты глубин земного шара киноварь могла испаряться и затем осаждаться в более высоких горизонтах земной коры — по стенкам трещин, которые являлись путями проникновения летучих погонов. Возможность генезиса путем сублимации допускал для некоторой части ртутных руд Идрии А. Шрауф (1894). Эта теория опирается на хорошо известное свойство ртути и ее сульфида — на их летучесть. Как известно, температура сублимации киновари (при обыкновенном давлении) = 580° (Allen, Crenshaw, 1912). Однако испарение киновари начинается значительно раньше, как это показал в обоснование своей гипотезы, Шрауф. Он брал киноварь, полученную с фабрики в Идрии, и помещал ее на 2 часа в термостат, отрегулированный на ту или другую температуру. Через указанное время испарилось:

При t° = 170°	237°	287°	305°	315°
Процент HgS = 0	3.77	36.39	89.22	100

Эксперименты Шрауфа показывают, что уже при температуре около 200° киноварь при обычном давлении начинает испаряться, причем скорость испарения очень быстро растет с повышением температуры.

Возможность сублимационного генезиса киновари в некоторых случаях действительно не исключена (например, иногда около вулканов, при условии восстановительной среды), но, повидимому, подобный генезис является крайне редким случаем в природе и к обычным ртутным месторождениям не приложим.

Наиболее веским возражением против этой теории является парагенезис минералов ртутных месторождений. Почти всегда киноварь очень тесно, безусловно генетически, связана с такими минералами, как кварц, кальцит, реже барит, флюорит и т. д. Температура кипения SiO_2 чрезвычайно высока и генезис различных модификаций кремнезема сублимационным путем объяснить невозможно. Правда, можно допустить летучесть кремния в форме SiF_4 , но тогда мы во всех случаях должны будем иметь, как результат действия HF на окружающие породы, содержащие всегда кальций, образование флюорита, что в действительности бывает очень редко. Нельзя считать сублимационным также генезис карбонатов, барита и других сопутствующих киновари минералов.

Кроме того, сублимационная теория генезиса ртутных месторождений бессильна объяснить некоторые довольно обычные формы нахождения ртутных руд, в том числе, например, полосчатость и крустификацию рудных жил.

Все это дает основания указанную теорию признать устаревшей и не выдерживающей сравнения с другой, более новой и более обоснованной — гидротермальной теорией.

Но самый факт легкой летучести ртути и ее соединений, который лежит в основе сублимационной теории, безусловно, является очень важным и должен быть учтен при обсуждении генезиса ртутных месторождений. Так например, легкая летучесть соединений ртути предопределяет невозможность высоких температур при образовании ртутных месторождений, которые, как увидим, образуются вблизи от земной поверхности, следовательно, при небольших внешних давлениях. С другой стороны, высокая упругость паров металлической ртути даже при сравнительно низких температурах эпитеермальных процессов создает над гидротермальными ртутными растворами своеобразную ртутную атмосферу и способствует проникновению этих паров в окружаю-

щие месторождения боковые породы, которые должны быть, таким образом, обогащены ртутью по сравнению с аналогичными породами вдали от указанных месторождений, т. е. должны иметь для ртути более высокий кларк. Нашими исследованиями над месторождениями ртути в Дагестане, меньше — в других месторождениях Советского Союза этот вывод, как будет потом показано, подтверждается.

Все указанные выше и целый ряд других, не приведенных нами возражений, которые можно сделать против пелагической и сублимационной теорий генезиса ртутных месторождений, отпадают, если мы остановимся на гидротермальной теории.

Возможность выделения киновари из водных растворов допускал еще Бишоф (Bischof, 1866). Он доказывал, что наиболее популярная в то время сублимационная теория не может всего объяснить и что месторождения, где киноварь связана с карбонатами, вероятно, имеют водное происхождение. Он считал, что киноварь может отлагаться из растворов ее хлористых солей при действии на них сероводорода, а также при восстановлении сернокислых солей ртути органическим веществом, с которым киноварь часто ассоциирует (например в Идрии).

Конечно, эти мысли Бишофа довольно далеки от современных представлений о генезисе ртутных месторождений гидротермальным путем, однако они сыграли в свое время большую положительную роль, заставив ученых усомниться в непогрешимости господствовавшей тогда теории сублимации и направив внимание исследователей в сторону гидратогенной теории.

Достаточно четко основы гидротермальной теории сформулированы были Кристи (Christy, 1879), в результате его исследований ртутных месторождений Калифорнии, особенно месторождения Нью-Альмаден.

К тому времени, благодаря удачным экспериментальным исследованиям в области синтетической минералогии Сенармона, Добрэ и других ученых, была заложена прочная фактическая база, опираясь на которую можно было уже не только высказать гидротермальную гипотезу, но и достаточно прочно обосновать ее. К этому времени удалось мокрым путем, из соответствующих водных растворов синтетически получить почти все минералы, которые ассоциируют с киноварью в ртутных месторождениях.

Так, Сенармоном, Добрэ, Розе и другими учеными получены были синтезом из растворов: пирит, кварц, кальцит, доломит, сидерит, барит, свинцовый блеск, цинковая обманка, каломель, метациннабарит, не говоря уже о самой киновари, мокрый способ получения которой, наряду с сухим методом, известен был давно.

Кристи привел ряд доводов против сублимационной теории и высказал вполне определенное мнение, что киноварь в природе выделяется из щелочных сульфидных растворов. Качественно растворимость сульфида ртути в растворах сернистых щелочей известна была давно и лежала в основе получения искусственной краски — киновари мокрым путем, при чем Вебером (Weber) указаны были и некоторые условия, способствующие выпадению сульфида ртути из раствора его в сернистом калии (пропускание CO_2 и H_2S).

Кристи экспериментально доказал, что при действии раствора сернистых щелочей, а также H_2S на черную модификацию HgS в трубке под давлением при температуре в $200\text{--}250^\circ$ происходит ее превращение в красную модификацию — киноварь. Тот же результат был им получен при обработке черного сульфида ртути в подобных же условиях водой, взятой из термального источника в Нью-Альмадене после насыщения ее сероводородом: и здесь черный сульфид ртути перешел в киноварь. Кристи считал, что подобные эксперименты в соединении с обширными наблюдениями в поле не только объясняют гидротер-

мальный генезис сульфидов ртути, но и указывают, в каких условиях образуется метациннабарит (при разбавлении растворов другими водами, при действии на них CO_2 и т. д.) и в каких условиях он переходит в киноварь.

Таким образом, у нас есть полное основание именно Кристи считать отцом гидротермальной теории генезиса ртутных месторождений, ибо уже он совершенно правильно указал характер растворителя и наметил, правда довольно грубо и схематически, некоторые из условий, способствующих выпадению сульфида ртути из щелочного раствора.

Дальнейшим развитием, уточнением и углублением этих идей мы обязаны Беккеру, с именем которого и принято обычно связывать разработку современной гидротермальной теории генезиса ртутных месторождений.

Беккер, в результате больших экспериментальных исследований, которые проводились им совместно с Мельвилем, а также на основе детального геологического изучения ртутных месторождений Тихоокеанского побережья Америки (Калифорнии и Невады) собрал многочисленные факты, подтверждающие в целом и уточняющие в деталях гидротермальную теорию Кристи. Он показал, что эта теория является единственной, которая может удовлетворительно объяснить генезис почти любого ртутного месторождения, то, что другие теории были бессильны сделать.

Результаты исследований Беккера сведены в его известной монографии по геологии ртутных месторождений Тихоокеанского побережья (Becker, 1888). В этой монографии Беккер привел не только различные косвенные доказательства в пользу гидротермального происхождения ртутных месторождений Калифорнии и Невады, но, детально изучив месторождения Сульфур Банк и Стимбоот Спрингс, где в настоящее время происходит еще отложение сульфидов тяжелых металлов и других минералов из щелочных сернистых вод, тем самым и непосредственно доказал применимость указанной теории к объяснению генезиса ртутных месторождений. Основные выводы, к которым пришел Беккер, заключаются в следующем.

Воды Стимбоот Спрингс еще сейчас отлагают золото, сульфиды мышьяка, сурьмы и ртути, сульфиды и сульфосоли серебра, свинца, меди и цинка, окислы и, возможно, сульфиды железа, соединения марганца, никеля и кобальта, а также различные нерудные минералы. Так например, два из приведенных Беккером (Becker, 1888, стр. 344) анализов туфа из трещины около источников показали следующий состав.

Таблица 12
Химический состав туфа Стимбоот Спрингс
(в г) (по Беккеру)

	Навеска I (1021.0000 г)	Навеска II (3403.0000 г)
Au	0.0009	0.0034
Ag	0.0003	0.0012
HgS	0.0014	0.0070
PbS	0.0899	0.0720
CuS	0.0064	0.0424
Sb ₂ S ₃ и As ₂ S ₃		78.0308
Fe ₂ O ₃		3.5924

Остальные перечисленные выше элементы обнаружены были качественно.

Отложения из этого месторождения раньше эксплуатировались на ртуть и добыча была прекращена лишь по экономическим причинам. Тяжелые металлы или содержатся еще и сейчас в горячих водах источников или содержались в них раньше. Анализ 10 л воды одного из источников Стимбоот Спрингс приведен в табл. 13 (Becker, 1888).

Таблица 13
Химический состав воды из источника Стим-
боот Спрингс (в г/10л) (по Беккеру)

SiO ₂	3.1065	P ₂ O ₅	0.0060
CO ₂	1.7759	HgS	следы
B ₂ O ₃	2.1741	Al ₂ O ₃	0.0025
SO ₃	1.0389	FeO	0.0018
SO ₂	0.0307	CaO	0.0958
S(в RHS)	0.0327	MgO	0.0047
H ₂ S	0.0055	Na ₂ O	9.1929
Cl	9.5243	Li ₂ O	0.1541
Sb ₂ O ₃	0.0051	K ₂ O	1.2460
As ₂ O ₃	0.0357	(Cs + Rb) ₂ O	следы

Горячие воды Сульфур Банк, другого американского месторождения, где и сейчас происходит отложение киновари, похожи по своему составу на воды Стимбоот Спрингс: в них также содержатся Na₂CO₃, NaCl, бура, SiO₂, сера в той или иной форме, в том числе в виде H₂S и т. д. Кроме того, они содержат аммиак и органическое вещество.

Экспериментальные исследования привели Беккера к выводу, что в присутствии небольших количеств NaOH образуется хорошо растворимое в воде соединение HgS·2Na₂S, причем избыток NaOH не влияет на растворимость. Но HgS растворяется и в чистом растворе Na₂S, без добавления NaOH. Сульфогидрат натрия NaHS на холоду не растворяет HgS, но при нагревании на водяной бане разлагается с образованием Na₂S, который с HgS образует растворимую сульфосоль состава HgS·4Na₂S. Наличие Na₂CO₃ уменьшает растворимость HgS, но не прекращает ее совершенно. Наличие (NH₄)₂CO₃ прекращает растворение HgS при температурах ниже точки кипения, но не препятствует ему при температурах выше 145°. Сульфид ртути из таких щелочных растворов может быть осажден частично или полностью разными путями: при избытке H₂S или другой кислоты, при прибавлении буры или другой соли, при охлаждении и посредством разбавления. В последнем случае наряду с сульфидом ртути образуется некоторое количество самородной ртути; это один из способов, которым последняя образуется в природе.

Беккер нашел также, что в растворах сернистого натрия, а также в растворах Na₂CO₃, в которые пропущен H₂S, растворяются металлическое золото, пирит, сульфиды меди и цинка. Все они, повидимому, образуют также растворимые сульфосоли с Na₂S. Раньше была известна растворимость в щелочных сульфидах As₂S₃ и Sb₂S₃.

Естественные растворы, содержащие Na₂CO₃ и Na₂S, также способны растворять все вышеуказанные соединения. Таким именно путем образовались, по мнению автора, не только ртутные, но и некоторые золотые месторождения Калифорнии. Источником для ртути и других металлов Беккер считает граниты, подстилающие осадочные и вулканические свиты Калифорнии, в доказательство чего он приводит ряд косвенных соображений, неоднократно подчеркивая, что окончательным доказательством этого явилось бы нахождение ртути в гранитах, о чем в то время еще ничего не было известно.

Таковы основные выводы Беккера относительно генезиса ртутных

месторождений Тихоокеанского побережья, которые потом перенесены были, частью им самим, частью другими учеными, на другие ртутные месторождения земного шара.

Из всех предложенных до сих пор теорий генезиса ртутных месторождений, гидротермальная теория, основы которой, как мы видели, заложены были еще Кристи, а дальнейшая разработка произведена была Беккером, является и на сегодняшний день наиболее удовлетворительной, хотя и нуждается в некоторых уточнениях, дополнениях и поправках, связанных, главным образом, с вопросом о природе рудоносных щелочных растворов, о причинах осаждения сульфида ртути и об источниках ртути.

В момент своего возникновения идеи Беккера были передовыми и опирались на совокупность известных науке того времени фактов и теоретических представлений. Известно, что за прошедшие с тех пор годы получено было немало новых фактов и созданы новые теории, в том числе касающиеся природы растворов. Все это дает возможность внести в теорию Беккера некоторые дополнения и поправки.

Особенно трудно было Беккеру разобраться во взаимоотношениях, которые существуют в растворах между Na_2S , NaHS , Na_2CO_3 , NaOH и т. д. Правда, ему чисто эмпирическим путем удалось наметить некоторые зависимости между растворимостью HgS в щелочных сульфидных растворах и добавленными к ним карбонатами и гидратами щелочных металлов, однако не всегда он был в состоянии распутать клубок имевшихся противоречий, поскольку ионная теория растворов этого типа к тому времени не была еще разработана. Это сделано было в 1906 г. Кноксом (Knox, 1906).

Сущность результатов, полученных Кноксом при его электрохимических исследованиях, сводится к следующему. Растворимость HgS в растворах сернистого натрия основана на образовании комплексного иона $(\text{HgS}_2)^{2-}$ и соответственно растворимых солей формулы Na_2HgS_2 ($= \text{Na}_2\text{S} \cdot \text{HgS}$). В растворах сера может присутствовать в ионах двух видов: $(\text{S})''$ и $(\text{HS})'$. В образовании растворимого комплекса участвует только ион $(\text{S})''$, поэтому лишь его и надо учитывать.

Образование комплексного иона из HgS и S'' идет по следующей схеме: $m\text{HgS} + n\text{S}'' \rightleftharpoons (\text{HgS})_m(\text{S}'')_n$. По закону действующих масс имеется такое равновесие: $[(\text{HgS})_m \cdot (\text{S}'')_n] = k \cdot [\text{HgS}]^m \cdot [\text{S}'']^n$. В квадратных скобках — концентрация ионов в молекулах на литр; k — константа равновесия. Из рассмотрения уравнения равновесия вытекает, что образованию растворимого комплексного аниона способствует увеличение концентрации как HgS , так и концентрации ионов S'' . Для насыщенных растворов концентрация HgS является постоянной величиной и растворимость зависит лишь от концентрации аниона S'' .

Как показал Кюстер, в водных растворах Na_2S гидролитически расщепляется. Гидролиз идет по уравнению $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{NaOH}$ или $\text{S}'' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HS})' + (\text{OH})'$. По закону действующих масс $\frac{[\text{HS}'] \cdot [\text{OH}']}{[\text{S}'']} = K_1$. Из уравнения видно, что возрастание концентрации гидроксильных ионов OH' вызовет увеличение концентрации ионов S'' , т. е. будет способствовать образованию интересующего нас ртутно-сульфидного комплекса, следовательно, приведет к увеличению растворимости HgS .

Таким образом, прибавление NaOH к раствору сернистой щелочи должно способствовать растворимости HgS . Опыты, проведенные в этом направлении Кноксом, подтверждают указанный вывод, как следует из данных табл. 14.

Таблица 14

**Растворимость HgS (красн. модиф.) в растворе Na₂S
в присутствии NaOH в мол/л (по Кноксу)**

Концентрация Na ₂ S в мол/л	Растворимость HgS						Отношение HgS : Na ₂ S в растворе с 7.7 N NaOH
	В рас- творе Na ₂ S	В растворе Na ₂ S с прибавлением					
		0.5 N NaOH	1 N NaOH	4.45 N NaOH	4.67 N NaOH	7.7 N NaOH	
1.015	0.4423	—	0.673	—	—	0.9167	0.903
0.755	0.2878	—	0.485	—	—	—	—
0.50	0.1500	0.2483	0.302	0.435	—	0.4637	0.927
0.25	0.0454	0.1106	0.148	—	0.225	0.2369	0.948
0.10	0.00824	0.03962	0.0568	—	0.0903	0.09634	0.963

Гидролиз Na₂S, как доказал Кюстер, с разбавлением раствора возрастает; это должно повести к уменьшению растворимости HgS при разбавлении растворов.

Данный вывод подтверждается как приведенной выше табл. 14 (для красной модификации HgS), так и данными по растворимости черной разновидности сульфида ртути, которая, вообще говоря, как метастабильная форма растворяется несколько больше; что видно из следующих цифр:

Концентрация Na ₂ S в мол/л	Растворимость HgS (черн. модиф.)	Отношение растворимостей HgS черная HgS красная
1.52	0.8561	1.09
1.015	0.5002	1.13
0.755	0.3336	1.16
0.50	0.1805	1.20
0.25	0.05622	1.24
0.10	0.01085	1.32

Интересно, что отношение растворимостей черной модификации к красной возрастает с понижением концентрации Na₂S.

Следующий важный вывод, который вытекал из исследований Кнокса, касался влияния температуры на растворимость HgS; Кнокс показал, правда, для очень узкого интервала температур (от 25° до 33°), что растворимость сульфида ртути в растворе с Na₂S для различных концентраций с повышением температуры уменьшается. Полученные им цифры таковы:

Концентрация Na ₂ S в мол/л	Растворимость HgS в мол/л	
	при 33°	при 25°
0.755	0.2828	0.2878
0.50	0.1465	0.1500
0.25	0.04360	0.04544
0.10	0.007887	0.00824

Этот последний вывод, очень важный для понимания причин образования ртутных месторождений, противоречит обычным представлениям, в том числе и предположениям Беккера, который считал одним из факторов выделения сульфида ртути из растворов понижение тем-

пературы. Интервал температур, как было сказано, взят был Кноксом очень узким — всего лишь в 8° , и изменение растворимости получилось очень незначительным — порядка 2 — 4.6%, т. е. для разбавленных растворов приближалось к точности эксперимента. Это заставило нас повторить опыты Кнокса, взяв более широкий интервал температур. Наши результаты, как будет показано ниже, в основном подтвердили выводы Кнокса.

Исследования Кнокса, напечатанные еще в 1906 г. в электрохимическом журнале, прошли незамеченными геологами в течение свыше 30 лет, и выводы, которые можно было из этих исследований сделать для познания геохимии гидротермального ртутного процесса, не были сделаны до самого последнего времени.

Лишь недавно появилась статья Р. Дрейера (Dreyer, 1940), в которой автор, пользуясь данными Кнокса, пытается на их основе разработать теорию указанного процесса, что выполнено им в известных частях неплохо, но, к сожалению, не без ряда довольно грубых ошибок отчасти вскрытых на страницах того же журнала в рецензии трех американских авторов (Fahey, Fleisher, Ross, 1940). В дальнейшем, при рассмотрении этого вопроса, мы попутно остановимся и на них.

15. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Щелочной рудоносный раствор, содержащий то или иное количество сернистой ртути в форме растворимого комплексного соединения, находится в равновесии лишь до тех пор, пока не меняются факторы, определяющие это равновесие. Важнейшими из них являются:

- 1) Температура раствора
- 2) Концентрация »
- 3) Щелочность »
- 4) Внешнее давление
- 5) Действие угольной кислоты
- 6) Действие кислорода.

Все эти факторы в условиях эволюции гидротермального раствора, очевидно, будут меняться, и соответственно будет меняться и равновесие в растворе, следствием чего может быть выпадение в твердую фазу сульфида ртути HgS , т. е. образование ртутных месторождений.

Рассмотрим важнейшие факторы, определяющие равновесие раствора сульфида ртути в сернистом натрии.

1. Роль температуры

Выше уже было указано, что для интервала температур в 25° — 33° Кнокс установил повышение растворимости HgS в растворах Na_2S разной концентрации при понижении температуры. Полученная им разница в растворимости была очень невелика и самый вывод требовал проверки в условиях более широкого интервала температур.

Мы изучили растворимость HgS в растворах Na_2S при 17° и 57° . В обоих случаях искусственно полученная черная HgS в избытке вводилась в свежеприготовленный раствор Na_2S определенной концентрации. Раствор неоднократно в течение 6 часов взбалтывался, чтобы быстрее произошло насыщение его сульфидом ртути. В одном случае опыты велись на лабораторном столе при 17° , в другом случае — в термостате с температурой 57° . Нерастворившаяся часть HgS отфильтровывалась. Фильтрат подкислялся; выпадавшая при разрушении комплекса $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ сернистая ртуть отфильтровывалась через асбест,

промывалась и высушивалась. Затем асбест вместе с HgS и порошком железа вводился в шарик стеклянной трубки, употреблявшейся нами при экспресс-методе определения ртути; шарик трубки нагревался, ртуть отгонялась, растворялась в азотной кислоте и определялась титрованием роданистым аммонием, как было описано ранее. Получены были следующие результаты (для 50 см^3 раствора):

$1N$ раствор Na_2S : при 17°	растворилось HgS	1.322 г
при 57°	"	0.9410 г
$0.1N$ раствор Na_2S : при 17°	"	0.02236 г
" 57°	"	0.01680 г

Как видно, увеличение температуры на 40° (от 17 до 57°) ведет к понижению растворимости в первом случае на 29% , во втором — на 25% , т. е. в среднем увеличение температуры на 1° ведет к понижению растворимости на $0.6—0.7\%$.

Если эта закономерность, выведенная для интервала от 17 до 57° , сохраняет свое значение и для более высоких температур (порядка $100—200^\circ$), в чем у нас нет оснований сомневаться, то мы можем сделать вывод, что понижение температуры само по себе не ведет к выпадению сульфида ртути из раствора его в сернистой щелочи, т. е. не является причиной образования месторождений киновари.

Но из этого общего правила могут быть исключения. Например, в случае наличия в рудоносных растворах солей аммония, что имеет место в водах Сульфур Банк. Как показал экспериментально Беккер (Becker, 1888), карбонат аммония легко осаждает сульфид ртути из подобного щелочного раствора при обыкновенном давлении и температурах, не превышающих точку кипения. При температурах в 145° и выше и при соответствующем давлении соли аммония, наоборот, способствуют растворению сульфида ртути. При охлаждении раствора имеет место выделение HgS . К сожалению, результаты экспериментальных исследований Беккера в этом направлении изложены настолько скупо и неясно, что теоретическую интерпретацию их дать довольно трудно. Не исключена, например, возможность, что выпадение HgS из раствора при обычных условиях после добавления $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ объясняется не столько наличием катиона (NH_4^+) , сколько аниона (CO_3^{2-}) , который, как показано будет ниже, способствует понижению растворимости.

Дрейер (Dreyer, 1940) пытался результаты указанных экспериментов Беккера объяснить с точки зрения ионной теории, предполагая, что в растворе образуется соединение NH_4OH , которое при низких температурах мало диссоциировано. Малое количество ионов OH ведет к малой растворимости HgS . При нагревании, по словам Дрейера, NH_3 улетучивается, в растворе получается увеличение концентрации ионов OH и соответственно растет растворимость HgS . Такое объяснение нам кажется неверным по двум соображениям:

1. Если при высокой температуре летит NH_3 , то в растворе от NH_4OH остается не ион OH , а вода H_2O , которая диссоциирована еще слабее, чем NH_4OH .

2. Дрейер забывает упомянуть, что опыты Беккера при 145° велись при соответствующем давлении, которое, конечно, было выше нормального. Без этого соответствующего давления нагреть раствор до 145° было бы невозможно. А раз было высокое внешнее давление, то нельзя говорить об улетучивании NH_3 .

Во всяком случае, наличие иона аммония в щелочных рудных растворах является, повидимому, скорее исключением, чем правилом: поэтому, первоначальный наш вывод о роли температуры едва ли изменится в своих основных чертах.

2. Роль разбавления рудоносного раствора

Значение концентрации Na_2S для растворимости HgS хорошо выясняется как из чисто теоретических рассуждений, касающихся равновесия системы, так и экспериментальным путем.

В самом деле, уравнение равновесия системы будет изображаться следующим образом: $\text{Na}_2\text{S} + \text{HgS} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HgS}_2$ $\frac{[\text{Na}_2\text{HgS}_2]}{[\text{Na}_2\text{S}] \cdot [\text{HgS}]} = K$.

Для постоянных температур и давлений K является неизменной величиной, следовательно, увеличение концентрации в растворе Na_2S поведет к увеличению концентрации и растворимой комплексной соли Na_2HgS_2 , т. е. поведет к повышению растворимости.

Эксперименты Кнокса, как мы видели, подтверждают этот вывод для концентраций Na_2S в интервале от 2.03 до 0.10 молей на литр.

Ввиду особой важности этого вывода, эксперименты нами были повторены (табл. 15), причем мы изучили растворимость и при более низких концентрациях, чем указано у Кнокса, предполагая, что в природных растворах мы, вероятно, имеем дело именно с такими низкими концентрациями, что подтверждается и имеющимися анализами вод Стимбоот Спрингс и Сульфур Банк.

Таблица 15

Растворимость HgS (черной) в растворах с разной концентрацией Na_2S при 17°

Концентрация Na_2S в мол/л	Введено HgS г на 50 см ³	Растворилось HgS			Отношение концентраций $\text{HgS} : \text{Na}_2\text{S}$
		г/50 см ³	г/л	мол/л	
0.5	3	1.524	30.48	0.131	0.26
0.25	1.5	0.522	10.44	0.0449	0.18
0.125	0.75	0.009315	1.863	0.00801	0.064
0.05	0.3	0.0251	0.502	0.00216	0.043
0.025	0.15	0.00673	0.1346	0.00058	0.023
0.005	0.03	0.000557	0.01114	0.000048	0.0096
0.0025	0.015	Обнаружено лишь качественно			
0.0005	0.003				

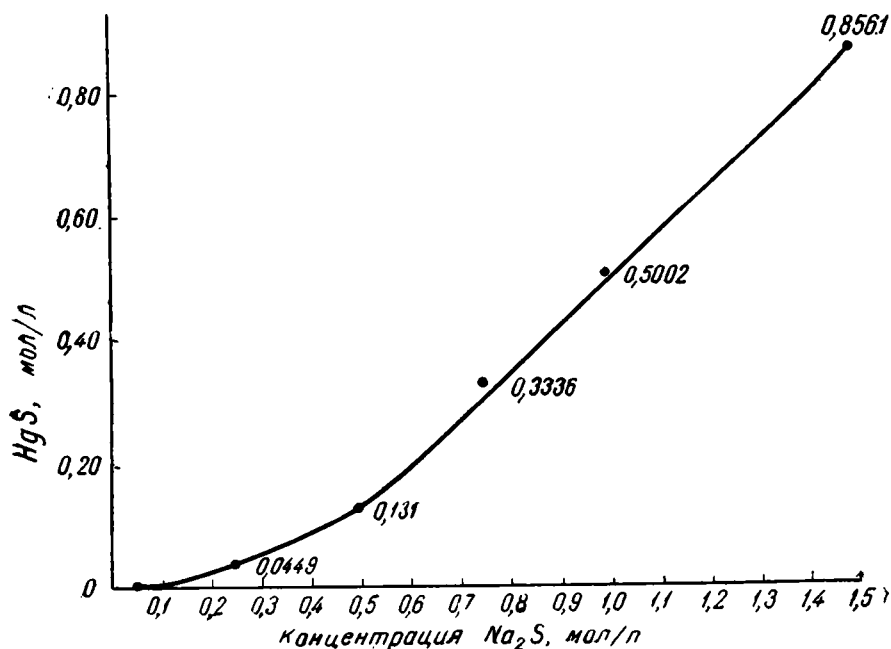
Для первых трех приведенных в таблице концентраций имеются данные Кнокса; они несколько выше наших, что объясняется, быть может, разной чистотой Na_2S в опытах Кнокса и наших (большим или меньшим количеством обычно присутствующего в растворе NaOH , который повышает растворимость HgS).

Результаты экспериментов становятся особенно наглядными, если их изобразить графически — в координатах: концентрация Na_2S — растворимость HgS (фиг. 6 и 7).

Значение приведенных нами цифр для решения вопроса о причинах выпадения HgS из щелочных сульфидных растворов трудно переоценить.

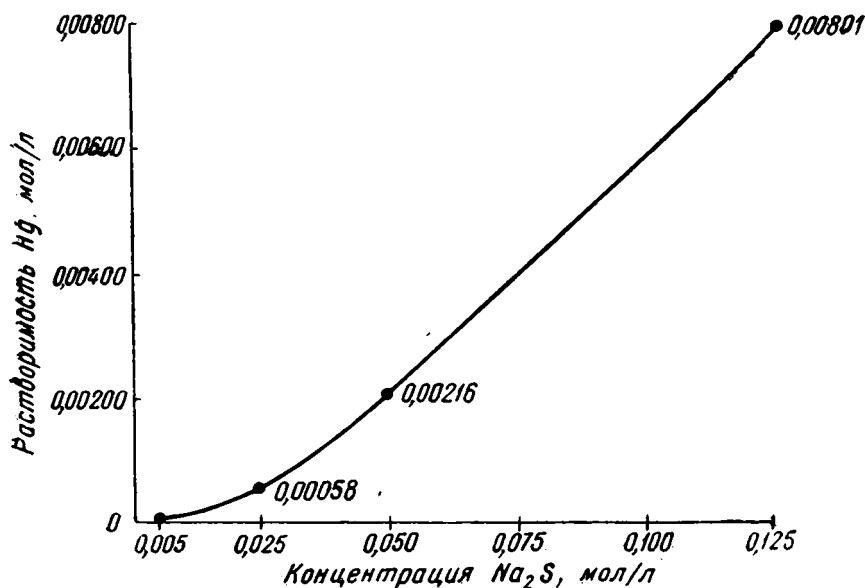
Мы видим, что растворимость сульфида ртути очень сильно падает с понижением концентрации Na_2S . Если бы это понижение растворимости было пропорционально понижению концентрации, мы бы не получили выпадения HgS при разбавлении насыщенного раствора. Но растворимость понижается гораздо быстрее, чем уменьшается концентрация или, другими словами, отношение растворимости HgS к концентрации Na_2S с разбавлением сильно уменьшается, что объясняется, видимо, гидролизом Na_2S , переходом его в NaHS , ионы серы которого не способны уже давать вместе с HgS растворимый комплекс. Если бы гидролиза не было, естественно было бы ожидать для всех случаев

отношения $\text{HgS} : \text{Na}_2\text{S} = 1$, к которому мы и приближаемся в случае сильно концентрированных растворов. Так, из цифр Кнокса можно



Фиг. 6. Растворимость HgS в растворах Na_2S (по данным Кнокса и Саукова)

вычислить отношение для концентрации Na_2S в 1 мол/л = 0.48, а для 1.5 мол/л = 0.57.



Фиг. 7. Растворимость HgS в растворах Na_2S малых концентраций

Ввиду всего изложенного выше, разбавление растворов должно повести к выпадению HgS . Пусть, например, исходный раствор имеет концентрацию $\text{Na}_2\text{S} = 0.5$ мол/л и был насыщен сульфидом ртути, т. е.

содержал его 0.131 мол/л; при разбавлении раствора в 2 раза концентрация Na_2S уменьшится до 0.25 мол/л, растворимость сульфида ртути будет составлять 0.0449 мол/л, т. е. 0.0898 мол. в 2 л. Таким образом, в осадок выпадает $0.131 - 0.0898 = 0.0412$ мол. (9.56 г/л), т. е. примерно $\frac{1}{3}$ часть находящегося в растворе количества сульфида ртути. Точно так же можем рассчитать, что при разбавлении указанного исходного раствора в 10 раз выпадет в осадок 0.1094 мол/л (25.38 г/л) сернистой ртути и останется в разбавленном растворе, объем которого будет уже 10 л/ всего лишь 0.1310 мол/л — 0.1094 мол/л = 0.0216 мол/л = 5.1 г/л, т. е. примерно $\frac{1}{6}$ часть первоначального количества HgS в растворе. При дальнейшем разбавлении, очевидно, количество выпавшего сульфида ртути будет еще больше. Эти совершенно бесспорные выводы, вытекающие из приведенных Кноксом и нами цифр растворимости сульфида ртути в растворах Na_2S , легко подтверждаются простым экспериментом: достаточно к прозрачному насыщенному сульфидом ртути раствору прилить небольшое количество воды, как начинает выпадать сульфид ртути.

Таким образом, в разбавлении щелочных сульфидных растворов, поднимающихся снизу, различными, например поверхностными водами, мы имеем один из важнейших факторов отложения сернистой ртути. Роль этого фактора, безусловно, является очень большой, и неправ Дрейер, когда в цитированной нами выше работе (1940) недооценивает значения указанной причины осаждения сульфида ртути.

Брюннер (см. Becker, 1888), разбавляя раствор HgS в K_2S водой, нашел, что при этом вместе с сульфидом ртути выпадают также мелкие шарики металлической ртути. Подобное же наблюдение с раствором HgS в растворе смеси NaHS и NaOH сделал позднее Беккер (Becker, 1888, стр. 431), разбавляя насыщенный раствор большим количеством холодной воды и быстро фильтруя его. На фильтре видны были вместе с черным сульфидом мелкие шарики металлической ртути. После обработки осадка разбавленной азотной кислотой в растворе при действии на него сероводорода выделялся сульфид ртути. Дрейер повторил опыты Беккера, и хотя ему не удалось получить видимых простым глазом шариков металлической ртути, однако он показал, что металлическая ртуть все же выделяется при разбавлении, находясь в растворе, и что она кипячением может быть выделена из раствора. Поскольку разбавление является, повидимому, одним из важнейших факторов выделения сульфида ртути в природе и поскольку выделение сульфида ртути связано с одновременным выпадением металлической ртути, мы в разбавлении имеем, может быть, один из способов образования и самородной ртути в природе.

3. Роль нейтрализации рудоносного раствора

До сих пор мы говорили о разбавлении растворов нейтральными водами. Все сказанное в еще большей степени будет относиться к случаю разбавления щелочных растворов кислыми водами, каковыми обычно и являются нисходящие поверхностные воды.

В самом деле, мы уже видели, что увеличение щелочности раствора ведет к повышению растворимости HgS . Следовательно, очевидно будет правилен и обратный вывод: с понижением щелочности среды растворимость должна уменьшаться.

Таким образом, нейтрализация щелочных рудоносных вод поверхностными кислыми водами поведет к особенно интенсивному отложению сульфида ртути, поскольку здесь будут действовать в одном и том же направлении два важных фактора: разбавление и нейтрализация.

Известно, что растворимость сульфида ртути в нейтральных водах совершенно ничтожна. Это лежит в основе объяснения хорошо всем известных фактов большой химической стойкости киновари, долгое время сохраняющейся, например, в россыпях. Очень слабо растворяется сульфид ртути и в обычных кислотах.

Переход щелочных растворов в кислые, если он осуществляется, идет постепенно, причем раствор на какой-то стадии непременно становится нейтральным. Эта мысль так же верна, как и проста и не нуждается в дальнейших пояснениях.

Таким образом, практически весь сульфид ртути в процессе разбавления и нейтрализации первоначального щелочного рудного раствора выпадает до того, как раствор станет кислым, т. е. осаждение сульфида может произойти только из щелочного раствора. Этого совершенно простого и естественного вывода не сделал Дрейер, посвятивший в указанной выше статье целую главу обсуждению вопроса: «О влиянии повышения кислотности», в конце которой пришел к выводу, что хотя повышающаяся кислотность и не является общей причиной осаждения сульфида ртути, однако там, где имеется метациннабарит, последний образовался из тех же растворов, что и киноварь, но при повышении их кислотности. Последняя часть вывода, по нашему мнению, является совершенно неправильной, так как предполагает переход щелочных растворов в кислые без выделения в точке нейтрализации практически всего сульфида ртути, а самое обсуждение этого вопроса представляется нам бесполезным, поскольку в природе из кислых растворов, происшедших при подкислении щелочных, сульфид ртути выпадать не может, так как в них не содержится.

То, что сульфид ртути в природе выпадает из щелочных растворов, подтверждается еще и тем, что он почти всегда представлен киноварью — модификацией, которая по исследованиям Аллен и Креншоу (Allen a. Crenshaw, 1912) выпадает именно из подобных растворов. Правда, сам по себе этот факт не является окончательным доказательством в пользу высказанной мысли, так как киноварь могла образоваться за счет метастабильного монотропного метациннабарита, который выпадает, как известно, из кислых растворов. Но в этом случае мы должны были бы ожидать более частого нахождения метациннабарита, чем это обычно наблюдается, особенно в месторождениях, образовавшихся недавно, где окончательное превращение метациннабарита в киноварь не успело произойти. Однако факты этого не подтверждают.

Метациннабарит, как вытекает из исследований указанных выше авторов, выпадает только из кислых растворов и является характерным вторичным минералом, образующимся при действии сероводорода на кислый раствор ртутной соли, который получается при окислении сульфидов у поверхности или при действии H_2S на капли самородной ртути, что доказано было для Идрии еще Шрауфом.

Таким образом, кислые растворы, из которых отлагается метациннабарит, генетически не связаны с щелочными и не произошли из них, как ошибочно думает Дрейер.

Как вывод из всего сказанного выше вытекает, что нейтрализация щелочных рудных растворов является безусловно одной из важнейших причин образования месторождений киновари.

4. Роль уменьшения давления

Когда рудоносный раствор поднимается и приближается к поверхности, он, естественно, попадает в область более низких давлений, чем те, которые господствовали на глубине. Это особенно относится к зонам тектонических нарушений, с которыми всегда и связаны в своем

генезисе ртутные месторождения. Здесь давление может падать скачками. Понижение давления над раствором, нагретым выше 100° , естественно поведет к испарению растворителя — воды, результат чего будет прямо противоположен влиянию разбавления: концентрация Na_2S повысится и растворимость HgS увеличится. Но это повышение растворимости может идти лишь до определенного предела, определяемого растворимостью комплекса $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ в растворе данного состава. При дальнейшем уменьшении количества растворителя должно начаться выпадение части HgS из раствора.

Таким образом, понижение давления может повести, рассуждая теоретически, вначале к увеличению растворимости сульфида ртути, потом к выпадению его в осадок. Дрейер считает, что уменьшение давления является важнейшим фактором выделения сульфида ртути из растворов. Но нам представляется, что в природных условиях эта теоретическая простая схема — испарение растворителя до таких крайних пределов, когда концентрация становится выше предела насыщения, едва ли имеет место. Не нужно забывать, что навстречу поднимающимся снизу рудным растворам сверху опускаются по тем же зонам тектонических нарушений метеорные воды, которые действуют в направлении, обратном действию понижающегося давления, с одной стороны разбавляя растворы, с другой — понижая их температуру, что в свою очередь ведет к понижению скорости испарения. В связи с разбираемым вопросом необходимо обратить внимание также на другое важное обстоятельство — летучесть ртути и ее соединений. Высокая температура гидротермальных растворов, выносящих ртуть, поведет к высокой упругости паров не только растворителя (воды), но и ртути, содержащейся в растворе, которая, таким образом, вместе с парами воды будет обособляться от жидкой фазы и, обладая высокой миграционной способностью (как газ), будет проникать в окружающие породы дальше, чем сам раствор, приводя в конечном счете к ореолам рассеяния ртути вокруг ртутных месторождений, что действительно подтверждается имеющимися у нас фактами. На этом важном вопросе мы остановимся подробно несколько позднее — в специальной главе об ореолах рассеяния.

Упругость ртутных паров ($P_{\text{м}}$) для интересующих нас температур (t°), согласно исследованиям Герца, Реньо и др., составляет (в мм):

t° 60°	80°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°
$P_{\text{мм}}$ 0.026	0.093	0.285	2.93	18.25	75.8	242.2	663.2	1588.0

Эти цифры относятся к упругости ртутных паров над металлической ртутью; мы имеем дело с упругостью ртутных паров над раствором ртутных солей, которая, повидимому, будет ниже, чем приведенные цифры. Все же нельзя не считаться с ней, так как изучение ореолов рассеяния доказывает видную роль такого газообразного способа переноса ртути. Возгоняться может не только металлическая ртуть, но, при несколько более высоких температурах (начиная с 200°) может, как мы видели ранее, испаряться и сульфид ртути.

5. Действие угольной кислоты

Угольная кислота и ее соли (карбонаты и бикарбонаты) являются наиболее распространенными и обычными компонентами природных растворов. Поэтому интересно выяснить роль этого фактора в процессе образования ртутных месторождений.

При действии CO_2 на водный раствор Na_2S реакция пойдет по схеме $2\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaHS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Считая концентрацию (H_2O) постоянной, имеем по закону действующих масс: $\frac{[\text{NaHS}]^2 \cdot [\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{S}] \cdot [\text{CO}_2]} = K$.

Мы видим, что увеличение концентрации CO_2 ведет к увеличению концентрации NaHS и Na_2CO_3 и уменьшает концентрацию Na_2S . Это должно повести к уменьшению растворимости HgS .

Проведенные нами эксперименты подтвердили этот теоретический вывод. В насыщенные растворы HgS в растворах Na_2S разной концентрации пропускался ток CO_2 . Немедленно начинал выпадать черный сульфид ртути. Через 30 минут пропускания CO_2 из раствора в наших опытах выделилась практически вся ртуть: в фильтрате ее нельзя было определить даже качественно.

Понятно, что удаление CO_2 из раствора поведет к прямо противоположным результатам, т. е. будет способствовать растворению HgS . Нам представляется, что указанный фактор является одной из важнейших причин образования ртутных месторождений, особенно в областях развития карбонатных пород, с которыми, как показывают многочисленные примеры, указанные месторождения особенно часто связаны.

В подобных районах нисходящие водные растворы обогащены бикарбонатом кальция. Взаимодействуя с поднимающимися рудными щелочными растворами, карбонатные воды будут осаждать сульфид ртути, во-первых, разбавляя их, во-вторых, действуя на них ионами CO_3 . Действие угольной кислоты будет особенно резко проявляться тогда, когда концентрация ее высока и она не может свободно удаляться.

Такие условия создаются, например, в том случае, когда рудонесные растворы проникают через карбонатные породы и застаиваются под непроницаемыми слоями, например, глинистых сланцев, куполообразно перекрывающих известняки. Накапливающаяся угольная кислота действует своей массой на раствор и приводит к выделению из него сульфида ртути. Очень вероятно, что указанной причиной и объясняется довольно обычное накопление киновари именно в контактах известняков и доломитов с перекрывающими их сланцами, что иллюстрируется многочисленными примерами, в том числе, например, на таких месторождениях, как Чаувай и Хайдаркан в Средней Азии, Ак-таш и Чаган-Узун в Ойротии, Идриа в Италии и т. д.

На особо важное значение угольной кислоты, как фактора образования ртутных месторождений, обращал внимание Берг (Berg, 1929).

6. Действие кислорода

В глубоких горизонтах земной коры, откуда поднимаются рудные щелочные растворы, свободного кислорода нет: там господствует восстановительная среда и в растворах преобладают сульфиды тяжелых металлов и свободный H_2S . Вблизи земной поверхности, в условиях избытка свободного кислорода, должны пойти реакции окисления и переход некоторых сульфидов в сульфаты. Этим объясняется, почему в щелочных сульфидных водах, взятых на их выходах на поверхности, всегда имеется в том или ином, обычно довольно значительном количестве, анион SO_4^{--} . Так например, в приведенном нами выше анализе вод источника Стимбоот Спрингс (анализ Мельвилля) количество серного ангидрида SO_2 значительно выше, чем количество H_2S (в свободном и связанном состоянии).

В. Линдгрэн (1934) пишет: «Сернокислые источники, связанные с изверженными породами и вулканической деятельностью, представляют результат окисления восходящих щелочных вод, содержащих свободный сероводород».

Крайним мыслимым случаем будет такой, когда окисление прошло до конца и весь ион S'' перешел в комплексный анион SO_4'' ; в этом случае в растворе вместо сульфидов будут сульфаты и раствор станет кислым за счет образовавшейся свободной H_2SO_4 . Но этот крайний случай окисления для вопроса о генезисе ртутных месторождений едва ли имеет значение, так как практически вся ртуть успеет выделиться, прежде чем раствор перейдет через стадию нейтрализации.

Гораздо интереснее промежуточные случаи, когда раствор еще продолжает оставаться щелочным, но наряду с ионами S'' в нем уже имеются и ионы SO_4'' . Рассмотрим условия равновесия в таком растворе.

Окисление иона S'' в анион SO_4'' пойдет по схеме: $Na_2S + 2O_2 \rightleftharpoons Na_2SO_4$, откуда $\frac{[Na_2S] \cdot [O_2]^2}{[Na_2SO_4]} = K$.

Мы видим, что увеличение концентрации кислорода повлечет за собой переход Na_2S в Na_2SO_4 , т. е. уменьшение числа ионов S , обуславливающих образование растворимого ртутного комплекса HgS_2 . Следовательно, окисление будет способствовать выпадению сульфида ртути из раствора и явится одной из причин образования ртутных месторождений.

Легко видеть, что значение этого фактора будет сильно зависеть от глубины, на которой происходит образование месторождений: на значительных глубинах, где свободного кислорода мало или его даже совсем нет, ведущую роль в образовании месторождений ртути будут играть другие упомянутые уже нами факторы, особенно разбавление, нейтрализация и действие CO_2 . Ближе к поверхности, где повышается концентрация свободного кислорода этот последний фактор может стать одним из важнейших и будет способствовать выпадению из раствора тех количеств сульфида ртути, которые в нем еще сохранились.

Вполне понятно, что действие кислорода будет одновременным с действием и других факторов — разбавления и нейтрализации, поскольку кислород будет приноситься вниз по преимуществу в водных растворах. Но действие всех перечисленных факторов направлено в одну сторону: оно ведет к более быстрому и полному осаждению сульфида ртути из щелочного раствора.

16. ОРЕОЛЫ РАССЕЙНИЯ ВОКРУГ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Имеются все основания утверждать, что не только в пределах самих ртутных месторождений кларки ртути выше, чем средние кларки ее для земной коры в целом и для данной геохимической провинции в частности, но что обогащены ртутью также и окрестности ртутных месторождений на том или ином расстоянии от месторождений, в зависимости от размера месторождений и их особенностей. Площадь, окружающую месторождение и обогащенную характерными для месторождения элементами, обычно называют ореолом рассеяния. В данном случае мы будем иметь дело с ореолами рассеяния ртути.

Причины образования ореолов рассеяния ртути могут быть довольно разнообразные, и повышенные концентрации ее в пределах ореолов будут являться, как правило, результатом наложения различных процессов. Можно выделять две группы ореолов: а) первичные — образующиеся одновременно с самим месторождением (сингенетические с ним), и б) вторичные, образование которых идет после формирования самого месторождения (эпигенетические).

Рассмотрим последовательно те и другие.

а) Первичные ореолы рассеяния

При образовании ртутных месторождений за счет восходящих рудных термальных растворов, когда эти растворы, направляясь снизу вверх по глубоким трещинам разломов, отлагали часть вещества в форме киновари как в самих трещинах, так и вблизи их, часть растворов могла проникать и на значительно большее расстояние от контакта с основной рудопроводящей трещиной, например по трещинкам кливажа, по плоскостям напластования и по невидимым капиллярным каналам, создавая тем самым некоторое обогащение ртутью окружающих пород — ореолы рассеяния.

Но есть и еще одна причина, которая заставляет ожидать повышения среднего кларка ртути для окрестностей ртутных месторождений; это — высокая упругость ртутных паров, с которой приходится считаться при точных определениях ртути даже для низких и обычных температур (при 0° она составляет 0.00021 мм, при 20° — 0.0013 мм). Тем более высока эта упругость ртутных паров при температурах гидротермальных растворов, так как уже при 100° она составляет 0.28 мм ртутного столба, т. е. в 1 л воздуха может при этой температуре находиться 0.0033 г ртути в парах, а в 1 м³ соответственно 3.3 г.

В отсутствии свободного кислорода ртуть может улетучиваться в форме сульфида. Известно, что упругость паров HgS при 580° достигает 760 мм. При более низких температурах упругость ее соответственно меньше, но, как показал экспериментально Шрауф, уже при 237° в течение двух часов испарилось в условиях его опытов (при обычном давлении) 3.77% красного сульфида ртути. С ростом температуры скорость испарений быстро возрастает, и при 315° за 2 часа испаряется уже весь сульфид. Вполне вероятно, хотя прямого подтверждения этого опытом в литературе и нет, что и при более низких температурах (при обычном давлении) сульфид ртути может испаряться. Возможность этого особенно подчеркивается экспериментально доказанной (Ценгелисом) способностью сульфида ртути испаряться в вакууме даже при нормальной температуре (Mellor, 1929, стр. 950). Это указывает на заметную упругость паров HgS при обычных температурах. Концентрация паров HgS над растворами, конечно, сильно повышается с повышением температуры и в условиях гидротерм может быть значительной.

На значение переноса сульфида ртути в газообразной фазе для генезиса ртутных месторождений обращал внимание в свое время еще Шрауф при объяснении генезиса месторождений ртути в Идрии. Он считал, что часть киновари образовалась за счет сублимации первичной киновари при температурах, значительно более низких, чем точка кипения сульфида ртути, причем в холодных частях месторождений могло потом происходить осаждение паров в виде налетов киновари.

Таким образом, у нас есть основание ожидать, что над гидротермальным рудным раствором, содержащим ртуть, будет атмосфера паров сульфида ртути и, может быть, металлической ртути. Следовательно, в окружающие породы ртуть может попадать как в той, так и в другой форме.

Концентрация металла в атмосфере ртутных паров, сопровождающей горячий рудный раствор, в котором содержится ртуть, будет зависеть от температуры и от количества ртути в растворе. Мыслим и такой случай, когда почти вся ртуть практически перейдет в газовую фазу, т. е. раствор почти перестанет содержать ее. Но это могло бы, вероятно, иметь место лишь при несколько больших температурах — около 200° и выше. Способность проникать в окружающие породы у парообразной ртути значительно выше, чем у растворов ее, и таким

образом будут созданы благоприятные условия для широкой миграции ртути в окружающие и перекрывающие рудный бассейн породы.

Все сказанное дает нам право ожидать некоторого увеличения содержания ртути в окружающем данное месторождение пространстве по сравнению со средним кларком ее в земной коре.

С целью проверить эту идею, на Хпекском, а также на Казардикамском и Гапцинском месторождениях Дагестана нами отобраны были пробы окружающих пород — по профилям примерно вкрест простиранья месторождений. Анализы этих проб действительно показали значительное обогащение ртутью пород района месторождения. Так, для профиля через участок Латанхор (Хпекское месторождение) получены были следующие результаты (табл. 16).

Таблица 16

Содержание ртути в породах района месторождения Хпек.
Профиль на участке Латанхор.

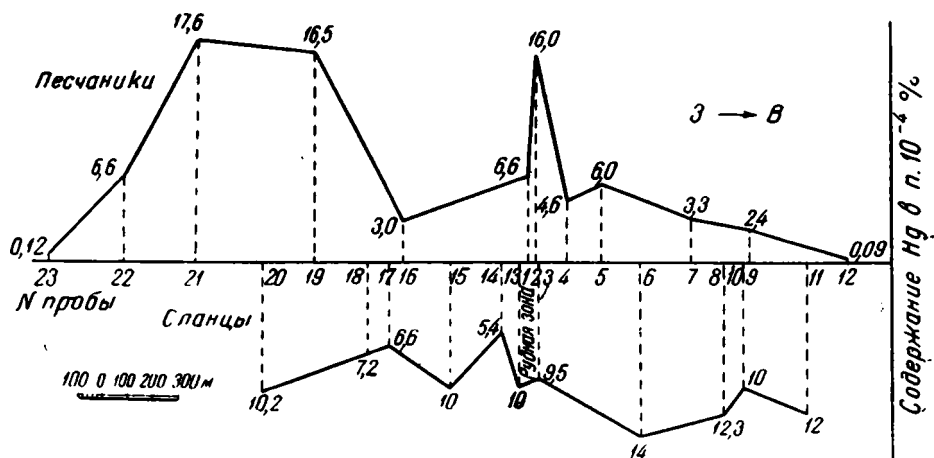
№ проб	Порода	Место взятия	Содержание Hg ‰ $n \times 10^4$	Примечание
№ 1	Песчаник № 9	Устье штольни № 3	6.6	На продолжении тектонической зоны
№ 2	Песчаник	В 20 м к востоку от № 1	16	
№ 3	Сланцы	В 7 м к вост. от № 2	9.5	
№ 4	Песчаник № 8	В 100 м к вост. от № 3	4.6	
№ 5	Песчаник № 7	" 130 " " от № 4	6.0	Сброс среди сланцев
№ 6	Сланцы	" 140 " " от № 5	14.0	
№ 7	Песчаник № 6	" 200 " " от № 6	3.3	
№ 8	Сланцы	" 130 " " от № 7	12.3	
№ 9	Песчаник № 5	" 100 " " от № 8	2.4	
№ 10	Сланцы	" 26 " зап. от № 9	10.0	
№ 11	"	" 22 " вост. от № 9	12.0	
№ 12	Песчаник № 3	" 160 " " от № 11	0.09	
№ 13	Сланцы	" 35 " зап. от № 12	10.0	
№ 14	"	" 70 " " от № 13	5.4	
№ 15	"	" 200 " " от № 14	10.0	
№ 16	Песчаники	" 190 " " от № 15	3.0	Образцы из делювия склонов
№ 17	Сланцы	" 55 " " от № 16	6.6	
№ 18	Сланцы	" 80 " " от № 17	7.2	Залегание нарушенное (более крутое)
№ 19	Песчаники (№ 11)	" 210 " " от № 18	16.6	
№ 20	Сланцы	В 200 " " от № 19	10.2	Из угленосной свиты, подстилающей хпекскую свиту
№ 21	Песчаники	" 270 " " от № 20	17.6	
№ 22	"	" 280 " " от № 21	6.4	
№ 23	"	" 300 " " от № 22	0.12	

В приведенных цифрах прежде всего обращает на себя внимание значительно повышенное, по сравнению со средним кларком земной коры, содержание ртути почти во всех пробах, взятых по профилю. Среднее содержание ртути из всех 23 проб по профилю длиной в 3170 м (1270 м от рудной зоны на восток и 1900 м на запад), составляет $8.3 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$, т. е. более чем в 100 раз превышает средний кларк ртути в земной коре ($7.7 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$). Лишь две пробы, а именно № 12 (песчаники по самой восточной границе профиля) и № 23 (песчаники на самой западной его границе) показали содержание, близкое к кларку, соответственно $9 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$ и $12 \cdot 10^{-6} \text{ ‰}$. Таким образом, факт значительного обогащения ртутью пород вблизи месторождения находит себе полное и яркое подтверждение.

Интересным является также несколько более высокое в общем содержание ртути в сланцах, по сравнению с песчаниками: среднее из анализов 11 сланцев дает $9.8 \cdot 10^{-4} \%$ ртути, а для 12 песчаников лишь $6.9 \cdot 10^{-4} \%$, т. е. почти на 30% меньше. Повышенное содержание ртути в сланцах по сравнению с другими осадочными породами объясняется, по нашему мнению, обоснованному в другом месте книги, высокой адсорбционной способностью коллоидального вещества сланцев по отношению к растворам ртути и ее парам.

При рассмотрении профилей отдельно для сланцев и песчаников (фиг. 8) бросается также в глаза, что ртуть в сланцах распределена более или менее равномерно (колебания процентного содержания в пределах от $5.4 \cdot 10^{-4} \%$ до $17.6 \cdot 10^{-4} \%$), в то время как у песчаников эти колебания происходят в более широких пределах (от $0.09 \cdot 10^{-4} \%$ до $17.6 \cdot 10^{-4} \%$).

В первом случае максимальное содержание превышает минимальное менее чем в 3 раза, тогда как во втором до 195 раз. Это можно



Фиг. 8. Геохимический профиль вкрест простирания Хпекского ртутного месторождения через Латанхор

объяснить, как нам кажется, более легкой проницаемостью песчаников для рудных растворов или паров, почему здесь связь содержания ртути с интенсивностью рудного процесса, вообще говоря, проявляется более интенсивно и наглядно.

Для песчаников мы хорошо наблюдаем два максимума: один из них (проба № 2) лежит на продолжении рудной тектонической зоны Латанхора и совершенно понятен, второй (пробы № 19—21) обнаруживается на расстоянии примерно около 1 км к западу от вышеуказанного рудного разлома и указывает, может быть, на существование другой рудной зоны, которая пока еще поисковиками не обнаружена, быть может, потому, что вследствие условий рельефа, наносов и густой растительности обнаружить ее можно будет лишь горными работами (канавами, штольнями), до сих пор здесь совершенно не производившимися.

На возможность новой рудной зоны (может быть, и нескольких) к западу от Латанхора указывают также и данные шлихового опробования, проведенного в 1939 г. силами геологоразведочной партии под руководством инж. Б. И. Сокова, которые показали широкое распространение зерен киновари не только к востоку от Главного Разлома, т. е. вниз по рр. Галай-вац и Рюгун-вац, но и к западу, т. е. вверх по речкам, что исключает возможность попадания киновари из рудной:

зоны упомянутого разлома. Интересно отметить, что наиболее богатое оруденение было найдено в делювии выше пункта взятия пробы № 17, т. е. несколько ниже намеченного нашими анализами второго максимума.

Значительное обогащение ртутью показал и другой геохимический профиль — вкрест простираения Хпекского месторождения вдоль ручья Галай-вац (табл. 17). В данном случае для анализа нами брались навески в 1 г (в первом случае они были по 100 г). Поэтому для Галай-ваца количественные выражения для содержания ртути удалось получить не для всех проб, а лишь для тех, в которых эти содержания были выше $1 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$.

Таблица 17

**Содержание ртути в породах профиля вдоль
ручья Галай-вац (Хпекское месторождение)**

№ пробы	Порода	Содержание Hg в % $n \times 10^4$
10	Сланцы	< 1
11	Песчаники	4.8
13	Сланцы	< 1
19	Песчаники	< 1
20	Сланцы	< 1
22	"	< 1
25	Песчаники	2.0
27	Сланцы	< 1
28	"	1.3
34	Песчаники	$n \cdot 100$
35	"	2.0
38	Сланцы	5.0
39	Песчаники	3.7
40	Сланцы	< 1
42	"	< 1
42/а	Песчаники	2.5
43	Сланцы	< 1
44	"	< 1
45	Песчаники	< 1
47	"	1.3
52	"	1.8
57	"	< 1

Как видно из табл. 17, среди 22 проанализированных проб, взятых по ручью Галай-вац, 10 проб показали содержание ртути больше $1 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$, т. е. содержание, в 14 и более раз превышающее средний кларк для земной коры. Таким образом, и здесь факт значительного обогащения окрестностей месторождения ртутью можно считать твердо установленным.

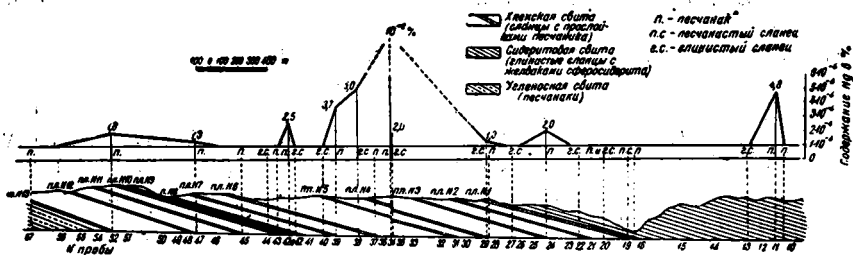
Проба № 34, показавшая особенно большое содержание ртути, относится к пласту песчаника, пересеченному в данном месте рудным сбросом, т. е. взята на непосредственном продолжении рудной зоны.

Места взятия проб и геология района видны из прилагаемого профиля фиг. 9.

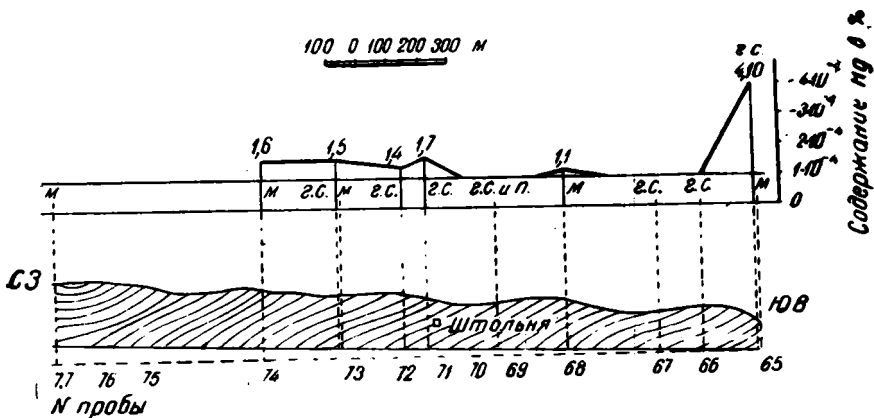
При рассмотрении профиля на фиг. 9 обнаруживается несколько большее обогащение ртутью участка профиля к западу от рудной зоны по сравнению с восточным участком. Это объясняется, по нашему мнению, характером тектоники окрестностей месторождения, именно восточным падением пластов пород, что должно было повести к отклонению поднимавшихся снизу растворов и газов на запад, по восстановлению пластов песчаников и сланцев.

Профиль по Галай-вацу обогащен несколько меньше, чем профиль по Латанхору. Это можно объяснить двумя причинами.

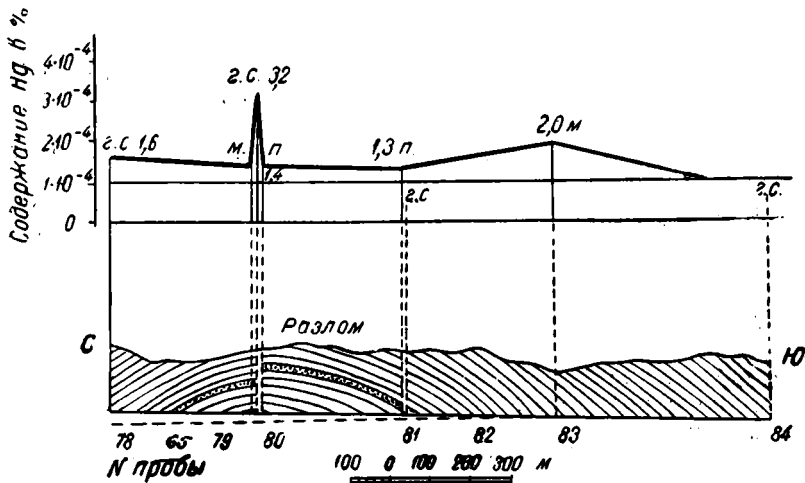
Можно исходить из предположения, что на участке Латанхор содержание ртути в подземных питающих источниках было выше, чем



Фиг. 9. Хпекское месторождение. Профиль вдоль ручья Галай-вац на участке Галай-вац. Это не согласуется, однако, с данными разведочных работ, которые, наоборот, рисуют наиболее обогащенной



Фиг. 10. Казардикамское ртутное м-ние (профиль по Рудному ручью) частью Хпекского месторождения участок Галай-ваца, а не Латанхора. Более вероятным кажется другое предположение. В отличие от



Фиг. 11. Казардикамское ртутное м-ние (профиль по Главному ручью)

Латанхора, где пробы пород брались на склонах горы, на участке Галай-ваца они брались в русле или почти в русле ручья. Вполне

естественно, что во втором случае ртуть, в каком бы виде она не находилась в горных породах, могла быть частично выщелочена водами ручья в течение многих тысячелетий его существования.

Заметное обогащение ртутью обнаружено было нами также в породах района Казардикамского месторождения (Дагестан), что видно из данных табл. 18 и профилей фиг. 10 и 11.

Таблица 18

Содержание ртути в породах профилей по Рудному ручью (№№ 65—77) и Главному ручью (№№ 78—84) (Казардикамское месторождение)

№ проб	Породы	Содержание Hg в % $n \times 10^4$
65	Сланцы	4.0
66	"	< 1
67	"	< 1
68	Мергели	1.1
69	Сланцы	< 1
71	"	1.7
72	"	1.4
73	"	1.5
73	Мергели	< 1
74	"	1.6
77	"	1
78	Сланцы	1.6
80	Мергели	1.4
80	Сланцы	3.2
81	Песчаники	1.3
83	Мергели	2.0
84	Сланцы	< 1

Железные охры из устья старой разведочной штольни в правом борту Рудного ручья показали содержание ртути $28 \cdot 10^{-4} \%$. Пробы №№ 78—80—81 относятся к антиклинальной складке пород, осложненной разломом; здесь наблюдается некоторое обогащение ртутью даже на фоне общей повышенной концентрации ее в районе.

Образцы песчаника, мергеля и глинистого сланца, взятые в 800 м к северу от сел. Казардикам, показали особо высокое содержание ртути, соответственно: $4.8 \cdot 10^{-4} \%$, $10 \cdot 10^{-4} \%$ и $9 \cdot 10^{-4} \%$.

Приведенный фактический материал доказывает, что район Казардикамского месторождения действительно имеет повышенный кларк ртути, и если бы геологическая обстановка здесь была благоприятна (например, были бы антиклинальные структуры, значительные по мощности пласты пористых песчаников и т. д.), можно было бы ожидать встретить довольно значительные по размерам месторождения. В действительности геологическая обстановка, повидимому, была недостаточна для этого благоприятной и потенциальные геохимические возможности района не могли реализоваться в форме подобных месторождений: встреченное в Казардикаме оруденение оказалось очень убогим.

Значительное обогащение ртутью показали и многие образцы пород, взятые нами в окрестностях ряда других ртутных месторождений Советского Союза. Приводим несколько примеров.

В боковых сланцах Талахианского месторождения (Грузия) нами найдены были следующие содержания ртути: $3.4 \cdot 10^{-4} \%$; $0.7 \cdot 10^{-4} \%$; $5.6 \cdot 10^{-4} \%$; $7.7 \cdot 10^{-4} \%$.

В боковых сланцах Мамисонского месторождения (Грузия) соответственно $0.8 \cdot 10^{-4} \%$ и $3 \cdot 10^{-4} \%$.

В глинистых сланцах Ак-Ташского месторождения (Ойротия) — $0.7 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$, а в известняках — $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$. В известняках Чаган-Узунского месторождения (Ойротия) — $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$, в песчаниках $0.35 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$. Спектроскопически эти пробы и некоторые другие давали яркие линии.

К тому же типу явлений относится повышенное содержание ртути в различных минералах ртутных месторождений, обнаруживаемое при их анализах. Таковы например, бариты Хайдаркана ($20 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$) и Ашата ($10.4 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$), кальциты Хайдаркана и Ак-таша (яркие и средние спектральные линии ртути), антимониты ряда месторождений и т. д. Поскольку ореолы рассеяния вокруг ртутных месторождений могут распространяться довольно далеко — на сотни метров и даже километры, очевидно, что обнаружение их путем анализа ряда образцов горных пород и минералов, взятых по тому или иному профилю изучаемого района, может помочь решить и обратную задачу — нахождения ртутных месторождений по ореолам рассеяния.

Большинство по простиранию и глубокие по падению зоны разломов, к которым приурочены многие ртутные месторождения, могут быть представлены рядом глубоких трещин и могут тянуться на десятки и даже сотни километров (ртутная зона Ферганы, Ойротии, Калифорнии и т. д.). Хотя в пределах подобных зон месторождения ртути чаще всего будут представлять лишь отдельные островки или звенья, мы можем все же предполагать, что кларки ртути для всей зоны должны быть повышенными. Можно ожидать, например, что на продолжении Главного антиклинала между Никитовкой и Нагольным краем будет наблюдаться обогащение пород и минералов ртутью, причем при некоторых благоприятных условиях (подходящие геологические структуры, особо повышенная концентрация ртути в растворах) возможным становится и образование месторождений ртути.

Этот вывод подтверждается изучением ряда образцов пород, проанализированных по нашему методу в нашей лаборатории аспирантом Харьковского университета Н. С. Бройдо, который в ряде проб песчаников, взятых примерно в 30 км от Никитовки, обнаружил содержание ртути в количестве от десятых до сотых долей процента, чем доказывалась возможность нахождения в некоторых из пунктов изученной части антиклинала промышленного оруденения.

Значительный интерес представляет с этой точки зрения и сильно повышенное содержание ртути в баритах Тюя-Муюна (Средняя Азия). Если отбросить предположение о том, что ртуть генетически связана с ураном и радием, что данными современной науки не подтверждено, и рассматривать ртуть в Тюя-Муюне как обычную, пришедшую с гидротермальными растворами с глубины, то мы можем это проявление оруденения рассматривать как самое восточное из известных сейчас звеньев большого Южноферганского ртутного пояса, т. е. имеем основание ждать наличия ртутных месторождений и на значительном расстоянии к востоку от известного Чаувайского ртутно-сурьмяного месторождения.

Высказанные выше соображения о первичных ореолах рассеяния вокруг ртутных месторождений и на продолжении их, очевидно, могут быть положены в основу гидраргирометрической съемки областей и районов, как одной из форм геохимического картирования и как одного из методов для поисков и разведок ртутных месторождений. Разработанные нами методы анализа позволяют произвести эту работу точно и быстро; если руководствоваться лишь пробами с повышенным содержанием ртути ($1 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$ и выше), что практически и является особенно интересным, то можно, ограничиваясь навесками

в 1—2 г, пользоваться экспресс-методом, производя анализы непосредственно в поле. При геохимическом картировании это, конечно, чрезвычайно удобно и ценно.

б) Вторичные ореолы рассеяния ртути.

В зависимости от формы переноса ртути вторичные ореолы рассеяния ее могут быть по крайней мере двух родов: химические, если перенос осуществляется в растворах, и механические, если происходит перенос киновари как таковой. Мы уже видели, что киноварь (и другие ртутные соединения) может переходить в растворы и что ртуть может мигрировать в такой форме. Часть ртути вместе с растворами может выноситься довольно далеко и попадать в конечном счете в реки, моря и океаны; другая часть ртути довольно быстро вновь переходит из растворов в твердые фазы, образуя те или иные ртутные минералы (самородную ртуть, киноварь, хлориды и т. д.) или адсорбируясь высокодисперсными коллоидальными системами, широко развитыми в зоне гипергенеза. Этот второй способ фиксации ртути из растворов является, повидимому, более распространенным и важным, чем первый. Поэтому определение содержания ртути в различных вторичных продуктах выветривания рудных месторождений и горных пород может также дать некоторые указания на близость коренного ртутного месторождения. К сожалению, практически этот вопрос совершенно не освещен и в нашем распоряжении пока нет экспериментальных данных, которые бы подтвердили этот теоретический вывод о химических ореолах рассеяния для ртути.

Зато нам очень хорошо известны, по их многочисленным проявлениям в зоне гипергенеза, механические ореолы рассеяния — россыпи киновари. Число россыпей киновари, известных в настоящее время, очень велико и в связи с проводимыми исследованиями постоянно возрастает. Эти ореолы рассеяния чрезвычайно важны в том отношении, что обнаружение их в высшей степени просто и систематическое изучение их сравнительно легко помогает найти сами коренные месторождения ртути, которые питали (или питают и сейчас) эти россыпи. Подробно этот вопрос рассмотрен нами в главе о поведении ртути в зоне гипергенеза.

Все сказанное выше дает нам основания выдвигать предлагаемый нами метод геохимического профилирования как один из способов, наряду со шлиховым, для поисков ртутных месторождений.

17. РТУТЬ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Одним из наименее освещенных в литературе вопросов является вопрос о поведении ртути в зоне гипергенеза. Почти все исследователи, которые занимались ртутью в природных условиях, ограничивались изучением генезиса месторождений и дальше этого обычно не шли, довольствуясь указаниями на то, что киноварь в условиях зоны гипергенеза является очень устойчивым минералом и что миграция ртути здесь совершается лишь чисто механическим путем, в форме самой киновари.

В действительности дело обстоит гораздо сложнее, и анализ имеющихся у нас фактов дает возможность наметить некоторые хотя бы общие черты той сложной картины, которую представляет поведение ртути в зоне гипергенеза. Ртуть в эту зону из более глубоких геосфер попадает в основном тремя путями: 1) с изверженными горными породами; 2) с сульфидными рудами, главным образом гидротермального типа, в том числе в форме собственно ртутных руд;

3) в газообразной форме через действующие вулканы и глубинные газовые струи.

Напомним, что преобладающее количество атомов ртути (больше 99% по весу) поступает в зону гипергенеза вместе с изверженными горными породами, распределяясь в них в общем довольно равномерно (около $1 \cdot 10^{-6} \%$), при среднем содержании в эффузивных основных породах в $9 \cdot 10^{-6} \%$ и в кислых интрузивных $6.3 \cdot 10^{-6} \%$, т. е. в среднем для всех пород $7.7 \cdot 10^{-6} \%$. С каждой тонной изверженных горных пород в зону гипергенеза приносится, таким образом, около 77 мг ртути (соответственно 215 т ртути на кубический километр изверженных пород).

О формах нахождения атомов ртути в изверженных горных породах мы пока можем только догадываться. Исходя из свойств ртути, мы можем предполагать здесь наличие по крайней мере трех видов нахождения ее, а именно: а) изоморфное вхождение в форме ионов и атомов в кристаллические решетки других минералов (замещение Са, Ва, Fe и др. элементов), б) в форме сульфида, как наиболее устойчивого из ее соединений, в) в форме свободных атомов, микроскопически рассеянных в пустотах горных пород.

Количественные соотношения между этими тремя формами нахождения ртути в горных породах нам на сегодня неизвестны и, конечно, меняются при переходе от одного типа пород к другому, поскольку они являются функцией физико-химических условий, в которых происходило образование пород.

Различные формы нахождения ртути будут вести себя в зоне гипергенеза, по крайней мере на первых стадиях гипергенеза горных пород, различно. Ртуть, которая входит изоморфно в кристаллические решетки других минералов, при разрушении последних, очевидно, потеряет связь с элементами, которые она замещала, что произойдет в силу различных химических свойств ртути, с одной стороны, и этих элементов (Са, Ва и др.), с другой. Вследствие совершенно ничтожного содержания ртути в горных породах и больших масс водных растворов, которые воздействуют на них в зоне гипергенеза, ртуть в конечном счете из горных пород перейдет в эти растворы, поскольку некоторое количество ртути растворимо в любых растворах, даже в дистиллированной воде, независимо от формы ртутного соединения (включая и металлическую ртуть). В таком виде ртуть попадет потом частью в гидросферу, большей же частью — в осадки, сорбируясь ими.

Если ртуть в горных породах присутствовала в форме свободных атомов (в жидком и газообразном состоянии), она, при действии на горные породы воды, также перейдет в раствор, чему, как мы знаем из опытов Штока, особенно будет способствовать свободный кислород зоны гипергенеза. Некоторая часть свободных атомов ртути, приходящих в соприкосновение с атмосферой, благодаря испарению непосредственно перейдет в атмосферу. Этот переход должен иметь место и в случае других форм нахождения ртути — всегда, когда в процессах миграции ртути она проходит через стадию свободного атомного состояния. Случай нахождения ртути в горных породах в форме сульфида мы рассмотрим позднее вместе с гипергенезом сульфидных месторождений, где ртуть присутствует также в форме сульфидов.

Что касается ртути, попадающей в зону гипергенеза из глубинных частей литосферы в форме паров вместе с другими газами через действующие вулканы и вместе с газовыми струями, то она, очевидно, попадает вначале в атмосферу, а в зону гипергенеза поступает в основном уже из этой последней, подчиняясь рассмотренным нами ранее законам равновесия ртути между атмосферой, гидросферой и литосферой.

Таким образом, во всех рассмотренных нами выше случаях гипергенеза будет иметь место переход ртути в растворы и миграция ее в форме тех или иных ионов или молекулярных соединений. На этом пути миграции атомов ртути в зоне гипергенеза имеются этапы, когда она переходит в твердую и газообразную фазы. Между всеми этими фазами существует равновесие.

Мы пока не знаем процессов, которые в зоне гипергенеза в указанных выше случаях вели бы к промышленным концентрациям ртути, хотя довольно значительные концентрации (до $n \cdot 10^{-4} \%$) все же иногда здесь наблюдаются: таковы коллоидальные сорбционные системы.

В отношении приведенных выше случаев гипергенеза в нашем распоряжении имелись лишь косвенные разрозненные факты и мы вынуждены были довольствоваться предположениями, исходя из них, а также общих соображений о химических и физических свойствах ртути. Гораздо полнее наши сведения о гипергенезе сульфида ртути — киновари, поскольку выяснение этого вопроса проще, чем в предыдущих случаях, и поскольку в этом отношении проведены были некоторые экспериментальные исследования как до нас, так и нами.

Результаты этих исследований, изложенные нами частью в докладе по геохимии ртути на XVII Международном геологическом конгрессе (Сауков, 1941), частью в статье «Об окислении киновари» (Сауков, 1940), сводятся к вопросу о поведении ртути в зоне окисления.

Поведение ртути в зоне окисления. В то время как вопрос о растворимости киновари в растворах сульфидов щелочей, а также в растворах, содержащих свободный хлор, можно считать решенным и экспериментально, и путем непосредственных наблюдений в природе, вопрос об отношении киновари к природным окислителям и о возможности миграции ртути в сульфатных водах остается почти совершенно неосвещенным. Ниже приводятся некоторые наши соображения по этому поводу, подкрепленные экспериментальными исследованиями.

В отличие от сульфидов других металлов, киноварь в зоне окисления довольно устойчива и минералогия зоны окисления ртутных месторождений, как правило, не сложна. К безусловно вторичным минералам этой зоны в месторождениях СССР относятся: самородная ртуть, амальгама серебра и каломель; предположительно также в некоторых случаях киноварь. В других странах известны еще окислы (монтроидит) и оксигалоиды (терлингуаит, игльстонит и клейнит), в месторождениях СССР пока не зарегистрированные.

В то время как для сульфидов других тяжелых металлов (например, Pb, Zn, Cu, Fe) характерно легкое окисление их с образованием соответствующих сульфатных растворов, дающих потом в результате последующих реакций целый ряд устойчивых, а потому и распространенных минералов, каковы сульфаты, карбонаты и вторичные сульфиды, для киновари эта схема большинством исследователей отрицается, во-первых, потому, что в природе неизвестны сульфаты и карбонаты ртути, а, во-вторых, — на основании экспериментальных исследований Т. Бродерика. Последний (Broderick, 1916) показал, что в то время как растворы $1/20 N HCl$ хотя и слабо, но действуют на киноварь, растворяя ее на холоду, растворы H_2SO_4 той же концентрации ни сами по себе, ни в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ на киноварь не действуют. Отсюда и сам Бродерик и другие исследователи, которые ссылаются на него, сделали вывод, что перенос ртути может совершаться в форме хлорида и невозможен в сульфатных водах.

Первая часть вывода Бродерика совершенно правильна и подтверждается как экспериментами, так и находками в природе хлоридов и

оксигалоидов ртути. Но нам представляется, что второй вывод Бродериком сделан неправильно и что возможность некоторой миграции киновари в кислых сульфатных водах не исключена, причем этот перенос может совершаться частью в форме сульфата ртути, частью в форме хлорида окиси.

Прежде всего, хотя сульфат ртути (HgSO_4) в растворах частично и гидролизуется с образованием основных трудно растворимых солей, однако, как показали наши (с Н. С. Крупенио) исследования, в растворе все же остается значительное количество ионов Hg^{2+} и $[\text{SO}_4^{2-}]$.

При обработке на холоду искусственно полученной HgSO_4 водой, а также нормальными и децинормальными растворами H_2SO_4 , в раствор всегда переходит довольно значительное количество сульфата, что видно, например, из данных табл. 19.

Таблица 19

Растворимость сульфата ртути

Растворитель	Содержание в растворе		Теоретическое количество SO_4 соответств. содержанию Hg	Избыток SO_4 против теоретического количества
	Hg, г/л	SO_4 , г/л		
H_2O	6.1899	4.0692	2.964	+ 1.1052
0. 1N H_2SO_4	7.8473	14.893	3.758	11.135
1N H_2SO_4	55.06	36.791	26.37	10.42

Последняя графа показывает, что действительно имеет место частичный гидролиз сульфата, с образованием некоторого избытка ионов SO_4 .

Таким образом, факт значительной растворимости сульфата ртути в кислых сульфатных водах не подлежит сомнению.

Переход ртути в сульфатные растворы может, конечно, идти не только так, как предполагал Бродерик, растворяя киноварь в растворах H_2SO_4 , но и другими путями. Это подтверждается нашими экспериментальными исследованиями над окислением киновари активными формами кислорода: озоном и перекисью водорода (на возможность медленного окисления киновари озоном указывал еще Шайльферт) (Mellor, 1922, 1929).

При опытах с озоном мы поступали следующим образом.

В высокий и узкий мерный стакан помещалось около 1.5 г киновари, предварительно очищенной от возможных примесей и измельченной. Затем в стакан наливалась дистиллированная вода (около 50 см³) и через тонкую стеклянную трубочку, доходившую почти до дна стакана, пропусклся из озонатора маленькими пузырьками озон, который и действовал на взвешенную в воде киноварь. Опыты велись при разных температурах, в том числе при 0°, 15° и 100°C. Во всех случаях через некоторое время можно было в растворе обнаружить присутствие ионов Hg^{2+} и SO_4^{2-} ; окисление проходило слабее всего при 100°, очевидно, вследствие разложения озона.

Опыты при обычной комнатной температуре дали результаты, приведенные в табл. 20.

Во всех опытах ион SO_4 в растворе определялся количественно в форме BaSO_4 ; ртуть в двух первых опытах констатирована качественно, в последнем — количественно. Из результатов опытов совершенно очевидно, что при окислении киновари озоном она медленно переходит в растворимый сульфат, который частично гидролизуется.

Влияние озона на растворимость киновари

Время про- пускания озона	Содержание в растворе		Теоретическое количество SO_4 соответств. содержа- нию Hg	Избыток SO_4 про- тив теоретического колич.
	Hg, г/л	SO_4 , г/л		
4 часа	Определено качественно	0.0165	—	Не определялся
10 ч. 30 мин.	Определено качественно	0.0247	—	Не определялся
17 час.	0.0353	0.0315	0.0169	0.0146

Другая серия опытов была проведена нами с окислением киновари перекисью водорода при температуре водяной бани и при 15° . Для этого мелко раздробленная киноварь, а также черный синтетически полученный сульфид ртути, в количестве 0,1—3 г помещались в маленькую колбу с притертой стеклянной пробкой; туда же вливался (в количестве 15—50 см³) водный раствор перекиси водорода той или иной концентрации (1—3%) и затем колба или помещалась на несколько часов на водяную баню, или же ставилась на несколько суток в спокойное место. Во всех опытах через некоторое время можно было в растворе обнаружить ионы Hg^{2+} и SO_4^{2-} , причем всегда наблюдался некоторый избыток ионов SO_4^{2-} , указывающий, как и в предыдущих опытах, на частичный гидролиз (табл. 21).

Таблица 21

Влияние перекиси водорода на растворимость киновари

Концен- трация H_2O_2 в %	Условия опыта	Содержание в растворе		Теоретическое колич. SO_4 соотв. содержанию Hg	Избыток SO_4 против теоретич. колич.
		Hg, г/л	SO_4 , г/л		
1	15 суток на холоду	0.067	0.01514	0.0321	0.0193
3	1 час 15 мин. на водяной бане	0.148	0.239	0.0710	0.169
2	10 суток на холоду	Определено качественно	0.107	—	Не определялся

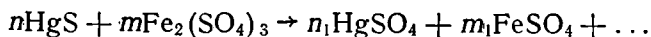
Этот процесс окисления киновари, наблюдавшийся в лабораторных условиях, безусловно, может идти и в природе, так как в воздухе и некоторых природных водах постоянно отмечается заметное содержание озона, а иногда и перекиси водорода (Mellor, 1922, стр. 891).

На особо важное значение активных форм кислорода в поверхностных процессах указывал неоднократно В. И. Вернадский. Он писал: «едва ли можно сомневаться, что озон играет огромную роль в процессах выветривания... хотя до сих пор природные реакции, идущие при его посредстве (кроме влияния на организмы), не изучены путем непосредственного наблюдения» (Вернадский, 1908).

Не исключена возможность, что окисление киновари в сульфат может происходить и непосредственно кислородом воздуха, но этот

процесс идет настолько медленно, что экспериментально пока не доказан. Затем нами (с Н. Х. Айдиньян) проведены были экспериментальные исследования по окислению киновари сульфатом окисного железа. Это соединение представляет особый интерес потому, что является в нисходящих рудничных водах сульфидных месторождений наиболее распространенным компонентом, образуясь обычно за счет окисления пирита как самих месторождений, так и вмещающих их пород. Роль сульфата окисного железа как природного окислителя для других, кроме киновари, сульфидов не вызывает сомнений и признается широко; но в отношении киновари в литературе имеется противоположный взгляд, основанный на упомянутых уже экспериментах Бродерика (Broderick, 1916), который, применяя очень грубую методику для обнаружения ртути при действии на киноварь смеси H_2SO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, такого окисления не обнаружил.

Чтобы изучить этот вопрос, нами проведены были лабораторные опыты взаимодействия раствора сульфата окисного железа и киновари в различных условиях: на холоду, при нагревании, при постоянном перемешивании током CO_2 , в отсутствии и в присутствии хлористого натрия. Мы предполагаем, что при взаимодействии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и HgS будет образовываться HgSO_4 , который частично перейдет в раствор, а сульфат окиси железа будет восстанавливаться до сульфата закиси, т. е. реакция пойдет по схеме



В присутствии NaCl ртуть в растворе должна находиться главным образом в форме HgCl_2 .

Доказательством хода реакций в таком именно направлении должно было служить, с одной стороны, наличие в растворе закисного железа, с другой стороны, — ртути.

Во всех опытах количество тонкоизмельченной киновари было 1 г; количество сульфата окисного железа варьировало в пределах от 0.25 до 2 г.

Первая серия опытов проведена была в следующих условиях. К навеске киновари, помещенной в мерную колбу, приливался подкисленный двумя каплями H_2SO_4 раствор сульфата окисного железа в воде в количестве 80 см³. Взяты были четыре колбы; концентрация раствора сульфата в них составляла соответственно (на 80 см³): 0.25 г, 0.50 г, 1.0 г, 2.0 г. Воздух из колб вытеснялся током углекислого газа, после чего горлышки колб закрывались притертыми пробками и заливались парафином.

В течение рабочего дня колбы по несколько раз встряхивались, чтобы перемешать их содержимое. Качественные пробы на закисное железо, взятые через 1 и 3 дня, дали отрицательные результаты. На пятый день были обнаружены следы закисного железа; содержание его с течением времени все повышалось, что легко было обнаружить при действии на каплю испытуемого раствора красной кровяной солью. Через месяц произведено было количественное определение образовавшегося закисного железа, для чего из каждой колбы взято было по 10 см³ раствора и оттитровано 0,001 N KMnO_4 из микробюретки. Еще через месяц вновь определено было количество закисного железа в растворе, а также перешедшая в раствор ртуть. Так как количество ртути было очень мало, определение ее производилось нефелометрически в форме соли Рейнеке, для чего ртуть из раствора предварительно адсорбировалась двуокисью марганца, затем отгонялась в стеклянной трубке, растворялась в HNO_3 и нефелометрировалась.

Предварительное отделение ртути от раствора в данном случае было необходимо потому, что содержащееся в растворе в больших количествах железо давало с солью Рейнеке сильно окрашенный раствор, который непосредственно нефелометрировать было затруднительно.

Результаты опытов продолжительностью 1 мес. и 2 мес. представлены в табл. 22.

Таблица 22

Результаты опытов по окислению киновари сульфатом окисного железа
(в отсутствии NaCl)

Количество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 80 см ³ раствора, в г	Количество FeO в растворе через 30 дней, в г	Количество FeO в растворе через 60 дней, в г	Количество Hg в растворе через 60 дней, в г
0.25	0.001325	0.001728	14.2
0.5	0.001613	0.001936	20.1
1.0	0.001901	0.002361	12.6
2.0	0.001786	0.002045	20.6

Таблица показывает, что восстановление железа, а следовательно, и окисление киновари действительно происходит. Низкие цифры для ртути в растворе объясняются, в первую очередь, гидролизом сульфата окисной ртути с переходом в труднорастворимую в воде основную соль состава $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$.

Так как в природных водах обычно содержится значительное количество хлоридов, особенно NaCl, представлялось интересным провести вышеуказанные опыты в присутствии этого соединения. Теоретически здесь можно было допустить образование, в результате реакций окисления, хорошо растворимого и устойчивого хлорида окисной ртути, что должно было привести вообще к повышенному, по сравнению с первой серией опытов, содержанию ртути в растворе.

Опыты второй серии велись совершенно таким же образом, как и в первом случае; только к растворам предварительно добавлялось по 1 г NaCl.

Результаты опытов через 1 мес. и 2 мес. представлены в табл. 23.

Таблица 23

Результаты опытов по окислению киновари сульфатом окисного железа (в присутствии NaCl)

Количество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 80 см ³ раствора, в г	Количество FeO в растворе через 30 дней, в г	Количество FeO в растворе через 60 дней, в г	Количество Hg в растворе через 60 дней, в г
0.25	0.00346	0.01037	281
0.50	0.00397	0.02065	177
1.0	0.00305	0.03340	310
2.0	0.00357	0.01382	347

Сравнение табл. 23 и 22 показывает, что присутствие в растворе NaCl способствует реакции окисления киновари; через 2 месяца количество восстановленного железа в этом случае увеличилось в 6—14 раз, а содержание ртути в растворе поднялось даже в 9—24 раза.

Одна серия опытов поставлена была при нагревании до 60—70°. Для этого раствор помещался в колбу Эрленмейера и подогревался на электрической плитке до указанной температуры при постоянном пропускании через раствор пузырьков углекислого газа, чем обеспечива-

лось постоянное перемешивание раствора и создавалась инертная среда. Нагревание производилось в общей сложности около 8 часов.

Результаты опытов приведены в табл. 24.

Таблица 24

Результаты опытов по окислению киновари сульфатом окисного железа при нагревании

Количество $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 80 см ³ раствора, в г	В отсутствии NaCl		В присутствии NaCl	
	Количество FeO в растворе, в г	Количество Hg в растворе, в γ	Количество FeO в растворе, в г	Количество Hg в растворе, в γ
0.25	0.00484	17.6	0.01206	73.6
0.50	0.00480	38	0.01210	56.8
1.00	0.00690	30.2	—	—
2.00	0.00490	41.6	—	—

Нагревание, как и следовало ожидать, значительно ускоряет реакцию окисления киновари. Из проведенных нами опытов можно было сделать следующие основные выводы:

1. При действии на киноварь раствора сульфата окисного железа происходит окисление киновари в сульфат окиси ртути, который частично гидролизуется, частично растворяется в воде.

2. Присутствие в растворах хлористого натрия значительно ускоряет реакцию окисления киновари и увеличивает растворимость ртути.

3. Повышение температуры ускоряет указанные реакции.

4. Основываясь на проведенных опытах, можно ожидать, что природные воды, обычно содержащие в растворе сульфат окисного железа и хлориды, способны переводить ртуть из киновари в растворимое состояние, в форме которого (в виде HgSO_4 и, особенно, HgCl_2) она может мигрировать.

Ртуть, при окислении перешедшая из киновари в растворимый сульфат и хлорид, естественно может дать другие вторичные минералы. Ими могут быть в условиях восстановления самородная ртуть, а при взаимодействии с сульфидами других металлов — сульфид ртути.

На возможность образования самородной ртути вследствие легкой восстанавливаемости сульфатов (и хлоридов) ртути указывали, например, Эммонс (1935) и С. С. Смирнов (1936); образование сульфида ртути при взаимодействии ее сульфатов с сульфидами других металлов следует из положения ртути в ряду Шюрмана.

Присутствие в сульфатных водах ионов хлора несомненно будет способствовать растворению образующихся при гидролизе основных сернокислых солей ртути; перенос ее будет осуществляться здесь уже частично в форме хлорида, причем может пойти значительно дальше в силу большей устойчивости хлорида по сравнению с сульфатом. Это мы наблюдаем, например, в случае образования каломели в Никитовке, что было доказано Е. С. Федоровым (1907).

Вообще миграция ртути в форме сульфата, ввиду его малой устойчивости, повидимому, не идет далеко и образование из него самородной ртути или сульфида происходит, как правило, вблизи первичной киновари, которая дала начало сульфату. Поэтому отделить в природе первичные сульфиды ртути от вторичных трудно, хотя в некоторых случаях это все же возможно. Бесспорно вторичной является киноварь, описанная Беккером (Becker, 1888, стр. 307) из старой, заброшенной штольни рудника Нью-Идрия — в виде корок среди эпсомита и других вторичных минералов, отложившихся уже после проходки этой штоль-

ни. Вторичной является также киноварь в железной шляпе Семенова Бугра в Нагольном Кряже, что доказано Я. В. Самойловым (1908). Далее, вторична, вероятно, киноварь, встречающаяся в виде мельчайших кристалликов и зернышек на некоторых сульфатах в старых подземных выработках Никитовки, хотя здесь частично она могла быть перенесена и чисто механически. Очень возможно также, что прав Я. В. Самойлов, допуская, что киноварь, связанная в Никитовке с накритом, также является вторичной. И, наконец, возможно, что землстая порошковатая киноварь, отмеченная рядом исследователей для многих месторождений ртути, в том числе у нас для Хайдаркана, Чауая, Куршурли и др., также является более поздней, вторичной, связанной с выщелачиванием первичной киновари. Ряд случаев бесспорно вторичной киновари в иностранных месторождениях приведен также в цитированной выше работе Бродерика (Broderick, 1916).

Если образование вторичных сульфидов ртути не всегда устанавливается с достаточной легкостью, то выщелачивание киновари из самых поверхностных горизонтов месторождений часто не вызывает сомнений. Небольшое, но бесспорное выщелачивание мы знаем для месторождений Ферганского пояса (особенно для Хайдаркана и Чауая), где руда выходит непосредственно на поверхность; особенно же хорошо оно иллюстрируется на туркменских месторождениях Кара-Ельчи и Куршурли, где образцы, взятые с поверхности, представляют совершенно пористую массу с явными следами интенсивного выноса киновари, которая сохранилась лишь в виде порошковатой, очень дисперсной массы (может быть вторичный продукт) и чрезвычайно редко — в форме реликтов кристаллов.

Такое выщелачивание может происходить в результате окисления киновари по одной из намеченных выше схем, причем, как ясно из предыдущего, мы едва ли в общем случае будем иметь образование зсны вторичного ртутного обогащения: скорее мы встретимся с обеднением месторождения, связанным с испарением образующейся при этом самородной ртути. И лишь при особо благоприятных обстоятельствах можно ожидать более значительной миграции ртути в нижние горизонты месторождений, где она может давать несколько повышенную концентрацию металла; возможные случаи этого перечислены выше. Выщелачивание киновари может происходить и другими путями, например, действиями растворов, содержащих свободный хлор или сернистые щелочи, но эти причины менее универсальны, чем постоянное воздействие на киноварь на поверхности земли активных форм кислорода.

Нельзя забывать возможности и непосредственного растворения киновари в воде, которое тоже поведет к выщелачиванию верхних горизонтов ртутных месторождений; но это действие воды протекает при безусловном влиянии окислителей.

Относительно поведения в зоне гипергенеза других, более редких ртутных минералов непосредственные экспериментальные данные отсутствуют, и здесь мы можем высказать лишь некоторые общие соображения, исходя из свойств этих минералов и немногочисленных полевых наблюдений.

Самородная ртуть и ее амальгамы с золотом, серебром и элементами платиновой группы образуются в зоне гипергенеза и, очевидно, являются в общем в ней устойчивыми по крайней мере до тех пор, пока не изменятся существенно физико-химические условия среды. При изменении их могут иметь место испарение ртути, растворение ее в природных водах и иногда, может быть, образование других ртутных вторичных минералов: киновари или метациннабарита при наличии H_2S или ионов серы, каломели — при наличии свободного хлора,

а также монтронидита, что доказано Вудхаузом для месторождения Сан Матео (Калифорния): Селенид ртути (тиманнит), теллурид (колорадоит) и сульфо-селенид (онофрит), образование которых происходило в гидротермальных условиях, в зоне гипергенеза, очевидно, будут неустойчивы и, повидимому, будут изменяться аналогично сульфиду ртути, с которыми имеют много общего в химическом отношении. Как и для киновари, мы здесь можем ожидать прохождения через стадии растворимых соединений типа 'сульфатов, т. е. образования селенатов, и теллуратов ртути. Вследствие значительно большей устойчивости теллурата ртути по сравнению с сульфатом, в результате реакций окисления колорадоита может иногда образоваться и сохраняться редкий минерал магнолит Hg_2TeO_4 . Хлорид ртути — каломель, очень легко восстанавливается. Эммонс (1935), например, указывает, что каломель «в течение нескольких лет выделяет микроскопические шарики самородной ртути даже на воздухе».

Каломель в условиях избытка свободного кислорода может, повидимому, иногда также окисляться до эглестонита $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$, что подтверждается фактами нахождения кристаллов последнего в ассоциации с каломелью, именно на ее кристаллах. Повидимому, металлическая ртуть, хлориды, оксихлориды и окислы ртути могут переходить один в другой, в зависимости от химизма среды, и могут, с другой стороны, являться продуктами гипергенного изменения киновари и блеклых ртутных руд. Этим объясняется совместное нахождение всех указанных вторичных минералов ртути в единственном в своем роде месторождении Терлингва в Техасе.

Что касается сульфосолей — шватцита и ливингстонита, образовавшихся в мезотермальных условиях, то они в зоне гипергенеза, повидимому, являются неустойчивыми и переходят в другие минералы, причем ртуть, видимо, предварительно отделяется в форме сульфида. Эммонс, Линдгрэн и другие исследователи признают, что киноварь действительно может образовываться за счет разрушения ртутной блеклой руды; в этом убеждает постоянное присутствие в месторождениях, содержащих ртутный тетраэдрит (шватцит), также и киновари, которая здесь, вероятнее всего, является вторичной.

Важным типом гипергенеза месторождений киновари является механогенез — механический перенос киновари под влиянием силы тяжести, обычно при содействии движущихся вод, в результате чего образуются различные типы россыпей (элювиальные, делювиальные и аллювиальные), которые могут рассматриваться как механические ореолы рассеяния около месторождений ртути. При подходящих условиях рельефа россыпи с киноварью образуются около всякого ее коренного месторождения. Являясь достаточно устойчивой в химическом отношении, киноварь долгое время может сохраняться в россыпях и может иногда мигрировать на значительное расстояние от коренных месторождений. Правда, киноварь является довольно хрупким минералом, поэтому слабо противостоит механическим воздействиям и довольно быстро крошится и перетирается между обломками других, более крепких минералов и горных пород россыпи, так что часто уже на близком расстоянии (сотни метров) от коренного месторождения теряется для невооруженного глаза, переходя в мельчайшую пыль, которая, естественно, гораздо легче подвергается уже и химическим воздействиям растворов и окисляющих веществ. Но вместе с устойчивыми вмещающими минералами, особенно внутри рудного кварца, киноварь может механически мигрировать и на большие расстояния, освобождаясь от защитного действия этих минералов иногда вдалеке от коренного месторождения, на расстоянии даже нескольких километров от него.

Количество известных уже сейчас россыпных месторождений киновари велико; оно гораздо больше, чем число известных коренных месторождений.

Киноварь в шлихах является довольно обычным минералом для целого ряда больших районов, например, у нас в Забайкалье (Сауков, 1930; Пресняков, 1928), в Ойротии (Кузнецов, 1934, 1936, 1937), в Дагестане, Грузии, в Донбассе, на Урале и т. д. Нахождение ее является прямым указанием на существование где-то в районе, обычно поблизости, коренных месторождений киновари, питающих (или раньше питавших) эти россыпи.

Большой удельный вес киновари (8,2) и ее совершенно исключительный, отличный от всех других минералов красный цвет, позволяют, с одной стороны, легко собрать ее в тяжелой фракции шлиха и, с другой, легко отличить от других минералов даже невооруженным глазом. Поэтому, даже при ничтожном содержании киновари в россыпях ее легко обнаружить уже в полевых условиях, при наличии лишь обычного промывного ковша. Промывкой значительных количеств песков удается, как убедились мы при разведке Нерчинского месторождения, совершенно свободно констатировать и грубо количественно определять киноварь при содержании ее в россыпях до одной десятичной доли процента, а иногда и еще ниже.

Из сказанного выше вытекает, что шлиховой метод может быть рекомендован как один из лучших методов обнаружения коренных месторождений киновари. Можно привести ряд примеров, когда коренные месторождения были обнаружены именно шлиховым методом. Таково, например, Акташское месторождение в Ойротии, обнаруженное А. С. Мухиным в 1935 г. в результате систематического изучения шлихов горных рек — притоков р. Чуи (Сауков, 1936; Кузнецов, 1936). Таков ряд коренных жил с киноварью, обнаруженных нами в 1929 г. при систематической расшурфовке и изучении шлихов россыпей на Нерчинском месторождении (Сауков, 1930). Таково Исовское коренное месторождение киновари на Урале, обнаруженное в 1939 г. на основании находок киновари в платиноносных россыпях, где она известна была уже давно, и т. д.

Киноварь в россыпях истирается, подвергается химическим воздействиям и постепенно переходит в растворы. Из растворов ртуть частично захватывается сорбционными коллоидальными системами, широко развитыми в зоне гипергенеза, частично же может достигать озер, морей и океанов, поступая, таким образом, в гидросферу и поддерживая в ней, вместе с ртутью, поступающей другими путями, соответствующее равновесие.

Не исключена возможность, что в процессе окисления киновари в россыпях может образовываться также самородная ртуть, но скорость ее образования в большинстве случаев будет, по видимому, все же значительно меньшей, чем скорость испарения, почему случаи нахождения самородной ртути в россыпях чрезвычайно редки. Самородная ртуть может получаться из растворов в зоне гипергенеза также и в результате процессов восстановления ее органическими веществами, поскольку последние здесь обычно присутствуют и поскольку почти все растворимые соединения ртути сравнительно легко могут быть восстановлены сперва до закисной, а затем и до самородной ртути.

Если в россыпи присутствуют золото и серебро, металлическая ртуть, образующаяся тем или иным путем из киновари, может образовать с ними соответствующие амальгамы. Случаи нахождения амальгам золота и серебра в россыпях известны, хотя иногда происхождение их может

быть объяснено и другим путем: действием искусственно полученной металлической ртути, занесенной человеком при разработке россыпей благородных металлов, на эти последние.

18. СОРБЦИЯ РТУТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ СИСТЕМАМИ

На протяжении настоящей монографии нами неоднократно отмечалось большое значение явлений сорбции для объяснения некоторых особенностей в поведении ртути на земной поверхности. Так например, с явлениями сорбции ртути из растворов мы связывали обогащение ею глинистых сланцев и, как следствие этого, дефицит ртути в гидросфере. Здесь уместно будет привести еще ряд примеров, которые должны иллюстрировать ту же самую мысль о крупной роли сорбционных процессов.

Значение явлений сорбции особенно велико в том случае, когда сорбент находится в высокодисперсном состоянии. Такому условию хорошо удовлетворяют широко развитые в зоне гипергенеза коллоидальные системы, образующиеся как дисперсионным путем — в результате раздробления кристаллических фаз, так и конденсационным путем — укрупнением молекул растворенных веществ. Примерами коллоидальных систем в зоне гипергенеза могут являться: почвы, глины, илы, гидраты окислов железа и алюминия, гидраты двуокиси марганца и т. д. Все они могут сорбировать из растворов те или иные ионы, в том числе и катионы ртути, и, следовательно, как в них самих, так и в продуктах, которые образуются из них в дальнейшем в результате различных процессов метаморфизма (например, в сланцах, железных и марганцевых рудах и т. д.), мы имеем основания ожидать повышенных содержаний некоторых сорбированных элементов, среди них — ртути. Имеющийся в нашем распоряжении материал вполне подтверждает этот вывод.

Так например, из 12 проанализированных нами образцов марганцевых руд из различных месторождений СССР большинство содержит ртути свыше $1 \cdot 10^{-4}$ ‰, как видно из данных табл. 25 (навески от 1 до 50 г).

Таблица 25

Содержание ртути в марганцевых рудах

№ п/п	Руда	Месторождение	Содержание Hg. в ‰ $n \times 10^{-4}$
1	Пирролизит	Чиатури, рудник № 26 Перевиси-пласт	0.36
2	Марганцовая руда	Чиатури. Шукрути. Бельга черная	0.53
3	"	Никополь	2.87
4	"	Кульм, Ю. Урал	0.98
5	"	Мазульское м-ние. Зап. Сибирь	3.50
6	"	"	4.25
7	"	"	1.2
8	"	Чеболды	5.1

В остальных 4 образцах (из Бостокского и Мазульского месторождений) при навесках в 1 г ртуть обнаружена не была, так как содержание ее было меньше $1 \cdot 10^{-4}$ ‰. Таким образом, факт значительного обогащения марганцевых руд ртутью можно считать в общем установленным: среднее содержание ртути в исследованных образцах получено в пределах от $1.6 \cdot 10^{-4}$ ‰ (для 12 образцов) до $2.4 \cdot 10^{-4}$ ‰ (для 8 образцов).

Отметим, что Ноддаки в гаусманите из Лонгбана (Швеция) нашли $4 \cdot 10^{-4}$ ‰ ртути.

Довольно обычны высокие содержания ртути также в бурых железняках. Нами проанализированы были на ртуть 22 образца железных руд из Халилова, Аккермана и Орловки (Ю. Урал), полученные от А. Яницкого и В. Калганова, а также из Кара-Сандыка и Кутан-Булака (Казахстан), переданные А. Яншиным. Анализы велись из навески в 1 г, поэтому количественно удавалось определять лишь содержания больше $1 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$, констатированные в 11 образцах (табл. 26).

Таблица 26

№ п/п	Руда	Месторождение	Содер- жание Hg в ‰ $n \times 10^{-4}$
1	Гидрогетит-хлоритовая	Халилово, Орловское местор., дудка № 26	3.4
2	Бобово-оолитовая с карбонатами	Халилово, Орловское местор., железорудный карьер	4.0
3	Бобово-осолитовая	Там же	4.8
4	Железная руда	Мало-Халилово, участок А, проба 25	4.4
5	" "	Там же, проба 26	2.3
6	" "	Аккерман, проба 2	2.5
7	" "	проба 4	1.1
8	" "	Н. Петропавловское, проба 1	4.7
9	" "	Кара-Сандык, проба 41	4.0
10	" "	" "	3.9
11	Оолитовая бобовая	Кутан-булак, проба 48	2.4

В остальных проанализированных железных рудах содержание ртути оказалось меньше $1 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$. Следовательно, и в данном случае мы имеем значительную концентрацию ртути, которая для 11 приведенных выше образцов в 15—60 раз превышает средний кларк ртути в земной коре. Особо высокие содержания ртути найдены были нами в илах источников Рычал-су (в Дагестане) — $30 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$, а также в глинистых образованиях на сланцах около тех же источников — $20 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$. В данном случае особо высокие концентрации объясняются, вероятно, повышенным содержанием ртути в термальных источниках Рычал-су, расположенных в районе с повышенным кларком ртути вообще, недалеко от известного ртутного месторождения Хпек.

Все упомянутые выше случаи обогащения ртутью — глинистых сланцев, железных и марганцевых руд и илов мы объясняем сорбцией ртути из растворов. С целью подтвердить эту мысль, нами проделаны были непосредственные опыты по сорбции ртути из растворов различными высокодисперсными минеральными системами, в том числе: природными марганцевыми рудами, сланцами, мелко раздробленным гранитом и габбро и свежееосажденным гидратом окисного железа. Сущность опытов сводилась к следующему. В водный раствор (50 см^3), содержащий последовательно 50 γ , 500 γ , 5000 γ и 20 000 γ ртути в форме HgCl_2 , помещалось 0.5 г тонкоизмельченного сорбента и смесь перемешивалась встряхиванием. После оседания сорбента из прозрачного раствора отбирались 5—10 см^3 и в них нефелометрически с солью Рейнке (после подкисления HNO_3) определялась ртуть. Разница в содержании ртути в первоначальном и конечном растворах дает то ее количество, которое было поглощено изучаемым веществом.

В опытах с 50 γ вся ртуть была сорбирована, и в растворах после этого ее нельзя было обнаружить даже качественно. То же самое было

с 500 γ; лишь в опыте с гранитом в растворе осталось ничтожное количество ртути, во всех же остальных случаях ртуть в растворах не была обнаружена. Но в опытах с 5000 γ ртути все растворы после обработки ими порошков различных изучаемых веществ показали наличие в растворе некоторого количества ртути, оставшейся не сорбированной, как видно из следующих цифр:

	Осталось Hg	Сорбировано Hg
Марганцовая руда из Чиатур	200 γ	4800 γ
Гранит	173	4827
Глинистый сланец	82	4918
Габбро	77	4923

Все же предел насыщения при этом еще не был достигнут, как показали опыты с растворами, содержащими 20 000 γ ртути. Из таких растворов сорбировано:

Марганцовой рудой 6.200 γ, т. е. 1.24‰ от навески		
Сланцем 7.010 " " 1.40‰ " "		
Fe (OH) ₃ (искусств.) 8.160 " " 1.63‰ " "		

Мы не входим сейчас в обсуждение этих цифр, не пытаемся разграничивать процессы, которые при этом происходят, на химические и физико-химические и не хотим сказать, что под термином «сорбция» в данном случае не скрываются и некоторые другие явления; мы хотим лишь отметить, что системы с достаточно большой удельной поверхностью, будь то собственно коллоидальные системы или продукты измельчения заведомо кристаллических минералов, обладают способностью поглощать в значительном количестве ртуть из раствора, что не может, конечно, не иметь большого значения в геохимии ртути.

Связь атомов ртути с изученными нами сорбентами сравнительно слабая и они легко могут быть в значительной массе вытеснены другими катионами. Так например, путем 15-кратного промывания насыщенным раствором NaCl марганцовой руды и глинистого сланца, насыщенных предварительно ртутью указанным выше способом, удалось удалить почти всю ртуть: количество ртути, оставшейся после обработки, составляло в марганцовой руде $1 \cdot 10^{-2}$ ‰, а в глинистом сланце — $5 \cdot 10^{-3}$ ‰, что представляет совсем незначительную величину по сравнению с первоначальным содержанием ртути в сорбенте (1.24‰ для марганцовой руды и 1.40‰ для сланца).

Ввиду того, что природные растворы в зоне гипергенеза гораздо богаче другими катионами, чем ртутью, очевидно, что путем сорбции здесь не могут образоваться особенно высокие концентрации ртути, подобные тем, какие могут быть получены в лабораторной обстановке при отсутствии других катионов, которые могли бы вытеснить ртуть; однако некоторое обогащение все же может иметь место, что мы и наблюдаем в действительности.

На проведенные нами небольшие эксперименты в этой области и полученные результаты, понятно, надо смотреть как на предварительный, скорее качественный, чем количественный материал, однако выводы, которые мы делаем из них, повидимому, останутся в силе и после более детальных и технически более совершенных опытов.

19. ИЗОМОРФИЗМ РТУТИ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Здесь предстоит рассмотреть две группы явлений: возможность изоморфного вхождения в ртутные минералы других элементов и возможность вхождения ртути в другие минералы. Основным положением изоморфизма, как известно, является следующее определение (в формулировке А. Е. Ферсмана, 1934): «Элементы могут замещать друг друга в кристаллических постройках, когда они принадлежат к одному и тому же состоянию решетки и когда радиусы их ионов (или атомов) являются близкими друг другу». Исходя из этого основного положения мы и рассмотрим указанные две группы явлений и попытаемся чисто теоретическим путем предсказать возможность изоморфизма ртути и других элементов, а затем рассмотрим имеющийся на этот счет фактический материал.

Близость размеров радиусов ионов или атомов (смотря по типу кристаллической решетки) еще не определяет неизбежности явлений изоморфизма в обычном понимании этого слова: требуется, чтобы в растворе в момент кристаллизации присутствовали в достаточном количестве атомы или ионы обоих элементов, и замещаемого, и замещающего. В условиях земной коры в любом расплаве или растворе в том или ином количестве присутствуют все химические элементы, но главным образом в состоянии крайнего рассеяния; между тем, когда мы говорим об изоморфизме, то обычно предполагаем вхождение в данную кристаллическую решетку довольно значительных количеств изоморфного элемента, значительно превосходящих его кларк в состоянии рассеяния. Так например, индий изоморфно входит в цинковые обманки в количестве от тысячных до десятых долей процента при кларке его в земной коре в $1 \cdot 10^{-5} \%$. Следовательно, в растворе, из которого кристаллизовался сфалерит, содержание индия было значительно выше, чем средний его кларк в земной коре. Лишь при этом условии в сфалеритах получались более высокие концентрации индия, чем среднее содержание его в земной коре, т. е. имел место изоморфизм в обычном понимании этого слова.

Бесспорно, в таком определении изоморфизма имеется известная условность; однако практически это полезно, так как позволяет явления изоморфного вхождения атомов или ионов в кристаллическую решетку отличать от совокупности сложных и не всегда ясных явлений микрокосмических рассеяний, на которые обращал внимание В. И. Вернадский (1927) и которые обычно не связаны с концентрацией атомов, т. е. содержание последних отвечает средним кларкам.

В связи с разбираемым вопросом уместно упомянуть совершенно правильную аналогичную идею, которую развивал в последние годы П. П. Пилипенко (1937). Исходя из теоретических представлений об изоморфизме в сфалерите, галените и халькопирите, П. Пилипенко наметил список элементов, которые должны в них присутствовать. Спектральные исследования подтвердили часть предполагаемых выводов; но оставались некоторые элементы, которые теоретически должны были присутствовать в решетках указанных минералов, но практически не были обнаружены. Таковы: ртуть, которая примененным методом не была обнаружена в сфалеритах, молибден и галлий, отсутствующие в халькопирите, и некоторые другие элементы.

В отношении ртути сейчас можно утверждать, что выводы автора покоились на неправильных фактах, полученных при недостаточно чувствительном методе исследования; в отношении же других элементов сомнения П. Пилипенко остаются в силе, и он, по нашему мнению, совершенно прав, когда для объяснения указанного явления выдвигает идею физико-химического парагенезиса. Он указывает, что «определя-

ющими моментами для совместного нахождения тех или иных элементов являются не только сходство их атомных величин (радиусы ионов, атомов и пр.), но также и те физико-химические условия, в которые поставлена данная комбинация химических элементов. Быть может, физико-химические факторы (первоначальный состав, температура и давление) играют даже преобладающую роль в сортировке элементов в пределах земной коры, создавая большие геохимические области элементов (зоны магмы, гидротерм, выветривания и пр.), в то время как структура атома, так сказать, моделирует этот большой процесс дифференцировки элементов, отсеивая более мелкие группы элементов, близких друг к другу по атомным объемам и т. п.».

Следовательно, рассматривая изоморфизм ртути и других элементов, мы должны считаться не только с кристаллохимической стороной дела, но и с физико-химическими условиями, которые господствовали в момент кристаллизации данного минерала, в первую очередь, повидимому, с химизмом раствора.

Нельзя также забывать, что радиусы атомов и ионов являются функцией температуры и давления, и значения радиусов при обычных условиях, которые даются нам таблицами В. М. Гольдшмидта, будут несколько иными при других условиях. Например, петрографам хорошо известен изоморфизм калия и натрия в полевых шпатах при высоких температурах. Этот изоморфизм доказан и непосредственно экспериментальным путем Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным на хлоридах калия и натрия. Повидимому, при высоких температурах радиусы ионов этих элементов настолько сближены, что изоморфизм возможен. Наоборот, при обычных температурах радиусы указанных ионов сильно различаются ($r_{\text{Na}} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}} = 1,33 \text{ \AA}$) и изоморфизм невозможен.

Все эти хорошо известные выводы обобщены были еще в 1910 г. в таблицах эмпирических изоморфных рядов В. И. Вернадского. Тем не менее мы сочли необходимым напомнить об этих идеях, которые, к сожалению, обычно забываются при рассмотрении конкретных вопросов изоморфизма.

Переходя к изоморфизму ртути и других элементов, мы должны прежде всего констатировать слабую изученность этого вопроса с указанной выше точки зрения: мы не знаем, как изменяются радиусы атомов и ионов ртути и других элементов в зависимости от термодинамических условий. Поэтому мы вынуждены базироваться лишь на тех данных, которые получены для обычных температур и давлений. Правда, изменения радиусов в пределах тех невысоких температур, с которыми мы имеем дело в случае ртутных минералов, повидимому, будут незначительными, однако они все же будут, и в дальнейшем, при более углубленной проработке этого вопроса, с ними придется, вероятно, считаться.

Начнем с рассмотрения вопроса об изоморфном вхождении других элементов в киноварь, являющуюся важнейшим ртутным минералом. Решетка ее может рассматриваться как деформированная решетка хлористого натрия, в которой вместо ионов натрия стоят ионы ртути, а вместо ионов хлора — ионы серы, причем последние несколько сдвинуты, так что получается гексагональный тип решетки (Реми, 1935). Кратчайшее расстояние Hg—S составляет в киновари $2,52 \text{ \AA}$. Имея эти данные, нетрудно сделать вывод, что решетка киновари относится к атомному типу. В самом деле для случая ионной решетки мы бы получили $d_i = r_{\text{Hg}} + r_{\text{S}} = 1,12 + 1,74 = 2,86 \text{ \AA}$. Для случая атомной решетки соответственно будем иметь: $d_A = 1,55 + 1,0 = 2,55 \text{ \AA}$. Второе предположение оказывается более правильным, так как теоретические расчеты почти точно отвечают эмпирически полученным результатам, чего нет в случае ионной решетки.

Для киновари мы имеем, следовательно, очень сильную поляризацию, которая приводит к значительному сокращению междоузльных расстояний (2.52 Å вместо 2.86 Å) и к переходу ионной решетки в атомную. Таким образом, рассматривая явления изоморфного вхождения разных элементов в решетку киновари, мы должны считаться с атомным характером решетки и, следовательно, должны принимать во внимание размеры атомов, а не ионов.

Принимая для атома ртути $r = 1.55 \text{ Å}$, мы видим, что существует целый ряд халькофильных элементов, радиусы атомов которых сравнительно близки к указанной величине. Таковы: Cd (1.52), Zn (1.87), Pb (1.74), In (1.57), Sn (1.58), Sb (1.61), As (1.40), Tl (1.71), Ge (1.39), Ag (1.44), Au (1.44), Ga (1.38), элементы платиновой группы (1.32—1.38).

Несколько дальше по размерам атомов стоят следующие элементы, которые в условиях гидротермального процесса также являются халькофильными: Fe (1.27), Co (1.26), Ni (1.24), Cu (1.28), Mn (1.30), Bi (1.82).

Как видим, у элементов первой группы размеры атомов отличаются от атома ртути не больше чем на 15%; для второй группы эта разница повышается до 20%. Имеющийся для проверки этих выводов фактический материал далеко недостаточен, однако он позволяет все же сделать некоторые заключения, в основном подтверждающие теоретические выводы.

Количество изоморфных примесей в киновари, повидимому, всегда невелико; во всяком случае, все исследователи, которые имели дело с достаточно чистой киноварью, отмечают, что ее состав почти полностью отвечает теоретической формуле HgS и что, как правило, обычным химическим путем примеси обнаружить не удастся.

В известной сводке Дельтера (Doelter u. Leitmeier, 1925) среди восьми приведенных анализов киновари лишь в двух имеются определения других, кроме Hg и S, элементов. Так, в анализе № 2 (Клапрот, 1807 г., образцы из Идрии) указаны еще: Cu (0.02%), Fe_2O_3 (0.20%), Al_2O_3 (0.55%), C (2.30%), SiO_2 (0.65%) и H_2O (0.73%). Как видно из цифр, анализ относится не к чистой киновари, а к руде, которую обозначают в Идрии терминами Korallenerz, Ziegelerz и др. В анализе № 4 (Джон, 1810 г., образцы из Японии) помимо Hg (78.40%) и S (17.50%) даются: Cu (0.20), Fe_2O_3 (1.70), Mn_2O_3 (0.20), Al_2O_3 (0.70), CaO (1.30). Этот анализ, повидимому, также относится к киновари, загрязненной большим количеством посторонних примесей. Интересны в обоих анализах указания на присутствие меди, хотя количество ее во втором анализе нам представляется сильно завышенным.

Однако имеется целый ряд спектральных исследований кристаллов киновари, где можно говорить о достаточной чистоте материала и где обнаруженные элементы можно относить за счет эндокриптии.

Так, Р. Дрейер (1939) изучил спектроскопически киноварь из 20 месторождений, причем качественно установил постоянное присутствие в ней следующих тяжелых металлов: Fe, Cr, Mn, Ag, Cu, Zn, Ni, Ge, Pb, Co. Из них заметно концентрируются Cu, Pb, Co, Ge, Ag; причем, как отмечает Дрейер, эта концентрация характерна для образцов киновари, взятых из различных месторождений. Автор считает, что с этими примесями связаны различные оттенки в окраске киновари.

Е. Е. Захаров (Захаров и Королев, 1940) приводит два спектральных анализа образцов киновари из Никитовки (табл. 27).

По нашей просьбе С. А. Боровик произвел спектральные анализы киновари некоторых месторождений СССР (Никитовки, Хайдаркана, Чаган-Узуна и Акташа). Предварительно измельченные зерна киновари подвергались обработке слабой соляной кислоты, чтобы удалить рас-

Спектральные анализы киновари из Никитовки (Н. В. Лизунов)

	As	Sb	Te	Pb	Bi	Ag	Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Al
1. Киноварь в кварце	+	следы	—	+	много	много	+	следы	следы	+	+	+
2. Киноварь в каолините	+	+	—	+	следы	следы	+	следы	следы	+	+	+

творимые примеси (карбонаты, гидраты и т. д.). Результаты анализов сведены в табл. 28.

Таблица 28

Спектральные анализы киновари из месторождений СССР (С. А. Боровик)

Месторождение	Ni	Cu	Sn	Ti	Ag	Cr	Ga	Ca	Al
Никитовка	—	+	—	+	—	—	—	+	+
Хайдаркан	—	+	+	+	—	—	—	+	+
Чаган-Узун	+	+	—	+	+	+	—	+	+
Акташ	—	+	—	+	—	—	+	—	—

После исключения литофильных элементов (Ca, Al, Si, Mg), которые дают несоизмеримые с киноварью решетки и, вероятно, попали в киноварь как посторонние примеси, остается довольно обширный список элементов, обычно присутствующих в киновари в количествах, которые могут быть открыты спектральным путем.

Среди них особенно бросается в глаза медь; она обнаружена всеми без исключения исследователями во всех без исключения изученных образцах.

Что касается других тяжелых металлов, то они присутствуют в определенных количествах не всегда, очевидно, в связи с отмеченными уже различиями в содержании этих элементов в гидротермальных растворах в момент осаждения киновари. Так например, в СССР никель и хром обнаружены лишь в киновари из Чаган-Узуна; там они присутствуют в значительных количествах в боковых змеевиковых породах. Ни тот, ни другой из этих элементов не обнаружен в киновари из Ак-Таша, Никитовки и Хайдаркана, где геологическая обстановка в этом отношении иная, чем в Чаган-Узуне. Понятно с той же точки зрения нахождение в киновари из Никитовки мышьяка и сурьмы, которые являются здесь вообще довольно распространенными элементами. Менее понятны для киновари данного месторождения свинец, висмут и серебро, так же как и олово для Хайдаркана. Как ни отрывочны имеющиеся в нашем распоряжении факты, они все же подтверждают возможность изоморфного вхождения в кристаллическую решетку киновари целого ряда атомов других халькофильных элементов, если последние имелись в достаточном количестве в рудоносном растворе.

Считать этот вопрос окончательно решенным, конечно, нельзя; приведенные нами данные служат лишь косвенным доказательством возможности изоморфного вхождения в кристаллы киновари других элементов. Окончательное доказательство изоморфизма будет дано в том случае, если удастся искусственно получить кристаллы киновари с примесью указанных элементов, атомы которых должны быть расположены в узлах кристаллической решетки, что может быть доказано рент-

геновским путем. Пока этого не сделано, мы вынуждены довольствоваться собиранием фактов и толкованием их с точки зрения господствующих теорий.

Но уже и сейчас можно отметить, что изоморфизм в киновари, если он имеет место, носит, повидимому, довольно ограниченный характер, судя по всегда малым концентрациям примесей, которые мы условно считаем изоморфными.

Изоморфное вхождение посторонних элементов в кристаллическую решетку метациннабарита изучено, естественно, еще меньше, поскольку данный минерал является гораздо менее распространенным, чем киноварь. Возможность изоморфизма здесь также не подлежит сомнению и особенно хорошо иллюстрируется очень редким минералом гвадалказаритом (Гвадалказар и Кулебрас, Мексико, Левиглиани в Тоскане), который по своим кристаллографическим свойствам близок к метациннабариту, но содержит довольно значительные количества Zn (до 4%) и немного Fe. М. Хенглейн (Doelter u. Leitmeier, 1925) приводит следующие три анализа гвадалказаритов в %d (№ 1 из Гвадалказара, № 2 — из Кулебрас, № 3 — из Астурии):

	1	2	3
Fe	следы	—	1.04
Zn	4.23	2.09	3.32
Cd	следы	—	—
Hg	79.73	83.9	79.69
Se	1.08	следы	—
S	14.58	14.01	14.97
	99.62	100.00	99.02

Изоморфизм Zn и Hg можно объяснить в данном случае близостью атомных радиусов этих элементов и одинаковым типом кристаллической решетки метациннабарита и сульфида цинка (тип цинковой обманки; координационно число = 4).

Переходя к изоморфному вхождению ртути в кристаллические решетки минералов других элементов, мы должны прежде всего обратить внимание на те же трудности, с которыми мы встретились при рассмотрении изоморфизма в киновари: у нас часто нет твердой уверенности в том, что ртуть входит в эти минералы именно как изоморфная примесь, а не как тонкая механическая примесь в форме, например, киновари. Причины этого лежат, с одной стороны, в малой изученности самих природных фактов, относящихся к нахождению ртути в других минералах, а, с другой стороны — в отсутствии экспериментальных исследований в этой области.

Примером изоморфизма ртути и меди, а также и ряда других халькофильных элементов могут служить блеклые руды. Типичный их представитель — шватцит, $3(\text{Cu}_2, \text{Hg})\text{SSb}_2\text{S}_3$, представляющий гетраэдрит, в котором часть меди изоморфно замещена ртутью (в количестве до 24%). Поскольку в блеклых рудах медь обычно замещена частично также и на Fe, Zn, Ag, Pb, Mn, реже на Co и Ni, мы можем говорить об изоморфизме ртути и с указанными элементами.

В известной сводке Дельтера (Doelter u. Leitmeier, 1925) приведены анализы 28 блеклых ртутных руд; в них содержание ртути колеблется от 0.52% до 14% d. Авторы отмечают, что небольшое содержание ртути характерно для большинства и таких блеклых руд, которые не относятся к группе собственно ртутных.

Во всех проанализированных нами образцах блеклых руд также

найлены были повышенные содержания ртути, что видно из следующей сводки:

1. Есауловка, Нагольный краж	$2.8 \cdot 10^{-4}$ ‰ Hg
2. Березовское месторождение, Урал	$4 \cdot 10^{-4}$ ‰ „
3. Благодать, Урал	$7 \cdot 10^{-4}$ ‰ „
4. Чирагидзор, Азербайджан	$> 100 \cdot 10^{-4}$ ‰ „
5. Николаевский рудник, Алтай	$43 \cdot 10^{-4}$ ‰ „
6. Березовский рудник, Алтай	$5 \cdot 10^{-4}$ ‰ „
7. Югославия	$> 100 \cdot 10^{-4}$ ‰ „

Ноддаки в блеклой руде из Тироля обнаружили $540 \cdot 10^{-4}$ ‰ ртути.

Таким образом, ртуть в блеклых рудах присутствует всегда, даже и в том случае, когда район вообще не обогащен ртутью и отсутствуют собственно ртутные месторождения. Для мезотермальных месторождений, как мы видели, в случае повышенных содержаний ртути в исходном растворе формой концентрации вначале является именно ртутная блеклая руда, из которой потом уже образуются киноварь и другие ртутные минералы.

Вообще наличие ртути в блеклых рудах является правилом, и мы можем рассматривать эти минералы как одну из наиболее важных форм концентрации ртути на геохимических стадиях процессов, предшествующих эпитеpмальной, когда ртуть выделяется преимущественно уже в форме простого сульфида киновари.

Интересный пример изоморфизма ртути, никеля, кобальта, меди, свинца и серебра представляют также описанные для Боливии Гордоном в 1926 г. селенид никеля — пенрозеит и Герценбергом и Альфельдом в 1935 г. — блоккит. Баннистер и Хей (Bannister a. Hey, 1937), детально изучившие ряд образцов этих минералов в химическом, кристаллографическом и рентгеновском отношении, доказали, что оба эти минерала идентичны и различаются лишь количественными соотношениями элементов, изоморфно замещающих друг друга. Общая формула минерала RSe_2 , где $R = Ni, Cu, Pb, Ag, Hg, Co$. Для 6 приведенных в цитированной работе анализов блоккита и пенрозеита процентное содержание элементов колеблется в пределах:

Ni	8.89 — 14.09
Cu	3.55 — 7.84
Pb	0.35 — 17.13
Ag	2.04 — 7.78
Hg	1.41 — 4.12
Co	0.52 — 2.45

Рентгеновское исследование показало, что указанный минерал относится к кубической системе и по типу решетки близок к пириту, точно так же, как и искусственно полученный $NiSe_2$, от которого он несколько отличается только размерами элементарной ячейки.

Изоморфизм ртути, с одной стороны, и золота, серебра, меди, свинца и таллия, с другой, в условиях областей метаморфизма (высокое давление и не очень высокая температура) и магматизации (высокие температуры и давления) отмечал уже давно В. И. Вернадский в своих известных таблицах изоморфных рядов (10-й изоморфный ряд). В коре выветривания указанные элементы, согласно В. И. Вернадскому, не изоморфны, и соответствующие твердые растворы (изоморфные соединения), очевидно, должны распадаться. Иллюстрацией этого может служить, например, распад ртутных блеклых руд, образующихся в мезотермальных условиях и в коре выветривания распадающихся на ряд более простых соединений, в том числе сульфид ртути — киноварь.

Помимо приведенных выше случаев изоморфизма ртути с другими

халькофильными элементами, мы можем довольно определенно говорить еще о двух случаях изоморфизма, экспериментально подтвержденных нами и касающихся изоморфизма ртути с барием и кальцием, элементами уже литофильными. Привожу описание наших исследований в этой области, для случая барита несколько подробнее изложенных в одной из предшествующих работ автора (Сауков, 1939).

Нами изучены были на содержание ртути бариты различных месторождений СССР, полученные из Минералогического музея АН СССР, из музея Московского геолого-разведочного института (через Н. А. Смольянинова), от ряда экспедиционных работников и заимствованные также из собственных сборов. Насколько мне известно, в литературе никаких указаний на содержание ртути в баритах не имеется. Однако исследования в этом отношении в свое время производились К. А. Ненадкевичем, который, пользуясь разработанным им чрезвычайно чувствительным спектральным методом определения ртути, впервые констатировал ее наличие в баритах и флюоритах некоторых месторождений. К сожалению, исследования К. А. Ненадкевича до сих пор не опубликованы.

При исследованиях нами применялись два метода: спектральный метод К. А. Ненадкевича — для качественного и грубоколичественного определения, и разработанный нами нефелометрический метод определения малых количеств ртути — для количественных определений.

Результаты тех и других определений приведены в табл. 29.

Таблица 29

Результаты определения ртути в некоторых баритах СССР

Месторождение	Характеристика баритов	Результаты спектрального анализа (характеристика спектральной линии ртути)	Результаты количественного анализа (содержание ртути в ‰)
1 Тюя-Муюн, Главная жила	Желто-бурый	Очень яркая	$1.9 \cdot 10^{-2}$
2 " " "	Коричневый	Очень яркая	$1.7 \cdot 10^{-3}$
3 " " "	Баритовый туф	Яркая	
4 " " "	Красный	Яркая	$8.5 \cdot 10^{-4}$
5 " " "	Молочно-белый	Выше средней	$5.6 \cdot 10^{-4}$
6 " " "	Белый, листоватый	Яркая	$6.4 \cdot 10^{-4}$
7 Тюя-Муюн, Большая баритовая пещера	Зонарный	Слабая	
8 " Академическая жила		Средняя	$5 \cdot 10^{-4}$
9 Ашат, Туркестанский хребет	Белый, сплошной	Очень яркая	$1.0 \cdot 10^{-3}$
10 Хайдаркан, Сев. поле	Белый	Очень яркая	$2 \cdot 10^{-3}$
11 Парвинское месторождение, Тадж. ССР	Оптический	Средняя	$2.4 \cdot 10^{-3}$
12 Куликолон, Тадж. ССР	Белый 1 генерации	Очень яркая	$1.5 \cdot 10^{-3}$
13 " "	Почти прозрач. 2 генерации	Средняя	
14 " "	Прозрачный 3 генерации	Выше средней	$7.2 \cdot 10^{-4}$
15 Баритовая копь, Ю. Урал	Голубовато-белый	Средняя	$2.8 \cdot 10^{-4}$
16 Аскызский округ, Зап. Сибирь		Средняя	$1.5 \cdot 10^{-4}$
17 Новый Карантин, Крым	Барит с халцедоном	Почти яркая	$3.4 \cdot 10^{-4}$
18 Мангышлак, Кара-тау	Барит с железными охрами	Почти средняя	

В таблицу не вошли многие случаи, когда бариты при спектральном исследовании обнаруживали слабые линии ртути или даже отсутствие их. Таковы бариты: Оленьего острова (Карелия); Слюдянки (Забайкалье); Салаира; Чувашских степей; Кузнечихи (Челябинской обл.); Коктебеля, Катырта-Сарая, Керчи и др. месторождений Крыма; Сабрегело и Локнари (Грузия); Джесказгана, Бадама, Кзыл-Эспе, Найзатаса, Майкаина (Казахстан); Такели и Айубинского, Барнаваджского и др. (Таджикистан); Арпаклена (Туркмения). В этих баритах содержание ртути меньше $1 \cdot 10^{-5} \%$.

Бариты ртутных месторождений Хайдаркана и Ашата, хотя в них включений киновари не заметно было даже при изучении под микроскопом, для большей гарантии предварительно, после тщательного измельчения, несколько раз обрабатывались царской водкой. Не удавалось убрать ртуть указанным способом и из других баритов. Отсюда вытекало предположение, что ртуть входит в кристаллическую решетку барита, как изоморфная примесь.

Если мы обратимся к радиусам ионов, то имеем для Ba — 1.43 Å для Hg^{2+} — 1.12 Å. Для одновалентной ртути радиус иона неизвестен, да этот ион едва ли и существует (Реми, 1935). Нами совместно с Н. С. Крупенио, а затем с Н. Х. Айдиньян проведены были опыты по синтезу сернистого бария из растворов в присутствии солей одновалентной и двухвалентной ртути. В первом случае $BaSO_4$ осаждался из раствора $Ba(NO_3)_2$ в присутствии $HgNO_3$ посредством Na_2SO_4 ; во втором случае осаждение $BaSO_4$ производилось из раствора в присутствии $HgCl_2$ тоже сульфатом натрия.

Осадки в том и другом случае очень тщательно промывались, несколько раз обрабатывались царской водкой, а также азотной кислотой при нагревании и на холоду, чтобы убрать всю ртуть, которая не вошла в кристаллическую решетку.

В результате во всех опытах с двухвалентной ртутью оказалось, что она в полученном барите не содержится; это подтверждалось как спектроскопическим методом К. А. Ненадкевича, так и нашим нефелометрическим.

Наоборот, одновалентная ртуть постоянно и в довольно значительных количествах входила в синтетический барит, причем ее количество колебалось в зависимости от условий и скорости осаждения. К тем же выводам в общих чертах пришел и К. А. Ненадкевич.

Результаты наших опытов сведены в табл. 30.

Таблица 30

Результаты синтеза $BaSO_4$ в присутствии разных солей ртути.

Дата опытов	Синтез $BaSO_4$ в присутствии:	Результаты спектрального анализа на ртуть	Результаты количеств. анализа на ртуть
25/X 1937	Hg^{1+}	Очень яркая линия	0.0027%
	Hg^{2+}	Слабая "	Не обнаружено.
4/I 1938	Hg^{1+}	Очень яркая "	0.065%
	Hg^{2+}	Слабая "	Не обнаружено.
25/XI 1938	Hg^{1+}	Очень яркая "	0.51%

Из приведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Одновалентная ртуть может изоморфно входить в сульфат бария.
2. Двухвалентная ртуть не входит изоморфно в решетку сульфата бария.

3. Если образование природных баритов происходит в присутствии солей закисной ртути, имеет место «захват» ртути кристаллической решеткой барита. Очевидно, чем больше было ртути, тем больше ее (до известного предела) будет захвачено баритом. Поэтому бариты вблизи ртутных месторождений и вообще в районах с повышенным кларком ртути будут обогащены ртутью и, следовательно, иногда могут являться индикаторами при поисках ртутных месторождений. Примерами могут служить многие бариты Средней Азии.

4. Исключительно высокое содержание ртути в некоторых баритах Тюя-Муяна частично объясняется может быть указанной выше причиной, но не исключена возможность и других объяснений, в том числе основанных на наличии здесь богатых радиоактивных руд. Для того чтобы решить последний вопрос, необходимо определить изотопический состав ртути в баритах Тюя-Муяна, что и предполагается сделать при первой возможности.

На первый взгляд кажется, что изоморфизм одновалентной ртути и двухвалентного бария противоречит правилу полярного (направленного) изоморфизма, которое требует предпочтительного вхождения высоковалентного иона на место низковалентного. Кроме того, возникает вопрос о компенсации зарядов, поскольку вхождение Hg^{1+} на место Ba^{2+} создает как будто избыток отрицательных зарядов над положительными.

В действительности эти кажущиеся противоречия легко устранить, если обратиться к природе одновалентной ртути.

Как недавно выяснилось (Реми, 1935), во всех соединениях одновалентной ртути, строение которых удалось выяснить, два атома ртути связаны непосредственно, и поэтому эмпирическая формула HgX (X — одновалентный анион) должна быть заменена формулой Hg_2X_2 или $\text{X} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{X}$. Электрохимически ртуть здесь одновалентна, но по существу ее ионы двухвалентны, т. е. в растворах и кристаллических решетках мы имеем не Hg^{1+} , а $(\text{Hg}_2)^{2+}$.

Рентгенометрическое изучение структур галогенидов одновалентной ртути (например, Hg_2Cl_2) показало, что атомы ртути в них действительно расположены попарно, по схеме $\text{X} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{X}$, т. е. что ртуть представлена в виде $(\text{Hg}_2)^{2+}$.

Исходя из этих представлений, мы можем объяснить и изоморфизм ртути и бария. Мы можем представить себе, что в кристаллической решетке барита на место ионов Ba^{2+} становится указанная группа $(\text{Hg}_2)^{2+}$ (или $-\text{Hg} - \text{Hg}-$). Суммарный заряд этой группы такой же, как и у иона бария, следовательно, отпадает возражение против правила полярного изоморфизма и нет надобности каким-то образом компенсировать заряды. Но при этом как будто возникает возражение другого рода — с точки зрения радиусов ионов, поскольку один ион Ba ($r = 1.43 \text{ \AA}$) мы замещаем на два иона Hg^{2+} ($r = 1.12 \text{ \AA}$). Однако, если мы обратимся от радиусов к объемам ионов, тогда нетрудно рассчитать, что объем одного иона бария будет почти точно отвечать объемам двух ионов ртути ($2.1, 12^3 = 2.8$; $1.43^3 = 2.9$), и тогда указанное возражение отпадает.

Нами изучался также вопрос об изоморфизме ртути и кальция. Еще в 1923 г. К. А. Ненадкевич, пользуясь разработанным им спектральным методом определения малых количеств ртути, обнаружил присутствие ее во флюоритах Слюдянки.

Изоморфизм ртути (Hg^{2+}) и (Ca^{2+}) казался вполне вероятным, учитывая близость радиусов того и другого иона (соответственно 1.12 и 1.06 $\text{ \AA}$) и одинаковую валентность. Это предположение, а также указанное открытие К. А. Ненадкевича натолкнуло нас на мысль изучить

на содержание ртути флюориты различных месторождений СССР. При изучении нами применялся в основном спектральный метод К. А. Ненадкевича, в случае же повышенных содержаний ртути — определение проводилось количественно. Результаты приведены в табл. 31.

Таблица 31

Результаты определения ртути во флюоритах
из месторождений СССР.

№ п/п.	Место взятия образца	Характеристика спектральных линий ртути
1	Белуха, Забайкалье, флюоритово-вольфрамитовая жила	Средняя яркость
2	Джида, Забайкалье, флюорито-халцедоновая жила	Слабая
3	Аурахмат, Казахская ССР	Выше слабой
4	Тарбальджей, Забайкалье	Выше слабой
5	Бадам, Казахская ССР	Выше средней ($7 \cdot 10^{-4} \%$ Hg)
6	Коунрад	Слабая
7	Дер. Коротнева, р. "Осуга (раговкит)	Выше слабой
8	Куликолон, Тадж. ССР (флюорит прозрачный)	Выше слабой
9	Куликолон, Тадж. ССР (флюорит фиолетовый)	Почти средняя
10	" (флюорит голубой)	Почти средняя
11	Изумрудные копи, Урал	Слабая
12	Айубинское полиметаллическое месторождение, Тадж. ССР	Выше слабой
13	Лянарское месторождение, Узб. ССР	Выше слабой
14	Слюдянка, Байкал	Выше слабой

Из приведенных данных видно, что содержание небольших количеств ртути во флюоритах является довольно обычным явлением. Это содержание, оценить которое можно примерно пределами от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4} \%$, в ряде случаев превышает средний кларк ртути в земной коре.

С целью доказать прямым путем возможность изоморфизма ртути и кальция, нами с Н. С. Крупению был произведен синтез CaF_2 в присутствии солей окиси и закиси ртути. Для этого к раствору CaCl_2 добавлялся раствор NaF в присутствии, в одном случае HgNO_3 , а в другом — HgCl_2 . Выпадал осадок CaF_2 , в котором потом, после дительной отмывки его уксусной кислотой и водой и просушивания, определялась ртуть.

Результаты получились следующие:

		Спектральная линия	Содержание Hg
I опыт	1) $\text{CaF}_2 + \text{Hg}^{1+}$	очень слабая	$2 \cdot 10^{-3} \%$
	2) $\text{CaF}_2 + \text{Hg}^{2+}$	выше средней	
II опыт	3) $\text{CaF}_2 + \text{Hg}^{1+}$	очень слабая	$2.3 \cdot 10^{-3} \%$
	4) $\text{CaF}_2 + \text{Hg}^{2+}$	выше средней	

Как видим, экспериментальные исследования подтверждают возможность изоморфизма ртути и кальция, причем при сравнении с ранее разобранным нами случаем изоморфизма ртути и бария мы наблюдаем существенное различие как в самом количестве ртути, которая изоморфно может входить в кристаллические решетки барита и флюорита, так и в характере самой ртути, одновалентной для барита и двухвалентной для флюорита.

Указанными случаями, где изоморфизм ртути подтвержден не только изучением природных объектов, но, в случае бария и кальция, и не-

посредственными экспериментальными исследованиями по синтезу барита и флюорита, наши знания об изоморфном вхождении ртути в кристаллические решетки других минералов собственно и ограничиваются.

В целом ряде других случаев мы пока можем только предполагать изоморфизм. Так например, можно предположительно отнести за счет изоморфизма обогащение ртутью некоторых кальцитов, взятых в пределах ртутных месторождений (Хайдаркана, Акташа и др.). Может быть изоморфизм ртути и кальция имеет место и в ряде других кальциевых минералов, в том числе не только гидротермальных, но и более высокотемпературных, например, в плагиоклазах, пироксенах и т. д., поскольку, как мы видели, в горных породах, содержавших эти минералы, ртуть встречается.

Но это предположение нуждается еще в более серьезных, непосредственных доказательствах.

То же самое относится к изоморфизму ртути и бария в силикатах: например, может быть, ртуть эндокрипно входит в калиевые полевые шпаты, замещая в них присутствующий там барий; но не исключена возможность изоморфного замещения здесь одновалентной ртутью также и калия.

Однако во всех подобных случаях, так же как и в случае барита и кальцита, мы едва ли можем ожидать значительных количеств ртути, изоморфно замещающей указанные элементы, хотя бы ее концентрации в растворе или расплаве в момент формирования решеток и были довольно значительны.

В основе такого представления лежат, с одной стороны, рассмотренные уже нами факты и, с другой стороны, — теоретические представления об ограничении изоморфизма при наличии ионов разных типов, что имеет место в данном случае, когда халькофильная ртуть, с большой величиной поляризации, входит в кристаллические решетки, построенные ионами типа благородных газов, с гораздо меньшими значениями величин поляризации. На это в свое время обращал внимание В. М. Гольдшмидт.

Мы видели, что ртуть является довольно распространенной примесью в различных сульфидах: пирите, халькопирите, сфалерите, галените и т. д.

Приведенные нами раньше величины радиусов атомов ртути и таких элементов, как медь, цинк, свинец, железо и др., оправдывают и здесь предположение об изоморфизме, хотя не исключена возможность и других объяснений парагенезиса всех этих элементов, в частности, например, предположения о механической примеси сульфида ртути к сульфидам других халькофильных металлов. Имеющиеся в нашем распоряжении данные по этому вопросу пока далеко не достаточны, чтобы категорически объяснять форму нахождения ртути в этих сульфидных минералах, подобно тому как мы это делаем, например, в случае блеклых руд.

20. ВЫВОДЫ

На основе изложенного выше фактического материала и его обсуждения можно сделать некоторые выводы, в том числе и такие, которые, наряду с теоретическим, могут представить и известный практический интерес. Кратко эти выводы можно сформулировать следующим образом:

1. Разработанный нами нефелометрический метод анализа на ртуть горных пород, минералов и руд позволяет определять содержание ртути, начиная с $1 \cdot 10^{-6} \%$ и выше, т. е. делает возможным сравнительно бы-

строе и простое определение содержания ртути практически в любом минеральном объекте земной коры.

2. Разработанный нами с Н. Х. Айдиньян специальный экспресс-метод определения ртути в рудах является, по нашему мнению, наиболее простым и быстрым из всех существующих методов определения ртути, не уступающим по точности получаемых результатов лучшим из них. Этот метод может быть широко использован в практике поисковых и разведочных партий, на ртутных обоганительных фабриках и заводах и во всех других случаях, когда требуется определять ртуть в минеральных объектах.

3. На основе проведенных анализов разнообразных горных пород Советского Союза и некоторых других стран кларк ртути для кислых интрузивных пород определен нами в $6.4 \cdot 10^{-6}$, а для основных эффузивных пород в $9 \cdot 10^{-6}$ ‰. Отсюда вычислен кларк для земной коры $7.7 \cdot 10^{-6}$ ‰.

4. В гидросфере, как это следует из исследований лаборатории Штока, имеется очень большой дефицит ртути. Наши исследования показали, что этот дефицит объясняется избыточным содержанием ртути в глинистых сланцах, осадочных железных и марганцевых рудах и тому подобных образованиях, прошедших через стадию коллоидального состояния и адсорбировавших ртуть из растворов. Это доказано как анализами природных объектов, так и опытами по сорбции ртути высокодисперсными системами.

5. Вследствие высокой упругости ртутных паров даже при обычных температурах земной поверхности, вокруг литосферы и гидросферы создается некоторая ртутная атмосфера, которая находится в подвижном равновесии со ртутью литосферы и гидросферы: наряду с процессами, ведущими к обогащению атмосферы ртутью (главным образом, испарение), идут и обратные процессы, ведущие к ее обеднению (растворение в воде, сорбция коллоидальными системами, образование химических соединений и т. д.).

6. Как выяснено другими исследователями, ртуть в количестве миллионных долей процента присутствует в животных и растительных организмах. Особых концентраторов ртути среди них в настоящее время мы пока не знаем, так же как не знаем и физиологической роли, которую ртуть играет (если вообще играет) в организмах. Лучше, но все же недостаточно, выяснена физиологическая роль ртути для человека: в общем она является для него ядом, вызывая так называемое ртутное отравление, хотя в некоторых специфических случаях она истарти употребляется как лечебное средство. Известны случаи, когда ртуть, употреблявшаяся для лечения, давала заметные скопления в поверхностных частях земной коры, рассматривавшиеся иногда как месторождения самородной ртути.

7. В ходе дифференциации магматического вещества происходит отделение части атомов ртути вместе с другими халькофильными элементами от литофилов и сидерофилов и образование концентраций ртути в гидрохалькофильном процессе вообще. Но большая часть атомов ртути все же не отделяется от литофилов и сидерофилов и, переходя в горные породы, дает в них указанные выше рассеяния, отвечающие среднему кларку в земной коре.

В остаточный магматический расплав, продуктами которого являются гранитные пегматитовые жилы, доходит лишь ничтожная часть атомов ртути.

8. Содержание ртути в различных сульфидных минералах гидротермального генезиса значительно повышено по сравнению со средним кларком ртути в земной коре и измеряется обычно десятитысячными

и тысячными долями процента, увеличиваясь к концу гидротермального процесса, по направлению от гипотермальных к мезо- и особенно эпитермальным его фазам. Эта закономерность иллюстрируется как содержанием ртути в других минералах, так и изучением распространения собственно ртутных минералов.

Повышенные содержания ртути в сульфидных рудах цветных и редких металлов заставляют поставить вопрос о необходимости изучения на содержание ртути цехов соответствующих металлургических заводов, занятых переработкой этих руд, имея в виду «проблему ртутной опасности».

9. На последних стадиях гидротермального процесса, именно в эпитермальных условиях, концентрация ртути может достигать промышленных значений; в таком случае имеет место образование ртутных месторождений.

10. Ртутные месторождения образуются из щелочных сульфидных растворов, в которых ртуть находится в форме двойных солей типа $\text{HgS} \cdot n\text{Na}_2\text{S}$. Экспериментальные исследования и физико-химический анализ результатов этих исследований показали, что важнейшими факторами, способствующими отложению сульфида ртути, т. е. образованию ртутных месторождений, являются:

- а) разбавление рудоносных растворов,
- б) нейтрализация их,
- в) действие CO_2 ,
- г) действие кислорода воздуха.

Уменьшение давления имеет, повидимому, меньшее значение. Что касается понижения температуры, то, как показали эксперименты, оно скорее способствует растворению сульфида ртути, чем его выделению из раствора.

11. Особой ролью CO_2 , как фактора рудообразования, объясняется частая приуроченность ртутных месторождений к массивам известняков или к контактам их с другими породами.

12. Кларки ртути различных изверженных пород довольно близки; ртутные месторождения могут образовываться в связи с различными типами интрузий. Поэтому, в основу поисковой деятельности на ртутные месторождения правильное полагать не петрографический момент, а тектоническую карту провинций. Эпитермальный характер месторождений ртути определяет преимущественную приуроченность существующих месторождений к более молодым тектоническим движениям, так как месторождения более древнего возраста, если они образовывались, в значительной своей массе должны были быть впоследствии уничтожены различными гипергенными процессами.

13. Вследствие высокой упругости ртутных паров и высокой упругости диссоциации сульфида ртути, над гидротермальным раствором, который дает месторождение ртути, создается атмосфера, обогащенная ртутью.

Ртуть и ее сульфид в парообразном состоянии проникают в окружающие породы и создают вокруг месторождения своеобразные ореолы рассеяния, протягивающиеся на сотни метров и даже несколько километров за границы месторождений. Обнаружение этих ореолов методом геохимических профилей может явиться одним из способов поисков ртутных месторождений.

14. Ртуть по законам изоморфизма может входить в кристаллические решетки ряда других минералов. Нами доказан изоморфизм двухвалентной ртути и кальция, а также одновалентной ртути и бария. В первом случае изоморфизм крайне ограниченный, во втором содержание ртути может достигать 0.5% по отношению к минералу (бариту).

Повышенные содержания ртути в ряде гидротермальных минералов указывают на повышенный кларк ртути для данной геохимической провинции вообще и, таким образом, могут быть одним из косвенных признаков, указывающих на вероятность нахождения ртутных месторождений в данной провинции.

С этой точки зрения подобные минералы (особенно барит) могут рассматриваться как своего рода геохимические индикаторы на ртутные месторождения.

15. Ртуть, в какой бы она форме не поступала на поверхность земной коры, в зоне гипергенеза в конечном счете попадает в растворы и мигрирует в форме разнообразных растворимых ее соединений, в том числе в виде HgCl_2 , HgSO_4 , HgO и т. д. Проведенными нами экспериментами доказана возможность окисления киновари в сульфат при действии на нее активных форм кислорода (озона и перекиси водорода), а также сульфата окисного железа. Из растворов ртуть в главной своей массе сорбируется высокодисперсными коллоидальными системами, частью достигает гидросферы, частично испаряется в атмосферу.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов Ф. И., Данилов С. Л., Крутов Г. А. Минералогопетрографический очерк Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения, 1932.
- Алексеевский Е. В. Микрохимические методы определения ртути и проблема ртутной опасности. Л., 1931.
- Алексеевский Е. В. Адсорбция паров ртути некоторыми адсорбентами и катализаторами и амальгама перекиси марганца. Журн. общ. хим., 1933, 3, 360—366.
- Алексеевский Е. В. и др. Активная двуокись марганца. Гольбройх З. Е. Адсорбция паров ртути двуокисью марганца. ОНТИ, Химтеорет.-изд., 1937.
- Анализ минерального сырья. Л., ОНТИ, Химтеоретизд., 1936.
- Астон Ф. У. Масс-спектры химических элементов. Новые идеи в химии, 1924, № 9. Перевод статьи из Phil. Mag., 1920, 39.
- Берлинг Н. И., Константинов С. В. и Лихарева М. И. Ртуть. Обзор минеральных ресурсов СССР, вып. 37, 1927.
- Берль-Люнге. Химико-технические методы исследования, т. 2, ч. 2, вып. 2. 1938.
- Бренстед и Гевеши. О разделении изотопов ртути. Новые идеи в химии, 1924, № 9. Перевод из статьи Phil. Mag., 1922.
- Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии, т. I. 1908.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. I, вып. 1. 1923.
- Вернадский В. И. О рассеянии химических элементов. 1927.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. 1934.
- Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. 1932.
- Гиллебранд В. Ф. и Лендель Г. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, 1935.
- Гольдшмидт В. М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах. В сборнике статей по геохимии редких элементов. Перевод с нем. 1938. ГОНТИ.
- Давид Р. Э. Сельскохозяйственная метеорология. 1936.
- Захаров Е. Е. и Королев Н. И. Структура рудного поля, минералогический состав и генезис Никитовского ртутного месторождения в Донецком бассейне. Труды Инст. геол. наук Акад. Наук, 1940.
- Йоу Д. Г. Фотометрический химический анализ, т. 2. Нефелометрия. 1936.
- Капустинский А. Ф. и Ченцова Л. Г. Теплота превращения в системе Вюрцит-сфалерит и киноварь-метациннабарит. Доклады Акад. Наук, 1941, 30, № 6.
- Крупенио Н. С. Определение небольших количеств ртути. «Заводск. лаб.», 1938, 7, № 2.
- Кузнецов В. А. Чаган-Узунское ртутное месторождение на Алтае. Вестн. Зап. Сиб. геол.-разв. треста, 1934, № 5.
- Кузнецов В. А. Ртутные месторождения Ойротии. Труды Ойротской конференции СОПС АН СССР. 1937.
- Кузнецов В. А. и Мухин А. С. Новое месторождение ртути в Горном Алтае. Вестн. Зап. Сиб. геол.-разв. треста, 1936, № 1.

- Линдгрэн В. Минеральные месторождения, вып. 1. 1934.
- Москвин А. В. Чаувайское сурьмяно-ртутное месторождение. Труды Памирск. экспед., 1933.
- Никольский П. В. Сифилис и венерические болезни. 3-е изд., 1932.
- Обручев В. А. Рудные месторождения. 2-е изд., 1934.
- Пилипенко П. П. Исследование в области парагенезиса химических элементов в сульфидных медных, цинковых и свинцовых рудах. Труды Моск. геол.-разв. инст., 1937, 8.
- Поярков В. Э. Хайдаркан. Труды Тадж.-Памирск. экспед., 1937, вып. 62.
- Пресняков Б. А. О киновари в восточном Забайкалье. Вест. Геол. ком., 1920, № 3.
- Пьянков В. А. и Лоевский М. Л. Об определении малых количеств ртути в руде. Журн. прикл. хим., 1936, 9, вып. 12.
- Реми Г. Учебник неорганической химии, т. 2. 1935.
- Самойлов Я. В. Минералогия жильных месторождений Нагольного кряжа. Материалы по геологии России, 1908, 23.
- Сауков А. А. 1. Древняя добыча ртути в Фергане. Труды Памирск. экспед., 1930, вып. 3 (13).
- Сауков А. А. 2. Нерчинское месторождение киновари. Доклады Акад. Наук, 1930, № 12.
- Сауков А. А. 1. Хайдарканское ртутно-сурьмяное месторождение. Труды Памирск. экспед. 1932, вып. 13.
- Сауков А. А. 2. Чаувайское месторождение. Труды Памирск. экспед., 1932, вып. 13.
- Сауков А. А. Ртутная зона Ойротии. Труды Ойротской конференции СОПС АН СССР. 1937.
- Сауков А. А. Энергия кристаллической решетки и ее роль в геохимии. Изв. Акад. Наук, сер. геол., 1937, вып. 3.
- Сауков А. А. Нефелометрический метод определения малых количеств ртути. Доклады Акад. Наук, 1938, 20. № 5.
- Сауков А. А. Ртуть в баритах. Доклады Акад. Наук, 1939, 22, № 5.
- Сауков А. А. Геохимия ртутных месторождений СССР. Тр. 17 Сессии международн. геол. конгр., т. 5, 1940.
- Сауков А. А. и Айдиньян Н. Х. Об окислении киновари. Труды Инст. геол. наук. Акад. Наук, вып. 39, мин.-геохим. сер., 1940, № 8.
- Сауков А. А. и Айдиньян Н. Х. Экспресс-метод определения ртути. «Заводск. лаб.», 1941, № 2.
- Синякова С. И. Определение ртути. Журн. общ. хим., 1933, вып. 8, 1081—1087.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. 1936.
- Смольянинов Н. А. Флюоритовые месторождения Средней Азии. Труды Тадж.-Памирск. экспед., 1935, вып. 27.
- Сулоев А. И. и Пономарев А. Л. Хайдарканское ртутно-сурьмяно-плавиковое месторождение. 1935.
- Федоров Е. С. Каломель из Никитовки. Зап. Горн. инст., I, вып. 1. 1907.
- Allen E. F. a. Crenshaw L. L. The Sulphides of Zinc, Cadmium and Mercury; their Crystalline Forms and Genetic Conditions. Amer. Journ. Sci., 1912, 39, 341—396.
- Bannister F. A. a. M. H. Hey. The identity of penroseite and blockite. Amer. Min., 1937, 22, № 5, 319—324.
- Becker G. F. Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific slope. Monogr. U. S. Geol. Surv., v. 13. Washington, 1888.
- Becker G. F. Quicksilver ore depositits with statistical tables. Washington, 1893.
- Berg G. Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente. Zschr. prakt. Geol., 1925, H. 5, 77—88.
- Berg G. Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. 1929.
- Bischof Gustav. Lehrbuch der Chemischen und Physikalischen Geologie, B. 3, 2 Auflage, 1866.
- Bodnar a. Czep. Biochem. Zschr. 1929, 205, 219.
- Broderick T. M. Some experiments bearing on the secondary enrichment of Mercury Deposits. Econ. Geol., 1916, 11.
- Christy S. B. On the Genenis of Cinnabar Deposits. Amer. Journ. Sci., 3-rd Ser. 17, 1879, 453—463.
- Clarke F. W. a. Washington N. S. The composition of the Earth's Crust. Prof. Paper, 127, U. S. Geol. Surv., 1924, 1—117.
- Doelter C. u. Leitmeier N. H. Handbuch der Mineralchemie, Bd. 4, T. 1. Zinnobor, 1925.
- Doelter u. Leitmeier. Handbuch der Mineralchemie, Bd. 3, T. 2, Lief. 9, 1926.
- Dreyer Robert M. Spectrographic Study of Cinnabar. Amer. Min., 1939, 24, № 12, 2, 6.
- Dreyer Robert M. The Geochemistry of Quicksilver Mineralization. Econ. Geol., 1940, 35, №№ 1—2.
- Fahey J. J., Fleischer M., Ross C. The Geochemistry of Quicksilver. Econ. Geol., 1940, 35, № 3.

- Hummel K. Ein zinnerberührende Erzgang im Devon des östlichen Rheinischen Schiefergebirges. Zschr. prakt. Geol., 1925, №№ 9—10.
- Hummel K. Tourmaline-bearing cinnabar veins of the Mazatzal mountains Arizona. Econ. Geol., 1927, № 4.
- Knox J. Zur Kenntnis der Jonenbildungen des Schwefels und der komplex Jonen des Quecksilbers. Zschr. Elektrochem. u. angew. physik. Chem., 1906, 12, № 28, 477—481.
- Landolt-Börnstein. Physik. Chem. Tabellen I. 1935.
- Lausen C. Tourmaline-bearing cinnabar veins of the Mazatzal mountains Arizona. Econ. Geol., 1926, № 8.
- Mahr C. Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers. Zs. analyt. Chem., 1936, 104, H. 7—8, 241—245.
- Mellor J. W. A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, vol. I, 1922.
- Mellor J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, vol. 4, 1929, Chapter 31.
- Noddack J. u. W. Die Häufigkeit der Elemente. Nat. Wiss., 1930, 757—764. Перевод Костылевой Е. Е. Частота химических элементов. Основные идеи геохимии, вып. 2, 1935, 5—22.
- * Noddack I. u. W. Die Geochemie des Rheniums. Zschr. phys. Chem., 1931, 154, Noddack J. u. W. Die Geochemie des Rheniums. Zeit. f. phys. Chemie 1931 (A.) 207—244. Перевод Тареевой Н. В. Геохимия рения. Основные идеи геохимии, вып. 2, 1935, 73—109.
- Reinecke A. Ann. Chem., 1863, 126, 113.
- Schuetter C. H. Occurrence of Quicksilver Orebodies. The Amer. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers Technical Publication. № 335. Class I. Min. Geol., 1930, № 31.
- Schrauf A. Aphorismen über Zinnober. Zschr. prakt. Geol., 1894.
- Stock A. Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes und der Amalgame. Sonder Abdruck aus Medizinische Klinik, 1926, № 32/33, 1—17.
- Stock A. Ueber Verdampfung, Löslichkeit und Oxydation des metallischen Quecksilbers. Zschr. anorg. Chem., 1934, 47, 64, 184.
- Stock A. u. Cucuel F. Die Verbreitung des Quecksilbers. Nat.-Wiss., 1934, 22, 390—393.
- Stock A. u. Cucuel F. Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft. Ber. dtsch. Chem. Ges., 1934, 67, 122.
- Stock A., Cucuel F. u. Köhle H. Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischen Materialien. Angew. Chem., 1933, 46, 187.
- Stock A., Gerstner F., u. Köhle H. Ueber die Oxydation des Quecksilbers durch Luft. Nat.-Wiss., 1932, 51, 954—955.
- Stock A. u. a. Zschr. Angew. Chem., 1926, 39; 1928, 41; 1929, 42; 1931, 44; 1933, 46.
- Vogt J. H. L. Ueber die relative Verbreitung der Elemente, besonders der Schwermetalle. Zschr. prakt. Geol., 1898, 314—327.
- Weber R. Poggendorffs. Ann. d. Phys. u. Chem., vol. XCVII, p. 76.
- Weigel O. Die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser. Zschr. phys. Chem., 1907, 58, 293—300.

Труды Института геологических наук, вып. 78.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Технический редактор Н. П. Лузан. Корректор Н. Н. Певцова.

РИСО АН СССР № 2111. А-00148. Изд. № 371. Тип. заказ № 212. Сдано в набор 15/II 1945 г. Подп. к печ. 4/II 1946 г. Формат бум. 70 × 108/16. Печ. лист. 81/8. Уч.-изд. лист. 13,5. Тираж 2000.

2-я типография „Печатный Двор“ им. А. М. Горького треста „Полиграфкинг“ ОГИЗа при СНК РСФСР, Ленинград, Гатчинская, 26.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр .
Предисловие	1
1. Исторические сведения	3
2. Физические и химические свойства ртути	5
3. Методы анализа	12
4. Кларки ртути:	
а) Ртуть в космосе и в глубоких геосферах	23
б) Ртуть в изверженных горных породах	24
5. Ртуть в минералах гранитных пегматитовых жил	32
6. Ртуть в атмосфере	34
7. Ртуть в гидросфере	39
8. Ртуть в осадочных породах	43
9. Ртуть в биосфере	45
10. Ртуть в сульфидных минералах гидротермальных месторождений	49
11. Минералы ртути	55
12. Ртутные месторождения	58
13. Геология ртутных месторождений	71
14. Генезис ртутных месторождений	76
15. Физико-химические соображения о генезисе ртутных месторождений	83
16. Ореолы рассеяния вокруг ртутных месторождений	91
17. Ртуть в зоне гипергенеза	99
18. Сорбция ртути высокодисперсными системами	110
19. Изоморфизм ртути и других элементов	113
20. Выводы	123
Литература	126

Цена 11 руб.