

А.А. Сауков,  
Н.Х. Айдиньян,  
Н.А. Озерова

ОЧЕРКИ  
ГЕОХИМИИ  
РТУТИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

А. А. Сауков, Н. Х. Айдиньян, Н. А. Озерова

ОЧЕРКИ  
ГЕОХИМИИ РТУТИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1972



68

**Очерки геохимии ртути.**

*А. А. Сауков, Н. Х. Айдиньян, Н. А. Озерова.* М., 1972. стр. 1—336.

В монографии изложены новые данные о распределении ртути в космосе и различных геосферах — атмосфере, гидросфере, биосфере и литосфере. Рассмотрено поведение ртути в природных процессах: магматическом, в том числе вулканическом, осадочном, включая современное осадконакопление, в метаморфическом и в гидротермальном и наиболее детально — в процессе современного образования ртутной минерализации. Кроме того, приведены данные о поведении ртути в зоне гипергенеза. Обсуждаются результаты экспериментального изучения форм нахождения ртути в ряде минералов, а также по сорбции ртути и по переходу ртути и ее соединений в раствор. Изложены некоторые практические рекомендации по применению ртутнометрического метода поисков гидротермальных сульфидных месторождений. Все эти данные основаны на оригинальном фактическом материале. Определение ртути в большинстве случаев проводилось высокочувствительными химическими методами, разработанными в ИГЕМ АН СССР Н. Х. Айдиньян.

Рисунков 63, таблиц 68, библиог. 628 назв.

Ответственный редактор

*К. М. ФЕОДОТЪЕВ*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Широко известна монография А. А. Саукова «Геохимия ртути», вышедшая в 1946 г. В ней обобщены результаты его многолетних исследований по изучению распределения ртути в различных геосферах земной коры, по генезису ртутных месторождений, по поведению ртути в зоне гипергенеза, по сорбции, изоморфизму и другим аспектам геохимии этого элемента. Предложенный А. А. Сауковым ртутнометрический метод поисков сульфидных месторождений получил широкое признание как у нас в Союзе, так и за рубежом и в настоящее время широко используется для поисков самых разнообразных гидротермальных рудных месторождений. Зарубежные исследователи всегда отмечают приоритет А. А. Саукова и его учеников в этой области. Монография представляет собой обобщающую работу, удачно сочетавшую серьезные теоретические обобщения и экспериментальные исследования, и является единственной сводкой такого рода по геохимии ртути. Она получила высокую оценку и удостоена Государственной премии.

А. А. Сауков не раз возвращался к этой теме и на протяжении ряда лет до самой своей смерти (1964 г.) руководил работами по геохимии ртути в ИГЕМ АН СССР. Результаты этих и наших последующих исследований обобщены в настоящей книге.

Мы не ставили своей задачей осветить все стороны поведения ртути в природных процессах, а излагали лишь те вопросы, по которым собран новый оригинальный материал авторов. Этим, в частности, объясняется отсутствие в работе раздела, посвященного описанию ртутных провинций и геологии отдельных месторождений. В настоящее время для различных ртутных регионов известны интересные обобщающие работы, и излагать здесь конспективно эти данные нам представлялось нецелесообразным. По этой же причине в работу не вошли материалы из предыдущей монографии по геохимии ртути А. А. Саукова.

Работа состоит из трех частей. Первая часть посвящена методам анализа и некоторым физическим и химическим свойствам

ртути (Н. Х. Айдиньян). Во второй части приводятся данные по распределению ртути в космосе (метеоритах) и геосферах (Н. А. Озерова). Третья часть посвящена изложению результатов изучения поведения ртути в гидротермальном процессе (Н. А. Озерова); в конце этого раздела приводятся некоторые данные о перераспределении ртути в зоне гипергенеза гидротермальных месторождений; завершается он кратким изложением итогов по ртутнометрическому методу поисков рудных месторождений (Н. А. Озерова), представляющих дальнейшее развитие положений, которые изложены в монографии А. А. Саукова (1946 г.).

Анализы, положенные в основу этой работы, выполнены под руководством Н. Х. Айдиньян по химическим методикам, разработанным ею для различных природных объектов. Исключением является глава о ртутнометрическом методе поисков гидротермальных месторождений, где значительная часть анализов спектральные, так как в то время, когда они выполнялись, химического экспресс-метода определения малых количеств ртути Н. Х. Айдиньян не существовало, он только разрабатывался. Спектральные анализы проведены Н. А. Озеровой по специальной высокочувствительной методике Е. А. Сергеева и П. А. Степанова. Всего в работе использовано более 3600 химических анализов на ртуть. В большинстве своем они выполнены с обязательным параллельным определением этого элемента. Химические анализы проводились в разное время Н. К. Лазнюк, Г. А. Белавский, О. Г. Унановой, Н. Д. Шикиной, А. В. Волковой и М. А. Груздевой.

В основном анализировался материал авторов. Кроме того, использованы образцы, любезно предоставленные различными исследователями: П. Ф. Андрущенко, Г. Д. Афанасьевым, Л. А. Башариной, Г. Е. Богоявленской, Л. Ф. Борисенко, А. М. Борсук, Е. А. Вакиным, В. И. Васильевым, В. Ю. Волгиным, М. А. Галкиным, А. Д. Генкиным, В. И. Герасимовским, С. К. Гипп, Д. И. Горжевским, А. Гусейновой, И. И. Гущенко, Л. В. Дмитриевым, В. С. Докучаевой, К. К. Зеленовым, И. П. Илупиным, Ю. Л. Капустиним, Л. Г. Кваша, И. Т. и Т. П. Кирсановыми, П. В. Комаровым, В. А. Кононовой, Г. Г. и С. М. Кравченко, А. А. Красновым, В. К. Маршинцевым, В. В. Могаровским, А. А. Новоселовым, С. И. Набоко, А. А. Оболенским, Ю. К. Озеровым, В. М. Ратынским, Т. П. Сараджапинской, Б. А. Скопинцевым, Е. П. Сливко, В. И. Степановым, Г. Тазиевым, Е. С. Тихомировой, В. П. Фединим, В. П. Федорчуком, Т. Н. Щадлун, Ф. К. Шипулиным, М. А. Шпеталенко, И. И. Щегловым, Б. Г. Хайруллиним и др.

Материал частично обработан методами математической статистики. Это обусловлено, с одной стороны, количеством необходимых для расчета анализов, а с другой,—разбросом цифр в

пределах отдельных рассматриваемых семейств. Наибольший разброс отмечается для метеоритов, где он достигает четырех порядков, причем в пределах отдельных совокупностей, выделенных по составу и структуре, также наблюдаются большие различия содержания; этот материал был поэтому наиболее детально обсчитан. Среди изверженных пород наиболее полный материал получен нами для вулканических пород Курило-Камчатской вулканической области, и выделенные совокупности, предполагающие наличие или отсутствие ртутной специализации, сравнивались методами математической статистики. Далее, если при небольшом разбросе цифр представлялось важным подтвердить отсутствие значимой разницы между выделенными группами пород, также использовались эти методы; такие группы выделялись и сравнивались при изучении поведения ртути при дифференциации кислой магмы в многофазном плутоне, при изучении процесса метаморфизма осадочных пород и т. д. В других случаях, когда разброс цифр небольшой, и для геохимического вывода достаточно представлять порядок содержания, таких расчетов не производилось.

В процессе работы авторы пользовались советами Д. И. Щербакова, В. А. Кузнецова, В. П. Федорчука, В. Э. Пояркова, Ф. К. Шипулина, Л. Г. Кваша, С. И. Набоко, Т. Н. Шадлун, А. С. Великого, В. И. Виноградова, З. В. Сидоренко, В. И. Казанского, П. Ф. Андрущенко, В. А. Кононовой, Н. Н. Мозговой и многих других, которым авторы искренне признательны за внимание.

## ПРИМЕНЕНИЕ РТУТИ

Знакомство человека с ртутью началось очень давно. Имеются указания, что китайцы знали ее лечебные свойства и использовали для лечения проказы за 3000 лет до н. э. В Европе первые разработки киновари были известны в неолитическом периоде, например, в районе Авала в Югославии.

Она употреблялась первое время в основном как краска в религиозных обрядах, для нужд косметики и в фармацевтике. В больших количествах ее использовали греки, а потом римляне. Уже в IV в. до н. э. греки получали ее из Альмадена в Испании. Одновременно производились разработки в Азии. Издавна знали ртуть народы, населявшие Среднюю Азию и Южную Америку.

В средние века ртуть широко применялась в зеркальном производстве, для извлечения золота путем амальгамации и в медицине. Но особенно большой спрос предъявляла алхимия. Виднейшим представителем средневековой алхимии был Джабир ибн-Хайян. Он считал, что существовали два «первоначала»: ртуть и сера, из которых произошли все металлы. Впоследствии эту «теорию» поддерживал известный таджикский ученый Абу-Али ибн-Сина (Авиценна, 1000 г.). Бесплодные попытки алхимиков получить золото из ртути не пропали даром, попутно были получены сведения о ее химических свойствах.

Алхимики называли ртуть меркурием по исключительной подвижности ее капель (этим свойством древние мифы наделяли и Меркурия, бога торговли). 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-фарсидски также значит «серебряная вода».

В древней Руси киноварь применялась для иконописи и фресок. Об этом можно судить по «иконописным подлинникам», а также по результатам анализа красок с икон и фресковой живо-

писи. Так, она установлена в красных красках одного из древнейших наших храмов, Киевского Софийского собора (XI в.).

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 до сих пор, Хуанкавелика считается выработанной. В середине XVIII в. на сцену выступили Калифорния и Италия, а в конце XIX г. — Мексика и Россия.

Кроме того, в старину добыча ртути производилась в значительных количествах также в других местах, помимо упоминаемых выше, особенно в горах Средней Азии. Флорентийский писатель XIV в. Пеголатти сообщает, что ртуть ввозилась в Европу с востока. Старинные разработки ртути в Средней Азии обнаружены в ряде мест: Хайдаркан, Чаувай, Охна, Сымап, Бирксу и Ашат — на территории Киргизской ССР и месторождения Кара-Ельчи и Куршурли — Туркменской ССР. Крупнейшие разработки велись на Хайдарканском месторождении, где найдены многочисленные древние выработки, разнообразные по масштабам и форме и сохранились остатки примитивной горной культуры и быта того времени. Разработки ртутных месторождений в Средней Азии прекратились в связи с вытеснением оседлых народов кочевниками-монголами, которым горный промысел был совершенно чужд.

В настоящее время около 84% известных запасов ртути капиталистического мира сосредоточено в Испании и Италии (месторождения Альмаден и Монте-Амиата). В 1967 г. здесь было получено 63% ртути, добытой в капиталистических странах; 26% всей ртути получены в США и Мексике. Некоторое снижение выплавки ртути в Испании по сравнению с предыдущими годами связано с реконструкцией рудников. Наиболее крупными потребителями капиталистического мира являются США и Япония и некоторые страны Западной Европы (ФРГ, Великобритания, Франция).

Ртуть в наше время чрезвычайно широко используется в различных областях промышленности и в быту. Она находит применение в металлургии, в химии и электрохимии, в электровакуумной и электронной технике, в качестве теплоносителя в энергетике, в области научных исследований<sup>1</sup> и в других самых разнообразных отраслях народного хозяйства: медицине, сельском хозяйстве, в горном деле, военной технике и т. д.

В металлургии она с давних пор используется для извлечения золота путем амальгамации; и хотя в последнее время промышленные процессы получения золота значительно изменились, при-

<sup>1</sup> Более подробные сведения об использовании ртути в этих областях можно найти в монографии М. Н. Гавзе (1966).

менение ртути для этой цели не утратило своего значения. Ртуть широко используется в амальгамной металлургии титана. Известен амальгамный метод переработки ядерного горючего. Кроме того, разработаны амальгамные методы получения металлов высокой степени чистоты — цинка, свинца, кадмия, теллура, индия, марганца, сурьмы, тория, алюминия, щелочных металлов, редких земель и железа. Амальгамный метод используется также для получения сплавов высокой чистоты; ртуть в этом случае является посредником и не входит в окончательный состав сплава. Но, помимо этого, широко известны сплавы ртути с другими металлами, которые применяются в стоматологии, в качестве припоя, для наводки зеркал, в ультразвуковых приборах; есть сплавы, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью и т. д. Среди ртутных сплавов большое значение имеют интерметаллические соединения ртути, обладающие полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами. Ртуть входит в состав красных пигментов, представляющих твердый раствор кадмия и сернистой ртути, который отличается высокой жаро- и светопрочностью; это один из новых видов применения ртути в США.

Ртуть используется в металлургии также для получения точного литья, когда вместо воска для изготовления моделей применяется охлажденная до  $-60^{\circ}$  ртуть, что позволяет воспроизводить мельчайшие детали изделий; таким путем изготавливают части реактивных двигателей, детали электронного оборудования и т. д. (Ломовский, 1961).

В химической промышленности ртуть широко используется при промышленном производстве едкой щелочи и хлора из раствора поваренной соли. В связи с бурным развитием химии, требующей больших количеств хлора, особенно со стороны промышленности по производству пластмасс, использование ртути для его получения по масштабам потребления стало самой крупной отраслью применения ртути. В США в 1966 г. оно составляло примерно 35% от общего количества ртути. Соли ртути также имеют применение в различных технологических процессах: при получении ацетальдегида и синтетической уксусной кислоты из ацетилена и т. д.

Применение ртути в энергетике в качестве теплоносителя — одна из наиболее перспективных областей ее применения. Ртутноводяные энергетические установки имеют к. п. д. до 42% при снижении расхода топлива почти наполовину по сравнению с водяными котлами. Схема теплоснабжения металлургического комбината, основанная на применении ртутного цикла, очень экономична и высвобождает большое количество коксового и доменного газа для других целей. Использование ртути в ядерных реакторах для отвода тепла более целесообразно, чем применение для этой цели воды; к. п. д. при этом увеличивается на 10%. Ртуть успешно используется также в химической, нефтяной

и пищевой промышленности в теплообменных аппаратах, требующих высокотемпературного — около  $800^{\circ}$  — равномерного нагрева. Эксплуатация подобных установок в США показала возможность точного регулирования температуры и автоматизации управления.

Электронная промышленность — одна из основных областей применения ртути. Ртуть используется при изготовлении электроаппаратуры и контрольно-измерительных приборов. В США в 1966 г. 25% общего количества ртути шло на изготовление электроаппаратуры. Все большее применение находят ртутные лампы большой мощности, рассчитанные на более высокие напряжения, чем обычные лампы накаливания. Широкое распространение получили ртутные выпрямители. Известны сухие ртутные элементы, обладающие рядом ценных качеств и применяющиеся в различных устройствах: счетных машинах, управляемых снарядах, в переносных радиоприемниках, оборудовании двухсторонней связи, счетчиках Гейгера и слуховых аппаратах. В США они производятся с 1944 г.

Широко используется ртуть в научных исследованиях. С помощью ртути создан ряд международных измерительных стандартов. Она является удобным материалом для исследования закономерностей физических свойств жидких металлов. Большая роль принадлежит ртути в развитии методов анализа, основанных на использовании электрохимии с применением ртутных и амальгамных электродов.

Сульфид ртути — киноварь — является классическим фотопроводником и была одним из первых полупроводников, на кристаллах которой проводилось изучение явлений фотопроводимости. Кристаллы киновари могут использоваться как детекторы рентгеновского излучения и для различных люминофоров. Киноварь как материал оптически нелинейный изучался с точки зрения возможности ее использования в лазерных установках (Jerphagnon et al., 1967).

Важное применение находит ртуть в военной технике и горном деле в качестве чувствительного детонатора, так называемой гремучей ртути; 1 кг гремучей ртути выделяет более 300 л газов. Ртуть используется в производстве атомного и термоядерного оружия, а также управляемых снарядов.

Канадские исследователи предлагают использовать ртуть в системе международного контроля для обнаружения эпицентров подземных ядерных испытаний<sup>1</sup>. Они полагают, что при подземных взрывах в результате интенсивного разогрева ртуть будет мигрировать из вмещающих пород и может фиксироваться в почвенном воздухе в аномальных концентрациях. В этом случае она

<sup>1</sup> Mercury vapor detector spots nuclear test sites.— Canadian Nuclear Technology, 1964, 3, 1.

может дать ценную дополнительную информацию к тем сведениям, которые дает сейсмическое изучение.

В области медицины ртуть применяется в фармакологии, в стоматологии и в различных физических приборах, используемых в медицинской практике. Она применяется в фармакологии в виде сулемы, каломели, окиси ртути, ртутноорганических и многих других соединений. В стоматологии уже давно применяются амальгамы различных металлов, растворимых в ртути; с этой целью используются тройные системы ртути с серебром, медью, оловом, цинком, золотом и платиной. Приборы для измерения давления, градусники, ртутные лампы дневного света для освещения операционных и многие другие все шире применяются в медицинской практике и, в частности, в физиотерапии.

В сельском хозяйстве ртуть благодаря антисептическим свойствам некоторых ее соединений используется для протравы семян, антисептике деревьев и обработке газонов против грибковых заболеваний трав. Кроме использования ядовитых свойств ртути, в настоящее время в растениеводстве ртуть успешно используется для питания кустов винограда, что благоприятно сказывается на его урожайности и вкусовых качествах. Ртуть применяется в производстве искусственного шелка, фетра, для обезжиривания пуха.

Искусственная киноварь широко используется для производства художественных красок, где ценится ее оттенок, который не получается при применении других пигментов. Ее получали для этих целей уже во II в. н. э. Искусственно полученная киноварь имеет обычно ярко-красный цвет, с оттенками от желтоватого до синеватого. Наиболее ценные темные разновидности. Цвет искусственной киновари обусловлен её дисперсностью: светлые сорта имеют размер частиц 2—5  $\mu$ , темные 5—20  $\mu$  (Беленький, Рискин, 1960). На ртутном руднике Аббадиа Сан-Сальваторе в Италии работает завод по производству синтетической киновари; он выпускает краски 28 оттенков.

Такое разнообразие и широкое применение ртути в различных отраслях народного хозяйства обусловило повышенный интерес к ней в настоящее время. Добыча ртути в зарубежных странах за последние 15 лет (с 1950 по 1965 г.) увеличилась в 1,9 раза. Существенно возросла и цена ртути на мировом рынке: с 1964 по 1967 г. она поднялась с 6,5 тыс. долларов за 1 т до 20—30 тыс.; в настоящее время стоимость ртути находится в пределах 14—16 тыс. долларов за 1 т. Значительно увеличилось число работ, особенно в последние два десятилетия, посвященных различным аспектам изучения и применения этого элемента.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА РТУТИ

### НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ

Ртуть при обыкновенных условиях блестящий, серебристо-белый, тяжелый металл. Удельный вес ртути: при  $0^{\circ}$  — 13,59546, при  $20^{\circ}$  — 13,54616, при  $100^{\circ}$  — 13,35166. Он закономерно связан с ее положением в периодической системе элементов, что вполне понятно, так как эта константа связана с массой ядра и с размерами атома. Ртуть отличается значительным расширением при нагревании. Она переходит в твердое состояние при  $-38,89^{\circ}$ .

Свойства твердой ртути впервые были изучены М. Броуном и М. В. Ломоносовым и оказались во многих отношениях аналогичными свойствам свинца. Температура кипения ртути  $357,25^{\circ}$ , но и при обычной температуре она обнаруживает заметное давление паров: при  $0^{\circ} = 0,00021$  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. А. А. Сауков (1946), рассматривая диаграмму, где на оси абсцисс отложены порядковые номера элементов нечетной подгруппы II группы (Mg, Zn, Cd, Hg), а на оси ординат, соответственно, температура плавления и кипения указанных элементов, отмечал совершенно закономерное уменьшение величин этих ординат слева направо, от магния к ртути.

Ртуть обладает наиболее высоким потенциалом ионизации среди халькофильных элементов, потенциалы ионизации которых, по сравнению с другими металлами, в общем также довольно высоки. Так, например, для второй группы периодической системы потенциалы ионизации (в электроно-вольтах) следующие:

		На 1 электрон		На 2 электрона	
	Be	—	9,48	—	—
Mg	—	7,61	—	—	—
	Ca	—	6,09	—	17,9
Zn	—	9,35	—	27,24	—
	Sr	—	5,67	—	16,65
Cd	—	8,95	—	25,80	—
	Ba	—	5,19	—	15,14
Hg	—	10,39	—	29,06	—

Точно так же для элементов 9-го ряда периодической системы имеем такие величины потенциалов ионизации (в электрон-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 более «благородна», чем золото (потенциал ионизации 9,20) и серебро (потенциал ионизации 7,53), и если бы в природе мы не имели наряду с процессами образования самородной ртути из разных ее соединений также и процессов ее испарения, тогда, весьма вероятно, самородное состояние для ртути было бы не менее, а по-видимому, даже более обычно, чем для золота и серебра.

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

При действии на ртутные пары вольтовой дуги, электрической искры, рентгеновских и катодных лучей наблюдаются явления люминесценции, флуоресценции и фосфоресценции. В вакуумной трубке между ртутными электродами при электрических разрядах отмечается свечение, богатое ультрафиолетовыми лучами.

Ртуть обладает очень низкой удельной теплоемкостью 0,0329 кал/г·град. Электрическое сопротивление столбика ртути сечением 1 мм<sup>2</sup> и длиной 106,3 см при 0° равно 1 ом («международ-

ный ом»); с понижением температуры сопротивление падает и при  $-270^{\circ}$  равно лишь 0,0001 ом.

Порядковый номер ртути 80, ее атомный вес 200,61. Для природной ртути в настоящее время установлено 7 устойчивых изотопов. Впервые на сложный изотопный состав ртути указал Астон в 1920 г. Известные в настоящее время данные об атомных весах и процентном содержании изотопов ртути таковы:

Атомный вес изотопа . . .	204	202	200	201	199	198	196
Процентное содержание . .	6,85	29,80	23,131	3,22	16,84	10,02	0,146

Ртуть с ее большим числом изотопов иллюстрирует известное правило, согласно которому наибольшее число изотопов встречается у четных элементов, особенно у элементов с большим порядковым номером. Если мы разобьем все изотопы ртути по типам их атомов, согласно А. Е. Ферсману, то получим процентное содержание изотопов в ртути:

Тип атома . . . . .	4	4+1	4+2	4+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 4. Объяснить это исключение в настоящее время не представляется возможным.

Атомный радиус ртути 1,50 Å. Для ртути известны ионы двух степеней валентности:  $Hg^{2+}$  и  $Hg^{1+}$ ; радиус двухвалентного иона 1,10 Å. Эти размеры радиусов, как увидим ниже, могут быть положены в основу объяснения целого ряда случаев изоморфизма ртути, наблюдаемых в природе.

Ртуть относится ко II 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  $190^{\circ}$  образует с ртутью  $HgH$ -соединение, разлагающееся ниже  $100^{\circ}$ .

Соляная кислота и разбавленная 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 азотно-кислую соль закиси ртути  $Hg_2(NO_3)_2$ : концентрированная азотная кислота дает азотнокислую соль окиси  $Hg(NO_3)_2$ . 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 15500 малых калорий для амальгамы состава  $\text{NaHg}_5$ ): 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, но покрытое окислами. При растворении металлов в ртути образуются определенные химические соединения, которые удается выделить в чистом, иногда кристаллическом виде. Таковы, например, соединения  $\text{NaHg}_5$ ,  $\text{HgAg}$ ,  $\text{HgAg}_2$ . 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).

По растворимости металлов в ртути была намечена общая закономерность, связанная со строением внешних *d*-электронных оболочек их атомов. Если эти оболочки полностью свободны, то металлы энергично взаимодействуют с ртутью, образуя соединения. При наличии частично заполненных *d*-оболочек металлы малорастворимы или практически нерастворимы в ртути. Наконец, при наличии вполне законченных *d*-оболочек растворимость металлов вновь возрастает, но уже без резко выраженной тенденции к образованию соединений с ртутью. По мере повышения номера периода, в котором находится данный элемент, растворимость металла в ртути обычно возрастает.

Содержащийся в амальгаме металл существенно не изменяет своих химических свойств. Так, при соприкосновении амальгамы натрия с водой выделяется водород и образуется NaOH, т. е. реакция идет так же, как и в случае металлического натрия. Однако она протекает значительно спокойнее. На этом основано применение амальгамы натрия в качестве восстановителя.

Ртуть образует с кислородом закись  $\text{Hg}_2\text{O}$ , окись  $\text{HgO}$  и перекись  $\text{HgO}_2$ . Закись ртути  $\text{Hg}_2\text{O}$  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 известна в нескольких модификациях. В настоящее время красную окись ртути обычно получают нагреванием  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  до 360—400°, а желтую — действием щелочей на раствор этой соли. Как показывают данные исследования рентгеновскими лучами, желтая  $\text{HgO}$  имеет ту же самую кристаллическую структуру, что и красная, и отличается от последней размерами зерен: у желтой зерна меньше. Соответственно с этим растворимость желтой  $\text{HgO}$  немного выше 0,08 г/л, чем красной, — 0,05 г/л. При нагревании красная окись ртути чернеет, а при

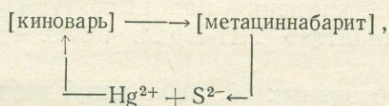
охлаждении вновь приобретает первоначальный цвет. При нагревании  $\text{HgO}$  выше  $400^\circ$  она распадается на элементы. Ни закись, ни окись ртути гидратов при обычных условиях не дают. Гидроокись ртути  $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$  отщепляет воду уже в момент образования. Перекись ртути  $\text{HgO}_2$  образуется в виде красного порошка при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  к  $\text{HgCl}_2$  в спиртовом растворе.

Соответственно основным двум формам окисления ртуть дает два типа соединений:  $\text{HgX}$  и  $\text{HgX}_2$ , причем для соединений ртути характерна легкая способность к процессам окисления и восстановления, переходам одновалентного иона в двухвалентный и обратно.

Сульфид ртути  $\text{HgS}$ . Одним из важнейших соединений ртути является сульфид ртути  $\text{HgS}$  — самое распространенное соединение ртути в природе. Сульфид ртути  $\text{HgS}$  встречается в трех модификациях:  $\alpha$ - $\text{HgS}$  (тригональная сингония),  $\beta$ - $\text{HgS}$  (кубическая) и  $\gamma$ - $\text{HgS}$  (гексагональная). Характерно, что обе последние формы метастабильны и с течением времени, с той или иной скоростью, в зависимости от условий переходят в стабильную форму — киноварь, которая устойчива до температуры сублимации —  $446^\circ \text{C}$  — по одним данным и  $580^\circ \text{C}$  — по другим.

В природе встречаются только киноварь и метациннабарит;  $\gamma$ -модификация не обнаружена. Киноварь количественно всегда преобладает над метациннабаритом. Это хорошо согласуется с различной устойчивостью того и другого: даже в том случае, если бы из растворов первоначально отлагалась черная модификация (например, при нейтрализации слабощелочных растворов ртути), все же с течением времени она перешла бы в киноварь, соединение энергетически более выгодное.

Последнее обстоятельство количественно выяснено было А. Ф. Капустинским и Л. Г. Ченцовой (Сауков, 1946) из рассмотрения элементарного циклического процесса:



для которого 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  $\text{K}_2\text{S}$  (38%-ном) и  $\text{KOH}$  (2%-ном) в специальном калориметре. Теплота растворения 1 г киновари 12,4 кал, 1 г метациннабарита 16,5 кал. Отсюда следует, что превращение метациннабарита в киноварь сопровождается тепловым эффектом  $\Delta H = 16,5 - 12,4 = 4,1$  кал/грамм, или соответственно, 950 ккал/моль.

Все модификации  $\text{HgS}$  малорастворимы в воде, (например, проведенные нами опыты показали, что при соприкосновении  $\text{HgS}$  с водой в течение длительного времени переходит в раствор только  $n \cdot 10^{-4}$  г  $\text{HgS}$  на 1 л воды, включая и коллоидную форму), но растворяется в царской водке и в растворах сульфидов щелочей, давая с последними комплексные соединения, например,  $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ . Указанной реакции некоторые исследователи придают особое значение при объяснении условий образования месторождений киновари.

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

Каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  получается сублимацией ртути и сулемы ( $\text{HgCl}_2$ ) или же сублимацией смеси  $\text{HgSO}_4$  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 атм при температуре ниже ее точки плавления.

Растворимость каломели в воде  $0,38 \cdot 10^{-3}$  г в 1 л. На свету, а также при кипячении с водой каломель распадается на  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{Hg}$ .

Сулема  $\text{HgCl}_2$  может быть получена или непосредственным соединением ртути с хлором, или путем сублимации смеси  $\text{HgSO}_4$  и  $\text{NaCl}$ . Она кристаллизуется в виде белых иголок, кипит при  $302^\circ$ . Растворимость ее значительно выше, чем у каломели; при  $20^\circ$  в 1 л воды растворяется 74 г сулемы; растворимость сулемы повышается при прибавлении  $\text{NaCl}$  и других растворимых хлоридов.

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»  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , 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.

С иодом ртуть образует два соединения. Иодистая ртуть  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  получается при действии избытка ртути на иод или взаимодействием их ионов; это зеленовато-желтого цвета соединение, легко разлагающееся на свету, подобно  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Иодная ртуть  $\text{HgI}_2$  получается при действии иод-ионов на  $\text{Hg}^{2+}$ -ионы или соединением избытка иода со ртутью. При обыкновенных условиях это соединение коричнево-красного цвета; выше  $116,5^\circ$  переходит в желтую модификацию. В избытке  $\text{KI}$  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  $NH_2Hg_2OJ$  и служит для открытия даже небольших количеств аммиака, например, в проточных водах.

Серноокислая соль окиси ртути  $HgSO_4$  получается кипячением ртути с избытком концентрированной  $H_2SO_4$ ; в присутствии большого количества воды  $HgSO_4$  гидролизуется, образуется лимонно-желтый осадок основной сернортутной соли состава  $HgSO_4 \cdot 2HgO$ . При нагревании безводной  $HgSO_4$  она желтеет, краснеет, а около  $500^\circ$  разлагается по схеме  $HgSO_4 = Hg + SO_2 + O_2$ . Сульфат ртути является хорошим катализатором некоторых органических реакций.

При нагревании избытка ртути с концентрированной  $H_2SO_4$  образуется серноокислая соль закиси ртути  $Hg_2SO_4$ .

Азотнокислая соль закиси ртути  $Hg_2(NO_3)_2$  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  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Она очень ядовита. С аммиаком образует черный осадок, состоящий из ртути и азотномеркураммониевой соли  $NH_2HgNO_3$ .

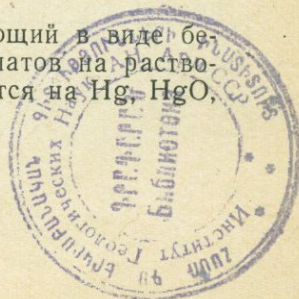
Азотнокислая соль окиси ртути  $Hg(NO_3)_2$  получается при растворении окиси ртути в азотной кислоте или при кипячении ртути с избытком концентрированной азотной кислоты. Эта соль хорошо растворима в воде, выделяется из раствора в форме гидратов, например,  $Hg(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ . При нагревании растворов образуются основные, труднорастворимые соли, например  $[Hg(OHg)_2](NO_3)_2$ .

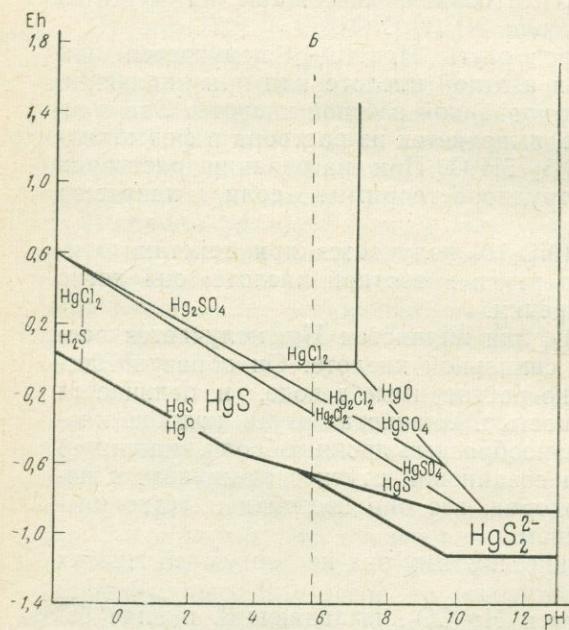
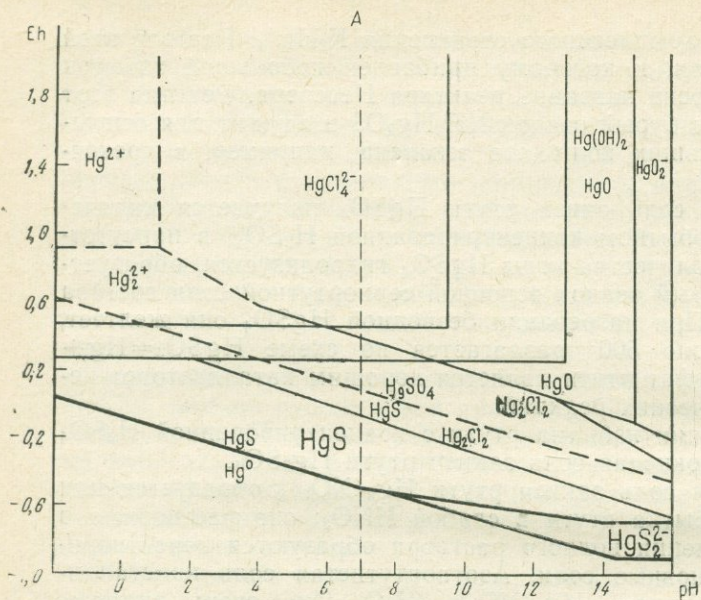
Гремучая ртуть  $C_2Hg(NO_2)N$  получается при действии этилового спирта на раствор ртути в азотной кислоте; она легко взрывается при ударе и трении.

Цианид ртути  $Hg(CN)_2$ , или цианистая Hg, получается растворением окиси ртути в синильной кислоте. Он образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, и отличается большой химической стойкостью. Цианистая ртуть, подобно хлористой, легко образует разнообразные двойные соли, например  $K_2Hg(CN)_4$ . Известен ряд соединений ртути с аммиаком, в котором ртуть замещает водород, все они нестойки и легко распадаются, иногда со взрывом.

Ртуть — слабое основание, поэтому она не дает солей многих слабых кислот.

Карбонат закисной ртути  $Hg_2CO_3$ , выпадающий в виде белого осадка при действии растворимых карбонатов на раствор закисной ртути, быстро желтеет и распадается на  $Hg$ ,  $HgO$ ,  $CO_2$ .





Фиг. 1. Соотношение устойчивости некоторых соединений ионов ртути в воде при 25° (A) и 250° (B) и 1 атм общего давления. Активность хлора  $10^{-1}$ , активность растворенной серы  $10^{-1}$ .

В настоящее время существование  $\text{HgCO}_3$  находится под сомнением, но известны основные карбонаты ртути, коричневый  $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и желтый  $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Сообщалось о получении устойчивых лишь при низких температурах бикарбонатах ртути.

Ацетат ртути  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  при температуре  $180^\circ$  разлагается и светочувствителен. Ортофосфат ртути  $\text{Hg}_3\text{PO}_4$  практически нерастворим в холодной воде, но в горячей воде разлагается.

Оксалат ртути  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  имеет очень малую растворимость, при температуре  $20^\circ$  в 100 мл воды растворяется 0,0107 г соли, светочувствителен. Интересна также способность солей ртути образовывать различные комплексные соединения.

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

На фиг. 1 приведены поля устойчивости для некоторых соединений и ионов ртути в воде, которые могут встречаться в природных условиях, при различных рН и температурах  $25$  и  $250^\circ \text{C}$  — по А. Л. Павлову и А. А. Оболенскому (1971).

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 (Мельников, 1971).

## ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

После опубликования А. А. Сауковым монографии «Геохимия ртути» в печати систематически появлялись описания различных методов определения больших и малых количеств ртути в самых разнообразных природных объектах. Количество разработанных методик велико, исчисляется несколькими десятками, но необходимо здесь отметить, что лишь некоторые из них нашли широкое применение в геохимических лабораториях. Это объясняется тем, что к методам, применяющимся для геохимических исследований, предъявляются особые требования, отличающиеся от требований, предъявляемых к обычным аналитическим методам. Геохимические методы исследования прежде всего должны быть очень чувствительными, достаточно точными и одновременно быстрыми. Однако, если метод только частично удовлетворяет вышеперечисленным условиям, т. е. чувствительный, но не быстрый, то иногда он также может представлять интерес как контрольный метод.

Методы Штока, его учеников и соавторов Кукуеля, Циммермана, Люкса, Геллера, а также Боднара и Сцепа были разработаны в двадцатых годах для определения малых количеств ртути в минералах, горных породах, водах, в биологических ма-

териалах и воздухе. Все перечисленные методы очень чувствительны и иногда применяются при химических исследованиях и сейчас, но в то же время они очень длительны и громоздки, поэтому малопригодны при массовых определениях.

В поисках более простого метода для определения ртути в горных породах, в 1938 г. А. А. Сауковым был разработан нефелометрический метод определения ртути в горных породах.

Из весовых методов для определения больших количеств ртути в рудах широко распространен метод Эшка. Принцип метода очень прост: навеска руды или породы подогревается вместе с Fe или CaO в тигле с золотой крышкой. Пары ртути образуют амальгаму с золотой крышкой, которая взвешивается до и после прокаливания, разница в весе дает содержание ртути в образце. Многие авторы указывают на то, что одновременно с парами ртути улетучиваются также пары мышьяка и сурьмы и для удержания последних руду покрывают слоем медного порошка. Польские авторы (Michal, et al., 1956) предложили с целью получения лучших результатов изменить вторую часть метода Эшка, т. е. заменить весовую часть объемным определением с помощью комплексона III, а также титрованием раствором дитизона (Гладышева, 1962). Чешские авторы Кроужек и Повондра (Krouzek, Ravondra, 1959) опубликовали свои исследования, касающиеся метода Эшка. Они пришли к выводу, что при прокаливании руды при температуре 600—700° образующийся устойчивый сульфид ртути не разрушается. Повышение же температуры дает в результате неполную конденсацию ртути на золотой крышке и вследствие этого при работе по методу Эшка 20% ртути остается в пробе, что приводит к заниженным результатам.

Интересно отметить, что африканский исследователь Лаци (Lacy, 1959) предложил новый прибор для работы по методу Эшка, так как считает, что недостатком метода является утечка паров Hg между золотой крышкой и верхней частью тигля, а предложенная им конструкция прибора устраняет этот недостаток. Таким образом, некоторые авторы считают, что при работе по методу Эшка получают завышенные результаты вследствие конденсации на крышке тигля мышьяка, сурьмы, органических веществ и даже паров воды, другие утверждают обратное, что вследствие утечки паров ртути и других причин получают заниженные результаты. Так или иначе, по-видимому, этим методом получить достоверные данные трудно. Кроме того, необходимость применения золотой крышки для тиглей при работе по методу Эшка также ограничивает его применение. Однако, все же указанный метод применяется и в настоящее время, например, на рудниках в Югославии.

Чешским исследователем Пеханесом (Pechanes, 1964) описан интересный весовой метод определения ртути в неорганиче-

ских веществах, принцип которого заключается в том, что навеска исследуемого вещества пиролизуется в токе газа в трубке, которая заполнена продуктами разложения перманганата калия, адсорбирующими мешающие элементы. Ртуть возгоняется и после абсорбции на губчатом серебре определяется гравиметрически. Чувствительность метода 0,001 %.

Интересна в данном методе, с нашей точки зрения, адсорбция всех мешающих летучих элементов Sb, As, S, Se, P, F, Cl сравнительно простым способом. Дальнейшее определение ртути не представляет больших затруднений.

Н. С. Крупенио (1938) был разработан весовой метод определения больших количеств ртути с помощью соли Рейнеке. Основным преимуществом указанного метода является возможность определения ртути из кислого раствора, в присутствии ряда катионов. Ф. А. Ферьянчич и М. А. Поликарпова (1945), а затем М. П. Ананьевская и В. И. Петрашень (1956) предложили с целью получения более точных результатов не взвешивать рейнекат ртути, а прокалывать его до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а затем окислить до  $\text{CrO}_4^{2-}$  сплавлением с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и определять хромат иодометрически, т. е. титрованием.

Принципиально отличающийся от метода Эшка объемный метод определения больших содержаний ртути с предварительным прокаливанием породы или руды с шихтой в длинных трубках рекомендуется в классическом руководстве по анализу В. Ф. Гиллебранд, Г. Е. Лендель. Определение ртути по этому методу производится титрованием роданистым аммонием; при этом указывается, что получаются достаточно точные результаты. Условия наполнения трубки последовательно шихтой, окисью кальция, цинка, медной сеткой, а также асбестом, громоздкость самой трубки (длина 60 см, диаметр 11,2 мм) усложняют метод и делают его неподходящим для целей массовых определений.

Титрование роданистым аммонием может применяться также при определении ртути в углях и сланцах (Федоровская и др., 1959). В этом случае для разложения органического вещества пробы применяется нагревание с металлическим калием в стальной микробомбе при 800—850°. После растворения плава ртуть отфильтровывается, затем растворяется в концентрированной  $\text{HNO}_3$  и определяется прямым титрованием роданистым аммонием.

Викбольд (Wickbold, 1956) предложил для определения ртути диэтилдитиокарбаминатный раствор натрия. Автор пишет, что указанный реактив является специальным для титрования ртути в виннокислом аммиачном растворе. Осаждающаяся из раствора медь фиксирует конец реакции. Сначала получается белый осадок диэтилтиокарбонатной ртути, а затем осаждается желтый осадок диэтилкарбонатной меди, которая указывает на эквивалентную точку. Цветные катионы, как, например, Co, Ni, Cu,

Fe не мешают. Из анионов не мешают Cl, Br и роданиды. Мешают циан и иод.

Шток и Геллер (Stock, Heller, 1926) широко применяли для определения следовых количеств ртути в водах электролитическое осаждение металлической ртути на золотой или медной проволоке. При определении ртути в минералах Шток просто нагревал их до высокой температуры для удаления из них присутствующей ртути. Далее ртуть определялась электролитически с колориметрическим или микрометрическим окончанием (Stock, Cusuel, 1934). Хайде и Бём (Heide, Böhm, 1957) применили метод Штока и его сотрудников для определения ртути в породах, ракушках и водах.

Принцип электролитического выделения ртути положен в основу амперометрического определения ртути на вращающемся платиновом электроде В. А. Захаровым, О. А. Сонгиной и Л. Н. Терземаном (1960). Ими разработана методика определения двухвалентной ртути титрованием иодидом калия по анодному принципу в сульфидных рудах. Чувствительность метода 0,007%. Расхождения при содержаниях ртути 0,25—2%; 7—15%; при содержаниях от 0,06 до 0,25% 15—30%.

Среди большого количества колориметрических методов определения малых количеств ртути, нам кажется, заслуживает внимания метод, разработанный М. П. Ананьевской и В. И. Петрашень (1955). Он основан на применении метилфиолетового для получения цветной реакции на ртуть. Эта реакция очень чувствительная; была предложена В. И. Кузнецовым (1943) для качественного обнаружения ртути. Указанными выше авторами разработаны условия для количественного определения, в результате чего ими предложен метод, которым можно определять гаммовые количества ртути с достаточной точностью. Средняя ошибка 5%. Предельная чувствительность метода 0,6γ в 1 мл.

Д. Н. Финкельштейн и И. Б. Петропавловская (1954) предложили быстрый метод определения ртути в горных породах, основанный на колориметрировании<sup>1</sup> ее труднорастворимой ртутно-медно-йодистой соли  $CuHgI_3$ . Ртуть отделяется от породы возгонкой в стеклянных трубках по методу Саукова и Айдиньян, а затем колориметрируется с реактивом Полежаева. По данным авторов, метод позволяет определять ртуть в горных породах при содержании ее не менее тысячных долей процента:  $n \cdot 10^{-3}\%$ .

Д. Н. Финкельштейн и В. А. Борецкая (1958) увеличили чувствительность предложенного ими ранее метода до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ .

За последние годы разработано еще несколько физико-химических методов определения ртути в рудах и горных породах, например, полярографический метод В. Г. Сочеванова и др., но

<sup>1</sup> Так как колориметрированию подвергается окрашенная суспензия, более уместно назвать метод турбоколориметрическим.

чувствительность указанных методов невысокая, она колеблется от 0,007 до 0,1%; поэтому подробнее здесь на них не останавливаемся, хотя в отдельных случаях (как контрольные методы), они, конечно, представляют интерес.

Наиболее распространен для определения малых количеств ртути дитизионовый метод. Его широко применяют как у нас, так и за рубежом, например в США, в Англии, в Японии. Метод очень чувствительный и быстрый, но наряду с большими преимуществами его он не лишен также и некоторых недостатков, например, неустойчивость реактива, свойство его легко окисляться и искажать продуктами окисления окраску ртутнодитизионового комплекса и др. Ртуть можно извлечь из растворов минеральных кислот раствором дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе при избытке реагента, и тем самым отделить ее от таких металлов, как свинец, кадмий, цинк, никель, кобальт.

Дитизионовый метод определения ртути в рудах применили Энслин, Дрейер и Лессман (Ensslin, et al., 1956). После мокрого разложения руды смесью соляной и азотной кислот при нагревании в колбе с обратным холодильником ртуть отгоняется совместно с парами HCl и в дистилляте определяется при помощи дитизона.

Полли и Миллер предложили дитизионовый метод определения ртути в почвах, растительных и животных материалах и в воздухе (Polley, Miller, 1955). Разложение образца производят концентрированной  $H_2SO_4$  с добавлением  $H_2O_2$ . Добавляется избыток спиртового раствора диорганической ртути, который реагирует со слабокислым раствором ртути с образованием 2 молекул органических ртутных соединений. Последние определяют по окраске непрореагировавшего дитизона на фотоэлектрическом колориметре.

Точность метода 5%, чувствительность от 1 до 100γ.

Кимура и Миллер (Kimura, Miller, 1962) предложили дитизионовый метод определения ртути в торфах, почвах, растениях. Чувствительность метода  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

Д. П. Малюга, А. И. Маркова и Н. Н. Махова (1967) разработали метод определения ртути в гумусовом веществе почвы. Указанные авторы в основу положили разработанный нами метод определения ртути в почвах. Навеска почвы растирается с  $PbO_2$  с добавлением 0,15 г  $Ca(NO_3)_2$  и переносится в стеклянную трубку, прокаливается, отплавляется шарик трубки с навеской, а возогнанная металлическая ртуть растворяется в  $HNO_3$  и титруется дитизионом.

Указанными авторами был предложен вариант для определения ртути в растениях, по которому навеска сухого растения 15—20 г озоляется мокрым путем, в растворе осаждается ртуть спиртовым раствором рубеоново-водородной кислоты в присутствии КОН и при рН 7,5 осадок отфильтровывается, сушится,

фильтр с осадком растирается с  $PbO_2$ , переносится в стеклянную трубку, прокаливается, металлическая ртуть растворяется в  $HNO_3$  и титруется дитизоном.

Японские исследователи (Kishimoto et al., 1964) применили дитизиновый метод определения ртути при изучении золото-серебряных месторождений рудника Окути. Анализируемая проба почвы разлагается царской водкой. После упаривания раствор обрабатывается бисульфитом натрия для восстановления, а также раствором EDTA. Для предотвращения фотохимического разложения перед экстракцией добавляется уксусная кислота. Чувствительность метода  $0,1 \mu$ , сходимоссть результатов хорошая.

А. Е. Василевская и др. (1962) разработали дитизиновый метод определения ртути в углях. Основа его заключается в разложении пробы угля серной кислотой и перманганатом. После разложения навески к раствору прибавляется трилон Б, раствор сульфита натрия, и ртуть экстрагируется раствором дитизона в хлороформе. Таким способом авторы метода определяли от 5 до  $100 \mu$  ртути, содержащейся в угле. В дальнейшем они пришли к выводу, что этот метод длителен, так как для разложения угля к навеске нужно прибавлять большие количества  $KMnO_4$  очень маленькими порциями.

Кроме указанного авторами недостатка метода, нам кажется, что при таком способе разложения углей, содержащих ртуть, возможны взрывы, так как может образоваться гремучая ртуть.

А. Е. Василевская и др. (1964) разработали новый метод определения ртути в углях. Сущность его заключается в следующем: навеска угля в колбе с обратным холодильником обрабатывается насыщенным раствором  $Na_2S$  и кипятится 1 мин. Затем уголь отфильтровывается, а раствор выпаривается на водяной бане. Остаток после выпаривания разлагается концентрированной  $H_2SO_4$  и  $KMnO_4$  и нагревается до выделения паров сернистых газов, а избыток  $KMnO_4$  восстанавливается серноокислым гидроксидом. Далее к анализируемому раствору прибавляется комплексон III, и ртуть экстрагируется раствором дитизона в хлороформе, после чего измеряется оптическая плотность на фотометре и определяется количество ртути. Чувствительность метода, по указаниям авторов,  $2 \cdot 10^{-7}\%$  при навеске в 10 г.

Относительная ошибка определений  $\pm 14,5\%$ . Отличие второго метода от первого заключается в разложении навески. Дело в том, что в первом случае, несмотря на длительность операции разложения, есть уверенность в том, что при обработке угля крепкой серной кислотой и перманганатом все формы ртути, содержащиеся в угле, переходят в раствор. Что же касается второго метода, то при обработке навески угля насыщенным раствором  $Na_2S$  не все формы ртути, содержащиеся в углях, могут перейти в раствор. Так, например, А. Г. Дворников и М. А. Карасик указывают, что не все органические соединения ртути вступают в

реакцию с  $\text{Na}_2\text{S}$  и что органических форм ртути в углях обычно незначительное количество, но тем не менее в отдельных пробах она составляет 87%.

Один из авторов описываемого метода А. Е. Васильевская, излагая схему фазового анализа, разработанного ею же, также считает, что при обработке насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в раствор переходит  $\text{HgS}$ , а органическая ртуть вместе с изоморфной переходит в раствор при обработке образца почвы или угля концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ . Из указанного вытекает, что при втором методе, при обработке образца угля, содержащего большое количество органической ртути, можно очень малую часть ее перевести в раствор, а основная часть ртути, связанная с органикой, остается неопределенной, так как она из угля при такой обработке не выщелочится.

И. Ю. Соколов и А. И. Маркова (1958) разработали дитизиновый метод определения ртути в природных водах. Чувствительность метода  $2,5 \cdot 10^{-6}$  г/л.

Японские исследователи (Chosohara, et al., 1961) предложили дитизиновый метод для определения ртути, содержащейся в морской воде. Один из указанных авторов (Хосохара) ранее применил дитизиновый метод при определении ртути в морской воде, состоящий в прямом экстрагировании ртути дитизоном из морской воды. Однако впоследствии ими было установлено, что в воде есть другие формы ртути, например, связанные с органикой, которые без разрушения или окисления не могут быть экстрагированы дитизоном. Поэтому указанные авторы после проведенных ими исследований в этом направлении пришли к выводу, что морскую воду перед определением в ней ртути необходимо окислить смесью кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ) или перманганатом, а затем уже экстрагировать ртуть. Первый способ по сравнению со вторым при анализе одной и той же воды дал заниженные в 10 раз результаты.

А. Е. Васильевской, В. П. Щербаковым и А. В. Левченко (1963) была сделана попытка разработать дитизиновый метод определения различных форм ртути, содержащихся в природных водах, а именно: катионной, анионной формы и ртути, связанной с органикой.

Нет сомнений, что метод четкого разделения всех указанных форм ртути, содержащейся в природных водах, в ряде случаев дал бы возможность сделать прямые и ценные выводы, но, к сожалению, по предполагаемой авторами схеме катионная ртуть  $\text{Hg}^{2+}$  определяется вместе с  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , а анионная — частично с органической формой, на что указывают сами же авторы. Поэтому, определив дитизоном катионную ртуть по схеме, данной авторами, нельзя сделать однозначного вывода, что в данной воде имеем дело именно с катионной ртутью, она может быть не только частично, но и даже целиком анионной, т. е. в виде  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .

Точно так же при определении анионной формы ртути легко можно допустить ошибку, так как некоторые органические соединения вступают в реакцию с  $\text{Na}_2\text{S}$ , а по схеме, данной авторами, для определения анионной формы ртути необходимо воду обработать  $\text{Na}_2\text{S}$ .

И. К. Леушина и Л. Л. Галкина (1966), объединив два метода, дитизоновый и наш, предложили полевой метод определения ртути в водах, основанный на дитизоновой экстракции ртути из воды, реэкстракции ее иодом и последующим определением ртути колориметрическим путем с реактивом Полежаева.

Этот метод мы сравнивали с методом, ранее разработанным нами для определения ртути в воде. Анализ природных вод, произведенный двумя способами, дал в большинстве случаев аналогичные результаты за исключением некоторых случаев, когда, по методу И. К. Леушиной и Л. Л. Галкиной, цифры получались заниженными по сравнению с данными, полученными по нашему методу. Во всяком случае описанный метод быстрый и в полевых условиях может быть применим при условии предварительного окисления ртуторганических соединений.

Бесспорно интересным, как более высокочувствительный, нам представляется метод чешских авторов Ружица и Стари (Ruzička, Stary, 1961), предложенный ими в 1961 г. Метод основан на применении разбавления определяемой ртути активной ртутью. Он имеет чувствительность  $10^{-6}$ — $10^{-9}$  г/мл и точность  $\pm 0,5$ — $2,5\%$ . На сцинтилляционном счетчике измеряется активность дитизонового экстракта испытуемого раствора ртути, к которому добавляется радиоактивная ртуть. Параллельно измеряется активность 1 мл дитизонового экстракта раствора ртути. Определению не мешает присутствие большого количества металлов, образующих комплексы с дитизоном, за исключением  $\text{Sn}^{2+}$ , который восстанавливает ртуть до металла.

Позже один из указанных авторов — Стари (Stary, Milosević, 1967) предложил радиометрический метод определения ртути, основанный на обменной реакции ее с дитизонатом радиоактивного серебра; количество определяемой ртути определяется при сравнении радиоактивности дитизоната серебра в органической фазе с радиоактивностью серебра в водной фазе. Чувствительность метода  $5 \cdot 10^{-10}$  г/мл. Определению мешают Pd, Au, Ag и большие количества Cu и Bi.

Интересен также метод полевого определения наногرامмовых количеств ртути в почвах и породах, предложенный Хинкле и др. (Hinkle, et al., 1966). Он основан на каталитическом действии ртути на реакцию ферроцианида с нитрозобензолом. Интенсивность фиолетового окрашивания реакции пропорциональна содержанию ртути. Окраска может быть оценена спектрофотометрически или визуальным сравнением. Чувствительность метода при навеске 1 г  $3 \cdot 10^{-8}$  г. Отгонка ртути производится в прибор-

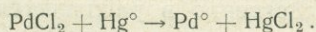
чике из стекла Пирекс при температуре 700° или в печи, или на паяльной лампе. Окраска полученного комплекса стабильна 30 мин. Присутствие в образце сульфидов мешает определению. В таких случаях прибавляют порошок железа или уменьшают навеску.

Хаджиоанну (Hadjioannou, 1966) предложил фотометрический кинетический метод определения следов ртути с автоматической регистрацией скорости, основанный на каталитическом участии ртути при действии ферроцианида на нитрозобензол. Относительная ошибка определения 0,25—2,0 γ Hg 1—2%.

Интересно отметить, что П. М. Исаков (1950) в результате проведенных экспериментальных исследований показал, что если растирать киноварь и металлическую ртуть с кристаллическим иодом и иодистым калием, то ртуть количественно переходит в растворимую комплексную соль состава  $K_2HgI_4$ . На основании этого положения И. И. Малковым и Н. А. Глебовым (1963) был предложен метод определения малых количеств ртути в минеральном сырье с разложением навески методом растирания. Метод дает удовлетворительные результаты при концентрации ртути в рудах от 0,001 до 0,2%.

Указанный метод, с нашей точки зрения, имеет преимущество по сравнению с ранее разработанным нами и широко применяемым и в настоящее время экспресс-методом для определения ртути в рудах в том отношении, что не требует специальных стеклянных трубок, но в то же время он более длительный, поскольку разложение навески по указанному методу продолжается в течение часа, а по экспресс-методу выделение металлической ртути из руды происходит в течение нескольких минут.

Для определения весьма малых содержаний ртути в воздухе применяется чрезвычайно чувствительной атомно-абсорбционный метод, который основан на поглощении резонансного излучения ртути 253,7 мкк атомами металла, находящегося в парообразном состоянии. Уиллистон (Williston, 1964) предложил для определения ртути в воздухе до  $(n \cdot 10^{-11} \text{ г/м}^3)$  пропускать анализируемый воздух через колонку, пропитанную хлористым палладием:



Другая часть образца проходит через колонку со стеклянной ватой и попадает в камеру *L*. Два фотозлемента получают излучение от ультрафиолетовой лампы, прошедшее через соответствующие камеры. Разница в фототоке показывает содержание Hg. Прибор проградуирован введением воздуха, насыщенного ртутью при различных температурах.

И. И. Степанов и др. (1965) опубликовали описание сконструированного ими газоанализатора для измерения микроконцентраций ртути при геохимических поисках. Этот прибор во мно-

гом сходен с атомно-абсорбционным газоанализатором, созданным Уиллистоном и схематично описанным нами выше.

А. М. Игошин и Л. Н. Богусевич (1968) предложили метод определения ртути в минеральных пробах атомно-абсорбционным способом. Принцип его заключается в том, что пары ртути, содержащиеся в анализируемом веществе благодаря резонансному поглощению света, уменьшают первоначальную величину фототока.

Схема анализа вкратце сводится к следующему: проба разлагается либо концентрированной  $H_2SO_4$  при нагревании с прибавлением сухого перманганата калия, либо царской водкой при кипении. Охлажденный раствор вместе с осадком переносится в мерную колбу на 50—100 мл, перемешивается и оставляется до осветления.

После этого приступают к определению ртути на специально сконструированном приборе для атомно-абсорбционного определения ртути в минеральных пробах; в качестве восстановителя ртути применяется  $Sn^{2+}$ , в присутствии которого в растворе при комнатной температуре ртуть восстанавливается до элементарного состояния. Чувствительность метода  $2 \cdot 10^{-6} \%$ . Органические вещества при наличии их в анализируемой пробе до 9% не мешают определению. Это обстоятельство является преимуществом указанного метода по сравнению с ранее описанным методом И. И. Степанова, Ю. Н. Кузнецова и В. З. Фурсова, в котором при термическом разложении пробы наличие органических веществ мешает определению ртути.

Н. С. Полуэктов и Р. А. Виткун (1963) предложили атомно-абсорбционный метод определения ртути в металлах при помощи пламени. Метод основан на поглощении резонансного излучения ртути 253,7 мкм атомами металла, находящегося в парообразном состоянии. При анализе растворов ртуть выделяют на  $CdS$  и получают пары ее нагреванием или используют для прямого определения растворы с очень малым содержанием ртути. Раствор вводят в пламя смеси водорода с кислородом и газы пропускают через кювету прибора. Авторами было показано, что свободные атомы ртути образуются в пламени, если к солям ртути добавить восстановитель  $SnCl_2$ . Этот метод при введении восстановителя непосредственно в распылитель позволяет определять ртуть в растворе с чувствительностью 0,01—0,02  $\gamma/мл$ . В металлах можно описанным способом определять ртуть при содержании  $6 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-3} \%$  с погрешностью  $\pm 10 \%$ .

Позже Зеленкова Ю. В., Никонова М. П. и Полуэктов Н. С. (1964) применили абсорбционный метод определения ртути в бедных рудах и углях. Анализируемое вещество — руда или уголь — разлагается серной кислотой с  $KMnO_4$ , избыток перманганата разрушается щавелевой кислотой, полученный раствор разбавляется водой и переносится в мерную колбу, после чего определение ртути производится предыдущим способом.

Ю. Н. Кузнецов и Л. П. Чабовский (1964) предложили ускоренный метод атомно-абсорбционного определения ртути в порошковых пробах. Метод является экспрессным, так как длительность одного определения не превышает 3 мин, и может успешно применяться для контроля производства при пирометаллургическом получении ртути. Результаты анализа указанным методом авторы сравнивали с данными, полученными методом Эшка. Относительный процент ошибки равен  $\pm 7,7\%$ .

Моррис и Киллик (Morris, Killick, 1964) предложили метод определения ртути в породах нейтронно-активационным способом. Сущность его заключается в следующем: навеска породы около 1 г и эталоны помещают в алюминиевый контейнер и облучают в течение 6 дней в ядерном реакторе потоком  $1,2 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$  нейтронов. Ртуть отделяется от породы методом ртутного носителя, этим же методом обрабатываются и стандарты. Активность определяется сцинтилляционной спектрометрией. Максимальная относительная ошибка метода 6%. Минимальное обнаруженное содержание ртути 0,17γ в 1 г. С нашей точки зрения, метод достаточно точный, принципиально интересный, но громоздкий, сложный и длительный.

Что же касается спектральных методов количественного определения ртути, то необходимо отметить, что до последнего времени не были еще разработаны методы с достаточной чувствительностью, т. е. годные для геохимических исследований. Так, например, С. С. Мартыновой и Г. И. Кибисовым (1952) был предложен спектральный метод определения ртути в минералах и горных породах с чувствительностью 0,01%, причем авторы указывали, что в присутствии железа предельная чувствительность метода 0,1%. Одновременно отмечалось, что чувствительность может быть повышена и доведена до 0,001% при условии анализа образца после переведения его в раствор.

М. Л. Шиллинг (1956) разработал спектральный метод определения Hg в горных породах с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-4}\%$  при навеске 1 г. Погрешность метода  $\pm 17\%$ .

В 1954—1955 гг. Е. А. Сергеевым и П. А. Степановым (1957) во Всесоюзном институте техники разведки была создана скоростная высокочувствительная методика анализа пород на ртуть. Методика основана на использовании стальных полых электродов, так как у спектрально чистых углей наблюдалась утечка паров ртути через стенки канала. Навеска 0,5 г. Максимальная чувствительность определения  $3 \cdot 10^{-5}\%$  достигается при одинаковой системе освещения и широкой щели. Стальные электроды пригодны для многократного использования, но во избежание загрязнения электродов их прокаливают, помещая на несколько минут в электрическую печь, нагретую до 600°. Дуга создается между конусообразным концом угольной пробки и обычным верхним электродом из спектрально чистого угля. Съёмка и интерпрета-

ция спектрограммы проводится по методу ступенчатого ослабления спектров. Используется линия ртути 2536,5 Å для определений в интервале концентраций от 0,00003 до 0,01—0,02% и линии 3131,8 и 2534,8 Å для концентрации 0,01—0,02% и выше.

Дальнейшее существенное повышение чувствительности определения ртути возможно за счет соответственного увеличения навески для анализа. В этом случае чувствительность может быть 1—2·10<sup>-6</sup>%. Электрод, несущий анализируемый материал, здесь имеет увеличенную до 6 мл емкость. Для быстрого разогрева пробы тепла, поступающего от дугового разряда, недостаточно. Для этой цели сооружается небольшая электрическая печь с нихромовой обмоткой и температурой нагрева 800°, прикрепляемая к дуговому штативу обычного типа. Печь разогревается заранее и не выключается в течение всей работы, что обеспечивает стационарный режим. Электрод помещается в печь на 3 мин.

Производительность методики: съемка спектров—250 проб, подготовка электрода и пробы к анализу—350 проб, изготовление пробочек—2000 в смену. Воспроизводимость результатов по описанной методике анализа та же, что и в полуколичественном спектральном анализе металлометрических проб на другие элементы.

Эта методика, созданная в ВИТре, в настоящее время очень широко применяется ввиду своей высокой чувствительности и большой производительности, особенно при применении геохимических методов поисков для обнаружения скрытых рудных тел.

Н. В. Арнаутов (1965) предложил метод количественного спектрального определения ртути в горных породах и минералах с чувствительностью 1·10<sup>-6</sup>% из навески в 1 г.

Отличие метода от описанного заключается в том, что процессы испарения ртути и возбуждения ее спектра разделены. Анализ ведется следующим образом: навеска в 1 г помещается в камерный электрод, который затем устанавливается в керамической печи. Камерный электрод изготавливается из стали. Печь разогревается до 500°. После зажигается дуга между угольной пробкой и угольным электродом. Пары ртути непрерывно удаляются из сферы камеры. Концентрации оцениваются по методу трех эталонов. Измеряется почернение линии ртути 2536 Å при концентрациях до 3·10<sup>-3</sup>%; при больших содержаниях определения следует вести по более слабым линиям ртути: 3125,66; 3131,55 и 2534,78 Å.

Эталон автор рекомендует готовить из тонкоизмельченной киновари, на основе прокаленных в муфеле, не содержащих ртуть горных пород.

Данные спектрального анализа автор описанного метода сравнивал с результатами, полученными при анализе тех же образцов химическим путем. Приведенный сравнительный материал показывает хорошую сходимость, но, к сожалению, в основ-

ном для содержаний от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-2}\%$ , что же касается шестой степени, то приведена у автора в таблице всего одна цифра и та расходится с химическим анализом на 57%.

Метод действительно представил бы интерес, если бы автор показал, что при анализе горных пород, содержащих ртути  $1 \cdot 10^{-6}\%$ , он дает аналогичные данным химического анализа результаты. Метод может найти широкое применение особенно при поисках скрытых рудных тел.

Следует отметить также применимость спектрального метода к определению ртути в воде (Dall'Aglio, 1968). По этому методу при нагревании исследуемой воды с соляной кислотой в присутствии  $\text{SnCl}_2$  производится извлечение ртути в газовой фазе. Воздух подается через дезинтегратор, а затем через гранулированный кварц, покрытый  $\text{AuCl}_3$  и Au. Затем кварц перемещается к электроду, и производится спектральное определение ртути.

На этом мы заканчиваем рассмотрение описанных за последние 30—40 лет в литературе и применяющихся в лабораторной практике методов определения больших и малых количеств ртути.

Некоторые из методов кажутся заманчивыми по скорости выполнения, другие, это особенно относится к физическим методам, имеют большую чувствительность и точность, третьи наряду с достаточной чувствительностью и точностью обладают также и простотой. Во всяком случае исследователь всегда может выбрать из всех описанных методов его удовлетворяющий для выполнения поставленной перед собой задачи.

В общем следует отметить, что в 30-х годах Штоком и его учениками были разработаны методы для определения гаммовых количеств ртути в природных объектах, после них очень широкое распространение получили дитизиновые методы как у нас, так и за рубежом. Это примерно относится к 50-м годам, а в настоящее время атомно-абсорбционные методы в силу их большой чувствительности и точности начинают вытеснять дитизиновые.

#### **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ, РАЗРАБОТАННЫЕ А. А. САУКОВЫМ И Н. Х. АЙДИНЬЯН**

##### **Нефелометрический метод А. А. Саукова (1938) для определения ртути в породах**

Этим методом из навески в 100 г можно определять содержание ртути в  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Измельченная и взвешенная проба загружается в фарфоровую лодочку или непосредственно в кварцевую трубку длиной 60 см и диаметром 2 см. Трубка, соединенная с U-образным приемником, водоструйным всасывающим насосом и газовыми часами, помещается в трубчатую электрическую печь. Печь постепенно нагревается до  $850^\circ$  и выдерживается при этой

температуре несколько часов при непрерывном просасывании воздуха. Пары ртути собираются в приемнике, охлаждаемом до  $-70^{\circ}$  смесью ацетона с углекислотой. После окончания отгонки ртуть растворяют в крепкой азотной кислоте и переводят в пробирку для нефелометрирования с раствором соли Рейнике. В случае особенно больших содержаний определение ртути производят титрованием роданистым аммонием.

А. А. Сауковым и Н. Х. Айдиньян (1941) предложен экспресс-метод определения ртути в рудах; было показано, что при прокаливании руды или породы, смешанных с металлическим железом или кальцием в трубках типа Пенфильда, практически не происходит никаких потерь ртути, так как ее пары конденсируются полностью на холодных стенках стеклянных трубок. И если Hg в дальнейшем растворить в  $\text{HNO}_3$  и титровать  $\text{Hg}^{2+}$  роданистым аммонием, то можно получить хорошие результаты. Таким образом, пользуясь очень простой аппаратурой, в достаточно короткий срок (20 мин) можно производить определение ртути, при содержании ее в рудах от сотых долей процента до целых. Простота и быстрота метода обеспечивали ему широкое применение как в стационарных, так и заводских лабораториях на протяжении десятков лет.

Ф. А. Ферьянчич и М. А. Поликарпова (1945) высказывались в печати, что при определении содержаний ртути меньших, чем 0,02%, будто бы происходят заметные потери ее из-за неполной конденсации. Ртуть, как они писали, может частично улетать из трубки, не конденсируясь. Поэтому они предложили применять в качестве затвора медную сетку, чтобы улавливать следы ртути, и кроме того, ток углекислого газа для окончательного удаления из трубки паров ртути. Вряд ли была необходимость в усложнении метода, поскольку в предложенном нами методе перегонки ртути практически никаких потерь не происходило, что позже нами было доказано экспериментально. А до нас Д. Н. Финкельштейн и И. Б. Петропавловская (1954) показали, что в наших трубках не только сотые, но даже тысячные и десятитысячные доли процента ртути, отгоняются без потерь.

В настоящее время при массовых определениях для отгонки ртути в виде металла применяется специальная электрическая печь с вырезами или ячейками для одновременного помещения в нее 12 трубок (Байко, 1965). Полная отгонка ртути при любом ее содержании, отмечает автор, происходит за 15—20 мин, после чего вынимают трубки с шариком, из которых отогнана ртуть, отплавляют на горелке и далее анализируют обычным путем. Такой прием сокращает время, затрачиваемое на отгонку ртути.

В 1960 г. нами проведены экспериментальные исследования для выяснения условий увеличения чувствительности описанного метода, так как такая низкая чувствительность не давала возможности применять его для геохимических исследований. Преж-

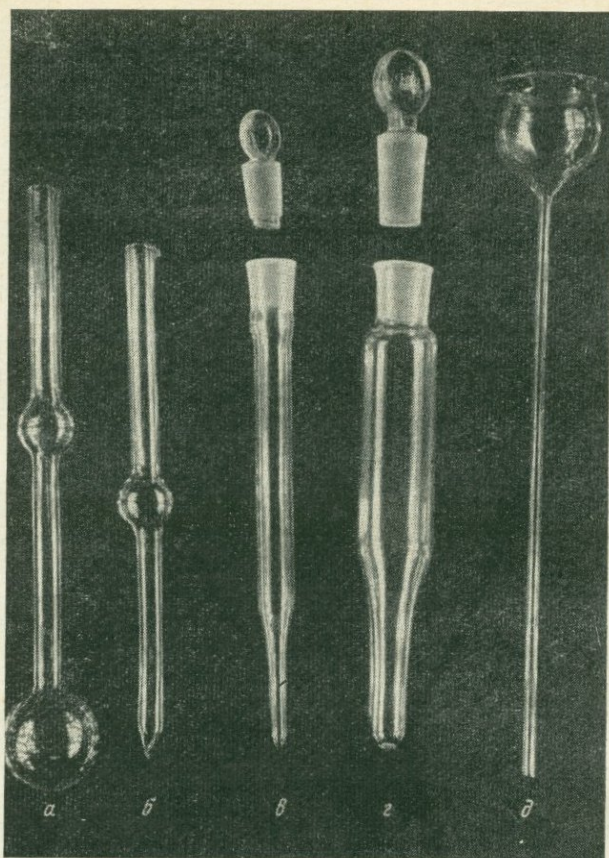
де всего надо было выяснить, можно ли без потерь ртути прокаливать в наших трубках породы, содержащие ртуть в количестве десятых и сотых долей микрограмма, и, кроме того, определить, какова предельная чувствительность реактива Полежаева. Полученные результаты убедительно показали, что как чувствительность реактива Полежаева, так и наши трубки дают возможность таким способом определять ртуть в горных породах при содержании в них ртути  $n \cdot 10^{-6}\%$  из навески 1 г и  $n \cdot 10^{-7}\%$  из навески 3 г. Таким образом, нами был предложен простой, быстрый и чувствительный метод определения весьма малых концентраций ртути в горных породах. Этот метод был применен нами при выяснении ряда геохимических вопросов, так, например, при установлении кларка ртути в осадочных породах, при изучении распространения ртути в различных почвах, при установлении содержания ртути в продуктах современной вулканической деятельности и др. Ввиду указанных достоинств метода он был положен в основу разработанных нами методов определения ртути в водах, углях и сере.

В 1962 г. появилась в печати статья Л. С. Кипарисовой (1962 г.), в которой отмечалось, что описанный метод А. А. Саукова и Н. Х. Айдиньян в условиях массового его применения дает заниженные результаты, во-первых, потому, что время для прокаливания — 5 мин — недостаточно, а во-вторых, потому, что железо не полностью задерживает сульфидную серу, и киноварь возгоняется вместе с металлической ртутью. В связи с этим автор статьи предлагал продлить время прокаливания до 10 мин и металлическое железо заменить окисью меди. Нами были проведены специальные экспериментальные исследования для выяснения преимуществ предложенных условий, но результаты произведенных 10 анализов в одних и других условиях дали абсолютно одинаковые цифры, поэтому мы считаем, что нет оснований его видоизменять.

Здесь, по-видимому, не играют роль время или восстановитель, а важное значение имеют условия смешения железа с навеской, поэтому в целях лучшего смешения рекомендуется брать не стружки, а порошкообразное железо.

### **Экспресс-метод А. А. Саукова и Н. Х. Айдиньян (1941) для определения ртути в рудах**

Сущность его заключается в следующем: анализируемая проба весом 0,5—1,0 г смешивается на часовом стекле с 0,3 г металлического железа (тонко измельченного) и вносится посредством капиллярной воронки в шарик на конце стеклянной трубки (фиг. 2). После этого шарик с пробой нагревается вначале на слабом (чтобы удалась влага), потом на более сильном пла-



Фиг. 2. Трубка для отгонки ртути (а), та же трубка после отгонки, отплавленная от шарика (б), пробирки для колориметрирования малых количеств ртути (в, г), воронка для перенесения пробы в трубку (д), используемые в методах определения ртути Н. Х. Айдиньян

мене горелки. Ртуть, которая находится в руде, почти всегда в форме киновари ( $\text{HgS}$ ), при этом восстанавливается, улетучивается и осаждается недалеко от пламени на холодных частях трубки, образуя хорошо заметное даже при малых содержаниях (сотые доли процента) зеркало. С помощью пламени ртуть осторожно перегоняется по направлению к шарикю в середине трубки, примерно до половины расстояния между шариками. Далее отплавляют шарик, пользуясь щипцами для тиглей, и отбрасывают прочь.

Оставшаяся часть трубки с ртутью после отрыва шарика имеет вид, указанный на фиг. 2, б. Дают трубке охладиться, поворачи-

чивают ее оплавленным суженным концом вниз и наливают 2—3 мл крепкой  $\text{HNO}_3$ , чтобы растворить ртуть. Затем раствор сливают в колбу для титрования. После этого трубка 3—4 раза ополаскивается 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. Для этого к азотнокислому раствору, содержащему около 5 мл  $\text{HNO}_3$  на 50 мл раствора, добавляется каплями 5%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$  до не исчезающего в течение 3 мин окрашивания, при этом происходит окисление следов азотистой кислоты и одновалентной ртути. Избыток  $\text{KMnO}_4$  удаляется прибавлением по каплям соли Мора до обесцвечивания. Затем добавляют 1 мл насыщенного раствора железных квасцов и осторожно титруют в зависимости от количества ртути децинормальным или сантинормальным раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  до начала розового окрашивания. Титр роданистого аммония устанавливается по ртути. Метод титрования классический, проверен нами и быстро дает прекрасные результаты. Необходимо лишь иметь реактивы (особенно  $\text{HNO}_3$ ), свободные от хлора; во всяком случае перед серией титрований ртути надо поставить глухой опыт, и если окажется, что при этом на титрование идет часть роданида аммония, то необходимо сделать некоторую 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  $357^\circ$ , 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.

Разработанный нами метод позволяет определять содержание ртути в рудах и в минералах, начиная с сотых долей процента и выше. При малых содержаниях (сотые доли процента) лучше пользоваться микробюреткой. В том случае, когда содержание ртути в руде или минерале еще меньше (тысячные и десятитысячные 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 Рейнике (Сауков, 1938) или колориметрическим методом Полежаева.

Таким образом, разработанный нами метод является:

1) наиболее быстрым из всех известных нам методов; все операции, включая взятие навески, отгонку и титрование, занимают в общей сложности около 20 мин;

2) достаточно точным, причем присутствие любых других элементов не снижает этой точности;

3) более гигиеничным в отличие от метода Эшка;

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

Метод этот особенно был рекомендован нами для случаев массовых анализов, например при контроле производства на ртутных заводах и обогатительных фабриках и при разведке и опробовании ртутных месторождений.

### Методы, разработанные Н. Х. Айдиньян для определения малых количеств ртути в различных природных объектах

1. *Определение ртути в горных породах и минералах.* Навеску в 1 г горной породы смешивают на часовом стекле с 0,25 г  $MnO_2$ , особо приготовленного<sup>1</sup> (как выше уже указывали, чешский исследователь Пеханек адсорбировал летучие таким способом), или в случае породы, богатой сульфидами, с 0,1—0,2 г тонко измельченного металлического железа; приготовленную смесь помещают при помощи воронки с длинным концом в шарик стеклянной трубки. При осторожном вращении трубки вокруг оси содержимое ее прокаливает сначала на слабом огне, затем пламя паяльной горелки усиливают и через 5—6 мин шарик трубки отплавляют и отбрасывают. После остывания в отпавленную часть трубки наливают 1 мл 0,2%-ного раствора иода в 2%-ном растворе иодистого калия и оставляют в штативе. Отогнанная металлическая ртуть растворяется на холоду в иоде в течение 3—5 мин. После этого содержимое трубки переносят в сосуд, схематически изображенный на фиг. 2, в, ополаскивают трубку, в которой находился раствор ртути, 0,6 мл сульфита меди<sup>2</sup> во избе-

<sup>1</sup>  $MnO_2$  получают прокаливанием  $KMnO_4$  в фарфоровой чашке на газовой горелке. После охлаждения к порошкообразной  $MnO_2$  добавляют несколько капель жидкого стекла, тщательно перемешивают и снова нагревают на горелке до полного высушивания смеси. Перед употреблением полученная  $MnO_2$  растирается в агатовой ступке.

<sup>2</sup> Приготовление сульфита меди производится таким образом: 20 мл 10%-ного раствора  $CuSO_4$ , вливают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 50 мл насыщенного на холоду раствора сульфита натрия  $Na_2SO_3$  и перемешивают до полного растворения выпавшего осадка. К прозрачному раствору в качестве буфера приливают 30 мл 8%-ного раствора бикарбоната натрия и перемешивают. Надо учитывать, что реактив быстро разлагается и обычно годен лишь в течение одного дня.

жание потерь следов ртути, затем встряхивают и оставляют пробирку с суспензией в штативе. Через 5 мин после отстаивания осадка, представляющего собой комплекс  $\text{CuHgI}_3$  и  $\text{CuI}$ , последний сравнивают со стандартной шкалой<sup>1</sup>. По цвету осадка устанавливается содержание ртути. Если содержание ртути в горных породах  $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5} \%$ , то рекомендуется пользоваться маленькими пробирками (см. фиг. 2). При более высоких содержаниях ртути ( $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$ ) следует применять большие пробирки (см. фиг. 2), так как окраска осадка может быть очень интенсивной и при сравнении цвета можно допустить неточность. Концентрация иода в стандарте и в испытуемом растворе должна быть равна, несоответствие их может исказить результаты до 20—30%. Поэтому если порода содержит большое количество воды, например, из 1 г выделяется 0,5 мл воды, то добавляют 0,5 мл 0,4%-ного  $\text{I}_2$  в 4%-ном  $\text{KI}$ .

Описанный метод имеет чувствительность при навеске 1 г  $2 \cdot 10^{-6} \%$ . При увеличении навески до 2—3 г чувствительность увеличится до  $5 \cdot 10^{-7} \%$ .

2. *Определение ртути в элементарной сере.* Сущность метода заключается в следующем: сера связывается в сухом виде с металлическим железом, путем тщательного растирания ее с тонко измельченным до состояния пудры железом, взятым в пятикратном количестве по отношению к сере. Хорошо растертая смесь переносится в стеклянную трубку и прокаливается при температуре 650—700°. Вся сера, связанная с железом в виде  $\text{FeS}$ , при этих условиях остается в шарике трубки, а пары ртути улетучиваются и осаждаются на холодных частях стеклянной трубки, недалеко от шарика с навеской. После прокаливания шарик отплавляют, выбрасывают, а осевшую на стенках трубки в виде налета ртуть растворяют и определяют ее колориметрически с реактивом Полежаева описанным выше способом. При этом следы серы все же остаются на стенках трубок, вследствие чего осадок  $\text{CuHgI}_3$  имеет желтый цвет вместо бледно-розового. Чтобы избавиться от следов серы, кончик отплавленной трубки с осадком высушивают на воздухе, далее осадок растирают вместе со стеклом трубки и металлическим железом, и процесс отгонки повторяют. Таким образом удается отделить ничтожно малые количества ртути от превосходящей ее по содержанию в 100 000 раз и более серы.

<sup>1</sup> Стандартную шкалу готовят следующим образом: 0,2263 г химически чистой иодной ртути растворяют в 200 мл 1%-ного раствора иода в 10%-ном иодистом калии и доводят до метки водой. В 1 мл такого раствора будет содержаться 0,1 мг ртути. Полученный раствор можно разбавить в пять раз 0,2%-ным раствором иода в 2%-ном растворе  $\text{KI}$  и таким образом получить концентрацию  $\text{Hg}$ , равную 0,02 мг/л. Путем дальнейшего разбавления раствора можно получить любую концентрацию ртути. Само собой разумеется, что при определении таких малых количеств ртути должна быть полная уверенность, что употребляемые реактивы и посуда не содержат ее.

3. *Определение ртути в углях с малым содержанием летучих.* Нами была разработана схема, по которой легколетучие вещества, содержащиеся в углях, окислялись перекисью свинца при прокаливании ее с углем в стеклянных трубках. Перекись свинца при температуре  $280^{\circ}$  частично распадается на окись свинца и кислород, который окисляет легколетучие возгоны угля. Сера углей переходит в  $\text{SO}_2$ , которая реагирует с перекисью свинца и переходит в дальнейшем в  $\text{PbSO}_4$ . Таким образом, при прокаливании углей с перекисью свинца отгоняются влага и паробразная ртуть, которая оседает на стенках стеклянной трубки в виде металлических капель. В дальнейшем ртуть переводится в раствор и колориметрируется.

Чтобы обеспечить полное сгорание органических веществ, необходимо взять большой избыток перекиси свинца и очень тщательно размешать в ступке с углем. Ниже приводим предложенную нами схему проведения анализа углей для определения в них ртути. 0,25 г хорошо растертой навески<sup>1</sup> испытуемого угля смешивается в ступке с 0,5 г перекиси свинца. Полученная смесь при помощи специальной воронки с длинным концом вносится в шарик, которым заканчивается стеклянная трубка, после чего добавляется щепотка прокаленного асбеста и еще 0,25 г  $\text{PbO}_2$ . Шарик с пробой нагревается сначала на слабом огне в течение 5—7 мин (чтобы удалить влагу), а затем на более сильном пламени горелки. Легколетучие вещества, содержащиеся в угле, окисляются. Перекись свинца вначале распадается на окись свинца и кислород, затем переходит в  $\text{PbSO}_4$ , что фиксируется по изменению цвета навески из черного в серый. Ртуть, содержащаяся в угле, улетучивается и осаждается на холодных частях трубки, образуя заметное зеркало из микрокапель. Последние путем подогрева перегоняют по трубке несколько дальше от шарика, затем шарик осторожно отплавляют и отбрасывают. Во избежание потерь ртути необходимо следить, чтобы в момент отплавления шарика он был докрасна нагрет и не соприкасался с зеркалом ртути. Весь процесс отгонки ртути 8—10 мин. После охлаждения в трубку наливают 1 мл 1%-ного раствора иода в 10%-ном растворе  $\text{KI}$  для растворения ртути. Через 4—5 мин к содержимому трубки добавляют 4 мл воды, взбалтывают и переносят в сосуд для колориметрирования, последний закрывают пробкой, встряхивают и через 5 мин после отстаивания осадка сравнивают со стандартной шкалой. По цвету осадка устанавливают содержание ртути.

Необходимо, однако, указать на то, что  $\text{PbO}_2$  не всегда бывает абсолютно свободна от  $\text{Hg}$ . В таких случаях  $\text{PbO}_2$  можно заменить специально приготовленный  $\text{MnO}_2$  (см. стр. 36), тогда

<sup>1</sup> При очень малых содержаниях ртути в углях навеска угля и количество  $\text{PbO}_2$  или  $\text{MnO}_2$  удваивается.

шихта составляется следующим образом: навеска угля смешивается с 2 г  $MnO_2$  в ступке, переносится в стеклянную трубку для прокаливания, а в дальнейшем ход анализа аналогичен вышеописанному.

При содержании ртути ниже  $1 \cdot 10^{-4}\%$  количество применяемых реактивов уменьшается в пять раз. Для растворения металлической ртути в трубку наливают 1 мл 0,2%-ного раствора иода в 2%-ном растворе  $KI$ . Через 5 мин ртуть, растворенную в иоде, переносят в пробирку для колориметрирования, после чего в трубку приливают 0,6 мл сульфата меди, чтобы не потерять оставшихся на стенках ничтожных следов ртути. Сульфит меди также переносят в пробирку для колориметрирования, встряхивают несколько раз и после отстаивания осадка сравнивают со стандартной шкалой.

4. *Определение ртути в почвах.* Для определения малых количеств ртути в почвах может быть применен разработанный нами ранее турбоколориметрический метод определения ртути в горных породах. Только при этом надо иметь в виду, что почвы в отличие от пород обычно содержат в своем составе органические вещества; для того чтобы полностью окислить их, необходимо брать большой избыток перекиси свинца. При граммовой навеске почвы достаточно взять 0,5 г  $PbO_2$ .

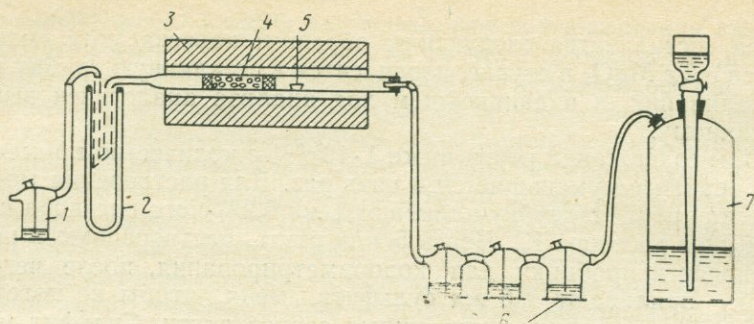
Вместо перекиси свинца для этих целей можно также успешно применять продукты разложения марганцевоокислого калия, заранее приготовленного путем прокаливания в фарфоровом тигле или чашке  $KMnO_4$ . Многократные и параллельные определения в одних и тех же образцах почв, взятых из разных районов Союза, выполненные с перекисью свинца и  $MnO_2$ , дали одинаковые результаты.

Схема определения ртути в почвах может быть сведена к следующему: навеска почвы 0,5 г растирается в ступе с 0,5 г  $PbO_2$  или  $MnO_2$  (приготовленной из  $KMnO_4$  путем прокаливания) помещается в стеклянную трубку и прокаливается, после чего отогнанная ртуть растворяется в 0,2%-ном растворе иода и колориметрируется с реактивом Полежаева.

5. *Определение ртути в нефтях*<sup>1</sup>. Метод заключается в сжигании нефти в токе воздуха в присутствии окислителя — гранулированной окиси меди, с одновременным улавливанием ртути в холодильнике. Отогнанная металлическая ртуть, определяется турбоколориметрически в виде труднорастворимой соли  $CuHgI_3$ .

Сжигание проводится в кварцевой трубке, помещенной в горизонтальную электрическую трубчатую печь (фиг. 3). Вертикальный *U*-образный конец трубки постоянно находится в сосуде Дьюара с жидким азотом. *U*-образный приемник посредством ре-

<sup>1</sup> Большое участие в разработке метода принимала Н. Д. Шикина.



Фиг. 3. Установка для определения ртути в нефти

1 — контрольная склянка с концентрированной  $H_2SO_4$ ; 2 — сосуд Дьюара; 3 — электрическая трубчатая печь; 4 — «насадка» из гранулированной окиси меди; 5 — лодочка с навеской анализируемой нефти; 6 — система для очистки воздуха; 7 — газометр

зиновой трубки соединен с контрольной склянкой с концентрированной  $H_2SO_4$ . Таким образом, по чистоте  $H_2SO_4$  осуществляется контроль полноты сгорания нефти. Широкий конец кварцевой трубки для сжигания соединен системой резиновых трубок через систему склянок для очистки воздуха с газометром. Воздух из газометра проходит последовательно через три поглотительные склянки, заполненные первая — 40%-ным раствором KOH, вторая — 1%-ным раствором  $KMnO_4$  в 0,5 нормальном растворе серной кислоты и третья — концентрированной  $H_2SO_4$ , где происходит очистка воздуха соответственно от  $CO_2$ , ртути и влаги.

Температура в печи контролируется с помощью термопары и милливольтметра и регулируется с помощью трансформатора.

Когда печь нагрета до рабочей температуры  $t=700^\circ C$ , лодочка с навеской нефти осторожно вводится в холодный конец кварцевой трубки и оставляется у входа в печь. В этом положении лодочка выдерживается до прекращения выделения дыма, затем постепенно вводится в печь и, наконец, прокаливается в ее центральной части до полного сгорания нефти.

Продукты горения нефти, а также возогнанная ртуть с током воздуха проходят через слой нагретой до  $700^\circ$  гранулированной окиси меди. При этом происходит доокисление органических веществ. Далее ртуть поступает в U-образный приемник, где конденсируется. Приемник помещается в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом так, чтобы в жидкий азот был опущен только кончик U-образной трубки. (Если U-образную трубку погрузить в азот на большую глубину, то в нижней части трубки накапливается жидкий  $CO_2$  и препятствует дальнейшему свободному прохождению воздуха через систему.)

За два часа вся ртуть из нефти переходит в приемник. Печь выключается, сосуд Дьюара постепенно опускается. Если убрать сосуд Дьюара сразу, то жидкий  $\text{CO}_2$  из приемника выбросится в горячую часть трубки из-за перепада давления. Пламенем горелки сильно нагревают приемник, начиная от выхода трубки из печи и постепенно переходя все дальше от печи, сначала по горизонтальной, потом по вертикальной части приемника, не доходя до его конца примерно на  $\frac{1}{3}$  высоты вертикального колена. При этом ртуть, которая конденсировалась на стенках приемника, постепенно переходит вниз, где и конденсируется, так как нижняя часть приемника достаточно холодна. Когда трубка остынет, ее извлекают из печи и через узкое колено приемника вводят 2 мл 0,2%-ного раствора иода в 2%-ном растворе KI. Осторожно покачивая и встряхивая трубку в течение 5 мин, обмывают иодным раствором стенки приемника. Трубку наклоняют и водный раствор осторожно переливают в маленький стаканчик (на 5 мл). Пипеткой берется 1 мл иодного раствора, переносится в пробирку для колориметрирования, добавляется 0,6 мл реактива Полежаева. Выпавший осадок сравнивается со стандартной шкалой. Трубка промывается водой, сушится и прокаливается на горелке.

6. *Определение ртути в водах.* Принцип метода заключается в соосаждении ртути, содержащейся в воде, сероводородом вместе со свинцом в виде сульфидов, отгонке ртути и определении ее турбоколометрически с реактивом Полежаева.

Схема ведения анализа. В стакан или колбу помещают 100—200 мл испытуемой воды, вносят в нее 3 мл 5%-ного раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  прибавляют 1—2 капли  $\text{HNO}_3$  для растворения обычно образующегося осадка  $\text{PbCO}_3$ . Затем через раствор, pH которого должен быть 4,0—4,5, в течение 5 мин пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ . Образовавшийся осадок  $\text{PbS} + \text{HgS}$  отфильтровывают через бумажный фильтр с розовой лентой диаметром 7 см, через который предварительно отфильтровывается 50 мл приготовленного заранее раствора<sup>1</sup> с осадком  $\text{BaSO}_4$ . Затем осадок промывают 2—3 раза дистиллированной водой и сушат с фильтром на часовом стеклышке на воздухе. После того как осадок высохнет, его осторожно снимают с фильтра на часовое стеклышко, прибавляют 0,25 г перекиси свинца ( $\text{PbO}_2$ ), тщательно размешивают стеклянным пестиком и переносят смесь при помощи воронки на дно стеклянной трубки. Содержимое трубки осторожно подогревают на горелке, сначала на слабом огне, а затем на более сильном;

<sup>1</sup> Раствор готовится осаждением 100 мл 5%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$  50 мл 5%-ной серной кислоты. Полученный  $\text{BaSO}_4$  наносят на фильтр для предотвращения потерь при снятии осадка с фильтра. Раствор, содержащий  $\text{BaSO}_4$ , не должен быть кислым или содержать избыток  $\text{BaCl}_2$ , для чего  $\text{BaSO}_4$  промывают несколько раз водой либо на фильтре, либо до перенесения его на фильтр. Фильтровать осадок  $\text{PbS} + \text{HgS}$  можно также через чистый асбест или стеклянную вату. В этом случае фильтрование протекает медленнее.

для равномерного нагревания трубку вращают вокруг оси. Через 4—5 мин докрасна нагретый шарик трубки отплавляют.

После охлаждения в отпавленную часть трубки, где находятся микрокапли отогнанной металлической ртути, наливают для растворения ртути из пипетки 1 мл 1%-ного раствора иода в 10%-ном растворе KI. Через 4—5 мин добавляют к содержащему отпавленной части трубки 4 мл воды, взбалтывают и переносят в сосуд для колориметрирования. В отпавленную трубку вливают 3 мл сульфита меди и тоже переносят в сосуд для колориметрирования: последний закрывают пробкой, встряхивают и через 5 мин после отстаивания осадка сравнивают его со стандартной шкалой. Если содержание выше  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л, Hg колориметрируют в сосуде, изображенном на фиг. 2, г.

Если содержание ртути в водах очень мало ( $n \cdot 10^{-7}$  г/л), то для отгонки применяют те же трубки, но несколько меньших размеров, а для колориметрирования — пробирки с суженным концом (см. фиг. 2, в). В этих случаях количество испытуемой воды увеличивается до 200 мл, а количество реактивов при колориметрировании уменьшается в 5 раз. Для растворения металлической ртути в отпавленную трубку наливают 1 мл 0,2%-ного раствора иода в 2%-ном растворе KI. Через 5 мин ртуть, растворенную в иоде, переносят из отпавленной трубки в пробирку для колориметрирования. Затем в эту трубку вливают 0,6 мл сульфита меди, которым споласкивают отпавленную трубку, чтобы не потерять оставшихся на стенках ничтожных следов ртути. Сульфит меди также переносят в пробирку для колориметрирования, встряхивают несколько раз и после отстаивания осадков сравнивают их со стандартной шкалой.

### Достоинства и недостатки разработанных авторами методов определения ртути

Применяя в течение многих лет разработанные методы, мы можем критически оценить и указать преимущества и недостатки их.

Экспресс-метод, разработанный А. А. Сауковым совместно с Н. Х. Айдиньян в 1941 г. для определения ртути в рудах, с момента его разработки и по настоящее время применяется в лабораториях рудников, в заводских лабораториях и в научно-исследовательских институтах. Можно считать, что он выдержал испытание временем и вытеснил ранее применяющийся и очень популярный метод Эшка. Поскольку в тексте мы уже достаточно останавливались на описании его, здесь рассматривать его преимущества не будем, укажем только, что он вполне надежен и его по-прежнему можно рекомендовать для анализа ртутных руд.

Нефелометрический метод А. А. Саукова громоздкий. Применение кварцевых трубок, необходимость взятия больших навесок (100 г) делают его сложным и трудоемким, поэтому для массовых анализов он неприемлем. Но ввиду точности и чувствительности его безусловно можно рекомендовать для контрольных анализов.

Метод, разработанный нами для анализа пород, основанный на отгонке ртути из пород и колориметрировании с реактивом Полежаева, имеет большую чувствительность и точность, благодаря этому он применяется нами и другими исследователями систематически в течение 10 лет. Он неоднократно нами проверялся и сравнивался с другими методами, например, с дитизоновым, спектральным, атомно-абсорбционным. Полученный сравнительный материал, частично приведенный в табл. 1, дает основание считать его надежным и рекомендовать для анализов пород.

Разработанный нами вариант метода для определения ртути в водах с применением в качестве соосадителя сульфида свинца надежен, но, к сожалению, длителен; вследствие этого и необходимости применения в ходе анализа сероводорода он не может быть рекомендован для массовых анализов. Его можно рекомендовать в качестве контрольного, а для серийных анализов можно пользоваться методом, предложенным И. К. Леушиной и Л. Л. Галкиной (1966), при условии предварительного окисления ртутьорганических соединений.

Попутно укажем также, что описанный нами ранее (1960<sub>1</sub>) вариант метода, основанный на сорбции ртути из воды пиролюзитом, на практике не дал хороших результатов, по двум причинам: во-первых, для полного извлечения ртути из воды необходимо, чтобы дисперсность пиролюзита была очень высокая и, кроме того, он должен быть абсолютно свободным от ртути, что весьма затруднительно и на практике не всегда удается достать такой

Таблица 1

Сопоставление данных анализа по методу Н. Х. Айдиньян с данными, полученными другими методами (содержание ртути, в %)

Спектральный метод	Метод Н. Х. Айдиньян	Дитизоновый метод	Метод Н. Х. Айдиньян	Атомно-адсорбционный метод	Метод Н. Х. Айдиньян
$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

чистый реактив. В силу этих обстоятельств мы впоследствии перестали применять этот вариант при анализах.

Метод для определения ртути в элементарной сере дает вполне хорошие результаты, если навеска серы хорошо растерта с железом, которое предварительным растиранием доведено до состояния пудры. Если однократной отгонкой не удастся получить свободную от серы ртуть, необходимо производить вторичную отгонку, а последнее удлиняет процесс и занижает результаты, поскольку происходят некоторые потери из-за технических причин. Во всяком случае необходимо отметить, что при длительной растирке и однократной отгонке метод дает возможность определить  $1 \cdot 10^{-6}$  —  $1 \cdot 10^{-5}\%$  ртути из навески серы в 0,2 г.

Метод, предложенный нами для определения ртути в углях с малым содержанием летучих, дает хорошие результаты для указанных углей. При наличии в образце большого количества летучих, этот метод неприменим.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РТУТИ В ПОРОДАХ

Как видно из изложенного материала, в области определения валового содержания ртути в разных природных объектах наблюдаются большие достижения, особенно за последние годы. Разработано много оригинальных методов, весьма чувствительных, точных и быстрых. Но в настоящее время геохимиков в ряде случаев уже не удовлетворяет суммарное определение ртути.

Часто при решении теоретических вопросов, а также задач, имеющих практическое значение, представляют интерес формы нахождения ртути и их количественные соотношения в исследуемых рудах и породах. Надо отметить, что несмотря на неоднократные попытки ряда авторов разработать такие методы, в настоящее время, к сожалению, пока еще нет достаточно надежных количественных методов для определения всех форм нахождения ртути в природных объектах.

Это объясняется, как нам кажется, прежде всего тем обстоятельством, что разные формы нахождения ртути имеют близкие свойства, что определяет одинаковое отношение их к различным реагентам при химическом разделении фаз. Например, не все органические соединения ртути, а только некоторые из них имеют свойства растворяться в сернистом натрии и то не полностью, а частично. Этим же свойством, но уже выраженным в более сильной форме, т. е. способностью полностью растворяться, обладает и сульфидная форма. Это обстоятельство не позволяет применять указанный реактив для отделения сульфидной формы от органической, несмотря на ее прекрасную растворимость в  $\text{Na}_2\text{S}$  и т. д.

Кроме того, допустим, что при суммарном определении ртути в породе установлено содержание ее в несколько гамм, разделить эти гаммы количественно на сульфидную, органическую, металлическую и изоморфную формы чрезвычайно сложно. Но все же некоторые из разработанных методов позволяют определять отдельные формы, правда только качественно, и устанавливать, какая из форм преобладает в исследуемом объекте.

Все методы, разработанные для этой цели, принципиально делятся на химические и термические. Впервые В. П. Федорчук (1958) была сделана попытка разделить термическим путем три формы ртути: самородную, сульфидную и изоморфную. Им было показано, что если нагревать породу, содержащую разные формы ртути в течение 8 час в муфельной печи, то при температуре  $100^{\circ}$  улетучивается самородная ртуть, при температуре  $200-300^{\circ}$  ее сульфидная и при температуре  $450^{\circ}$  изоморфная форма ртути.

Значительно позже В. З. Фурсов и И. И. Степанов (1967) в результате экспериментальных исследований пришли к выводу, что при температуре  $120-240^{\circ}$  может испаряться самородная ртуть, а при температуре  $280-350^{\circ}$  — киноварная ртуть. Что же касается ртути, возгоняемой из руд при температуре  $500-700^{\circ}$ , можно предполагать, что это изоморфная форма. Позднее эти исследования были продолжены И. И. Степановым (1971). Почти одновременно этим вопросом занимались английские исследователи (Koksoy et al., 1967), изучая влияние нагревания на различные соединения ртути. Они указывают, что самородная ртуть и ее хлористые соединения — сулема и каломель — при нагревании в течение 30 сек при температуре  $80^{\circ}$  частично, а при температуре  $250^{\circ}$  полностью испаряются. При температуре полного испарения самородной и хлористой ртути, т. е. при  $250^{\circ}$ , частично испаряются окисная и сульфидная ртуть: окисной — до 1% и сульфидной — до 5%. Полного испарения этих соединений они достигали при данных условиях при температуре  $340-535^{\circ}$ . Результаты более поздних работ этих исследований изложены в последующей их работе (Bradschaw et al., 1968). Указанные авторы считают, что этим путем можно достигнуть разделения форм нахождения ртути в образцах.

Что касается химических методов определения форм нахождения ртути, то необходимо здесь отметить, что предложенная А. Г. Дворниковым, А. Е. Васильевской и В. П. Щербаковым (1963<sub>1</sub>) схема фазового анализа для определения пяти форм ртути в почвах и углях (см. схему), как нам кажется, не дает возможности получать ни одной мономинеральной фазы. Вместе с сульфидной ртутью извлекается органическая ртуть, вместе с металлической — сульфидная и т. д. Попытаемся рассмотреть схему фазового анализа, приведенную авторами статьи.

Прежде всего необходимо отметить, что при взбалтывании навески образца с 5 мл воды в раствор будет переходить не только ртуть сулемы, но и окиси ртути, так как растворимость последней при обыкновенной температуре равна  $5 \cdot 10^{-3}$  г в 100 мл воды (Handbook of Chem. and Phys., 1951). Таким образом, водорастворимая фаза будет состоять из  $HgCl_2$  и частично из  $HgO$ , т. е. из формы 1-й и частично 2-й. Хорошо известно, что при обработке  $HgS$  насыщенным раствором киноварь перейдет в раствор, но при этом также перейдет в раствор и ртуть, связанная с органическим радикалом. Причем необходимо отметить, что в раствор перейдет не вся органическая ртуть, а только легко растворимая ее форма, а трудно же растворимая форма останется в остатке. Поэтому при обработке навески насыщенным раствором  $Na_2S$  в раствор перейдет форма 3-я и часть 5-й ( $HgS + Hg$  органическая). Согласно приведенной авторами схеме, ртуть металлическая извлекается из навески 0,2%-ным раствором иода в 2%-ном  $KI$ , причем указано, что ее лучше определять из отдельной навески. В этих условиях вместе с металлической ртутью в раствор будет переходить и большая часть ртути формы 3 ( $HgS$ ) и раствор иода будет содержать  $Hg$  металлическую и часть  $HgS$ .

И, наконец, при обработке остатка  $H_2SO_4$  и  $KMnO_4$  в раствор перейдет из образца вся оставшаяся часть ртути, а именно, трудно растворимая органическая ртуть и изоморфная, которая частично может раствориться ранее при обработке образца 1 N  $H_2SO_4$  и, вероятно, часть недовыщелоченной киновари, т. е. опять получается смешение нескольких фаз.

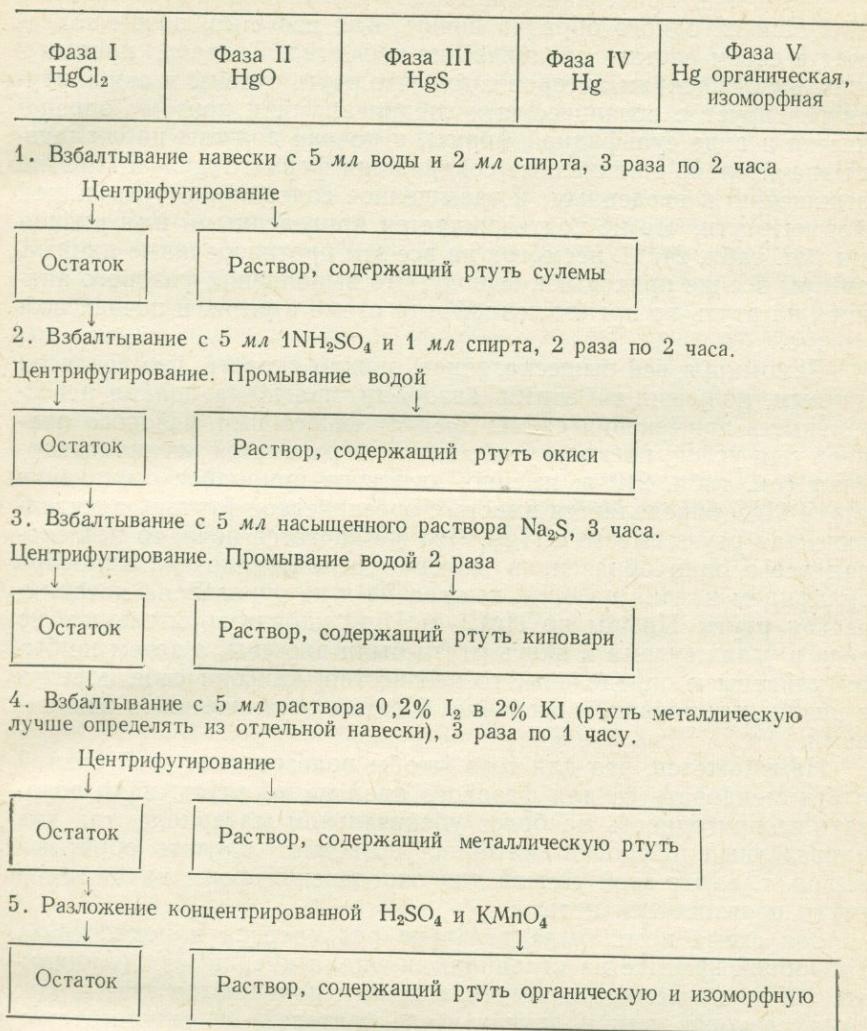
Таким образом, как видно из рассмотренной схемы, монокомпонентной фазы достигнуть в таких условиях нельзя, что хорошо подтверждается данными по углям, приведенными в таблице авторами статьи (см. табл. 2).

Таблица 2

Результаты экспериментов по определению формы нахождения ртути, в гаммах из 1 грамма

$HgCl_2$		$HgO$		$HgS$	
введено	найдено	введено	найдено	введено	найдено
В углях					
60,3	1,1	31,3	0,4	57,7	116
60,3	0,9	31,3	0,1	57,7	130
60,3	1,4	31,3	0,1	57,6	141
В почве					
23,3	22,7	30,0	29,0	26,7	19,3

### Схема фазового анализа



Как видно из приведенных данных, найденное количество ртути в виде HgS в 2—3 раза больше, чем введенное, в то время как введенное и найденное количества HgCl<sub>2</sub> и HgO абсолютно не соответствуют друг другу. Другими словами, введенное количество HgO и HgCl<sub>2</sub> не было найдено, а было определено в виде HgS. Правда, авторы объясняют это адсорбцией иона ртути углем из раствора, а также способностью сулемы и окиси ртути вступать в реакцию с органикой, что противоречит их схеме; HgS и органическая ртуть определяются вместе.

В той же приведенной авторами таблице имеются данные, касающиеся одного образца почвы. Как известно, почвы содержат в своем составе органические вещества. Согласно предыдущим рассуждениям авторов о том, что ртуть сулемы и окиси ртути реагирует с органическими соединениями и поэтому определяется в виде сульфидной формы, в почвах должны наблюдаться значительно заниженные содержания формы  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{HgO}$  по отношению к введенным, и завышенное содержание сульфидной формы ртути, что не подтверждается приведенными ими цифрами (см. табл. 2). И, несмотря на все эти противоречивые данные, авторы все же приходят к выводу, что выполнение фазового анализа на ртуть по предложенной ими схеме в углях и почвах возможно.

Резюмируя все вышесказанное, можно сказать, что согласно данным, полученным этими авторами, показана полная невозможность применения схемы предложенного ими фазового анализа для углей, поскольку абсолютно искажается истинная картина (см. табл. 2), а именно: основное природное соединение ртути  $\text{HgS}$  определяется вместе с органической ртутью, а металлическая ртуть вместе с  $\text{HgS}$ . Что же касается почв, то исследован всего один образец, в котором недовыщелочена киноварь сульфидом натрия на 27%, не введена и не определена металлическая ртуть. Цифры по  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{HgO}$  удовлетворительные, но если в углях сулема и окись ртути были внесены, а затем не были найдены и определены, то неизвестно, как они себя поведут в различных почвах, и особенно богатых органическими веществами.

Нам кажется, что для того, чтобы пользоваться этой схемой и рекомендовать ее для фазового анализа на ртуть, надо показать ее пригодность на более убедительном материале, так как приведенный цифровой материал позволяет сделать обратный вывод, т. е. что этой схемой для определения форм нахождения ртути пользоваться нельзя.

Эта схема нами была детально рассмотрена и подвергнута подробной критике на страницах журнала «Геохимия» (Айдиньян, 1966), но несмотря на это в печати появляются статьи как самих авторов, так и других исследователей, с результатами, полученными на основе этой неудачной схемы.

В 1969 г. Ю. С. Самойлова и Н. И. Разенкова сделали попытку разрешить этот вопрос химическим путем, т. е. для разделения фаз они применили, точнее, удачно сочетали применяемые другими исследователями реагенты и достигли для некоторых фаз более полного разделения, поэтому предлагаемая ими схема лишена больших погрешностей. Например, для определения сульфатной формы они применяют насыщенный раствор хлористого натрия, ранее предложенный Н. С. Скиба, для определения самородной ртути — азотную кислоту. По предложенной ими схе-

ме некоторые формы выделяются суммарно, например, легко растворимая органика и сулема. Оксихлориды и окиси растворяются в соляной кислоте. Обработкой азотной кислотой достигается 100%-ное растворение металлической ртути, а обработкой царской водкой—растворение сульфидной Hg и каломели. Таким образом, как мы указывали вначале, ввиду близости свойств разных форм, абсолютно полного, т. е. количественного селективного выделения, и по этой схеме не удастся достигнуть, но для некоторых фаз все же возможно. К сожалению, авторы совсем не касаются изоморфной формы. Между тем, это было бы иногда интересно и важно и, вероятно, это бы привело к осложнению и изменению схемы. Например, при обработке минерала или породы царской водкой, вероятно, в некоторых случаях частично будет разрушаться кристаллическая решетка и, таким образом, фаза, содержащая сульфидную ртуть и каломель, будет еще обогащена и изоморфной ртутью. Все эти вопросы необходимо изучать, и надо отметить, что попытки разработать методы определения форм нахождения ртути как химическим путем, так и термическим все время делаются, и в этом направлении уже имеются некоторые достижения.

## РТУТЬ В КОСМОСЕ И ГЕОСФЕРАХ

Рассмотрение поведения ртути в различных геосферах и метеоритах — как возможных аналогах глубоких частей нашей планеты — представляет интерес не только с позиций изучения большого геохимического цикла миграции ртути, но является также важным для металлогенических построений и совершенствования теории гидротермального образования ртутных месторождений.

К настоящему времени у нас накопилось достаточное число данных по распределению ртути в различных природных объектах, позволяющих высказать определенные суждения о поведении ртути в природных процессах, ее рассеянии и концентрации. Материал этот неравнозначный; наиболее детально изучены осадочные и изверженные породы.

Настоящий раздел написан на основании химического анализа на ртуть более 120 проб метеоритов, около 1000 — изверженных пород, 1150 проб — осадочных пород (из них 140 составляют осадки современных морей и океанов), 130 — метаморфических пород, 85 проб вод рек, морей и океанов и 11 проб атмосферного воздуха. Сюда не входят анализы проб различных природных объектов из районов современной гидротермальной и фумарольной деятельности, приведенные в разделе «Ртуть в гидротермальных месторождениях», и анализы методического плана, описанные в разделе «Ртутнометрический метод поисков сульфидных месторождений». Все анализы за редким исключением делались с параллельным определением.

## РТУТЬ В КОСМОСЕ

Данные о распределении элементов в космических телах широко используются для выяснения состава глубоких частей нашей планеты (Ферсман, 1953; Виноградов, 1959, 1961, 1962 и

др.). Именно поэтому такое внимание проявлено к метеоритам, доступным непосредственному изучению.

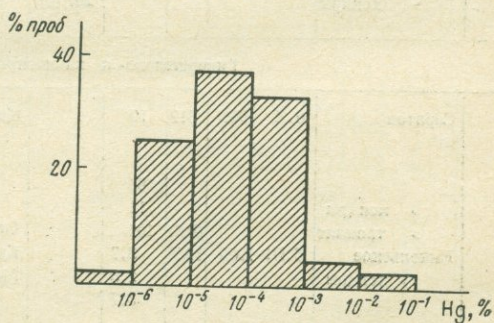
На Солнце ртуть достоверно не установлена; характерные для нее спектральные линии находятся в недоступной ультрафиолетовой области, а Клаас (W. J. Claas) указывал на ее присутствие ошибочно (Aller, 1961). Исследование лунных образцов Аполлона — 11 показало, что содержание ртути находится в пределах  $6 \cdot 10^{-8}$ — $1,3 \cdot 10^{-6}\%$  (Reed et al., 1970).

Первая цифра содержания ртути в метеоритах — в троилите Canyon Diablo — принадлежит И. и В. Ноддакам (1935). Наиболее полные сведения по этому вопросу приведены в работах Эманна, Рида и др. (Ehmann et al., 1959, 1967; Reed et al., 1960, 1967, 1969). Известны отдельные определения в работах других исследователей (Case et al., 1969; Kiesel et al., 1967, 1969, 1970; Laul et al., 1970; Suess et al., 1956); некоторые данные опубликованы нами (Айдиньян, Озерова, 1969; Озерова и др., 1970).

Мы проанализировали 123 пробы из 58 метеоритов, что составляет около половины всех известных цифр по ртути для метеоритов. Образцы для анализа отбирались из коллекции Комитета по метеоритам АН СССР и частично из музея Харьковского университета. Анализировались представители всех известных классов: железных, каменно-железных, железо-каменных и каменных. В отличие от других исследователей, кроме И. и В. Ноддаков, мы анализировали ртуть не активационными методами анализа, а химическим, разработанным Н. Х. Айдиньян (1960<sub>1</sub>). Это позволило определить содержание ртути также в железных и в железо-каменных метеоритах, что было затруднительно при активационном анализе.

К настоящему времени накопилось достаточное число данных, которые позволяют отметить некоторые особенности в распределении ртути в метеоритах.

Установлены в общем значительно более высокие содержания ртути в каменных метеоритах (фиг. 4) — среднеарифметическое равно  $6,6 \cdot 10^{-4}\%$  — по сравнению с содержанием ее



Фиг. 4. Гистограмма содержания ртути в каменных метеоритах

## Содержание ргуги в хондритах

Группа	Метеориты	Дата падения или находки	№ обр.	Содержание ргуги, 10 <sup>-4</sup> %		Метеориты	Дата падения или находки	№ обр.	Содержание ргуги, 10 <sup>-4</sup> %	
				наши данные	литературные данные				наши данные	литературные данные
	Неизмененные и спекшиесы				Перекристаллизованные					

## NN Энстатитовые и клиноэнстатитовые

Индарх	7.IV 1891			16 (4)	Пиллствере	8.VII 1863	1864	20		
					Atlanta	1938		30		16 (7)
					St. Marks	3.I 1903				43 (7)
					Hvittis	25.X 1901				72 (7)
										80 (4)

## N Бронзито- и клинопироксеново-оливиновые

Оханск	30.III 1887	75	38		Жовтневый Хутор	9.X 1938	1171	30		
Александровский Хутор	7.III 1900	722	120		Тимохина	25.III 1807	4	54		
							x*	350		
							x	450		
Richardton	30.VI 1918			36 (7)	Ehole	31.III 1961			27 (4)	
				160 (4)						
Allegan	10.VII 1899			305 (4)						
				483 (4)						
				543 (4)						
				570 (4)						
				613 (4)						
				790 (4)						
» хондры				152 (4)						
				150 (5)						
Sindhri	10.VI 1901			584 (4)						
Tešice (Tieschitz)	15.II 1878			720 (5)						
				722 (4)						
» хондры				201 (4)						

## L Гиперстеново- и клинопироксеново-оливиновые

Саратов	6.X 1918	319	19		Каанде (Эзель)	11.V 1855	71	24		
				65				531	600	
» хондры				11					1700	
» троилит				130	Ставрополь	23.III 1857	63	28		
Никольское	6.III 1956	1958	3,7		Красный Угол	9.X 1829	1815	90		
» хондры			2,5		Моск	3.II 1882	159	270		
			3,7					450		

Метеориты	Дата падения или находки	№ обр.	Содержание ргуги, 10 <sup>-4</sup> %		Метеориты	Дата падения или находки	№ обр.	Содержание ргуги, 10 <sup>-4</sup> %	
			наши данные	литературные данные				наши данные	литературные данные
Брекчиевые				Ударно-метаморфизованные					

## Энстатитовые и клиноэнстатитовые

Abee	10.VI 1952			0,4 (3)						
				20 (4)						
				140 (4)						
				152 (7)						

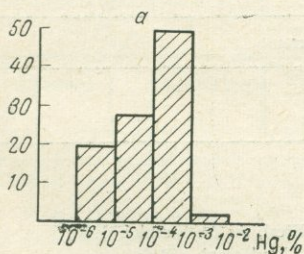
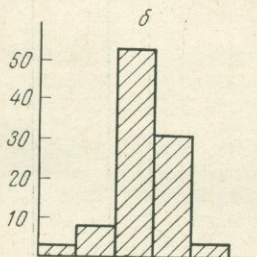
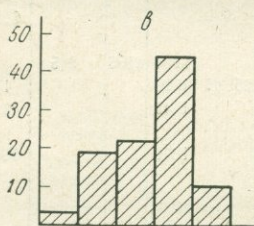
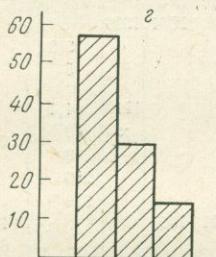
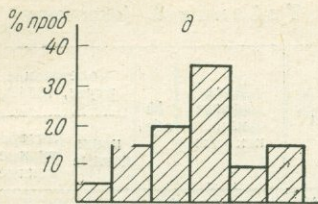
## Бронзито- и клинопироксеново-оливиновые

Forest City	2.V 1890	1986	4,5		Pantar 2	16.IV 1938				35 (4)
				2,4 (6)						
				8 (6)	темный					46 (4)
Pultusk	30.I 1868	544	6	26 (4)	светлый					60 (4)
			100	260 (4)	Beardsley	15.V 1929				2,9(6)
				745 (4)						7,4(7)
				1390 (4)						7,6(7)
Breitscheid	11.VIII 1956				Rose City	17.X 1921				25 (7)
темный				395 (4)						
светлый				447 (4)						410 (4)

## Гиперстеново- и клинопироксеново-оливиновые

Княгиня Waconda	9.VI 1866			380 (8)	Первомайский пос. темный	26.XII 1938				
	1873			440 (8)	светлый		237	3		
								2		
					Кунашак	11.VI 1949			2,3	
					темный		1711	2		
					светлый		1724	12		
								35		
					Кунашак					119(4)





в горных породах на Земле; величина кларка, по данным А. А. Саукова (1946) и А. П. Виноградова (1962), около  $8 \cdot 10^{-6}\%$ . Если мы сопоставим их с содержанием ртути в породах верхней мантии (из рифтовых океанических зон, офиолитовых поясов, кимберлитовых трубок и т. д.) и породах Луны (Reed et al., 1970), имеющих более низкие содержания ртути, чем кларк земной коры, то это различие будет еще более разительным.

Отличительной особенностью каменных метеоритов по сравнению с магматическими горными породами является, кроме того, широкий разброс цифр внутри отдельных классов, групп и подгрупп метеоритов. Наибольшие колебания содержаний ртути наблюдаются среди углистых хондритов — в десятки тысяч раз. Значительные колебания установлены в ряде случаев даже для одного и того же образца.

Мы попытались сравнить содержания ртути в метеоритах в зависимости от их состава и структуры. Все имеющиеся анализы были сведены в гистограммы (фиг. 5), и сравнение их между собой позволило заметить некоторые тенденции в распределении ртути (Озерова и др., 1970; Кваша и др., 1972). Но, отдавая себе отчет, что при широком разбросе цифр в выделяемых совокупностях различие между ними может быть несущественным, мы предприняли обработку известных данных по содержанию ртути с по-

Фиг. 5. Гистограмма содержаний ртути в хондритах в зависимости от их структуры и характера изменения

а — неизменные; б — перекристаллизованные; в — брекчиевые; г — с признаками дозетного удара; д — углистые

## Содержание ртути в углистых хондритах

Группа и тип	Метеорит	Дата падения	№ обр.	Содержание ртути, 10 <sup>-4</sup> %	
				наши данные	литературные данные
С гидроксилсодержащими силикатами					
Тип I	Orgueil	14.V 1864	2476	50 000	240(4) 1500(4) 21300(4) 1726(3) 11400(7) 250(5) 1600(5)
	Ivuna	16.XII 1938			496(4)
Тип II	Старое	30.IV 1930	192	<1	
	Борискино		198	1,5	
	Mureu	20.IV 1889	1856	20	377(9) 490(4) 682(7)
	Murray	20.X 1930	2308	110	157(7) 206(12)
Без гидроксилсодержащих силикатов					
Тип III	Allende	8.II 1969	15014	6	
	Грозная	28.IV 1891	73	7	500(9)
	Mokoia I	26.IX 1908			730(7)
	Mokoia II				69(7)
	Lancè	23.VII 1872			160(4)

мощью методов математической статистики. Были учтены анализы, приведенные в работах И. и В. Ноддак (1935) и др. (Suess, Urey 1956; Ehmman et al., 1959; 1967; Reed et al., 1960, 1967, 1969; Kiesl et al., 1967, 1969, 1970; Case et al., 1969; Laul et al., 1970). Все литературные данные и наши анализы приведены в таблицах 3—7.

Для выявления роли отдельных факторов на распределение содержания ртути в метеоритах был применен двухфакторный дисперсионный статистический анализ. Расчеты выполнены Г. А. Булкиным в вычислительном центре Всесоюзного научно-исследовательского геологического института с помощью стандартной программы на БЭСМ—4.

## Содержание ртути в ахондритах

Группа и тип	Метеорит	Дата падения или находки	№ обр.	Содержание ртути, 10 <sup>-4</sup> %	
				наши данные	литера- турные данные
Бесполовошпатовые					
Перидотитовые наклит	Nakhla	28.VI 1911			23 (7)
Пироксенитовые нортонит	Norton County	18.II 1948	2222	1,4 14	5,4 (7)
хладнит-обрит	Песьяное	2.X 1933	749	1,9 2 14	
хладнит-диогенит	Johnstown	6.VII 1924	754	6	3,6 (5) 12 (7)
ангрит	Ellemeet	28.VIII 1925			43 (7)
Углистые уреилит	Angra dos Reis	30.I 1869			251 (7)
	Новый Урей	4.IX 1895	1176	9	
Полевошпатовые (базальтовые)					
Эвкрит	Червоный Кут	23.VI 1939	1290	1,5	7,8 (7)
	Nuevo Loredo	1950			21 (7)
	Serra de Mage	23.IX 1923			274 (7)
	Moore County	25.IV 1913			501 (7)
	Juvinas	15.VI 1821			30 (8)
	Stonarov (Stannern)	22.V 1808			912 (7)
Говардит	Binda	1912			66 (7)

В первом расчете рассматривалась зависимость содержаний ртути от количества металлического железа в метеоритах, и поскольку в таком рассмотрении участвовали все изученные в отношении ртути метеориты, одновременно была сделана попытка выявить влияние методов определения ртути на изменчивость ее содержаний. В этом случае весь материал был организован следующим образом: по содержанию железа — фактор *A* — выде-

## Содержание ртути в каменно-железных и железно-каменных метеоритах

Группа	Метеорит	Год находки	№ обр.	Содержание ртути, 10 <sup>-4</sup> %		
				наши данные	литературные данные	
Каменно-железные						
Палласит	Палласово Железо	1749	4-р	17		
	» »			36		
	никелистое железо			40		
	» оливин			151	1,2	
	Палласово Железо	1807 и позднее	181	563	1200	
					1400	
	» оливин			1	3600	4,5
	Брагин			181	3,5	
	» оливин	128	9,4			
	» тронилит		17			
Сидерофир	Steinbach	1724				
	» металлическая фаза				25 (9)	
	» силикатная фаза				180 (9)	

## Железо-каменные

Мезосидерит	Будулан	1962	2425	17	
	» немагнитная фракция			2432	2,2
	» магнитная фракция				12

лены четыре группы метеоритов: с содержанием  $<5$ ,  $5-25$ ,  $45-70$ ,  $>70\%$ , а по виду анализа — фактор  $B$  — две группы метеоритов: проанализированные химическим методом Н. Х. Айдиньян и активационными методами анализа (почти все известные определения выполнены этими двумя методами). В клетках показано число определений ртути:

	$<5$	$5-25$	$45-70$	$>70\%$ Fe
Активационные методы	33	85	2	4
Метод Н. Х. Айдиньян	20	61	14	15

## Содержание ртути в железных метеоритах

Группа и тип	Метеорит	Дата падения или находки	№ обр.	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %		
				наши данные	литера- турные данные	
Гексаэдрит	Богуславка	18.X 1916	104	3		
				3,7		
				10		
Октаэдрит весьма грубо- структурный	Сихотэ-Алинский	12.VI 1947	1628	1,8		
				1619	1,8	
					2,0	
				1603	2,8	
				1807	3,4	
	» троилит		2052	23		
				30		
	Mt Jou		2052/16a	6		
	» троилит	1887			50 (9)	
	грубострук- турный	Canyon Diablo	1889	2264	12	20 (1)
		» троилит				28 (2)
Magura		1840			13 (8)	
» троилит		1840			221 (9)	
Odessa, металл. фаза		До 1922			2 (10)	
» троилит					1,2 (10)	
	» графит			2 (10)		
	» фосфид			5 (10)		
среднеструк- турный	Henbury	1931	15 011	2		
	Тубил	1891	2485	3		
	Huro	1854	174	3		
	Cape York	1894 и позднее	2551	4		
тонкострук- турный	Kenton County	1889			3 (8)	
	Toluca, троилит	До 1776			3,4 (3)	
	Brownfield, троилит	1966			9 (9)	
	Бодайбо	1907	103	1		
	Эльга, магнитная фрак- ция	1956	2315	2,8		
Микрооктаэдрит	Santa Cantharina	1875	2180	4,3		
	» троилит		2177	49		
Атаксит, бога- тый никелем	Чинге	1912	523	2,8		
	San Cristobal	1882			14 (8)	

Сводка результатов двухфакторного дисперсионного анализа  
(*A* — фактор содержания металлического железа, *B* — вид анализа)

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>	Все остальные факторы
Степень влияния — $\eta^2$	0,0065	0,022	0,016	0,955
Число степеней свободы — $\gamma_1$	2	1	2	—
» » » $\gamma_2$	161	161	161	—
Показатель достоверности влияния — <i>F</i>	3,51	3,54	3,82	—
Показатель достоверности влияния при 5%-ном уровне значимости — $F_{0,05}$	19,49	19,49	19,49	—

Из расчета (табл. 8) следует, что влияние количества металлического железа (0,65% общего влияния всех факторов, вызывающих изменчивость), вида анализа на ртуть (2,2%) и их взаимодействия (1,6%) не являются значимыми. Вывод, что разброс содержаний ртути в метеоритах не связан с методом анализа, чрезвычайно важен, так как только в этом случае полноправны все наши сопоставления известных цифр содержания ртути в метеоритах.

Далее сопоставлялись совокупности, выделенные в группе хондритов по минеральному составу и структуре. В эти совокупности не были включены метеориты, окисленные в земных условиях: Ефремовка, Dimmit, Plainview, поскольку не исключено, что низкие содержания в них ртути ( $1,2 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-6}$  и  $6 \cdot 10^{-6}$ % соответственно) могут быть частично или полностью обязаны процессам окисления. По составу среди хондритов выделены энстатитовые и клиноэнстатитовые, бронзитово- и клинопироксеново-оливиновые, гиперстенново- и клинопироксеново-оливиновые. В основу разделения хондритов по структуре было положено деление их по А. Н. Заварицкому (1952), дополненное данными других авторов (Březina, 1904; Prior, 1920; Wahl, 1952; Urey, Craig, 1953; Wiik, 1956; Kwascha, 1958; Anders, 1964; Keil, Fredriksson, 1964; Dodd, Van Schmus, 1965; Buchwald, Munck, 1965; Neumann, 1967; Binns, 1967). По этому признаку Л. Г. Кваша разделила все хондриты на неизмененные, отвечающие «неравновесным» американских авторов, перекристаллизованные — «равновесные» по американским авторам, брекчиевые и ударно-метаморфизованные хондриты с признаками ударного (шокового) метаморфизма и переплавления.

Во втором расчете исследовалось влияние фактора *A* — космических соударений, для чего сопоставлялись неизмененные,

перекристаллизованные и брекчиевые хондриты — одна градация, с «ударными» — другая градация, и фактора *B* — влияния минерального состава метеоритов:

	Неизмененные+перекристаллизованные+брекчиевые хондриты	Ударные хондриты
Энстатитовые и клиноэнстатитовые . . . . .	11	—
Бронзито- и клинопироксеново-оливиновые . .	33	8
Гиперстеново- и клинопироксеново-оливиновые .	77	18

Результаты расчета (табл. 9) показали, что влияние фактора космических соударений (0,8% общего влияния всех факторов, вызывающих изменчивость), минерального состава метеоритов (3%), и их взаимодействия (9,8%) не является значимым,

Таблица 9

Сводка результатов двухфакторного дисперсионного анализа  
(*A* — фактор космических соударений, *B* — фактор минерального состава)

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>	Все остальные факторы
$\eta^2$	0,008	0,030	0,098	0,866
$\gamma_1$	1	2	2	—
$\gamma_2$	142	142	142	—
<i>F</i>	1,29	2,35	8,00	—
<i>F</i> <sub>0,05</sub>	19,49	19,49	19,49	—

т. е. при данном числе анализов влияние рассматриваемых факторов на распределение ртути не обнаружено.

В третьем расчете определилось влияние нагрева (*A*) и минерального состава хондритов (*B*):

	Неизмененные	Перекристаллизованные
Энстатитовые и клиноэнстатитовые . . . . .	1	6
Бронзито- и клинопироксеново-оливиновые . .	16	5
Гиперстеново- и клинопироксеново-оливиновые . .	32	35

Из расчета (табл. 10) следует, что влияние нагрева (0,3% общего влияния всех факторов, вызывающих изменчивость), минерального состава метеоритов (4,8%) и их взаимодействия (10,3%) на содержание ртути при данном числе анализов не является значимым.

В четвертом расчете исследовалось влияние факторов брекчирования (*A*) и минерального состава хондритов (*B*) на рас-

Сводка результатов двухфакторного дисперсионного анализа  
(*A* — фактор нагрева, *B* — фактор минерального состава)

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>	Все остальные факторы
$\eta^2$	0,003	0,048	0,103	0,838
$\gamma_1$	1	2	2	—
$\gamma_2$	95	95	95	—
<i>F</i>	1,67	2,73	5,86	—
$F_{0,05}$	19,49	19,49	19,49	—

пределение в них содержания ртути. По фактору *A* были сопоставлены брекчиевые хондриты только с перекристаллизованными, поскольку обломки последних нередко наблюдаются в брекчии, т. е. брекчирование и образование ксенолитовых брекчий в ряде случаев происходило после перекристаллизации неизмененных хондритов:

	Перекристаллизованные	Брекчиевые
Энстатитовые и клиноэнстатитовые . . . . .	6	4
Бронзито- и клинопироксеново-оливиновые . . .	5	11
Гиперстеново- и клинопироксеново-оливиновые . .	35	10

На гистограммах, построенных для этих двух совокупностей, наблюдалось увеличение содержаний ртути в брекчиевых хондритах (см. фиг. 5). Насколько значительно это различие, мы проверили расчетом (табл. 11). Установлено, что при данном количестве анализов влияние брекчирования (6% общего влияния

Таблица 11

Сводка результатов двухфакторного дисперсионного анализа  
(*A* — фактор брекчирования, *B* — фактор минерального состава)

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>	Все остальные факторы
$\eta^2$	0,060	0,052	0,025	0,862
$\gamma_1$	1	2	2	—
$\gamma_2$	65	65	65	—
<i>F</i>	4,52	1,99	0,942	—
$F_{0,05}$	19,49	19,49	19,49	—

всех факторов, вызывающих изменчивость), минерального состава (5,2%) и их взаимодействие (2,5%) также не являются значимыми.

В табл. 12 указаны характеристики совокупностей содержания ртути в разных типах метеоритов. В табл. 13 приведены результаты сопоставления с помощью  $t$ -критерия некоторых совокупностей; номера совокупностей соответствуют таковым в табл. 12; все обозначения и действия следуют из таблицы, кроме  $\gamma$  — числа степеней свободы, которое равно  $\gamma = n_1 + n_2 - 2$ .

Из приведенных выше таблиц следует, что два класса метеоритов: каменные и железные значимо различаются между собой по содержанию ртути. В классе каменных метеоритов существенное различие наблюдается между двумя группами: хондритами и ахондритами. В группе обыкновенных хондритов влияние факторов минерального состава, структуры и их взаимодействия при существующем числе анализов не является значимым. Следует особо подчеркнуть, что две главные подгруппы хондритов H и L существенно не различаются по содержанию ртути.

Углистые хондриты, среди которых известны наиболее высокие содержания ртути (до 0,05%, по нашим данным), отличаются от всех других разновидностей хондритов. Появление высоких содержаний ртути в углистых хондритах можно объяснить процессами, аналогичными пневматолитовым и гидротермальным в земных условиях. Наличие подобных изменений в углистых хондритах доказывается в ряде работ, начиная с исследований А. Н. Заварицкого (1948, 1952) и Л. Г. Кваша (1948, 1963, 1968). По сравнению с обыкновенными хондритами углистые отличаются высоким содержанием углерода — до 4,8%, связанной воды — до 20% и серы — до 6,8%; кроме того, они содержат большие количества других летучих компонентов (Cl, N и т. д.). Их минералогические особенности заключаются в том, что в них присутствуют гидроксилсодержащие минералы хлорит-серпентиновой группы, карбонаты, сульфаты и органические соединения, а также самородная сера и углерод. Для наиболее богатых углеродом и водой углистых хондритов характерно развитие структур замещения; хлорит-серпентиновые минералы замещают как собственно хондры (минералы и стекло), так и цементирующую их массу. Высокое содержание ртути в этих метеоритах, характерное в земных условиях уже для ртутных месторождений, при чрезвычайно широком разбросе цифр — в десятки тысяч раз, более вероятно рассматривать как следствие вторичных процессов, чем как первичное распределение.

В группе ахондритов наблюдается значимое различие между двумя подгруппами: полевошпатовыми и бесполевошпатовыми; в последних содержание ртути ниже.

Что касается железных метеоритов, то среди всех классов они выделяются наиболее низкими содержаниями ртути и имеют

Характеристики совокупностей содержаний ртути в разных типах метеоритов

№ совокупностей	Совокупности	Число определений $n$	Содержание ртути, $1 \cdot 10^{-6}\%$						Логарифмы содержаний, $1 \cdot 10^{-6}\%$ ртути						Вид распределения, не противоречащего выборке
			$\bar{x}$	$\sigma^2$	$S_k$	$\sigma S_k$	$E_k$	$\sigma E_k$	$\bar{x}$	$\sigma^2$	$S_k$	$\sigma S_k$	$E_k$	$\sigma E_k$	
1.	Каменные метеориты	186	664,3	4051,5	10,57	0,17	119,8	0,35	1,714	0,962	0,018	0,177	0,109	0,348	Логнормальное
2.	Хондриты (без угл.)	143	185,1	299,3	2,60	0,202	7,70	0,394	1,659	0,845	0,186	0,201	0,963	0,394	Логнормальное
3.	бронзито- и клинопироксеново-оливиновые хондриты	33	304,6	329,9	1,22	0,39	1,36	0,72	2,030	0,810	0,592	0,396	0,960	0,725	Логнормальное
4.	гиперстеново- и клинопироксеново-оливиновые	96	206,5	525,2	5,843	0,243	41,02	0,472	1,565	0,877	0,089	0,243	1,008	0,472	Логнормальное
5.	Углистые хондриты	24	3834,5	10916	3,452	0,452	11,213	0,801	2,397	1,177	0,225	0,452	0,228	0,801	Логнормальное
6.	Ахондриты	21	133,02	253,90	1,968	0,283	2,629	0,869	2,993	2,049	0,552	0,538	0,935	0,729	Логнормальное
7.	бесполевошпатовые	13	29,7	67,47	2,906	0,325	6,664	0,827	2,216	1,422	0,745	0,842	0,079	0,150	Нормальное или логнормальное
8.	полевошпатовые	8	300,91	352,63	0,614	0,201	1,294	0,725	4,255	2,363	0,347	0,202	1,480	0,571	То же
9.	Железные метеориты	18	4,477	3,702	1,541	0,506	0,982	0,861	0,543	0,301	0,527	0,505	-0,341	0,862	Логнормальное
10.	Метеориты, содержащие троилит, разных классов	10	24,36	45,107	1,868	0,612	1,913	0,691	1,889	1,572	0,832	0,724	0,734	0,831	Нормальное или логнормальное
11.	Троилит из метеоритов разных классов	6	241,5	471,40	1,605	0,481	0,452	0,423	4,203	1,583	1,009	0,982	0,616	0,458	То же

Условные обозначения:  $n$  — число анализов;  $\bar{x}$  — математическое ожидание, среднее арифметическое;  $\sigma^2$  — дисперсия;  $S_k$  — асимметрия;  $\sigma S_k$  — ошибка асимметрии;  $E_k$  — эксцесс;  $\sigma E_k$  — ошибка эксцесса.

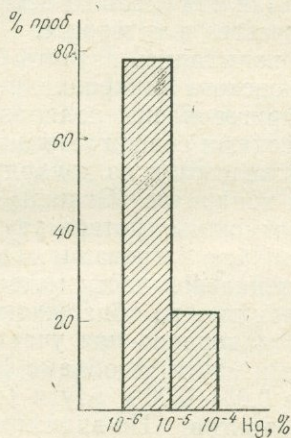
Таблица 13

Сопоставление содержаний ртут в метеоритах с помощью  $t$ -критерия

Совокупности	$d = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$	$m_1 = \frac{\sigma_1^2}{n}$	$m_2 = \frac{\sigma_2^2}{n}$	$m_d = \sqrt{m_1 + m_2}$	$t = \frac{d}{m_d}$	$\gamma$	$t_{\text{табл.}}$	Примечание
Каменные (1) и железные (9) метеориты	1,714—0,543=1,171	$\frac{0,962}{186}=0,005$	$\frac{0,391}{18}=0,017$	0,106	11,0	202	$t_{0,001}=3,4$	Разница значима
Хондриты (2) и ахондриты (6)	2,993—1,659=1,334	$\frac{0,845}{143}=0,006$	$\frac{2,049}{21}=0,098$	0,32	4,17	162	$t_{0,001}=3,4$	То же
Углистые хондриты (5) и хондриты (2)	2,397—1,659=0,738	$\frac{1,177}{24}=0,047$	0,006	0,2	3,7	165	$t_{0,001}=3,4$	То же
Бронзито-клинопироксеново-оливиновые (3) и гиперстеново-клинопироксеново-оливиновые хондриты (4)	2,03—1,565=0,465	$\frac{0,81}{33}=0,025$	$\frac{0,877}{96}=0,091$	0,276	1,7	127	$t_{0,05}=2,0$	Разница незначима
Бесполовошпатовые (7) и полевощпатовые (8) ахондриты	4,255—2,216=2,039	$\frac{1,422}{13}=1,09$	$\frac{2,363}{8}=0,295$	0,89	2,28	19	$t_{0,05}=2,09$	Разница значима
Метеориты разных классов (10) и трюилиты (11) из них	4,203—1,889=2,414	$\frac{1,572}{10}=0,157$	$\frac{1,583}{6}=0,264$	0,29	8,32	14	$t_{0,001}=4,14$	То же

наименьший разброс значений, в пределах порядка; это — в основном миллионные доли процента (см. табл. 7 и фиг. 6). Нами по сравнению с другими исследователями более полно в отношении ртути охарактеризован этот класс метеоритов и особенно октаэдритов; выполнено 17 определений в пробах из 12 метеоритов (ранее в литературе были известны 4 цифры). Но этих анализов еще слишком мало, чтобы рассматривать зависимость содержания ртути от состава и структуры железных метеоритов. Расчет, выполненный для трех групп: гексаэдриты и грубоструктурные октаэдриты — 1 группа, тонко- и среднеструктурные октаэдриты — 2 группа, микрооктаэдриты и атакситы — 3 группа — показал, что влияние структуры незначимо при имеющемся количестве анализов.

Мы попытались выявить минералы-концентраторы ртути в метеоритах. В этом отношении наиболее интересным оказался троилит. Он почти всегда значительно обогащен ртутью по сравнению с вмещающим его метеоритным веществом (см. табл. 12 и 13). Содержание ртути в троилите превышает таковое в метеорите в несколько раз, иногда на целый порядок и даже более (табл. 14). Чем выше концентрации ртути в метеорите, тем, она, соответственно, выше и в троилите. Так, например, в железных метеоритах, где содержание ртути низкое и составляет  $n \cdot 10^{-6}\%$ , троилит содержит  $n \cdot 10^{-5}\%$ , а в хондрите Тяннасильма, содержащем повышенные количества ртути ( $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$ ), троилит уже концентрирует  $1 \cdot 10^{-3}\%$  ртути. Таким образом, троилит, очевидно, является хорошим концентратором ртути, что находится в соответствии с ее халькофильными свойствами и способностью накапливаться в сульфидах других металлов. Но повышенным содержанием ртути в троилите нельзя объяснить всю ее концент-



Фиг. 6. Гистограмма содержания ртути в железных метеоритах

Сопоставление содержаний ртути в троилитах и вмещающих их метеоритах (по данным авторов)

Класс метеоритов	Метеорит	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %	
		в метеорите	в троилите
Каменные (хондриты)	Саратов	19	130
		65	
	Тяннасылма	140	1200
Каменно-железные	Брагин	3,5	17
Железные	Сихотэ-Алинский	1,8	23
		1,8	30
		2	
		2,8	
		3,4	
	Santa Catharina	4,3	49

рацию в метеоритах. Подсчеты, проведенные для некоторых представителей железных, каменно-железных и каменных метеоритов (Santa Catharina, Сихотэ-Алинский, Брагин, Саратов и Тяннасылма), показали, что количество ртути, связанной с троилитом, составляет лишь от нескольких до 40 процентов от валового ее количества в метеорите.

Мы попытались изучить форму вхождения ртути с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 фирмы «Камека». Были приготовлены полированные шлифы метеоритов с наиболее высокими содержаниями ртути: из каменно-железных (Палласово железо) и из хондритов (Каанде) с 0,00n% Hg и из углистых хондритов (Orgueil) с 0,05% Hg. Для того, чтобы избежать возможных потерь ртути, шлифы готовились специальным образом, без нагревания. Полученные результаты показывают: ни в силикатной части метеоритов, ни в металлическом железе, ни в троилите не обнаружено включений ртутных и ртутьсодержащих минералов или участков с аномально высокими концентрациями ртути; в объеме 1 мк не зафиксированы содержания больше 0,05—0,06% ртути (порог чувствительности при анализе этих объектов). По-видимому, если таковые и существуют, то по своим размерам они находятся за пределами разрешающей способности микроанализатора (в расчете на HgS это должно

быть меньше 0,001 мк). Для троилита с большой долей вероятности можно предполагать изоморфную форму нахождения ртути, поскольку для пирита доказана возможность изоморфизма ртути и железа до 2% (Озерова и др., 1970).

Подытоживая существующие данные о распределении ртути в метеоритах, надо отметить, что значительно более высокие содержания ртути в каменных метеоритах, чем в породах Земли и Луны, пока не имеют однозначного объяснения; но возможно, что такие же содержания ртути характеризуют ее распространенность в мантии Земли. Если принять такую концепцию, то можно предположить, что при высоком среднем содержании распределение ее в мантии Земли чрезвычайно неоднородно подобно тому, как это наблюдается в каменных метеоритах. Низкие значения ртути в железных метеоритах (меньше, чем кларк земной коры) позволяют предполагать столь же низкие ее содержания в ядре Земли.

Современные данные космохимии не позволяют предполагать появление высоких содержаний ртути в каменных метеоритах за счет ядерных превращений, вследствие  $\alpha$ -распада и под влиянием космического облучения.

### РТУТЬ В АТМОСФЕРЕ

Число данных по содержанию ртути в атмосферном воздухе довольно ограничено. В 1934 г. Шток и Кукуель (Stock, Cucuel, 1934<sub>2</sub>) пытались определить ртуть непосредственно из воздуха атмосферы, но, как отмечали сами авторы, определяемые содержания находились в пределах чувствительности метода. Е. А. Сергеев в 1957 г. установил фоновое содержание ртути в атмосфере за пределами Хайдарканского месторождения ртути в  $2 \cdot 10^{-8}$  г/м<sup>3</sup>. Х. Хоукс<sup>1</sup> указывал на пределы содержания ртути в атмосферном воздухе в  $n \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup>. В близких пределах находятся и наши определения:  $< 1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup> (Айдиньян, Озерова, 1966). Мы прокачивали воздух в районах Московской, Тульской, Брянской, Тамбовской, Горьковской областей, Татарской АССР, в Армении и в ряде пунктов Камчатки (западное и восточное побережье и центральная часть — пос. Ключи) и других местах. Для надежности определения прокачивалось по 1000—1500 л воздуха. Несмотря на то, что мы предпринимали меры предосторожности и брали пробы вдали от городов, возможно, что содержания ртути в  $n \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup> обусловлены индустриальным заражением. Следует отметить, что на Камчатке, где мы ожидали некоторого увеличения содержания ртути за счет примеси вулканических газов, наблюдаются такие же содержания ртути, как и на Европейской территории СССР.

<sup>1</sup> Доклад в ИГЕМ АН СССР в 1963 г.

Более низкие содержания указывают Уиллистон (Williston, 1968), Маккарти и др. (McCarthy et al., 1970) —  $(1,6-7,2) \cdot 10^{-9}$  и  $5 \cdot 10^{-10} - 2,5 \cdot 10^{-8}$  г/м<sup>3</sup> соответственно. Работа Уиллистона является наиболее детальным исследованием распределения ртути в атмосферном воздухе. В районе залива Сан-Франциско в Калифорнии он провел продолжительные, в течение более двух лет, наблюдения за содержанием ртути в атмосфере и установил, что концентрация ртути зависит, в основном, от направления ветра, дующего либо со стороны океана, либо континента, его скорости, сезонных колебаний температуры и других причин. Показано, что увеличение содержания ртути в атмосфере совпадает с усилением смога.

Причины такой связи неясны; возможно, ртутные пары могут содействовать образованию смога.

Часть ртути в атмосфере абсорбирована частицами пыли, которые содержат значительные концентрации ртути, примерно в соотношении 1:1 к весу пыли (Williston, 1968). Часть ртути в атмосфере связана с парами воды; об этом свидетельствует ее присутствие в дожде и снеге:  $2 \cdot 10^{-7}$  г/л — в дожде, по данным Штока и Кукуеля (Stock, Cucuel, 1934<sup>1,2</sup>), и  $3 \cdot 10^{-7}$  г/л — в дожде и снеге Московской области, по нашим данным.

Следует отметить вероятность наличия ртутной атмосферы на других «теплых» планетах солнечной системы. Рид предполагает появление такой атмосферы на Луне на стороне, обращенной к Солнцу.

Ртуть в атмосферу попадает различными путями. Большое ее количество поступает при испарении из гидросферы. Кроме того, ртуть испаряется в атмосферу во всех тех случаях, когда с атмосферой соприкасается жидкая ртуть — самородная или искусственная. Процесс образования самородной ртути из киновари в зоне гипергенеза широко распространен в природе, и часто мы не находим ртуть в месторождениях не потому, что она там не образуется, а потому, что скорость ее испарения больше, чем скорость образования. Как известно (Сауков, 1946; Справочник металлурга по цветным металлам, 1953), упругость паров ртути очень велика даже при нормальных температурах: при 0° — 0,00021 мм при 20° — 0,0013 мм, а при 40° повышается до 0,0063 мм ртутного столба, при этом испарение существенно зависит от того обстоятельства — происходит оно в спокойном воздухе или в токе. Скорость испарения ртути в спокойном воздухе, по данным Ф. З. Глазера, при 20° составляет 0,002 мг с площади в 1 см<sup>2</sup> в течение часа, а в токе воздуха при скорости 60 м/с на 1 см<sup>2</sup> сечения — 0,0036 мг; с увеличением температуры испарение ртути резко возрастает: при 40° оно увеличивается более чем в 10 раз, по сравнению с таковым при температуре 10° (Пьянков, 1938). При этом ни порода, ни вода не являются препятствием для миграции ртути; известна высокая проникающая способ-

ность ее паров через разнообразные твердые и жидкие среды. В этом отношении заслуживают внимания также данные об испарении киновари при комнатных температурах. Экспериментальные исследования М. А. Карасика и Л. И. Герасимовой (1967) показали, что при 20° содержание ртути над киноварью равно  $4,2 \cdot 10^{-5}$  г/м, а над рудой с содержанием 0,23% ртути —  $4,7 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>. При увеличении температуры до 50° содержание ртути в воздухе над киноварью увеличивается примерно в 5 раз. В условиях опыта авторы не исключали образование металлической ртути<sup>1</sup>. Испарение металлической ртути и киновари в зоне гипергенеза сульфидных месторождений приводит к появлению повышенных содержаний ртути в почвенном и атмосферном воздухе над рудными телами; наличие вторичной газовой атмосферы ртути показано в работах Е. А. Сергеева (1957), Хоукса и Виллестона (Hawkes, Williston, 1962), В. З. Фурсова (1970, 1971), М. А. Карасика, А. З. Анищенко, А. М. Эдельмана (Карасик, 1967; Карасик, Большаков, 1965; Анищенко и др., 1971; Эдельман, 1967, 1970), И. А. Хайретдинова (1970, 1971) и др.

Часть ртути поступает в атмосферу с вулканическими газами и газами термальных источников. Содержание в них ртути повышено по сравнению с атмосферным, до тысячи раз.

Большие количества ртути выделяются в атмосферу при металлургическом процессе получения самой металлической ртути из ее руд, а также при металлургической переработке сульфидных, железных, марганцевых и других руд, в коксохимическом производстве, на нефтеперегонных заводах и при сжигании каменного угля, дров и других видов топлива. Как указывают Г. А. Лахтин и А. А. Розловский (1961), в отходящих газах ртутного производства, не прошедших специальной очистки, содержится 0,025—0,05 г/м<sup>3</sup> ртути; Значительные количества ртути установлены в отходящих газах при металлургическом переделе свинцово-цинковых, медных руд и рудных сидеритов, что позволило наладить на некоторых предприятиях попутную добычу ртути из дымовых газов (Marck, 1961; Barteček, 1961; Nogáková, Rajeký, 1961; Чуй-тин, 1960). Содержание ртути в газе при обжиге сидеритов с ртутоносным тетраэдритом составляет 0,12 г/м<sup>3</sup> (Barteček, 1961). У нас в Советском Союзе попутная добыча ртути налажена с 1957 г. на Лениногорском полиметаллическом комбинате (Манченко, Чиркова, 1958; Розловский, 1964), при этом общее извлечение ртути в металле равно 33% от ее количества, поступающего с сырьем и флюсами, а 63% составляют потери с отходящими газами и неучтенные. А. А. Розловский (1964) указывает также на наличие повышенных количеств ртути (от 5 до 40%) в шламах сернокислотного производства, где

<sup>1</sup> После сдачи монографии в печать вышли работы, где более детально освещаются экспериментальные данные о переходе ртути из киновари в атмосферу (Фурсов, 1971; Карасик и др., 1971).

ртуть концентрируется в результате окислительного обжига цинковых концентратов. Кроме того, известны исследования на свинцовом заводе, работающем на сульфидных концентратах (Наймарк, 1960). Эти исследования показали, что возгоны, полученные при определенном режиме обжига, могут быть сырьем для извлечения в числе других элементов и ртути. Все эти данные показывают, что ртуть в значительном количестве выделяется при металлургической переработке полиметаллических руд и в случае отсутствия конденсаторов для улавливания уходит в атмосферу, загрязняя ее. Очевидно, ртуть выделяется в атмосферу и при переработке колчеданных и других типов сульфидных руд. На эту опасность — возможность ртутного отравления рабочих, занятых на производстве по переработке сульфидных руд, указывал А. А. Сауков еще в 1946 г.

В последнее время работами В. З. Долгополовой (1964), М. К. Пактер (1968), М. А. Карасика и А. Г. Дворникова (1968) доказано повышенное содержание ртути в коксовом газе ряда предприятий, работающих на углях Донецкого и Кузнецкого бассейнов: 0,0013—0,016 г/м<sup>3</sup>. Очевидно, это не является исключением, так как угли многих бассейнов имеют повышенные содержания ртути, по-видимому, вследствие развития в этих районах гидротермальных процессов. Возможно, какая-то часть ртути попадает в атмосферу из газовых месторождений и при переработке нефти на нефтеперегонных заводах, так как нефти в ряде случаев характеризуются несколько повышенными содержаниями ртути. Не исключен этот процесс и при металлургической переработке железных, марганцевых и бокситовых руд, которые в ряде случаев также содержат повышенные количества ртути. Кроме того, в горных предприятиях, где для взрывания применяются детонаторы с гремучей ртутью, отмечается повышенное содержание ртути в воздухе некоторых горных выработок, в 3—9 раз выше санитарной нормы, и только спустя 3—4 часа восстанавливается нормальное ее содержание.

Значительное загрязнение воздуха ртутью наблюдается в производстве синтетических соединений с применением ртути в качестве катализатора.

Но наряду с описанными выше процессами — испарением в атмосферу ртути, образующейся самыми различными путями, — идут и обратные процессы, которые переводят газообразную ртуть в твердую фазу, тем самым удаляя ее из атмосферы. Эти процессы связаны с реакциями синтеза ртутных соединений, с растворением ртути в водах гидросферы и атмосферы — в дождевой воде, а также с сорбцией ее высокодисперсными природными системами (почвами, углями, гидратами окислов марганца, железа и др.).

На ртутных предприятиях применяются различные реагенты для улавливания ртути из промышленных газообразных отходов, чтобы предотвратить вредное загрязнение атмосферы. В СССР научно-исследовательские работы в этом направлении ведутся с тридцатых годов. Большие исследования провел Е. В. Алексеевский (Алексеевский, 1933; Алексеевский и др., 1937), предложивший в качестве хорошего сорбента активную двуокись марганца. Позднее этим вопросом детально занимался В. А. Пьянков (1951), который считал, что иодированный, т. е. активированный, уголь, содержащий до 10—15% сорбированного иода, является более надежным сорбентом. Он изучал, кроме того, динамическую активность к парам ртути у окиси серебра и двуокиси свинца, а также у активной двуокиси марганца, предложенной Е. В. Алексеевским.

По убывающему времени защитного действия при одной и той же длине слоя сорбента он расположил их следующим образом: окись серебра, активная двуокись марганца, двуокись свинца и иодированный уголь; численно это время выражается отношением 14:8:4:1.

Известен хлорогазовый способ очистки газов от ртути, преимуществом которого является высокая активность хлора по отношению к ртути и сравнительная дешевизна реагентов. Г. А. Лахтин и А. А. Розловский (1961) предлагают в качестве поглотителя слабый раствор хлорной извести, обеспечивающий практически полную очистку газов с содержанием ртути  $0,1 \text{ г/см}^3$ .

Эти данные, полученные для искусственных веществ, представляют большой теоретический интерес, указывая на высокую сорбционную способность многих веществ по отношению к газообразной ртути. Наблюдения над природными системами выявили интересный факт, описанный ранее А. А. Сауковым (1946), о сорбции измельченной марганцевой рудой ртути из лабораторного воздуха; за 2,5 года содержание ртути в руде увеличилось в 14 раз. Заслуживают внимание также опыты Янда и Шроль (Janda, Schroll, 1959) о сорбции газообразной ртути углями. В этом отношении показательны также наши данные о заражении ртутью порошков пород практически любого состава при хранении их с образцами, содержащими повышенные содержания этого элемента. Эти данные указывают на то, что любые диспергированные породы могут сорбировать газообразную ртуть, частично выводя ее из атмосферы. Количественно оценить эту сорбцию трудно. На динамическом равновесии ртути, заключенной в атмосфере и гидросфере, мы остановимся еще в следующей главе.

Изучение миграции металлов в морях и океанах представляет большой интерес, но оно осложняется методическими трудностями определения этих элементов, поскольку они присутствуют в микроколичествах. Долгое время все рассуждения о миграции ртути в морской воде базировались на единичном определении Штока и Кукуеля 1934 года в воде Северного моря —  $3 \cdot 10^{-8}$  г/л (Stok, Cucuel, 1934<sub>1</sub>). Эта цифра была определена трудоемким методом, существовавшим в то время, при котором в ряде случаев возможны были потери ртути. В 1960 году одним из авторов—Н. Х. Айдиньян был разработан чувствительный и быстрый химический метод определения ртути в природных водах. Это позволило расширить представление о распространенности ртути в морях и океанах.

В настоящее время у нас накопилось значительное число данных — около 70 цифр. Были исследованы воды морей Средиземноморского бассейна (Черного, Азовского, Мраморного, Эгейского, Ионического, Адриатического и Красного), Каспийского моря, а также морей, омывающих Северо-Восточное побережье нашей страны (Охотское, Берингово, Восточно-Сибирское). Кроме того, анализировались воды Индийского, Тихого и Атлантического океанов. Для Атлантического океана этот вопрос изучался более детально (Айдиньян и др., 1963). Была взята серия проб воды с поверхности по 30-му меридиану западной долготы, а на одной из станций близ экватора — с нескольких горизонтов, включая придонный слой. В результате этих исследований было установлено, что содержание ртути в водах морей и океанов изменяется в пределах  $4 \cdot 10^{-7}$ — $3,5 \cdot 10^{-6}$  г/л (табл. 15, 16). Близкие цифры приведены в работе японских исследователей (Chosohara et al., 1961<sub>2</sub>) —  $1,4 \cdot 10^{-7}$ — $3,6 \cdot 10^{-6}$  г/л для одного из внутренних заливов Восточно-Китайского моря.

Поскольку моря (окраинные и средиземные) занимают лишь около 3% объема воды океанов, то кларк ртути для гидросферы должен быть вычислен лишь по данным распределения ртути в океанических водах. Для Атлантического океана среднее из 18 цифр равно  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л, для Индийского и Тихого океанов известны единичные определения, соответственно, равные 1,4 и  $1,2 \cdot 10^{-6}$  г/л. Кларк ртути в гидросфере может быть оценен около  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л. Среднее содержание ртути в водах морских бассейнов колеблется в значительных пределах  $n \cdot 10^{-7}$  —  $n \cdot 10^{-6}$  г/л. В общем, содержание ртути в водах морей и океанов значительно выше (более чем на порядок), чем это предполагалось ранее на основании цифры Штока и Кукуеля.

Близкие содержания ртути отмечены и в речных водах, питающих морские бассейны. Данные по рекам Европейской части СССР (Волга, Ока, Дон, Днепр, Днестр, Прут, Западная Двина,

## Содержание ртути в водах океанов

Океан	Место взятия пробы	Глубина отбора пробы, м	Содержание ртути, г/л
Атлантический	По 30-му меридиану, между северным и южным тропиками (с севера на юг)	Поверхность	$8 \cdot 10^{-7}$
	То же	»	$1 \cdot 10^{-6}$
	» »	»	$2 \cdot 10^{-6}$
	» »	»	$2 \cdot 10^{-6}$
	» »	»	$9 \cdot 10^{-7}$
	» »	»	$4 \cdot 10^{-7}$
	» »	»	$9 \cdot 10^{-7}$
	» »	»	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	» »	»	$1 \cdot 10^{-6}$
	Залив Гуанобара, станция близ экватора	»	$9 \cdot 10^{-7}$
	То же	30	$5 \cdot 10^{-7}$
	» »	40	$8 \cdot 10^{-7}$
	» »	70	$8 \cdot 10^{-7}$
	» »	400	$8 \cdot 10^{-7}$
	» »	500	$8 \cdot 10^{-7}$
	» »	1000	$9 \cdot 10^{-7}$
	» »	2000	$9 \cdot 10^{-7}$
	» »	5000	$1 \cdot 10^{-6}$
			Среднее
Индийский Тихий	Аравийское море Район о-ва Кунашир	Поверхность	$1,4 \cdot 10^{-6}$
		»	$1,5 \cdot 10^{-6}$
		»	$1 \cdot 10^{-7*}$
		»	$1,6 \cdot 10^{-7*}$
		»	$7 \cdot 10^{-8*}$
		»	$1 \cdot 10^{-6*}$
		Среднее	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Среднее

 $1,2 \cdot 10^{-6}$ 

\*Данные Т. Ханья и др. (1963); первые три цифры, как указывают авторы, являются заниженными и в подсчет среднего нами не включены.

Таблица 16

## Содержание ртути в водах морей

Море	Место взятия пробы	Глубина отбора пробы, м	Содержание ртути, г/л
Черное	Район г. Варны	5	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	» Одессы	Поверхность	$4 \cdot 10^{-6}$
	» Ялты	»	$2 \cdot 10^{-6}$
	» Семенза	10	$8 \cdot 10^{-7}$
	» »	30	$8 \cdot 10^{-7}$
	» »	70	$7 \cdot 10^{-7}$
	» Сочи	Поверхность	$2 \cdot 10^{-6}$
	» Сухуми	»	$4 \cdot 10^{-6}$
	» Севастополя	Поверхность	$4 \cdot 10^{-7}$
	Юго-западная часть, станция 174	Поверхность	$4 \cdot 10^{-7}$
	То же	50	$5,5 \cdot 10^{-7}$
	» »	100	$2,7 \cdot 10^{-7}$
	» »	150	$3 \cdot 10^{-7}$
	» »	200	$5 \cdot 10^{-7}$
	» »	500	$4 \cdot 10^{-7}$
» »	750	$3,5 \cdot 10^{-7}$	
» »	1000	$8 \cdot 10^{-7}$	
» »	1500	$6 \cdot 10^{-7}$	
Азовское	Район Таганрога	1	$2 \cdot 10^{-6}$
	» Жданова	3	$2 \cdot 10^{-6}$
Мраморное		5	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Эгейское		5	$8 \cdot 10^{-7}$
Ионическое		5	$1 \cdot 10^{-6}$
Адриатическое		5	$9 \cdot 10^{-7}$
Красное			$1 \cdot 10^{-6}$
Каспийское	Нефтяные камни	Поверхность	$2,5 \cdot 10^{-6}$
	Район Баку	»	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	Залив Кара-Богаз-Гол	»	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	Юго-восточная часть	»	$4 \cdot 10^{-7}$
		»	$6 \cdot 10^{-7}$
		»	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Таблица 16 (окончание)

Море	Место взятия пробы	Глубина отбора пробы, м	Содержание ртути, г/л
Берингово	Район бухты Большой Ткачен	Поверхность	$5 \cdot 10^{-7}$
Восточно-Сибирское	Чаунская губа	»	$2 \cdot 10^{-6}$
Северное	О-в Гельголанд	»	$3 \cdot 10^{-8*}$
Восточно-Китайское	О-в Кюсю	»	$8 \cdot 10^{-8*}$
	» »	»	$2,7 \cdot 10^{-7*}$
	» »	»	$3,6 \cdot 10^{-6*}$
Восточно-Китайское	О-в Кюсю	»	$2,9 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$1,6 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$1,7 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$1,8 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$2,9 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$2,8 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$2,8 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$1,2 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$1,5 \cdot 10^{-6*}$
	» »	»	$1,4 \cdot 10^{-7*}$
Охотское	Район о-ва Кунашир	Поверхность	$1,5 \cdot 10^{-6}$
	» » »	»	$2 \cdot 10^{-6}$
	Район Южного Сахалина	»	$(1-3,2) \cdot 10^{-6*}$

\* Stok и Cissel (1934).

\*\* Chosohara (1961<sub>1</sub>).\*\*\* Chosohara et al. (1961<sub>2</sub>).

\*\*\* Л. А. Непина

Данные, по-видимому, занижены.

Нева и др.), по Дунаю, Висле и рекам Кавказа и Средней Азии показывают разброс цифр в пределах  $4 \cdot 10^{-7}$ — $2,8 \cdot 10^{-6}$  г/л (табл. 17). Такой же порядок цифр содержаний ртути в крупных пресных водоемах — оз. Севан ( $2 \cdot 10^{-6}$  г/л) и оз. Иссык-Куль ( $1,7 \cdot 10^{-6}$  г/л).

## Содержание ртути в реках

Река	Место взятия пробы	Содержание ртути, г/л
Волга	У Волгограда	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Волга	У Саратова	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Ока	Около Серпухова	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Ока	Около Рязани	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Дон	У Ростова-на-Дону	$7 \cdot 10^{-7}$
Дон	Калач-на-Дону	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Северный Донец	Станица Краснодонская	$1 \cdot 10^{-6}$
Миус	Таганрог	$2 \cdot 10^{-6}$
Днепр	У Днепропетровска	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Днепр	У Запорожья	$9 \cdot 10^{-7}$
Быстрая	} Притоки р. Днепр	Хутор Апонасовка
Войчья		У Павлодара
Псел		У Обояны
Десна	У Чернигова	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Сож	У Гомеля	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Сула	Лубны	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Сейм	У Курска	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Хорол	Хорол	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Днестр	Бендеры	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Прут		$7,0 \cdot 10^{-7}$
Западная Двина	Витебск	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Нева	У Ленинграда	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Дунай	Между Братиславой и Веной	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Дунай	Около Видина	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Висла	У Кракова	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Реки Армении*		$(1-3) \cdot 10^{-6}$
» Средней Азии**		$(3-8) \cdot 10^{-7}$
» Японии, о-в Кюсю**		$(3-8) \cdot 10^{-7}$

\* Данные Н. Х. Айдиньян (1963).

\*\* » А. А. Саукова и др. (1962) и Д. С. Мукимовой (1968).

\*\* » Chosohara (1961<sub>2</sub>).

Этот порядок цифр определяется в основном не количеством ртути, которое может перейти из породы в раствор, а подвижным равновесием, которое устанавливается между водой и твердой фазой.

Ртуть в воде, помимо ионного состояния, находится в сорбированном состоянии во взвеси в коллоидных частицах, а также в планктоне и коллоидальном органическом веществе. Количество ртути связанной со взвесью, с коллоидными частицами органи-

ческим веществом, значительно и, возможно, определяет содержание ртути в морской воде. С этим, по-видимому, связано то обстоятельство, что содержание ртути в неотфильтрованной воде Атлантического океана понижается почти вдвое в тех участках, где количество взвешенных частиц уменьшается. Подобное явление наблюдалось в экваториальной части океана в поверхностных пробах воды и на глубине нескольких десятков метров (Айдиньян и др., 1963). Эти же участки, по данным Ю. В. Истошина (1953), М. В. Кленовой, В. М. Лаврова и В. К. Николаевой (1962), характеризуются пониженным содержанием взвеси. Об этом также убедительно свидетельствуют данные японских исследователей (Chosohara et al, 1961<sub>2</sub>), которые показали, что предварительная обработка воды кислотами, высвобождающая связанную ртуть, приводит к увеличению содержания ртути в морской воде в десять раз. В речной воде это различие между окисленными и неокисленными пробами воды бывает меньше, что японские исследователи объясняют значительно меньшим количеством связанной ртути в речной воде и меньшим количеством планктона.

Чрезвычайно интересны также их данные о повышенном содержании ртути в планктоне. Огромная роль одноклеточных и нитчатых водорослей в концентрации ртути убедительно показана и в работах Г. И. Махониной и Э. А. Гилевой (Гилева, 1965; Махонина, 1967, 1968). О количестве ртути, заключенной в гидросфере, можно судить по следующим данным<sup>1</sup>.

Количество ртути в водной массе океанов равно  $1,6 \cdot 10^9$  т (кларк ртути в гидросфере  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л, масса воды —  $1,6 \cdot 10^{18}$  т);

Количество ртути, заключенное во взвешенных частицах в океанической воде, равно  $(1-4) \cdot 10^5$  т (расчет сделан при двух посылках: кларк ртути —  $8 \cdot 10^{-6}\%$  и среднее содержание в осадках Атлантического океана —  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ; масса взвеси —  $1,4 \cdot 10^{12}$  т);

Количество ртути, связанное с живым веществом, равно  $2 \cdot 10^4$  т (содержание ртути в планктоне —  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ; сухой вес биомассы  $2 \cdot 10^9$  т);

Количество ртути, заключенное в неконсолидированных донных осадках, равно  $5 \cdot 10^{11}$  т (среднее содержание ртути в осадках Атлантического океана —  $3 \cdot 10^{-5}\%$ ; масса неконсолидированных донных осадков —  $1,7 \cdot 10^{18}$  т).

Исходя из того, что количество ртути, заключенной в гидросфере, находится в подвижном равновесии с атмосферой и литосферой, попробуем сугубо ориентировочно подойти к балансу ртути в гидросфере. Количество ртути, поступающее ежегодно в морские и океанические бассейны с речными водами, составляет около  $4 \cdot 10^4$  т (табл. 18). Эта ртуть распределяется между толщей океанической воды, донными осадками океанов, потребляется организмами и частично возвращается на континент через атмосферу. Наиболее значительными для ртути по масштабу ее миграции являются миграция с живым веществом. Продукция органиче-

<sup>1</sup> Все цифры, необходимые для расчета, заимствованы из монографии А. П. Виноградова «Введение в геохимию океана» (1967).

## Ртуть в гидросфере, участвующая в ежегодной миграции вещества

Количество ртути, поступающее в морские бассейны с речными водами, в год

Речной сток	Ежегодный вынос	Среднее содержание ртути	Ежегодный вынос ртути реками
Взвесь	$1,3 \cdot 10^{10} t$	$8 \cdot 10^{-6} \%$	$1 \cdot 10^3 t$
Вода	$3,6 \cdot 10^{13} t$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$	$3,6 \cdot 10^4 t$

Количество ртути, участвующее в миграции с живым веществом в морях и океанах

Продукция органического вещества, сухой вес $\sim 2 \cdot 10^{11} t$	Среднее содержание ртути в планктоне — $1 \cdot 10^{-3} \%$	Количество ртути, участвующее в миграции живого вещества — $\sim 2 \cdot 10^6 t$
---	---	--

## Испарение

Ежегодное испарение воды с площади океанов — $4,5 \cdot 10^{14} t$	Среднее содержание ртути в гидросфере — $1 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$	Масса ртути, испаряющаяся с поверхности океанов — $4,5 \cdot 10^8 t$
--	---	--

Количество ртути, ежегодно выпадающее с океаническими осадками (принято 0,4% от годового сброса взвешенного вещества —  $5 \cdot 10^{10} t$ ) —  $1,5 \cdot 10^4$  —  $3,5 \cdot 10^3 t^*$

\* Расчет сделан для двух цифр содержаний ртути в современных осадках:  $7 \cdot 10^{-8} \%$  — среднее для Каспийского моря,  $3 \cdot 10^{-5} \%$  — среднее для Атлантического океана.

ского вещества в перерасчете на сухой вес оценивается примерно  $2 \cdot 10^{11} t$ ; при этом зоопланктон составляет менее 10% фитопланктона. Измеренное содержание Hg в планктоне (примерно в таком же отношении фито- и зоопланктона) колеблется в пределах  $3,5 \cdot 10^{-4}$  —  $1,9 \cdot 10^{-3}$ , среднее из 6 определений —  $1 \cdot 10^{-3} \%$  (Choshaga et al., 1961<sub>2</sub>). Соответственно, количество ртути, участвующее в ежегодной миграции живого вещества, равно  $2 \cdot 10^6 t$ . И хотя, как было показано выше, количество ртути, связанное в гидросфере с живым веществом, в  $10^5$  раз меньше, по сравнению с ее количеством в воде, масштабы биогеохимической ее миграции значительны (примерно в 100 раз больше, чем водной). Время пребывания ртути в воде океана сугубо ориентировочно может быть оценено в  $n \cdot 10^4$  лет. Оно близко тем цифрам, которые приводятся для мышьяка и серебра (Виноградов, 1967). Другим процессом, важным по масштабу миграции, является испарение. Если считать, что вместе с испаряющейся водой удаляется в атмосферу и вся заключенная в ней ртуть<sup>1</sup>, то ежегод-

<sup>1</sup> Предпосылками к такому заключению являются два фактора: близкие содержания ртути в воде и паре современных гидротерм и равные или даже более высокие содержания ртути в дистилляте и бистилляте по сравнению с исходной водопроводной водой.

ная масса испаряющейся ртути составит около  $4 \cdot 10^5$  т. Но этот процесс обратим: частично газообразная ртуть из атмосферы растворяется в воде, частично она возвращается в гидросферу с дождевыми водами. Содержание ртути в дождевых водах и снеге, по нашим отдельным определениям, составляет  $3 \cdot 10^{-7}$  г/л и близко средней цифре Штока для дождевых вод —  $2 \cdot 10^{-7}$  г/л (пределы колебаний содержания у Штока  $5 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-7}$  г/л). Следовательно, если эти цифры подтверждаются на большом аналитическом материале, то с дождями из атмосферы в гидросферу поступает меньше ртути, чем при обратном процессе.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, во-первых, о наличии более высоких содержаний ртути в гидросфере, чем это считалось ранее,—среднее содержание может быть оценено около  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л, и, во-вторых, об огромной роли живого вещества гидросферы в миграции ртути.

### РТУТЬ В БИОСФЕРЕ

Действие ртути как чрезвычайно токсичного агента известно давно. В 1567 г. немецкий ученый Парацельс описал болезни горняков на ртутных месторождениях.

Отравление ртутью происходит в основном при вдыхании ее паров. На опытах с грызунами показано, что при отравлении их ртутными парами содержание ртути в мозге оказывается в 10 раз больше, чем при инъекции ртутных солей в той же дозе (Berlin et al., 1969). Гораздо реже происходит отравление за счет металлической ртути. Известен исторический факт отравления двухсот человек на английском корабле от вылившейся из бочки ртути. Наблюдались случаи, иногда смертельные, отравления целых семей при кустарном производстве термометров вследствие употребления для еды посуды, загрязненной ртутью. В царской России массовые хронические отравления отмечались, кроме того, при производстве зеркал и фетровых шляп, где применялась ртуть.

Пары ртути, попадая в организм через легкие, при малых количествах полностью в них задерживаются, а при больших—лишь частично; в последнем случае они разносятся по всему организму током крови и накапливаются в некоторых органах: почках, печени, мозгу, костях. Судя по опытам на крысах и мышах, предполагается, что в мозг большая часть ртути попадает со спинномозговой жидкостью. Выделение ртути из организма происходит очень медленно, главным образом через почки, частично через кишечник, в меньших количествах через молочные (у кормящих женщин), слюнные и потовые железы. Известны редкие случаи «носительства» ртути в организме в течение 10—15 лет.

Концентрации паров ртути, которые представляют уже угрозу здоровью человека, невелики. Большое внимание изучению этого

вопроса было уделено лабораторией А. Штока, который начиная с 1926 г. проводил систематические исследования (Stock et al., 1926). На большом числе примеров он показал, что пары металлической ртути, обычно находящиеся в воздухе физических и химических лабораторий, зубных клиник при длительном воздействии их на организм человека вызывают в нем целый ряд хронических расстройств, которые в конечном счете разрушают организм и могут повести к преждевременной старости и смерти. А. Шток утверждал, что ртуть даже от разбитого термометра или барометра создает в комнате атмосферу ртутных паров достаточной концентрации, чтобы вызвать у лиц, длительное время находящихся в такой комнате, типичные симптомы ртутного отравления. Более того, даже зубные металлические пломбы, представляющие ртутные амальгамы металлов, могут являться источником хронического отравления, так как при температуре человеческого тела ртуть из амальгам улетучивается в довольно заметных количествах. А. Шток и Ф. Кукуель (Stock, Cusuel, 1934<sub>2</sub>) установили, что пребывание в течение нескольких месяцев в атмосфере, содержащей всего несколько гамм на кубический метр ртути, приводит к признакам хронического отравления. При ежедневном пребывании в одной из лабораторий, содержащей 15γ/м<sup>3</sup> ртути, большинство работающих заболело через несколько недель. Опыты, проводившиеся впоследствии на крысах, подтвердили вредность концентрации ртути уже в (2—5)γ/м<sup>3</sup>, которая значительно ниже предельно допустимой для цехов промышленных предприятий (Рязанов, 1964). «Проблема ртутной опасности» приковала к себе большое внимание специалистов, по преимуществу медиков. В настоящее время работы по изучению влияния ртути на организм человека проводятся очень широко как у нас в Союзе, так и в ряде стран за рубежом и разрабатываются методы профилактики и предупреждения ртутного отравления.

На токсичном действии ртути на живой организм основано применение ртути в сельском хозяйстве: при антисептической обработке семян, опылении посевов, опрыскивании фруктовых деревьев. Но при этом возникает опасность, не попадает ли в результате этого ртуть в пищу. Как показали исследования польских ученых, при опрыскивании яблонь ртутьорганическими препаратами значительное количество ртути фиксируется в яблоках, т. е. ртуть участвует в пищевой цепи яблонь (Hordyńska et al., 1962).

Рассмотрим кратко некоторые из существующих экспериментальных данных о возможности организмов концентрировать ртуть и о распределении ее в растительных и животных организмах.

Смит (Smith, 1967), изучивший 55 различных культур микроорганизмов, установил, что только *Echeria Colli II* устойчива к

ртути и может расти при концентрации ртути в  $1,2 \cdot 10^{-4}$  М. Предполагается, что ее клетки содержат ген или гены, которые обеспечивают устойчивость к ртути.

Известна другая культура устойчивого к ртути микроорганизма (штамм К 62), отнесенного к *Pseudomonas*, детально изученная японскими исследователями (Kenzo et al., 1969<sub>1</sub>, 1969<sub>2</sub>; Kensuke et al., 1969). Они показали, что эта культура растет в присутствии значительных количеств ртути:  $\text{HgCl}_2$  до 450 ppm, фенолмеркур-ацетата до 120 ppm и этиленмеркурфосфата до 20 ppm; эти концентрации примерно в 1000 раз выше, чем могут выдержать другие микроорганизмы. Бактерии *Pseudomonas* разлагают ртутьорганические соединения до металлической ртути и углерода. Максимальное количество ртути, которое потребляют эти микроорганизмы, зависит от типа соединения ртути и для указанных выше веществ изменяется в пределах  $(0,6-2) \cdot 10^8$  атомов ртути на одну клетку; эта ртуть локализуется на поверхности клеток. В том случае, когда микроорганизмы *Pseudomonas* выделены из почвы, загрязненной ртутью, то после выращивания их в питательной среде, при разложении в них была установлена ртуть.

Чрезвычайно интересны в рассматриваемом аспекте экспериментальные работы Г. И. Махониной и Э. А. Гилевой (Гилева, 1965; Махонина, 1967; Махонина, Гилева, 1968), показавшие возможность концентрации ртути из ее растворов одноклеточными и нитчатými водорослями. Они установили, что эти организмы концентрируют ртуть в значительных количествах: коэффициенты накопления находятся в пределах  $n000-n0\ 000$ , достигая даже 270 000\*. Определение содержания ртути в морском планктоне, который состоит в основном из одноклеточных водорослей, показало, что оно заметно повышено и изменяется от  $3,5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ . (данные Chosohara et al., 1961<sub>2</sub>, по Восточно-Китайскому морю).

Высшие растения также способны накапливать ртуть из обогащенных ею растворов. Эксперименты Г. И. Махониной и Э. А. Гилевой (Махонина, 1967, 1968; Махонина, Гилева, 1968) с помощью радиоизотопов позволили установить, что коэффициенты накопления в изученных ими растениях (лютик, роголистник, уруть, пузырчатка, элодея, лягушатник, ряска) составляют тысячи и десятки тысяч. Г. И. Махонина изучала также распределение ртути по органам растений в горохе, ячмене и сеянцах сосны. Для этого семена высевались в почву, содержащую радиоизотопы ртути. Показано, что ртуть накапливается в различной

\* Полученные цифры нельзя непосредственно переносить на природные образования, так как даже минимальная концентрация растворов, с которой работали исследователи, больше, чем известные максимальные содержания ртути в опытах по переходу ее в раствор.

степени от вида растения: ячмень > горох > сосна. Было установлено, что все органы сосны: хвоя, стебли и корни концентрируют ртуть, причем больше всего ртути содержится в корнях. У гороха ртуть также концентрируется преимущественно в корнях. Эти данные о способности растений концентрировать ртуть из обогащенных его растворов имеют чрезвычайно важное значение для разработки биогеохимического метода поисков рудных месторождений, но, как сказывается большое количество вводимой ртути на жизнедеятельность растений как низших, так и высших, в этих опытах пока не ясно.

Определение содержания ртути в различных растительных образцах (высшие растения) показало, что оно нестабильно и изменяется в очень широких пределах: от  $n \cdot 10^{-7}$  до заметно повышенных  $9,7 \cdot 10^{-3}\%$  в березе в пересчете на сухой вес (Ward, Mc Hugh, 1964; Kosta, Byrne, 1968; и др.). Большая концентрация самородной ртути (более 1 кг) в пне сосны в районе Братска, очевидно, имеет не биогенное происхождение, как считает описавший этот факт В. Н. Знамировский (1966), а бытовое, «техногенное» (Кандер и др., 1968).

При отмирании растительных организмов ртуть попадает в нефть, торф, горючие сланцы, каменный уголь и почвы, в ряде случаев заметно обогащая их.

Приведем некоторые данные о содержании ртути в теле животных и человека. По единичным определениям норвежских исследователей (Raeder, Snekvic, 1940) содержание ртути в низших морских организмах Тронхеймс-фьорда несколько повышено:  $(1,6-2,4) \cdot 10^{-5}\%$ ; к числу изученных ими организмов относятся улитки, креветки, моллюски. Детальное изучение рыб, проведенное этими исследователями у берегов Норвегии, показало, что содержание в них ртути изменяется от  $4,4 \cdot 10^{-6}$  до  $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ ; повышенные значения  $(1-1,5) \cdot 10^{-5}\%$  отмечены в филе зубатки, морского окуня, трески, морской сельди, палтуса, форели, лосося, щуки. Изучение распределения ртути по органам форели показало, что ртуть скапливается в основном в селезенке ( $3,6 \cdot 10^{-5}\%$ ), а также в почках, коже и др. ( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ). Надо иметь в виду, что повышенные содержания ртути в организмах могут быть связаны с «загрязнением» ртутью морских бассейнов вследствие производственной деятельности человека. Гольдберг (Goldberg, 1970) указывал, что около 4—5 тысяч тонн ртути ежегодно попадает в мировой океан в результате сброса производственных отходов в реки, моря и атмосферу.

Данные о распределении ртути по органам и тканям человека впервые были получены Штоком и его коллегами. Впоследствии и другие исследователи занимались этим вопросом. К числу детальных исследований этого направления относятся работы японских и английских исследователей (Naiochi et al., 1966; Joselow et al., 1968). Эти данные довольно представительны: японские

ученые проанализировали 111, а английские—236 образцов из тканей и органов человека. Содержания ртути по их данным заметно повышены и изменяются от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Наиболее высокое содержание отмечено в почках; в свежей ткани этих органов установлено  $2,75 \cdot 10^{-4}\%$  ртути. Эти цифры в общем значительно выше, чем указанные Штоком. Проведенное английскими учеными обследование тканей у людей в возрасте от 6 месяцев до 60 лет не показало возрастных изменений в содержании ртути; это отмечал также Шток. По подсчетам японских исследователей, в каждом японце весом 50 кг в среднем содержится 24 мг ртути, т. е. среднее содержание ртути в человеческом организме примерно  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

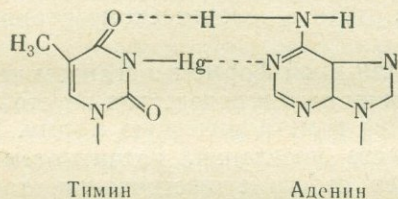
Вся ртуть, введенная в той или иной форме в организм человека, в конце концов выделяется из него и вследствие неустойчивости всех ее соединений переходит в металлическую форму. Нетрудно представить, что на месте поселений, насчитывающих иногда сотни и даже тысячи лет своего существования, такая ртуть в почве может концентрироваться настолько, что ее легко уже будет обнаружить. А. А. Сауков указывал еще в 1946 г., что подобный генезис имеет в большинстве случаев самородная ртуть, которую иногда находят в почвах на месте старых, часто уже несуществующих поселений, например в Средней Азии. Несколько отличное в деталях, но то же по существу происхождение, связанное с медицинским применением, имеет находимая иногда в минеральных источниках самородная ртуть, например ртуть в обследованных ранее А. А. Сауковым источниках курорта «Горячие Ключи» в Краснодарском крае.

Физиологическая роль микроколичеств ртути, фиксируемых в животных и растениях, недостаточно ясна. Японские исследователи (Naoichi et al., 1966), считают, что она присутствует в человеческом организме лишь как загрязняющий элемент. Некоторые факты, полученные в последние годы, позволяют предполагать, что ртуть в малых количествах играет, по-видимому, важную, а может быть и жизненно необходимую физиологическую роль. Об этом, в частности, свидетельствуют опыты О. К. Добролюбского (1959) по опрыскиванию кустов винограда во время его массового цветения растворами  $\text{HgSO}_4$  с содержанием ртути —  $2,5 \cdot 10^{-5}$  г/л; в результате повышался вес ягод, увеличивалось количество сахара и снижалась кислотность.

Боллин (Bollin, 1951) указывает, что обработка сулемой пшеницы, бобов и салата вызывает повышение в них глюкозы.

В этом аспекте чрезвычайно интересны данные о наличии в нуклеиновых кислотах металлов, в том числе и ртути, прочно связанных с ними химически. Структуры образующихся комплексов во многом неясны. Предполагается, что ионы ртути связываются с ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) при помощи азотистых оснований. Это взаимодействие протекает как без выделения

ионов водорода, так и с выделением, в последнем случае происходит разрыв водородной связи между цепями. Эти данные позволяют высказать некоторые соображения о месте ртути в структуре ДНК (Крисс, Яцимирский, 1966). Для тех структур, которые образуются при введении иона ртути с выделением водорода, предложен комплекс «мостикового» типа, где ртуть дополнительно прочно скрепляет пару комплементарных оснований координационными связями (фиг. 7). Прямых доказательств участия металлов в биологической функции нуклеиновых кислот пока



Фиг. 7. Комплекс «мостикового» типа; ртуть соединяет пару комплементарных оснований в структуре нуклеиновой кислоты

нет. Предполагается, что они могут осуществлять связь нуклеиновых кислот с белками, влиять на синтез протеинов, передачу наследственной информации и т. д.

Значение живого вещества в миграции химических элементов обстоятельно показано в работах В. И. Вернадского, и хотя количество живого вещества по весу исчисляется лишь десятками долями процента биосферы (океан + тропосфера), роль его как геологического фактора огромна. В отношении к ртути это было показано выше на примере гидросферы, где ртуть интенсивно участвует в биологической миграции. Значительна роль живого вещества в консервации ртути вместе с захороненным органическим веществом (горючие сланцы, нефти), которое выводит ее из кругооборота. Важное значение имеет органическое вещество при гидротермальном образовании ртутных руд, при формировании первичных и вторичных ореолов рассеяния ртути, в биологической миграции ртути в зоне гипергенеза ртутных месторождений, при перераспределении ртути в процессах почвообразования и т. д. Это лишь отдельные фрагменты, где очевидна роль организмов и ископаемого органического вещества в миграции ртути, в полной мере оценить их значение мы пока не можем.

Чрезвычайно важна роль человека как геохимического фактора. В. И. Вернадский, считая геологическую деятельность человека качественно отличной от деятельности других живых существ, выделил особую область — ноосферу. Благодаря производственной деятельности человека, ртуть — элемент широкого рассеяния — концентрируется в огромных масштабах. Уже сейчас отрабатываются иногда весьма убогие ее скопления — в сотые и даже тысячные и десятитысячные доли процента, а в дальнейшем будет вовлекаться в эксплуатацию все более бедные руды. В то

же время концентрации ртути, которые создает человек, не наблюдаются в природных условиях. Так, на одном заводе по производству едкого натра и хлора требуется от 100 до 250 т металлической ртути. Производственная деятельность человека ведет не только к концентрации ртути, но и к ее рассеянию. Так, например, при переработке каустобиолитов, в ряде случаев обогащенных ртутью, высвобождаются и рассеиваются громадные ее количества. Использование ртути часто ведет к рассредоточению полученного металла. Нарушаются естественные ассоциации ртути и создаются новые, не наблюдающиеся в природных условиях. Появляются новые закономерности распределения ртути, обусловленные использованием ртути в народном хозяйстве.

## РТУТЬ В ЛИТОСФЕРЕ

### Ртуть в изверженных породах

К настоящему времени накопилось достаточное количество данных о распределении ртути в изверженных породах, но многие из этих данных относятся к районам ртутоносных провинций. В связи с этим к объяснению генезиса этой ртути надо подходить очень осторожно. Известно, что ртуть далеко не всегда сингенетична с магматическими породами и может быть связана с позднейшими процессами. Одним из таких процессов, ведущих к накоплению ртути, является формирование ртутных ореолов рассеяния. Эти ореолы связаны не только с образованием сульфидной минерализации, но, по-видимому, более широко — вообще с постмагматической деятельностью. В ряде случаев ртутные ореолы не сопровождаются изменением пород, что значительно осложняет возможность разграничения концентрации ртути, связанной с образованием интрузива, и ртути наложенной, более поздней по отношению ко времени формирования магматических пород. В этой связи представлялось интересным изучить распределение ртути в лавах современных действующих вулканов, которые значительно менее затронуты позднейшими изменениями, чем более древние магматические образования. Такое изучение, довольно детальное, было проведено нами для ряда четвертичных и ныне действующих вулканов Камчатки и Курильских островов (Озерова, Унанова, 1965). Результаты этого исследования, дополненные более поздними данными, приведены в табл. 19. Кроме того, в ограниченном объеме были изучены лавы Полинезии и Средиземноморской провинции.

В Курило-Камчатской вулканической области изученные вулканы приурочены к двум различным геоструктурным зонам: межхребтовому грабену (Центрально-Камчатская депрессия) и зоне орогенного вулканизма (Восточная Камчатка и Большая

Таблица 19

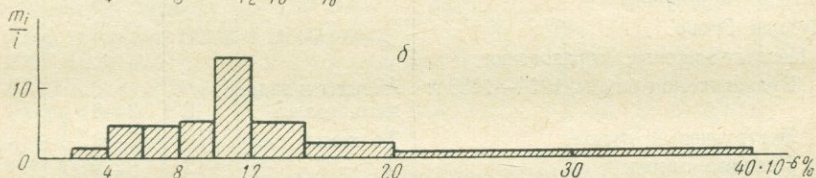
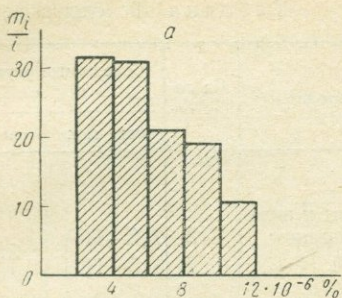
## Содержание ртути в продуктах извержения вулканов Камчатки и Курильских островов

Вулканогенные образования и время их образования	Порода	Число проб	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %	
			мин.—макс.	среднее
<b>Камчатка</b>				
Ключевская группа вулканов				
Ключевской вулкан				
Лавы прорыва Пийпа, извержение 1966 г.	Базальт	13	1—8	4,5
Лавы кратера Былинкиной, извержение 1951 г.	»	16	2,2—5,5	
Лавы кратера Апахончич, извержение 1946 г.	»	2	5,2—5,4	
Лавы кратера Заварицкого, извержение 1945 г.	»	2	4	
Лавы кратера Билюкай, извержение 1938 г.	»	3	4—10	
Лавы северо-восточного склона	»	2	4—6	
Вулкан Плоская сопка				
Лавы Q <sub>IV</sub>	»	22	2—10	5,5
Лавы Q <sub>III</sub>	»	6	2—5	2,5
Трещинные излияния Ключевского дола Q <sub>II</sub>	»	8	2—4	
Вулкан Безымянный				
Экструзивный купол 1956—1962 гг.	Андезит	26	4,2—8	6,0
Более древние лавы	Андезит и андезито-базальты	10	2—7,8	3,5
Вулкан плоский Толбачик				
Лавы извержения 1962 г.	Базальт	2	6—12	7,0
» » 1941 г.	»	2	4—6	
Вулкан Шевелуч				
Экструзивные купола:				
Суелич, 1944—1948 гг.	Андезит	3	2—3	2,8
Кратерная вершина, 1897—1898 гг.	»	9	2—5	
Лавовые образования молодого Шевелуча	»	20	2—9	3,7
Карымский вулкан				
Лавы извержения 1962 г.	Дацит	24	2—12	7,0
Вулкан Семячик				
Экструзивные купола	Дацит и андезито-дацит	5	7—30	10
Лавы				
Игнимбритовые плато, верхний плейстоцен	Андезит и базальт	5	4—30	7,5
	Игнимбрит	7	5—10	

Таблица 19 (окончание)

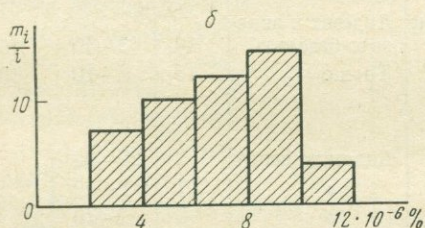
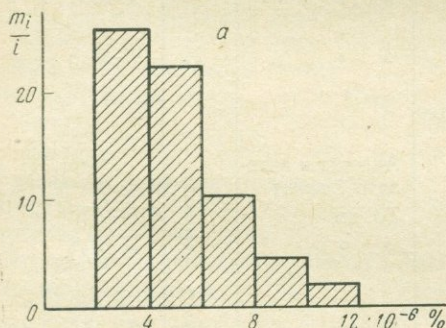
Вулканогенные образования и время их образования	Порода	Число проб	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %	
			мин.—макс.	среднее
Авачинский вулкан				
Выбросы 1938—1945 гг.				
Лавы	Андезит и андезито-базальт	2	7,8—11	5,3
	То же	7	1,5—11	
<b>Остров Парамушир</b>				
Вулкан Эбеко				
Послеледниковые образования				
Вулканические бомбы, 1934—1935 гг.	Андезит и андезито-базальт	5	2—8	6,0
Экструзивный купол	То же	10	2—8	
Лавовые потоки	» »	12	3—10	
Межледниковые образования				
Лавы внутренней соммы	» »	10	2—9	6,1
Доледниковые образования				
Лавы внешней соммы	» »	14	2—8,5	6,6
Вулкан Билибина				
Послеледниковые образования (кратер Билибина)				
Вулканические бомбы	Андезит и андезито-базальт	2	5,5—6	6,6
Лавовый поток	То же	5	5,5—12	
Доледниковые лавы	» »	2	2—2,8	
<b>Остров Кунашир</b>				
Вулкан Менделеева				
Экструзивный купол	Дацит	13	7—15	10,7
Лавы и пирокласты, формирующие сомму	Андезит и андезито-базальт	16	3—40	10,0*
Лавы «первозданного» вулкана	То же	15	3—20	10,0
Вулкан Головнина				
Экструзивные купола				
Центральный восточный	Андезито-дацит	2	25—35	10,0*
Центральный западный	»	7	8—40	
Подушечный	»	8	4—10	
Крутой	Андезито-дацит	3	15—40	
Купол Внешний	Андезито-базальт	6	8—20	
Лавы и пирокласты, формирующие сомму	Андезит	26	4—40	13,0*
		350	2—40	6,6

\* При расчете среднего учитывались значения, не превышающие 20·10<sup>-6</sup>%.



Фиг. 8. Гистограммы содержания ртути в лавах

*a* — Камчатка и о-в Парамушир;  
*б* — о-в Кунашир;  $m_i$  — число проб в каждом интервале, взвешенное по величине интервала содержания —  $i$



Фиг. 9. Гистограмма содержания ртути в лавах вулканов

*a* — Центрально-Камчатской зоны;  
*б* — Восточно-Камчатской зоны и о-ва Парамушир;  $m_i$  — число проб в каждом интервале, взвешенное по величине интервала содержания —  $i$

Курильская гряда). В первой зоне расположены исследованные вулканы Ключевской, Безымянный, Плоский Толбачик, Плоский, Шевелуч, Карымский, Семячик и Авачинский, ко второй — вулканы Эбеко и Билибина на о-ве Парамушир и вулканы Менделеева и Головнина на острове Кунашир. Первая зона характеризуется наиболее основными лавами — от базальтов до андезитов, вторая — преобладающим развитием андезитов с подчиненным количеством дацитов.

Содержание ртути в лавах изученных вулканов изменяется от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-5} \%$ ; наблюдающиеся более высокие значения обычно удается сопоставить с поствулканическими изменениями. Среднее содержание ртути для вулканов Камчатско-Курильской дуги составляет  $6,6 \cdot 10^{-6} \%$ . Эта цифра, по-видимому, соответствует региональной распространенности ртути в Курило-Камчатской зоне, так как число анализов по различным типам пород в первом приближении отвечает площадному развитию этих пород в четвертичную и современную эпохи; как известно, наиболее широко здесь распространены андезиты, в меньшей степени базальты и еще реже — дациты.

При рассмотрении данных по распределению ртути в продуктах извержения вулканов Камчатки и Курильских островов можно видеть, что вулканы Менделеева и Головнина на о-ве Кунашир и вулкан Семячик на Камчатке выделяются повышенными содержаниями (см. табл. 19). Из них подробнее изучены лавы о-ва Кунашир. Если для других вулканов максимальное число проб имеет содержания  $(2-6) \cdot 10^{-6} \%$ , то для вулканов о-ва Кунашир оно смещается к содержаниям в  $(10-12) \cdot 10^{-6} \%$  (фиг. 8). Средние содержания, соответственно, изменяются от  $5,3 \cdot 10^{-6} \%$  до  $9,8 \cdot 10^{-6} \%$ . Для того чтобы выяснить, различаются ли эти две совокупности своими средними величинами, было использовано следующее условие (Юл, Кэндел, 1960): если разность двух средних  $(x_1 - x_2)$  в три раза превышает  $\epsilon$  — квадратичную ошибку разности их средних, то такое расхождение существенно и не может быть связано со случайностью отбора<sup>1</sup>. В нашем случае эта разность равна 32, т. е. различие является существенным. Для лав вулкана Семячик таких расчетов не производилось из-за малочисленности анализов, но тенденция к накоплению в них ртути очевидна. Эти данные хорошо согласуются с наличием ртутной минерализации в постмагматических образованиях вулкана Менделеева (Озерова и др., 1969) и в отложениях гидротерм Узон-Семячинского геотермального района (Набоко, Главатских, 1970).

Исключив из рассмотрения вулканы Менделеева, Головнина и Семячик, как имеющие резко повышенные содержания ртути, рассмотрим распределение ртути в лавах остальных вулканов в двух геоструктурных зонах. При этом выявляется некоторое увеличение содержания ртути в лавах Восточно-Камчатской зоны и о-ва Парамушир. Если для Центрально-Камчатской зоны максимальное число проб имеет содержание ртути  $(2-4) \cdot 10^{-6} \%$ , то для Восточно-Камчатской зоны и о-ва Парамушир —  $(8-10) \cdot 10^{-6} \%$  (фиг. 9). Поскольку вторая зона характеризуется отно-

<sup>1</sup> Подробнее все расчеты, связанные со сравнением различных совокупностей вулканических пород Курило-Камчатской провинции, приведены в статье Н. А. Озеровой и О. Г. Унановой (1965).

сительно более кислым, андезитовым типом лав, то, по-видимому, в самой общей форме можно говорить о некоторой приуроченности повышенных содержаний ртути к более кислым лавам. Такую оговорку о весьма общей связи накопления ртути с развитием более кислых лав необходимо сделать потому, что в пределах каждой геоструктурной зоны, а также в пределах отдельных вулканов четкой приуроченности ртути к определенному типу пород не наблюдается.

Океанические базальтоиды, изученные на примере некоторых островов Полинезии и представленные толеитовыми и оливиновыми базальтами, имеют среднее содержание ртути, вычисленное по 16 неизменным образцам,  $2,5 \cdot 10^{-6}\%$  (табл. 20). Такой же порядок содержаний имеют базальты (безоливиновые и оливиновые) и долериты рифтовой зоны Индийского океана (среднее  $2 \cdot 10^{-6}\%$ ). Единичные определения (два анализа) базальтов

Таблица 20

Содержание ртути в океанических базальтоидах

Место взятия	Число проб	Содержание ртути, $10^{-6}\%$	
		мин.—макс.	среднее
Неизменные лавы			
Тихий океан, острова Океании			
Гавайский архипелаг, о-в Гавайи			
вулкан Килауэ	6	1—4	} 2,4
» » извержение 1924 г.	1	1,5	
о-в Оаху	2	1,5—2	
без привязки	1	2	
Острова Самоа, о-в Тутуила	2	1—3,5	
Остров Таити	2	2,5—5	
Индийский океан			
Рифтовая зона Срединно-Индоокеанского хребта	10	0,9—3,5	2
Атлантический океан			
Дно (южнее Азорских островов)	1	24	
Азорские острова*	1	9,7	
Лавы со следами гидротермальных изменений			
Остров Гавайи, вулкан Килауэ <sup>2*</sup>	1	200	
Остров Оаху <sup>3*</sup>	1	140	

\* Данные А. А. Саукова (1946).

\*\* Образец с включениями самородной серы.

\*\* Альбитизированный образец.

## Содержание ртути в молодых лавах Средиземноморской провинции

Порода	Место взятия	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %	
		в отдельных образцах	среднее
Базальт	Италия, вулкан Этна извержение 1970 г.	1,7	
	» 1910 г.*	1	
	» 1669 г.*	1	
	недатированные образцы*	12	
	» » 2*	30	
	Вулкан Везувий*	12	
	» » 2*	23	
	Наши данные	30—150 (10)	70
Андезито- базальт	Кавказ, бассейн р. Терек	2,5	} 2,7
	» » р. Кубань	1,5	
	» » »	3	
	г. Боржоми	2,5	
Дацит	Кавказ, г. Эльбрус, склон	5	} 2,7
	» верховье р. Баксан	1,6	
	» бассейн р. Чегет	1,5	
	» » »	3	
Игнимбри	Кавказ	4—8 (4) <sup>3*</sup>	

\* Данные Santoro (1964); спектральные определения.

\*\* » А. А. Саукова (1946).

\* » Г. Д. Афанасьева и Н. Х. Айдиньян (1961).

Примечание. В скобках дано число проб.

Атлантического хребта (Азорские острова и дно океана) показали более высокие значения ( $9,7 \cdot 10^{-6}$  —  $2,4 \cdot 10^{-5}$  %).

Лавы Средиземноморской провинции рассмотрены нами на примере Кавказа и вулкана Везувий (табл. 21). Изученные молодые лавы Кавказа имеют возраст, не превышающий 3 млн. лет, и представлены андезито-базальтами и дацитами. Содержание в них ртути колеблется в небольших пределах и в среднем составляет  $2,7 \cdot 10^{-6}$  %. В игнимбригах верхнего плиоцена содержание ртути, по данным Г. Д. Афанасьева и Н. Х. Айдиньян (1961),  $(4-8) \cdot 10^{-6}$  %.

Низкое содержание ртути<sup>1</sup> отмечает Санторо (Santoro, 1964) для датированных извержений Этны; аналогично низкое значение ртути определено нами в образце лавы, излившейся на Этне

<sup>1</sup> Спектральные определения.

в апреле 1970 г. (табл. 21). Несколько сложнее обстоит дело с лавами вулкана Везувий. В своеобразных образованиях этого вулкана (трахибазальтах и лейцитовых базальтах) нами установлены высокие содержания ртути —  $3 \cdot 10^{-5}$  —  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ , в среднем —  $7 \cdot 10^{-5}\%$ . Повышенные содержания ртути в лавах этого вулкана отмечал ранее А. А. Сауков (1946) —  $2,3 \cdot 10^{-5}\%$  (в пробе из четырех образцов). Санторо (Santoro, 1964) указывает значение  $1 \cdot 10^{-5}\%$  для одного образца. Как наши, так и образцы, анализированные ранее А. А. Сауковым (1946), являются непривязанными; они заимствованы из коллекции Петрографического музея АН СССР (образцы Ванотти), и нам трудно судить, связано ли накопление ртути в лавах с собственно магматическим обогащением этого вулкана или обязано фумарольной деятельностью.

Сопоставление с данными других авторов в значительной мере осложняется тем обстоятельством, что анализы на ртуть выполняются различными методами и в разных лабораториях и далеко не всегда сопоставимы между собой<sup>1</sup>, поэтому сравнение с литературными данными нужно проводить очень осторожно. Для эффузивных образований к числу надежных данных относятся, например, данные Н. А. Никифорова и Н. Х. Айдиньян по диабазам и габбро-диабазам силур-девона Южной Ферганы, и данные Браец для андезитов Восточной Сербии<sup>2</sup> (Brabec, 1965). В первом случае среднее содержание ртути из 12 проб равно  $4,7 \cdot 10^{-6}\%$ ; пределы колебаний  $(1,2—8) \cdot 10^{-6}\%$ , во втором —  $5,4 \cdot 10^{-6}\%$  из 79 проб; пределы колебаний  $(1,5 \cdot 10^{-6}—1,6 \cdot 10^{-5}\%)$ , т. е. очень близки таковым в Курило-Камчатской вулканической зоне. Из литературных данных следует отметить также работу Эманна и Ловеринга (Ehmann, Lovering, 1967), где указаны цифры содержаний ртути<sup>3</sup> в андезитах и толеитовых базальтах Орегона — стандартах Геологического управления США; они, соответственно равны,  $4 \cdot 10^{-7}$  и  $7 \cdot 10^{-7}\%$ . Кроме того, в этой работе приведены анализы единичных проб толеитовых и щелочных базальтов, отобранных на континенте (США) и океанических островах (Гавайские и Исландия); они находятся в пределах  $7 \cdot 10^{-7}—2,1 \cdot 10^{-6}\%$ .

Эти цифры в общем несколько ниже, чем встреченные нами для такого типа образований.

<sup>1</sup> Кроме того, надо иметь в виду возможное заражение проб, хранящихся совместно с пробами из ртутных месторождений даже с ореольными содержаниями ртути.

<sup>2</sup> Анализы образцов Южной Ферганы выполнены Н. Х. Айдиньян химическим методом, а по Восточной Сербии — атомно-абсорбционным методом с помощью американского детектора S1; результаты контрольных анализов на этом приборе и выполненные химическим методом Н. Х. Айдиньян показали хорошую сходимость.

<sup>3</sup> Нейтронно-активационный метод анализа.

Заметно повышенные содержания ртути отмечаются в лавах в связи с наложением ртутьсодержащей постмагматической минерализации, особенно в зонах эндоконтактов. По-видимому, так можно интерпретировать повышенные значения ртути<sup>1</sup> в «трахилипаритах» Пятигорья, изученных Д. В. Абуевым, К. С. Диваковым и В. И. Радько (1965). Так же можно объяснить повышенные содержания ртути в некоторых эффузивных образованиях Большого Кавказа (Борсук, Церцвадзе, 1969), Крыма (Булкин, 1962), Донбасса (Панов, 1959; Бутурлинов, Корчемагин, 1968), Южной Ферганы (Никифоров, 1969).

Перейдем к рассмотрению новых данных по распределению ртути в различных типах интрузивных пород. Как известно, к числу наиболее распространенных типов относятся гранитоиды. В дополнение к исследованиям А. А. Саукова (1946) были изучены гранитоиды из различных провинций СССР (табл. 22). Пределы содержаний:  $1 \cdot 10^{-6}$  —  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , аналогичны таковым, приводимым А. А. Сауковым. В этих же пределах находятся содержания ртути в гранитоидах по литературным данным:  $1 \cdot 10^{-5}\%$  — среднее для немецких гранитов (Preuss, 1940) и  $3,9 \cdot 10^{-6}$  и  $2,1 \cdot 10^{-6}\%$  — соответственно, для гранитов и гранодиоритов — стандартах Геологического управления США (Ehmann, Lovering, 1967).

Для того чтобы представить, как происходит изменение содержания ртути при дифференциации кислой магмы, нами изучено ее распределение в процессе становления многофазного Гиссарского плутона в Южном Тянь-Шане (Айдиньян и др., 1969). Интрузив был сформирован в варисский цикл магматизма и сложен породами четырех фаз: I — наиболее ранняя фаза представлена кварцевыми диоритами и гранодиоритами; II — главная интрузивная фаза — порфиroidными роговообманково-биотитовыми гранитами и гранодиоритами; III — порфиroidными лейкократовыми биотитовыми гранитами и IV — аплитовидными биотитовыми гранитами. Породы I интрузивной фазы занимают около 6% площади плутона, II — 60%, III — 22% и IV — 16%. Среднее содержание ртути в породах Гиссарского плутона, вычисленное с учетом площадного распространения пород, равно  $3 \cdot 10^{-6}\%$ . Проверка гипотезы о нормальном распределении ртути показала, что в породах отдельных интрузивных фаз ее распределение не противоречит нормальному закону. Это дало возможность использовать в качестве оценок параметров распределения ртути средние арифметические и дисперсии содержаний (табл. 23). Средние содержания ртути в породах всех четырех интрузивных фаз на однопроцентном уровне значимости существенно не различаются. Это позволяет считать, что в про-

<sup>1</sup> Контрольные определения проводились Н. Х. Айдиньян.

## Содержание ртути в гранитоидах

Порода	Возраст пород	Место взятия	Число проб*	Содержание ртути, $10^{-6}$ %	
				мин. — макс.	среднее
Граниты	Докембрий	Русская платформа, центральная часть	7	3—6,5	4,7
Гранитоиды	»	КМА и Кривой Рог	6	2—6	4,1
»	»	Енисейский кряж <sup>1</sup>	68	0,5—18	2,8
»	Палеозой	Южная Фергана	28	5—15	9,2
»	»	» <sup>2</sup>	10	—	18
»	»	Таджикистан, Гиссарский плутон	64	1—7,5	3
Гранит	Мезозой	Чукотка, Палянский массив	(11)		4,6
Гранитоиды	»	Чукотка, Валькумей	(15)		1,9
«	»	Приморье, Мяо-Чанский район <sup>3</sup>	20	2—20	8,7
Гранит	Кайнозой	Кавказ, Эльджуртинский массив	(10)		2
»	Палеозой	Кавказ	1	3	
Гранитоид	Моложе 3 млн. лет	Северный Кавказ	4	1—3	2

## Литературные данные

Сауков (1946) с учетом данных Штока	25	0,8—16,5	6
Preuss (1940), спектральные определения	14		10
Ehmann, Lovering (1967)	2	2,1—3,9	

\* В скобках показано число проб, вошедших в объединенную.

<sup>1</sup> Данные С. В. Головня и М. И. Волобуева (1970); анализы выполнены методом Н. Х. Айдиньян.

<sup>2</sup> Данные из работы Н. А. Озеровой (1962).

<sup>3</sup> Данные из работы М. Г. Руб и др. (1962); определения ртути производила Н. Х. Айдиньян. Ураганная проба  $4 \cdot 10^{-4}$  %, очевидно, обусловленная наличием здесь сульфидного оруденения, не учитывалась в подсчете среднего.

цессе дифференциации кислой магмы изменения в содержании ртути не происходит.

Распределение ртути в мономинеральных пробах гранитоидов, как и для интрузивных пород вообще, изучено недостаточно в связи с трудностью отбора большой навески, необходимой для анализа 1 г, а с учетом параллельного — 2 г. Но в общем можно отметить, что содержание ртути в полевых шпатах, роговой обманке, кварце обычно находится в пределах  $n \cdot 10^{-6}$  %, очень редко понижается до  $n \cdot 10^{-7}$  % (известна цифра содержания ртути в роговой обманке в  $6 \cdot 10^{-7}$  %). Несколько отличается биотит, где

содержание ртути изменяется в больших пределах. В частности, в гранитоидах Гиссарского плутона оно незакономерно меняется от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,6 \cdot 10^{-5}$ %, в среднем равно  $6,3 \cdot 10^{-6}$ %. Содержания  $(1-2) \cdot 10^{-5}$ % отмечались нами в отдельных пробах биотита и в гранитоидах других районов (Казахстан, Приморье, Армения).

Уникально высокое содержание ртути в биотите установлено Б. Г. Хайруллиним и Р. Г. Юсуповым (Хайруллин, 1969) в породах монцититовой гранодиорит-адамеллитовой формации (С<sub>2</sub>—С<sub>3</sub>) Ангреноского плато Кураминского хребта:  $1 \cdot 10^{-3}$ —0,3%. Авторы предполагают консервацию значительной части этой ртути в биотитах в высокотемпературную стадию кристаллизации изверженных пород. Поскольку вопрос о форме вхождения ртути в ртутьносный биотит является принципиальным, позволяющим делать генетические выводы о наличии или отсутствии специализации рассматриваемых гранитоидов в отношении ртути, мы предприняли изучение распределения ртути в этих биотитах (Озерова и др., 1971). Оно исследовалось по поверхности полированного шлифа на рентгеновском микроанализаторе MS-46 фирмы «Сатеса». Было установлено, что ртуть при валовом ее содержании 0,012% (анализ проводился из 1 г) в пределах отдельных кристаллических зерен биотита распределена крайне неравномерно (фиг. 10). Максимумы ее содержания приурочены к границам выделений, к трещинкам спаянности и микродефектам в пределах зерен и находятся в пределах 5—12%. Эти максимумы хорошо коррелируются с пиками в содержании серы, а иногда цинка и железа. Кроме того, в других точках де-

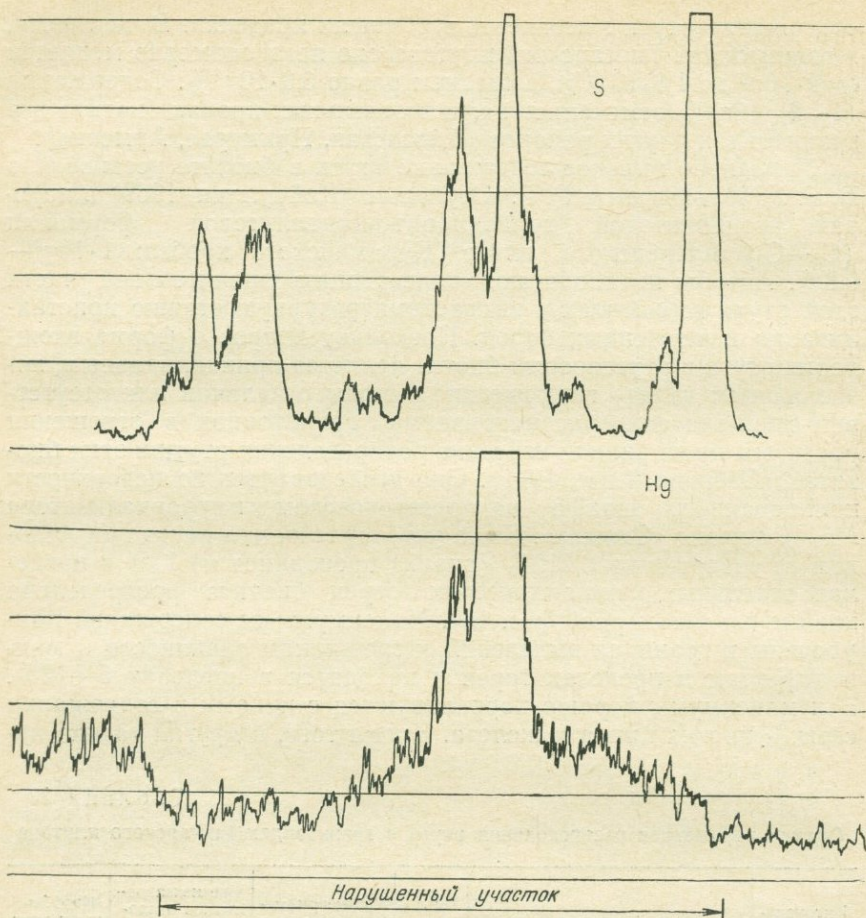
Таблица 23

Оценка параметров распределения ртути в гранитоидах Гиссарского плутона

Интрузивная фаза	Порода	Число анализов	Среднеарифметическое содержание, $10^{-6}$ %	Среднеквадратичное отклонение содержания, $10^{-6}$ %	Коэффициент вариации, %
I	Гранодиориты и кварцевые диориты	11	$3,3 \pm 2,0$	2,83 (2,04—5,37)	86
II	Роговообманково-биотитовые граниты	22	$2,5 \pm 0,6$	1,43 (1,11—2,14)	57
III	Биотитовые граниты	16	$3,7 \pm 0,8$	1,53 (1,15—2,50)	41
IV	Аплитовидные граниты	12	$4,0 \pm 1,2$	1,75 (1,28—3,2)	44
Жильная	Аплиты	3	5,4	0,77	14

3

Примечание. Достоверные интервалы для среднего арифметического и среднего квадратичного отклонения с  $P=0,95$ .



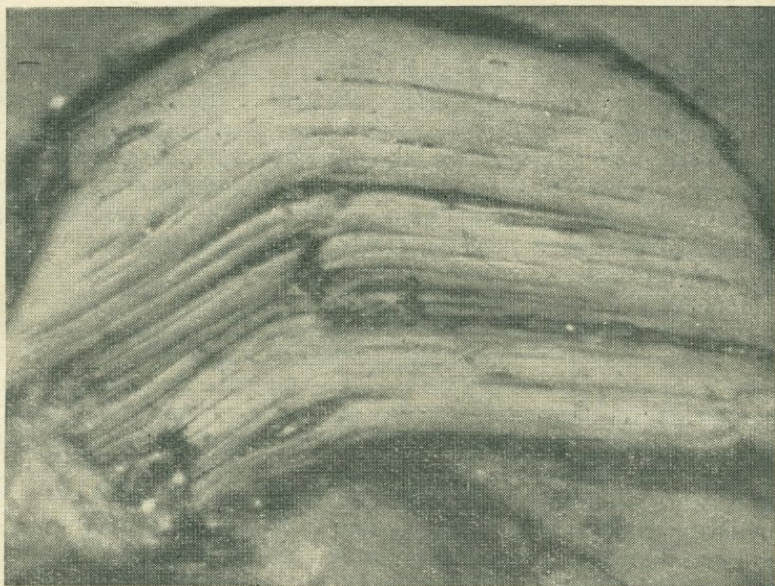
Фиг. 10. Запись измерения интенсивностей аналитических линий по одному из зерен биотита на интервале 0,25 мм

формированных участков зерен биотита наблюдаются, соответственно, пики железа и серы, цинка и серы, а также пики железа, цинка и серы. При просмотре биотита в полированных шлифах (увел. 300×) в нарушенных участках были отмечены лишь зерна пирита (фиг. 11). В такой же позиции по данным рентгеноспектрального анализа находятся сульфиды ртути.

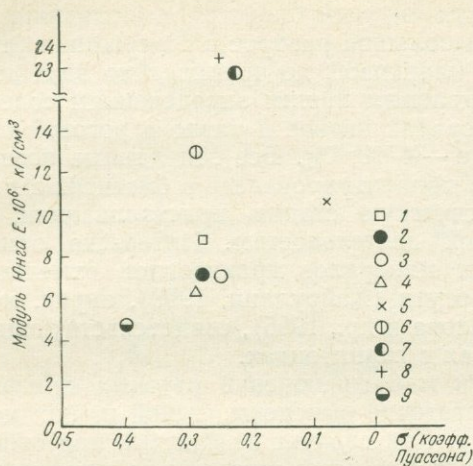
При рассмотрении вопроса о ртутной специализации рассматриваемых гранитоидов Ангренского плато необходимо иметь в виду, что содержание ртути в валовых пробах этих пород меньше или равно  $1 \cdot 10^{-6}\%$  (Хайруллин, 1969), т. е. ниже кларка ртути для земной коры ( $7,7 \cdot 10^{-6}\%$ , по А. А. Саукову). Кроме

того, контрольные химические анализы биотитов, выполненные в ИГЕМ АН СССР, показали большой разброс в содержании ртути — от более низких, чем кларковое, до чрезвычайно высоких:  $2 \cdot 10^{-6}$  —  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ . По отдельным нашим определениям содержание ртути в других минералах низкое и равно в роговой обманке  $6 \cdot 10^{-7}\%$  и в апатите —  $4 \cdot 10^{-6}\%$ . Все эти данные позволяют полагать, что ртуть не концентрировалась в биотитах в высокотемпературную магматическую стадию кристаллизации, а связана с постмагматической деятельностью. Интересно отметить, что среди аксессуарных минералов гранитоидов отмечены киноварь и золото с 0,7% ртути (Хайруллин, 1969), пирит, молибденит и антимонит (Козлова и др., 1965), свидетельствующие о гидротермальных процессах в гранитоидах.

Причины приуроченности микровключений ртутных сульфидов именно к биотиту недостаточно выяснены. Одной из них может быть хрупкость биотита. Как следует из фиг. 12, при относительно небольших нагрузках для рассматриваемого комплекса минералов Кураминских гранитоидов наиболее хрупкие биотит и ортоклаз, но биотит по одному из направлений (перпендикулярному спаянности) более хрупкий, чем ортоклаз. С этим может быть связано появление при относительно небольших деформациях микротрещин в первую очередь в биотите, в которых



Фиг. 11. Выделение биотита: в трещинках спаянности и в нарушенных участках видны включения пирита (светлые точки), полир. шл., увел. 400



Фиг. 12. Диаграмма, характеризующая упругие свойства минералов кураминских гранитоидов; построена Ю. А. Розановым

Породообразующие минералы: 1 — андезин, 2—3 — биотит (2 — по направлению, параллельному спаянности, 3 — перпендикулярному спаянности), 4 — ортоклаз, 5 — кварц, 6 — роговая обманка, 7 — пироксен; акцессорные минералы: 8 — магнетит, 9 — апатит

локализируются пирит, сульфиды ртути и, по-видимому, сфалерит. Этой же причиной, очевидно, можно объяснить то обстоятельство, что на площади развития первичных ореолов рассеяния ртути в гранитоидах, например, на ртутном месторождении Халикой в Турции и на полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья наиболее высокие содержания ртути также зафиксированы в биотите (Bradshaw, Koksoy, 1968; Захаров и др., 1970). Возможно, причиной этому являются и химические свойства минерала, но этот вопрос не изучен.

Мы остановились несколько подробнее на этом примере с точки зрения методической, чтобы показать, что простая констатация факта повышенного содержания ртути в минерале магматических пород еще не позволяет определенно судить о наличии или отсутствии специализации этих пород в отношении ртути; требуются детальные исследования формы вхождения этой ртути.

Переходя к рассмотрению ультраосновных и генетически связанных с ними основных пород, надо отметить, что в общем балансе интрузивных пород они занимают подчиненное положение по сравнению с гранитоидами. Наш интерес к этим породам обусловлен тем, что для них по ряду геологических и геохимических соображений в качестве первоисточников предполагается подкоровое вещество; поэтому, изучая их, можно получить некоторую информацию о распределении ртути в глубоких геосферах. Поскольку распределение ртути в такого типа породах было мало изучено<sup>1</sup>, мы изучали этот вопрос довольно детально на

<sup>1</sup> А. П. Виноградов (1962) приводит кларк для ультраосновных пород по единственной цифре И. и В. Ноддаков (1935); Турекьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) дают приблизительную оценку —  $x \cdot 10^{-6}\%$ .

примере интрузивов, залегающих в различных геотектонических структурах и имеющих различный возраст. Как известно, эти интрузивы приурочены к древним кристаллическим щитам, зонам активизации платформ и к подвижным поясам. Среди наиболее детально изученных нами провинции древних щитов и платформ относятся интрузии Балтийского щита (Монча), Канадского щита (Садбери) и Сибирской платформы (Норильский район).

Мончегорский плутон представляет собой дифференцированную интрузию, сложенную в основном пироксенитами и перидотитами, а в зоне контакта с вмещающими породами — габбро-норитами и др. Интрузии Норильского района также являются дифференцированными и представляют собой глубинную ветвь траппового магматизма. Интрузив Садбери в отличие от них не имеет ультраосновных аналогов. Он сложен норитами и габбро-диоритами, а в верхней его части наблюдается микропегматит. Кроме того, выделяется разновидность пород, называемая кварцевым диоритом, которая представляет либо краевую часть норитового интрузива, либо образует дайки (Годлевский, 1967, 1968). Результаты анализов всех вышеописанных разновидностей пород представлены в табл. 24.

К провинции подвижных поясов относятся изученные нами интрузивы Урала. Среди них различаются интрузии габбро-пироксенит-дунитового платиноносного пояса и гипербазитовые массивы офиолитовых поясов. Из первых рассмотрены Качканарский и Тагило-Баранчинский массивы, среди вторых — Кемпирсайский и Хабарнинский интрузивы. К провинции подвижных поясов приурочены также интрузии офиолитового пояса Малого Кавказа. Пробы отбирались вдали от ртутных рудопроявлений (Шорджинский, Джильский, Бабаджанский плутоны, районы хромитовых месторождений Джан-Ахмет, Ипякское, Хотованский участок, Гей-Дара и Нижняя Дара). В небольшом объеме, на примере рифтовой зоны Срединно-Индокоеанских хребтов в Индийском океане, изучены океанические ультраосновные и основные интрузивные породы.

Из табл. 24 следует, что содержания ртути в ультраосновных и связанных с ними основных породах низкие и изменяются в пределах  $5 \cdot 10^{-7}$  —  $8 \cdot 10^{-6}\%$ . Средние значения составляют  $1,6$  —  $3,8 \cdot 10^{-6}\%$ ; наиболее высокое из них  $5,5 \cdot 10^{-6}\%$  (Норильский район) характеризует породы, отобранные в пределах сульфидных месторождений и, может быть, обязано наличию первичных ореолов рассеяния ртути. Не отличаются от них и породы рифтовой зоны Индийского океана. Как считает Л. В. Дмитриев, изучавший их, по петрографическим признакам эти породы сходны с альпинотипными гипербазитами континентов. Близки они к ним также и по содержанию ртути: среднее содержание для ультраосновных пород рифтовой зоны равно  $2,5 \cdot 10^{-6}\%$ , для пород Малого Кавказа —  $2,9 \cdot 10^{-6}\%$ .

## Содержание ртути в ультраосновных и генетически с ними связанных основных породах

Порода	Возраст	Место отбора	Число проб	Содержание ртути. 10 <sup>-6</sup> %	
				мин.—макс.	среднее
Провинция древних щитов и платформ					
Перидотит	Архейско-протерозойский	Кольский полуостров и Карелия. Монча.	5	0,5—2	1,3
Пироксенит		То же	12	0,5—2,5	1,2
Норит и габбро		»	»	6	0,9—2,5
				Среднее	1,6
Оливинит	Каледонский	Ковдор	3	1—2	
Пироксенит		То же	1	2	
Оливинит		Африканда	2	1—3	
»		Лесная Варака	3	1	
				Среднее	1,6
Норит	Позднепротерозойский	Канада, Садбери	9	1—3,8	3,3
Микропегматит			1	3,3	
Кварцевый диорит			2	1—2	
				Среднее	3,0
Габбро-долерит	Мезозойский	Сибирь, Талнах	8	2—8	5,5
»		»	Норильск	2	
Подвижные складчатые пояса					
Оливинит и дунит	Палеозойский	Урал, габбро-пироксенит дунитовый пояс (Качканарский и Тагило-Баранчинский массивы)	3	1—3	1,5
Перидотит			1	4	
Пироксенит			3	<1—2	
Дунит		Урал, гипербазитовые интрузии офиолитового пояса (Кемпирсайский и Хабарнинский)	5	2—8	4,4
Перидотит			6	1—7	3
Дунит	Альпийский	Малый Кавказ (Армения, Азербайджан)	7	1,5—5,6	2,9
Перидотит			3	1—5,6	
Рифтовые зоны океанов					
Серпентинизированные перидотиты (дунит, гарцбургит)		Индийский океан	6	1—4	2,5
Габбро		»	4	0,5—2,5	1,2

Столь же низкие значения ртути установлены З. Максимовичем<sup>1</sup> для ультраосновных пород Югославии; так, среднее содержание в дунитах равно  $1,2 \cdot 10^{-6}\%$  (24 анализа), в гарцбургитах —  $1,9 \cdot 10^{-6}\%$  (67 анализов), в лерцолитах —  $1,2 \cdot 10^{-6}\%$  (36 анализов) и в ортопироксенитах —  $2,2 \cdot 10^{-6}\%$  (5 анализов); ранее З. Максимович и Д. Брабец (1967) приводили такую же низкую цифру содержания ртути для гарцбургитов Южной Сербии —  $1,5 \cdot 10^{-6}\%$ . Среднее содержание в ультраосновных породах Югославии  $1,4 \cdot 10^{-6}\%$ .

Из опубликованных цифр необходимо отметить также данные Эманна и Ловеринга (Ehmann, Lovering, 1967) по дифференцированной континентальной интрузии толеитового долерита Ред Хилл в Тасмании. Было исследовано три представительных образца двух долеритов и кислого гранофира — продукта дифференциации долеритовой магмы; содержания ртути очень близки и равны  $(1,1—2,6) \cdot 10^{-6}\%$ <sup>2</sup>. Кроме того, для периодита и дунита — стандартов Геологической службы США — приводятся одинаковые цифры:  $4 \cdot 10^{-7}\%$ . Для габбро Центрального Квебека Рид и Джованович (Jovanovic, Reed, 1968) указывают значения ртути в  $1,2 \cdot 10^{-7}\%$ <sup>2</sup>. Приведенные цифры в одних случаях аналогичны полученным нами, в других даже несколько ниже.

В этом же аспекте — изучения распределения ртути в глубинных частях Земли — представляют интерес данные по кимберлитам. По вопросу о происхождении кимберлитовой магмы существуют различные взгляды, но наиболее вероятной является гипотеза об образовании ее в пределах мантии. В пользу этого свидетельствует, в частности, наличие ксенолитов эклогитов и ультраосновных пород, которые рассматриваются как остатки той среды, где зарождались очаги кимберлитовой магмы (Кузнецов Ю. А., 1964). Результаты анализов серии кимберлитов Сибирской платформы приведены в таблицах 25, 26. Общим выводом является чрезвычайно низкое содержание ртути как в собственно кимберлитах (среднее  $1,8 \cdot 10^{-6}\%$ ), так и в ксенолитах; средние для различных типов ксенолитов примерно одинаковы и равны  $2 \cdot 10^{-6}\%$ <sup>3</sup>.

Очень низкие значения ртути отмечены в трапхах, отобранных в пределах Якутской кимберлитовой провинции; из 25 проанализированных проб, в большей половине не обнаружено

<sup>1</sup> Доклад З. Максимовича «Геохимия альпинотипных ультрамафических пород Югославии» на Международном геохимическом конгрессе в г. Москве, июль 1971 г. Метод анализа ртути атомно-абсорбционный.

<sup>2</sup> Нейтронно-активационный метод анализа.

<sup>3</sup> После сдачи в печать этой работы нами совместно с И. П. Илупиным и А. В. Волковой было проведено детальное исследование (на материале более 250 проб) распределения ртути в кимберлитовых трубках Сибирской платформы, которое подтвердило вывод о низких содержаниях ртути как в собственно кимберлитах, так и в ксенолитах.

## Содержание ртути в кимберлитах и траппах Сибирской платформы

Район развития кимберлитовых полей	Трубка	Число проб	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %
			мин.—макс.
Кимберлиты			
Мало-Батуобинский	Мир	14	<0,5—8
Алакитский	Айхал	1	5
	Искорка	2	<0,5—<1
	Удачная	2	0,7—3
	Дальняя	2	2—3
Далдынский	Зарница	2	<0,5—1
	Мархининская	1	<0,5
	Магистральная	1	<0,5
	Аэромагнитная	1	<0,5
Мунский	Заполярная	3	0,7—4,5
	Комсомольская	1	1,5
	Зимняя	1	1,5
Чомурдахский	Чомур	1	1
Нижне-Оленекский	Обнаженная	2	<1—7
Без привязки		3	1—2
			Среднее 1,8

## Траппы

Якутская кимберлитовая провинция и примыкающие к ней площади	25	<0,3—3,5
--	----	----------

5·10<sup>-7</sup>%, в остальных оно изменяется от 5·10<sup>-7</sup> до 1·10<sup>-6</sup>% и только в одной установлено 3,5·10<sup>-6</sup>% ртути.

Из литературных данных по кимберлитам необходимо отметить работу Эманна и Ловеринга (Ehmann, Lovering, 1967). Цифры, приводимые ими<sup>1</sup>, значительно выше наших. Так, для

<sup>1</sup> Нейтронно-активационный метод анализа.

## Содержание ртути в ксенолитах кимберлитовых трубок Сибирской платформы

Состав ксенолитов	Трубка	Число проб	Содержание ртути, 10 <sup>-4</sup> %	
			мин.—макс.	
Эклогиты	Обнаженная	18	0,7—5,5	
	Чомур	4	1—10	
	Заполярная	1	1,8	
	Среднее		2,7	
Ультраосновные породы	Оливинит	Удачная	1	
		Комсомольская	1	
		Зимняя	1	
	Пироп-оливиновые	Обнаженная	2	1—3,2
		Слюдянка	1	1,3
		Среднее		2,2
Пироповый перидотит				
	Среднее		2,2	
Траппы	Мир	1	2	

кимберлита из рудника Кимберлей они приводят цифры  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , для включений гранатового перидотита и эклогита из кимберлитовых трубок Южной Африки, соответственно,  $7,8 \cdot 10^{-5}\%$  и  $6,4 \cdot 10^{-5}\%$ , а для ксенолитов эклогита и пироксеновых гранулитов из щелочных базальтовых трубок Австралии еще более высокие —  $1,48 \cdot 10^{-4}$  и  $1,23 \cdot 10^{-4}\%$ . Возможно, как считают авторы, повышенные содержания ртути в кимберлитах Южной Африки и Австралии характеризуют высокий уровень концентрации этого элемента в мантии Земли; но не исключено, что они связаны с более поздними гидротермальными процессами в диатремовых трубках.

В заключение рассмотрения магматических пород приведем некоторые данные о распределении ртути в щелочных породах (табл. 27). Они имеют преимущественно магматическое, частично метасоматическое происхождение и формируются в различной геотектонической обстановке — на древних щитах и платформах и в подвижных поясах различного возраста. Щелочной петрогенезис развивается в основном в двух направлениях: при глубинной дифференциации ультраосновной и основной магмы в условиях платформенного режима и при эволюции гранитных очагов в областях складчатости (Воробьева, 1960). К щелочным породам, образовавшимся при дифференциации ультраосновной магмы, относятся магматические породы Ковдора, а за счет

Место взятия	Геотектоническая позиция	Породы	Число проб	Содержание ртути, 10 <sup>-4</sup> %	
				мин. — макс.	среднее
Массив Ковдор (Pz <sub>1</sub> )	Балтийский щит	Магматические образования: ийолит, мельтейгит, нефелинит, нефелиновый сиенит	6	1—3,2	1,5
То же	» »	Метасоматические образования: нефелино-пироксеновые, существенно мелилитовые, монтицеллитовые, форстерито-апатито-магнетитовые породы	6	1—2	1,3
Турий мыс (Pz <sub>1</sub> )	» »	Нефелинит	2	1	1,5
Массив Хибины (Pz <sub>2</sub> )	» »	Фойяиты	(37)*	1	
То же	» »	Хибиниты массивные	(15)	1	
» »	» »	» трахитоидные	(19)	1	
» »	» »	Рисчорриты	(15)	4,3	
Массив Илимауссак (Prz)	Гренландский щит	Сиениты, щелочные граниты, содалитовые и нефелиновые сиениты	7	1,6—5,3	3,2
То же	» »	Нефелиновые породы	(23)	3	
Массив архипелага Лос в Западной Гвинее (Mz)	Африканский щит	Нефелиновый сиенит	3	1—1,5	1,3
Вулканические породы в р-не Танганьики (Ng)	Африканский щит, Восточно-Африканский рифт	Нефелинит, ортофиновый трахит	5	1—1,2	1,1
Вулкано-плутонический комплекс Центрального Алдана (Mz)	Алданский щит	Щелочной и нефелиновый сиениты, щелочной трахит, фонолит и др.	9	5—8	6
Ишимский вулканоплутонический комплекс в Казахстане (D)	Эпикаледонская платформа	Монцонит, нефелиновый и щелочной сиенит, псевдолейцитовый нефелиновый сиенит и др.	8	2—6,5	3,3
Памбакский вулканоплутонический комплекс в Армении (Pg <sub>1</sub> )	Геосинклиналь — стадия замыкания	Щелочной и нефелиновый сиенит, щелочной трахит, эпилейцитовый порфир и др.	8	3—6,5	4,7
Алайско-Туркестанский пояс гранитоидов (P)	Герцинская фаза складчатости	Щелочной гранит, нефелиновый и щелочной сиениты, монцонит и др. То же <sup>2*</sup>	88 8 (68)	7—30	15 20

\* В скобках число проб, вошедших в объединенные.

<sup>2\*</sup> Данные Н. А. Озеровой (1962).

дифференциации базальтовой магмы — массивы Хибины, Илимауссак<sup>1</sup>, изученные нами породы Восточно-Африканского рифта, Центрального Алдана, Ишимского (Казахстан) и Памбакского (Армения) вулканоплутонических комплексов и др. К щелочным породам, образовавшимся при эволюции гранитной магмы, относятся щелочные и субщелочные породы Алайского и Туркестанского хребтов в Средней Азии.

Из приведенных в таблице данных следует, что содержания ртути в щелочных породах соответствуют таковым в изверженных породах, с которыми они генетически связаны (см. также табл. 22 и 24). Так, для щелочных и ультраосновных пород Кольского полуострова, где эта связь непосредственна, средние содержания ртути, соответственно, равны  $1,4 \cdot 10^{-6}$  и  $1,6 \cdot 10^{-6}\%$ . Щелочные породы, образовавшиеся за счет базальтовой магмы, имеют содержания, близкие таковым в базальтах. Повышенные содержания ртути, отмеченные для щелочных гранитоидов Туркестано-Алая, близки таковым в собственно гранитоидных породах этого региона и не отличаются от них заметным образом (по Никифорову, 1969, содержание ртути в щелочных породах равно  $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ , в гранитоидах —  $9,2 \cdot 10^{-6}\%$ ; по Озеровой (1962), соответственно,  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $1,8 \cdot 10^{-5}\%$ ).

Поскольку магматические месторождения обычно представляют собой составные части включающих их массивов, а их образование является частью общего процесса формирования данного интрузива, приведем некоторые данные о распределении ртути в этих месторождениях. Эти данные относятся к титаномагнетитам, хромитам, апатитам и карбонатитам. Ликвационных сульфидных месторождений мы здесь касаться не будем, так как распределение ртути в сульфидах рассмотрено в специальной главе «Ртуть в минералах гидротермальных месторождений». Отметим только, что среди всех магматических образований они выделяются повышенными значениями ртути. Содержания ртути в титаномагнетитах Гусевгорского месторождения на Среднем Урале равны  $(1-4) \cdot 10^{-6}\%$ , в хромитах Кемпирсая и Верблюжьей горы (Южный Урал) —  $(3-3,8) \cdot 10^{-6}\%$  и апатитах Хибин (Юкспор, Кукисвумчор и Коашва) —  $(8,10^{-7}-2,5 \cdot 10^{-6}\%)$ , т. е. они не выделяются по сравнению с содержаниями ртути во вмещающих интрузивных породах. Несколько более подробно изучены карбонатиты, генетически связанные с щелочными породами, образовавшимися за счет дифференциации ультраосновной магмы (табл. 28). Среди проанализированных к такого типа карбонатитам относятся образцы из Кольской провинции, принадлежащие двум генетическим группам: ранним (с амфиболом) и поздним (с баритом и кварцем). Кроме того, были изучены кар-

<sup>1</sup> Генетическая связь щелочных пород Илимауссак с базальтовой магмой спорна.

## Содержание ртути в карбонатах

Место взятия	Анализируемая порода	Число проб	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %		
			мин.—макс.	среднее	
Кольский полуостров, Ковдор	Кальцитовый карбонатит	3	1—2	} 2,3	
То же	Доломитовый карбонатит	1	1		
Кольский полуостров, Vuори-Ярви	Кальцито-доломитовый карбонатит с амфиболом	2	0,7—1		
То же	Низкотемпературный кальцито-баритовый карбонатит с кварцем	6	1—14		
Кольский полуостров, Саллантлатва	Кальцито-доломитовый карбонатит с амфиболом	2	1		
То же	Низкотемпературный доломит-анкеритовый карбонатит с баритом	3	1—3		
Якутия, Куонапский район	Кальцитовый карбонатит	6	0,3—1,5		1,1
Восточная Африка, гора Хомамаунт	» »	1	1		—
Восточная Африка, вулкан Керимаси	» »	1	1,5		—
Восточная Африка, вулкан Олдоинни Ленгаи	Содовый карбонатит	2	1—1,3		—

бонатитовые породы из трубок взрыва на территории Анабарского сводового поднятия. Тесная пространственная связь их с кимберлитами предполагает возможность генетических связей их с ультраосновной магмой, но в общем их генезис недостаточно ясен. Приведены также единичные цифры содержания ртути в карбонатитах Восточной Африки как в кальциевых, так и в экзотических щелочных карбонатитах из современных лавовых потоков вулкана Олдоинни Ленгаи.

Из таблицы 28 следует, что содержание ртути в карбонатитах очень малы, и в тех случаях, когда они находятся в одном генетическом ряду с ультраосновными породами, близки к ним по содержаниям ртути.

Интересно также отметить, что если содержания ртути в исходном магматическом очаге были низкие, то и в продуктах автometаморфизма они находятся на том же уровне. В случае же некоторого обогащения магматического очага ртутью, процессы автometаморфизма приводят к дальнейшему ее накоплению. Так, например, при серпентинизации ультраосновных пород (Урал, кимберлитовые трубки Якутии) содержания ртути остаются прежними. Такая же картина наблюдается при автometаморфиз-

ме щелочных пород Хибинского массива — альбитизации, канкринитизации и т. д. В то же время при автотематоморфизме щелочных гранитоидов Туркестано-Алая содержание ртути повышается в несколько раз. В щелочных породах среднее содержание ртути может быть равно  $(1,5-2) \cdot 10^{-5}\%$ , а в либнеритовых сиенитах — продуктах автотематоморфизма (Омельяненко, 1960) —  $(1-2) \cdot 10^{-4}\%$ .

\* \* \*

Резюмируя все изложенное выше по распределению ртути в различных типах изверженных пород, можно отметить следующее.

1. Содержания ртути в ультраосновных и генетически с ними связанных основных породах независимо от их тектонического положения в структурах Земли чрезвычайно малы. Средние содержания для этих пород из различных регионов обычно равны миллионным долям процента, в среднем  $3 \cdot 10^{-6}\%$ .

Такой же порядок содержания отмечается в океанических базальтонадах — островных и рифтовых, среднее  $(2-3) \cdot 10^{-6}\%$ . Для андезитового магматизма содержания ртути в общем несколько выше (среднее содержание ртути в Курило-Камчатской вулканической зоне — ветви Тихоокеанского андезитового кольца равно  $6,5 \cdot 10^{-6}\%$ ).

Содержание ртути в гранитоидах в среднем находится примерно на этом же уровне —  $(5,5-6) \cdot 10^{-6}\%$  (как по прежним данным А. А. Саукова, так и с учетом новых анализов).

Щелочные породы не отличаются заметным образом по содержаниям ртути от изверженных пород, с которыми они генетически связаны. Это относится к производным ультраосновного, базальтового и гранитоидного магматизма.

Следует отметить, что дифференциаты одного магматического очага не различаются существенно по содержаниям ртути. Это было показано на примере андезито-базальтовых пород Курило-Камчатской вулканической зоны, ультраосновных и основных пород интрузий древних кристаллических щитов, гранитоидов нормального и щелочного ряда Туркестано-Алая и т. д.

2. Данные по распределению ртути в различных типах изверженных пород позволяют высказать некоторые соображения о распределении ртути в глубоких геосферах. Как известно, о составе мантии и происхождении образующихся в ней магм существует много гипотез; по одним из них, ниже поверхности Мохоровичича расположен перидотитовый слой, по другим, — эклогитовый. Наши данные о чрезвычайно низких содержаниях ртути в ультраосновных и генетически с ними связанных основных породах континента, по ксенолитам перидотитов и эклогитов из диатремных трубок, и данные Рида (Reed et al., 1970) о низ-

ких содержаниях ртути в лунных породах позволяют предполагать столь же малые содержания ртути в веществе верхней мантии. Об этом также свидетельствуют низкие значения ртути в океанических базальтоидах<sup>1</sup>, которые, как указывал Г. С. Горшков (1967), можно рассматривать как первичные, имеющие источник в астеносфере.

С другой стороны, нельзя исключить того варианта, что более глубокие части верхней мантии обогащены ртутью, а доступные нашему изучению в значительной степени дегазированы и обеднены ею. Известно, что данные о распределении элементов в метеоритах широко используются для суждения о составе глубоких частей нашей планеты. Как указывалось выше, в главе «Ртуть в космосе», среднее содержание в каменных метеоритах равно  $6,6 \cdot 10^{-4}\%$ , т. е. по крайней мере на два порядка выше, чем кларк земной коры. Возможно, что такие же содержания характерны для мантии Земли.

3. При обсуждении вопроса о кларке обычно пользуются расчетами Кларка и Вашингтона (Clarke, Washington, 1924), которые показали, что 95% литосферы сложены изверженными породами. Из такого расчета исходили А. А. Сауков и Н. Х. Айдиньян (1941<sub>2</sub>) при установлении кларка земной коры. При этом они полагали, что земная кора примерно поровну сложена кислыми интрузивными и основными эффузивными породами. Среди основных пород в расчет принимались почти исключительно породы континента (учтена лишь одна цифра для базальтов Срединно-Атлантического хребта); кларк ртути был принят в  $7,7 \cdot 10^{-6}\%$ .

Кларк любого элемента, в том числе ртути, существенным образом зависит от оценки распределения изверженных пород. В литературе известны оценки Дэли (Daly, 1914), Фогта (Vogt, 1931), Энгельгардта (Engelhardt, 1936), А. П. Виноградова (1956, 1962), Ведеполя (Wedepohl, 1968) и др., но они касаются только континентальной коры, хотя часто используются для подсчета средних содержаний малых элементов в земной коре в целом. А. П. Виноградов основывается на предположении, что кислые породы составляют  $\frac{2}{3}$ , а основные  $\frac{1}{3}$  земной коры; кларк ртути был им определен в  $8,3 \cdot 10^{-6}\%$ . Согласно подсчетам Полдерварта (Poldervaart, 1955), земную кору до поверхности Мохоровичича слагают на 40,8% гранодиориты, на 10,3% диориты и андезиты и на 48,9% базальты и толеиты. Смит указывал (Флейшер, Чао, 1964), что при включении в расчет базальтовых пород океанских впадин отношение кислых пород к основным будет меньше, чем 1 : 1, возможно, 1 : 2. Если учесть эти данные и принять, что земная кора сложена поровну гранитоидами и океаническими базальтоидами, то кларк ртути будет несколько ниже,

<sup>1</sup> Сюда не входят образования океанических хребтов.

чем это считалось ранее<sup>1</sup>, так как океанические базальтовые породы характеризуются пониженными содержаниями ртути. Тогда, учитывая, что среднее содержание ртути в гранитоидах — порядка  $6 \cdot 10^{-6}$ , а в океанических базальтоидах — островных и рифтовых — около  $3 \cdot 10^{-6}\%$ , кларк ртути может быть оценен примерно в  $4,5 \cdot 10^{-6}\%$ .

### Ртуть в осадках современных водоемов и осадочных породах

Здесь будут рассмотрены две группы фактов, относящихся к распределению ртути в неконсолидированных современных осадках морей и океанов и к ее распределению в литифицированных осадочных породах.

#### Ртуть в современных осадках морей и океанов

Миграция ртути при современном осадкообразовании изучалась нами на примере Черного и Каспийского морей (нормально-осадочный процесс формирования осадков) и океанов, главным образом Атлантического (эффузивно-осадочный процесс, по Н. М. Страхову, 1962, Страхов и др., 1954). В меньшем количестве проб были изучены осадки со дна Охотского моря, Тихого и Индийского океанов. Но для сопоставления с осадочными породами наиболее интересны, как указывает Н. М. Страхов, морские осадки, так как аналогов океанических осадков в ископаемом состоянии пока неизвестно.

Выбор для изучения Черного и Каспийского морей обусловлен тем, что при многих чертах сходства эти бассейны различаются существенной особенностью, важной для миграции ртути — значительным сероводородным заражением в одном и отсутствии такового в другом. Сходство седиментации в Черноморском и Каспийском бассейнах, по Н. М. Страхову (1954), значительно. Оно «отражает сходство физико-географической обстановки, в которой они находятся. Оба водоема имеют сходные по величине и характеру рельефа водосборные бассейны, часть которых принадлежит платформе, часть — складчатой области<sup>2</sup>. Оба бассейна относятся к областям хотя и не тождественным, но в известной степени сходным по климату. В питании обоих водоемов Fe, Mn, P, Ca, CO<sub>2</sub>, органическим веществом и, вероятно, малыми элементами огромную роль играют механиче-

<sup>1</sup> Эманн и Ловеринг (Ehmann, Lovering, 1967) на основании результатов анализа шести стандартных проб Геологического управления США также считают, что кларк ртути в  $7,7 \cdot 10^{-6}\%$  весьма завышен.

<sup>2</sup> В Каспийском море мы изучали осадки южнокаспийской глубоководной депрессии, где снос в значительной мере происходит со складчатых областей.

ские взвеси... Сходна и гидрохимическая характеристика бассейнов и их гидродинамический режим» (стр. 177, Страхов и др., 1954). Близки абсолютные скорости седиментации и т. д.

Как уже отмечалось, существенным различием этих бассейнов является сероводородное заражение водной массы Черного моря. В нижних его горизонтах кислород полностью израсходован на окисление падающего сверху органического вещества, а взамен его, благодаря жизнедеятельности бактерий, восстанавливающих  $\text{SO}_4^{-2}$ , накапливается сероводород, количество которого достигает  $6,6 \text{ см}^3/\text{л}$  у дна. С этим связано выпадение сульфида железа и накопление ряда других элементов, в том числе и ртути, сорбированной взвесью и растворенной в морской воде. Хотя содержания ртути в морской воде Черного и Каспийского морей близки (это — кларковые содержания), в Черном море многократно повторяющийся процесс высаживания ртути сероводородом из иловой воды, куда она вновь поступает, приводит к обогащению ею осадков. Среднее содержание ртути в черноморских отложениях равно  $5,8 \cdot 10^{-5}\%$  (пределы содержаний:  $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$ ). Среднее содержание ртути в осадках южнокаспийской глубоководной депрессии значительно ниже и равно  $7 \cdot 10^{-6}\%$  (от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ ). В близких пределах находится содержание ртути в осадках Охотского моря: от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1,1 \cdot 10^{-5}\%$ . В прибрежной части Каспийского моря (Сангачал-море), где происходило многократное перемывание осадочного материала, содержание ртути меньше (пределы значений:  $5 \cdot 10^{-7}$  —  $6,3 \cdot 10^{-6}\%$ , среднее  $1,7 \cdot 10^{-6}\%$ ).

В океанических осадках содержания ртути в общем повышенные (среднее  $3 \cdot 10^{-5}\%$ ) по сравнению с кларком, хотя значения несколько ниже, чем для Черного моря. Особенно выделяются красные глины; среднее содержание в них по Атлантическому океану — максимальное среди известных для современных осадков и равно  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Повышенные концентрации ртути отмечаются и в марганцевых конкрециях: для Атлантического океана они достигают  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , для Тихого океана, по нашим данным, —  $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ , по Гаррису (Harris, 1968) — до  $8 \cdot 10^{-5}\%$ .

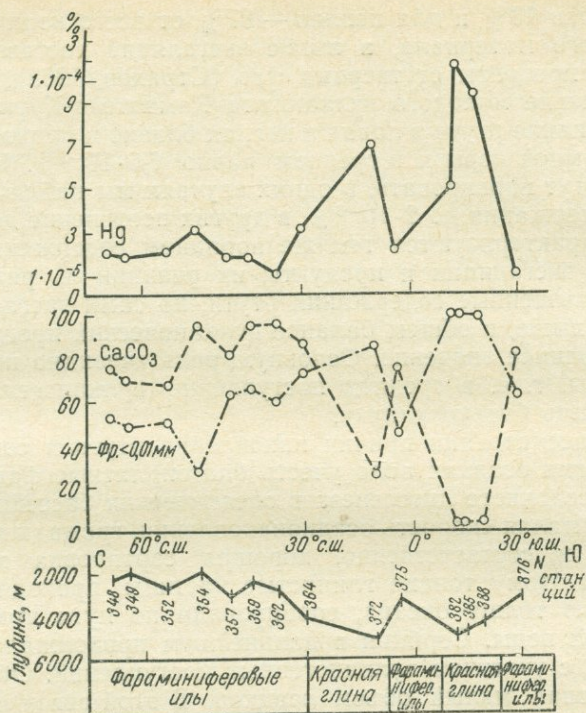
Обогащение океанических осадков и марганцевых океанических конкреций малыми элементами, в том числе и ртутью, ряд исследователей связывают с подводной вулканической деятельностью. Это, очевидно, имеет место, но не определяет в целом такое обогащение. И в частности, в изученных нами пробах Индийского и Атлантического океанов, содержащих значительную примесь вулканогенного материала, концентрации ртути близки таковым в осадках, не содержащих этот материал, и равны  $(1-2) \cdot 10^{-5}\%$ . Надо иметь в виду, что вулканический материал составляет по разным подсчетам лишь  $1/3$  —  $1/7$  часть по сравнению с экзогенным материалом, который сносится с континентов в океан. По подсчетам Саппера, ежегодный вынос вулканами ра-

вен для лав 13% и для пеплов — 87% от всего количества вулканического материала, а вынос эксгальций составляет лишь немногие проценты от твердых фаз (Страхов, 1962). Как показало изучение молодого вулканизма Камчатско-Курильской дуги, содержание ртути в лавах и пеплах близко к принятому кларку для земной коры и в среднем равно  $6,6 \cdot 10^{-6}\%$ . Эти содержания могут варьировать, в одних случаях мы наблюдаем понижение содержания до  $2 \cdot 10^{-6}\%$ , в других повышение до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ . Пеплы характеризуются тем же порядком содержаний. Вулканические эксгальции и продукты их реакций в ряде случаев имеют повышенные содержания ртути, но сами эксгальции, как показано выше, в общем балансе вулканических продуктов имеют подчиненное значение. Основную роль очевидно играют пеплы и лавы, т. е. в среднем поступление вулканогенной ртути должно быть близко кларку.

При рассмотрении причин накопления ртути в современных океанических осадках надо учесть благоприятные факторы собственно осадочного литогенеза в океанических бассейнах. К ним относятся малая скорость осадконакопления, громадные размеры бассейнов и, соответственно, хорошая сортировка материала. Благодаря этому тонкие глинистые частицы, проходя многокилометровую толщу океана, сорбировали по пути этот элемент из морской воды. Сорбция в дальнейшем продолжалась в илу, возможно, с участием вулканогенных поступлений. Обогащению способствовал малый объем осадков. В этой связи становится понятным накопление ртути в маломощных красных глинах.

Но в некоторых локальных участках океанов роль вулканических эманаций в накоплении ртути может быть, по-видимому, определяющей. В этом отношении заслуживают внимания данные Р. Харриса о различии содержаний ртути в океанических марганцевых конкрециях в зависимости от интенсивности проявления вулканической деятельности в районе их образования (Harris, 1968). Нельзя исключить также газовый вынос ртути из глубин Земли и возможную связь в этом случае повышенных содержаний ртути в осадках с зонами, характеризующимися высоким тепловым потоком.

Особо следует рассмотреть данные о распределении ртути в осадках в связи с содержанием в них глинистой фракции и их карбонатностью (Айдиньян и др., 1963). Предпосылками для этого является высокая сорбционная способность глинистого материала и возможный изоморфизм  $Hg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в карбонатах (Сауков, 1946). При таком сопоставлении для поверхностного слоя осадков выясняется четкая прямая зависимость содержания ртути от количества глинистой фракции и обратная зависимость от их карбонатности. Это хорошо видно, например, на графиках распределения ртути в поверхностном слое осадков Атлантического океана, как пелагических (фиг. 13), так шель-



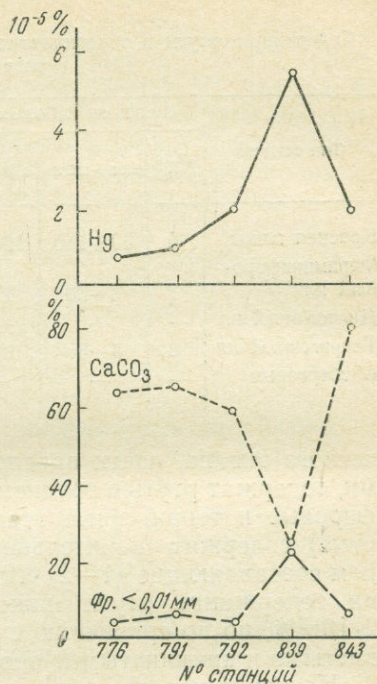
Фиг. 13. График распределения ртути, карбонатности и фракции  $<0,01\text{ мм}$  в пелагических осадках Атлантического океана (поверхностный слой). График составлен по профилю 30-го меридиана

фовых, и материкового склона (фиг. 14). При этом надо иметь в виду, что глинистая фракция с размером частиц  $<0,01\text{ мм}$  далеко не всегда состоит из глинистых минералов, а часто в большей или меньшей степени разбавлена карбонатным материалом, а иногда и целиком представлена им. Этим, в частности, объясняется кажущееся несоответствие в распределении глинистой фракции и ртути в северной части Атлантического океана (см. фиг. 13). При наличии высокого содержания глинистой фракции здесь наблюдаются небольшие содержания ртути, что связано с тем, что пелитовая фракция почти нацело состоит из карбонатного материала, представленного остатками водорослей кокколитофорид. Такая же закономерность распределения ртути в зависимости от глинистой фракции отчетливо наблюдается в изученных нами осадках Охотского моря. Во фракции алевритовых илов  $<0,05\text{ мм}$ , представленной глинистыми минералами, содержание ртути равно  $8 \cdot 10^{-6}$  —  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , а во фракциях  $0,06$ — $0,1\text{ мм}$  и крупнее оно не превышает  $2 \cdot 10^{-6}\%$ . В то же вре-

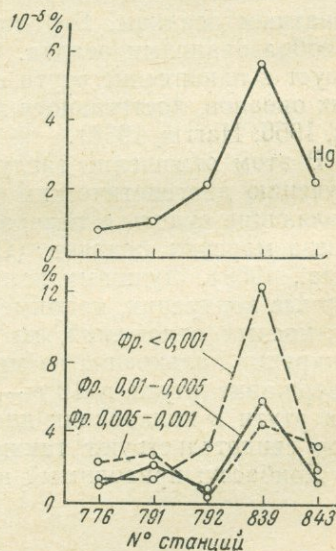
мя во фракции  $<0,05$  мм, выделенной из диатомовых илов, пелловых осадков и ракушечника, где глинистые минералы имеют резко подчиненное значение, такого обогащения не отмечено. Эти особенности в распределении ртути наблюдаются также для осадков Индийского и Тихого океанов. В ряде случаев, когда были получены данные по детальному разделению глинистой фракции, соответственно, на фракции 0,01—0,005; 0,005—0,001 и  $<0,001$  мм, можно сопоставить содержание этих фракций с содержанием ртути в осадке. При этом устанавливается четкая прямая зависимость содержания ртути с наиболее мелкой пелитовой фракцией ( $<0,001$  мм), где при механическом анализе в основном и накапливаются глинистые минералы (фиг. 15). В одном случае удалось выделить достаточные для анализа количества осадка по фракциям  $>0,05$ ; 0,05—0,01; 0,01—0,002 и  $<0,002$  мм. Осадок представлял собой бескарбонатную красную глину. Содержания ртути по фракциям, соответственно, равны  $9,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $9 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$ %, что еще раз подтверждает направленность накопления ртути в наиболее тонкой глинистой фракции.

Приуроченность ртути к глинистым породам четко устанавливается и при сопоставлении содержаний ртути по различным типам океанических осадков (табл. 29). Так, красные глины Атланти-

Фиг. 15. График распределения ртути — и фракций 0,01—0,005; 0,005—0,001 и  $<0,001$  мм в осадках Атлантического океана



Фиг. 14. График распределения ртути, карбонатности и фракции  $<0,01$  мм в осадках шельфа и материкового склона Атлантического океана



Содержание ртути в поверхностном слое некоторых типичных океанических осадков (в  $10^{-6}\%$ )

Тип осадков	Атлантический океан			Тихий океан			Индийский океан		
	число проб	мин.—макс.	среднее	число проб	мин.—макс.	среднее	число проб	мин.—макс.	среднее
Красная глина	4	50—180	100	2	10—30	20	—	—	—
Фораминиферо- вый ил	7	8—30	17	1	5	—	2	7—15	11
Диатомовый ил	—	—	—	2	6—10	8	2	20	20
Терригенный ил	6	8—55	21	—	—	—	1	7	—
Айсберговые	—	—	—	—	—	—	2	10	10

ческого океана, почти нацело сложенные глинистыми минералами, содержат ртуть в среднем  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . В то же время фораминиферовые и терригенные осадки (карбонатные и песчано-глинистые) содержат значительно меньшие количества ртути, в среднем составляющие  $(1-2) \cdot 10^{-5}\%$ . В красных глинах Тихого океана содержание ртути ниже, чем в Атлантическом, и равно  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , но по сравнению с другими типами осадков (известковистыми и кремнистыми) оно несколько повышено.

Изучение колонок океанических осадков показывает, что значения содержания ртути в них в общем такие же, как и в поверхностном слое; они изменяются от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1,8 \cdot 10^{-4}\%$ . Но закономерности в распределении ртути, выявленные для поверхностного слоя, нарушаются: нет постоянной связи с глинистой фракцией и иногда выявляется приуроченность ртути к сильно карбонатным осадкам. Вероятно, это связано с диагенетическими преобразованиями осадка. О такого рода процессах свидетельствует и накопление ртути в марганцевых конкрециях современных океанов, достигающее  $n \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}\%$  (Озерова, Айдиньян, 1966; Haggis, 1968).

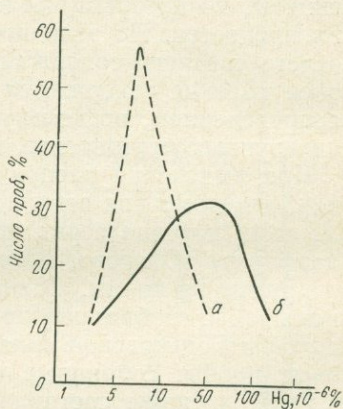
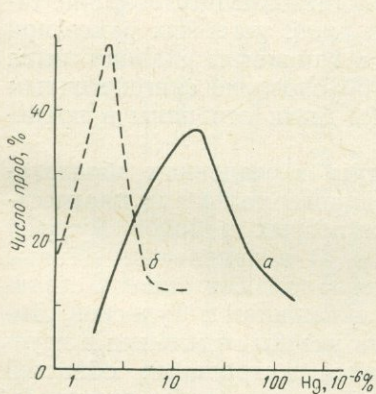
В этом отношении заслуживают внимания также данные по изучению диагенетических конкреций в осадочных породах, позволяющие судить о перераспределении ртути в процессах диагенеза морских осадков (Озерова, Айдиньян, 1966; Озерова и др., 1969). Лучшими концентраторами ртути являются сульфидные конкреции, например конкреции пирита и марказита из угленосных отложений, из глинистых и карбонатных пород и конкреции халькозина из медистых песчаников. Во всех случаях содержание ртути  $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}\%$ . О повышенном содержании ртути в конкрециях дисульфидов железа из угольных пластов свидетельствуют также данные А. Г. Дворникова (1967) по Донбассу; приводимый им порядок цифр тот же.

В фосфоритовых конкрециях содержание ртути в основном низкое ( $2 \cdot 10^{-6}$  —  $1 \cdot 10^{-5}$ ‰); среднее содержание  $7 \cdot 10^{-6}$ ‰ (фосфоритовые месторождения Московской, Тульской, Брянской, Курской, Кировской и Луганской областей). Более высокие значения ртути в  $(3-8) \cdot 10^{-5}$ ‰ отмечаются в этих конкрециях лишь за счет включений сульфидов. Так, в галенитах, отобранных из фосфоритовых конкреций Хмельницкой области, они часто достигают  $1 \cdot 10^{-4}$ ‰.

Карбонатные конкреции содержат небольшие количества ртути —  $(2-7) \cdot 10^{-6}$ ‰. Это относится как к сидеритам озерно-болотного происхождения (Тульская и Калужская обл.), так и к карбонатам угленосной толщи Донбасса, которые состоят из смеси карбонатных минералов: сидерита, кальцита, доломита, анкерита и сидероплезита. И лишь в барите из трещин септарий этих конкреций содержание ртути повышается до  $7 \cdot 10^{-5}$  —  $1 \cdot 10^{-4}$ ‰. Кремневые конкреции также содержат низкие содержания ртути; среднее значение  $4,5 \cdot 10^{-6}$ ‰.

Наиболее высокие значения ртути в конкрециях нерудных минералов отмечены для баритов. Конкреции такого состава довольно редки и изучены нами в Ворошиловоградской области (Донбасс). Они состоят из барита с примесью других минеральных веществ, в основном мергеля; их образование в раннедиагенетическую стадию формирования породы доказано (Зарицкий, 1958).

Содержание ртути в баритовых конкрециях изменяется в очень широких пределах: от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$ ‰. Характер рас-



Фиг. 16. График распределения ртути в баритовых конкрециях (a) и во вмещающих их мергелях (б)

Фиг. 17. График распределения ртути в пробах баритовых конкреций с содержанием бария

a — <50%, б — >50%

пределения проб по содержаниям ртути показан на фиг. 16. На кривой распределения видно, что максимум проб приурочен к стотысячным долям процента. При сравнении с вмещающими породами — мергелями — отчетливо видно заметное накопление ртути в конкрециях на целый порядок. При сопоставлении содержаний ртути и бария в самих конкрециях устанавливается отчетливая тенденция накопления ртути в связи с барием. На фиг. 17 видно, что кривая распределения ртути в пробах с содержанием бария меньше 50% имеет максимум около  $7 \cdot 10^{-6}\%$ , а у соответствующей кривой для проб с более высокими содержаниями бария — больше 50% — максимум сдвигается к значению в  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

Все приведенные выше данные — о перераспределении ртути по колонкам океанических скважин, об обогащении ртутью конкреций гидроокислов марганца, барита и сульфидов — однозначно свидетельствует об участии ртути в диагенетической миграции вещества.

#### Ртуть в осадочных породах

Основные литературные данные о распределении ртути в осадочных породах рассматривались нами ранее (Озерова, Айдиньян; 1966<sub>2</sub>), были также рассмотрены возможные причины повышенных содержаний ртути среди опубликованных цифр. Главной из них является накопление ртути в породах вследствие гидротермальных процессов; оно может иметь региональное распространение и часто не сопровождается околорудными изменениями, по которым мы могли бы судить о существовании таких процессов. По этой причине ряд проб, учтенных ранее при расчете среднего содержания ртути в глинистых сланцах имел более высокие содержания, чем это обусловлено сингенетичным распределением, поскольку эти пробы были отобраны в пределах крупных ртутоносных поясов.

Для выяснения распределения ртути в осадочных образованиях, заведомо вне всякой связи с гидротермальными процессами, нами изучена серия пород из некоторых районов Русской платформы (Озерова, Айдиньян, 1966<sub>1, 2</sub>) и привлечены данные по другим регионам. Основным материалом для анализа являлись пробы, отобранные по опорным скважинам в Тульской, Липецкой и Горьковской областях. Были учтены отдельные и групповые пробы, собранные на площади центральных областей РСФСР, а также составлялись объединенные пробы по известняковым карьерам Русской платформы. Изученные породы включали отложения от среднего девона до верхнего мела. Кроме того, изучались возможные аккумуляторы ртути: железные и марганцевые руды, фосфориты, бокситы, углистые сланцы, медистые песчаники и сланцы, сульфидные образования свинца,

Распределение содержаний ртути (в  $10^{-6}\%$ ) в породах Русской платформы в зависимости от фациальных и климатических условий их образований ( $D_2-Cr_2$ )

Фациальные условия	Климатические условия	Пески и алевролиты			Глины			Карбонатные породы			Среднее для всех типов осадочных пород**	
		число проб	мин.—макс.	среднее	число проб	мин.—макс.	среднее	число проб	мин.—макс.	среднее	число проб	содержание ртути
Континентальные и лагунные	Аридные	13 (1*)	0—9	3,5	19 (2*)	1—8	3,3	35 (2*)	0—30	4	67	3,7
	Гумидные	11	0—9	4,6	11	1—13	4			4	22	4,4
	Среднее	24		4	30		3,6	35		4	89	3,9
Прибрежно-морские	Аридные	1*		1,5	3	5—6,5	6				4	5
	Гумидные	7	0—3,5	1,5	10	0—10	2,4	2*	0—2	1	19	2
	Среднее	8		1,5	13		4	2		1	23	2,4
Пелагические (открытое море)	Аридные	1*		5,5	(1*)	0—6	2,2	70 (15*)	0—10	2,5	80 (17*)	2,5
	Гумидные	12	0—9,5	5	6 (4*)	2—10	5	24 (9)*	0—9	3,8	42 (13*)	4,3
	Среднее	13		5,1	15		3,3	94		2,8	122	3,1
Все типы фациальных условий	Аридные	15		3,5	31		3,3	105		3	151	3,1
	Гумидные	30		4	27		3,7	26		3,6	83	3,8
	Среднее	45		3,9	53		3,5	131		3,1	234	3,3

\* Так обозначаются объединенные, составленные из 10 и более проб.

\*\* Получены методом среднearифметического.

Примечание. Нулевое значение равно  $< 1 \cdot 10^{-6}\%$ .

цинка, железа и т. д. Результаты анализов сведены в табл. 30 и на графиках (фиг. 18—22).

Из этих данных следует, что содержания ртути в главных типах осадочных пород — песчанистых, глинистых и карбонатных — изменяются от  $n \cdot 10^{-7}$  (14% проб) до  $(1-3) \cdot 10^{-5}\%$  (2% проб), среднее содержание ртути  $3,3 \cdot 10^{-6}\%$ .

При сравнении главных типов пород не установлено преимущественного накопления ртути в каком-либо из них; средние содержания, соответственно, равны: в песках и алевролитах —  $3,9 \cdot 10^{-6}\%$ , в глинах —  $3,5 \cdot 10^{-6}\%$  и в карбонатных породах —  $3,1 \cdot 10^{-6}\%$ . Это можно видеть и на фиг. 18 при рассмотрении кривых распределения ртути по отдельным типам пород.

Фациально-климатические условия формирования также не оказывают заметного влияния на распределение ртути в этих типах пород. На фиг. 19 показано распределение ртути для условий гумидного и аридного климата, соответственно, для песчанистых, глинистых и карбонатных пород. На фиг. 20 даны обобщенные кривые для гумидного и аридного климата без разделений на отдельные типы пород. Средние содержания очень близки и равны  $3,8 \cdot 10^{-6}$  и  $3,1 \cdot 10^{-6}\%$ . Здесь уместно привести данные по распределению ртути в образованиях галогенных фаций, так как некоторые исследователи (Карасик, Гончаров, 1963) связывают с ними сингенетичное накопление ртути<sup>1</sup>. Из табл. 31 видно, что заметного накопления ртути при процессах засоления морских бассейнов не наблюдается.

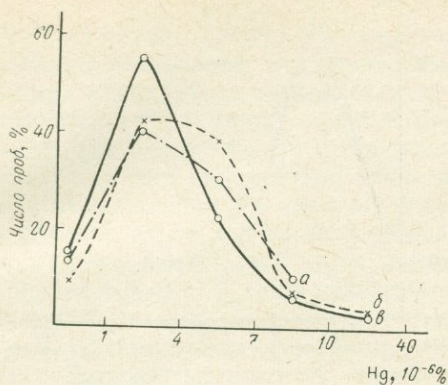
На фиг. 21 показано распределение ртути в главных типах пород, соответственно для континентально-лагунной и прибрежно-морской обстановки (а) и для условий открытого моря (б); максимумы в распределении содержаний ртути очень близки. На фиг. 22 даны сводные кривые для этих двух фациальных обстановок; среднеарифметические содержания ртути, соответственно, равны  $3,5 \cdot 10^{-6}$  и  $3,1 \cdot 10^{-6}\%$ .

Более высокие средние содержания отмечают для пород Южно-Ферганской ртутной провинции, в области фоновых содержаний (Никифоров и др., 1966)<sup>2</sup>. Предел фоновых значений  $2 \cdot 10^{-6}$  —  $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ , средние содержания для песчаников и алевролитов  $6,7 \cdot 10^{-6}$ , сланцев —  $8,5 \cdot 10^{-6}$  и известняков —  $7,8 \cdot 10^{-6}\%$ . Если в подсчет среднего не вошли цифры, обязанные региональному заражению ртутью вследствие гидротермального процесса<sup>3</sup>, тогда можно предположить, что некоторое повышение

<sup>1</sup> Возможные причины появления повышенных содержаний ртути в продуктах осолоненных водоемов, приводимые М. А. Карасиком и Ю. И. Гончаровым, разобраны в статье авторов (Озерова, Айдиньян, 1966).

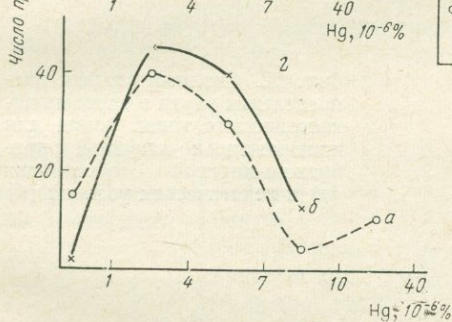
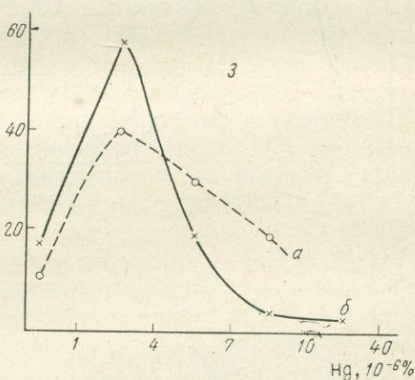
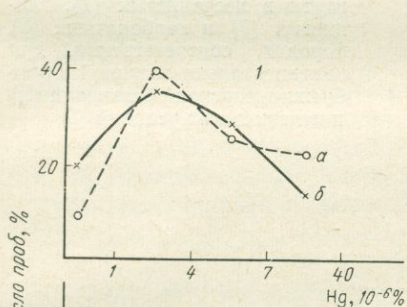
<sup>2</sup> Анализы выполнены Н. Х. Айдиньян.

<sup>3</sup> Таковую оговорку необходимо сделать, так как многочисленные спектральные анализы, выполненные различными исследователями для осадочных пород Средней Азии, в том числе для Южной Ферганы, показывают, что содержание ртути в области фона обычно ниже  $3 \cdot 10^{-6}\%$ .

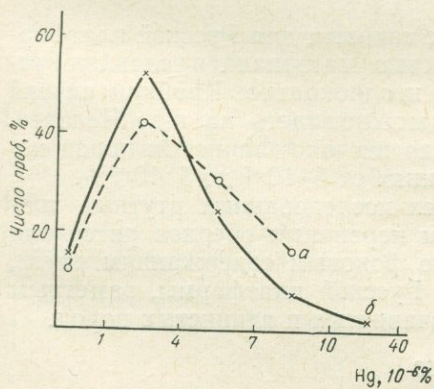


Фиг. 18. График распределения ртути в главных литологических типах пород

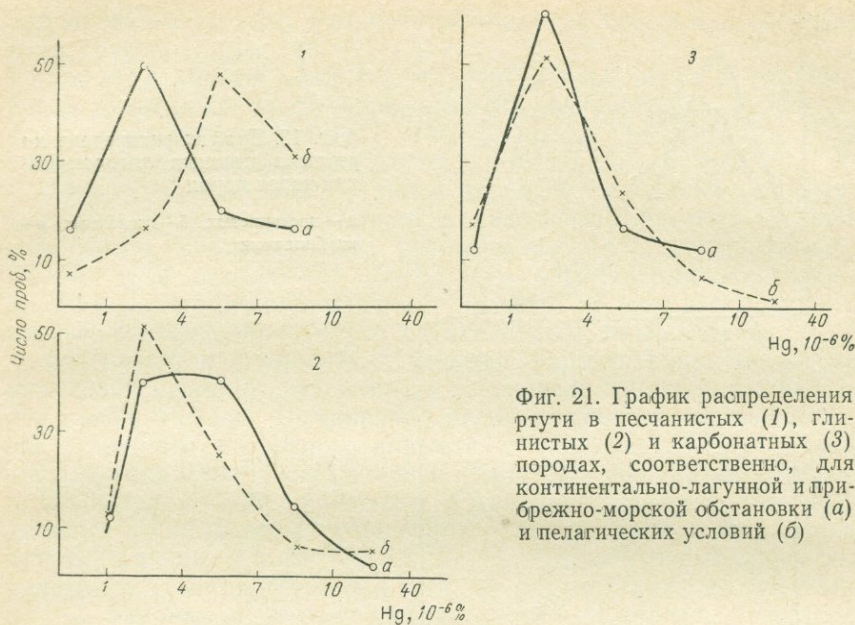
а — песчаных, б — глинистых, в — карбонатных



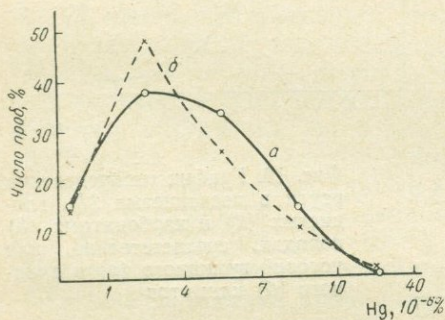
Фиг. 19. График распределения ртути в песчаных (1), глинистых (2) и карбонатных (3) породах, соответственно, для условий гумидного (а) и аридного (б) климатов



Фиг. 20. Сводный график распределения ртути в главных литологических типах пород для условий гумидного (а) и аридного (б) климатов



Фиг. 21. График распределения ртути в песчанистых (1), глинистых (2) и карбонатных (3) породах, соответственно, для континентально-лагунной и прибрежно-морской обстановки (а) и пелагических условий (б)



Фиг. 22. Сводный график распределения ртути в главных литологических типах пород для континентально-лагунной и прибрежно-морской обстановки (а) и пелагических условий (б)

средних значений по сравнению с таковым для Русской платформы связано со слабой перемытостью материала; в условиях Русской платформы он происходил неоднократно. Крайний случай такого многократного перемыва можно видеть на п-ве Челекен, где среднее содержание ртути для песчано-глинистых пород понижено ( $1,7 \cdot 10^{-6} \%$ ) при колебаниях от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-6} \%$ .

Важно отметить, что для всех исследованных ртутных провинций, где в связи с изучением первичных ореолов рассеяния накоплен обширный материал по фоновым содержаниям ртути, значения ее так же, как и для Русской платформы, заметным образом не различаются для песчанистых и глинистых пород.

В качестве примера вулканогенно-осадочного типа литогенеза изучены отложения Восточно-Камчатского синклиория. Содержание в них ртути изменяется от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $1,8 \cdot 10^{-5}\%$ , в среднем  $9,2 \cdot 10^{-6}\%$ . Такой порядок цифр обусловлен тем, что материал для осадкообразования поступал в бассейн при извержениях и за счет сноса пород суши, которые представлены в основном вулканогенными образованиями. А, как уже отмечалось, содержание ртути в пеплах и лавах ныне действующих вулканов Камчатско-Курильской дуги изменяется от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , среднее  $6,6 \cdot 10^{-6}\%$ , для некоторых вулканов оно повышается до  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

В вулканогенно-осадочном литогенезе наблюдается та же закономерность, которая была установлена для нормального осадочного литогенеза; отсутствие преимущественного накопления ртути в определенном типе пород. Среднее содержание в песчано-алевролитовых породах равно  $9,7 \cdot 10^{-6}\%$ , в аргиллитах —  $8,5 \cdot 10^{-6}\%$ .

К этому же типу литогенеза, но только в платформенных условиях, очевидно, относится осадконакопление в толще  $D_3^1$  в Ухтинском районе Коми АССР, описанное В. А. Завьяловым и О. С. Мальцевой (1963); содержание ртути в аргиллитах и алевролитах этого района изменяется от  $4,2 \cdot 10^{-6}$  до  $2,3 \cdot 10^{-5}\%$ .

Таблица 31

Содержания ртути в некоторых продуктах осолоненных водоемов

Минерал	Район	Возраст отложения <sup>1</sup>	Число проб	Содержание ртути, $10^{-6}\%$	
				мин.—макс.	среднее
Флюорит (ратовкит)	Московская обл.	$C_2$	2	1	—
	Якутия	O	1	7,5	—
Гипс и ангидрит	Липецкая обл.	$D_2-D_3$	3	1—2,5	4
	Тульская обл.	$D_3$	6	1—5,5	
	Горьковская обл.	C	1*	1	
	» »	P	7*	24	
	Северный Кавказ **	$J_3$	7	1—10	3,8
	Днепровско-Донецкая впадина	Tг	3	2—4	—
Галит	Тульская обл.	$D_3$	2	2—3	—
	Саратовская обл.	$D_3$	1	10	—
	Горьковская обл.	$D_3$	1	20	—
	Краснодарский край	$J_3$	1	1,5	—
Смесь галита, глауберита и мирабилита	Кара-Богаз-Гол (Сартас-ская бухта, оз. Кули-Маяк)	Современный	11	1—6	2

\* Объединенные пробы.

\*\* Краснодарский и Ставропольские края, Дагестанская и Чечено-Ингушская АССР.

## Содержание ртути в сульфидных минералах

Минерал	Район	Место отбора	Форма выделений	Число образцов	Содержание ртути, %
					мин.—макс.
Угольные месторождения					
Пирит и марказит	Тульская обл.	Липковская шахта	Конкреция	2	$3 \cdot 10^{-5}$
	—	Кимовский разрез	»	3	$2,5 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-4}$
	—	Шахта 2-я северная	»	1	$1 \cdot 10^{-4}$
	Восточный Донбасс	Отвалы шахты	»	2	$1,7 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$
	Чаткальский хребет	Ангренское месторождение	»	1	$8 \cdot 10^{-5}$
Фосфоритовое месторождение					
	Тульская обл.	Кимовское фосфоритовое месторождение	Тонкорассеянные и гнездообразные включения	2	$3 \cdot 10^{-5}$
Известняковое месторождение					
	Калужская обл.	Известняковый карьер Полотняного завода	Конкреция	1	$2 \cdot 10^{-4}$
Свинцово-цинковое рудопроявление					
	Юго-западные отроги Гиссарского хребта	Южный Баба-Таг	Конкреция	1	$4 \cdot 10^{-5}$
	То же	Аулат	Псевдоморфозы по растительным остаткам	2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	Донбасс	Гольма	Вкрапленность	2	$6 \cdot 10^{-5}$
Сфалерит (брункит)	Львовская обл.	Трусковецкое месторождение Аксу	Сплошные выделения	7	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
			Вкрапленность и сплошные выделения	1	$6 \cdot 10^{-4}$
	Юго-Западные отроги Гиссарского хребта	Кайрак	То же	1	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Галенит	Львовская обл.	Анжур Трусковецкое месторождение	» »	1	$3,6 \cdot 10^{-4}$
			Густая вкрапленность	2	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
	Донбасс	Гольма	Вкрапленность	2	$2 \cdot 10^{-5} - 4,4 \cdot 10^{-5}$
Фосфоритовые месторождения со свинцово-цинковым руденением					
	Хмельницкая обл.	Миньковцы	Кристаллы	4	$4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
		Тимково	»	2	$1,8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$
Медные месторождения					
Халькозин	Татарская АССР	Р-н дер. Уразаево	Конкреция	4	$1,2 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4}$
		Восточный участок	»	1	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	Оренбургская обл.	Каргалинские рудники	»	1	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Халькопирит Борнит	Донбасс	Бахмутское	»	2	$2 \cdot 10^{-4}$
	Польша	Любин	Вкрапленность	2	$5 \cdot 10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-4}$
	ГДР	Мансфельд	Прожилок	1	$4,5 \cdot 10^{-4}$

Все изложенное выше позволяет сделать следующий вывод: в главных типах осадочных пород вне связи с гидротермальным сульфидным процессом обычно не наблюдается повышенных содержаний ртути; исключения не составляют и глины. В некоторых случаях содержания ртути могут быть ниже кларка земной коры.

В то же время среди осадочных отложений установлены различного типа образования, характеризующиеся повышенными концентрациями ртути; к их числу относятся сульфиды, некоторые каустобиолиты, продукты кор выветривания, марганцевые, железные руды, почвы и др. Но роль их в накоплении ртути различна.

Сульфиды в осадочных породах обычно содержат повышенные количества ртути. Это было отмечено выше для диагенетических сульфидов из угленосных отложений и для фосфоритовых конкреций. Такое же обогащение наблюдается в медистых песчаниках Татарии и Донбасса, медистых сланцах Мансфельда в ГДР и района г. Любина в Польше, в свинцово-цинковых рудопроявлениях Трускавца, Донбасса и Южного Узбекистана (табл. 32). Во всех этих случаях достаточно обоснованно предполагается немагматический источник металлов. Содержание ртути в этих сульфидах в пределах  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Такой же порядок цифр отмечают и другие исследователи (Гончаров, 1964, для Донбасса). Но несмотря на значительно повышенное содержание ртути в сульфидах, общее содержание ртути в сульфидоносной толще заметно не изменяется. Так, например, для медистых песчаников Татарии подсчитано (Озерова, Айдиньян, 1966<sub>2</sub>), что добавка ртути к вмещающим породам за счет ее повышенного содержания в медных минералах составит лишь  $1,2 \cdot 10^{-6}\%$ , и это при оптимальных условиях, принятых для расчета. Об этом же свидетельствуют данные распределения ртути в породах и рудах медного месторождения в районе г. Любин: содержание ртути в пробах из рудных горизонтов равно  $4 \cdot 10^{-6}$  —  $1 \cdot 10^{-5}\%$  (при содержании меди 5%); такой же предел содержания наблюдается и для безрудных пластов.

Среди каустобиолитов нами в этом плане рассмотрены горючие сланцы, нефти и угли. Наиболее высокие содержания отмечаются в горючих сланцах. Содержание ртути в сланцах Прибалтийского бассейна и Поволжья изменяется в пределах  $1 \cdot 10^{-5}$  —  $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ , в среднем  $4 \cdot 10^{-5}\%$  (табл. 33).

Меньшим обогащением ртутью характеризуются нефти. Было изучено ее распределение в пробах из различных нефтеносных провинций и из различных по возрасту вмещающих отложений (табл. 34). Два из этих нефтепроявления — Лесеви и Геделети в Южной Осетии — расположены в зоне разлома, к которому приурочены многочисленные мелкие рудопроявления ртутных, мышьяковых, полиметаллических и колчеданных руд. Как

Таблица 33

## Содержание ртути в горючих сланцах \*

Район	Месторождение	Число образцов	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %		
			мин.—макс.	среднее	
Прибалтийский бассейн	Шахта Ахтме	5	17	33	} 40
	» Кивыли	5	20	150	
Поволжье	Рудник Кашпир	11	20	160	44

\* Образцы анализировались в основном спектрально по методу Е. А. Сергеева и П. А. Степанова (1957) из-за методических трудностей химического определения ртути. Химический контроль ряда проб показал хорошую сходимость со спектральными данными.

Таблица 34

## Содержание ртути в нефтях

Район	Месторождение или нефтепроявление	Возраст вмещающих пород	Содержание ртути, 10 <sup>-6</sup> %
Южная Осетия	Лесеви	I <sub>1</sub>	19
	» »	—	29
Краснодарский край	Дыш	Pg <sub>2</sub> —Ng <sub>1</sub>	14
	Баку, горизонт С	Ng <sub>2</sub>	15
	» » АВ	—	11
Туркмения	Челекен	Ng <sub>2</sub>	Не обн.
Белоруссия	Речицкое	D <sub>2</sub>	19
Предкарпатье	Битковское	Pg	100
Днепровско-Донецкая впадина	Глинско-Разбышевское	P <sub>1</sub>	3,8
	—	—	14
	—	C <sub>3</sub>	27
	—	C <sub>2</sub>	3,2
Приуралье	Ульяновская площадь	P	7,2
	Степноозерское	—	3,2
Фергана	Майлису	Pg	19
	Северный Сох	Pg	11
	Чонгара	Pg	43
	Северный Риштан	Cr	Не обн.
	Палванташ	I <sub>1</sub>	19
Сахалин	Оха	Pg	0,8
	Лысая сопка]	—	3,2
	Мухто	—	Не обн.
	Ковтовская площадь	—	42
Среднее			17

следует из табл. 34, содержание ртути изменяется от  $<8 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , среднее  $1,7 \cdot 10^{-5}\%$ . Выделяется заметным образом одна проба нефти с содержанием  $1 \cdot 10^{-4}\%$  из района Предкарпатья. По литературным данным известны высокие концентрации ртути в нефтях из месторождения Цимрик в Калифорнии, где они составляют  $1,9 \cdot 10^{-4} - 2,1 \cdot 10^{-3}\%$  (Bailey et al., 1961).

Изучение распределения ртути в углях в настоящее время проводится довольно широко в связи с возможной попутной добычей ртути в коксохимическом производстве. Скопления самородной ртути были обнаружены в смолоперегонной аппаратуре на Челябинском металлургическом заводе и на одном из коксохимических заводов Донбасса. В связи с этим проводились детальные исследования М. А. Карасиком, А. Г. Дворниковым (1968), Б. И. Ткачом (1966), С. И. Кирикилицей, И. Р. Белоусом, В. З. Долгополовой (1964), М. К. Пактер и др. (1967) и т. д. Наиболее изучена ртутносность углей на территории Донбасса; установлено, что фоновые значения (меньше  $1 \cdot 10^{-5}\%$ ) отмечаются в 23—96% проб для различных районов (Карасик, Дворников, 1968), а повышенные значения связаны с эпигенетическими ореолами рассеяния вокруг гидротермальных ртутных и полиметаллических месторождений на этой территории.

Для того, чтобы количественно оценить сингенетичное накопление ртути в углях<sup>1</sup>, мы изучали ее распределение в различных регионах вдали от проявлений сульфидной минерализации (табл. 35). Из табл. 35 следует, что содержание ртути вне связи с сульфидными месторождениями изменяется в пределах  $(2-6) \cdot 10^{-6}\%$ . Естественно, при таких небольших колебаниях нельзя обсуждать возможность различий для разных типов проанализированных нами углей — бурых, газовых, длиннопламенных и жирных. Среднее содержание низкое, около  $3 \cdot 10^{-6}\%$ . Но надо иметь в виду, что содержание ртути в конкрециях пирита и марказита из угленосных толщ повышено:  $3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}\%$  (Подмосковный бассейн, Донбасс, Ангрен). Эта ртуть при значительном распространении сульфидов железа может увеличить валовое содержание ртути в углях; при содержании сульфидов железа, 4% в переводе на серу, она может составить  $1 \cdot 10^{-5}\%$  (Озерова, Айдиньян, 1966<sub>1</sub>).

Важным процессом накопления ртути представляется формирование кор выветривания и переотложение ее продуктов в водных бассейнах.

Начало этого процесса можно видеть на примере выветривания известняков Русской платформы, где лимонитовый материал содержит  $8 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}\%$  ртути, в то время как в из-

<sup>1</sup> В этих исследованиях раньше обычно применялась методика с чувствительностью определения в  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , не позволявшая аналитически установить цифровую величину содержания ртути в фоне.

## Содержание ртути в углях \*

Угольные провинции и месторождения	Тектоническое положение	Возраст месторождений	Содержание ртути, $10^{-4}\%$
Львовско-Волынский бассейн	Восточно-Европейская платформа		
	западная часть	$C_1$	6
Московский бассейн	центральная часть	$C_1$	2—6 (8)
Канско-Ачинский бассейн	Сибирская платформа, южная часть	$I_2$	
Назаровский разрез			3
»    »			5,6
Березовское месторождение			5
Ирино-Бородинское месторождение			4
Южно-Уральский бассейн	Уральская палеозойская складчатая система	$Pg_3-N_1$	3
Бабаевское месторождение			
Днепровский бассейн			
Александровское месторождение	Затухающая ветвь герцинид	$Pg$	3
Забайкалье			
Харановское месторождение	Область байкальской складчатости	$C_{r1}$	4
Тарбагатайское месторождение	То же	$I_3$	3
Приморье, Угловский бассейн	Область мезозойской складчатости	$Pg$	
Майхинский разрез			2
Сахалин, Новиковское месторождение	Тихоокеанская область складчатости	$Ng$	5
Кузбасс			
шахта Журинка	} Краевой прогиб Салаирской } Колывань-Томской зоны палеозойской складчатости	$C-P$	2
»    Капитальная			4

Анализировались объединенные пробы; в скобках показано число проб, когда анализировались отдельные образцы.

вестняках содержание ртути  $3 \cdot 10^{-6}\%$ , и на примере выветривания метаморфических пород КМА: содержание ртути в продуктах коры выветривания  $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}\%$  при исходном ее содержании в метаморфических породах  $3 \cdot 10^{-6}\%$ . Такая же картина, по данным З. Максимович и Д. Браец (1967), наблюдается при выветривании гарцбургитов Южной Сербии: первичное содержание ртути  $1,5 \cdot 10^{-6}\%$ , а в гетитовой зоне коры выветри-

Содержание ртути в марганцевых и железных рудах

Месторождение	Характеристика образцов	Содержание ртути, %	
		в первичных рудах	в продуктах окисления первичных руд
Марганцевые руды			
Пелагические области современного океана			
Атлантический океан	Железо-марганцевые конкреции*	$2 \cdot 10^{-4}$	
Тихий океан	То же	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	
Осадочные, морского происхождения			
Никопольское (Украина)	Карбонатные руды	$(2,5-3,5) \cdot 10^{-6}$	
	Окисные »	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	
	Окисленные »		$4 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-4}$
Чиатуры (Грузия)	Карбонатные руды	$(3,6-5,3) \cdot 10^{-5}$	
	Окисленные »		$(2-3) \cdot 10^{-4}$
Полуночное (Северный Урал)	Окисные руды	$3 \cdot 10^{-6}$	
Мангышлак	Карбонатные руды	$(1-3) \cdot 10^{-6}$	
	Окисленные »		$(6,5-9,5) \cdot 10^{-6}$
Вулканогенно-осадочные			
Мартиросское (Армения)	» »		$(2-4) \cdot 10^{-6}$
Метаморфизованные			
Джизда (Центральный Казахстан)	Окисные руды (гидротермального происхождения)	$1 \cdot 10^{-6}$	
Лопинь (Центральный Китай)	Окисные руды	$5,5 \cdot 10^{-6}$	
	Окисленные »		$2 \cdot 10^{-5}$
Кусимовское (Южный Урал)	» »		$5 \cdot 10^{-5}$
Железные руды			
Коры выветривания			
Вьетнам, Восточные районы	Железо-марганцевые конкреции из латеритов		$(1-2,7) \cdot 10^{-4}$
Аккермановское (Южный Урал)	Окисленные руды из никеленосной коры выветривания		$2 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$
Осадочные			
Ломинцево и Киреево (Тульская область)	Карбонатные руды	$(2-7) \cdot 10^{-6}$	
	Окисленные »		$1 \cdot 10^{-6}-1 \cdot 10^{-5}$
Липецкое	Окисные и окисленные руды	$5 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-4}$	
Халиловский район (Южный Урал)	} Окисные руды	$<1 \cdot 10^{-4}-4,8 \cdot 10^{-4}$	
Кара-Сандык и Кутан-Булак (Северное Приуралье)			
Осадочно-метаморфизованные			
Стойленский железнорудный район (КМА)	Окисные руды	$(1-8) \cdot 10^{-6}$	
	Окисленные руды		$2 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-5}$

\* Не ясно, являются ли они первичными или продуктами окисления карбонатных руд.

**Содержание ртути в бокситах из месторождений разных типов и в гидроокислах алюминия из районов действующих вулканов**

Геосинклиналильные месторождения	Возраст	Содержание ртути, %	Платформенные месторождения	Возраст
Греция, Mandral*	Сг	$(1-2,6) \cdot 10^{-6}$	Казахстан, Аркалык	Тг
Карпаты, Рударникское	I <sub>1-2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-5}$	» Красный	
То же	—	$5,3 \cdot 10^{-5}$	Октябрь	Сг
Северный Урал, Красная Шапочка	D	$1 \cdot 10^{-5}$	То же	—
То же	—	$5 \cdot 10^{-5}$	Казахстан, Кушмурун	Сг
Южный урал, Кукшик	D	$6 \cdot 10^{-6}$	» »	—
Салаир, Верхнебердское	D	$2,6 \cdot 10^{-6}$	» Козыревский карьер	Сг
» Бердское	D	$2,9 \cdot 10^{-5}$	Ленинградская область, Тихвинское	С
» Ваядак	D	$9,3 \cdot 10^{-6}$	Подмосковье	С
Саяны, Боксон	РСтп	$2,4 \cdot 10^{-4}$	»	—
» »		$2 \cdot 10^{-5}$	»	—

\* Данные Максимович, Браец (1967).

\*\* Данные Н. Х. Айдиньян и др. (1964), в скобках показано число проанализированных проб.

вания  $2 \cdot 10^{-5} \%$ . В латеритных корках выветривания содержание ртути значительно выше:  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4} \%$ .

В месторождениях марганца, железа и алюминия установлено накопление ртути в некоторых типах руд (табл. 36 и 37). Отчетливо наблюдается обогащение гидроокисных минералов и особенно тех из них, которые являются продуктами окисления. В этом случае важное значение имеют содержание ртути в исходном материале, который подвергался окислению, и масштаб процессов выноса других элементов, что приводит к концентрации ее ртути в остаточном материале. Это хорошо иллюстрируется при сопоставлении карбонатных руд марганца и железа и продуктов их окисления (см. табл. 36).

Распределение ртути в почвах вне связи с сульфидными месторождениями наиболее подробно изучали Н. Х. Айдиньян, А. И. Троицкий и Г. А. Белавская (1964). Они показали, что на Русской платформе в большинстве проб содержание ртути равно  $n \cdot 10^{-5} \%$ , в среднем  $3 \cdot 10^{-5} \%$ , что примерно в 10 раз выше, чем во вмещающих осадочных породах. Заметной разницы по типам почв (подзолистым, серым лесным, черноземным и солончаковым) не установлено. По профилю почв наблюдается изменение содержания ртути: понижение в гумусовом горизонте и повышение — в иллювиальном горизонте; в последнем случае оно происходит за счет сорбции ее полуторными окислами железа

Таблица 37

Содержание ртути, %	Латеритные месторождения	Возраст	Содержание ртути, %	Районы действующих вулканов	Содержание ртути, %
7 · 10 <sup>-6</sup>	Вьетнам	Q	6 · 10 <sup>-6</sup> —	Курильские о-ва, о-в Парамушир, р. Юрьева	8 · 10 <sup>-6</sup> 1,1 · 10 <sup>-4</sup> 1 · 10 <sup>-3</sup>
7 · 10 <sup>-6</sup>	Ферралитная почва**		1 · 10 <sup>-4</sup>		
8 · 10 <sup>-6</sup>	Древний латерит	Среднее	3 · 10 <sup>-5</sup> (77)	Индонезия, подводный вулкан Бану Вуху	1,2 · 10 <sup>-5</sup>
4 · 10 <sup>-6</sup>					
4 · 10 <sup>-6</sup>		T (?)	1,4 · 10 <sup>-5</sup>		
9 · 10 <sup>-6</sup>					
6 · 10 <sup>-5</sup>					
1,3 · 10 <sup>-5</sup>					
1,6 · 10 <sup>-5</sup>					
2,5 · 10 <sup>-5</sup>					

и алюминия, которые вносятся в этот горизонт в виде органических соединений — фульватов. Значительно большее накопление ртути наблюдается в латеритных почвах Вьетнама (табл. 37). В общем приведенные значения содержания ртути в почвах выше, чем цифры Штока и Кукуеля 1934 г. ( $3 \cdot 10^{-6}$  —  $2,9 \cdot 10^{-5} \%$ ), которые вошли в известную монографию А. П. Виноградова (1957).

Таким образом, из всех процессов, ведущих к концентрации ртути, наиболее значительными являются образование кор выветривания и формирование железных, марганцевых руд и горючих сланцев; а поскольку эти процессы происходят в гумидных условиях, мы должны отдать предпочтение им перед аридными в отношении накопления ртути.

Концентрация ртути в вышеописанных образованиях связана с ее химическими свойствами, из которых одним из важных является способность ее сорбироваться высокодисперсными системами. Это свойство в значительной мере определяет поведение ртути при образовании кор выветривания, при формировании гидроокисных руд железа, марганца и алюминия, при образовании почв и отчасти горючих сланцев. Не менее важна халькофильность ртути, в связи с чем она способна при малых количествах, даже кларковых, соосаждаться совместно с другими сульфидами. Это ее свойство объясняет накопление ртути в сульфидах осадочного генезиса. Изоморфизм ртути с барием был экспериментально доказан А. А. Сауковым (1946). Вероятно, это ее свойство обусловило захват ртути сульфатом бария

из морской воды и ее концентрацию в баритовых конкрециях. Эта приуроченность к бариту проявляется и в микромасштабе: барит из трещин септарий карбонатных конкреций обогащен ртутью, в то время как анкерит, кальцит из этих трещин и сами конкреции содержат низкие содержания ртути. В настоящее время появились работы, которые раскрывают важную роль живого вещества в концентрации ртути, в том числе планктона и коллоидального органического вещества (Махонина, 1967; Махонина, Гилева, 1968; Chosohara, 1961). С этим, очевидно, связана концентрация ртути в горючих сланцах и нефтях.

Находки киновари в осадочных породах вне связи с районами проявления гидротермальной минерализации редки, а образование ее в результате нормального осадочного литогенеза спорно. Приведем примеры. Ветцель (Wetzel, 1955) указывал на наличие микроскопических кристалликов киновари в мергелях верхнего триаса в Португалии, но происхождение ртути он связывал с вулканической деятельностью. В. Д. Тимофеев (1960) отмечал киноварь в известняках Русской платформы, но частота встречаемости ее, очевидно, меньше, чем указано им. В пересчете на ртуть он определял  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Массовое опробование, проведенное нами на тех же карьерах, показало, что содержание ртути в карбонатных породах не превышает  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , и среднее содержание равно лишь  $3,1 \cdot 10^{-6}\%$  (Озерова, Айдиньян, 1966<sub>2</sub>). Более часты находки киновари в шлихах на нефтеносных структурах; к таковым относятся нефтеносные площади Приуралья (Тищенко, 1968); по-видимому, здесь киноварь является эпигенетической и образовалась при участии нефтяных вод.

\* \* \*

Подытоживая все изложенное и сравнивая полученные данные, можно сделать важный вывод, что при литогенезе идут мощные процессы миграции ртути и происходит ее перераспределение.

Наиболее важными по масштабу являются процессы диагенеза и эпигенеза специфических морских осадков, образовавшихся в условиях сероводородного заражения, — типа черноморских; при этом происходит значительное высвобождение ртути (сформировавшиеся породы могут быть обеднены ртутью в 10 раз!). Об этом свидетельствуют данные сопоставления содержания ртути в современных черноморских осадках с таковыми в породах нормально-осадочного литогенеза, характеризующимися сингенетичным накоплением халькофильных элементов, например, с некоторыми меденосными отложениями Татарии и других районов.

Процессы перераспределения ртути при диагенезе и эпигенезе приводят к концентрации ее в некоторых типах осадочных

пород: марганцевых, железных и алюминиевых рудах, горючих сланцах, а также в сульфидах; последние по масштабу накопления ртути стоят значительно ниже, чем железные, марганцевые руды и горючие сланцы.

Необходимо, кроме того, отметить важную роль живого вещества в миграции ртути и, по-видимому, в накоплении ее в органиогенных образованиях (горючие сланцы, нефти).

Достоверных данных об образовании ртутных минералов осадочным путем в морских условиях пока не известно.

### Ртуть в метаморфических породах

О поведении ртути в метаморфических породах можно судить по нашим исследованиям (Айдиньян, Озерова, Головня, 1969; Озерова, Айдиньян, 1966<sub>2</sub>), работам С. В. Головня, Б. Ф. Зленко (1969) и С. Йовановича и Г. Рида (Jovanovic, Reed, 1968). Наши исследования<sup>1</sup> касались поведения ртути в породах в процессе регионального прогрессивного метаморфизма, С. В. Головня и Б. Ф. Зленко<sup>1</sup> изучали процесс локального динамотермального метаморфизма, а американские исследователи<sup>2</sup> — преимущественно форму связи ртути в породах и минералах на разных ступенях прогрессивного метаморфизма.

Мы рассматривали распределение ртути в метаморфических породах на примере докембрийской железисто-кремнисто-сланцевой формации одного из районов Курской магнитной аномалии (Коробковское, Лебединское и Стойленское месторождения Старооскольского района), и частично на материале Саксаганской железорудной полосы Кривого Рога. Изученные метаморфические породы образованы по породам различного исходного состава: песчано-глинистым, песчанистым, карбонатным, железисто-кремнистым илам и в пределах криворожской серии метаморфических пород — по вулканогенно-осадочным образованиям. Они относятся к распространенной здесь куммингтонит-талевой и куммингтонит-актинолитовой фациям — II и III фациям, выделенным А. А. Глаголевым (1966) для КМА, которые соответствуют биотитовой и гранатовой зонам зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фациям Эскола; наиболее высокотемпературные фации — роговообманковая и диопсид-роговообманковая (IV—V, по А. А. Глаголеву) наблюдаются на Стойленском месторождении.

Температура метаморфических процессов определена здесь для II фации — не более 300° С, для IV—450—550° С и для V—500—580° С (Глаголев, 1966). Таким образом, температура образования наиболее изученных нами пород II и III фаций нахо-

<sup>1</sup> Анализ на ртуть производился химическим методом Н. Х. Айдиньян.

<sup>2</sup> Ртуть анализировали нейтронно-активационным методом.

дится в интервале 300—450° С. Эти породы в дальнейшем подверглись воздействию процесса щелочного метасоматоза. Он широко распространен, но малоинтенсивен и заметным образом проявляется только в пачке железистых кварцитов. Температура этого процесса близка к 300° С. Более подробные сведения о составе изученных пород и взглядах на их образование приведены в нашей статье (Айдиньян и др., 1969). Приступая к изучению распределения ртути в метаморфических породах, мы полагали, что ртуть вследствие высокой летучести ее как в самородной форме, так и в виде соединений, могла выделяться при температуре метаморфических преобразований — 300—500° С, что сказалось бы заметно на ее содержании в метаморфических породах.

Полученные аналитические данные обрабатывались методами математической статистики. Распределение ртути в изученных породах подчиняется нормальному закону; поэтому среднее содержание, вычисленное по методу среднего арифметического, и стандартное отклонение для каждой группы пород определялись по следующим формулам:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 \dots x_n}{n},$$

где  $\bar{x}$  — среднее арифметическое,  $x_1 + x_2 + x_3 \dots x_n$  — содержание элемента в каждой отдельной взятой пробе;  $n$  — число проб данной совокупности;

$$S = R \cdot \beta,$$

где  $S$  — стандартное отклонение;  $R$  — размах крайних значений в ранжированном ряду;  $\beta$  — коэффициент Типпета (Разумовский, 1962).

Полученные параметры распределения ртути приведены в табл. 38. Все анализы пород железисто-кремнисто-сланцевой формации сгруппированы по типам пород в зависимости от первичного состава (номера групп 1—4, 6, 7 в табл. 38). Кроме того, среди пород, образовавшихся по песчано-глинистым отложениям, выделены разновидности, принадлежащие к различным метаморфическим фациям (номера групп 2, 3, 4). Отдельно показаны значения для богатых магнетито-гематитовых руд (9), для сульфидов (11) и сланцев, сильно обогащенных сульфидами (10). Выделены в самостоятельную группу кварциты, подвергшиеся позднему щелочному метасоматозу: биотит-кварцевые сланцы с зеленой слюдкой (5), которая образовалась в результате наложения калиевого метасоматоза на биотит-кварцевые сланцы, а также щелочно-амфиболовые кварциты (8), подвергшиеся воздействию натриевого метасоматоза. Отдельно приводятся данные для подстилающих пород архея (12), представленных плагиогранито-гнейсами, биотитовыми гранито-гнейсами и катаклазированными гранитами.

Основные параметры распределения ртути в метаморфических породах и рудах  
КМА и Кривого Рога

№ групп	Порода	Число проб (n)	Предел колебания содержания ртути, 10 <sup>-6</sup> %	Основные параметры распределения (нормальный закон)	
				среднеарифметическое, $\bar{x}$ , 10 <sup>-6</sup> %	стандартное отклонение, S
Железисто-кремнисто-сланцевая формация протерозоя					
1	Карбонатные породы	7	1—4	2,0	1,1
2	Тальково-биотито-кварцевые сланцы	5	2—4	2,9	0,8
3	Биотит-кварцевые сланцы с гранатом	8	1—9	3,8	2,8
4	То же	7	1,5—8	3,5	2,4
5	Биотит-кварцевые сланцы с зеленой слюдкой (калиевый метасоматоз)	8	1—6,5	2,9	1,9
6	Кластогенные кварциты и аркозовые песчаники	10	1—7	3,3	1,9
7	Кварциты — по хемогенным кремнистым осадкам	24	1—13	4,4	3,0
8	Щелочно-амфиболовые кварциты (натриевый метасоматоз)	11	1—4	1,6	0,9
9	Железные руды	9	1—8	2,5	2,3
10	Биотит-кварцевые сланцы со значительной сульфидной минерализацией	8	10—40	21,6	10,5
11	Сульфиды	9	1—160	44,0	53,5
12	Гранитоиды архея	6	2—6	4,1	1,6

Как следует из табл. 38, метаморфические породы, соответствующие зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фациям Эскола, образовавшиеся по первично-глинистым, песчаным, карбонатным и кремнистым отложениям, не отличаются значительно по содержаниям ртути: геохимический фон, соответственно, равен  $3,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $3,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $2 \cdot 10^{-6}$ ; и  $4,4 \cdot 10^{-6}$ %. Что касается поведения ртути на различных ступенях метаморфизма, то там, где оно было прослежено, для метаморфических пород, образовавшихся по глинистому субстрату, не установлено заметной ее миграции. Так, для трех разновидностей сланцев: тальк-биотит-кварцевых, биотит-кварцевых и биотит-кварцевых с гранатом содержания ртути очень близки и, соответственно, равны 2,9; 3,8 и  $3,5 \cdot 10^{-6}$ %.

Что касается поведения ртути на более высоких ступенях метаморфизма, то об этом можно судить по содержанию ртути в архейских породах, рассматривая их как продукты ультраметаморфизма осадочных пород. Такого взгляда вслед за В. И. Вернадским придерживаются многие исследователи. К такому же выводу о происхождении рассматриваемых архейских пород КМА

пришел А. А. Глаголев (1966), детально изучавший их. В этих породах, подстилающих метаморфические железорудные свиты КМА и Кривого Рога, — плагиогранито-гнейсах, биотитовых гранито-гнейсах и катаклазированных гранитах — содержание ртути изменяется от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $6 \cdot 10^{-6}\%$ , в среднем  $4 \cdot 10^{-6}\%$ , и повышается до  $1,3 \cdot 10^{-5}\%$  в раздробленных кварцевых конгломератах с пиритом. Аналогичные содержания установлены нами в докембрийских породах Тульской, Липецкой и Горьковской областей (табл. 39). Наибольший интерес представляют данные по парагнейсам и кварцитам, которые образованы за счет осадочных пород. Данные по ортоамфиболитам приведены как дополнительные, характеризующие метаморфизм в докембрии. Содержания

Таблица 39

Содержание ртути в докембрийских метаморфических породах Тульской, Липецкой и Горьковских областей

Порода	Число проанализированных проб	Содержание ртути, в %	
		мин.—макс.	среднее
Кварцит	2	$(5,5-6) \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
Парагнейс	5	$(2,5-10) \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Гранит	7	$(3-6,5) \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Ортоамфиболит	5	$(3-9) \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
			$4,9 \cdot 10^{-6}$

ртути во всех этих типах пород почти одинаковы и равны  $\sim 5 \cdot 10^{-6}\%$ . Близкие значения ртути установлены С. В. Головня и В. И. Волобуевым (1970) в гранитоидах Енисейского Кряжа (гранито-гнейсах и гранитах), где средневзвешенное содержание равно  $3,9 \cdot 10^{-6}\%$ . Учитывая все эти данные, можно считать, что на высоких ступенях метаморфизма не происходит заметного высвобождения ртути из осадочных пород.

Отчетливое накопление ртути в метаморфических породах связано лишь с сульфидами (табл. 40). Сульфидная минерализация представлена здесь двумя типами выделений: послойным и секущим. Первый наблюдается в виде мелких червеобразных выделений, расположенных согласно со слоистостью, рассеянной вкрапленности мелких кубиков пирита, обогащающих отдельные прослоечки, и выделениями пирита, напоминающими псевдоморфозы по органогенным остаткам (тонкие поперечные перегородки в мелких послойных линзочках). Этот тип наиболее близко отвечает понятию сингенетичных сульфидов в неметаморфизованных породах, хотя здесь это трудно утверждать однозначно. Второй тип выделений секущий, явно наложенный и представлен прожилками пирита, реже пирротина и очень редко кобальтина. Мономинеральные пробы пирита и кобальтина содержат повы-

## Содержание ртути в сульфидах

Месторождение	Минерал	Содержание ртути, %
Послойные выделения		
Лебединское	} КМА	Пирит
Коробковское		»
Район Кривого Рога		»
Секущие прожилки		
Лебединское	} КМА	Пирит
Коробковское		»
Кривой Рог (шахта Гигант)		Кобальтин
КМА		Пирротин
Кривой Рог		»

шенные содержания ртути — от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1,6 \cdot 10^{-4} \%$ , исключение составляет пирротин, где содержания ртути низкие,  $1 \cdot 10^{-6} \%$ . Если учесть данные по метаморфическим сланцам, обогащенным сульфидной минерализацией (среднее содержание  $2 \cdot 10^{-5} \%$ , см. табл. 38), то можно видеть определенное накопление ртути в сульфидах и сульфидизированных породах.

Что касается железных руд, то они не выделяются повышенными содержаниями ртути. Среднее содержание для богатых рудных проб с магнетитом и гематитом равно  $2,5 \cdot 10^{-6} \%$  (см. табл. 38). В объединенных пробах рудных кварцитов, составленных из дубликатов горно-обогатительного комбината за год, содержание ртути  $3 \cdot 10^{-6} \%$  — для Коробковского месторождения (КМА) и  $7 \cdot 10^{-6} \%$  — для Первомайского карьера (Кривой Рог), а в концентрате магнетита из этого месторождения —  $4 \cdot 10^{-6} \%$ .

Эти содержания ртути низкие, если сравнить их с данными для послеальгонских железных руд, где в отдельных месторождениях отмечается в среднем  $1,7 \cdot 10^{-4} \%$  (Сауков, 1946), хотя железо в докембрийских бассейнах отлагалось также в форме, благоприятной для сорбции ртути — в виде гидроокислов (Страхов, 1947). Можно предполагать, что это связано с масштабами выделения гидроокислов железа. Известно, что все послеальгонские железные руды составляют лишь 5% от таковых для эпохи альгонка; это различие тем более разительно, если учесть, что абсолютная длительность этих двух периодов соизмерима (Страхов, 1947). В связи с этим вследствие большого объема выпавших в докембрийском море осадков гидроокислов железа, ртуть, по-видимому, не могла сконцентрироваться в них, а рассеялась, несмотря на хорошие сорбционные свойства этих осадков.

Главным выводом, который следует из изложенного выше материала, является отсутствие заметного обеднения пород ртутью при процессах регионального прогрессивного метаморфизма.

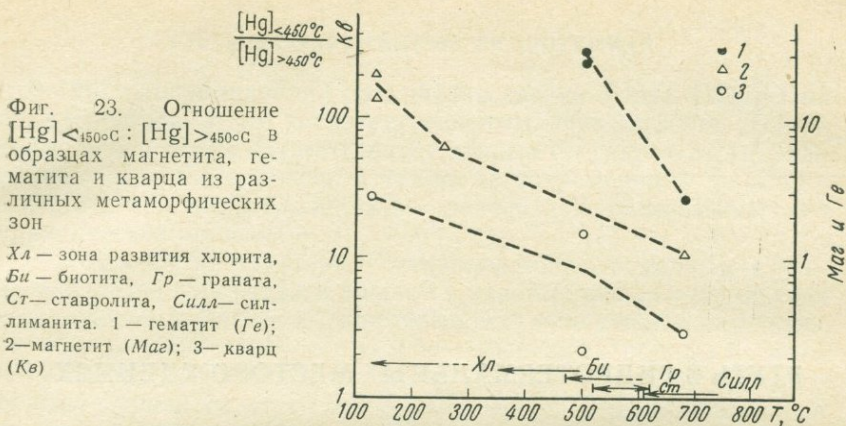
К аналогичным выводам пришли С. В. Головня и Б. Ф. Зленко (1969) при изучении поведения ртути в осадочных породах при процессах локального динамотермального метаморфизма. Ими были рассмотрены девонские песчано-глинистые породы Иртышской зоны смятия на Алтае, которые в зависимости от степени проявления метаморфизма превращены в филлиты, серицито-хлоритовые, серицито-хлорито-биотитовые сланцы, двуслюдяные сланцы с гранатом, ставролитовые, кианитовые кристаллические сланцы и мигматизированные силлиманитовые кристаллические сланцы и гнейсы. Все эти типы пород связаны между собой постепенными переходами. В результате анализа более четырехсот проб авторы приходят к выводу, что в процессе динамотермального метаморфизма песчано-глинистых пород заметных количественных изменений в содержании ртути не происходит. Из табл. 41 следует, что геохимический фон ртути в различных типах сланцев практически одинаков:  $(1,7-2,7) \cdot 10^{-6}\%$ . Некоторое увеличение содержания ртути в мигматизированных силлиманитовых кристаллических сланцах — до  $7,5 \cdot 10^{-6}\%$  — С. В. Головня и Б. Ф. Зленко объясняют действием щелочных метасоматирующих растворов. Роль щелочного метасоматоза в миграции ртути недостаточно ясна и нуждается в дальнейшем изучении.

Интересны данные американских исследователей — Йовано-

Таблица 41

Основные параметры распределения ртути в метаморфических породах Иртышской зоны смятия

Порода	Число проб <i>n</i>	Предел колебаний, $10^{-6}\%$	Параметры распределения (логнормальный закон)	
			геохимический фон ( $\bar{C}$ ), $10^{-6}\%$	стандартный множитель ( <i>E</i> )
Филлиты	58	0,5—5,3	1,8	1,6
Зеленые сланцы	60	0,3—7,0	1,7	1,9
Двуслюдяные сланцы с гранатом	21	0,3—5,0	1,5	2,1
Ставролитовые кристаллические сланцы	33	1,0—7,0	1,9	1,7
Ставролит-кианитовые кристаллические сланцы	60	0,3—5,0	2,7	1,8
Фельдшпатизированные силлиманитовые кристаллические сланцы	44	1,2—10,0	3,9	1,6
Мигматизированные силлиманитовые кристаллические сланцы и гнейсы	33	2,8—18,0	7,5	1,5
Гранито-гнейсы	43	0,3—10,0	1,5	2,3
Плагиогранито-гнейсы	35	0,3—5,0	1,2	2,4



Фиг. 23. Отношение  $[\text{Hg}]_{<450^\circ\text{C}} : [\text{Hg}]_{>450^\circ\text{C}}$  в образцах магнетита, гематита и кварца из различных метаморфических зон

Хл — зона развития хлорита, Би — биотита, Гр — граната, Ст — ставролита, Силл — силлиманита. 1 — гематит (Ге); 2 — магнетит (Маг); 3 — кварц (Кв)

вича и Рида (Jovanovic, Reed, 1968). Они изучали регионально метаморфизованные пелитовые сланцы северо-восточного Вермонта (район Бёрк), а также образцы джеспиллитовой формации в районе Верхнего озера (Мичиган), главным образом по отдельным минералам — в биотите, гранате, ставролите, силлиманите, мусковите, магнетите, гематите и кварце. Содержание ртути в этих минералах изменяется от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-5}\%$ , и в единичных случаях<sup>1</sup> достигают  $(1-2,5) \cdot 10^{-4}\%$ ; авторы отмечают, что закономерного изменения в содержании ртути не отмечается. Все эти минералы подвергались ступенчатому нагреванию при температурах от 110 до 1200°С. Было установлено, что по мере увеличения метаморфизма количество ртути, выделяющейся при низкой температуре (до 450°С), уменьшается, но соответственно увеличивается количество ртути, выделяющейся при высокой температуре (больше 450°С); другими словами, по мере увеличения степени метаморфизма уменьшается отношение  $[\text{Hg}]_{<450^\circ\text{C}} : [\text{Hg}]_{>450^\circ\text{C}}$ . Например, для магнетита из двух зон хлоритовой фации, с более низкой и более высокой степенью метаморфизма, это отношение равно 17 и 6,3 соответственно, а для магнетита, отобранного из силлиманитовой фации, оно равно 1,2 (фиг. 23). Подобная же тенденция наблюдается у гематита и кварца. Для некоторых минералов (например, биотита) наблюдаются отклонения, для которых авторы приводят неоднозначные объяснения. Эта зависимость форм нахождения ртути от степени метаморфизма чрезвычайно интересна, так как позволяет использовать ртуть как геологический термометр, но требует подтверждения значительно большим аналитическим материалом.

Приведенные выше данные позволяют сделать важный для понимания миграции ртути вывод — об отсутствии заметного обеднения пород ртутью при процессах прогрессивного метаморфизма, как регионального, так и локального.

<sup>1</sup> Причины появления здесь повышенных содержаний нам неясны.

## РТУТЬ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Поведение ртути в гидротермальном процессе — большой и сложный вопрос; к решению его подходят с различных позиций — геологических, экспериментальных, расчетных термодинамических и др. Мы не будем касаться всех сторон этого аспекта, а остановимся лишь на некоторых из них, по которым получен собственный оригинальный материал. Соответственно, в этом разделе рассмотрено поведение ртути в современных гидротермах различного состава и различных условий формирования и современное образование ртутной минерализации, показаны пределы концентраций ртути в сульфидных месторождениях различного вещественного состава и выявлены минералы-концентраторы ртути, описаны литературные данные и результаты собственных исследований по изоморфизму ртути, приведены данные по изотопному составу серы ртутных месторождений. На основании этих материалов, а также данных, описанных в предыдущем разделе, о поведении ртути в различных геосферах, приводятся некоторые соображения по поводу генезиса ртутных месторождений.

Далее рассматривается поведение ртути в зоне пипергенеза сульфидных месторождений и в заключение — ртутнометрический метод поисков. Мы не ставили своей задачей рассмотреть весь богатый материал, полученный в последние годы многочисленными исследователями по ореолам рассеяния ртути, это может составить самостоятельное большое исследование, а хотели показать лишь теоретические предпосылки этого метода, подчеркнуть его универсальность и на некоторых примерах, изученных нами ранее, показать его применимость. В заключение описания этого метода приведены методические рекомендации по отбору, хранению и анализу проб, весьма существенные для получения правильной информации.

## РТУТЬ В СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАХ

В 1967 г. опубликована прекрасная сводка Уайта (White) по металлоносным, в том числе ртутоносным, термам мира. Дополнением к ней могут служить наши данные по гидротермам ряда районов Советского Союза, а также по современному формированию ртутной минерализации в пределах Курило-Камчатской вулканической области.

Ртутоносность гидротерм устанавливалась по данным изучения распределения ртути в жидкой и газовых фазах и продуктах их отложения, а также в гидротермально измененных ими породах. Рассмотрение гидротермально измененных пород в этом плане имеет особо важное значение, так как позволяет судить о масштабе привноса ртути и, соответственно, о рудообразующей деятельности гидротерм.

Нами изучены гидротермы различного состава и различных условий формирования в основном на Камчатке и о-вах Курильской гряды — Парамушире и Кунашире — и в небольшом объеме на Кавказе, Средней Азии и Северо-Востоке (Айдиньян и др., 1970). Описание приводит согласно классификации минеральных вод по газовому составу, разработанной В. В. Ивановым, А. М. Овчинниковым и Л. А. Яроцким (1960). На территории СССР они выделяют четыре провинции минеральных вод, где известны современные термы: I — провинция сероводородно-углекислых, углекислых и азотно-углекислых терм областей современного вулканизма; II — провинция углекислых вод областей молодой магматической деятельности; III — провинция азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений; IV — провинция азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и складчатых областей. А. М. Овчинников (1957) отмечает, что среди такого большого разнообразия вод земной коры только два типа в той или иной мере связаны с магматическими очагами: сероводородно-углекислые термы фумарольного типа и углекислые термы.

### **Сероводородно-углекислые, углекислые и азотно-углекислые термы областей современного вулканизма (Камчатка и Курильские острова)**

Эти термы формируются в чрезвычайно специфических условиях активного вулканизма, что приводит к появлению вод, не встречающихся ни в каких других геологических образованиях. С гидрогеологической точки зрения (Овчинников, 1961) участки вулканов представляют собой сложные бассейны подземных вод, находящиеся в условиях магматогенного геотермического режи-

ма и имеющие двухэтажное строение. В нижнем этаже, в сфере влияния современных вулканических очагов, формируются сильно перегретые, в основном азотно-углекислые воды (с небольшой примесью сероводорода). На Камчатке к этому типу относятся изученные нами Паужетские термы, Больше-Баннные, термы Долины Гейзеров и Киреунские, а в пределах Курильских островов — термы Горячего пляжа (о-в Кунашир) и др. В верхнем этаже, под непосредственным воздействием вулканических газов, образуются кислые сероводородно-углекислые воды. Среди рассмотренных к этому типу относятся воды, сформированные в массивах активных вулканов Менделеева и Головнина (о-в Кунашир), Эбеко (о-в Парамушир), Заварицкого (Симушир) и др. Весьма широко распространены в этой провинции также углекислые термы (Налычевские, Таловые, Краеведческие и Оксинские — на Камчатке). Многие из них содержат повышенное количество мышьяка. В отличие от азотно-углекислых и сероводородно-углекислых вод они возникают только на некотором расстоянии от действующих вулканов. Они имеют много общих черт с подобными минеральными водами других районов Советского Союза, где проявлен молодой вулканизм.

В отношении генезиса термальных вод областей современного вулканизма существуют значительные разногласия. Одни исследователи — Б. И. Пийп (1937), Г. М. Власов (1964), С. И. Набоко (1959) и другие — придают большое значение вулканическим газам, выделяющимся из магматического очага, которые, растворяясь в подземных водах, создают различные типы вод. Некоторые полагают, что часть воды также ювенильного происхождения. Другие исследователи отводят важную, если не главную роль в формировании этих терм подземным водам. Эти идеи развиваются школой А. М. Овчинникова (1961). Он считает, что вулканическое извержение вовлекает в свою сферу подземные воды, вместе с которыми поступают и растворенные в них соли, которые, разлагаясь при высоких температурах, являются дополнительным источником вулканических газов. Формирование азотно-углекислых гидротерм этой провинции А. М. Овчинников и В. В. Иванов рассматривают как типичные азотные термы, сформировавшиеся за счет выщелачивания вулканогенно-осадочных отложений с некоторым участием морских вод третичных отложений. Насыщение их углекислотой они объясняют процессами глубинного термометаморфизма горных пород в сфере влияния современных вулканических очагов. Вопрос о составе рудных компонентов еще более сложный. Если для железа и алюминия их заимствование из вмещающих пород не вызывает сомнения, то для халькофильных элементов этот вопрос спорный.

Сероводородно-углекислые термы. Поскольку эти термы формируются под непосредственным воздействием вулканических газов хлористо-сернистого-углекислого и сернисто-

углекислого состава, вначале приведем данные о распределении Hg в конденсатах пара и газах тех вулканов, которые выделяют в настоящее время газы такого состава. К таким вулканам относятся Безымянный, Мутновский, Авачинский и Швелуч на Камчатке и Эбеко, Менделеева и Головнина на Курильских островах. В составе этих газов преобладает углекислый газ, отмечаются сероводород, сернистый газ и хлористый водород; содержание этих компонентов сильно изменяется даже в пределах одного вулкана. Различие в составе фумарольных газов отражается, соответственно, и на составе конденсатов. Они представляют собой сложные, кислые растворы, в которых наряду с главными компонентами — хлор- и сульфат-ионами присутствует сульфит, тиосульфат, сероводород и свободная сера. Общая минерализация сильно варьирует от десятых долей грамма (вулканы Менделеева и Головнина) до 31 г/л (в активной воронке Мутновского вулкана).

Содержание ртути в конденсате пара в большинстве проб равно  $n \cdot 10^{-6}$  г/л (табл. 42); самое высокое значение —  $7,2 \cdot 10^{-5}$  г/л — отмечено в пробе, отобранной в наиболее высокотемпературных условиях ( $500^\circ\text{C}$  — в активной воронке Мутновского вулкана). Содержание ртути в газах в различной степени повышено по сравнению с атмосферным<sup>1</sup> и изменяется от  $3 \cdot 10^{-7}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>; максимальная цифра относится к парогидротермам вулкана Менделеева, формирующим ртутную минерализацию. Надо иметь в виду, что эти цифры, очевидно, занижены, так как в прокачиваемом вулканическом газе, судя по количеству азота, который обычно считают воздушного происхождения, значительна примесь атмосферного воздуха — до 50%; кроме этого, часть ртути высаживается с серой на выходе фумарол, а масштабы отложения вулканической серы бывают значительны.

Содержание ртути в фумарольной сере заметно повышено по сравнению с серой, в образовании которой вулканические процессы не принимают участие; если в первом случае оно равно  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$  (см. табл. 42), то во втором — меньше  $1 \cdot 10^{-5}\%$ <sup>2</sup> (серные месторождения Раздольнинское в Предкарпатье, Шор-су в Средней Азии, терриконы угольных шахт Подмосковного бассейна). Для фумарольной серы намечается зависимость содержания ртути от температуры фумаролы, из которой она выделилась. Так, на Авачинском вулкане в сере, отобранной из фумаролы с высокой температурой ( $800^\circ\text{C}$ ), ртуть содержится в количестве  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , а при  $400^\circ\text{C}$  и ниже —  $(1-3) \cdot 10^{-5}\%$ , на вулкане Безымянном в фумаролах с температурой  $250-300^\circ\text{C}$  сера содержит  $(1,5-2,5) \cdot 10^{-4}\%$  ртути, а при  $100^\circ\text{C}$  —  $6 \cdot 10^{-6}\%$ . Несколько особняком стоят вулканы о-ва Кунашир — Менделеева и Головнина,

<sup>1</sup> Как указывалось выше, содержание ртути в атмосферном воздухе обычно составляет  $n \cdot 10^{-8}$  г/м<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Предел чувствительности при анализе этих проб.

Содержание ртути в вулканических эксгаляциях: конденсате пара, газах и фумарольной сере

Вулкан	Фумарола	Год отбора пробы	T°, C	Содержание ртути		
				в конденсате, г/л	в газе, г/м³	в сере, %
<b>Камчатка</b>						
Безымянный	Гремучая, на дне кратера	1964	300	—	3·10 <sup>-7</sup>	(1,5—2,5)·10 <sup>-4</sup> (2)*
		1962	250	1,5·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-7</sup>	
Шевелуч	Район купола Суелич	1962	100	—	—	6·10 <sup>-6</sup>
	Центральные фумаролы	1954	280	6·10 <sup>-6</sup>	—	(1,5—2,5)·10 <sup>-4</sup> (2)
	Район бывших Центральных фумарол	1962	100	1·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-6</sup>	—
Авачинский	Дно кратера	1966	150	1,5·10 <sup>-6</sup>	—	—
	То же	1964	800	—	—	1·10 <sup>-4</sup>
	То же	1964	400	2·10 <sup>-6</sup>	—	2,5·10 <sup>-5</sup>
	Малая Серная — на внутренней стенке кратера	1963	110	2,5·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>-7</sup>	(1,5—3,5)·10 <sup>-5</sup> (2)
Мутновский	Большой Сурьянный гребень на вершине кратера	1962	90	—	—	1·10 <sup>-5</sup>
	Дно активной воронки	1963	500	7,2·10 <sup>-5</sup>	—	—
	Фумарольные поля	1964	320	1,5·10 <sup>-6</sup>	—	—
		1964	230	7·10 <sup>-6</sup>	—	—

Кихпинч	Фумаролы у подножья вулкана	1964	122	1,4·10 <sup>-5</sup>	—	—
		1964	100	7,5·10 <sup>-6</sup>	—	—
		1964	96—100	1·10 <sup>-6</sup>	—	(2—3)·10 <sup>-5</sup> (2)
		1962	100	—	—	3·10 <sup>-4</sup>
<b>Курильские острова</b>						
Эбеко	Ревущие	1962	100	8,5·10 <sup>-7</sup>	1,5·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>
		1962	—	2,5·10 <sup>-6</sup>	—	—
		1962	120	5·10 <sup>-7</sup>	—	(1—3)·10 <sup>-5</sup> (3); 6·10 <sup>-4</sup>
Менделеева	Северо-восточное фумарольное поле	1962	100—110	—	—	(1,5—2)·10 <sup>-5</sup> (3)
		1964	99	3·10 <sup>-6</sup>	4·10 <sup>-6</sup>	(2—6)·10 <sup>-4</sup> (2)
		1964	100	(3—4)·10 <sup>-6</sup> (3)	—	2·10 <sup>-5</sup> —2·10 <sup>-4</sup> (3)
Головинна	Фумаролы в кальдере у подножья Центрального восточного купола	1962—	97—98	2·10 <sup>-6</sup>	—	1·10 <sup>-5</sup> —7,5·10 <sup>-4</sup> (2)
		1964				

\* В скобках указано число проб.

где фумаролы, хотя и низкотемпературные, но отлагают серу с повышенным содержанием ртути. Эти вулканы характеризуются накоплением ртути во всех продуктах магматической деятельности вплоть до образования ртутной минерализации на вулкане Менделеева.

На выходе некоторых из фумарол наблюдаются вулканические возгоны сульфатов (кальция, железа, магния, алюминия, натрия) и хлоридов (аммония и железа). Содержания в них ртути изменяются от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ; зависимость от температуры менее четкая, чем по сере, но все случаи повышенных значений ртути в этих минералах ( $7 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$ ) отмечены для фумарол с более высокой температурой ( $>270^\circ\text{C}$ ). Таким образом, отчетливо наблюдается принос ртути с вулканическими эманациями.

Переходя к рассмотрению сероводородно-углекислых вод, образующихся под непосредственным воздействием этих эманаций, надо отметить, что они характеризуются наличием свободных сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), что обусловило низкие значения рН, сложным катионным составом и большими концентрациями железа и алюминия. Содержание ртути в этих водах изменяется от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  г/л. В целом содержание ртути в водах термальных источников несколько ниже, чем в конденсатах пара вулканических газов; если в конденсатах в подавляющем большинстве случаев оно равно  $n \cdot 10^{-6}$  г/л, то в термальных источниках это значение встречено лишь в 4 пробах из 19 проанализированных. В отложениях серы этих источников, образующейся за счет окисления сероводорода, в отличие от фумарольной содержания ртути обычно низкие, меньше  $2 \cdot 10^{-5}\%$ .

В источниках и ручейках, вытекающих из источников, наблюдаются отложения гидратов окисей алюминия и железа, сорбирующая способность которых, как известно, велика. Содержание ртути в таких отложениях в районе вулканов Менделеева и Головина повышено и находится в пределах  $1 \cdot 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ . Повышенные содержания до  $1 \cdot 10^{-3}\%$  отмечаются и в гидроокислах алюминия речки Юрьева (о-в Парамушир), дренирующей в верховьях термальные водопрооявления вулкана Влодавца.

В месте выхода источников иногда образуются грязевые котлы, где так называемая грязь местами обогащена сульфидами железа. В этих грязях также установлены повышенные содержания ртути ( $2 \cdot 10^{-5}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ ) как за счет сорбирующей роли глинистых минералов, так и за счет совместного высаживания ее с сульфидами железа. Образование этих грязей — процесс гидротермального изменения пород под воздействием высокоагрессивных сероводородно-углекислых терм. Этот процесс приводит к тому, что огромные массы вулканических пород превращаются в опалиты с алунином и каолинитом, иногда со значительными концентрациями сульфидов железа. Такого типа породы известны на

вулканах Менделеева, Головнина, Эбеко. На вулканах Менделеева и Головнина измененные породы изучались нами наиболее подробно. Они представлены в различной степени опализованными породами с незначительным количеством алунита, часто с вкрапленностью и прожилочками серы. В этих породах отмечаются сульфиды железа. Содержание ртути в опализованных породах значительно повышено, обычно  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$ , как на вулкане Менделеева, где отмечается киноварная минерализация, так и на вулкане Головнина, где она не установлена. В мономинеральных пробах сульфидов железа из этих пород содержания ртути более высокие: для сольфатарных полей вулкана Головнина  $n \cdot 10^{-4}$  —  $n \cdot 10^{-3}\%$ , для вулкана Менделеева  $n \cdot 10^{-4}$  —  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ .

Гидротермальный процесс, подобный тому, который происходит в настоящее время на вулканах Менделеева, Головнина и Эбеко, в прошлом приводил к образованию вторичных кварцитов с серой, алунитом и сульфидами (Набоко, 1963). Примером является месторождение «Серное кольцо» на о-ве Парамушир. Гидротермально измененные породы здесь приурочены к кальдере вулкана Вернадского; установлена зональность в размещении этих пород, проявляющаяся в смене с глубиной зоны опалитов и кварцитов кварцево-алунитовыми и кварцево-гидрослюдистыми породами (Набоко, 1963; Аверьянов, 1966); характерно широкое, но неравномерное развитие сульфидов железа — пирита и марказита. Результаты анализа на ртуть показали, что во всех типах кварцевых зон содержание ртути в породах повышено, но распределяется она крайне неравномерно; ее содержание изменяется в пределах  $1 \cdot 10^{-5}$  —  $6 \cdot 10^{-4}\%$ , достигая  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Содержание ртути в пиритах из разных зон всегда повышено по сравнению с породами и находится в пределах  $2 \cdot 10^{-4}$  —  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . Нами анализировалось также несколько проб алунитовых кварцитов с вулкана Зимина (Камчатка), которые также показали повышенные содержания ртути в  $(3-6) \cdot 10^{-5}\%$ .

Таким образом, формирование опалито-кварцитовых пород в пределах Курило-Камчатской зоны в прошлом и настоящем сопровождается накоплением ртути, причем, как следует из приведенных выше цифр, содержания ртути в водах, из которых происходила ее концентрация, были низкие:  $n \cdot 10^{-6}$  —  $n \cdot 10^{-5}$  г/л.

Углекислые термы. Характерным представителем этого типа вод являются Налычевские источники (Восточно-Камчатская вулканическая зона). Воды имеют хлоридно-кальциево-натриевый состав, минерализацию около 5 г/л, содержание мышьяка 8 мг/л, pH — 6,4, температуру — до 75°С (Аверьев, 1960; Иванов, 1961). Газовый состав на 94% представлен углекислым газом. На выходе источников образуются осадки, состоящие из карбонатов кальция и гидроокислов железа, с примесью гелей кремнезема и — в небольшой степени — гидроокислов марганца. Они содержат значительные количества мышьяка (от 0,  $n$  до  $n\%$ ),

который находится в виде окисных соединений — гайденгерита и скородита (Набоко, 1959). Вокруг одного из грифонов (Большой котел) эти осадки образовали мощный травертиновый купол диаметром 25 м и высотой 2 м.

Содержание ртути в водах, по данным детального опробования скважин и источников, низкое;  $4 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$  г/л; такое же содержание отмечается в конденсате пара ( $5 \cdot 10^{-7}$ — $3,3 \cdot 10^{-6}$  г/л), а в газовой составляющей оно значительно повышено по сравнению с атмосферным и равно  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1,8 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>; это весьма высокие значения среди встреченных нами. В то же время в отложениях источников и в травертинах Большого котла содержание ртути низкое ( $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$  %).

К Налычевским водам чрезвычайно близки воды Краеведческих и Таловских источников, которые представляют собой очаги разгрузки той же водонапорной системы. Содержание в них ртути  $7,7 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$  г/л. Содержание ртути в осадках также низкое и равно  $(4-7) \cdot 10^{-6}$  %.

Причина малых содержаний ртути в осадках этих вод при значительных ее количествах, обнаруженных в газовой фазе, по-видимому, заключается в том, что в водах здесь практически отсутствует сероводород, и ртуть поэтому не высаживается и уходит в газовую фазу; а мышьяк, присутствующий в значительных количествах в воде, высаживается в виде окисных соединений.

Вмещающие вулканогенные породы преимущественно андезитового состава пропилитизированы растворами, по-видимому, близкими по составу современным термам. При этом в верхней части разреза наблюдается развитие карбонатов, ниже окварцевание, а глубже появляется эпидот. Содержание ртути в этих породах в пределах  $5 \cdot 10^{-6}$ — $1,8 \cdot 10^{-5}$  %, в среднем  $1 \cdot 10^{-5}$  % и с глубиной закономерно не изменяется. Исключение из этих проб составляет пирит, где содержание ртути  $9 \cdot 10^{-5}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}$  %. Таким образом, такого типа углекислые термы могут быть отнесены к числу ртутоносных, но потенциальная рудоносность в рассматриваемом случае (Налычевские термы) не реализована ввиду отсутствия сероводорода.

Азотно-углекислые парогидротермы. В областях современного вулканизма эти термы характеризуются однотипным составом: небольшой минерализацией (до 4,5 г/л), преобладанием хлоридов среди анионов при ничтожном содержании сульфатов и натрия среди катионов, высокой концентрацией кремнекислоты (до 600 мг/л) и часто повышенным содержанием бора. В приповерхностной зоне вследствие дегазации и парообразования из вод уходят CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S и воды приобретают щелочную реакцию. Паровые дериваты термальных вод имеют чрезвычайно низкую минерализацию — 0,0 п г/л, pH=8 и ниже. Иногда на выходе паровой струи образуются котловинообразные воронки — грязевые котлы, где такие газы, как CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>S, растворяют-

ся в конденсате, а при окислении сероводорода образуются сульфатные воды низкой минерализации.

Азотно-углекислые парогидротермы на глубине имеют температуру до  $200^{\circ}\text{C}$  и выше и образуют крупные водоносные трещинные системы и артезианские горизонты пластово-трещинных вод. На поверхности они имеют вид мощных кипящих многодебитных источников с гейзерным режимом. Среди изученных гидротерм к этому типу вод относятся Паужетские, Узонские, Долины Гейзеров, Больше-Баннные, Киреунские — на Камчатке и Горячего пляжа и Столбовые — на о-ве Кунашир.

Содержания ртути в хлоридно-натровых водах различных районов обычно равны  $(4-8) \cdot 10^{-7}$  г/л, и только для кальдеры Узон отмечаются более высокие значения:  $n \cdot 10^{-6}$  до  $1,4 \cdot 10^{-5}$  г/л. Содержание ртути в паре для каждого опробованного источника или скважины соответствует в пределах точности анализа ее количеству в воде. В водах грязевых котлов содержания ртути более низкие,  $< 2 \cdot 10^{-7}$  г/л, за счет того, что основная ее часть сорбируется глинистыми образованиями грязевого котла и соосаждается в них с пиритом. Глинистые осадки обычно содержат  $n \cdot 10^{-5}$ ,  $n \cdot 10^{-4}\%$  ртути, а пириты —  $n \cdot 10^{-4}$  —  $n \cdot 10^{-3}\%$  до 0,08% (кальдера Узон). Содержание ртути в газовой фазе азотно-углекислых гидротерм  $7,5 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup> (Паужетка),  $3,5 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup> (Горячий пляж),  $1 \cdot 10^{-6}$  —  $2,5 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup> (кальдера Узон). О переносе в газовой фазе свидетельствует также некоторая ее концентрация в осадках парогазовой смеси, отобранных на участке стыков труб и задвижках отопительной системы Больших Баннных источников; так, в карбонатах кальция, отложениях  $\text{SiO}_2$  и натеках  $\text{NaCl}$  отмечается  $n \cdot 10^{-5}\%$  ртути.

Вмещающие породы в различной степени изменены. На современных термальных площадках они превращены в пестроокрашенные глины, основным минералом которых является каолин, к которому в красных глинах примешивается гидрогематит, а в голубовато-серых — пирит; кроме того, отмечается опал и алунит; это, по С. И. Набоко (1963), зона каолинизации. Содержание ртути в этих породах аналогично таковому в грязях грифонов,  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$ .

Ниже зоны каолинизации или аргиллизации расположена зона своеобразных пропилитов с цеолитом. Наиболее детально она изучена в районе Паужетских гидротерм. С. И. Набоко (1963) разделяет ее на две: зону цеолитизации — до глубины 250 м и зону пропилитизации до глубины 800 м. В зоне цеолитизации основным вторичным минералом является цеолит, в меньшей степени развит адуляр, нередко — кальцит; хлорит и пирит редки. В зоне пропилитизации цеолит и адуляр встречаются реже, а чаще — хлорит, кальцит и пирит, отмечаются пренит, эпидот. Содержания ртути в породах в зоне цеолитизации изменяются в пределах  $2 \cdot 10^{-6}$  —  $3 \cdot 10^{-5}\%$ , в зоне пропилитизации  $2 \cdot 10^{-6}$  —  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , соот-

ветственно, средние для них очень близки и равны  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ . В отдельных случаях отчетливо наблюдается связь повышенных содержаний ртути с более пиритизированными участками, а в мономинеральных пробах пирита из обеих зон они составляют  $(1,5-4) \cdot 10^{-4}\%$ . Такие же значения отмечены в различных типах пропилитизированных пород Серного Кольца и Больших Банных источников. Все эти процессы гидротермального метаморфизма происходят под действием высокотермальных, хлоридно-натриевых гидротерм, содержащих азот, углекислый газ и в подчиненном количестве сероводород, но связать детали процесса с дифференциацией этих вод в настоящее время трудно. Наиболее отчетливо такую взаимосвязь можно видеть лишь для зоны каолинизации, где гидротермальные изменения происходят под воздействием кислых сульфатных вод, образующихся при конденсации газов, отделившихся на некоторой глубине, и окислении сероводорода до серной кислоты. Судя по содержаниям ртути в конденсатах пара, содержание ртути в этих водах было такое же, как и в исходных гидротермах.

### Провинция углекислых вод областей молодой магматической деятельности

В состав этой провинции входят области с различными геологоструктурными условиями; общим для них является проявление молодых магматических процессов позднегерцинского и раннечетвертичного возраста. Появление углекислоты обусловлено глубинными термометаморфическими процессами в сфере магматических очагов. В составе углекислых минеральных вод могут участвовать воды различных генетических типов: как инфильтрационные воды выщелачивания, так и несколько измененные седиментационные воды морского типа. Это не исключает заимствования некоторых элементов, например мышьяка, из магматического очага (Овчинников, 1960).

К типу углекислых терм относятся Кавказские минеральные воды. Они подробно изучены А. М. Овчинниковым (1948), а впоследствии И. Я. Пантелеевым (1960). Опробованные скважины в районе Эссентуков и Пятигорска выводят термальную воду из водоносного горизонта доломитизированных известняков валанжина. Состав их близок и отвечает хлоридно-гидрокарбонатным натриево-кальциевым водам с большим содержанием сульфатов, с минерализацией около 7 г/л, содержанием  $\text{CO}_2$  — 0,7 г/л, рН=6,7; температура для этих скважин равна 50—60°С. Содержание ртути в воде —  $(2-3) \cdot 10^{-7}$  г/л, в газе одной из скважин —  $1,5 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup>, а в травертинах на выходе этой скважины —  $1 \cdot 10^{-6}\%$ .

В условиях сложной тектоники высокоминерализованные углекислые воды валанжинских известняков, поднимаясь по текто-

ническим трещинам, смешиваются с маломинерализованными водами более высоких горизонтов и несколько метаморфизуются. Примером таких вод являются Железноводские минеральные источники: Славяновский и Смирновский. По составу это сульфатно-гидрокарбонатные, кальциево-натриевые воды, минерализация их равна 3,5 г/л, рН=6,4—6,9; температура 51—54° С. Содержание ртути в воде обоих источников также очень низкое,  $2 \cdot 10^{-7}$  г/л.

Обособленную группу в рассматриваемой провинции составляют углекислые мышьяковистые воды. В пределах СССР они детально изучены В. В. Аверьевым (1960). Главными представителями их являются Джульфинские воды в Закавказье и Синегорские на Сахалине<sup>1</sup>. Первая группа вод является термальной, вторая — холодной. Все они представляют собой артезианские воды глубокой циркуляции, сформировавшиеся в зонах молодой альпийской складчатости. В районах выхода Джульфинских и Синегорских источников известно реальгар-аурипигментное оруденение. Эти воды характеризуются значительной минерализацией (до 25 г/л) и имеют хлоридно-натриевый или хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый состав. Их ионно-солевой состав имеет много общих черт с другими минеральными водами соответствующих районов. Формирование их связано с преобразованием древних захороненных морских вод. Что касается обогащения этих вод мышьяком, В. В. Аверьев (1960) убедительно доказал, что рудная минерализация, известная в пределах некоторых источников этой группы, не может поставлять мышьяк в воды, а, наоборот, существующие мышьяковистые воды являются непосредственными приемниками древних рудоносных растворов. Обогащение вод мышьяком В. В. Аверьев связывает с магматической деятельностью (собственно магматический или термометаморфический источник). Подобную точку зрения высказывал А. М. Овчинников (1960).

Содержание ртути в водах Джульфинских вод изменяется от  $6 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  г/л (температура опробованных вод 19—53° С). В травертинах с различной концентрацией мышьяка, от <0,1 до 8,5%, содержание ртути изменяется от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $6 \cdot 10^{-5}$ %, причем корреляции между содержаниями ртути и мышьяка не установлены. Некоторая зависимость намечается от температуры воды, из которой отлагаются карбонатные осадки: в источниках с температурой 18—25° С содержание ртути в осадках равно  $(2-7) \cdot 10^{-6}$ %, а в отложениях вод термальной скважины (температура 53° С) подавляющая часть проб имеет значение  $n \cdot 10^{-5}$ %. В мономинеральных пробах сульфидов мышьяка, отобранных на участке выхода источников, содержание ртути  $n \cdot 10^{-5}$ %.

<sup>1</sup> К этой же группе относятся описанные выше Налычевские термы на Камчатке.

Содержание ртути в водах Синегорских источников так же, как и в Джульфинских водах, не превышает  $2 \cdot 10^{-6}$  г/л (температура воды 7—11° С); близкие значения отмечаются и в сульфидных мышьяка, до  $1 \cdot 10^{-4}$ ‰.

### Провинция азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений

Азотные термы относятся к числу наиболее распространенных типов минеральных вод. По своему характеру они являются водами выщелачивания атмосферного происхождения и формируются вне генетической связи с вулканическими и термометаморфическими процессами. Они приурочены к областям интенсивных современных и четвертичных поднятий, характеризующихся развитием крупных разрывных нарушений. Наличие нарушений — определяющий фактор в формировании такого типа термальных вод. Они встречаются преимущественно в пределах метаморфических и магматических пород. Среди изученных к ним относятся термальные источники Камчатки, приуроченные к зоне Центрально-Камчатского глубинного разлома и относящиеся к группе азотных щелочных терм областей раннечетвертичного вулканизма (по Б. В. Иванову, 1961), и источники Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) и Тальские (Магаданская обл.) — представители терм более древних платформенных и горноскладчатых областей. Все они представляют собой азотные слабоминерализованные, щелочные, кремнистые, натриевые воды различного анионного состава.

Принципиально иную группу представляют хлоридные кальциево-натриевые термы значительно более высокой минерализации (до 35 г/л). Они являются метаморфизованными древними морскими водами, выходящими по зонам разломов из трещин изверженных и метаморфических пород. По своему происхождению они ближе к водам следующей провинции. К описанной группе относятся Чаплинские источники на Чукотском полуострове.

Как следует из табл. 43, содержания в них ртути  $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-6}$  г/л и не превышают  $4 \cdot 10^{-5}$  г/л. Эта величина зафиксирована и в Апапельских источниках, где известно современное отложение сульфидов ртути. Меньшие значения,  $(6-7) \cdot 10^{-7}$  г/л, отмечены в Двухюрточных источниках, где происходит образование ртути содержащего пирита. Такие же содержания ртути описаны В. И. Виноградовым (1964) для рудоносных терм Северного Тянь-Шаня, содержащих, кроме того, до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  г/л молибдена и  $n \cdot 10^{-5}$  г/л мышьяка. Наиболее низкие содержания ртути наблюдаются в тех случаях, когда на выходе гидротерм образуются грязевые котлы, в которых глинистые осадки сорбируют ртуть или она высаживается в них в виде сульфидов. Такой процесс осаждения ртути сероводородом происходит из вод даже с

Содержание ртути в гидротермах провинции азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений

Термы	T, °C	Содержание ртути в воде, г/л
Азотные щелочные термы в пределах области раннечетвертичного вулканизма		
Камчатка		
<i>Паратунско-Начикинский район</i>		
Нижне-Паратунские	52—64	$(1-2,5) \cdot 10^{-6}$
Средне-Паратунские	55—70	$6 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
Малкинские	83	$6 \cdot 10^{-7}$
Начикинские	51—75	$1 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$
<i>Анавайско-Киреунский район</i>		
Апальские	95	$9 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$
Анавайские	50	$3 \cdot 10^{-7}$
Двухюрточные	75	$(6-7) \cdot 10^{-7}$

Азотные щелочные термы в пределах древних платформенных и горноскладчатых областей

Южный Тянь-Шань		
Ходжа-Оби-Гарм	96	$3 \cdot 10^{-6}$
		$2 \cdot 10^{-6}$ — в конденсате
Северный Тянь-Шань *		$(5-9) \cdot 10^{-7}$
Магаданская обл., Тальские термы	89	$5 \cdot 10^{-7}$
Чукотский полуостров		
Чаплинские источники	70—74	$7 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$

\* Данные В. И. Виноградова (1964<sub>2</sub>).

низкой концентрацией ртути в Паратунских и Начикинских гидротермах. Роль сорбента выполняют также гидроокислы железа (Малкинские источники и др.). Содержание ртути в газовой фазе замерено в двух случаях: в Чаплинских источниках оно равно  $2 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup>, а в Апальских источниках зафиксировано максимальное ее содержание  $(2,6-7,6) \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>.

**Провинция азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и складчатых областей**

В эту провинцию входят минеральные воды, приуроченные к платформенным, предгорным и межгорным артезианским бассейнам. В зависимости от газового состава выделяются два основных типа минеральных вод: 1) азотные и 2) азотно-метановые и

метановые. Азотные воды по своему происхождению являются преимущественно инфильтрационными атмосферными водами, их ионный состав определяется процессами выщелачивания осадочных отложений. К этому типу относится термальная вода Приташкентского артезианского бассейна, которую выводит скважина пос. Луначарского в районе Ташкента.

Метановые и азотно-метановые воды относятся преимущественно к сильнометаморфизованным водам морского типа. Обогащение метаном связано с современными или прошедшими биохимическими процессами и обусловлено наличием нефтяных и газовых месторождений или рассеянного органического вещества в породах. Важной особенностью является присутствие в значительной группе этих вод сероводорода, образующегося в результате биохимических процессов восстановления сульфатов в битуминозных и нефтеносных породах. К этой группе относятся воды нефтеносных районов Предкавказья (в частности, в Кубанской и Грозненской областях) и Западной Туркмении (район п-ова Челекен и др.).

Из табл. 44 следует, что содержание ртути в рассматриваемых гидротермах не превышает  $2 \cdot 10^{-6}$  г/л. Остановимся несколько подробнее на Челекенских гидротермах. Повышенный интерес к ним обусловлен тем, что в этих водах установлены чрезвычайно высокие содержания свинца, цинка, меди и кадмия: миллиграммы и десятки миллиграммов на литр (Лебедев, Никитина, 1968), а в обсадных трубах скважин и системе перекачки известны отложения самородного свинца, сфалерита, мельниковита, пирита, а также барита и арагонита.

Таблица 44

Содержание ртути в провинции азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и складчатых областей

Провинция	Район	Т, °С	Содержание ртути	
			в воде, г/л	в газе, г/м <sup>3</sup>
Приташкентский артезианский бассейн	Скважина пос. Луначарского	60	$6 \cdot 10^{-7}$	—
Северный Кавказ	Троицкая площадь	50—76	$(4-5) \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Кубанская обл.	Октябрьская площадь	60—84	$(1-2) \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Грозненская обл.	Челекен	36—80	$1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$	$(1-6) \cdot 10^{-7}$
Западно-Туркменская водонапорная система	Боя-Даг	51—53	$(1-6) \cdot 10^{-7}$	—
	Котур-тепе	45—50	$(2-5) \cdot 10^{-7}$	—

Содержания ртути в этих водах<sup>1</sup> (по 15 скважинам) составляют  $1 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}$  г/л, а в газовой фазе достигает  $6 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup>.

Что касается самородного свинца и сульфидных образований, то содержания в них ртути изменяются от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ . Интересна такая закономерность: содержание ртути в этих образованиях — максимально в обсадных трубах на выходе скважины, а далее, в системах труб и чанах, оно значительно ниже. Очевидно, основная ее часть высаживается вначале, а затем ее остается столь мало, что она уже не может заметно обогатить даже сульфидные образования, в том числе такой концентратор ртути, как сфалерит. Низкие содержания ртути отмечаются в арагоните и барите (меньше и равно  $1 \cdot 10^{-6}\%$ ). Это тоже показатель обедненности вод ртутью, так как известно, что сфалерит среди рудных и барит среди нерудных наиболее благоприятны для накопления в них ртути. Поэтому, хотя эти воды обогащены халькофильными элементами, из-за обедненности ртутью они не смогли обогатить ею вмещающие породы и образовать первичные ртутные ореолы, которые характерны для многих типов сульфидных месторождений; в пределах вмещающей красноцветной толщи содержание ртути лишь  $5 \cdot 10^{-7}$ — $6 \cdot 10^{-6}\%$ .

Обобщенная сводка данных о распределении ртути в современных гидротермах, формирующихся в различных геохимических и гидрогеологических условиях, приведена в табл. 45.

В заключение описания вод этой провинции кратко остановимся на водах грязевых вулканов, так как в последнее время некоторые исследователи (Карасик, Морозов, 1966; Морозов, 1965; Поярков, Нетреба, 1967) рассматривают в связи с ними ряд особенностей миграции ртути, допуская при этом, что грязевой вулканизм является поздним проявлением магматической деятельности.

Нами был отобран ряд проб из некоторых грязевых вулканов во время грифонной стадии их деятельности на п-ове Челекен (Западный и Восточный Порсугель), в Азербайджане (Алят и Дашкиль), на Северо-Западном Кавказе (Шуго) и Керченском полуострове. Отбирались пробы вод, жидкой и сухой грязи и коренных пород, выброшенных с сопочной брекчией (песчаники, песчано-глинистые сланцы, мергели, известняки и в одном случае кислой изверженной породы). Содержание ртути в водах равно  $(2-5) \cdot 10^{-7}$  г/л и соизмеримо с тем, которое мы наблюдали в водах нефтяных месторождений. Содержание ртути в сухой и мокрой грязи, а также в выбросах коренных пород  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}\%$  и только в изверженной породе вулкана Шуго достигает  $4 \cdot 10^{-5}\%$ . Низкие содержания ртути,  $4 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-6}\%$ , в выбросах грязевых вулканов Апшерона приведены также в работе В. Э. Пояркова и

<sup>1</sup> Определения проводились не только в лаборатории, но и непосредственно на месте, сразу же после отбора проб.

Сопоставление содержания ртути в гидротермах из разных провинций минеральных вод

Провинции	Районы изучения	Типы вод в пределах провинции	Содержание ртути	
			в воде, г/л	в газах г/м <sup>3</sup>
Сероводородно-углекислых и азотно-углекислых терм областей современного вулканизма	Курильские острова Камчатка	Конденсаты вулканических газов	$5 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$
		Сероводородно-углекислые	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	Не опр.
		Азотноуглекислые	$4 \cdot 10^{-7} - 1,4 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-5}$
Углекислых вод областей молодой магматической деятельности	Кавказские минеральные воды		$(2-3) \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
	Закавказье Камчатка Сахалин	Мышьяковистые	$6 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$	Не опр. $1 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5}$ Не опр.
Азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений	Камчатка		$6 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$	до $(2,6-7,6) \cdot 10^{-5}$
	Северо-Восток СССР		$2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	Средняя Азия		$5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$	Не опр.
Азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов, платформ, краевых прогибов и складчатых областей	Предкавказье Западная Туркмения Приташкентский район		$1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$	$(1-2) \cdot 10^{-7}$
				$(1-6) \cdot 10^{-7}$
				Не опр.

А. В. Петреба (1967). Повышенное содержание ртути отмечено нами только в сопочной грязи, значительно обогащенной пиритом, где оно составляет  $n \cdot 10^{-5} \%$ ; в пробе грязи без пирита оно не превышает  $n \cdot 10^{-6} \%$ . В мономинеральных пробах пирита содержание ртути достигает  $4 \cdot 10^{-4} \%$ . Выделения пирита представляет собой новообразования в сопочной грязи, и процесс накопления в них ртути аналогичен тому, что происходит при диагенезе и эпигенезе осадочных пород. В газовой пробе вулкана Дашкиль содержание ртути низкое, меньше  $3 \cdot 10^{-7}$  г/м<sup>3</sup> и сопоставимо с цифрами содержания ртути в газах нефтяных вод Челекена, Грозненской и Кубанской областей.

Все эти данные не исключают появления повышенных содержаний ртути в выбросах грязевых вулканов. Возможно, они связаны с наличием на глубине пород, обогащенных ртутью вслед-

ствии образования первичных ореолов рассеяния вокруг гидротермального ртутного или полиметаллического оруденения. Подобные условия реальны, к примеру, в Северо-Западной ртутной провинции Кавказа. Вероятно, так можно объяснить данные В. И. Морозова (1965) о повышенных содержаниях ртути в выбросах грязевых вулканов Керченского полуострова. В этих случаях грязевые вулканы могут быть использованы для интерпретации как глубокие скважины (известны выбросы коренных пород с глубины нескольких километров), и эти данные должны учитываться при прогнозировании оруденения. Но не исключено также, что повышенные содержания ртути в некоторых грязевых вулканах обязаны ее дегазации по глубинным разломам. Этот вопрос требует самостоятельного детального исследования.

### СОВРЕМЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РТУТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

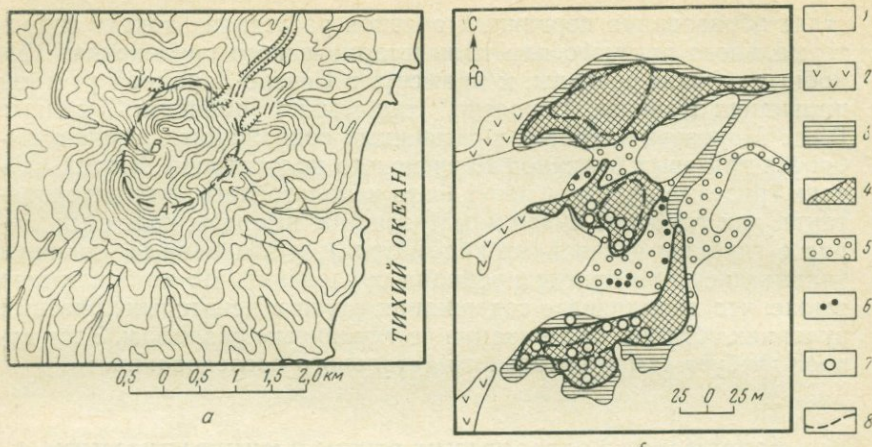
На территории нашей страны современное образование ртутной минерализации достоверно известно только в пределах Курило-Камчатской вулканической области. Нами детально изучены минералогические особенности и химизм растворов для трех групп ртутоносных гидротерм: вулкана Менделеева на о-ве Кунашир, Апапельских и Двухюрточных источников на Камчатке.

#### Вулкан Менделеева

Здесь выявлен весьма редкий тип ртутного оруденения, представленный близповерхностными колчеданными рудами с ртутной минерализацией<sup>1</sup>; отложение киновари из фумарольных парогидротерм этого вулкана продолжается и в настоящее время (Озерова и др., 1969).

Ртутное оруденение установлено в пределах ряда сольфатарных полей вулкана, некоторые из них и сейчас активны. Образование сольфатарных полей на вулкане Менделеева связано с прорывом вулканических газов по кольцевому разлому вслед за внедрением экструзии дацитовой магмы. После своего образования воронки взрыва были сильно изменены вследствие сернокислотного разложения и эрозии; Г. М. Власов предложил называть такие образования «сернокислотными цирками». В пределах этих цирков установлены шлиховые ореолы киновари и повышенные содержания ртути в гидротермально-измененных коренных породах и наносах.

<sup>1</sup> Ртутные минералы установлены Ю. Л. Неверовым (1963) в протолочных пробах колчеданных руд.



Фиг. 24. Ртутное рудопроявление вулкана Менделеева

*a* — положение его в структуре вулкана (топографическая схема по Е. К. Мархинину, 1959); *б* — схематическая литологическая карта: *A* — гора Мечникова (остатки соммы); *B* — экструзивный купол; *K* — кольцевой разлом, ограничивающий площадь древней кальдеры; сольфатарные поля: *I* — юго-восточное, *II* — восточное, *III* — северо-восточное с колчеданной залежью, *IV* — северо-западное; *1* — делювиально-пролювиальные отложения и промышленные отвалы серного рудника; *2* — лавы и туфобрекчии андезитового состава; *3* — опализированные породы с незначительной сульфидизацией; *4* — колчеданные руды; *5* — опалиты с наложенным серным оруденением; *6* — потухшие сольфатары; *7* — действующие сольфатары; *8* — изолиния концентрации ртути,  $1 \cdot 10^{-3}\%$

С позиции изучения ртутного оруденения наиболее интересно Северо-Восточное сольфатарное поле (фиг. 24), которое лучше всего обнажено и где выявлены наиболее высокие концентрации киновари. Это поле расположено в верховьях ручья Кислого и занимает площадь около  $2 \text{ км}^2$ . Площадь его сложена в различной степени измененными пирокластическими породами андезитового состава. Гидротермальные изменения пород преимущественно опализацией с редкой вкрапленностью алуниита и дисульфидов железа, с метасоматическим кварцем и с выделениями опала и халцедона в пустотах; с опалитами часто ассоциируется наложенное оруденение самородной серы. В этих породах локализована колчеданная залежь, в которой среди сульфидизированных пород и значительно реже во вмещающих опалитах отмечается киноварь. Рудная залежь наблюдается в виде трех отдельных выходов и залегает согласно с напластованием пирокластической толщи. Она имеет пологое падение на восток. Общая протяженность рудной залежи  $330 \text{ м}$  при ширине  $130\text{--}250 \text{ м}$ , видимая мощность достигает нескольких метров. Для выяснения распределения ртути в рудной залежи проведе-

но площадное опробование, по данным которого на карте проведена изогипса содержания в  $1 \cdot 10^{-3}\%$  (фиг. 24). Она оконтуривает значительную часть площади распространения этих пород, при этом более 30% проб имеет содержание сотые доли процента. Таким образом, эту колчеданную залежь можно рассматривать как небольшое по масштабу ртутное рудопроявление с бедным оруденением.

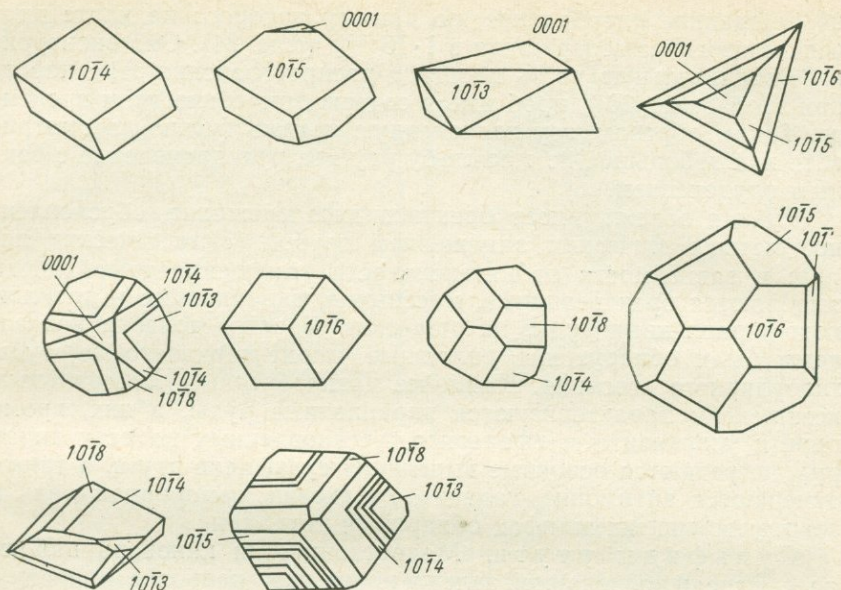
Рудная залежь имеет брекчиевидное сложение, обусловленное метасоматическим замещением грубопирокластических пород: в зависимости от интенсивности замещения туфобрекчий выделяются брекчиевидные, массивные, вкрапленные и прожилково-вкрапленные руды; на одном из участков колчеданной залежи были обнаружены сплошные пирит-марказитовые руды глобулярного строения. Наиболее разнообразным минеральным комплексом характеризуются вкрапленные руды; в них, кроме пирита, марказита и сфалерита, установленных во всех типах руд, встречаются основные выделения сульфидов ртути, а также отмечаются антимонит, галенит, халькозин, самородная медь и золото; во многих шлифах обнаружен ковеллин.

Сульфиды ртути. Макроскопически киноварь наблюдается среди колчеданной залежи в участках наиболее пористых, интенсивно опалитизированных пород. Здесь она слагает значительные участки, до  $20 \times 30 \text{ см}^2$ , где наблюдается в виде густой вкрапленности, гнездовых скоплений и друзовых сростаний размером до 1—2 мм; наиболее характерно для нее выделение в пустотках и тонких трещинках. Реже киноварь отмечается за пределами рудной залежи среди опалитов, где образует тонкодисперсные красные налеты.

Из колчеданных руд были выделены кристаллы киновари, пригодные для замера граней. Характеризуя их в целом, можно отметить, что габитус их плоскоромбоэдрический, в основном развиты ромбоэдры  $(10\bar{1}8)$ ,  $(10\bar{1}5)$ ,  $(10\bar{1}4)$ ,  $10\bar{1}3$  (фиг. 25). Спектральный анализ хорошо образованных кристалликов киновари показал присутствие в них сурьмы—0,01% и теллура—0,03%. Другие элементы-примеси, такие, как цинк, медь, железо, содержатся в киновари в тысячных долях процента<sup>1</sup>. Среди элементов-примесей наиболее высоким содержанием выделяется селен—0,5% (химическое определение). Для киновари получена очень хорошая и четкая дебаеграмма и произведен полный расчет всех межплоскостных расстояний (табл. 46).

Изучение киновари под микроскопом показало, что она образует мелкозернистые агрегаты неправильной формы, отдельные ее зерна имеют идиоморфные, иногда клиновидные очертания (фиг. 26, а). Агрегаты и отдельные зерна киновари встречаются

<sup>1</sup> Эти цифры надо рассматривать как качественные ввиду отсутствия эталонов, приготовленных на основе киновари.



Фиг. 25. Кристаллы киновари из fumarольного поля вулкана Менделеева. Замеры выполнены В. И. Зубовым

в пустотках, трещинках и замещают различные по форме обломки туфобрекчий. При значительном замещении обломков возникают своеобразные структуры краевых каемок (фиг. 26, б). Эти каемки состоят из мелкозернистых агрегатов и отдельных зерен, располагающихся кольцом вокруг выделений опала, иногда вокруг пустоток выщелачивания. Совместно с киноварью наблюдаются тонкозернистый пирит, реже метациннабарит, антимонит. Иногда киноварь частично замещается метациннабаритом, при этом формы ее кристаллов сохраняются, но внутренние рефлексы либо исчезают, либо становятся очень слабыми, одновременно понижается и отражательная способность. В ряде случаев в киновари наблюдались мельчайшие включения пирита, последний иногда обрастает отдельные зерна киновари (фиг. 26, в).

Другой сульфид ртути — метациннабарит — встречается в виде отдельных мелких зерен среди сульфидов железа, а также в опалитизированной породе в тесной ассоциации с киноварью. Метациннабарит отличается от киновари более низкой отражательной способностью и отсутствием внутренних рефлексов. В отдельных его зернах проявляется слабая анизотропия. Обычно он развивается по киновари. Редкие самостоятельные выделения его иногда содержат включения пирита.

Другие минералы. Главными рудообразующими минералами во всех текстурных разновидностях сульфидных руд яв-

Результаты рентгенометрического анализа киновари из вулкана Менделеева  
и Апапельских источников

Вулкан Менделеева*		Апапельские источники **				Berry, Thomp- son, 1962		Михеев, 1957	
рсмБоздричская		кристаллическая *		порошковая**					
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
4	3,69	5	(3,69)					3	3,70
1	3,58					1/2	3,55		
1	3,43	1	3,49						
10	3,34	10	3,35	10	3,36	9	3,34	10	3,372
7ДВ	3,15	6	3,15	5	3,16	4	3,14	8	3,168
		1	3,02						
10	2,85	10	2,84	10	2,87	10	2,85	10	2,869
3	2,33	9	2,37			1	2,36		
3	2,27	2	(2,28)					1	(2,294)
1	2,23	1	(2,22)						
3	2,17	3	(2,19)						
2	2,12								
8	2,06	7	2,07	4	2,07	5	2,06	8	2,074
4	2,02	3	2,02	2	2,03	1	2,01	2	2,023
8	1,972	8	1,93	4	1,970	5	1,939	8	1,93
2	1,942	1	(1,949)						
7	1,913	4	1,908						
1	1,897					1/2	1,895	2	(1,908)
3	1,845	3	1,843					2	1,852
11	1,803								
9	1,762	6	1,764	3	1,766	4	1,759	8	1,765
9	1,732	8	1,737	4	1,734	5	1,725	8	1,732
9	1,677	9	1,630	5	1,677	6	1,672	8	1,678
6	1,636	1	1,633						
4	1,530	4	(1,584)	1	1,535	1	1,578	3	1,582
4	1,560	2	(1,563)	1	1,567	1	1,553	3	1,561
1	1,493	1	1,546						
2	1,430	1	1,432					1	1,481
7	1,430	7	1,434	2	1,431	3	1,429	5	1,432
2	1,399	2	1,402			1/2	1,395		
1	1,336	1	(1,387)						
1	1,372								
7	1,356	1	1,360			1/2	1,356		
8	1,341	7	1,346	3	1,342	5	1,339	5	1,343
		1	1,327						
8	1,303	8	1,307	3	1,302	4	1,304	5	1,305
		1	(1,281)						
4	1,267	2	1,270	1	1,270				

Вулкан Менделеева*		Апальские источники **				Berry, Thompson, 1962		Михеев, 1957	
ромбоздрическая		кристаллическая *		порошковая**					
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
		5	1,261						
7	1,257	2	(1,250)	2	1,255	3	1,256	4	1,265
7	1,245	1	1,218						
2	1,220	1	1,200						
2	1,197	1	(1,193)			1/2	1,196		
2	1,187	5	1,181						
3	1,177			1	1,176	2	1,181	2	1,178
2	1,160	3	1,166			1	1,160		
1	1,151	1	1,146						
		3	(1,136)						
2	1,135	6	1,128	2	1,130			3	1,26
3	1,126					1	1,123		
3	1,119	3	(1,121)	1	1,119				
7	1,107					3	1,105	3	1,104
1	1,105	7	1,105	3	1,02				
1	1,091	1	1,095						
4	1,032	5	1,033	1	0,031	1	1,034	2	1,032
4	1,069	1	1,078			1	1,067		
7	1,044	3	1,070						
		1	1,055						
4	1,042	1	1,033						
		7	1,032	1	1,029	1	1,029	3	1,031
		6	1,013	3	1,014	1	1,012		
		8	0,991	3	0,990	1	0,990		
		1	0,935						

\* Fe = изл.;  $2R = 114$ ;  $d = 0,6$ ; аналитик А. С. Ашимова.

\*\* Fe = изл.;  $2R = 57,3$ ;  $d = 0,4$ ; аналитик Г. В. Басова.

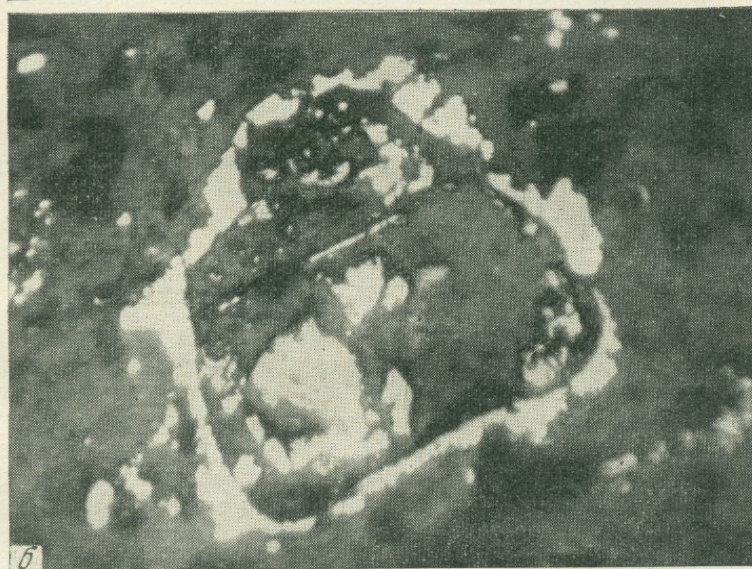
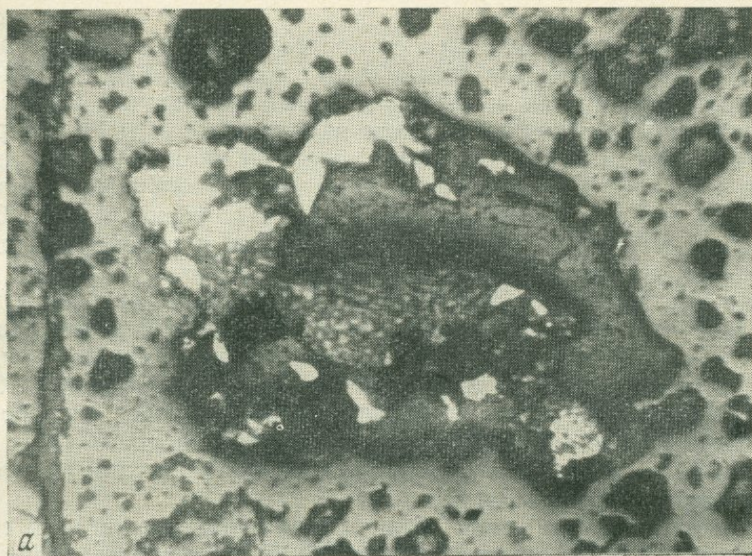
ляются пирит в марказит. Для изучения в них состава элементов-примесей нами по морфологическому признаку были выделены кристаллы кубической формы, мелкозернистые агрегаты и глобулярные образования. Состав элементов-примесей и их количественные соотношения в выделенных пробах почти одинаковы. Отмечается высокое содержание ртути — до 0,07%. Рентгенометрический анализ тех же самых проб дал одинаковые результаты: дебаграммы оказались близкими и соответствовали смеси пирита и марказита, при этом наблюдалось большее число линий марказита, и они более интенсивны, чем линии пирита (Озерова и др., 1971).

При микроскопическом изучении сульфидов железа было установлено, что в массивных рудах обычно преобладает марка-

зит, а во вкрапленных рудах более распространен пирит. В массивных рудах в большинстве случаев участки, сложенные сплошным марказитом, чередуются с участками пирит-марказитового состава. Во вкрапленных рудах пирит отмечается как в обломках туфобрекчий, так и в основной массе породы. Наиболее сложные по строению прожилково-вкрапленные руды, в которых обломки пирокластических пород содержат вкрапленность пирита, а марказит наблюдается в виде прожилкообразных неправильных выделений метасоматического происхождения. Оба сульфида метасоматически развиваются по пороодообразующим и акцессорным темноцветным минералам, а также по опалу, частично или полностью замещая их; как правило, сульфиды железа наследуют формы первичных минералов. Широкое развитие метасоматических процессов при образовании сульфидов железа отмечали ранее В. П. Логинов и В. Л. Русинов (1968). Чрезвычайно интересны глобулярные образования сульфидов железа, которые макроскопически кажутся однородными, а под микроскопом состоят из агрегатов, в которых пирит и марказит образуют тесные сростания.

В этих же рудах нами установлены редкие выделения сфалерита в виде двух его разновидностей. Первая представлена отдельными единичными зернами и мелкозернистыми агрегатами, рассеянными в пирит-марказитовой массе и содержащими мелкие включения пирита. Другая, более редкая разновидность, наблюдается в виде эмульсионных включений в пирите и в марказите, образующих структуры распада твердого раствора. К этой же разновидности можно также отнести сфалерит, встречающийся в виде тонких субграфических сростаний с пиритом и марказитом, а иногда и с опалом. Чаще всего эти сложные по составу агрегаты имеют почковидные округлые формы, характерные для раскристаллизовавшихся колломорфных образований.

Галенит, установленный Л. М. Лебедевым, отличается в полостях в виде дендритных скелетов, плоско ориентированных на стенках этих полостей. Реже в рудах встречается антимонит в виде игольчатых кристаллов и зерен размером обычно менее 0,01 мм, с характерной для этого минерала яркой анизотропией. В некоторых зернах антимонита можно видеть двойниковое строение. Халькозин и ковеллин часто встречаются в шлифах совместно, при этом халькозин образует мелкие единичные выделения, а ковеллин обычно наблюдается в виде мелкозернистых агрегатов, размеры которых не превышают сотых долей миллиметра. В одном из шлифов среди кварца было найдено единичное зерно самородного золота размером 0,003 мм, а в другом — мелкие скопления самородной меди, достигающие 0,001—0,05 мм. Следует отметить, что в сульфидных рудах так же, как и в гидротермально измененных породах, довольно часто встречается рутил.



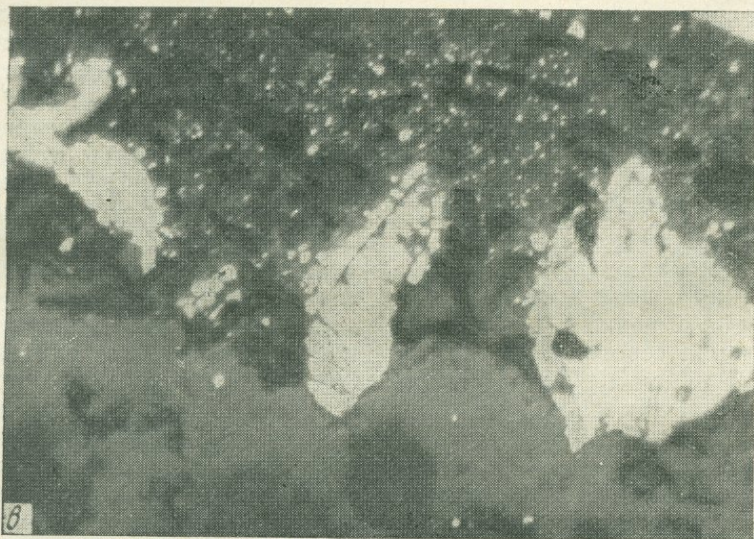
Фиг. 26. Различные формы выделений киновари

*a* — клиновидные кристаллики киновари в пустотках опализированной породы, полир. шл., увел. 90; *б* — обрастание и замещение обломка туфобрекчии киноварью, полир. шл., увел. 320;

*в* — обрастание киновари (светло-серое) кристалликами пирита (белое), полир. шл., увел. 320

К числу распространенных гидротермальных минералов можно отнести опал. Как отмечалось ранее (Набоко, 1963), одновременно с формированием опалитов образуется студенистый гель кремнекислоты. Благодаря своей текучести он заполняет трещины и пустоты в породах. Образованные таким путем прожилки опала встречаются довольно часто. Более редки наблюдавшиеся нами своеобразные шаровидные конкреции опала зонально-концентрического строения, размером от 1 до 5 см. Эти конкреции образовались скорее всего при старении геля кремнекислоты. Под микроскопом в них наблюдаются тонкодисперсные включения пирита и марказита и очень редко мельчайшие зерна киновари, определяемые благодаря ее ярким внутренним рефлексам. Содержание ртути в опаловых прожилках и конкрециях достигает  $4 \cdot 10^{-4} \%$ .

Большую роль в строении сульфидных руд играет самородная сера, неправильные скопления и небольшие друзовые выделения которой местами достигают значительных размеров. Широко распространены в рудной залежи сульфаты железа, окислы и гидроокислы железа и меди, а также лейкоксены. Образование в рудах мелантерита и предположительно ремерита было подробно охарактеризовано С. И. Набоко и В. Г. Сильниченко (1959). О последовательности выделения минералов судить трудно, так как почти полностью отсутствуют признаки их возрастных взаимоотношений.



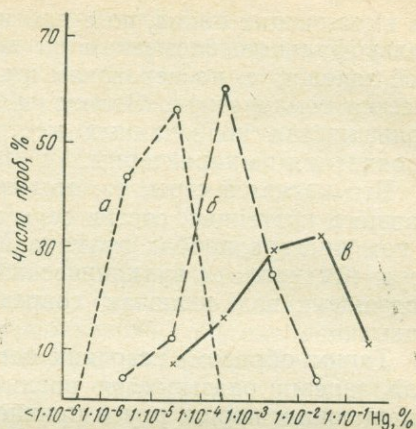
Фиг. 26 (окончание)

Об условиях формирования ртутной минерализации (температуре, рН, концентрации ртути и пр.) можно судить по данным изучения современной fumarольной деятельности. На выходах fumarол Северо-Восточного поля в настоящее время отлагается сера с подчиненным количеством сульфидов железа и реже киновари. Температура fumarол в пределах этого поля до 98°; на другом активном fumarольном поле — Северо-Западном — температура несколько выше (100—122° С). Парогазовые струи состоят в основном из паров воды, количество которых достигает 90 объемн. %; газовая составляющая на 80—90 объемн. % представлена углекислым газом. Отмечается также значительное количество сероводорода и незначительное количество хлора и SO<sub>2</sub> (Воронова, Сидоров, 1966). Конденсаты парогазовых струй представляют собой слабоминерализованные растворы (минерализация их обычно составляет сотни миллиграммов на литр), рН их слабокислый, близкий к нейтральному, и кислый — за счет окисления сероводорода.

Ртуть в повышенных количествах определена как в газовой составляющей парогазовых струй, так и в их конденсатах. В газовой составляющей установлено  $4 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup> ртути; это содержание самое высокое из отмеченных нами в вулканических газах (Айдиньян и др., 1970). В конденсатах fumarол Северо-Восточного и Северо-Западного полей определено  $(3-4) \cdot 10^{-6}$  г/л ртути. Но надо иметь в виду, что эти цифры, очевидно, являются заниженными, так как в данном случае условия для сохранения повышенных содержаний ртути неблагоприятны, во-первых, из-за наличия значительных количеств сероводорода, который высаживает ртуть из конденсатов, и, во-вторых, из-за осаждения части ртути с эксгалационной серой. О последнем свидетельствует наличие повышенных содержаний ртути ( $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}$  %) в подавляющем числе проб fumarольной серы Северо-Восточного и Северо-Западного сольфатарных полей, а масштабы отложения такой серы бывают значительны; по подсчетам Г. М. Власова, одна из мощных fumarол Северо-Западного поля выбрасывает ежедневно в виде возгонов около 9 т серы.

Содержания ртути в водах термальных источников Северо-Восточного поля в общем ниже, чем в конденсатах fumarол:  $n \cdot 10^{-7}$  г/л, редко  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л. Воды, как правило, кислые за счет окисления сероводорода, рН их иногда даже меньше единицы. В источниках и ручейках, вытекающих из термальных источников, наблюдаются осадки гидратов окисей алюминия и железа, которые являются прекрасными сорбентами: содержания в них ртути всегда повышены,  $1 \cdot 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$  %. Уменьшение содержания ртути в водах источников по сравнению с конденсатами, очевидно, связано с ее высаживанием в виде ртутных минералов, совместно с пиритом, fumarольной серой и с сорбцией осадками гидроокислов железа и алюминия.

Фиг. 27. Графики распределения ртути в лавах (а), опалитах (б) и колчеданных рудах (в)



Таким образом, ртутная минерализация на вулкане Менделеева формируется, по-видимому, из сероводородных, слабоминерализованных и слабоконцентрированных парогазовых струй, имеющих нейтральную и кислую реакцию; содержание ртути в растворах при этом понижается в несколько раз. Надо иметь в виду, что рудоносные термы вулкана Менделеева являются производными глубинных перегретых хлоридно-натриевых растворов.

Гидротермальная деятельность на вулкане Менделеева приводит к накоплению железа, ртути и серы, которые здесь являются рудообразующими элементами. Наиболее ясен источник железа. Все исследователи, посещавшие это месторождение (С. И. Набоко, Г. М. Власов, В. Л. Русинов, В. П. Логинов и др.), считают, что железо выносится при опалитизации вулканогенных пород и далее высаживается сероводородом из сернокислых растворов. Для ртути, наоборот, совершенно очевиден существенный привнос: если бы она, подобно железу, заимствовалась из вмещающих пород при их опалитизации, то содержание ртути в опалитах должно было бы уменьшиться по сравнению с неизмененными вулканогенными породами, в действительности оно увеличивается в десятки раз, а в колчеданных рудах — в десятки и сотни раз уже по сравнению с опалитами (фиг. 27)<sup>1</sup>. Некоторый привнос можно также предположить для мышьяка и селена. Другие элементы-примеси: свинец, цинк, молибден, по-видимому, лишь незначительно переотлагались без существенного накопления в колчеданной залежи и без заметного обеднения вмещающих пород: более заметное перераспределение намечается только для меди. Иод, вероятно, также выщелачивается

<sup>1</sup> Данные о распределении элементов подробно рассмотрены в статье Н. А. Озеровой и др. (1969).

из вмещающих пород, но в противоположность описанным выше халькофильным элементам он концентрируется не в колчеданной залежи, а на некотором расстоянии от нее, там, где понижается температура. Золото и теллур, обычные примеси руд большинства колчеданных месторождений, для данного рудопроявления не характерны.

Что касается серы, то, по мнению В. И. Виноградова, изучавшего изотопный состав серы вулканического происхождения, в том числе в пробах вулкана Менделеева, значительная часть серы поступала в вулканический аппарат в виде сульфатов из подземных вод, включая современные и реликтовые морские воды.

Таким образом, источник основных компонентов, колчеданной залежи оказывается различным: железо заимствуется из вмещающих пород, ртуть привносится вулканическими эксгаляциями, а сера в основном поступает из подземных вод. В отношении источника воды в гидротермах вулкана Менделеева есть интересные данные В. С. Брезгунова и др. (1968), которые на основании изучения изотопного состава водорода приходят к выводу, что эти воды подобно тому, как это наблюдается в других современных гидротермальных системах, имеют метеорное происхождение.

По поводу условий отложения сульфидной минерализации надо отметить следующее. Основная масса сульфидов железа отлагалась из гидротермальных растворов, замещающая пирокластическую толщу и в первую очередь темноцветные и акцессорные минералы. Но часть сульфидов железа проходит коллоидную стадию и отлагается из высококонцентрированных сульфидных гелей сложного состава. Для сульфидов ртути безусловно ее участие наряду с сульфидами железа в метасоматическом замещении пород, в то же время однозначных фактов ее коллоидного происхождения нет. Основная масса сульфидов ртути, встречающаяся в пустотках и порах пород, образовалась непосредственно из парогазовых струй. Частично киноварь и метациннабарит могут быть реликтовыми и переотложенными в результате разложения сульфидов железа.

Отложение сульфидов железа и ртути в общем сопряжено во времени, но часть сульфидов железа, очевидно, имеет более раннее образование. Представляется вероятным, что в начале сольфатарного процесса, когда в значительных масштабах происходило сернокислотное выщелачивание пирокластической толщи, ртуть при избытке в растворах железа в больших количествах соосаждалась с его сульфидными соединениями, заметно обогащая их и редко обособляясь в самостоятельную минеральную форму. Позднее отложение сульфидов железа, а возможно, и частичная их перекристаллизация сопровождалась заметным выделением киновари и метациннабарита. В настоящее

время, когда вмещающие породы вокруг сольфатарного поля в основном превращены в опалиты и поэтому формирование рассматриваемой колчеданной залежи почти закончено, ртутные минералы выделяются в основном самостоятельно в пустотах и порах колчеданной залежи. В этих условиях они часто отлагаются в виде хорошо ограненных кристалликов киновари и только иногда сопровождаются незначительными выделениями сульфидов железа. Сернокислотная переработка в различной степени измененных вулканогенных пород, продолжающаяся и в настоящее время, приводит к образованию студенистого геля кремниевой кислоты, который образует опаловые прожилки и шаровидные конкреции. Поскольку процесс сернокислотного выщелачивания сопряжен с гидротермальным процессом, поставляющим ртуть и сероводород, то ртуть либо обогащает опал в его прожилках, либо выделяется в виде киновари в опаловых конкрециях.

В настоящее время ртутное рудопроявление вулкана Менделеева является единственным известным случаем современного образования такого типа минерализации. По литературным данным, известны аналогичные проявления в Японии — колчеданные тела с киноварью на месторождении Матсуо, образовавшиеся на склонах действующего вулкана. Формирование месторождения Матсуо так же, как и на вулкане Менделеева, связано с вулканической деятельностью, но происходившей несколько раньше — между верхним плиоценом и плейстоценом. По масштабу выделения как серы, так колчеданов и киновари, оно значительно более крупное и является более разнообразным по минеральному составу: в частности, среди сульфидов там отмечаются неизвестные пока на вулкане Менделеева аурипигмент, реалгар, гессит (Судзуки, 1962; Иитиро, 1962). Близость условий образования этих двух месторождений проявилась не только в сходном минеральном составе и одинаковых формах выделения минеральных агрегатов, но и в определенном комплексе и близких концентрациях элементов-примесей в главных рудных минералах — сульфидах железа (Озерова и др., 1971).

Рудопроявление ртути на вулкане Менделеева представляет значительный интерес как с научной точки зрения — для понимания условий формирования ртутных месторождений, относящихся к субвулканической группе рудных формаций, так и с практической — как возможный объект для попутной добычи ртути. Последнее стало бы возможным в случае возобновления работ по извлечению серы из серных опалитов. Тогда, вероятно, будет рентабельно и получение серной кислоты из сульфидизированных пород колчеданной залежи. Как известно, производство серной кислоты связано с обжигом пиритового сырья. Введение в технологическую схему уловителей ртути даст возможность дополнительного извлечения и этого металла.

## Апапельские источники

Апапельские источники относятся к числу известных пунктов с современным отложением киновари (Щеглов, 1962; Озерова, Лебедев, 1969). Они расположены в Срединном хребте, в долине ключа Апапель — притока р. Анавгай, и находятся в пределах мощной зоны рудоносных гидротермально измененных пород, типа вторичных кварцитов, развивающихся вдоль Центрально-Камчатского глубинного разлома по вулканогенной толще неогена. Эта зона выделяется в обособленную рудную зону, для которой ртуть является главным элементом, определяющим ее металлогению.

В районе Апапельских источников известны ртутное и мышьяково-сурьмяно-ртутное оруденение и рудопроявление самородной серы. В районе источников развиты слабо измененные туфы липаритов, андезиты и серицитовые кварциты. Среди нарушений наиболее четко выражены северо-восточные; к одному из них приурочена крутопадающая зона окварцованных брекчий мощностью несколько метров. Она представлена обломками липаритовых туфов, сцементированных кварцем, сохранившим колломорфную текстуру опалитов, и окрашенных неравномерно гидроокислами железа. В районе источников развиты кальцитовые коры толщиной до 10 см. В настоящее время подобные коры не образуются. Трещинная зона, к которой приурочены Апапельские источники, является секущей по отношению к зоне окварцованных брекчий. Всего известно 14 грифонов. Киноварь встречена в двух из них.

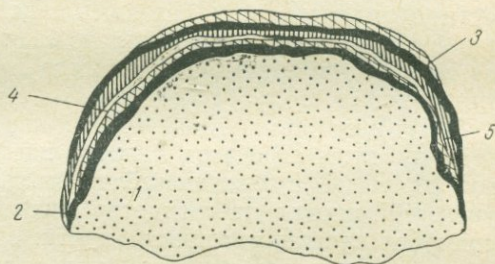
Наиболее интересен грифон, где она была ранее установлена И. И. Щегловым (1962) и где отчетливо наблюдаются ее выделения. Этот грифон находится в правом борту ключа Апапель в коренных породах и расположен на высоте 1,7 м и на расстоянии 1 м от русла ключа. Диаметр воронки 20—30 см, глубина до 80 см, уровень воды 10—25 см. Вода слабо фонтанирует. Как в самом грифоне, так и на участках стока, коренные породы иногда превращены в глинисто-опалитовую породу со щебенкой кварцита, окрашенную в красновато-коричневый цвет гидроокислами железа. В такой глинисто-опалитовой породе и на щебенке кварцитов, извлеченных из грифона, наблюдаются мелкие пленочные выделения киновари, размером до нескольких миллиметров. То, что киноварь не обнаружена в других грифонах этих источников, может быть связано с трудностью ее диагностики в подобном красно-буром глинистом материале. Поверхность пород, по которым стекает вода из грифона до впадения в ключ, покрыта шлейфом сажистых черных осадков и корочками, состоящими из пиролюзита и геля кремнезема. Длина шлейфа около 2 м, ширина 10—30 см. На стенках грифона и по бортам стока наблюдается широкое развитие колоний термофильных

водорослей. В одном случае удалось наблюдать точечное выделение киновари на зеленых водорослях, что свидетельствует об ее отложении в настоящее время.

Для киновари, детально изученной в одном из грифонов<sup>1</sup>, отмечаются два типа ее кристаллических образований: переслаивание с глинисто-опалитовым материалом (назван глинисто-сульфидной корой) и карбонатно-сульфидные корочки. Первые развиты более широко. На поверхности обломков окварцованных пород, реже на обломках более древнего шестоватого кальцита, наблюдаются тонкие корочки сложного состава толщиной до 3 мм. Они сложены в основном глинисто-опалитовым материалом красновато-коричневого цвета, который переслаивается

Фиг. 28. Строение сульфидно-глинистых корочек, облекающих обломки горных пород (схематическая зарисовка)

1 — обломок породы; 2 — метациннабарит; 3 — киноварь; 4 — реальгар; 5 — глинистый материал. Зарисовка Л. М. Лебедева



в определенной последовательности с тонкими пленками метациннабарита, киновари и реальгара (фиг. 28). Самый ранний метациннабарит, образующий на обломках пород тончайшие пленки, не более 0,05—0,1 мм. Последние перекрываются тонким слоем киновари 0,2—0,3 мм, на котором изредка встречается тончайшая пленка реальгара (0,05—0,1 мм). Все это перекрывается глинистой корочкой 0,5—1 мм, на которой вновь наблюдаются пленки метациннабарита и киновари. Затем опять следует корочка глинистого материала, на поверхности которой видны примазки киновари. Такое переслаивание киновари с глинистым материалом, как было показано, отмечается по крайней мере троекратно. Реальгар наблюдался только в нижней зоне, в двух последующих не встречался. В верхних зонах иногда отсутствует метациннабарит. В отдельных случаях пленочные выделения киновари покрыты гелями кремнезема, образующего разобщенные сгустковые выделения. Очень редко в полупрозрачной массе геля кремнезема отмечались мельчайшие точечные выделения киновари.

Карбонатно-сульфидные корочки имеют следующее строение. На обломках измененных пород наблюдаются тонкие пленки метациннабарита 0,1 мм, которые в свою очередь перекрывают-

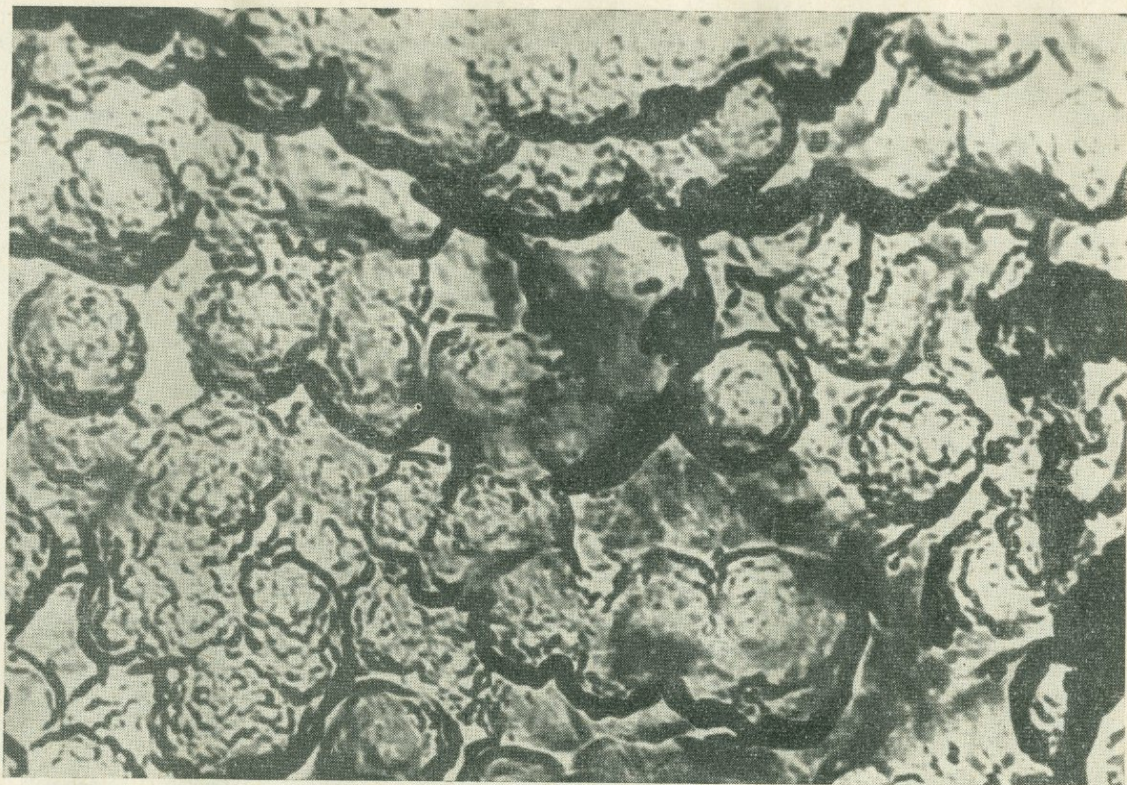
<sup>1</sup> Изучение проводилось совместно с Л. М. Лебедевым.

ся такой же тонкой пленкой киновари. На последней развиты пленочные выделения геля кремнезема, а сверху нарастают тонкошестоватые корочки белого кальцита толщиной от 1 до 10 *мм*. На раскристаллизованной поверхности кальцитовой коры отмечаются тонкие присыпки мельчайших кристалликов пирита, среди которых постоянно наблюдаются точечные обособления киновари. Все это вновь перекрыто тонкой корочкой кальцита 0,3 *мм*, на поверхности которой встречаются примазки пиролюзита.

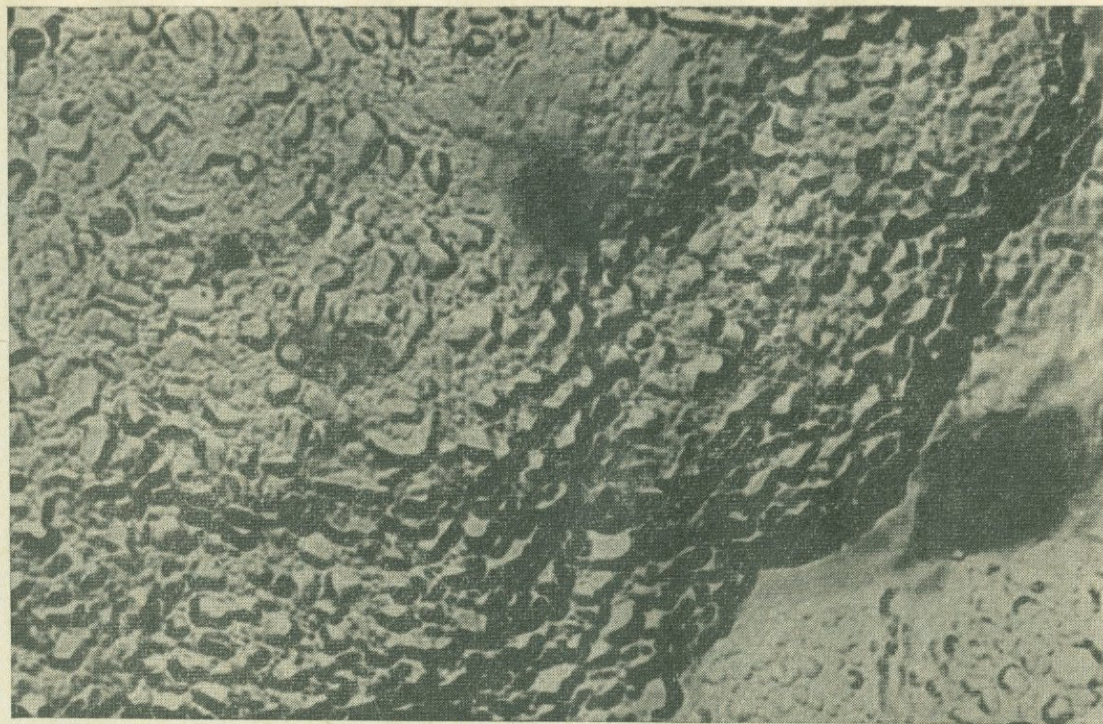
Кроме описанных типов крустификационных образований с киноварью, часто наблюдаются ее пленочные выделения непосредственно на обломках пород. Часть киновари, по-видимому, замещает метациннабарит, так как непосредственно в пленках последнего иногда наблюдается тонкая вкрапленность киновари, местами она сгущается. Но часть киновари безусловно отлагается непосредственно из растворов, без предварительного отложения метациннабарита. Остановимся на краткой характеристике этих минералов.

Метациннабарит образует тонкие пленочные обособления очень плотных агрегатов черного цвета с характерным синеватым оттенком и сильным блеском. Под бинокулярной лупой (увел. 40) иногда наблюдается микропочковидное строение поверхности пленки метациннабарита. Изучение под электронным микроскопом показало, что пленки метациннабарита сложены сферическими частицами, размером не более 1,5 *мк*. Изолированные частицы редки, обычно они сливаются друг с другом, образуя цепочечные и гроздевидные агрегаты (фиг. 29). Иногда при слиянии образуются более крупные почковидные образования размером до 6—7 *мк*. Поверхность сферических частиц и почковидных образований метациннабарита раскристаллизована (фиг. 30). Степень раскристаллизации невелика и не превышает 50%. Кристаллические частицы изометричны; на некоторых отчетливо отмечаются грани ромбододекаэдра. Размеры частиц 0,05—0,08 *мк*. Пространство между ними выполнено однородной массой тонкоглобулярного строения. Слабая степень раскристаллизации метациннабарита фиксируется и рентгенометрически. На дебаграмме проявились лишь основные линии метациннабарита (Озерова, Лебедев, 1970).

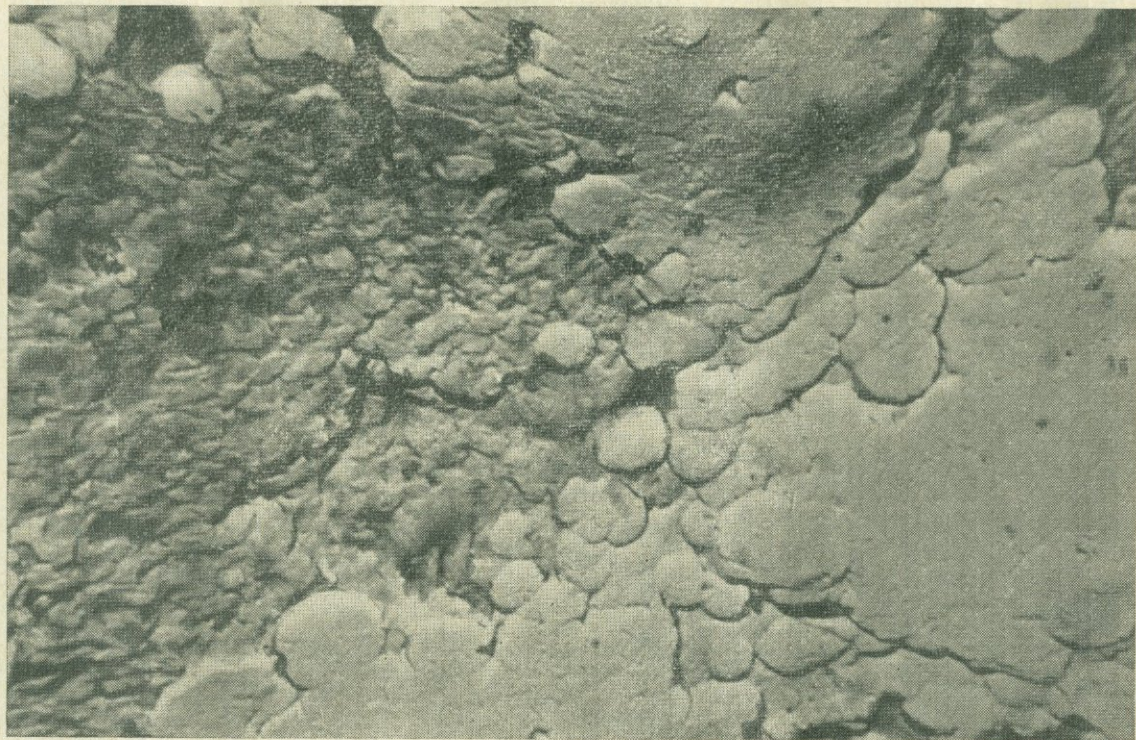
Киноварь образует пленочные выделения двух морфологических видов: 1) однородных порошковатых землистых скоплений, 2) микропочковидных агрегатов и значительно реже мелкокристаллических образований. Порошковатые разности значительно преобладают. Изучение их под электронным микроскопом показало, что они представлены скоплением довольно крупных кристаллических частиц, размеры которых изменяются от 1 до 10 *мк* (фиг. 31). Форма частиц уплощенная, несколько округлая. Характерно срастание частиц с образованием более крупных зерен с неправильными очертаниями. Значения межплоскостных



Фиг. 29. Строение пленки метациннарита под электронным микроскопом. Целлюлозно-угольная реплика, увел. 15 000 (снято А. И. Горшковым в Лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ)



Фиг. 30. Деталь строения поверхности сферической частицы метациннабарита. Целлюлозно-угольная реплика, увел. 45 000 (снято А. И. Горшковым в Лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ)



Фиг. 31. Строение пленки порошковой киновари под электронным микроскопом. Целлюлозно-угольная реплика, увел. 8 000 (снято Л. М. Гороховой в Лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ)

расстояний для порошковой и кристаллической киновари приведены в табл. 46.

Микрочковидные образования киновари отмечаются значительно реже. Они выполняют поры в измененных туфах и глинистом материале. Изучение поверхности почек под электронным микроскопом показало, что она сложена мельчайшими кристаллическими индивидами, размер которых 2—3 мк в поперечнике. Очертания зерен неправильные, лапчатые. При срастании они образуют характерную структуру взаимных границ (фиг. 32). Внутреннее строение почек неизвестно, так как реплики с радиального скола получить не удалось.

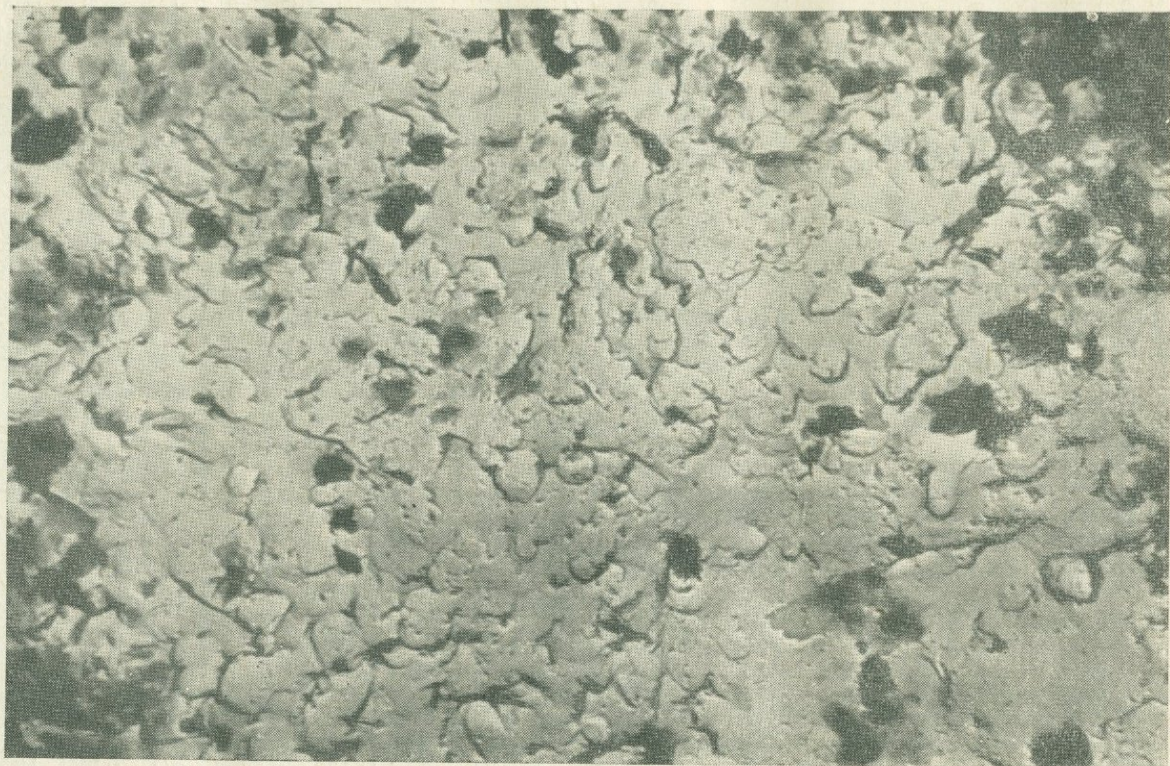
Мелкокристаллические образования киновари состоят из кристаллов размером 0,1—0,2 мм с ровными, гладкими, блестящими гранями; качество граней хорошее. Кристаллы темно-красные, полупрозрачные, образуют микродрузы. Наиболее часты формы, представленные одним ромбоэдром  $r$   $[10\bar{1}2]$ ,—80% всех кристаллов, реже усложненные мелкими гранями пинакоида  $c$   $[0001]$ , призмы  $m$   $[10\bar{1}0]$ , ромбоэдра  $n$   $[10\bar{1}1]$  (фиг. 33). Наблюдения за взаимоотношениями кристаллов показывают, что простые ромбоэдры образуют центральные части друзы, на них сверху нарастают кристаллы, усложненные призмой  $m$  и ромбоэдром  $n$ .

Реальгар наблюдается в виде порошковых пленочных обособлений оранжево-желтого цвета. При увеличении в 40 раз в пленке реальгара отмечаются редкие пятнообразные включения аурипигмента. Наличие реальгара подтверждено рентгенометрически.

Гель кремнезема встречается в виде обособленных ступкообразных выделений. Изучение порошkovатого геля под электронным микроскопом позволило выявить особенности его строения. Преобладают в основном глобулярные формы частиц. В единичных случаях здесь отмечаются обломки мембранных трубок.

Кальцит. Как уже отмечалось, наблюдается образование кальцита двух генераций: древние кальцитовые коры, широко развитые в районе источников, и кальцитовые корочки, ассоциирующие с ртутными минералами, но имеющие незначительное распространение. Первый образует тонкошестоватые агрегаты буровато-серого цвета, в которых наблюдается полосчатость благодаря чередованию светлых и темных полос. Его дебаеграмма и химический состав соответствуют кальциту. Киновари в нем не отмечается, содержание ртути  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . Из других микропримесей интересно присутствие мышьяка в количестве около 0,02%.

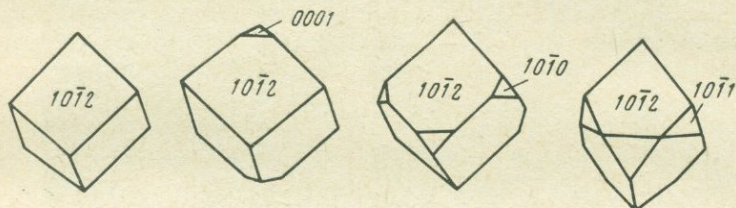
Более поздний рудный кальцит представлен также тонкошестоватыми агрегатами, значительно более светлыми, чем ранних. На поверхности этих кристаллов, как уже отмечалось,



Фиг. 32. Строение поверхности микропочковидных агрегатов киновари, целлюлозно-угольная реплика, увел. 8000 (снято Л. М. Гороховой в Лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ)

наблюдаются присыпки мельчайших кристалликов пирита и киновари.

Пиролозит обычно встречается в смеси с гелем кремнезема. Минерал слабо раскристаллизован. На дебаеграмме отчетливо проявляются лишь основные линии пиролозита. Интересно отметить наличие в нем значительных содержаний (в %): As — 0,1; Sb — 0,3 и Hg — 0,065. Возможно, что ртуть находится здесь



Фиг. 33. Кристаллы киноварита из Апапельских источников. Замеры выполнены В. И. Зубовым

в виде метациннабарита подобно тому, как это отмечается для источников Бойлинг (Tunell, 1964), но нам не удалось выяснить, с какой минеральной фазой она связана.

Для того чтобы составить представление о среднем содержании ртути в отложениях грифона, было проанализировано несколько валовых проб красновато-коричневой глины с щебенкой вторичных кварцитов, которые показали 0,02—0,1% ртути. Из других элементов в значительно повышенных концентрациях встречаются сурьма и мышьяк — до 0,5%.

Химизм вод источников исследовался В. В. Ивановым в 1958 г. Он отнес эти воды к типу азотнощелочных кремнистых терм хлоридно-сульфатного типа с минерализацией 0,5—1,5 г/л;  $pH=8$ ;  $T=93-96^{\circ}C$  (табл. 47). Общий дебит источников примерно 4 л/сек. При обследовании в 1963 г. грифона, в котором обнаружена киноварь, нами была отобрана вода, анализ которой приведен в табл. 47. Общая минерализация 1,57 мг/л,  $pH=8,1$ . Температура в этом грифоне была  $95^{\circ}C$ . Содержание ртути в воде  $4 \cdot 10^{-6}$  г/л (отбор 1963 г.),  $2 \cdot 10^{-6}$  г/л (1967 г.) и  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л (1970 г.), а в пробе воды из другого грифона —  $9 \cdot 10^{-7}$  г/л (1963 г.) и  $8 \cdot 10^{-7}$  г/л (1970 г.). Из других элементов интересно присутствие повышенных количеств мышьяка — до 2,5 мг/л, в связи с чем эти воды относятся к числу слабомушьяковистых терм.

В прошлом деятельность этих источников была значительно более интенсивной. Л. Н. Новограбленов указывал, что гейзер Апапельских источников фонтанировал на высоту примерно 20 см. Кроме того, судя по широкому развитию древних кальци-

Химический состав воды Апапельских, Двухюрточных источников  
и кальдеры Узон (в мг/л)

Состав воды	Апапельские		Двухюрточные	Кальдера Узон	
	наши данные, отбор 1963 г.	В. В. Иванов, отбор 1958 г.	наши данные, отбор 1967 г.	Набоко, Главатских (1970 г.)	
Температура воды, °С	95	96	74,5	85	93
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	Не обн.	—	20,0	20,8
K <sup>+</sup>	61,3	22,3	17,10	88,8	60,5
Na <sup>+</sup>	426,3	371,8	638,71	764,0	527,0
Mg <sup>2+</sup>	7,0	5,2	1,83	4,7	3,8
Ca <sup>2+</sup>	16,0	16,4	123,00	45,5	25,5
Fe <sup>2+</sup>	—	0,7	—	22,6	Сл.
F <sup>-</sup>	—	0,8	1,00	—	—
Cl <sup>-</sup>	126,5	167,8	589,00	1216,2	904,2
Br <sup>-</sup>	—	0,07	—	—	—
J <sup>-</sup>	0,03	Не обн.	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	537	493,7	—	65,8	229,0
HS <sup>-</sup>	—	—	—	7,3	0,0
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	26,0	0,0
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—	3,4	0,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	165	174,0	59,80	56,1	14,6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	18,0	Не обн.	—	—	—
H <sub>2</sub> S	—	—	—	6,65	—
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	160	236,9	115,70	126,0	350,0
HBO <sub>2</sub>	—	66,6	64,96	—	—
Общая мине- рализация	1567	1564	2420	1374,8	1142,8
pH	8,1	8,1	7,10	6,89	5,68

товых кор, в водах содержалось больше карбонатов и свободной углекислоты.

Об источнике ртути в Апапельских источниках судить трудно. Как указывалось, они расположены в пределах рудной зоны с широким развитием ртутного и других типов сульфидного оруденения. А как известно, сульфидное оруденение, особенно ртутное, обычно сопровождается широкими первичными ореолами рассеяния ртути. Этим, очевидно, объясняется наличие повышенных содержаний ртути во вторичных кварцитах в Срединно-Камчатской рудной зоны. Вторичные кварциты в районе Апапельских источников содержат  $6 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ % ртути. В различных типах вторичных кварцитов и пропилитах Алнейского сер-

ного месторождения, расположенного примерно в 12 км к северо-востоку от источников, повышенные содержания ртути  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}$ % установлены в более чем 70% проб. Видимой киновари здесь не отмечено. Еще далее к северо-востоку, примерно в 20 км от источников, в бассейне р. Крерук, вторичные кварциты содержат  $2 \cdot 10^{-5}$  —  $1 \cdot 10^{-4}$ % ртути; ртутной минерализации здесь также не известно. Южнее Апапельских источников, на ртутном рудопроявлении Чемпура во вторичных кварцитах ртуть отмечается в количестве  $2 \cdot 10^{-5}$  —  $3 \cdot 10^{-3}$ %, а на флангах рудопроявления в пропилитах  $7 \cdot 10^{-6}$  —  $2 \cdot 10^{-5}$ %. Далее, значительно южнее, в бассейне р. Паратунки, вторичные кварциты содержат от  $6 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$ % ртути, причем в 80% проб определено  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}$ %; ртутное оруденение здесь не установлено. Эти данные свидетельствуют о значительном заражении ртутью вторичных кварцитов, даже вне связи с ртутным оруденением, поэтому нельзя однозначно считать, что отложение киновари в Апапельских источниках является продолжением рудного процесса, который сформировал ртутное оруденение Срединно-Камчатской рудной зоны; возможно, образование киновари в источниках может быть процессом переотложения ртути из пород, обогащенных ею за счет первичных ореолов рассеяния и из ртутных рудопроявлений. Но пока на основании имеющихся данных это однозначно решить нельзя.

Данные В. И. Виноградова по определению изотопного состава серы в районе Апапельских источников дают возможность предполагать участие здесь в рудообразовании серы подземных вод.

Среди известных пунктов современного отложения киновари наиболее близкими к Апапельским источникам по химическому составу вод и образующейся минеральной ассоциации являются термальные источники Эмеди в Калифорнии (Tunell, 1964; Уайт, 1958). Они относятся к типу сульфатно-хлоридно-натриевых вод с минерализацией меньше 1 г/л, pH=8,5; температура — 93°С. По данным Тьюнела (Tunell, 1964), ртуть в водах источника не обнаружена, а в одной из своих публикаций Уайт (White, 1965) отмечает ее присутствие лишь на основании наличия ее в твердом осадке источника. В устьях этих источников и вокруг них на известковистых туфах и озерных отложениях установлено отложение киновари и метациннабарита, причем в жерлах наиболее горячих источников преобладает киноварь. Породы, по которым протекает вода из источников, покрыты корочками киновари, которые перекрыты тончайшими налетами сажистого метациннабарита. Иногда наблюдается чередование прослоек метациннабарита и киновари, последние всегда более мощные. Метациннабарит частично замещается киноварью, но в основном киноварь, очевидно, первична. Вниз по течению толщина корочек уменьшается, а относительное количество метациннабарита

по отношению к киновари увеличивается. Длина шлейфов с отложением сульфидов ртути 7,5 м. В отличие от Апапельских источников, в источниках Эмеди, в стоке обнаружена самородная ртуть.

Близкими к Апапельским источникам по характеру отложения минералов являются также источники Бойлинг в штате Айдахо (США), но по составу вод они несколько отличаются. Это пресные воды (минерализация меньше 0,5 г/л), гидрокарбонатно-натриевые, рН=9,2, температура—88°С. Здесь, около устья источников, на гранитных скалах, наблюдаются корочки киновари, на которых развиваются тончайшие налеты метациннабарита (Tunell, 1964). Кроме того, отлагается незначительное количество кальцита; кремнистые туфы не образуются. Далее, вниз по склону, отмечаются черные шлейфы до 7,5 м длиной, сложенные метациннабаритом и марганцевым минералом, почти совершенно аморфным (Уайт, 1958). Количество марганца вблизи выходов источников невелико, но в нижней части шлейфа значительно увеличивается. Ртуть в воде не обнаружена при чувствительности метода определения 100γ/л (Tunell, 1964).

Существенным отличием источников Эмеди и Бойлинг от Апапельских является то обстоятельство, что в них отложения киновари всегда предшествуют метациннабариту. Обратное соотношение, подобное наблюдаемому на Апапельских источниках, известно для случая недавнего рудоотложения в районе ртутного месторождения Сульфур-Банк в Калифорнии (White, Rober-son, 1962). Там, среди современных аллювиальных отложений в районе действия термальных источников, найдена галка, покрытая черными корочками, состоящими в основном из метациннабарита, верхние части которых покрыты красными налетами киновари. Кроме того, в одной из горных выработок этого месторождения породы около выхода термального источника покрылись тонким налетом метациннабарита, образовавшимся уже после проходки выработки.

Таким образом, порядок выделения метациннабарита и киновари в современном ртутном рудообразовании может меняться, но безусловно, что во всех этих случаях и метациннабарит, и главная часть киновари первичны, и лишь некоторая часть киновари, вероятно, образуется за счет метациннабарита.

### Двухюрточные источники

В Двухюрточных источниках были обнаружены чрезвычайно любопытные образования пирита с уникально высоким содержанием ртути—2% (Озерова и др., 1970); такое содержание не отмечалось даже в пиритах ртутных месторождений. Ртутных минералов при этом не отмечено.

Двухюрточные термальные источники находятся в Срединном хребте, на берегу притока р. Двухюрточной. Они расположены на первой надпойменной террасе, сложенной мореной. В бортах р. Двухюрточной обнажаются отложения  $Ng_2—Q_3$ , представленные переслаиванием лав базальтов и андезито-базальтов и их шлаков с туфогенно-осадочными отложениями. Район характеризуется глыбовой тектоникой. Широкое развитие новейших тектонических разломов создает удобные пути для глубокой циркуляции и выхода на поверхность термальных струй. К одному из молодых тектонических нарушений, секущему морену  $Q_3$ , приурочены выходы Двухюрточных источников.

Источник, в котором наблюдается отложение пирита, представляет собой котел с тремя газлирующими грифонами. Дно котла заполнено илом черного цвета, на фоне которого в местах выходов грифонов хорошо выделяются участки оолитовидных выделений пирита. О дебите источника можно судить по дебиту ручья, вытекающего из котла, 3 л/сек. По химическому составу вода источника хлоридно-сульфатная натриевая,  $pH=7,10$ , общая минерализация 2,4 г/л. В воде источника обнаружены метаборная и кремниевая кислоты, фтор (табл. 47), из рудных компонентов — мышьяк (содержание гидроарсената 2,8 мг/л); ртуть определена в небольшом количестве,  $7 \cdot 10^{-7}$  г/л. В прошлом этот источник, очевидно, имел более высокую концентрацию  $H_2SiO_3$ , о чем можно судить по обильным выделениям в отложениях бортов котла осадков кремнезема. Спонтанный газ представлен азотом (99,42%), с незначительным количеством углекислоты (0,58%); кислород не обнаружен. Максимальная температура воды  $74^\circ C$ .

Пирит в отложениях источника наблюдается в виде сферических и лепешковидных оолитов размером от долей миллиметра до 2—3 мм, обычно это миллиметровые выделения (фиг. 34). Его дебаеграмма соответствует таковой для эталона ASTM. Оолиты состоят из тонкочередующихся концентрических слоев скрытокристаллического пирита разной зернистости. На фоне этой зональной картины во всех оолитах имеются пятна, а также радиально вытянутые по отношению к центрам выделения более светлого, видимо, раскристаллизованного пирита. Выделения этого пирита напоминают образования септорных трещин конкреций и, очевидно, формировались при старении и кристаллизации геля сульфида железа. Микроскопическим изучением при увеличении в 900 раз включений киновари не выявлено. Из других примесей интересно присутствие мышьяка — 2,7%.

Для выяснения формы нахождения ртути в пирите изучалось ее распределение в срезах оолитов на рентгеновском микроанализаторе MS/46 фирмы «Сатеса». Поскольку оценка интенсивности проводилась по эталону золота, а не киновари, то определения ртути не являются строго количественными. Для нас име-

ет значение установленное таким путем постоянство содержания ртути по телу оолитов и уменьшение его в радиально вытянутых выделениях более позднего пирита. Если в первом случае содержание ртути могло быть примерно определено как 1,2%, то во втором 0,3—0,5%. Подобное неравномерное распределение подтверждается также фотографиями, полученными с помощью японского микроанализатора JXA-5 фирмы Geol в обратно-рассеянных электронах и рентгеновских лучах (фиг. 35, а и 35, б). Пониженные содержания ртути (темные участки на фиг. 35, б) соответствуют радиальнолучистым и пятнистым выделениям раскристаллизованного пирита. Видимо, при переотложении сульфида геля по септорным трещинам в процессе старения и раскристаллизации геля происходило обеднение ртутью. Интересно, что оно коррелируется с увеличением содержания железа на 0,5%. Чтобы решить вопрос о возможности изоморфного вхождения ртути в кристаллическую решетку пирита, в абсолютно аналогичных условиях получены дебаеграммы с двух образцов пирита — эталонного, содержащего ртуть в количестве всего лишь  $8 \cdot 10^{-4}\%$  и изучаемого. Получены значения параметров элементарных ячеек<sup>1</sup>:

для эталонного пирита =  $5,416 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

для изучаемого пирита =  $5,427 \pm 0,003 \text{ \AA}$

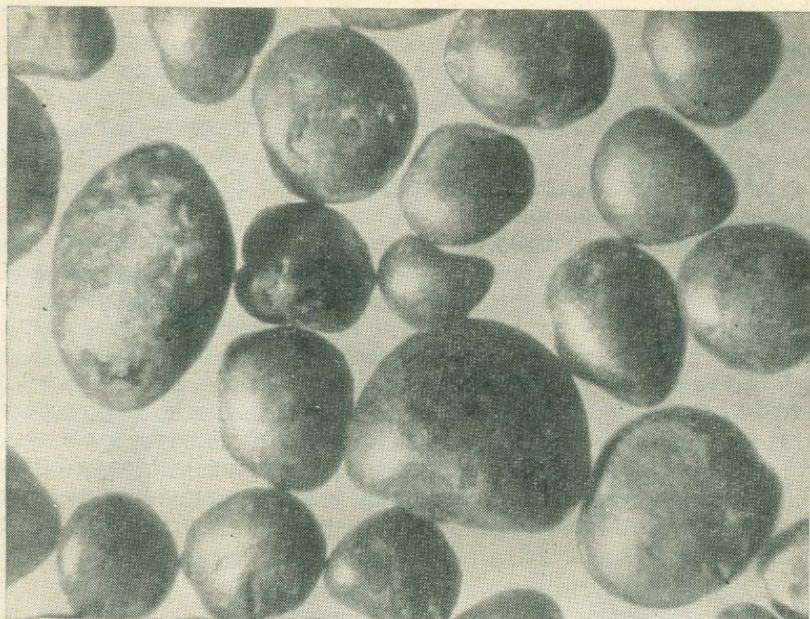
Эти данные, а также результаты микрозондирования показывают, что ртуть в данном случае входит в решетку пирита и, имея больший, чем у железа, ионный радиус, увеличивает ее параметр. Это увеличение параметра не может быть связано с наличием мышьяка, даже если он присутствует в изоморфной форме, так как его ионный радиус меньше, чем у железа. Мышьяк, по-видимому, также имеет равномерное распределение в оолитах; лазерный микроспектральный анализ по площади оолитов показал постоянство его содержания.

Таким образом, установлен факт образования пирита с высоким содержанием ртути из азотных терм хлоридно-сульфатно-натриевого состава, слабоминерализованных, с нейтральной реакцией; и хотя содержание ртути в воде очень низкое, ртуть, очевидно, сконцентрировалась путем соосаждения при выпадении геля сульфида железа.

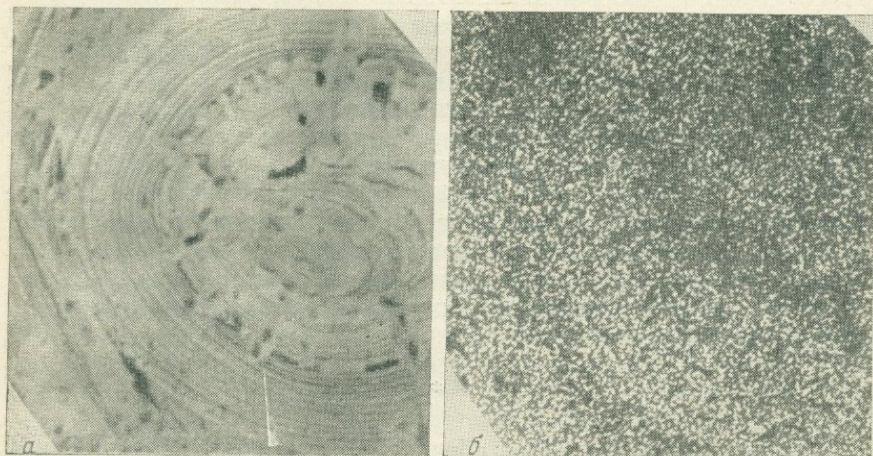
\* \* \*

Кроме описанных выше случаев современного образования ртутьсодержащей минерализации, в настоящее время С. И. Набоко и С. Ф. Главатских (1970) установлен еще один пункт

<sup>1</sup> Условия съемки образцов следующие: Fe-излучение;  $2R = 114,6 \text{ мм}$ ;  $d = 0,6 \text{ мм}$ ; в качестве эталона взят кремний.



Фиг. 34. Оолиты пирита, увел. 30



Фиг. 35. Изображение центрального участка оолита в обратно-рассеянных (а) и рентгеновских лучах (б), увел. 300

современного отложения ртутных минералов совместно с сульфидами мышьяка и сурьмы; это вулканотектоническая структура Узон на Камчатке. Рудные минералы наблюдаются здесь либо среди аморфных опаловых корок и налетов на глыбах пород в воде источников, либо образуют цемент делювия, состоящего из вулканогенных пород. Они также обогащают гидротермально-измененные породы, особенно опалиты и каолиниты. Наиболее распространены реальгар и аурипигмент. С реальгаром часто ассоциирует киноварь, которая в этом случае либо в виде мельчайших шариков нарастает на призматические кристаллы реальгара, либо иголки реальгара нарастают на натечные образования киновари. Иногда с реальгаром ассоциирует антимонит. Все эти минералы часто образуют и самостоятельные выделения. Кроме того, отмечаются метациннабарит и самородная ртуть. Из сульфидов других металлов часто встречаются пирит и марказит, изредка халькопирит, халькозин и борнит. Ртуть, помимо выделения в виде собственных минералов, обогащает и другие сульфиды; ее содержание в реальгаре, аурипигменте и сульфидах железа, по нашим определениям, составляет тысячные, сотые, реже десятые доли процента.

Образование рудной минерализации кальдеры Узон приурочено к областям разгрузки перегретых натрово-хлоридных гидротерм и их дифференциатов. Состав растворов, из которых осаждаются рудные минералы, приводится в табл. 47; вода содержит до 75—90%  $\text{CO}_2$ , до 10—15%  $\text{H}_2\text{S}$ , 5—25%  $\text{N}_2$  и до 10%  $\text{CH}_4$ . Содержание ртути в растворах, по нашим данным, равно  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1,4 \cdot 10^{-5}$  г/л, сурьмы — до  $7 \cdot 10^{-5}$  г/л, а мышьяка, по данным С. И. Набоко (1970),  $2,5 \cdot 10^{-2}$  г/л. В газовой составляющей растворов ртуть отмечена в количестве  $1 \cdot 10^{-6}$ — $2,5 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>, т. е. ее содержание значительно.

Отложение сульфидов ртути можно предполагать также в районе Мутновского и Камбального вулканов. В активной воронке Мутновского вулкана содержание ртути в конденсате вулканических эксгаляций достигает  $7 \cdot 10^{-5}$  г/л; это самое высокое содержание ртути среди встреченных нами. В растворе такое повышенное содержание ртути сохранилось потому, что в эксгаляциях фумарол здесь практически отсутствует сероводород и поэтому не происходит отложения сульфидов ртути. О том, что эта повышенная ртутоносность в дальнейшем реализуется на образование ртутного оруденения, можно судить по наличию крупного шлихового ореола киновари в четвертичных вулканогенных породах этого вулкана, где известны более низкотемпературные фумаролы с сероводородом, уже с более низкими содержаниями ртути ( $1 \cdot 10^{-6}$ — $1,4 \cdot 10^{-5}$  г/л).

В грязевых котлах Южно-Камбальных фумарол установлено повышенное содержание ртути. Оно отмечается как собственно в грязях, представляющих собой продукт гидротермального из-

менения пород, так и в мономинеральных пробах сульфидов железа, отобранных из налетов на гальках грязевых котлов; содержание ртути в сульфидах железа достигает десятых долей процента. Эти данные хорошо коррелируются с наличием шлиховых ореолов рассеяния киновари, тяготеющих к гидротермально-измененным породам Камбального хребта.

По-видимому, современное образование ртутной минерализации в Курило-Камчатской вулканической области представляет довольно широко распространенный процесс.

\* \* \*

На основании материалов, изложенных в главах «Ртуть в современных гидротермах» и «Современное образование ртутной минерализации», можно сделать следующие основные выводы:

1. Содержание ртути в изученных нами современных гидротермах, формирующихся в различных геохимических и гидрогеологических условиях, в основном равно  $n \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$  г/л, и только в конденсатах высокотемпературных сернистых фумарол оно повышается до  $7 \cdot 10^{-5}$  г/л. Судя по нашим и литературным данным, сведенным в работе Уайта (White, 1967), содержание ртути в современных ртутоносных гидротермах не превышает  $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$  г/л. При образовании ртутной минерализации из этих растворов происходит соответственное их обеднение в десятки и сотни раз.

2. Среди выше рассмотренных различных типов современных термальных вод к ртутьсодержащим термам могут быть отнесены сероводородно-углекислые воды областей современного вулканизма, а также углекислые и азотные термы областей раннечетвертичного вулканизма.

3. Значение рН растворов, из которых происходит современное отложение ртутной минерализации, изменяется в значительных пределах — от низких до рН=7—8, реже 9.

4. Растворы, образующие современную ртутную минерализацию, относятся к пресным и минеральным водам (минерализация от сотен миллиграммов до десятков граммов на литр).

5. Реально установлена газовая форма переноса ртути по наличию ее повышенных содержаний в вулканических газах (газовой составляющей, паре, эксгалационной сере) и в газах гидротерм, особенно тех, где происходит образование ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализации.

6. Источник ртути сероводородно-углекислых вод областей современного вулканизма, формирующих ртутное оруденение, вулканический, в том смысле, что ртуть привносится вулканическими эксгалациями, а не выщелачивается подобно ряду других элементов из вмещающих пород при опалитизации.

7. Во всех типах рассмотренных термальных вод повышенными содержаниями ртути (в основном  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-1}$ %) характеризуются различные сульфиды. В этом проявляются халькофильные свойства ртути, которая обогащает сульфиды, выпадающие из растворов даже с очень низкой ее концентрацией.

## РТУТЬ В МИНЕРАЛАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ртуть в гидротермальных месторождениях находится как в виде собственных минералов, так и в виде примесей в других минералах.

### Минералы ртути

Известные к настоящему времени гидротермальные ртутные минералы относятся к следующим классам (минералы приведены в соответствии с классификацией, принятой в справочнике «Минералы», 1960):

#### Самородные элементы

ртуть

ртутьсодержащее серебро

конгсбергит (до 5% ртути)

аркверит (до 13% ртути)

купроаркверит

бордозит (Домейко) (до 30,7% ртути)

Интерметаллические соединения: амальгамы с серебром, золотом и палладием  
мошелландсбергит —  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  ( $\text{Hg}=72,94$ — $73,44\%$ ) (синоним: ландсбергит, аргенталь)

амальгама серебра —  $\text{AgHg}$  (содержание ртути изменяется в широких пределах)

амальгама золота —  $\text{Au}_2\text{Hg}_3$  ( $\text{Hg}=57,40$ — $60,98\%$ ) (синоним: аураамальгама, колумбианит)

потарит —  $\text{PdHg}$  ( $\text{Hg}=44,5$ — $65,2\%$ ) (синоним: аллопалладий Спенсера)

твердый раствор серебра, ртути и сурьмы<sup>1</sup> —  $(\text{Ag}, \text{Hg})_{12-21} \text{Sb}$  (2—4% ртути)

#### Сульфиды

простые: киноварь —  $\text{HgS}$  (86,21% ртути)

метациннабарит —  $\text{HgS}$  (86,21% ртути)

гвадалкацарит —  $(\text{Hg}, \text{Zn})\text{S}$  (79,73—83,38% ртути)

сауковит<sup>2</sup> —  $(\text{Hg}, \text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$  (68% ртути)

ртутьсодержащий сфалерит (15,6% ртути<sup>3</sup>)

сложные: ртутьсодержащие блеклые руды

швацит — разновидность тетраэдрита (до 21%<sup>4</sup> ртути)

теннантит (до 11,8%<sup>4</sup> и 16,8%<sup>5</sup> ртути)

блеклые руды смешанного состава (до 7—19%<sup>4</sup> ртути)

<sup>1</sup> Данные Halls et al. (1967).

<sup>2</sup> Минерал открыт В. И. Васильевым (1966).

<sup>3</sup> Установлено В. И. Васильевым и Ю. Г. Лаврентьевым (1969).

<sup>4</sup> Данные В. И. Васильева (1970).

<sup>5</sup> Данные Faick (1958).

акташит<sup>6</sup> —  $(\text{Cu, Hg})_2(\text{As, Sb})\text{S}_3$  (31—33% ртути)  
 ливингстонит —  $\text{HgSb}_4\text{S}_7$  (19,49—22,52% ртути)  
 галхаит<sup>7</sup> —  $(\text{Hg, Cu, Tl})(\text{As, Sb})\text{S}_2$  (до 49% ртути)  
 сульфид олова, ртути и меди<sup>8</sup> из группы реньерита —  $(\text{Cu, Hg})_{11}(\text{Sn, As})_2\text{S}_{13}$  (22% ртути)  
 ртутьсодержащий вртаит<sup>9</sup> —  $\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$  (20% ртути)  
 балканит<sup>10</sup> —  $\text{Cu}_9\text{Ag}_5\text{HgS}_8$  (14,0% ртути)

Селениды и теллуриды:

онофрит — селенсодержащий метациннабарит (77,30—81,93% ртути)  
 тиманнит —  $\text{HgSe}$  (69,84—75,11% ртути)  
 колорадоит —  $\text{HgTe}$  (58,55—61,62% ртути)  
 палладиевый висмуттеллурид со ртутью<sup>11</sup>  $(\text{Pd, Hg})_x(\text{Te, Bi})_g$  (12% ртути)

Из всех приведенных минералов киноварь является основным промышленным источником металлической ртути. Самородная ртуть, метациннабарит, ливингстонит и ртутьсодержащие блеклые руды обычно имеют резко подчиненное значение и добываются попутно с киноварью. Примером промышленного использования метациннабарита является месторождение Нью-Идрия. Среди опубликованных данных только на месторождении Гуитцуко в Мексике промышленным рудным минералом являлся ливингстонит, а на месторождении Орд в штате Аризона в США — ртутьсодержащий теннантит. Самородная ртуть иногда образует довольно крупные скопления. Известны уникальные по размерам ее скопления на руднике Жилобреро в Испании — до 2,3 т (!). В промышленных количествах она встречается в настоящее время на ртутных месторождениях Идрия в Югославии, Альмаден в Испании, Даньчжай в Китае, Итомука в Японии; в последнем соотношении самородной ртути и киновари 7 : 3. Она является также объектом попутной промышленной добычи на Урском полиметаллическом месторождении с киноварью в Салаире. В историческое время существовали отдельные рудники, где добывали самородную ртуть, например, Ратлснейк в Калифорнии. В чрезвычайно редких случаях рудой на ртуть являлись эмалигмы ртути и серебра. Так, например, в первые пятнадцать лет разработки месторождения Аркверос в Чили амальгама служила рудой на серебро и ртуть. В настоящее время на ряде предприятий у нас в Союзе и за рубежом осуществляется попутная добыча ртути при металлургической переработке полиметаллических руд с повышенным содержанием ртути (Розловский, 1964; Наймарк, 1960; Манченко, Чиркова, 1958; Марск, 1961; Nagáková, Rajeský, 1961; Чуйтин, 1960; Barteček, 1961; Kabierna, 1961).

<sup>6</sup> Минерал открыт В. И. Васильевым (1968, 1970).

<sup>7</sup> Новый минерал: данные В. И. Степанова и В. С. Груздева.

<sup>8</sup> Новый минерал: данные В. Ю. Волгина и В. И. Степанова.

<sup>9</sup> Данные Caye et al., (1967).

<sup>10</sup> Новый минерал: данные V. A. Atanassov.

<sup>11</sup> Данные Kingston (1966).

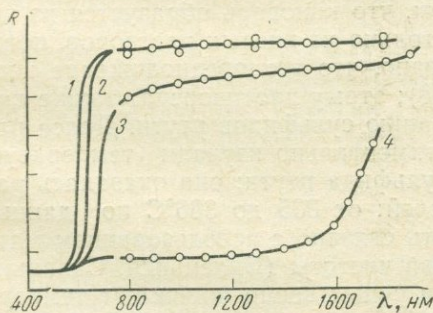
Остановимся несколько подробнее на трех наиболее часто встречающихся ртутных минералах: киновари, метациннабарите и самородной ртути. Мы не будем описывать их характерные признаки как минерального вида, этому посвящена большая литература (Минералы, т. I, 1960, и др.), а укажем лишь некоторые данные о существовании первичной самородной ртути и первичного метациннабарита. Далее рассмотрим существующие данные об элементах-примесях в киновари и влиянии ряда факторов на образование различных морфологических типов ее кристаллов.

Известно, что киноварь ( $\alpha = \text{HgS}$ , тригональная сингония) и метациннабарит ( $\beta = \text{HgS}$ , кубическая сингония) являются двумя полиморфными модификациями сульфида ртути. Кроме того, недавно изучена третья его модификация —  $\gamma = \text{HgS}$ , кристаллизующаяся в гексагональной сингонии (Миколайчук, Дутчак, 1965), но в природе она не встречена.

Долгое время считалось, что метациннабарит образуется только в зоне окисления ртутных месторождений. Геологические наблюдения и экспериментальные данные, полученные в последние годы (Барышников и др., 1957; Пиотровский, 1958, 1961; Мерлич, 1958, 1963; Лазаренко и др., 1963; Васильев, 1963; Ершов, 1944; Сургай, 1954; Коростелев, 1965; Dickson, Tunell, 1959; Tunell, 1964; Eckel, Mayers, 1946 и др.), убедительно свидетельствуют о наличии в рудах ртутных месторождений, кроме гипергенного, первичного метациннабарита. Это подтверждается также данными изучения современного образования ртутной минерализации. В качестве примера можно указать изученные нами Апапельские источники, где наблюдается ритмичное чередование метациннабарита и киновари. Другими примерами являются источники Бойлинг, Эмеди, Сульфур-Бэнк в США (White, 1967). В одних случаях метациннабарит предшествует киновари, в других — наоборот. Метациннабарит частично замещается киноварью, но в основном киноварь, очевидно, первична.

Причина выпадения в одних случаях киновари, в других — метациннабарита обсуждалась многими исследователями. Сначала эту причину видели в том, что киноварь образуется из щелочных, а метациннабарит — только из кислых растворов, потом экспериментально было показано, что это предположение несостоятельно (Пиотровский, 1958); этому противоречат также данные по современному образованию сульфидов ртути. Далее различные исследователи экспериментально изучали температуру полиморфного превращения сульфида ртути; она оказалась различной у разных исследователей: от 335 до 386°C по данным Куртис и Ринз, что может быть связано с использованием материалов сравнительно невысокой чистоты (Биленький, Савицкий, 1965). Оказалось, что примеси существенно понижают температуру перехода: железо — до 305°C, а цинк — до 240°C (Dickson,

Tunell, 1959). Но, как указывают Б. Ф. Биленький и И. В. Савицкий (1965), метод исследования температуры перехода не всегда был удовлетворительным; так, данные по растворимости, полученные при температуре около  $75^{\circ}\text{C}$ , экстраполировались до  $344^{\circ}\text{C}$ , а применение рентгеноструктурного анализа ограничено из-за сильного испарения образцов и большой поглощающей способности исследованного материала. Б. Ф. Биленький и И. В. Савицкий (1965) для этой цели использовали следующее обстоятельство: значения оптических энергий активации киновари и метациннабарита существенно различны, поэтому температура  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения может быть изучена оптическим методом. Б. Ф. Биленький и И. В. Савицкий исследовали спектры диффузного отражения тонкозернистых сростков искусственной киновари при температурах от  $17$  до  $357^{\circ}\text{C}$ . Было установлено (фиг. 36), что при температуре  $357^{\circ}\text{C}$  край фундаментального поглощения для  $\alpha$ -модификации исчезает, а в длинноволновой области появляется край, соответствующий  $\beta$ -модификации; слабый дополнительный край поглощения в области  $0,6 \text{ мк}$ , очевидно, объясняется незначительным остаточным количеством киновари, не успевшей превратиться в метациннабарит. При охлаждении образца, нагретого до  $357^{\circ}\text{C}$ , край поглощения сдвигается в длинноволновую область, что подтверждает факт  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Но все эти данные по температуре фазового перехода неприемлемы для объяснения причины совместного отложения метациннабарита и киновари в ртутных месторождениях и современных источниках, где образование сульфидов ртути происходит при значительно более низких температурах. В этом отношении заслуживают внимания исследования А. Г. Миколайчука, который показал, что температура фазового превращения в пленках существенно отличается от таковой для массивных образцов и зависит от толщины слоя; так, например, для образцов толщиной  $1500\text{--}2000 \text{ \AA}$  она составляет  $80^{\circ}\text{C}$ , что соответствует температуре современного образования ртутной минерализации



Фиг. 36. Температурная зависимость спектра диффузного отражения сернистой ртути  
 1 —  $17^{\circ}\text{C}$ ; 2 —  $121^{\circ}\text{C}$ ; 3 —  $250^{\circ}\text{C}$ ; 4 —  $357^{\circ}\text{C}$

во многих современных термальных источниках, в том числе и в Апапельских. Не распространяя этот механизм как обязательный для всех ртутных месторождений, мы полагаем, что он может быть определяющим в условиях поверхностного минералообразования. В дальнейшем этот метациннабарит частично переходит в энергетически более выгодную модификацию — киноварь. Таким путем, по-видимому, можно объяснить появление в пленочных выделениях метациннабарита Апапельских источников тонкой вкрапленности киновари, которая местами сгущается. Частично метациннабарит может сохраняться, чему значительно способствует наличие примесей железа и цинка, повышающих его стабильность (Dickson, Tunell, 1959; Motzau, Kolthoff, 1936; Васильев, 1963<sub>2</sub> и др.). Известно, что чистые метациннабариты в природе отсутствуют (Вернадский, 1959, и др.).

Образование метациннабарита, как при формировании ртутных месторождений, так и при их разрушении в зоне окисления, происходит из водных растворов. В последнее время, кроме того, доказано его образование непосредственно из киновари при динамических воздействиях в зонах тектонических нарушений (Васильев, 1964). Происходящая при этом перегруппировка вещества становится возможной благодаря затрате энергии; известно, что она оценивается в 950 ккал/моль (Капустинский, Ченцова, 1941; Сауков, 1946).

Самородная ртуть обычно рассматривалась как вторичная, образующаяся в зоне окисления ртутных и ртутьсодержащих месторождений при окислении сульфидов ртути и последующем ее восстановлении. Часть самородной ртути, по-видимому, может образоваться в результате теплового и механического воздействия на киноварь при смятии и истирании горных пород в зонах тектонических нарушений; этот процесс, по Г. М. Гусеву, В. М. Кляровскому и В. И. Молчанову (1969), в какой-то мере моделируется измельчением киновари в шаровой мельнице, где образуется самородная ртуть.

В последнее время получены геологические и минералогические данные, позволяющие предполагать, что самородная ртуть может образовываться сингенетично с образованием гидротермальных ртутных месторождений (Федорчук, 1958). При этом она заметным образом отличается от вторичной ртути по составу элементов-примесей. Так, например, на Хайдарканском месторождении первичная ртуть содержит сурьму, свинец, цинк, мышьяк, медь, серебро; это тот же набор элементов-примесей, который отмечается для киновари, с которой сингенетично образование первичной самородной ртути. В то же время вторичная ртуть обеднена этими элементами. По-видимому, первичной является также самородная ртуть, отлагающаяся в современных термальных источниках США, Новой Зеландии и Японии (White, 1967).

На то, что «самородная ртуть далеко не всегда образуется распадением других соединений ртути», а «частью образуется одновременно с выпадением других сульфидов ртути» указывал еще В. И. Вернадский (стр. 246, Вернадский, 1955). Кроме того, А. А. Сауков (1946) в монографии «Геохимия ртути» показал, что часть ртути в гидротермальном процессе переносится в газообразном состоянии; это подтвердилось в дальнейшем при непосредственном изучении современных парогидротерм. С этим хорошо согласуются также данные изучения изотопного состава серы ртутных месторождений, показавшие, что для некоторых из них безусловно участие первично сульфатной серы морского генезиса в ртутном рудообразовании. В этом случае пути миграции ртути и серы до начала рудообразования были различны, и ртутьсодержащие растворы при дефиците сульфид-иона могли, встречая на пути органические вещества, выделять самородную ртуть. Не исключено, что такое происхождение имеет самородная ртуть нефтеносной площади Цимрик в Калифорнии. Эта нефтеносная площадь находится в юго-восточной части ртутного пояса, включающего такие известные месторождения, как Нью-Альмаден и Нью-Идрия (White, 1967). Образование металлической ртути и отсутствие киновари на площади Цимрик, очевидно, обязано отсутствию сероводорода в нефтяных бессульфатных рассолах этого района.

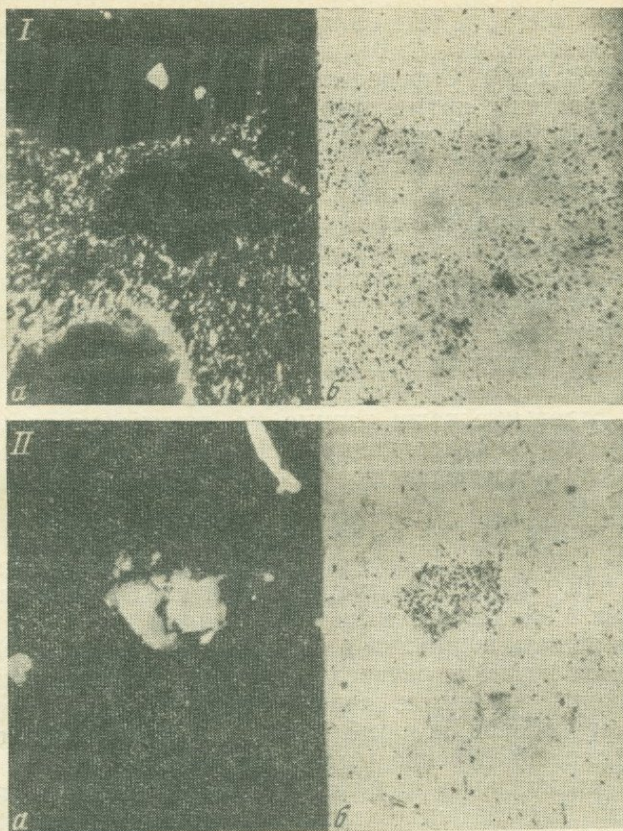
Переходя к рассмотрению распределения элементов-примесей в киновари надо отметить, что изучены они совершенно недостаточно. Это связано с отсутствием химических микрометодов определения многих примесей в сульфиде ртути. Спектральные анализы обычно имеют скорее качественный, чем полуколичественный характер ввиду отсутствия эталонов на киновари, а сопоставление с эталонами на силикатной или нертутной сульфидной основе не позволяет подойти к количественной оценке, так как киноварь в отличие от многих других сульфидов имеет повышенную летучесть. Сравнение литературных данных по этим причинам весьма затруднительно; к этому добавляется то обстоятельство, что в разных лабораториях используют для анализа различные навески киновари, чувствительность и точность определения микропримесей бывает заметно различными, и это далеко не всегда оговаривается при описании результатов.

Пожалуй, единственным хорошо изученным элементом является селен. Метод определения селена в присутствии ртути, разработанный Н. В. Марковой, позволил довольно детально изучить распределение этого элемента. Первые же определения селена в киновари Хайдарканского и Чаувайского месторождений в Южной Фергане показали повышенное содержание этого элемента от 0,00п до 0,26%. В дальнейшем вопрос этот был детально изучен Чжун Цзя-жун (1962) для ряда ртутных месторождений Южной Ферганы, более широко В. П. Федорчуком (1964)

для многих месторождений в пределах СССР и за рубежом (более пятисот проб) и А. С. Великим, В. Ю. Волгиным и В. С. Ивановым (1966, 1967). Определения селена в отдельных месторождениях приведены, кроме того, в работах А. П. Большакова (1963), Ю. В. Финкельштейна (1969), В. И. Васильева (1970) и других. В результате этих исследований было установлено, что киноварь является хорошим концентратом селена и что еще более важно: селен является типоморфным элементом металлогенического фона. В. П. Федорчук показал, что ртутные месторождения Средней Азии (в основном Южно-Ферганского пояса), а также Южно-Китайской провинции характеризуются повышенным содержанием этого элемента ( $0,00n-0,1\%$  до  $1,48\%$ ), а месторождения Средиземноморской провинции (Кавказ, Донбасс, Карпаты, Македония) — пониженными значениями ( $<0,001-0,017\%$ ); отдельные наши данные по другим месторождениям Средиземноморской провинции — Идрии, Авале, Монте-Амиате и Альмадену — подтверждают это положение (содержание селена  $\leq 2 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Остановимся кратко на данных по распределению урана в киновари. Известно (Геология гидротермальных урановых месторождений, 1966), что в некоторых случаях выделения урановой смолки и киновари близки во времени, т. е. ртуть и уран могут существовать совместно в гидротермальном растворе. Мы предприняли изучение распределения урана в киновари, имея в виду получить некоторые дополнительные данные о возрасте ртутного оруденения, который для многих районов геологическими методами определенно установлен быть не может. Принципиальная возможность для такого подхода имелась; для этого необходимо было изучить следы от деления ядер урана-235 (треки) в кристаллах киновари и сопоставить их с валовым содержанием урана в тех же кристаллах, которое также определяется по трекам, но уже после облучения тепловыми нейтронами. Эти определения проводились И. Г. Берзиной и И. Б. Берман в ВНИИЯГ на хорошо образованных кристаллах киновари из месторождений Ваньшань и Даньджай (Китай), Монте-Амиата (Италия), Идрия (Югославия), Паляньское (Чукотка), Север (Якутия), Хайдаркан, Джижикрут (Средняя Азия), Ахейское и Тибское (Кавказ), Никитовка (Донбасс) и Восточно-Доломитовый рудник в Приазовье.

Данные, полученные по распределению урана, показывают, что содержание урана в киновари значительно ниже кларка земной коры. В тех случаях, когда было изучено содержание урана и во вмещающих породах, в последних оно оказалось на порядок выше, чем в сульфиде ртути. Это хорошо видно на примере месторождения Даньчжай (Южно-Китайская провинция), где вмещающими породами являются битуминозные мергелистые сланцы (фиг. 37, I), и на примере месторождения Никитовка (Дон-



Фиг. 37. Распределение треков урана в кристаллах киновари и вмещающих породах на месторождениях Даньчжай (I) и Никитовка (II) после облучения тепловыми нейтронами

*a* — полированный шлиф, черное — киноварь, светлое — вмещающая порода, увел. 300, *б* — распределение треков на лавсане (зеркальное отображение поверхности полированного шлифа)

басс); в последнем случае кристаллы киновари находились в гнезде каолинита, который в виде микровключений отмечается и в самой киновари (фиг. 37, II). К сожалению, все изученные кристаллы имели микродефекты, и выделить среди них треки, обязанные распаду урана, оказалось невозможным; поэтому не удалось таким путем подойти к возрасту ртутного оруденения.

Из других сравнительно изученных элементов-примесей можно отметить таллий, но он не концентрируется собственно в киновари, а накапливается в других минералах ртутно-сурьмяных месторождений (Великий и др., 1966, 1967).

Поскольку по другим элементам четких региональных закономерностей достаточно уверенно выделить нельзя, мы приведем некоторые данные об их распределении в киновари в другом разделе, при рассмотрении вопроса об изоморфизме ртути и других элементов. Здесь же отметим, что многие элементы-примеси, по видимому, оказывают существенное влияние на кристаллографическую огранку киновари. В настоящее время для ряда ртутных районов Советского Союза изучены морфологические типы кристаллов киновари и элементы-примеси в них. Наиболее детальные работы в этом направлении выполнены для Северо-Востока СССР (Бабкин, 1969), Кавказа (Зубов, 1966, 1970; Мозгова, Демидова, 1963), Алтае-Саянской складчатой области (Васильев, 1970), Донбасса (Большаков, 1962; Панов, 1963) и т. д. Иллюстрацией этого положения в какой-то мере может быть современное образование кристаллов киновари в Курило-Камчатской вулканической области, где в Апапельских источниках и на вулкане Менделеева в сходных условиях — поверхностного рудообразования (температура растворов в обоих случаях около  $100^{\circ}\text{C}$ ), в вулканогенных породах — образуются разные по морфологии кристаллы (см. фиг. 25 и 33). Различия заключаются в том, что в киновари вулкана Менделеева отмечено очень высокое содержание селена, 0,5%. Следует указать, что роль определенных элементов-примесей в образовании разных морфологических типов кристаллов киновари недостаточно ясна и представляет задачу будущих исследований.

Совместно с В. С. Балицким и В. В. Комовой нами экспериментально изучено влияние некоторых факторов на образование различных морфологических типов кристаллов киновари (Балицкий и др., 1971). Была поставлена серия опытов по перекристаллизации киновари в сульфидно-натриевых, солянокислых растворах и растворах буры разной концентрации и при различных термобарических параметрах. Перекристаллизацию проводили в гидротермальных условиях методом температурного перепада; продолжительность опытов 10—11 суток. Основные параметры и результаты опытов указаны в табл. 48. Размер полученных кристаллов обычно 0,2—1,2 мм. Детальная гониометрическая характеристика новообразованных кристаллов приведена в работе В. С. Балицкого и других (1971). Не останавливаясь на этом подробно, отметим следующее:

1. Кристаллизация киновари в условиях опыта происходит в растворах разного состава, различной кислотности-щелочности (от сильнощелочных до сильнокислых) и в довольно широком диапазоне термобарических параметров.

2. Морфология кристаллов киновари определяется как составом и концентрацией растворов, так и температурными условиями кристаллизации. В щелочных растворах сульфидно-натриевого состава (0,12M) развиваются в основном изометричные и

Основные параметры и результаты опытов

Состав раствора	Температура °С	Давление, атм	Концентрация ртути в растворах после опытов, г/л	Новообразованные минералы	Тип кристаллов киновари
0,12 М $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	300—250	60	Не опр.	Киноварь, метациннабарит—единичные зерна; металлическая ртуть — мало	Столбчатые *; изометричные
0,12 М $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	250—200	60	Не опр.	Киноварь, метациннабарит—единичные зерна; металлическая ртуть — мало	Изометричные *; столбчатые
0,12 М $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	250—200	25	Не опр.	То же	То же
0,12 М $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	200—150	10	0,049	Киноварь	Изометричные
0,12 М $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	150—85	60	Не опр.	Киноварь — единичные зерна	Изометричные
0,3 М $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	200—150	10	6,3	Киноварь	Ромбоэдрические *; изометричные; двойники
0,2 М буры	250—200	20	0,11	Киноварь	Изометричные
1 М HCl	250—200	20	Не опр.	Киноварь; много металлической ртути	Таблитчатые
2 М HCl } 3 М HCl }	250—200	20	Не опр.	Киноварь; мало металлической ртути	Таблитчатые

\* Преобладающая (> 70 %) форма кристаллов.

столбчатые кристаллы, а с увеличением концентрации таких растворов (0,3 М) появляются ромбоэдрические кристаллы. В растворе буры (0,2 М) формируются изометричные кристаллы. В солянокислых растворах образуются таблитчатые кристаллы гексагонального облика; изменение концентрации раствора от 1 до 3 М не приводит к заметному изменению кристаллов.

3. С ростом температуры кристаллизации в растворах сульфида натрия происходит смена морфологических типов кристаллов: для низких температур характерны изометричные кристаллы, а при высокой температуре преобладающими становятся столбчатые.

Эти исследования надо рассматривать как предварительные. Они не всегда могут непосредственно сопоставляться с природными наблюдениями, поскольку техника проведения эксперимен-

та не позволяет по ряду параметров воспроизвести природную лабораторию, в частности, концентрации ртути в растворах в условиях опытов завышены. Но все же некоторые аналогии с природными образованиями провести можно. Например, в природных условиях формирование ртутных минералов, по-видимому, происходит не только из щелочных сульфидно-натриевых растворов, как это считалось ранее, но и из кислых. Эти геологические наблюдения подтверждаются и проведенными экспериментальными исследованиями. Другой пример: почти все исследователи, описывающие призматические (столбчатые) кристаллы, приходят к выводу, что они являются более ранними, высокотемпературными образованиями, чем другие типы кристаллов (Мозгова, Демидова, 1963; Бабкин, 1969; Большаков, 1962). Это также наблюдается в условиях опытов при кристаллизации киновари из сульфидно-натриевых растворов.

### Примесь ртути в минералах

Общая тенденция поведения ртути в эндогенных рудных месторождениях заключается в увеличении ее содержания от более высокотемпературных минералов (молибденит, пирротин и др.) к низкотемпературным (антимонит, реальгар). Такую направленность в распределении ртути установил А. А. Сауков еще в 1946 г. Эту тенденцию можно наблюдать как в макро-, так и в микромасштабе. Известно, что даже в пределах одного месторождения происходит обогащение ртутью минералов последних, низкотемпературных стадий. Появление ртутьсодержащих блеклых руд и киновари в поздние стадии полиметаллического оруденения — явление широко известное. Это также показано В. И. Васильевым (1970) при изучении собственно ртутных минералов в месторождениях Горного Алтая, где в начале образовывался швацит (концентрация ртути до 17—21%), позднее акташит (30—33% ртути), сауковит (68%), гвадалкацарит (81%) и завершает процесс киноварь (86% ртути). Такую направленность процесса можно видеть даже на таких нехарактерных для ртути руд, как медно-никелевые ликвационные. Например, в месторождениях Бушвельдского доломита в Южной Африке среди платиноидных минералов, выделения которых, как и в других месторождениях подобного типа, в общем тяготеют к концу процесса, установлен минерал, представляющий собой интерметаллическое соединение  $(Pd, Hg)_x (Te, Bi)_y$ , содержащий до 12% ртути (Kingston, 1966). Такого же типа обогащение намечается нами в рудах Талнахского месторождения в Сибири, где содержание ртути в платиновом концентрате в десятки раз выше, чем в халькопирито-пентландитовом: в платиновом концентрате содержание ртути  $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ , а в халько-

пирит-пентландитовом —  $(1,4-4) \cdot 10^{-5}\%$ . В качестве еще одного примера можно привести Мяо-Чанский оловорудный район в Приамурье, где описана олово-золото-ртутная формация. Ртутно-сурьмяное оруденение здесь формируется в заключительные стадии сложного рудного процесса после отложения касситеритовых и сульфидных руд (Руб и др., 1962; Кузнецов, 1968<sub>2</sub>; Радкевич и др., 1964, и др.). Последний пример, на котором мы остановимся, это серебряные рудники Онтиарио и Кобальт в Канаде. Здесь первыми выделяются арсениды железа, кобальта, никеля и сфалерит, во вторую стадию — никелин и брейтгауптит, а самыми поздними являются самородное серебро, висмут и минералы, обогащенные сурьмой, среди которых установлен ртутьсодержащий минерал  $(Ag, Hg)_{12-21}Sb$  (Halls et al., 1967). Подобные примеры можно было бы продолжить.

Эта же тенденция накопления ртути установлена и при изучении распределения ртути в отдельных «сквозных» минералах, выделяющихся в широком интервале рудного процесса и известных в месторождениях, различных по вещественному составу. Частично это было показано ранее на некоторых примерах (Озерова, 1962). Накопленный к настоящему времени материал позволяет подробнее остановиться на этом вопросе. Были изучены сульфиды и некоторые нерудные минералы из месторождений различных типов: карбонатитовых, ликвационных медно-никелевых, молибденовых, кассерито-сульфидных, колчеданных, свинцово-цинковых и ртутно-сурьмяных. Установлено, что на фоне общей тенденции — увеличении содержания ртути к ртутно-сурьмяным месторождениям в одном и том же минерале — выделяются минералы-концентраторы ртути: среди сульфидов — блеклые руды, сфалерит, в меньшей степени антимонит, пирит, галенит, реальгар, а из нерудных — барит и в значительно меньшей степени флюорит и кальцит. Приведем некоторые примеры сначала для минералов-концентраторов.

Сфалерит из медно-никелевых ликвационных (Норильский район), пегматитовых, карбонатитовых (Кольский полуостров), скарновых месторождений (Тырныауз на Кавказе и др.) содержит ртуть в количестве от  $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$ . Колчеданные и свинцово-цинковые месторождения характеризуются уже содержанием ртути в сфалерите  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}\%$ , редко до  $n \cdot 10^{-2}\%$  (Урал, Средняя Азия, Курильские острова и др.), причем этот минерал из низкотемпературных свинцово-цинковых месторождений обнаруживает явную тенденцию к накоплению ртути. Еще более обогащен сфалерит из свинцово-цинковых месторождений, генетически связанных с ртутно-сурьмяным оруденением; содержание в нем ртути  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ , редко десятые доли процента. Наиболее высокое содержание ( $0,0n$ — $0,n\%$ ) отмечается обычно в сфалерите из ртутных месторождений (Южно-Ферганская и Зеравшано-Гиссарская ртутные провинции); по В. И. Ва-

сильеву и Ю. Г. Лаврентьеву (1969), оно достигает 15,6% (Кузнецкая зона), близкие цифры установлены нами для некоторых месторождений Кавказа и Якутии. Таким образом, в сфалерите в зависимости от генетических особенностей его образования отмечается колебание содержаний ртути в десятки и сотни тысяч раз.

Антимонит из золоторудных месторождений (Балейское, Зодское, Сарылахское), а также из среднетемпературных полиметаллических месторождений (Алтын-Топкан и др.) содержит ртуть в количестве  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ %, в монометалльных сурьмяных, но генетически связанных с ртутными (Кадамджай в Средней Азии, Сигуаньшань и Цинлун в Китае), содержание ртути увеличивается до  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ %, а в ртутных месторождениях до  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$ %.

Рассмотрим в этом аспекте молибденит-минерал, который не характерен для накопления ртути. В молибдените из скарново-молибденового месторождения Тырнауз содержание ртути —  $n \cdot 10^{-5}$ %, а в молибдените из флангов этого месторождения, где он тесно ассоциирует с полиметаллами и колломорфным золотом, содержание ртути увеличивается в несколько раз. Повышенные содержания отмечаются и молибдените из низкотемпературных субвулканических образований на Курильских островах ( $2,5 \cdot 10^{-4}$ % на вулкане Буревестник) и в молибдените из урано-молибденовых низкотемпературных месторождений, где известна его разновидность — фемолит, содержащая  $4 \cdot 10^{-3}$ % ртути.

Из нерудных минералов рассмотрим барит. В этом минерале из карбонатитов (Саллантлатвинский массив на Кольском полуострове) содержание ртути  $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$ %, в колчеданных и среднетемпературных полиметаллических месторождениях  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ %, в монометалльных сурьмяных и ртутно-сурьмяных  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ % — до сотых долей процента.

Эти примеры можно было бы продолжить. Аналогичная тенденция наблюдается в большей или меньшей мере для галенита, пирита, халькопирита и других сульфидов. Ю. Г. Щербаков (1965) показал это на примере золота.

Для стратиформных свинцово-цинковых и медных месторождений в целом характерны более низкие содержания ртути; в галените, пирите, халькопирите и других сульфидных минералах содержится от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^{-4}$ % Hg, пониженным по сравнению с другими низкотемпературными свинцово-цинковыми месторождениями является и содержание ртути в ее минералах-концентраторах: сфалерите и блеклых рудах. Эти данные получены нами при исследовании образцов из свинцово-цинковых месторождений Силезии, Предкарпатья (Львовская и Хмельницкая области), Донбасса, Средней Азии (Сумсар, Миргалымсай и др.) и медных месторождений Предуралья, района г. Любин в Польше и др.

Следует отметить, что реальная возможность накапливать ртуть в каждом из минералов-концентраторов даже в пределах одного типа месторождений существенно зависит от наличия или отсутствия других минералов-концентраторов и соотношения между ними. Например, пириты из ртутных месторождений Средней Азии, Донбасса, Закарпатья, Алтая обычно содержат  $0,00n-0,0n\%$  ртути, а при его самостоятельном отложении в ртутной провинции в отсутствие всех других сульфидов, в том числе ртутных, содержание в нем ртути может увеличиться до  $2\%$  (Срединно-Камчатская ртутоносная зона, Двухюрточные источники). Другой пример: в молодых и современных колчеданных месторождениях таких, как проявленные на вулкане Менделеева — на Курильских островах и Матсуо — в Японии, где практически единственными сульфидными минералами являются пирит и марказит, ртуть, помимо того, что она образует весьма незначительное количество собственных минералов, обогащает сульфиды железа ( $n \cdot 10^{-3}-n \cdot 10^{-2}\%$ ); если же в молодых колчеданных рудах развит сфалерит, то тогда уже он обогащен ртутью ( $n \cdot 10^{-3}\%$ ), а сульфиды железа бедны ею —  $n \cdot 10^{-6}-n \cdot 10^{-5}\%$  (руды типа куроко из месторождений Валентиновское на Курильских островах и Фурутобе в Японии). Аналогичная картина отмечается и для нерудных минералов. Так, барит и кальцит месторождения Тюя-Муюн в Средней Азии содержат в ряде случаев повышенные количества ртути<sup>1</sup> — до  $2 \cdot 10^{-2}\%$  (Казанский, 1970). Эти значения равны, а иногда даже выше, чем отмеченные для ртутных месторождений. При рассмотрении этих данных надо иметь в виду, что месторождение Тюя-Муюн расположено в пределах Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного пояса (на его восточном фланге) и есть основания предполагать некоторые генетические связи его с ртутными месторождениями этого пояса (Казанский, 1970). Повышенные количества ртути, бывшие в гидротермальном растворе, в отсутствие других, более благоприятных минералов-концентраторов заметно обогатили барит и кальцит.

Поскольку нас интересует не только, насколько концентрируется ртуть в гидротермальных минералах, но и действительно ли типоморфна та примесь ртути, которую мы отмечаем, необходимо быть уверенным, во-первых, в том, что механические включения ртутных сульфидов отсутствуют и, во-вторых, что ртуть может изоморфно входить в решетку рассматриваемого минерала. Первое возражение может быть снято с помощью изучения на микрозонде, а второе — более сложным комплексом исследований. В связи с этим рассмотрим несколько подробнее вопросы изоморфизма ртути.

<sup>1</sup> Анализы выполнены под руководством Н. Х. Айдиньян.

Как указывал А. А. Сауков (1946), в этом вопросе необходимо рассмотреть две группы явлений: возможность изоморфного вхождения в ртутные минералы других элементов и возможность вхождения ртути в другие минералы.

### О возможности изоморфного вхождения Cu, Cd, Sn, Sb, As, Tl, Se, Te и других элементов в сульфиды ртути

В настоящее время в связи с детальным изучением свойств киновари ( $\alpha = \text{HgS}$ ) как полупроводника прояснились некоторые вопросы вхождения в нее ряда элементов. Наиболее глубокие исследования такого профиля проводили львовские физики на синтетических кристаллах под руководством А. Е. Глаубермана. Была изготовлена серия образцов с различным содержанием примеси<sup>1</sup>, которая добавлялась в загрузочную шихту, методом синтеза в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах около  $750^\circ \text{C}$ . Для изучения формы нахождения примесей использовались различные методы: расчет параметра ячейки, рентгено-спектральный анализ, изучение каталитической активности, измерение электропроводности, фотопроводимости, отражательной способности и т. д.

Приведем результаты некоторых из этих работ, которые могут быть использованы для выяснения характера вхождения примесей в кристаллическую решетку природных образцов киновари. Порядок описания следующий: сначала приводятся результаты экспериментальных исследований, затем порядок содержания рассматриваемого элемента в природных образцах и далее возможная интерпретация этих данных.

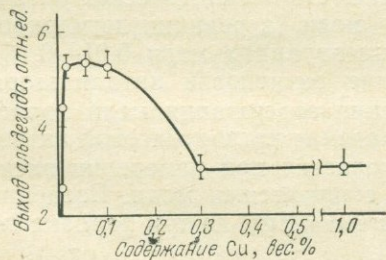
Поведение меди изучалось в интервале концентраций 0,001 до 1,0%. На фиг. 38 показана зависимость каталитической активности  $\text{HgS}$  от содержания примеси меди (в реакции дегидрирования этилового спирта). При концентрациях меди 0,01—0,1% отмечается значительное увеличение активности катализатора  $\alpha = \text{HgS}$ ; при дальнейшем увеличении содержания меди происходит отравление катализатора и падение каталитической активности. Аналогичная картина наблюдается при измерении электропроводности образцов  $\alpha = \text{HgS}$  с примесями меди. Введение 0,01% меди уменьшает проводимость  $\alpha = \text{HgS}$  на три порядка по

<sup>1</sup> Ввиду отсутствия методики анализа  $\text{HgS}$  на микропримеси, данные о содержании примесей приводятся для исходной шихты, реальные же количества в синтезированных кристаллах, очевидно, могут быть значительно ниже; это необходимо иметь в виду при рассмотрении материалов, изложенных ниже.

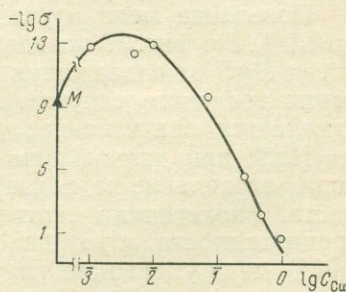
сравнению с чистым образцом; увеличение содержания примеси больше 0,1% приводит к значительному увеличению проводимости (фиг. 39). Такое поведение примесей авторы этих исследований (Иванкив и др., 1968; Кавич и др., 1965) объясняют следующим образом. При замещении двухвалентного иона ртути ( $r_i - 1,10 \text{ \AA}$ ) одновалентным ионом меди ( $r_i - 0,97 \text{ \AA}$ ) для сохранения электронейтральности в решетке HgS должна образоваться «свободная» дырка, т. е. примесь действует как акцептор. С этим хорошо согласуется уменьшение проводимости (HgS — электронный полупроводник) и увеличение каталитической активности. Если принять, что медь образует твердый раствор замещения лишь в ограниченном диапазоне концентраций, а остальная ее часть идет на образование сульфида меди, то становится понятным резкое падение каталитической активности и увеличение проводимости киновари со значительной примесью меди, так как сульфид меди уменьшает каталитическую активность в данной реакции и является высокопроводящей фазой.

Для подтверждения выводов о характере вхождения примесей в кристаллическую решетку  $\alpha\text{-HgS}$  эти исследователи провели рентгенографическое изучение зависимости параметров решетки от концентрации примеси меди (фиг. 40) и показали, что параметры  $a$  и  $c$  уменьшаются при введении примеси, что наиболее заметно при изменении концентрации меди 0,001—0,01%.

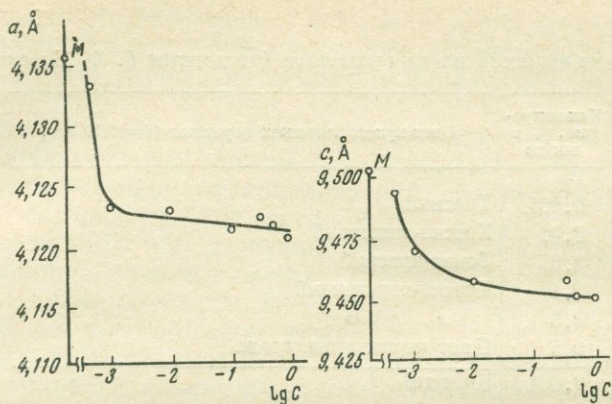
Примесь меди заметным образом сказывается на оптических свойствах сернистой ртути и влияет на спектр ее диффузного отражения (фиг. 41) и на цвет кристаллического порошка (табл. 49), а также на структуру основных линий эмиссионного  $L$ -спектра (Бильный и др., 1963, 1964; Кавич, Илькив, 1966). Кроме того, на кривой спектрального распределения фотопроводимости для образцов, легированных медью, выявляется дополнительный максимум в области  $\lambda 700\text{--}750 \text{ нм}$  (Лимаренко и др.,



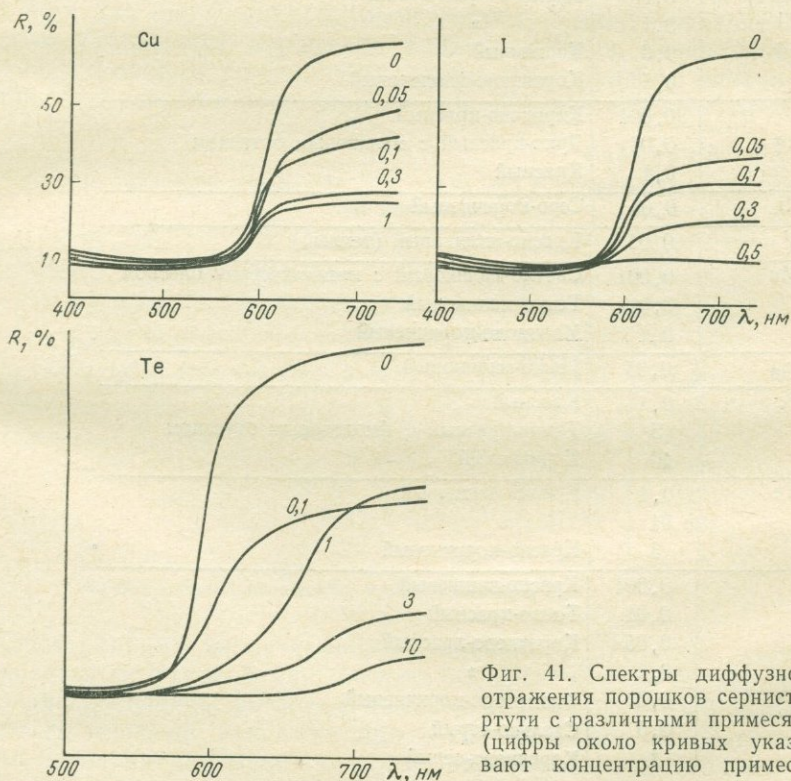
Фиг. 38. Зависимость каталитической активности  $\alpha\text{-HgS}$  от содержания примеси меди



Фиг. 39. Зависимость проводимости ( $\sigma$ )  $\alpha\text{-HgS}$  от содержания примеси меди в шихте (точка  $M$  — значение для чистой  $\alpha\text{-HgS}$ )



Фиг. 40. Зависимость параметров  $a$  и  $c$  от концентрации «С» примесей меди (точка  $M$  соответствует чистой  $\alpha = \text{HgS}$ )



Фиг. 41. Спектры диффузного отражения порошков сернистой ртути с различными примесями (цифры около кривых указывают концентрацию примеси)

## Влияние примесей на цвет киновари (по данным Б. Ф. Биленького)

Примесь	Концентрация, % в шихте	Цвет кристаллических порошков ( $d = 0,10 \text{ мм}$ )
Cu	0,001	Красный
	0,01	Красно-вишневый
	0,05	Темно-красный
	0,1	Красно-коричневый
	0,3	» »
	0,5	Цвет черного винограда
Sn	0,001	Красный
	0,01	»
	0,1	Красно-коричневый
Sb	0,001	Красно-малиновый
	0,01	Красно-коричневый
	0,1	»
Tl	0,05	Кирпично-фиолетовый
	0,1	»
	0,3	Кирпичный
	0,5	Коричнево-фиолетовый
Ag	0,001	Кирпично-красный
	0,01	Ярко-красный с малиновым оттенком
	0,1	Красный
Ni	0,05	Серо-коричневый
V	0,05	Красно-малиновый (темный)
Mn	0,001	Светло-малиновый с металлическим блеском
	0,01	Темно-малиновый
	0,1	Малиново-коричневый
Ga	0,05	Темно-малиновый
Se	0,1	Красный
	5	Темно-красный с фиолетовым оттенком
	10	Коричневый
Te	0,1	Красно-вишневый
	1	»
	3	Красно-коричневый
I	0,001	Красно-вишневый
	0,01	Темно-красный
	0,05	Коричнево-красный
	0,1	»
	0,3	Фиолетово-коричневый
	0,5	Стально-серый
	1	Коричнево-серый

1964). Для примесного уровня меди рассчитана энергия активации — 0,45 эв. Все эти данные безусловно свидетельствуют о том, что медь входит в решетку киновари, образуя твердый раствор замещения.

В природных образцах киновари порядок содержаний меди обычно 0,00n—0,0n%; это, по-видимому, изоморфная примесь. При условии больших ее концентраций при микроскопическом изучении обычно удается установить мелкую вкрапленность сульфидов меди. В одном случае, когда нами обнаружено высокое содержание меди в киновари (около 0,1%) и не встречено включений сульфидов меди, Ю. С. Бородаев изучил распределение меди на рентгеновском микроанализаторе MS/46 фирмы «Камека» и показал, что повышенные концентрации меди приурочены только к включениям марказита. Таким образом, наблюдения над природными объектами хорошо согласуются с изложенными выше экспериментальными данными: при содержании 0,1% медь находится в обособленной минеральной фазе.

Для кадмия и олова возможность вхождения их в решетку киновари изучали Я. Л. Гиллер и Л. И. Катинска (1962). Для кадмия они проводили исследования при концентрации в шихте 1 и 3%; для олова — 0,21%. Рентгенометрическое изучение показало уменьшение параметра  $c$  для образцов, легированных кадмием и оловом, по сравнению с «чистым» образцом киновари, а при этом остается постоянным (табл. 50). Интересно отметить,

Таблица 50

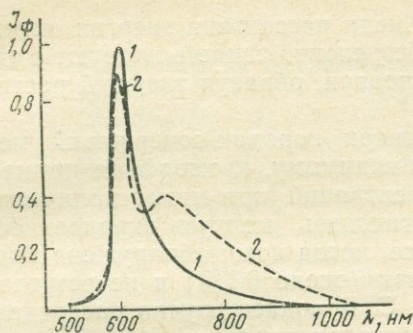
Значения параметров  $a$  и  $c$   $\alpha = \text{HgS}$  \* в зависимости от примесей

Исследуемый материал	$a$	$c$
Чистая $\alpha = \text{HgS}$	4,152	9,494
$\alpha = \text{HgS}$ с добавкой Hg — 2 % <sup>2*</sup>	4,152	9,455
Cd — 1 %	4,152	9,472
Cd — 3 %	4,152	9,447
Sn — 0,21 %	4,152	9,476
S — 2 %	4,152	9,481
S — 17,5 % <sup>2*</sup>	4,152	9,433

\* Получена из газовой фазы.

<sup>2\*</sup> Избыток элемента не полностью входит в киноварь.

что спектральная характеристика киновари с примесью олова отличается от таковой для чистого образца: кривая спектрального распределения фотопроводимости для пробы с 0,4% олова имеет добавочный максимум при  $\lambda$  705 нм (фиг. 42). Влияние примеси олова сказывается также на цвете кристаллического



Фиг. 42. Кривые спектрального распределения фотопроводимости —  $I_{\phi}$  для кристаллов  $\alpha = \text{HgS}$

1 — для беспримесных образцов; 2 — для образцов, легированных 0,4% олова

порошка киновари (табл. 49) и на ее отражательной способности. Для образцов с примесью кадмия (не более 0,1%) выявляется наличие дополнительного максимума фоточувствительности в близкой инфракрасной области (Пашковский и др., 1962). Все эти данные позволяют согласиться с выводами Я. Л. Гиллер и Л. И. Катинской (1962) о том, что кадмий и олово растворяются в киновари, образуя твердые растворы замещения.

В природных образцах сульфидов ртути кадмий чаще встречается в метациннабарите, чем в киновари. В киновари его содержание считается повышенным, если он составляет тысячные доли процента. В метациннабарите Майданшаха (Средняя Азия) К. К. Карабаев (1965) отмечает от 0,0n до нескольких процентов кадмия. Учитывая приведенные выше экспериментальные данные, очевидно, можно считать, что при таких количествах кадмий входит в решетку сульфидов ртути. Для метациннабарита это подтверждается также существованием минерала сауковита (Васильев, 1966), имеющего структуру метациннабарита, но содержащего в своем составе в числе других элементов 11,72% кадмия.

Олово является непостоянной примесью в природных образцах сульфидов ртути. Наиболее часто встречающиеся его содержания в киновари — 0,00n%, в единичных случаях достигающие 0,0n%. В метациннабарите Хайдарканского месторождения, по данным А. С. Великого, В. Ю. Волгина и В. С. Иванова, отмечено до 0,1% олова. На этом же месторождении эти авторы установили новый ртутный минерал — сульфид олова, ртути и меди, относящийся к группе реньерита, где содержание олова 8%. Но, помимо микровключений этого минерала, не исключена возможность изоморфного вхождения олова в решетку сульфидов ртути.

О возможности изоморфного вхождения сурьмы и мышьяка в решетку киновари можно судить лишь по косвенным сообра-

жениям: по изменению ее свойств при введении примесей по сравнению с беспримесными кристаллами. Это изучение проводилось М. И. Буцко и О. И. Андріевским (1963) на синтетических образцах. Ими было показано, что введение примесей сурьмы и

Примеси, %	Удельное сопротивление, ом·см
Без примесей . . .	$10^9-10^{10}$
Sb (0,01—0,5) . . .	$10^9-10^8$
As (0,1) . . . . .	$10^8$

мышьяка повышает электропроводность, соответственно, удельное сопротивление образцов уменьшается. На кривой спектрального распределения фотопроводимости для образцов, легированных сурьмой и мышьяком, установлены добавочные максимумы — 783—818 нм для образцов с сурьмой и 660—710 нм — с мышьяком. Энергия активации для граничной длины волны ( $\lambda_{1/2}=625,5$  нм) различна для чистых образцов киновари и легированных сурьмой; для мышьяка эта зависимость не проявляется:

Примеси, %	Энергия активации, эв
Без примесей . . .	1,98
Sb—0,5 . . . . .	1,5
As—0,1 . . . . .	1,97

Наблюдается изменение цвета кристаллического порошка (см. табл. 49) и значительное уменьшение отражательной способности в длинноволновой области спектра для кристаллов киновари, легированной сурьмой—0,001, 0,01 и 0,1%. Примесь сурьмы заметно влияет на рост кристаллов киновари; в присутствии 0,1% сурьмы вырастают длинные монокристаллы с хорошо развитыми гранями (Лимаренко и др., 1964). Кроме того, М. И. Буцко и О. И. Андріевский (1963) указывают на зависимость микротвердости кристаллов киновари от примеси сурьмы.

Примеси, %	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> , при нагрузке 50 г	
Без примесей . . .	29	
Sb {	0,01 . . . . .	67
	0,1 . . . . .	85
	0,5 . . . . .	37

К сожалению, они не приводят статистики измерений и, кроме того, не указывают ориентировку плоскости замеров, а, как известно (Большаков, 1964<sub>1</sub>, Зубов, 1967), микротвердость киновари является сильно анизотропной величиной. Можно предполагать, что измерения проводились в плоскости (10 $\bar{1}$ 0), так как авторы указывают, что они изучали ровные плоскости раскола кристаллов, а последняя отвечает совершенной спайности. Для этой плоскости А. П. Большаков и В. И. Зубов указывают пределы значений микротвердости 43,8—69,6 кг/мм<sup>2</sup> (нагрузка 20 г). Различия между крайними цифрами в 2 раза меньше, чем для чистого образца киновари и легированного сурьмой (0,1%); очевидно, микротвердость зависит от наличия примеси сурьмы.

Данные, приведенные выше, о закономерном изменении микротвердости киновари от концентрации примеси сурьмы хорошо согласуются с формулой твердости минерала (Поваренных, 1963, стр. 78), которая прямо пропорциональна валентности ионов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Катион Sb<sup>3+</sup>, имеющий большую валентность и меньший ионный радиус, чем ртуть, должен увеличить твердость и, соответственно, микротвердость киновари, если он входит изоморфно в ее решетку. Но увеличение его концентрации до того предела, когда он обособится в собственную минеральную фазу, очевидно, приведет к тому, что микротвердость киновари резко уменьшится; это и отмечается в образцах синтетической киновари с примесью сурьмы в 0,5%. Все приведенные выше данные позволяют согласиться с выводами Н. И. Буцко и О. И. Андреевского (1963), что сурьма и мышьяк входят в решетку киновари на место ртути.

В природных образцах киновари сурьма и мышьяк являются обычными элементами-примесями и отмечаются в интервале от тысячных до десятых долей процента. Все описанные выше экспериментальные данные для синтетической киновари с содержанием примесей в пределах, соответствующих природным, могут быть использованы для рассмотрения природных образцов. Они позволяют предполагать изоморфную форму вхождения сурьмы и мышьяка.

Аналогичное заключение можно сделать о форме вхождения таллия. Он уменьшает отражательную способность киновари в длинноволновой области спектра и изменяет цвет кристаллического порошка (см. табл. 49). Для «чистой» киновари и киновари, легированной таллием (0,05—0,5%), были измерены спектры пропускания в инфракрасной области спектра, что позволило установить, что таллий в кристаллах киновари образует в запрещенной зоне по крайней мере один уровень, отстоящий от потолка валентной зоны на расстояние 0,34 эв. Результаты этих исследований (Биленький и др., 1964) позволяют считать, что таллий входит в решетку киновари.

Очевидно, этот вывод можно распространить и на природные образцы киновари, которые содержат значительно меньше галлия (не больше  $n \cdot 10^{-3}\%$ ), чем изученные экспериментально.

Серебро влияет на изменение отражательной способности искусственных кристаллов киновари в длинноволновой области спектра и на цвет ее кристаллического порошка при концентрациях 0,001—0,1% (табл. 49). Кроме того, при введении его в количестве, не превышающем 0,1%, наблюдается дополнительный максимум fotocувствительности (Пашковский и др., 1962). Эти данные позволяют предполагать возможность изоморфной формы вхождения серебра в природных образцах киновари, где его содержание обычно  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ .

Примесь германия отражается на величине электропроводности: удельное сопротивление киновари, легированной 0,01—0,1% германия,  $10^8$ — $10^7$  ом·см, для «чистой» киновари оно равно  $10^9$ — $10^{10}$  ом·см (Буцко, Андриевский, 1963). Энергия активации для образца, легированного германием, меньше, чем для беспримесного образца, и, соответственно, равна 1,92 и 1,98 эв для граничной длины волны  $\lambda_{1/2} = 625,5$  нм. Н. И. Буцко и О. И. Андриевский (1963) считают, что германий входит в решетку киновари, замещая ртуть.

Для ряда других элементов сведения более отрывочны. Примеси никеля (0,05%), ванадия (0,05%), марганца (0,001—0,1%) и фосфора (0,001—0,1%)<sup>1</sup> уменьшают отражательную способность киновари в длинноволновой области спектра. Никель, ванадий и галлий в количестве 0,05% и марганец (0,001—0,1%) влияют на цвет кристаллического порошка (табл. 49). При введении примеси фосфора (не более 0,1%) наблюдается дополнительный максимум fotocувствительности (Пашковский и др., 1962).

Содержание этих элементов в природных образцах киновари составляет, соответственно: никеля—тысячные доли, редко—до 0,01%, ванадия—тысячные доли процента, марганца—до 0,1%, фосфора—сотые и десятые доли процента и германия—до тысячных долей процента. Эти элементы могут находиться в киновари в виде субмикроскопических включений минералов, но возможность изоморфного вхождения какой-то части не противоречит существующим экспериментальным данным.

Алюминий вводился в киноварь в количестве 1%, что привело к заметному уменьшению его проводимости (на шесть-семь порядков). И. В. Савицкий объясняет это явление образованием механической примеси—межкристаллических прослоек сульфидов алюминия. Более низкие концентрации алюминия не

<sup>1</sup> После проведения опыта с 0,1% фосфора в шихте было замечено, что на поверхности блока кристаллов и на стенках кварцевой ампулы осталась часть непрореагировавшего фосфора.

исследовались. В природных образцах киновари обычны содержания алюминия  $0,00n-0,n\%$ , иногда достигающие нескольких процентов, по-видимому, за счет загрязнения силикатными минералами.

Форма нахождения цинка в киновари не изучалась. Но изоморфизм ртути и цинка в кубической разновидности сульфида ртути широко известен. Об этом свидетельствует почти постоянное присутствие цинка в метациннабарите в количестве десятых долей процента и существование цинксодержащих разновидностей метациннабарита: гвадалкацарита и сауковита с содержанием цинка до 5% (Минералы, 1960; Васильев, 1963<sub>2</sub>, 1966). Кроме того, известно, что в тройной системе  $Zn-Hg-S$  параметр кристаллической решетки меняется линейно в зависимости от содержания ртути, изучение проводилось до концентрации  $HgS-80$  мол. % (Wachtel, 1960). Установлено, что в указанных пределах сохраняется кубическая структура, даже при 80 мол. %  $HgS$ , хотя для опытов бралась гексагональная разновидность  $HgS$ .

С этим вполне согласуются природные наблюдения. Содержание цинка в киновари не превышает 1%, хотя в ней иногда наблюдаются эмульсионные включения сфалерита. По-видимому, в киновари изоморфизм с цинком ограничен.

Системы  $HgS-HgSe$ ,  $HgS-HgTe$  и их свойства довольно подробно исследовались в широком диапазоне концентраций многими авторами (Earley, 1950; Малевский, Чжун Цзя-жун, 1965; Никольская, 1963, 1966; Біленький, 1968; Харахорин и др., 1967, 1968; и др.).

Содержание селена в природных образцах киновари изучалось Чжун Цзя-жун (1962), В. П. Федорчуком (1964), А. С. Великим, В. Ю. Волгиным, В. С. Ивановым (1966, 1967), Ю. В. Финкельштейном (1969), В. И. Васильевым (1970) и рядом других. Значительными содержания селена считаются, если они составляют десятые доли процента; максимально известная цифра равна 2% (Васильев, 1970). Для теллура эти значения ниже и не превышают сотых долей процента.

Для кубической разновидности сульфида ртути примесь селена обычна: известен минерал онофрит с переменным отношением серы и селена и крайний член этого ряда тиманнит ( $HgSe$ ). Для этого ряда после работ Эрли (Earley, 1950) изоморфизм серы и селена не вызывал сомнения; им были получены промежуточные искусственные соединения и показано закономерное увеличение параметра решетки с введением селена.

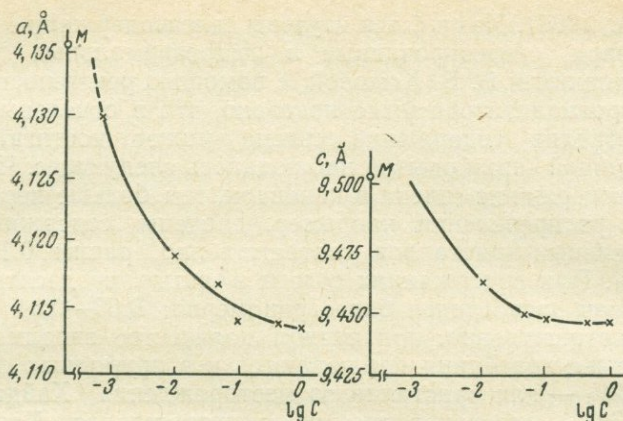
Возможные изоморфные содержания селена в киновари по экспериментальным данным составляют по крайней мере несколько процентов. Это доказывается получением гомогенных искусственных сплавов, в которых в пределах гомогенности параметры решетки киновари заметно увеличиваются (Малев-

ский и др., 1965). Нами были изучены селенсодержащие кристаллы киновари, синтезированные в гидротермальных условиях В. С. Балицким и В. В. Комовой; с помощью рентгеноспектрального микроанализатора было показано, что в отдельных участках кристаллов содержание селена может достигать 8,5%. В проведенной серии опытов наблюдалось следующее. Чем выше валовое содержание селена в киновари, тем больше неравномерность его распределения; например, пределы содержаний для двух отдельных кристаллов, соответственно, равны 0,14—7,4 и 1,4—8,4%. При содержаниях селена в сотые и десятые доли процента он распределен более равномерно: 0,03—0,04 и 0,12—0,20%, соответственно, при разном количестве вводимого селена; такие же колебания наблюдаются и в природных образцах: 0,11—0,22% — для кристалла из месторождения Хайдаркан и 0,36—0,43% — для кристалла из месторождения Кара-су. Во всех случаях отмечается постоянная отчетливая корреляция в содержаниях селена и серы.

В селенсодержащих образцах изменяются физические и оптические характеристики. Цвет кристаллического порошка закономерно меняется от содержания примеси (см. табл. 49). Проводимость образца, легированного селеном (не более 0,1%), увеличивается на 2—3 порядка. Появляется дополнительный максимум фоточувствительности в области 750—1500 нм. Для кристаллов киновари с примесью селена наблюдалось смещение края поглощения в длинноволновую область спектра при увеличении концентрации примеси.

Изоморфным содержание теллура в киновари можно считать по крайней мере до 1,3%. Это содержание теллура значительно перекрывает все известные концентрации теллура в природных образцах киновари. При содержании около 1,3% был получен гомогенный сплав киновари; присутствие теллура резко увеличило параметры решетки (Малевский, Чжун Цзя-жун, 1965). Примесь теллура (0,1—3%) влияет на цвет кристаллического порошка (см. табл. 49). При 0,1% уже повышается проводимость, на кривой фоточувствительности появляется дополнительный максимум в близкой инфракрасной области. Изучение спектра диффузного отражения показало наличие безусловного эффекта концентрационного смещения края поглощения в длинноволновую область спектра — оно заметно уже при 0,01% теллура, а для 1% около 50 нм (см. фиг. 41).

Иод в киновари экспериментально изучался в пределах концентраций 0,001—1,0% (Иванкив и др., 1968). В реакции дегидрирования этилового спирта каталитическая активность иодсодержащих образцов киновари почти не менялась, а электропроводность увеличивалась лишь незначительно. Если бы одновалентный ион иода замещал в кристаллической решетке двухвалентный ион серы, то происходило бы образование «свободных»



Фиг. 43. Зависимость параметров  $a$  и  $c$  от концентрации примесей иода (точка  $M$  соответствует чистой  $\alpha$ - $\text{HgS}$ )

электронов, и соответственно с ростом концентрации примеси сильно бы увеличивалась проводимость. Незначительное изменение проводимости и почти постоянная каталитическая активность указывают на то, что здесь образуется твердый раствор вычитания, в решетке возникают катионные вакансии (акцепторы), и поэтому происходит частичная компенсация электронной составляющей проводимости. Рентгенографическое исследование показало, что параметры решетки  $\alpha$ - $\text{HgS}$   $a$  и  $c$  уменьшаются с увеличением примеси иода, причем наиболее резко при его концентрации 0,3% (фиг. 43). Примесь иода сказывается заметным образом на форме и длине монокристаллов (Лимаренко и др., 1964), на цвете кристаллического порошка (см. табл. 49), на отражательной способности киновари в длинноволновой области спектра (см. фиг. 41), на рентгеноспектральных характеристиках, фотопроводимости и т. д.

Надо сказать, что в природе мы наблюдаем значительно меньшие концентрации иода в киновари — до  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$ , что объясняется условиями образования (отгонкой в более холодные части месторождения). Но на основании приведенных выше данных можно предполагать, что эти небольшие количества иода могут входить в кристаллическую решетку киновари.

Что касается главных элементов сульфида ртути, то опыты Я. Л. Гиллера и Л. И. Катинской (1962) показали возможность вхождения сверхстехиометрических количеств ртути и серы в решетку киновари. Рентгенометрические измерения показали, что параметр  $a$  при этом не меняется, а  $c$  — заметно уменьшается (см. табл. 50). Исследователи полагают, что вхождение серы связано с образованием твердых растворов вычитания, а ртути — с твердым раствором замещения.

## О возможности изоморфного вхождения ртути в некоторые минералы

Рассматривая этот вопрос ранее в своей монографии, А. А. Сауков указывал: «...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 факторов, относящихся к нахождению ртути в других минералах, а с другой стороны,— в отсутствии экспериментальных исследований в этой области» (1946, стр. 117). В настоящее время накопился обширный материал о распределении ртути в минералах и появились экспериментальные данные, свидетельствующие о вхождении ртути в кристаллическую структуру ряда минералов.

Антимонит и реальгар. Максимальное содержание ртути в этих минералах, по нашим данным, составляет сотые доли процента для антимонита и 0,2% для реальгара, при отсутствии видимых в микроскоп (увел. 300) включений сульфидов ртути.

Природа примесных атомов ртути изучалась И. Н. Пеньковым методом ядерного квадрупольного резонанса — ЯКР (Пеньков и др., 1970). Для этого были взяты образцы с различными содержаниями ртути — три образца антимонитов и два реальгара (табл. 51). Среди изученных образцов максимальное содержание ртути — в антимоните из ртутно-сурьмяно-вольфрамового месторождения Бурун-Шивея (0,09%), несколько меньше (0,025%) — в образце из ртутного месторождения Никитовка и наиболее низкое ( $3 \cdot 10^{-3}\%$ ) — в образце из монометалльного сурьмяного месторождения Кадамджай. В реальгарах максимальное содержание ртути (0,2%) обнаружено в образце из

Таблица 51

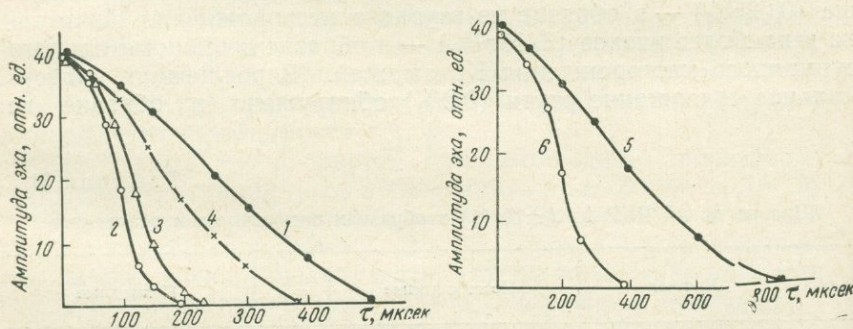
Ширина линий ЯКР  $\Delta\nu$  ( $\pm 10\%$ ) в образцах антимонитов и реальгаров

№ обр.	Минерал	Месторождение	$\Delta\nu$ , Кгц	Примечание
1	Антимонит	Искусственный, без примесей	24	Для групп $SbS_3$ ,
2	»	Бурун-Шивея	180	переход $1/2 \leftrightarrow 3/2$
3	»	Никитовка	150	
4	»	Кадамджай	30	$Sb^{121}$ ; $77^\circ K$
5	Реальгар	Лухуми	45	Для положения $As_1$ , $300^\circ K$
6	»	Закарпатье	80	

ртутно-мышьякового месторождения Закарпатья. Реальгар из Лухуми, отличающийся общим низким уровнем содержания примесей, в том числе и ртути, служил в качестве эталона при изучении ртутьсодержащего реальгара.

Спектры ЯКР в антимоните и реальгаре изучены И. А. Сафиним и И. Н. Пеньковым (1962, 1963), было показано, что наиболее чувствительными к примесям параметрами спектра являются ширина линии ЯКР  $\Delta\nu$  и время спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Мешающими примесями применительно к ртути при расшивке спектров ЯКР являются медь и серебро, что было учтено при выборе образцов. Результаты эксперимента показаны в табл. 51 и на графиках (фиг. 44, 45).

Из этих данных видно, что спектры ЯКР анализированных образцов антимонитов заметно различаются по параметрам  $\Delta\nu$  и  $T_2$ . Прежде всего, отмечается значительное уширение линии в обр. 2 и 3, что может быть обусловлено повышенным содержанием в них примесей мышьяка и ртути. Меньшее уширение линии, наблюдаемое в обр. 4, объясняется общим, относительно невысоким уровнем содержания в нем примесей, что отмечалось также в работе И. Н. Пенькова и др. (1969). Обр. 2 и 3 выделяются также и по величине времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  (фиг. 44). Амплитуда сигналов эха при комнатной температуре в них спадает гораздо быстрее, чем в обр. 1 и 4. Последнее обстоятельство позволяет более определенно судить о влиянии на величину  $T_2$  примесных атомов ртути, так как на этот параметр примеси мышьяка не оказывают влияния.



Фиг. 44. Изменение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в образцах антимонита с различным содержанием примеси ртути ( $Sb^{121}$ ;  $3/2 \leftrightarrow 5/2$ ;  $\eta=0$ ;  $300^\circ K$ )

1-4 — номера образцов

Фиг. 45. Изменение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в образцах реальгара ( $AsI$ ;  $300^\circ K$ )

5-6 — номера образцов

В образцах реальгаров величина  $\Delta\nu$  изменяется не столь существенно, как в антимонитах. Зато здесь весьма четко проявляется разница в поведении параметра  $T_2$ . На фиг. 45 можно видеть, что амплитуда сигналов эха для образца из Закарпатья, отличающегося высоким содержанием ртути, спадает более круто, т. е. время  $T_2$  укорачивается сильнее.

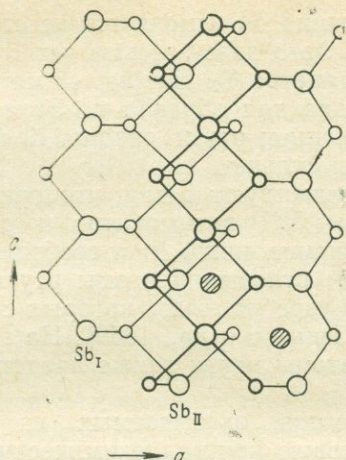
Приведенные данные свидетельствуют о том, что примесные атомы ртути влияют на спектры ЯКР антимонитов и реальгаров. Влияние сказывается на ширине линий  $\Delta\nu$  и особенно спиновой релаксации  $T_2$ . В этом отношении атомы ртути ведут себя аналогично атомам меди и серебра, связь которых с матрицей  $Sb_2S_3$  установлена ранее (Пеньков и др., 1969). На этом основании можно полагать, что атомы ртути также представляют собой структурную примесь.

Аналогичный характер эффектов, оказываемых на спектр ЯКР, видимо, отражает одинаковую кристаллохимическую роль атомов Cu, Ag, Hg и Zn. В работе И. Н. Пенькова, И. А. Сафина и Н. Н. Мозговой (1969) обосновывается предположение, что примесные атомы меди, серебра и цинка локализируются в интерстициях цепочечно-слоистой структуры антимонита, т. е. образуют твердый раствор внедрения (фиг. 46). Очевидно, эта модель может быть принята и в случае примесных атомов ртути. Сходной должна быть ситуация и в реальгаре, где атомы ртути могут находиться в межмолекулярных промежутках (фиг. 47).

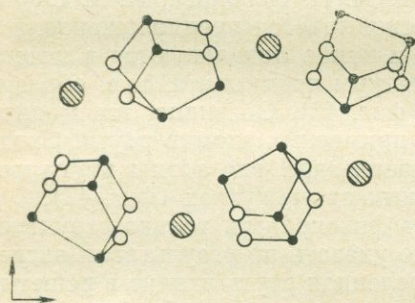
Поскольку метод ЯКР может фиксировать только структурную примесь, мы не можем точно указать по результатам эксперимента, вся ли химически определенная ртуть входит в решетку минерала. Здесь на помощь приходит изучение образцов с помощью рентгеноспектрального микроанализатора. Так, для одного из изученных образцов антимонита с содержанием ртути 0,025% установлено отсутствие включений HgS размером более  $1\mu$  (предел разрешающей способности прибора). Это позволяет полагать, что ртуть в количестве сотых долей процента может входить в решетку антимонита.

Примесь ртути сказывается заметным образом на отражательной способности антимонитов (табл. 52, а). Спектры отражения<sup>1</sup> для образцов с различным содержанием ртути показаны на фиг. 48, а. Структура спектров для всех образцов в общем одинакова: на кривой  $R_g$  отмечается максимум при 460 нм, для  $R_m$  и  $R_p$  наблюдаются более широкие гребни; в области 580—620 нм для  $R_m$  и  $R_p$  характерно небольшое плато. Значения же  $R_g$

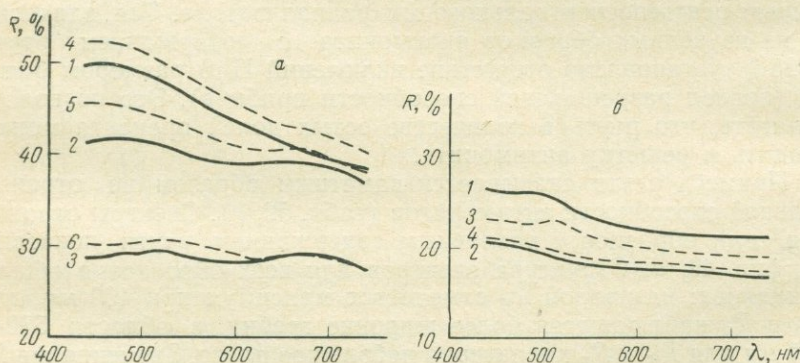
<sup>1</sup> Спектры отражения всех рассматриваемых здесь минералов снимались на установке ПИОР с автоматической регистрацией результатов измерений. Условия измерений: объектив Зв (фирма Лейтц), направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света, спектральная чистота излучения — 30 Å, воспроизводимость измерений  $\pm 0,3\%$  абс. Измерения проводились Л. Н. Вьяльсовым.



Фиг. 46. Цепочно-слоистый мотив структуры антимонита;  $Sb_I$  и  $Sb_{II}$  — неэквивалентные положения атомов сурьмы в решетке; заштрихованные кружки — предполагаемые места локализации примесных атомов типа меди (Cu, Hg, Zn, Ag и др.)



Фиг. 47. Молекулярная структура реальгара; темные кружки — атомы мышьяка, светлые — серы; заштрихованные кружки — предполагаемые места локализации примесных атомов типа меди



Фиг. 48. Спектры отражения антимонитов (а) и реальгаров (б)

а) 1, 2, 3 — соответственно,  $R_g$ ,  $R_p$  и  $R_m$  для антимонита с содержанием  $1 \cdot 10^{-5}\%$  ртути из месторождения Турхал в Турции; 4, 5 и 6 — то же для синтезированного образца с содержанием 0,1%; б) 1 и 2 — соответственно,  $R_g$  и  $R_p$  для реальгара, содержащего  $2 \cdot 10^{-4}\%$  ртути из Хайдарканского месторождения в Южной Ферганае; 3 и 4 — то же для образца с 0,2% из Закарпатья

## Результаты измерения отражательной способности в области 440—740 н.м

## а) антимонитов

$\lambda$ , н.м	Образец из месторождения Турхал с содержанием Hg $1 \cdot 10^{-3}$ %			Синтезированный образец с содержанием Hg 0,1 %		
	$R_g$	$R_m$	$R_p$	$R_g$	$R_m$	$R_p$
440	49,6	41,3	23,4	52,2	45,5	30,2
460	49,8	41,6	23,6	52,3	45,6	30,1
480	49,5	41,6	29,0	52,0	45,2	30,2
500	48,8	41,4	29,1	51,2	44,7	30,5
520	48,0	41,1	29,5	50,0	44,0	30,6
540	46,8	40,4	29,2	48,8	43,2	30,5
560	45,6	39,7	23,8	47,9	42,5	30,1
580	44,6	39,3	23,4	46,7	41,5	29,6
600	43,6	39,0	23,2	45,6	40,9	29,0
620	42,7	39,0	23,2	44,5	40,5	23,7
640	41,8	39,0	23,5	43,4	40,4	23,8
660	40,9	39,1	29,0	43,0	40,5	29,1
680	40,2	33,8	29,0	42,5	40,4	29,0
700	39,5	33,4	23,7	41,7	39,5	23,7
720	33,9	37,6	23,2	41,0	33,9	23,2
740	33,5	36,8	27,5	40,2	33,0	27,5

## б) пиритов

$\lambda$ , н.м	Образец из месторождения Акчатау	Образец из отложений Двухюрточных источников *		
		I	II	III
440	41,3	39,1	33,0	33,5
460	44,4	41,0	39,6	39,9
480	47,8	43,0	41,7	41,7
500	50,4	45,3	45,5	45,5
520	52,5	47,3	45,6	45,7
540	53,5	48,6	47,0	46,5
560	54,2	49,6	47,8	47,3
580	54,6	49,9	43,0	47,5
600	54,9	50,6	43,7	43,2
620	55,0	51,2	49,2	43,7
640	55,4	51,8	49,8	49,2
660	55,8	52,2	50,2	49,6
680	56,2	52,2	49,9	49,4
700	56,7	52,6	50,0	49,5
720	56,8	52,9	50,3	49,8
740	56,4	53,3	50,2	49,4

\* I—перекристаллизованные участки пиритового оолита (содержание ртути по данным рентгеноспектрального микроанализа 0,3—0,5 %); II и III—центральные участки оолигов с концентрически зональным строением (содержание ртути по данным рентгеноспектрального микроанализа 1,2 %).

в) сфалеритов

λ, нм	Эталонный образец из месторождения Сангайдер		Синтезированные образцы			
			Содержание, Fe		Hg (вал.—0,24%)	
			0.1 %	24 %	1 зерно	2 зерно
R, вычисление по n		R измеренное				
440	13,10	17,4	16,9	19,8	18,6	17,6
460	17,65	17,0	16,5	19,3	18,0	17,4
480	17,45	16,7	16,2	13,8	17,7	17,3
500	17,25	16,5	15,9	13,5	17,4	17,2
520	17,04	16,3	15,7	13,3	17,2	17,1
540	16,85	16,2	15,5	18,1	17,1	17,0
560	16,69	16,1	15,3	17,9	17,1	16,9
580	16,55	16,0	15,2	17,8	17,0	16,9
600	16,44	15,9	15,1	17,7	17,0	16,8
620	16,34	15,8	15,0	17,6	16,9	16,8
640	16,25	15,7	14,9	17,5	16,9	16,8
660	16,15	15,6	14,8	17,3	16,9	16,8
680	16,03	15,6	14,7	17,2	16,9	16,8
700	16,01	15,5	14,6	17,0	16,9	16,8
720	15,96	15,4	14,6	16,8	16,9	16,8
740	15,89	15,4	14,6	16,6	16,9	16,8

закономерно повышаются с увеличением содержания Hg, как это видно на  $R_g - R_p$ -диаграмме<sup>1</sup> (фиг. 49). Наиболее заметно это сказывается на значениях  $R_m$ , соответствующих круговым сечениям; вариации  $R_m$  достигают 2% абс., или 5% отн. Это небольшая, но регистрируемая величина, поскольку использование автоматической записи позволяет зафиксировать отклонения порядка  $\pm 0,3\%$  абс. Увеличение  $R$  наблюдается не только для  $R_m$ , но и для  $R_g$ .

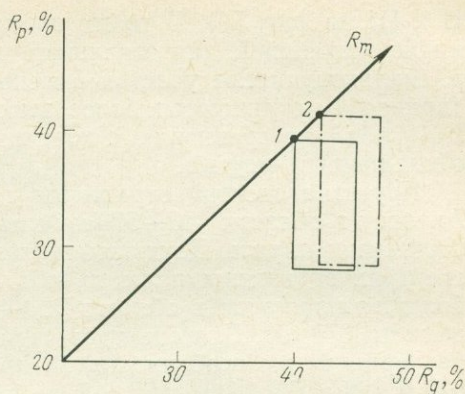
Что касается реальгара, то оптические свойства образцов с различным содержанием ртути оказываются идентичными в пределах точности измерений (кривые дисперсии показаны на фиг. 48, б). Возможно, имеется некоторое изменение оптических свойств, но вследствие неудовлетворительного качества полировки — минерал плохо полируется — оно не может быть уловлено.

Пирит. Содержание ртути в пирите обычно не превышает сотых долей процента. И только в одном случае — в пирите Двухюрточных источников на Камчатке — нами зафиксировано чрезвычайно высокое содержание ртути, достигающее 2%.

<sup>1</sup> Построение диаграммы подробно описано Л. Н. Вяльсовым (1969).

Фиг. 49.  $R_g \div R_p$ -диаграмма для антимонитов с различным содержанием ртути

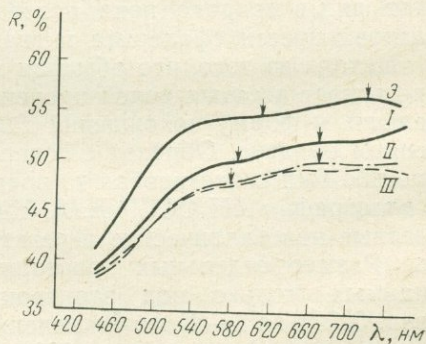
1 —  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , месторождение Турхал в Турции, 2 —  $0,1\%$ , синтезированный



Как было показано выше, изучение распределения ртути, выполненное с помощью рентгеноспектрального микроанализатора, а также расчет параметров элементарной ячейки показали, что ртуть входит в решетку этого минерала. Изоморфная примесь ртути в пирите отражается и на изменении оптических свойств последнего. Для сравнения в качестве эталона использовался пирит с содержанием ртути  $8 \cdot 10^{-4}\%$  из месторождения Акчатау. Результаты измерений приведены в табл. 52, б, спектры отражения для области  $440\text{--}740\text{ нм}$  показаны на фиг. 50. Из анализа полученных данных следует, что пирит из Двухюрточных источников с содержанием ртути  $1,2\%$  характеризуется более низкими значениями  $R$  ( $\sim 6,5\%$  абс.), чем пирит Акчатау, практически не содержащий ртути. Это не может быть объяснено влиянием полировки, поскольку вариации  $R$  для отдельных частей оолита с содержанием ртути  $1,2\%$  не превышают  $0,5\text{--}1\%$  абс. (кривые

Фиг. 50. Спектры отражения пиритов:

Э — образец из Акчатау с  $8 \cdot 10^{-4}\%$  Hg; I, II, III — образцы из Двухюрточных источников с содержанием ртути: I —  $0,3\text{--}0,5\%$ , II и III —  $1,2\%$



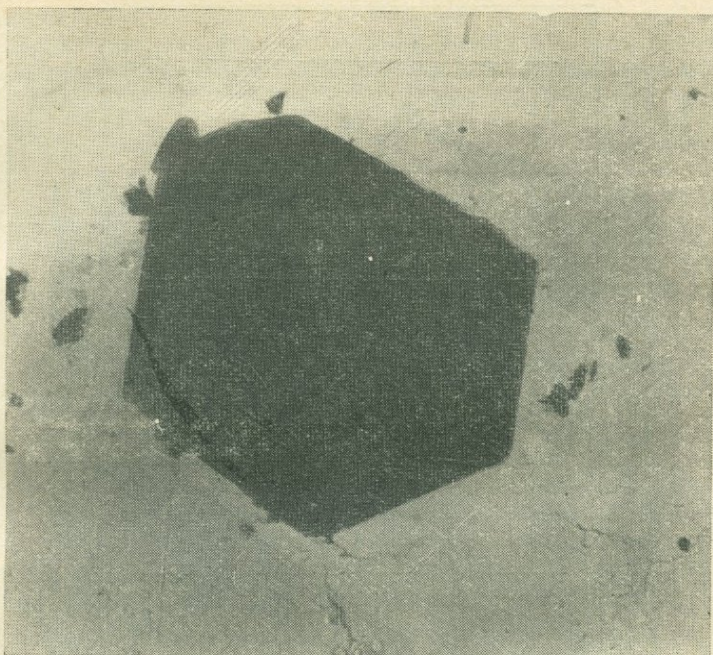
II и III на фиг. 50). В то же время отчетливо фиксируется различие значений  $R$  для отдельных частей оолитов: пятнистые и радиальнолучистые участки с меньшими содержаниями ртути (кривая I) отличаются более высокими значениями  $R$  (до 2—2,5% абс.) по сравнению с концентрически зональным пиритом, обогащенным ртутью.

Крутизна спектра отражения для пирита из месторождения Акчатау в области 440—500 нм иная по сравнению со спектрами отражения пирита Двухюрточных источников. Кроме того, на спектрах отражения пиритов, обогащенных ртутью, имеется небольшая площадка в области 560—580 нм и слабый максимум в области 670 нм. Для спектров отражения пирита из Акчатау характерны те же особенности, но при других длинах волн (600—620 и 720 нм).

Судя по совокупности всех этих данных, пределы изоморфного вхождения ртути в решетку пирита достигают, по крайней мере, двух процентов.

**Сфалерит.** Содержания ртути в природных образцах, даже из ртутных месторождений обычно не превышают десятых долей процента. Содержание 1%, установленное Шролем (Schroll, 1953) и приведенное в справочнике «Минералы» (1960, т. 1), определено лишь полуколичественным спектральным анализом. Чрезвычайно интересно с позиций обсуждаемого вопроса изоморфизма ртути в сфалерите открытие В. И. Васильевым и Ю. Г. Лаврентьевым (1969) на Белоосиповском ртутном месторождении ртутьсодержащей разновидности сфалерита (15,6% Hg при максимальном значении—19,0%). Нами в образцах В. С. Груздева также обнаружены высокие концентрации ртути, достигающие в отдельных участках зерен 20—35%; это установлено для ртутных месторождений Сахалинского (Северный Кавказ) и Гал-хая (Якутия). Кроме того, физиками экспериментально получен ряд непрерывных твердых растворов сульфидов цинка и ртути (Kremheller et al., 1960; Wachtel, 1960). Но весь этот ряд в природе пока неизвестен, кроме ртутьсодержащих разновидностей сфалерита и гвадалкацарита.

Исходя из того, что обычная примесь ртути в сфалеритах не превышает десятых долей процента, мы решили изучить распределение и форму нахождения таких количеств ртути в искусственном образце. Образец с содержанием ртути 0,24% по нашей просьбе был синтезирован из водного раствора в Институте кристаллографии АН СССР А. А. Штенбергом. Были получены бесцветные кристаллические агрегаты, зерна и отдельные кристаллы. Размер отдельных кристаллов самый разнообразный—от видимых только под электронным микроскопом (фиг. 51, увел. 5000) до 1—2 мм. Включений других сульфидов не наблюдалось ни при увеличениях 300, ни при просмотре отдельных агрегатов под электронным микроскопом (увел. 5000).

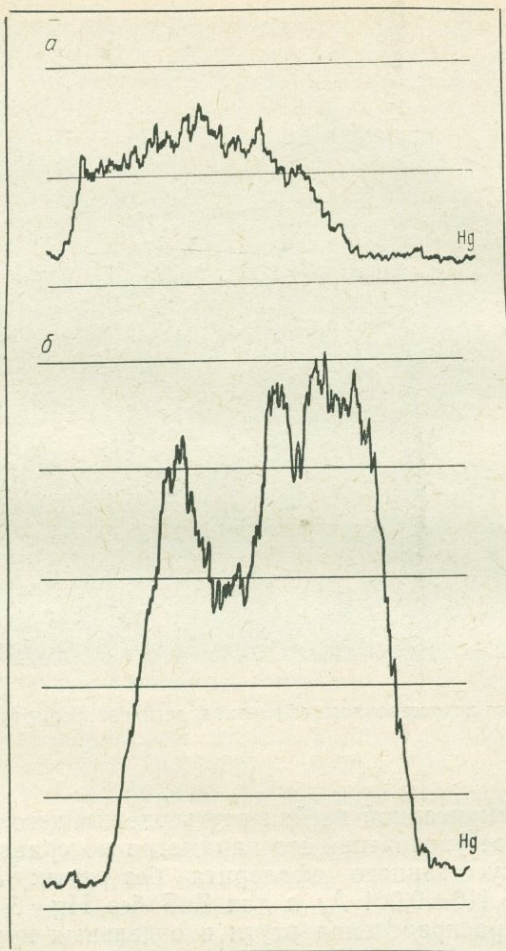


Фиг. 51. Кристалл искусственного сфалерита, легированный ртутью; увел. 5000; фото Р. В. Боярской

Расчет элементарной ячейки ртутьсодержащего образца<sup>1</sup> показал заметное увеличение его параметра по сравнению с таковым для искусственного сфалерита без ртути:  $a$  для  $ZnS$  с 0,24%  $Hg=5,416 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $a$  для  $ZnS$  без  $Hg=5,410 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

Изучение распределения ртути в отдельных кристалликах с помощью рентгеноспектрального микроанализатора показало неоднородность в ее распределении: выделяются кристаллики с относительно равномерным содержанием ртути, в других же наблюдаются четкие максимумы (фиг. 52). Содержание ртути при однородном ее распределении — около 0,1%, а в максимумах достигает 5,9% и хорошо коррелируется с содержанием цинка. Эта неоднородность распределения, возможно, является причиной резко различающихся значений микротвердости, полученных

<sup>1</sup> Рентгенограммы получены в рентгеновской лаборатории ВИМС. Условия съемки: камера РКЭ;  $Co$ -излучение; напряжение 35 кВ, сила тока 14 мА; в качестве стандарта использовался кремний. Промер производился на компараторе И32-2 с точностью 0,02 мм; расчет выполнен Г. А. Сидоренко.



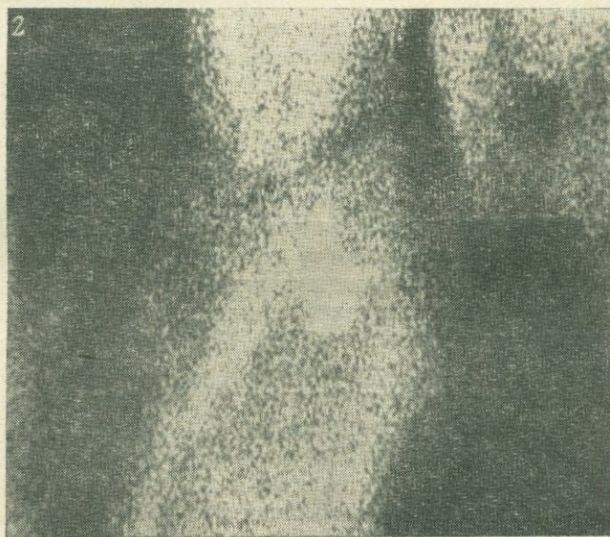
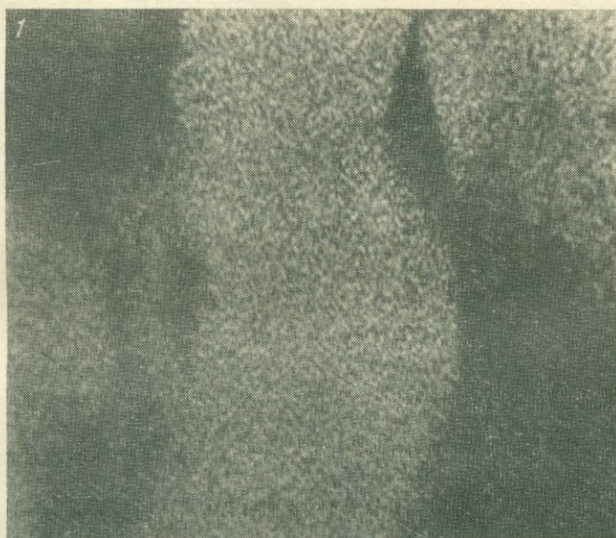
Фиг. 52. Запись измерения интенсивностей аналитических линий по двум зернам сфалерита (на интервале 130 мк)

*a* — с равномерным; *b* — с неравномерным распределением ртути; *в* — фотография участка сканирования с неравномерным распределением ртути (90×90 мк) в рентгеновском излучении цинка (1) и ртути (2)

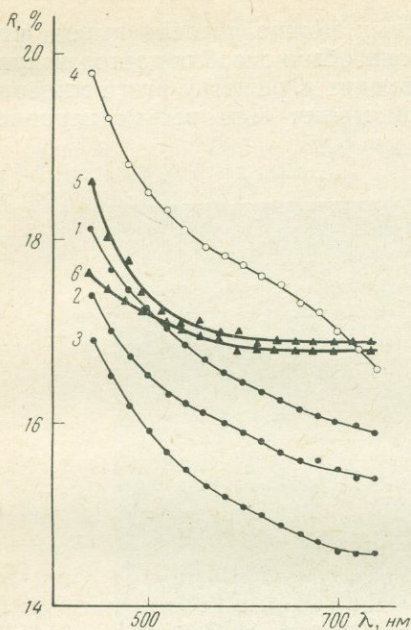
для ртутьсодержащего сфалерита<sup>1</sup> — от 139,2 до 341,5 кг/мм<sup>2</sup>. Для искусственного сфалерита без ртути эти колебания значительно меньше (169,4—193,8), при этом не отмечено высоких значений, а для ртутьсодержащего сфалерита Белоосиповского месторождения микротвердость повышена (248—275 кг/мм<sup>2</sup>). На

<sup>1</sup> Измерения производились М. Г. Добровольской в лаборатории минералогии ИГЕМ АН СССР на приборе ПМТ-3, нагрузка — 50 г, время — 10 сек.

основании всех изложенных данных можно сделать вывод, что ртуть в количествах, в которых она обычно наблюдается в природных сфалеритах, изоморфно входит в решетку этого минерала, но распределение ее при этом может быть весьма неравномерным.



Фиг. 52, в (окончание)



Фиг. 53. Спектры отражения сфалеритов:

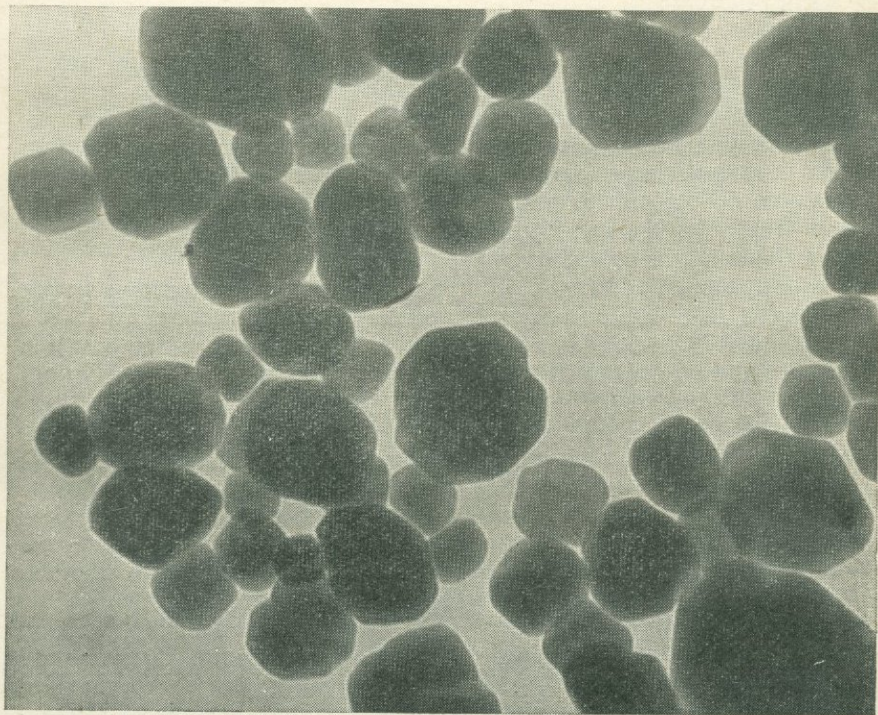
1 — образец из Сантандера; значения  $R$  рассчитаны по показателю преломления; 2 — тот же образец, но значения  $R$  измерены по карборунду; 3 и 4 — синтезированные сфалериты с содержанием железа соответственно 0,1% и 24%; 5 и 6 — синтезированный сфалерит с неравномерным распределением ртути при валовом содержании — 0,24% из 1 г

Примесь ртути сказывается заметным образом на оптических свойствах сфалерита. На фиг. 53 приведены спектры отражения безжелезистого образца из месторождения Сантандер (Испания) и синтезированных сфалеритов с различным содержанием железа и ртути. Для сфалерита из Сантандера методом призмы был измерен показатель преломления  $n$ , по которому вычислена отражательная способность. Для этого же кристалла были проведены измерения  $R$ . Разброс вычисленных и измеренных результатов колеблется в пределах 3—4% отн. по всему спектру. Этот разброс связан, очевидно, с влиянием полировки и меньшей точностью абсолютных величин  $R$ . Однако для нас имеет значение тот факт, что вариации  $R$  постоянны при всех длинах волн; очевидно, качество полировки в данном случае не может привести к грубым искажениям спектра отражения. На фиг. 53 для сравнения показаны спектры отражения синтезированных сфалеритов, содержащих 0,1 и 24% железа, по которым можно судить об изменениях значений  $R$  в зависимости от вхождения в решетку сфалерита железа — наиболее распространенной примеси в этом минерале. Как следует из фиг. 53 и табл. 52, в, в области 440—540 нм значения  $R$  ртутьсодержащего сфалерита близки к рассчитанным значениям  $R$  сфалерита из месторождения Сантандер; в области 540—740 нм они, в отличие от значений  $R$  для других изученных сфалеритов, почти постоян-

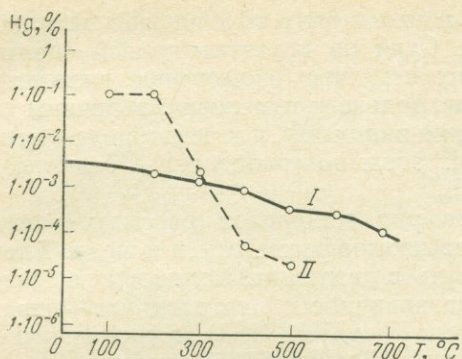
ны. Такое искажение спектра может быть обусловлено влиянием изоморфной примеси ртути. Судя по крутизне кривой спектра отражения, можно предположить, что изоморфное вхождение ртути в сфалерит приводит не только к изменению величины его показателя преломления, но, по-видимому, и к некоторому уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с безжелезистым сфалеритом.

Блеклые руды. Этот ряд минералов рассматривается обычно как один из примеров изоморфизма ртути и меди. Блеклые руды часто содержат ртуть в различных количествах. Известны ртутьсодержащие разновидности тетраэдрита — шватцит, содержащий до 21% ртути (Nováček, 1943), и теннантита — 16,8% Hg (Faick, 1958). Боушка (Bouška, 1956) указывал, что *a* в ячейке тетраэдрита увеличивается по мере возрастания в нем ртути.

Все приведенные выше данные однозначно свидетельствуют о вхождении ртути в решетку описанных минералов. Что



Фиг. 54. Кристаллы искусственного барита, легированные ртутью; увел. 100 000; фото А. И. Горшкова



Фиг. 55. Кривые нагрева баритов

С содержанием: I —  $5,6 \cdot 10^{-3}\%$  ртути; II —  $0,1\%$

касается других сульфидов, то новых данных о форме нахождения в них ртути нет, и остаются лишь общие соображения о халькофильности, близости радиусов и т. д., которые ранее были подробно рассмотрены А. А. Сауковым (1946).

Для нерудных минералов — барита и флюорита — возможность изоморфного вхождения в них ртути изучалась раньше А. А. Сауковым (1939, 1946) совместно с Н. С. Крупенио и Н. Х. Айдиньян. Они синтезировали эти минералы из растворов в присутствии солей ртути, затем обрабатывали их реактивами для удаления не вошедшей в решетку ртути и определяли в них оставшееся ее количество. Для барита оно составляло максимумо  $0,5\%$ , для флюорита —  $0,002\%$ . Необходимо отметить, что в барит таким путем вошла только одновалентная ртуть, двухвалентная не отмечается.

В природных образцах барита и флюорита содержание ртути обычно не превышает сотых долей процента.

Для более детального изучения формы нахождения ртути в баритах при ее содержаниях, близких природным, Н. Х. Айдиньян был синтезирован барит с  $0,01\%$  одновалентной ртути. Данные изучения под электронным микроскопом (увел. 100 000) показывают наличие только одной минеральной фазы (фиг. 54). Исследование с помощью рентгеноспектрального микроанализатора показало отсутствие в нем включений  $\text{HgS}$  размером  $1\mu$  и выше. Некоторую информацию дает исследование потери ртути в баритах при нагревании (фиг. 55). Были изучены два барита. Для барита I (содержание ртути  $5,6 \cdot 10^{-3}\%$ ), отобранного из баритовой жилы за пределами ртутной провинции на Кавказе, при нагревании наблюдается постепенное уменьшение содержания ртути: по-видимому, здесь есть изоморфная примесь. В барите II, содержащем тонкорассеянную, довольно равномерную вкрапленность киновари ( $0,1\%$  ртути), отмечается резкое падение содержания ртути в интервале температур  $300\text{—}400^\circ\text{C}$ , что вполне согласуется с наличием здесь сульфидной формы ртути.

На основании всех приведенных данных можно уверенно полагать, что содержание ртути до сотых долей процента изоморфно входит в решетку барита.

Мы не рассматриваем другие несulfидные минералы, где в ряде случаев установлена ртуть в повышенных количествах (шеллит, касситерит, кальцит, кварц и др.), так как они детально не изучены с точки зрения возможных включений в них сульфидов ртути; кроме того, для них отсутствуют экспериментальные исследования, прямо или косвенно свидетельствующие о возможном вхождении ртути в эти минералы.

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В этом разделе приведено краткое изложение результатов совместных исследований с В. И. Виноградовым; более подробные сведения опубликованы в соответствующих статьях (Виноградов и др., 1972<sub>1</sub>, 1972<sub>2</sub>; Озерова и др., 1967, 1971; Виноградов, Озерова, 1971). Учтены также данные В. И. Виноградова, опубликованные в 1963, 1967, 1970 и 1971 гг. Выводы В. И. Виноградова мы разделяем.

Изотопный состав серы ртутных месторождений изучался на примере месторождений, различных по своей металлогенической позиции, возрасту, составу и условиям образования. К числу изученных объектов относятся некоторые месторождения Донбасса, Закарпатья, Кавказа, Средней Азии, Алтая, Якутии, Камчатки и Южно-Китайской провинции и др., а также пункты современного отложения киновари в Курило-Камчатской области. Для изучения изотопного состава серы ртутных месторождений в основном использована киноварь. Значительно меньшее число определений относится к второстепенным сульфидным минералам ртутных месторождений — антимониту и пириту. Используются также единичные образцы метацинабарита, реальгара, гетчелита, галенита, сфалерита, блеклой руды, марказита и серы. Кроме того, анализировались барит, в редких случаях гипс, ангидрит, алунит и сульфат подземных вод.

Интерпретация изотопных данных основана на следующих положениях (Виноградов, 1967):

1. Средний изотопный состав серы земной коры равен составу серы метеоритного троилита ( $\delta S^{34}=0$ )<sup>1</sup>.
2. Изотопный состав сульфатной серы океанической воды, седиментационных вод и хемогенных морских осадков утяжелен на 20‰ по отношению к сере метеоритного троилита. Эта цифра

<sup>1</sup> За нулевое значение  $\delta S^{34}$  принято отношение  $S^{32}/S^{34}$  для метеоритного троилита, равное 22,22. Положительные значения  $\delta S^{34}$  указывают на обогащение тяжелым изотопом  $S^{34}$ , отрицательные — легким  $S^{32}$ .

изменялась в некоторых пределах на протяжении геологической истории.

3. Окисление сульфидной серы до сульфатной не сопровождается изотопным фракционированием.

4. Восстановление сульфатной серы до сульфидной приводит к изотопному фракционированию: сульфидная сера обогащается изотопом  $S^{32}$ , а сульфатный остаток обогащается изотопом  $S^{34}$ . Этот процесс может происходить при низких температурах при участии бактерий, а при высоких температурах — абиогенным путем.

**Донбасс.** Никитовское рудное поле. Площадь рудного поля сложена осадочными породами среднего карбона, представленными в основном перемежающимися слоями глинистых и песчано-глинистых сланцев и песчаников. Оруденение приурочено в основном к пластам песчаников и наблюдается в местах куполовидных поднятий, которые расположены вдоль оси Горловской антиклинали. Возраст оруденения точно не установлен: одними исследователями он условно принимается за пфальцский, другими — за альпийский. Руды месторождения относятся к монометалльному ртутному типу. По Е. Е. Захарову и Н. И. Королеву (1940), в формировании месторождения различается пять стадий минерализации. Изученные образцы антимонита и киновари характеризуют по этой схеме среднюю (антимонит) и последнюю (киноварь) стадии. Из дисульфидов железа анализировались заведомо осадочные образования пирита и марказита (конкреции), гидротермальный «рудный» пирит, а также пирит в виде вкрапленности в песчаниках, неясного генезиса. Был проанализирован один образец барита, это единственная находка минерала на месторождении.

Результаты изучения изотопного состава серы сульфидных минералов, включая опубликованные данные В. И. Виноградова (1963), приведены в табл. 53. Удивительное однообразие изотопного состава сульфидной серы Никитовского рудного поля свидетельствует об одном: что до момента рудоотложения она была хорошо гомогенизирована. Однородность и близость изотопного состава серы сульфидов рудного этапа Никитовского рудного поля к составу серы метеоритного троилита согласуется с представлением о магматическом происхождении сульфидной серы. Но такой состав серы не противоречит и представлению об участии в гидротермальном рудообразовании сероводорода нефтяных вод.

Ниже мы еще раз вернемся к интерпретации результатов анализа изотопного состава серы в рудах Никитовского месторождения; но предварительно кратко остановимся на материале по ртутно-полиметаллическому Славинскому рудопроявлению, расположенному в северо-западной части Донбасса, где результаты изучения изотопного состава серы позволяют уверенно пред-

## Изотопный состав серы минералов ртутных месторождений Донбасса

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Никитовское рудное поле	
Антимонит, радиально-лучистые выделения, в ассоциации с киноварью	- 2,3
Киноварь, хорошо образованные кристаллы из гнезд, выполненных диккитом	- 1,1
То же	+ 1,2
Киноварь, вкрапленность в песчанике	- 1,7
То же	+ 2,5
Киноварь, из прожилков, в ассоциации с диккитом	+ 1,2
Киноварь, выделения в виде кайм вокруг стяжений пирита в песчанике	- 0,1
Пирит из прожилков, в ассоциации с киноварью	+ 1,2
» неравномерная вкрапленность в песчанике	+ 2,1
» кристаллы (0,05—0,5 мм) в песчанике	+ 1,6
» округлые стяжения в песчанике	+ 1,6
То же	+ 3,8
Марказит, конкреции в углисто-глинистых сланцах	+ 5,9
То же	+ 20,5
Барит из прожилков	+ 8,7
Славинское рудопроявление (Адамовский шток)	
Киноварь, включения в бутуминозном песчанике в зоне Южного разлома, в 250 м выше зоны кепрока	+ 13,6
Галенит из брекчии, в 50 м выше контакта с отложениями $P_1$	+ 10,8
Пирит в брекчии на контакте с отложениями $P_1$	+ 10,5
Пирит в брекчии на контакте с отложениями $C_3^3$	+ 8,0
То же	+ 21,8
Сера самородная в галите, в брекчии кепрока	+ 20,9
Сера самородная в брекчии, в 60 м выше контакта с отложениями $P_1$	+ 24,9
Барит из трещины, оперяющей Южный разлом, в 20 м выше контакта брекчии с отложениями $P_1$	+ 30,7
Ангидрит из гипсоносных отложений $P_1$	+ 12,5
Гипс из гипсоносных отложений $P_1$	+ 9,3
Степковский купол	
Гипс темный из брекчии кепрока над соляным штоком	+ 32,9
То же	+ 18,4
Гипс белый, сечет в виде прожилков темный	33,6

полагать первично сульфатный, осадочный источник сульфидной серы.

Славинское рудопроявление. Оно расположено в пределах одноименного поднятия в Бахмутской котловине. Для дальнейшего рассмотрения важно отметить, что в строении этой

котловины принимает участие пермская галогенная формация с пластами гипсов и ангидритов; другим важным обстоятельством является заметная нефтегазоносность пермских отложений этого региона (Левенштейн, 1961; Кореневский и др., 1968).

Рудопроявление находится на северо-западной периклинали Славинского поднятия, осложненного соляным диапиром — Адамовым штоком, и находится в зоне сочленения регионально-го разлома с нарушением второго порядка — Южным разломом. Этот новый для ртутных месторождений структурный тип, связанный с солянокупольной тектоникой, описан в работах С. И. Кирикилицы и В. А. Ласькова (1970), И. Л. Сафронова и И. Д. Энтелис (1966). Оруденение наблюдается в породах верхнего карбона, перми и нижнего триаса, а также в диапировой чрезвычайно битуминозной брекчии, состоящей из обломков известняков и перетертого глинисто-углистого материала. Ртутное оруденение представляет несомненный практический интерес. Наиболее богатая минерализация отмечается в брекчии. Рудные минералы представлены киноварью, пиритом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом и марказитом. Они сопровождаются кальцитом, анкеритом, сидеритом, кварцем, баритом, флюоритом и др.; в брекчии отмечается самородная сера. Интересны находки битумов в ассоциации с киноварью. Эти битумы детально описаны С. В. Кузнецовой (1970).

Материал по геологическому строению района позволяет предполагать значительную роль пластовых вод в рудообразовании. Внедрение соляного штока сопровождалось интенсивным брекчированием, образованием тектонических нарушений, поэтому зона соляного штока служила очагом разгрузки напорных вод, причем одновременно могли оказаться вскрытыми различные горизонты подземных вод; это создавало благоприятную обстановку для смещения различных вод и минералообразования.

Об этом же свидетельствуют и данные анализа изотопного состава серы руд Славинского рудопроявления (см. табл. 54). Были проанализированы киноварь, галенит, пирит, барит и сера. Кроме того, анализировались гипс и ангидрит из вмещающей соленосной толщи перми, а также гипс и ангидрит из брекчии кепрока соляного штока Степковского купола, расположенного к северо-западу от Славинского. Результаты исследований показали, что сульфатная сера из брекчии соляных штоков обогащена тяжелым изотопом серы до +30‰ и более. Это свидетельствует об интенсивной сульфатредукции в условиях, соответствующих ограниченному запасу сульфата, т. е. когда восстановление сульфата из воды до сероводорода преобладает над растворением сульфата в подземные воды. В то же время разброс значений изотопного состава сульфатной серы (от +18 до +33‰ для Степковского купола) свидетельствует о локальном проявлении сульфатредукции непосредственно в зонах соляных штоков. Эти особенности восстановления сульфатов проявились и в изо-

топном составе самородной и сульфидной серы. Он также характеризуется общим значительным обогащением тяжелым изотопом  $S^{34}$  и большим разбросом изотопных отношений. Эти данные указывают на сульфатный источник сульфидной серы. Наиболее вероятно предположить, что сероводород возникал непосредственно в зоне соляного штока за счет восстановления сульфатов при участии органических веществ нефтяного ряда. Локальная битуминозность брекчированных пород и выделения цветных битумов в районе соляных штоков свидетельствуют о притоках битумов в ослабленные зоны этих структур. Участки генерации сероводорода служили ловушками для таких халькофильных элементов, как железо, свинец, цинк, ртуть и некоторых других. К такому же выводу об образовании сульфидов этих металлов в брекчии кепроков соляных куполов в связи с миграцией углеводородов и процессами восстановления сульфатов пришли С. М. Корневский с соавторами (1968) на основании общегеологических и литологических данных.

Таким образом, результаты анализа изотопного состава серы вместе с геологическими данными позволяют предполагать, во-первых, что в формировании оруденения в пределах Адамовского соляного штока принимали участие пластовые воды нефтяного типа и, во-вторых, что сера сульфидных руд образовалась здесь за счет восстановления осадочных сульфатов гипсоносной толщи, проходившего при участии органики.

Возвращаясь к рассмотрению данных по изотопному составу серы в рудах Никитовского рудного поля, следует подчеркнуть, что все ртутное оруденение Донецкого бассейна (как месторождения Никитовского рудного поля и Дружковско-Константиновской антиклинали, так и ртутоносные диапировые структуры) контролируются структурами глубинных разломов (Скаржинский, 1968). Очевидно, между всеми этими рудопроявлениями и месторождениями есть определенное генетическое родство. И так же, как структуры, связанные с соляными куполами, структуры Никитовского рудного поля и Дружковско-Константиновской антиклинали, судя по их геологическому строению, во время рудообразования являлись областями разгрузки подземных вод пермских гипсоносных и нефтеносных отложений Бахмутской котловины; непосредственно на ртутных месторождениях пермские отложения эродированы, но они местами слагают крылья рудоносной Дружковско-Константиновской антиклинали либо примыкают к складчатому сооружению Главного антиклинала в районе Никитовского рудного поля. Проанализированный барит с одного из участков Никитовского рудного поля — Черный бугор — имеет изотопный состав ( $\delta S^{34} + 8,7$ ), близкий к составу серы гипсоносной нижнепермской толщи ( $\delta S^{34} + 9,3$ ;  $+ 12,5$ ), что согласуется с этим предположением. На участие в рудообразовании вод нефтяного типа указывает присут-

стве в рудах Дружковско-Константиновской антиклинали цветных битумов в тесном сростании с кинварью (Кузнецова, 1966; Кузнецова и др., 1967). При этом вполне объяснимы однородность изотопного состава серы, установленная в рудах Никитовского месторождения, и его близость к составу серы метеоритного троилита. В. И. Виноградов<sup>1</sup> показал, что изотопный состав сероводородной серы нефтеносных горизонтов чрезвычайно однороден и выдерживается на огромных площадях; кроме того, он часто оказывается близким, а иногда в точности равным изотопному составу серы метеоритного троилита. Если сероводородная сера таких горизонтов принимает участие в гидротермальном рудообразовании, то изотопный состав образующихся сульфидов не будет отличаться от ювенильного, хотя происхождение его совершенно иное. Возможно, такой механизм образования сероводорода имел место в нефтеносных горизонтах Бахмутской котловины, что предопределило и «метеоритный» изотопный состав серы в рудах Никитовского месторождения. Таким образом, геологические и минералогические данные по Никитовскому месторождению не противоречат предположению об участии в рудообразовании и коровой серы, но близость ее изотопного состава к метеоритному — это тот неблагоприятный случай, когда полученные данные нельзя интерпретировать однозначно.

**Закарпатская провинция.** Вышковский рудный район. Район сложен осадочно-туфогенной толщей неогенового возраста, прорванной многочисленными гипабиссальными интрузиями (гранодиорит-порфиры, диорит-порфиры и кварцевые габбро-диабазы). Осадочно-туфогенная толща слагает крыло крупной пологой синклинали складки; в районе прослежено большое количество крутопадающих разрывных нарушений. Большинство рудопроявлений пространственно связано с малыми интрузиями, редко — с дайками, неками и эксплозивными брекчиевыми телами. Возраст ртутного оруденения датируется или как верхнеплиоценовый, или как четвертичный.

В рудообразовании выделяются свинцово-цинковая и ртутная стадии, разделенные периодом тектонических подвижек. В табл. 54 приведен изотопный состав серы для ряда минералов Вышковского рудного поля по соответствующим стадиям минерализации. Из таблицы следует, что все сульфиды независимо от времени их выделения обладают сходным изотопным составом серы, близким к составу серы метеоритного троилита. Так же, как и для Никитовского месторождения в Донбассе, здесь не может быть однозначного решения: генерировалась ли эта сера глубинными зонами Земли, или возникала в земной коре. Что

<sup>1</sup> Доклад на Международном геохимическом конгрессе в Москве в июле 1971 г.

Изотопный состав серы минералов Вышковского рудного поля

Стадия рудного процесса	Минералы в порядке их выделения	$\delta S^{34}$ , ‰
I—свинцово-цинковая	Пирит	0,0
	Сфалерит	-0,4
II—ртутная	Метациннабарит	-2,1
	Марказит	-5,9
	Киноварь	-2,2
	Барит	+38,1

касается сульфатной серы барита, исключительно обогащенной тяжелым изотопом  $S^{34}$  (38‰), то она могла заимствоваться лишь из подземных вод морского происхождения, которые, по-видимому, до начала рудообразующей деятельности находились в относительно застойном состоянии. Если полагать, что сульфидная и сульфатная сера рудообразующего раствора генетически взаимосвязаны, то нетрудно объяснить происхождение однородной по своему изотопному составу сульфидной серы восстановлением сульфатов в подземных водах. Этому предположению не противоречат геологические и минералогические данные. Вышковское рудное поле расположено в пределах Чоп-Вышковского горстообразного поднятия донегенового фундамента, ограничивающего с юго-запада Солотвинскую впадину — одну из впадин Закарпатского внутреннего прогиба. Этот прогиб сложен мощной толщей молассовых и вулканогенно-осадочных отложений миоцен-плиоценового возраста. Среди миоценовых пород прогиба известны гравелиты с глинисто-ангидритовым цементом и соленосные отложения с включениями гипса и ангидритов. Закарпатский прогиб в целом рассматривается как крупная неогеновая нефтегазоносная структура. Поскольку эти структуры уже существовали ко времени рудообразования, то Чопско-Вышковское антиклинальное поднятие, осложненное тектоническими нарушениями различного порядка и блоковыми перемещениями, являлось естественной областью разгрузки подземных вод нефтеносных и гипсоносных отложений Закарпатского прогиба. О возможном участии нефтяных вод в формировании ртутного оруденения Вышковского рудного поля свидетельствует присутствие в рудах гатчетита и жидких органических образований типа «капельных» нефтей (Мерлич, 1958).

Такой же метеоритный изотопный состав серы, как в сульфидах Вышковского рудного поля, имеют алуниты Береговского и Беганьского участков Береговского рудного поля (Виноградов В. И., 1967). Геолого-структурное положение его подобно

Вышковскому: это приуроченность к Чоп-Вышковскому антиклинальному поднятию, примыкающему к Закарпатскому прогибу (Мукачевской впадине). По-видимому, образование алунитов происходило здесь за счет окисления сероводорода того же происхождения, что и в сульфидах Вышковского рудного поля. На это указывают факты совместного отложения алунита и киновари. Б. В. Мерlichem (1958) для Береговского района описано зональное заполнение трещин чистым алунитом и алунитом с киноварью, и выделение киновари по зонам роста крупных кристаллов алунита.

Таким образом, на возможность участия серы корового происхождения в рудообразовании Вышковского рудного поля так же, как и Никитовского месторождения, указывают ряд геологических и минералогических данных; этому не противоречат и данные по изотопному составу серы, но они неоднозначны.

**Кавказская провинция.** Данных по изотопному составу серы в минералах ртутных месторождений этой провинции чрезвычайно мало. Выполнены единичные анализы киновари из месторождений Главного Кавказского хребта — Цесского (Наро-Мамисонское рудное поле) и Эрцо (Рача-Тянетский синклиорий) и несколько определений в киновари из ртутоносной области Северо-Западного Кавказа — месторождений Перевальное, Красноаульское, Фонарское и Хамышкинское. Бариты в парагенезисе с киноварью встречаются здесь крайне редко; к числу проанализированных относятся барит из Хамышкинского ртутного месторождения и из Чордского баритового месторождения, для которого по ряду геологических и геохимических соображений предполагается генетическая связь с ртутным оруденением и, в частности, с рудопроявлением Эрцо. Все ртутные месторождения расположены в мезозойских осадочных породах и только Хамышкинское месторождение — в породах палеозоя. Возраст ртутного оруденения большинство исследователей считает альпийским, а Д. В. Абуев — еще более молодым — посталигоценовым.

Таблица 55

Изотопный состав серы ртутных месторождений Кавказа

Месторождение	Киноварь	Барит	Месторождение	Киноварь	Барит
	$\sigma S^{34}$ , ‰	$\sigma S^{34}$ , ‰		$\delta S^{34}$ , ‰	$\delta S^{34}$ , ‰
Главный Кавказский хребет			Северо-Западный Кавказ		
Цесское	-0,5	+19,0	Перевальное	-1,6	+14,7
Эрцо	+6,3		Красноаульское	-5,7	
Чордское			Фонарское	-5,0	
		Хамышкинское			

Результаты анализов изотопного состава серы сведены в табл. 55. Для пяти образцов киновари характерно заметное различие в изотопном составе серы (более 10‰). Участие в гидротермальном рудообразовании серы морского происхождения здесь возможно, хотя и не может быть достаточно обосновано имеющимися данными. Изотопный состав серы в барите Чордского месторождения ( $\delta S^{34} + 19,0\text{‰}$ ) очень близок к составу серы океанического сульфата. Барит Хамышкинского месторождения имеет изотопный состав серы ( $\delta S^{34} + 14,7\text{‰}$ ), соответствующий аномальному составу сульфатной серы пермского моря. Последнее, возможно, не случайно, так как оруденение Хамышкинского месторождения частью локализуется в известняках верхней перми, и в рудообразовании могли участвовать захороненные воды пермского моря.

**Среднеазиатская провинция.** Как известно, в пределах этой провинции выделяется несколько рудоносных поясов. Нами были изучены представители Южно-Ферганского пояса: наиболее подробно ртутно-сурьмяное месторождение Хайдаркан и в небольшом объеме ртутные месторождения Чаувай, Бирксу, Чонкой и сурьмяное — Кадамджай; среди месторождений Зеравшано-Гиссарского пояса рассмотрено сурьмяное месторождение Джижикрут; кроме того, изучались рудопроявления ртутно-свинцово-цинковой зоны Кугитанг. Возраст ртутно-сурьмяного оруденения Южно-Ферганского и Зеравшано-Гиссарского поясов точно не установлен: согласно одним исследователям, он рассматривается как верхнепалеозойский, а согласно другим, как альпийский. Оруденение Кугитангской зоны более молодое (позднемезозойское или раннекайнозойское).

Месторождения Хайдаркан, Кадамджай и Чаувай близки между собой по геолого-структурным особенностям. Площади этих месторождений сложены комплексом пород S, D и C: известняками, глинистыми сланцами, песчаниками и конгломератами. Магматические породы, имеющие резко подчиненное развитие, образуют малые интрузии и дайки.

Основным рудовмещающим горизонтом являются тонкоплитчатые известняки, подвергшиеся интенсивному гидротермальному окварцеванию и местами нацело превращенные в джаспероиды; окварцеванию (ороговикованию) подверглись и вышележащие сланцы. Местами оруденение приурочено к подстилающим массивным известнякам или ороговикованным сланцам, игравшим роль экрана. Главная роль принадлежит пластовым рудным телам (оруденелые джаспероиды и роговики), подчиненное значение имеют рудные тела жилообразной формы. По вещественному составу руды Хайдарканского и Чаувайского месторождений относятся к типу комплексных ртутно-сурьмяно-мышьяковых, а на месторождении Кадамджай — к монометальным сурьмяным.

Кроме месторождений пластообразного типа в Южной Фергане известны также жильные месторождения, к числу которых относятся месторождение Бирксу, расположенное в известняках, и месторождение Чонкой — в терригенно-эффузивных породах. Последнее интересно тем, что оно приурочено к так называемому офиолитовому поясу — зоне глубинных разломов, которые на ранних стадиях развития контролировали размещение ультраосновного магматизма, а на поздних — ртутного оруденения; поэтому ртутное оруденение в ряде случаев пространственно связано с интрузивными телами ультраосновного состава и приурочено к продуктам их метасоматического изменения — лиственитам.

В таблицах 56, 57 приводятся данные по изотопному составу серы минералов из месторождений Хайдаркан, Чаувай, Кадамджай, Бирксу и Чонкой.

Как видно из таблиц 56 и 57, разброс изотопных отношений сульфидной серы в Южноферганских ртутных месторождениях очень велик. Для Хайдарканского и Чонкойского месторождений он составляет 20%. Такой разброс изотопных отношений и преобладание сульфидов, обогащенных тяжелым изотопом серы, свидетельствуют, по мнению В. И. Виноградова, об участии в процессе рудообразования сульфидной серы, возникшей в верхних зонах земной коры путем восстановления утяжеленных (морского генезиса) сульфатов. На это же указывают данные по изотопному составу серы баритов: большой разброс в изотопном составе и утяжеление до 30% по отношению к сере метеоритного троилита. Восстановление серы, возможно, происходило в условиях ограниченного запаса сульфатов, когда возникающий сероводород быстро связывался по мере его образования рудными компонентами гидротермального раствора; вследствие этого гомогенизация изотопов серы не осуществлялась. Процесс редукции сульфатов, очевидно, происходил с помощью органических веществ нефтяного ряда. О широком развитии битумопроявлений в пределах Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного пояса свидетельствуют данные С. Д. Талиева (1968).

Циркуляция термальных вод в районе Хайдаркана продолжалась и после рудоотложения, что привело к образованию карстовых полостей. В одной из них на стенках отложился барит, сера которого по изотопному составу почти точно отвечает сере океанического сульфата. По-видимому, в ходе рудного и послерудного гидротермального процессов в районе Хайдарканского рудного поля вскрывались различные напорные системы термальных вод с разными соотношениями сульфатов и сероводорода, что нашло свое отражение в вариациях изотопного состава серы в сульфатах рудного и послерудного этапов. Но во всех случаях исходными соединениями серы в гидротермальном процессе явились, очевидно, сульфаты морского происхождения.

Изотопный состав серы минералов Хайдарканского рудного поля

Этап	№ стадии	Стадия	Минералы	Северная группа рудных участков			Южная группа рудных участков						
				Плавиковая гора северная	Медная гора	Кара-Арча	Северо-восточное поле	Плавиковая гора южная	Промежуточное	Заводское поле	Главное поле	Юго-Западное поле	
				В джаспероидах и роговиках			В известняках						В сланцах
				$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$
Гидротермальный	II	Кварцево-флюорито-антимонито-киноварная	Антимонит Гетчелит Киноварь Барит		-9,8	+6,3		-7,9					
	III	Кальцито-(барито)-киноварная	Киноварь Барит				+29,2			+16,4			
	IV	Реальгаро-аурипигментовая	Реальгар				+6,3	+7,1			+10,0	+8,9	
							+14,6	+6,3	+8,2			0	
								+4,7					
Термокарстовый			Барит	+19,6									
Гипергенный			Алунит						+5,8				

Примечание. Выделение стадий — по А. С. Великому, В. Ю. Волгину и В. С. Иванову (1967).

Изотопный состав серы в минералах месторождений Чаувай, Кадамджай, Бирксу и Чонкой

Минерал	Чаувай	Кадамджай	Бирксу	Чонкой
	$\delta S^{34}$ , ‰	$\delta S^{34}$ , ‰	$\delta S^{34}$ , ‰	$\delta S^{34}$ , ‰
Тетраэдрит	+12,1			
Антимонит	+9,3	I +1,7 II +2,0		
Киноварь	+2,8		+11,9	+5,3 -14,8
Барит	+15,7	+20,0		+23,9

Алунит Хайдаркана образовался в гипергенных условиях при окислении сульфидов, чем и объясняется его легкий изотопный состав.

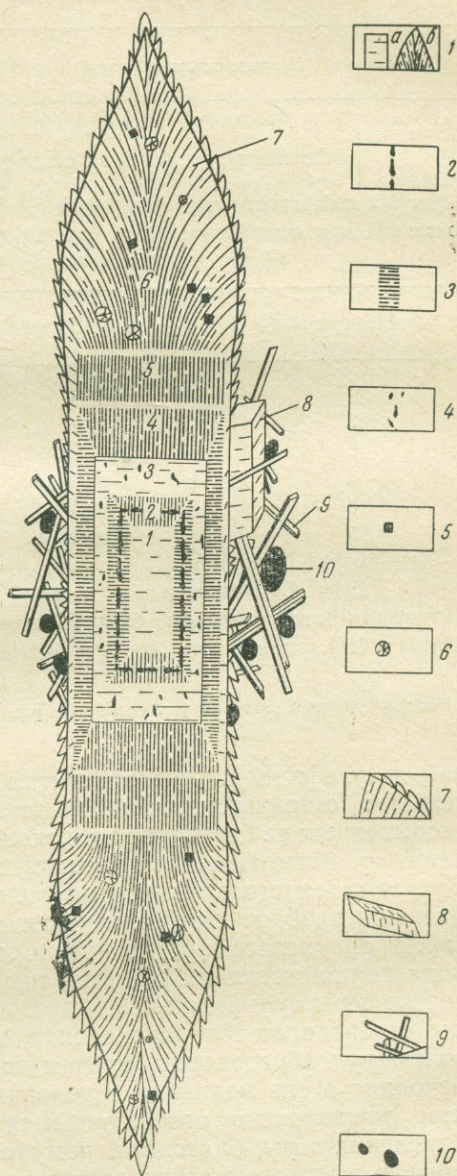
Месторождение Джижикрут. Площадь месторождения сложена палеозойскими отложениями, представленными карбонатными породами и разнообразными сланцами, относимыми к силуру и нижнему карбону. Геолого-структурное положение месторождения определяется его приуроченностью к тектоническому клину в области центрально-клинального замыкания крупной синклинали. В пределах этого клина в контактовых частях отдельных блоков и линз образовались известняковые и известняково-сланцевые тектонические брекчии, на которые впоследствии наложилось сурьмяное оруденение.

Главным рудным минералом здесь является антимонит; к числу второстепенных относится киноварь, редко встречается барит. Он образуется после продуктивной стадии, т. е. после формирования основной массы антимонита и киновари. Следует отметить, что выделения барита приурочены к зонам крутопадающих нарушений и наблюдаются в пустотах и полостях, образовавшихся в зоне нарушений. Установленный вертикальный диапазон отложения барита 260 м от поверхности при известном к настоящему времени вертикальном размахе ртутно-сурьмяного оруденения 500 м.

В пределах месторождения, на участке Центральном, В. Ю. Волгиным были обнаружены чрезвычайно интересные зональные кристаллы барита до 10 см длиной, в которых неоднократно по зонам роста наблюдаются включения сульфидов ртути и сурьмы. Этот материал давал редкую возможность изучить характер изменения изотопного состава сульфидной и сульфатной серы в ходе одного из этапов рудообразования — в процессе роста кристаллов барита и сопоставить эти данные с результатами определения изотопного состава серы как для основной продуктивной стадии, так и для завершающей стадии рудного

процесса. Выделяются три возрастные генерации барита, и только в барите первой генерации были встречены вроски сульфидов (фиг. 56). На барите третьей генерации нарастают кристаллические агрегаты антимонита, а вслед за ним отлагается поздняя киноварь.

Как видно из данных табл. 58, изотопный состав сульфатной серы в барите почти постоянен и изменяется от +9,6 до +14,5‰, что свидетельствует о постоянстве изотопного состава сульфатной серы гидротермальных растворов при отложении барита. Необычен изотопный состав сульфидной серы месторождения Джижикрут. Он резко сдвинут в сторону обогащения легким изотопом серы почти до значений  $\delta S^{34} - 30\text{‰}$ . Это относится не только к сульфидам, ассоциирующим с баритом, но и к антимониту и киновари основной продуктивной стадии. Разница в изотопном составе сульфат-



Фиг. 56. Схематизированный разрез кристалла барита из Джижикрутского месторождения

1 — барит I генерации (а — ядро, б — расщепившаяся часть кристалла); 2 — вроски метациннабарита и антимонита; 3 — барит с нитевидными вросками киновари; 4 — единичные вроски антимонита и киновари; 5 — вроски пирита и галенита; 6 — мелкие полости; 7 — барит II генерации, выросший на расщепившийся барит I генерации; 8 — барит III генерации; 9 — поздний шестоватый антимонит; 10 — поздняя черная киноварь

## Изотопный состав серы минералов месторождения Джижикрут

Характеристика образца		$\delta S^{34}$ , ‰	
		в сульфатах	в сульфидах
Антимонит } Киноварь } Барит (на поверхности месторождения) Зональный кристалл барита (из горной выработки) Барит I генерации	Основная продуктивная стадия	—	—8,3
		—	—18,4
		—	—17,4
		+9,6	—
Номера зон	Минерал		
1*	Барит	+11,1	—
2	Барит	+14,5	—
2	Киноварь	—	—28,9
4	Киноварь	+	—23,7
5	Барит	+14,4	—
5	Киноварь	—	—21,6
	Барит II генерации (7)	+11,8	—
	Барит III генерации (8)	+11,6	—
	Антимонит (9), нарастающий на барит III генерации (8)	—	—22,5
	Киноварь (10), отлагавшаяся после антимонита (9)	—	—14,7

\* Номера (арабские) соответствуют таковым на рис. 56.

ной и сульфидной серы в баритах достигает 40‰. Это обстоятельство, а также изотопный состав сульфидной серы делают несомненным ее биогенное происхождение и исключают представление о магматическом источнике серы джижикрутских руд. Вместе с тем столь легкий изотопный состав сульфидной серы и большой разброс изотопных отношений (до 20‰) служат некоторым аргументом против предположения о миграции сероводорода из прилегающих районов, так как в этом случае изотопный состав серы сульфидов был бы однородным. Наиболее вероятно, что сероводород генерировался в непосредственной близости к зонам рудообразования, причем восстановление сульфатов происходило очень медленно, в условиях окислительной обстановки, при многократно повторяющемся процессе восстановления и окисления серы, благодаря чему создавались условия для необычно высокого для гидротермального рудного процесса изотопного фракционирования. Это хорошо согласуется с геолого-минералогическими данными по месторождению. Кристаллы барита отлагались в открытых полостях и пустотах по зонам

тектонических нарушений, поэтому естественно предполагать участие кислородсодержащих поверхностных вод при их образовании. На это же указывает также наличие гегита по зонам роста в кристалле барита, а также маггемита и гематита в некоторых типах руд этого месторождения, развитых в наиболее поверхностном участке. Эти данные, а также присутствие в рудах кварца, халцедона, метаколлоидных антимонита и киновари и гипогенных валентинита и сенармонита свидетельствуют, по мнению Т. И. Новиковой (1959), о близповерхностных условиях образования. Из общегеологических соображений в этом аспекте интересны данные В. И. Степанова, В. Ю. Волгина и В. С. Иванова о приуроченности некоторых рудных тел к карстовым полостям, что свидетельствует о значительной циркуляции кислородсодержащих поверхностных вод как до, так и во время рудообразования. Как отмечалось выше, фракционирование имело явно биогенный характер. Широкое развитие на месторождении содержащих органику пород, таких, как углисто-глинистые сланцы, черные доломиты и другие, очевидно, способствовало значительному образованию сероводорода из сульфатов подземных вод; этим, по-видимому, объясняется осветление и дебитумизация карбонатных пород, вмещающих оруденение.

К сожалению, отсутствие однозначных данных о возрасте оруденения не позволяет более определенно высказаться об источнике серы. В случае альпийского возраста это могли быть гипсоносные толщи мезозойских впадин; изотопный состав гипса и ангидрита из таких впадин хорошо согласуется с таким предположением. Но независимо от возраста оруденения общий осадочный источник серы джизжикрутских руд не вызывает сомнения.

Ртутно-свинцово-цинковая зона хребта Кугитанг характеризуется совместным нахождением свинцово-цинковых и ртутных месторождений. Их генетическая связь очевидна по геологическим и геохимическим данным. Зона расположена в верхнеюрской карбонатной толще на западном крыле Кугитангской брахиантиклинали, большое значение в локализации оруденения имели тектонические нарушения.

Данные определений изотопного состава серы в некоторых минералах из месторождений хребта Кугитанг приведены в табл. 59. Были проанализированы барит и галенит, выделившиеся в свинцово-цинковую стадию, и киноварь из более поздней ртутной стадии.

Месторождения Кугитанга, судя по изотопному составу серы, вероятно, близки по условиям образования к южноферганским месторождениям. Изученные сульфиды исключительно обогащены тяжелым изотопом серы, причем сера киновари существенно тяжелее серы галенита. Появление баритов, незначительно обогащенных тяжелым изотопом серы, свидетельствует о возмож-

Изотопный состав серы минералов месторождений Кугитанга

№ стадий	Стадия	Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
I	Свинцово-цинковая	Барит	+24,3
			+21,6
		Галенит	+14,9
			+10,9
			+10,6
			+7,9
II	Ртутная	Барит	+6,0
		Барит	+6,3
		Киноварь	+6,3
II	Ртутная	Киноварь I	+22,9
		Киноварь II	+14,0

ном участии в гидротермальном рудообразовании, кроме вод морского генезиса, обычных грунтовых вод.

Специальные исследования, предпринятые В. И. Виноградовым<sup>1</sup>, показали, что в формировании месторождений хребта Кугитанг большую роль играли сероводородные нефтяные воды. В настоящее время разгрузка этих вод происходит в ядре Гаурдакской купольной структуры, расположенной западнее от Кугитангской брахиантиклинали. Наблюдается сходная картина в распределении изотопов серы на ртутно-полиметаллических месторождениях Кугитанга и серном месторождении Гаурдак.

**Алтае-Саянская провинция.** В пределах этой провинции выделяется несколько ртутнорудных зон. Одной из них является Курайская рудная зона, в пределах которой находятся изучавшиеся нами месторождения Акташ и Чаганузун. Месторождения относятся к монометалльному ртутному типу. Возраст оруденения мезозойский (Кузнецов, Оболенский, 1969).

На Акташском месторождении оруденение находится в брекчированных доломитизированных известняках ( $Ст_3—O_1$ ), перекрытых по надвику метаморфическими сланцами, в Чаганузунском в основном в раздробленных окремнелых известняках ( $Ст$ ) и лиственитах, редко в серпентинитах. Руды Чаганузунского месторождения принадлежат к лиственитовой формации, к которой относится упоминавшееся выше месторождение Чонкой в Средней Азии.

<sup>1</sup> Доклад на Международном геохимическом конгрессе в Москве в июле 1971 г.

Изотопный состав серы в минералах этих месторождений изучен в небольшом числе проб. Из табл. 60 следует, что изотопный состав сульфидной серы изменяется в очень широких пределах (до 17‰). Это указывает на возможное участие в гидротермальном рудообразовании серы «осадочного цикла». Относительно небольшое утяжеление сульфатной серы баритов (+11 и +14‰), по-видимому, можно объяснить участием в составе гидротермальных растворов не только захороненных морских сульфатов, но и сульфатов верхних горизонтов подземных вод.

Таблица 60

Изотопный состав серы минералов месторождений Курайской рудной зоны

Стадия	Минерал	Ак-Таш	Чаган-Узун	Уланду	Отсалар
		$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$	$\delta S^{34}, \text{‰}$
Предрудная (кварцево-карбонатно-баритовая)	Барит			+14,0	11,1
Рудная (сульфидная)	Киноварь	+8,9			
	»	+2,8			
	»	+0,7	+0,8		
	Сауковит Антимонит	+8,2		-8,8	

**Западное обрамление Колымского массива (Якутия).** В пределах западных окраинных поднятий Колымского срединного массива на границе с Верхояно-Чукотской складчатой областью известны рудопроявления ртути. Формирование здесь ртутных месторождений и рудопроявлений связано с периодом интенсивных позднемезозойских тектонических движений, обусловивших складчато-глыбовое строение окраинных поднятий Колымского массива, и происходило, вероятнее всего, в завершающие стадии этого периода. Возраст ртутной минерализации верхнемеловой-палеогеновый.

Наиболее детально изучен Лево-Сакидынский рудный узел. Площадь района сложена в основном карбонатными породами палеозоя — от ордовика до нижнего карбона. Характерной особенностью пород, важной при рассмотрении данных по изотопному составу серы, является их значительная битуминозность (известны даже проявления горючих сланцев и включения жидких битумов) и наличие среди силурийских отложений гипсоносных континентальных и лагунных образований.

Вещественный состав ртутных месторождений сравнительно простой. Главные рудные минералы представлены киноварью,

антимонитом, пиритом и золотом, в меньшей степени развиты реальгар, аурипигмент и др. Из жильных минералов преобладают кальцит, кварц, халцедон, в небольшом количестве присутствуют флюорит, барит, гидротермальный гипс, битумы и самородная сера; последняя встречается в тесном сростании с цеолитами, аурипигментом и флюоритом и не обнаруживает признаков гипергенного происхождения.

Аналогично геологическое положение ртутных месторождений **Южно-Китайской ртутно-сурьмяной провинции**. Они приурочены к активизированным участкам периферических частей докембрийских срединных массивов — выступов параплатформы Янцзы. Из этих месторождений в нашем распоряжении были лишь единичные образцы киновари.

Результаты изотопного анализа серы и характеристика изученных образцов для обеих провинций приведены в табл. 61. Отмечается необычайно высокое обогащение тяжелым изотопом сульфидной серы. Близость изотопного состава сульфидной и самородной серы, возникшей вне связи с зоной окисления сульфидных руд (месторождение Гал-Хая в Якутии), свидетельствует об общем источнике серы. Причиной утяжеления сульфидной серы как в месторождениях Якутии, так и в месторождениях Южного Китая могло быть очень далеко зашедшее восстановление сульфата морского генезиса, вероятно, бактериальное, в замкнутых горизонтах погребенных вод. Об этом свидетельствует уникальный по обогащению тяжелым изотопом серы барит Лево-Сакынджинского рудного узла (50‰).

Источником серы ртутных руд Лево-Сакынджинского рудного узла, очевидно, были первично осадочные гипсы из отложений лудлоу, изотопный состав серы которых близок таковому для гидротермальных гипсов.

Наряду с общим утяжелением серы, сульфидная сера месторождений Лево-Сакынджинского узла характеризуется значительным разбросом изотопных отношений. Это может указывать на генерацию сероводорода скорее всего в локальных зонах очагов разгрузки в зонах разломов, чему в значительной мере способствовала интенсивная битуминозность пород. Взаимодействие подземных вод, обогащенных органическим веществом, непосредственно с сульфатными отложениями приподнятых блоков Колымского массива или смешение их с сульфатными водами, промывающими выведенные в верхние зоны древние гипсоносные отложения, приводило к интенсивной генерации сероводорода. О том, что скорость образования сероводорода была большой, говорит обогащенность сульфидной серы тяжелым изотопом.

Таким образом, первично сульфатный источник серы рассматриваемых ртутных месторождений однозначно следует из результатов изотопных исследований.

**Изотопный состав серы в минералах месторождений и рудопроявлений  
Якутии в Южно-Китайской провинции**

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰
<i>Якутия, Лево-Сакынджинский рудный узел</i>	
<b>Месторождение Гал-Хая</b>	
Киноварь из неправильных выделений в минерализованной зоне дробления	+8,1
Аурипигмент из вкрапленности в зоне дробления	+14,9
Реальгар из кальцитовых прожилков	+14,8
Самородная сера в виде клиновидных кристалликов в ассоциации с флюоритом	+16,1
Гипс гидротермальный в ассоциации с киноварью и аурипигментом	+15,0
Гипс, тонкие послойные выделения в всячем боку рудной зоны, местами переходящие в секущие прожилки	+17,9
Пирит, тонкие послойные выделения, сопряженные с послойным гипсом	+5,8
Барит	+50,0
<b>Рудопроявление Север</b>	
Киноварь из крупного гнездообразного выделения	+13,0
<b>Рудопроявление Восток</b>	
Киноварь из секущих жил с кальцитом	+26,8
<b>Рудопроявление Пологое</b>	
Антимонит из минерализованной зоны дробления	+0,9
<b>Рудопроявление Средний</b>	
Киноварь из жилообразных тел с кальцитом	+15,8
<b>Рудопроявление Малыш</b>	
Киноварь из штокверкообразного тела	+24,5
<b>Рудопроявление Скрытое</b>	
Киноварь из кальцитовой линзы в зоне дробления	+3,9
Гипс из рудоносной зоны дробления, образует каймы вокруг обломков известняков и прожилки вдоль простирания нарушения	+14,7
Гипс сингенетичный из красноцветных отложений лудлоу; образует небольшие линзочки длиной до 1,5 м и мощностью 20—25 см	+14,7
<i>Южно-Китайская провинция</i>	
<b>Месторождение Хоуцзыпин</b>	
Киноварь из гнездообразного выделения пологой пластовой залежи	+14,7
<b>Месторождение Молипин</b>	
Киноварь из пологой пластовой залежи, образует крупную вкрапленность	+29,8
<b>Месторождение Шуйиньчан</b>	
Киноварь из крутопадающего тела, массивные выделения	+5,8

**Курило-Камчатская область.** Ртутные рудопроявления в пределах этой области относятся к числу наиболее молодых образований, вплоть до современных.

Одной из ртутоносных зон Камчатки является Срединно-Камчатская, описанная Г. М. Власовым и М. М. Василевским (1964), И. Н. Титовым и Т. В. Тарасенко (1968). Г. М. Власов и М. М. Василевский показали, что определенные комплексы рудных минералов сопутствуют определенным типам гидротермально измененных пород этой зоны. В частности, мышьяково-сурьмяно-ртутное оруденение обычно приурочено к контакту монокварцитов и диккито-кварцевых пород, но встречается также и в самих породах, в виде прожилков и вкрапленности; изредка киноварь отмечается в алунито-кварцевых породах. Возраст ртутного оруденения плиоценовый, может быть четвертичный. К этому типу рудопоявлений относятся рудные участки Чемпуринской площади — в районе горы Чемпуры и горы Огонсиглы. Из этих рудопоявлений были проанализированы киноварь, реальгар и антимонит — из зоны монокварцитов и диккито-кварцевых пород, пирит — из эпидото-хлоритовой породы и алунит — из алунито-кварцевой породы (табл. 62). В пределах Срединно-Камчатской рудной зоны расположены Апельские горячие ключи, где установлено современное отложение киновари<sup>1</sup>, и Двухюрточные термальные источники, в которых в настоящее время образуется ртутьсодержащий пирит (2% Hg). Данные по изотопному составу серы сульфидов и растворенного сульфата из этих источников приведены в табл. 62.

К молодым и современным образованиям относятся киноварь и сульфиды железа ртутьсодержащей колчеданной залежи вулкана Менделеева на острове Кунашир, сопровождающиеся выделением самородной серы и редко алунита. Все серусодержащие образования этой залежи и газовыделения фумарол были проанализированы; учтены также анализы, приведенные в работах В. И. Виноградова (1966, 1970).

В таблицу включены также первые предварительные данные В. И. Виноградова и С. И. Набоко по изотопному составу серы вулканотектонической кальдеры Узон, расположенной в пределах Восточно-Камчатского вулканогенного пояса, где в настоящее время происходит формирование ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализации.

По изотопному составу серы между рудопоявлениями Чемпуринской площади, гидротермальными системами вулкан Менделеева — Горячий пляж и кальдеры Узон наблюдаются определенные черты сходства: в рудообразовании принимала участие сульфатная сера, близкая по составу к сере океанического суль-

<sup>1</sup> Описаны в главе «Современное образование ртутной минерализации».

Изотопный состав сульфидной и сульфатной серы ( $\delta S^{34}$ , ‰) из ртутных проявлений Камчатки и Курильских островов

Соединения	Камчатка				Остров Кунашир вулкан Менделеева и Горячий пляж
	рудопроявления Чемпуринской площади	Апательски- источники	Двухюрточные источники	кальдера Узон	
Антимонит	-5,6				
Киноварь	+2,9	-9,6			
Реальгар	+3,9			+1,1	
Аурипигмент				-1,2	
Пирит	+3,2		-41,1	-6,1	-1,4
				-5,2	
				-4,6	-1,5
				-4,4	
				-2,8	+1,2
Сероводород				-2,4	
				-1,6	-0,3
				0,0	+5,2
Сера				-3,3	+1,2
				+1,3	+5,4
					-1,6
Барит					+5,2
Алунит	+21,1				+22,3
Сульфат вод		+11,7	+12,0 +12,5	-2,5	+17,0
				-0,5	+28,6
				+1,1	
				+3,6	
				+5,6	
				+22,4	

фата. Такой состав серы, обогащенный тяжелым изотопом  $S^{34}$ , зафиксирован в алунитах Чемпуринской площади и вулкана Менделеева, в сульфатной сере из вод источников Горячего пляжа и Узона и свидетельствует об определенном генетическом родстве всех этих рудопроявлений. По-видимому, сульфат-ион имеет первично океаническое происхождение и заимствуется из современных или реликтовых морских вод.

Подробно это показано В. И. Виноградовым на примере гидротермальной системы вулкан Менделеева—Горячий пляж (Виноградов, 1964, 1966, 1970; Озерова и др., 1971). Вслед за А. М. Овчинниковым (1961) он развивает мысль, что вулкан работает как локальный очаг разгрузки, вовлекая в движение как подземные воды грунтового стока, так и глубинные подземные воды. В зоне активного теплового воздействия вулкана про-

исходит метаморфизация солевого состава подземных вод и, в частности, разложение сульфата. Часть сульфата восстанавливается до  $H_2S$ , при этом происходит обогащение легким изотопом серы, при температуре  $100-200^\circ C$  оно может достигать 20%. Этот сероводород, по-видимому, и участвует в образовании сульфидов железа и ртути на вулкане Менделеева. Часть сульфидной серы окисляется, тогда ее изотопный состав остается неизменным; таково происхождение сульфатной серы барита и сульфат-иона кислых вод на вулкане Менделеева и в кальдере Узон. Смешение различных типов вод приводит к появлению сульфатов с промежуточным составом серы (от +11,6 до +18%).

Такая интерпретация все же не позволяет полностью исключить участие ювенильной серы в рудообразовании, но критериев ее распознавания пока нет.

Апальские и Двухюрточные источники непосредственно не связаны с вулканизмом. По В. И. Виноградову (1970), они представляют собой типичные азотные термы. Происхождение характерного для азотных терм изотопного состава сульфатной серы объясняется им окислением рассеянной в породах сульфидной серы и последующим ее утяжелением при частичном восстановлении сульфата. Для типичных азотных терм Тянь-Шаня он составляет около +10% (Виноградов, 1964). Аналогичный изотопный состав серы установлен в воде Апальских и Двухюрточных источников. Количество сероводорода на выходах азотных терм, как правило, незначительно. Так, в Апальских источниках он не обнаружен даже качественно. Образование киновари в грифонах Апальских источников связано, по-видимому, с генерацией сероводорода непосредственно в грифоне за счет бактериального восстановления сульфата. Киноварь здесь часто отлагается на колониях водорослей, которые создают питательную среду для сульфатредуцирующих бактерий. Изотопный состав серы в киновари—9,6%; разница в 20% между составом сульфатной и сульфидной серы соответствует разделению ее при одноактном процессе восстановления сульфата.

Изотопный состав пиритной серы Двухюрточных источников —41,1%. Появление столь легкой серы может быть связано лишь с циклическим ее участием в окислительно-восстановительных процессах. Вероятно, в грифоне источника существуют условия, когда часть сульфидной серы окисляется и образующийся «легкий» сульфат участвует в повторном цикле восстановления.

\* \* \*

Подытоживая все изложенное выше, можно отметить следующее. Для большинства изученных ртутных месторождений характерен очень широкий разброс изотопных отношений для

сульфидной и сульфатной серы. Характерно постоянное обогащение гидротермальной сульфатной серы тяжелым изотопом в среднем около 20‰ по отношению к сере парагенетически связанных с ними сульфидов. Поскольку происхождение сульфатной и сульфидной серы в ртутных месторождениях взаимосвязано, то можно полагать, что сульфидная сера образовалась в результате биогенного или абиогенного восстановления сульфатной серы осадочной толщи.

В некоторых месторождениях отмечено резкое обогащение сульфидной и сульфатной серы тяжелым изотопом. Причиной является первично сульфатный характер гидротермальных растворов, в которых по мере восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  происходит все большее накопление тяжелого изотопа  $\text{S}^{34}$  в остаточном сульфате; поэтому с течением времени все более утяжеляется и сера образующегося сероводорода.

В отдельных месторождениях установлен необычайно «легкий» изотопный состав сульфидной серы, при этом разница в изотопном составе сульфатной и сульфидной серы достигает 40‰. Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что сероводород генерировался в непосредственной близости к зонам рудообразования; при многократно повторяющемся процессе восстановления и окисления серы создавались условия для необычно высокого в условиях гидротермального рудного процесса изотопного фракционирования.

Наиболее неблагоприятны для интерпретации случаи, когда изотопный состав серы сульфидов ртутных месторождений однороден и близок составу серы метеоритного троилита. Здесь однозначное решение исключается: генерировалась ли сульфидная сера глубинными зонами Земли или возникала в земной коре. Выше, на примере Никитовского рудного района и Вышковского поля было показано, что в этом случае с равным правом можно рассматривать точку зрения о коровом происхождении серы наряду с ювенильной; геолого-минералогические данные не противоречат представлению о возможном участии сероводорода нефтяных вод в формировании этих месторождений, при этом изотопный состав серы сульфидов может соответствовать таковому для метеоритного троилита. Но исключить в этих случаях возможность участия глубинной серы мы не можем, так же, как и доказать.

#### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Мы не ставили своей задачей осветить все стороны генезиса ртутной минерализации, а остановимся лишь на некоторых из них, которые непосредственно вытекают из вышеизложенного материала.

Как известно, одним из кардинальных вопросов генезиса ртутных месторождений является вопрос об источнике металла и серы.

В отношении источника ртути существуют различные гипотезы: ювенильно-магматического ее происхождения, осадочного образования ртутной минерализации в морском бассейне и осадочно-метаморфического происхождения.

Ювенильно-магматическая гипотеза происхождения ртути в различных ее модификациях все время находится в центре внимания геологической общественности; практически все исследователи, занимающиеся изучением ртутных районов, высказывают свои соображения о возможной связи ртути с магматическими очагами, причем в зависимости от пространственной приуроченности ртутных месторождений к магматическим телам того или иного состава и по общим соображениям тектоно-магматического развития региона высказываются различные взгляды о связи ртутного оруденения с магматическими очагами разного состава; в одних случаях предполагается связь с магмой ультраосновного и основного состава, в других — гранитоидного, в третьих — с щелочными дериватами и т. д. Но в ряде случаев в районах развития ртутной минерализации отсутствуют проявления магматизма, тогда эти месторождения относятся к группе телетермальных, что предполагает их отдаленную связь с глубинными очагами. К числу исследований общего плана, затрагивающих эти вопросы, относятся работы А. А. Саукова (1946), В. И. Смирнова (1947, 1958, 1969), В. А. Кузнецова (1958, 1967, 1968<sub>1, 2</sub>, 1970; Кузнецов, Оболенский, 1970), Д. И. Шербакова (1931), В. П. Федорчука (1964, 1968, 1971; Терехова, Федорчук, 1969); В. Э. Полякова (1955, 1966, 1967), В. И. Скаржинского (1971), П. В. Бабкина (1968, 1970), Е. А. Радкевич (1964, 1965), Г. А. Твалчрелидзе (1965, 1966), З. В. Сидоренко и В. И. Бергера (1968; Сидоренко, 1968; Бергер, 1968); А. А. Оболенского и Р. В. Оболенской (1968), Н. А. Никифорова (1969), Х. М. Абдуллаева (1954); Ф. К. Шипулина (1969), А. Д. Щеглова (1960), В. С. Рождественского (1968) и многих других.

На связь ртутной минерализации с глубинными источниками указывают геологические данные. Общеизвестна приуроченность ртутного оруденения во всех рудных провинциях к «зонам региональных разломов, особенно того типа, которые относятся к категории глубинных разломов, т. е. разрывных структур регионального масштаба, глубокого заложения и длительного развития. Благоприятны для локализации ртутного оруденения разломы, достигающие подкоровых глубин, мантийные, сопровождающиеся гипербазитовыми поясами, а также более поздними, посторогенными малыми интрузиями, производными базальтоидной магмы» (стр. 7 и 9, Кузнецов, 1970). О мантийном источнике ртути свидетельствуют также минералогические данные: «чрезвычай-

ная устойчивость минерального состава ртутных руд в различных участках весьма протяженных поясов, не обнаруживающего зависимости от локальной геологической обстановки» (стр. 53, Кузнецов, Оболенский, 1970).

О порядке содержаний ртути в глубоких частях Земли можно составить представление по результатам изучения распределения ртути в различных типах изверженных пород, для которых по ряду геологических и геохимических соображений в качестве первоисточников предполагается подкоровое вещество. Эти данные приведены в главе «Ртуть в изверженных породах». Было показано, что содержания ртути в ультраосновных и генетически с ними связанных основных породах континентов, расположенных в различных геотектонических структурах — древних кристаллических щитах, зонах активизации платформ и подвижных поясах, а также в океанических интрузивных породах рифтовых зон, — низкие и в среднем для отдельных районов равны  $(2-4) \cdot 10^{-6}\%$ . Важно отметить, что малые содержания ртути — десятиллионные и первые миллионные доли процента — установлены также в ксенолитах кимберлитовых трубок, представленных эклогитами и ультраосновными породами, которые рассматриваются как остатки среды, где зарождалась кимберлитовая магма. Такой же порядок содержаний отмечается и в лунных образцах (Reed et al., 1970). Все эти данные позволяют предполагать наличие низких содержаний ртути в веществе верхней мантии.

Аналогично низкие значения ртути отмечаются в океанических базальтоидах Полинезии, которые рассматриваются Г. С. Горшковым (1967) как первичные, имеющие источник в астеносфере. Процесс глубокой дифференциации вещества мантии приводит к его разделению и образованию известково-щелочных лав островных дуг, к которым относится, в частности, Курило-Камчатская вулканическая область (Горшков, 1967). По-видимому, с этим процессом дифференциации связано появление повышенных содержаний ртути в андезито-базальтовых лавах Курило-Камчатской зоны по сравнению с океаническими базальтоидами (средние содержания ртути, соответственно, равны  $3 \cdot 10^{-6}$  и  $6,5 \cdot 10^{-6}\%$ ). Такое направленное увеличение содержания ртути приводит в ряде случаев к появлению магматических очагов, обогащенных ртутью, как это наблюдается для вулканов острова Кунашир (Курильские острова) и Узон-Семячинского района на Камчатке, с которыми парагенетически связано современное формирование ртутной минерализации (среднее содержание ртути в лавах этих вулканов уже  $1 \cdot 10^{-5}\%$ ). Выше было показано, что повышенные содержания ртути в газах сопровождают вулканическую деятельность. Об этом же свидетельствуют находки в эффузивных породах глобулей вулканического стекла, выполненных самородной ртутью с газовыми включениями (Кутьев, Эрлих, 1970). А поскольку доказано (Горшков, 1967;

Мархинин, 1967 и др.), что продукты извержений в пределах Камчатско-Курильской вулканической области связаны с очагами в верхней мантии, можно полагать, что ртуть является продуктом дегазации верхней мантии.

Но если в пределах вулканических областей связь ртутной минерализации с продуктами магматизма довольно отчетлива, — и те и другие являются производными глубинных очагов, — то в других районах ртутные месторождения не обнаруживают генетической связи с изверженными породами и образуются в периоды затухания активного магмообразования. В то же время их приуроченность к зонам глубинных разломов, испытавшим повторную активизацию, очевидна. По-видимому, в этих случаях ртуть выделяется по зонам глубинных разломов из глубоких очагов Земли как продукт дегазации. Такое предположение убедительно обосновано геологическими фактами В. И. Скаржинским (1971) для ртутного оруденения Донецкого бассейна. Иногда эти зоны сопровождаются дайками основного состава — производными глубинного подкорового магматизма, с которыми ряд исследователей парагенетически связывает ртутное оруденение (Кузнецов, Оболенский, 1970; Оболенский, Оболенская, 1968). Дайковый комплекс базальтоидного состава, когда он близок по времени к рудообразованию, вероятно, может служить указанием, с каких уровней глубин Земли генерировалась ртуть. Но генетическая связь между этими магматическими породами и ртутной минерализацией, по-видимому, отсутствует. Породы дайкового комплекса далеко не всегда содержат повышенное количество ртути. Имеющийся в нашем распоряжении материал по дайкам субщелочных базальтоидных пород месторождения Пламенное (Северо-Восток СССР) показывает, что здесь можно выделить две совокупности проб: одну из них — фоновую со средним содержанием  $4 \cdot 10^{-6}\%$ , другую, очевидно, обязанную наложенной ртути, среднее  $4 \cdot 10^{-5}\%$ ; при усреднении данных по этим двум совокупностям получится цифра  $1,1 \cdot 10^{-5}\%$ , но она не будет отвечать первичному сингенетическому распределению ртути в этих породах. Такое обогащение ртутью за счет наложенных процессов отчетливо фиксируется также в дайках диабазов Лево-Сакынджинского рудного узла в Якутии, где содержание ртути изменяется от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-4}\%$  и иногда достигает  $1 \cdot 10^{-2}\%$ , и в дайках Восточного Верхоянья, где они приурочены к зонам тектонических нарушений, которые контролируют также распределение ртутной минерализации, в том числе месторождение Звездочка; содержание ртути в этих дайках колеблется от  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ . Эти содержания отвечают ореольным, связанным с формированием рудной минерализации, либо с проникновением ртути по рудоконтролирующим разломам во время рудообразования. Выделение при этом повышенных содержаний ртути, обязанных сингенетическому распределению в породах,

представляет сложную задачу, поскольку эти породы расположены в зонах рудоконтролирующих разломов, и постмагматические процессы в них безусловно имели место.

Выше были приведены данные, свидетельствующие о пониженных содержаниях ртути в продуктах верхней мантии — ультраосновных и основных породах континентов и океанов, включениях «мантийного» вещества в кимберлитах и т. д. Но, учитывая особые свойства ртути — чрезвычайно высокую летучесть ее паров, можно полагать, что отнюдь не обязательно повышенное ее содержание в очагах верхней мантии, чтобы она дегазировалась. Благоприятные термодинамические и структурные условия, по-видимому, могут привести к ее возгонке и концентрации. На отделении малых количеств ртути при термической отгонке основан, в частности, химический анализ малых содержаний ртути (ниже кларка на 1—1,5 порядка). С другой стороны, нельзя исключить того варианта, что более глубокие части верхней мантии обогащены ртутью, а доступные нашему изучению в значительной степени дегазированы и обеднены ею. Приведенные в главе «Ртуть в космосе» данные о распределении ртути в метеоритах показывают, что среднеарифметическое ее содержание в каменных метеоритах может быть оценено около  $7 \cdot 10^{-4}\%$ , что примерно на два порядка выше, чем кларк земной коры. Возможно, что такое же содержание ртути характеризует распространенность ее в среднем в мантии Земли. Учитывая чрезвычайную неравномерность содержаний ртути в метеоритах, можно полагать, что распределение ее в глубоких частях Земли также будет чрезвычайно неоднородным. В таком случае даже при высокой средней ее концентрации в веществе мантии не все участки при других благоприятных обстоятельствах в равной степени будут выделять ртуть.

Что касается образования ртутной минерализации в связи с различными по составу изверженными породами, то, очевидно, оно происходит в результате постмагматической деятельности очагов самого разного состава. Эта ртутная минерализация может проявляться в виде примесей в различных сульфидах, ореолах рассеяния и в виде собственных минералов. Выше при описании ртути как примеси в минералах гидротермальных месторождений было показано, что ртуть обогащает последние стадии сульфидной минерализации в различных по вещественному составу месторождениях, которые образуются в генетической связи с самыми разными типами изверженных пород. Но масштабы проявления этой ртутной минерализации несоизмеримо меньше, чем для ртутных руд, приуроченных к региональным ртутным поясам.

Гипотеза осадочного происхождения ртути была предложена в 1868 г. Майером (Schrauf, 1894). Он считал, что ртуть выпадает из ее растворов в морской воде в виде одной из труднораствори-

мых солей, вероятнее всего  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , которая в дальнейшем под действием сероводорода, образующегося при разложении органических веществ, превращается в сульфид ртути. В таком виде эта гипотеза была подвергнута справедливой критике, но в дальнейшем она в виде различных модификаций неоднократно обсуждалась. В настоящее время у нас в Союзе ее детально развивает В. Т. Сургай со своими учениками (Сургай, 1960, 1966, 1968; Сургай и др., 1965, 1966; Турдукуев и др., 1965; Фриев, 1967; Калмурзаев и др., 1967; Шабалин и др., 1967; Курманалиев и др., 1968, и т. д.). В. Т. Сургай предполагает значительное первичное обогащение пород ртутью ( $n \cdot 10^{-4}$  —  $n \cdot 10^{-3}\%$  и выше), происходящее в морском бассейне, и затем позднейшее ее перераспределение в результате вадозно-инфильтрационных и гидротермальных процессов: кроме того, некоторые месторождения он рассматривает как собственно осадочные образования. Осадочную точку зрения развивают и некоторые другие исследователи ртутных месторождений — В. М. Попов (Асаналиев и др., 1970), И. Л. Никольский, А. М. Добрянский и В. А. Корчемагин (1970), В. В. Науменко и А. Ф. Гончарук (1967), В. С. Токовенко (1966) и др. Возможностью выноса ртути из осадочных пород в районах вулканической деятельности предполагал также Д. Уайт (White, Roberson, 1962; White, 1967), при этом он исходил из наличия повышенных содержаний ртути в некоторых типах осадочных пород на основании кларков А. П. Виноградова (1962). Из зарубежных работ следует указать также работы Сопе (Saure, 1967) по месторождению Альмаден и М. Дровеник и И. Млакар по месторождению Идриа; эти исследователи предполагают значительную (вплоть до промышленной) концентрацию ртути при вулканогенно-осадочном способе образования ее руд в морском бассейне.

Нам представляется, что все известные ртутные месторождения, по-видимому, являются эпигенетическими — гидротермальными, а повышенные содержания ртути в породах, фиксируемые в пределах рудных полей и ртутных поясов, являются следствием не сингенетического распределения ртути в морском бассейне, а наложенных гидротермальных процессов, которые наряду с образованием рудных тел формировали протяженные первичные ртутные ореолы не только вокруг месторождений, но и по зонам тектонических нарушений вдали от рудных полей. В этом нас убеждает и материал личных исследований ряда месторождений Средней Азии, Донбасса, Закарпатья и месторождения Идриа, которые рассматриваются некоторыми исследователями как первично-осадочные. Об этом свидетельствует также материал по изучению поведения ртути в осадочном процессе, изложенный в главе «Ртуть в осадочных породах», где было показано, что в нормальном осадочном и вулканогенно-осадочном процессах значительной концентрации ртути, вплоть до промышленной, не

происходит; неизвестно также достоверное образование киновари в условиях морского бассейна. Но эти данные не снимают вопроса о возможном первично-осадочном накоплении ртути в определенных типах осадочных образований, которые в дальнейшем могли служить источником ртути в некоторых гидротермальных растворах<sup>1</sup>. Было показано, что более обогащены ртутью современные морские осадки, формирующиеся в условиях сероводородного заражения, типа черноморских, по сравнению с осадками Каспийского моря, где таких условий не наблюдается: черноморские осадки в среднем содержат около  $6 \cdot 10^{-5}\%$  ртути. В поверхностном слое современных осадков морей и океанов ртуть обнаруживает тесную связь с глинистой фракцией этих осадков; она, очевидно, либо сорбируется глинистыми частицами, либо соосаждается с сульфидами железа. Но уже в рыхлом осадке при процессах раннего диагенеза происходят процессы перераспределения ртути, отчетливо фиксируемые по колонкам донных осадков и по диагенетическим конкрециям гидроокислов марганца и барита. Более поздние процессы диагенеза и эпигенеза приводят к дальнейшему перераспределению ртути. Эти процессы существенным образом сказываются в осадках, обогащенных ртутью, типа черноморских, когда происходит значительное высвобождение ртути; образующиеся из такого типа осадков осадочные породы обедняются ртутью почти в десять раз. Наблюдаемая концентрация ртути в некоторых типах осадочных образований не компенсирует это обеднение. В этом, возможно, заключается тот резерв ртути, который может переотлагаться и в некоторых случаях служить источником ртути в гидротермальных растворах, но как происходит его реализация, пока не ясно.

Литифицированные осадочные породы (песчаные, глинистые и карбонатные), в отличие от современных осадков, уже не различаются заметным образом по содержанию ртути. Для металлогенических построений важным является соответствие содержания ртути в глинистых породах таковым в песчаных и карбонатных породах как в условиях нормально-осадочного, так и вулканогенно-осадочного литогенеза. Поэтому предположение, которое фигурирует в некоторых гипотезах осадочного происхождения ртути — о роли глинистых пород как главных аккумуляторов ртути среди осадочных пород и, соответственно, как главных поставщиков ее в гидротермальные растворы при метаморфизме, не подтверждается.

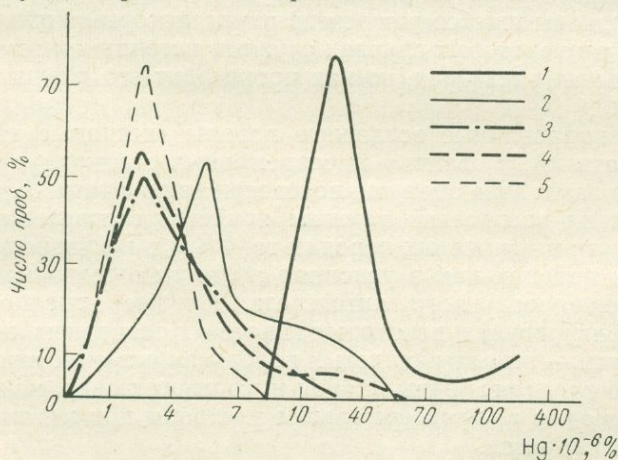
Что касается метаморфогенного источника ртути, то имеющиеся данные о поведении ртути при процессах прогрессивного

<sup>1</sup> Термин «гидротермальные растворы» здесь используется в широком понимании, как нагретые водные растворы (Овчинников, 1953, 1957; Сауков, 1960; Щербаков, 1966).

метаморфизма, как регионального, так и локального, не дают основания предполагать значительную ее миграцию в этих процессах. Как для метаморфических пород, образовавшихся по породам различного исходного состава, так и для метаморфических пород одного первичного состава, но соответствующих по температуре различным ступеням метаморфизма, не установлено заметных различий в содержании ртути. Поэтому трудно предполагать образование значительных концентраций ртути при метаморфизме главных типов пород, таких как глинистые, песчаные и карбонатные. Некоторое значение в отношении высвобождения ртути, по-видимому, может иметь метаморфизм продуктов кор выветривания, окисных марганцевых, железных руд и горючих сланцев, которые среди осадочных пород выделяются повышенными содержаниями ртути. Обобщенные данные по содержанию ртути в осадках современных водоемов, осадочных и метаморфических породах приведены на фиг. 57.

Таким образом, вопрос о возможности заимствования ртути из вмещающих пород кардинальным образом зависит от решения другого вопроса: происходит ли концентрация ртути в растворах дорудной стадии при выщелачивании ее из пород с кларковым или близким к нему содержанием; в этом случае уже неважно, являются ли эти породы осадочными, метаморфическими или изверженными.

Нельзя исключать переотложение киновари из ранее образованных ртутных проявлений термальными водами. К этому типу,



Фиг. 57. Сводный график распределения ртути в осадках современных морей, в осадочных и метаморфических породах

Современные морские осадки: 1 — Черного моря, 2 — Каспийского моря, 3 — осадочные породы Русской платформы; метаморфические породы: 4 — КМА и Кривого Рога, 5 — Иртышской зоны смятия

может быть, относится современное минералообразование в Апагельских источниках на Камчатке. Этот вопрос обсуждался при описании этих источников<sup>1</sup>. Возможно, такой способ образования имеет также киноварь некоторых источников в районе ртутных месторождений Калифорнии, где наблюдается современное отложение этого минерала. Но однозначно доказать существование такого переотложения ртути, равно как и преемственность рудного процесса по отношению к более раннему, сформировавшему известные в районе ртутные рудопроявления, пока не представляется возможным; соответственно, нельзя судить и о масштабах переотложения.

На основании всего изложенного выше об источнике ртути в ртутных месторождениях вряд ли можно связывать появление ртутной минерализации с одним определенным источником ртути; он, по-видимому, может быть полигенным в различных геологических условиях, но ведущее значение ювенильного источника очевидно.

Вопрос об источнике серы в ртутных месторождениях подробно обсуждался в главе «Изотопный состав серы ртутных месторождений», где на ряде примеров было однозначно показано участие в гидротермальном рудообразовании сульфата подземных вод. К числу таких хорошо аргументированных примеров относятся некоторые месторождения Южно-Ферганского пояса, Джижикрут в Средней Азии и месторождения Лево-Сакынджинского рудного узла в Якутии. Есть спорные случаи, когда однообразие изотопного состава сульфидной серы и близость ее к составу серы метеоритного троилита согласуются с представлением о магматическом происхождении сульфидной серы, но они не противоречат и предположению об участии в рудообразовании коровой серы. Для Никитовского месторождения в Донбассе и Вышковского в Закарпатье, которые относятся именно к таким примерам, приведены геологические и минералогические данные, которые согласуются с представлением об осадочном источнике серы, но однозначность решения все же исключается. Такие случаи, как однородность изотопного состава сульфидной серы, который в частном случае может соответствовать изотопному составу серы метеоритного троилита, В. И. Виноградов в общем виде объясняет участием в рудообразовании нефтяных вод с хорошо гомогенизированным сероводородом. Подобные примеры известны и описаны для ряда нефтяных месторождений. Возможность участия сероводорода нефтяных вод в ртутном рудообразовании на Никитовском и Вышковском месторождениях разбиралась при рассмотрении изотопного состава серы в рудах этих месторождений.

<sup>1</sup> См. главу «Современное образование ртутной минерализации».

Необходимо отметить, что важную роль сероводорода битуминозных веществ земной коры в осаждении ртути предполагал еще А. К. Болдырев (1926); он считал, что таким путем образуется черная аморфная модификация сульфида ртути, которая постепенно перекристаллизовывается в киноварь.

Следует подробнее остановиться на участии нефтяных вод в образовании ртутных месторождений. Для гидротермального рудообразования в целом этот вопрос детально разбирался в работах А. М. Овчинникова (1961, 1968), А. И. Германова (1953, 1961), В. И. Виноградова и др. На тесную пространственную связь ртутных и нефтяных проявлений в региональном плане указывал В. Э. Поярков (1966, 1967).

Известно, что битумы и углеводороды часто сопровождают ртутные месторождения. Особенно многочисленны находки битумов в ртутных месторождениях Калифорнии в США. На рудниках Патриквин, Санта-Инес, Нью-Альмаден обнаружена тяжелая нефть; углеводороды и твердые битумы — из семейства асфальтитов известны в месторождениях Нью-Альмаден и Нью-Идрия (Pawers, 1932; Поярков, 1955). Чрезвычайно интересные данные приводят Уайт (White, 1967) и Бейли (Bailey et al., 1961) по ассоциации ртути с нефтью и углеводородными газами. Такая ассоциация описана ими для рудника Эббот, где в верхней части рудных тел развиты специфические жильные образования, состоящие из сферических скорлупок опала, заполненных нефтью с газовыми пузырьками; внутри некоторых из них отлагалась киноварь. Твердые и жидкие битумы настолько широко распространены в рудах этого месторождения, что сказывается отрицательным образом на обжиге руд. Изученная нефть по составу оказалась аналогичной нефти из меловых пород соседнего района. Битумное вещество в тесной ассоциации с киноварью описано Уайтом также на месторождениях Сульфур Крик, Скэгга Спрингс, а в районе Меякмас углеводороды рассматриваются даже в качестве прямого поискового признака ртутного оруденения. В свою очередь самородная ртуть отмечена в нефти и природном газе в нефтеносной площади Цимрик в Калифорнии, часть ртути здесь даже извлекается при перегонке нефти. Кроме Калифорнии, битумы зафиксированы в ртутных месторождениях Техаса (округ Бревстер), в Италии в Сан-Мартино, в Испании на Альмадене (Поярков, 1955), в Югославии на Идрии (Тишан, 1957). В последнем известны битумы, пропитанные киноварью, неопределенного состава — идриалит; когда в нем много смолистого вещества — идриалина, он горит и называется «ognjepot gudop» (огневая руда). Битумы описаны в ртутных месторождениях Тихоокеанского кольца (Федорчук, 1964), где битумы наряду с киноварью отмечаются во включениях крупных кристаллов кварца, входят в состав цемента рудоносных кварц-доломитовых брекчий и т. д. У нас в Союзе битумы встречены во многих

ртутных месторождений Средней Азии (Федорчук, 1963), Закарпатья (Мерлич, 1958), Донбасса (Кузнецова, 1966, 1970; Кузнецова и др., 1967), Азербайджана (Кашкай, Насибов, 1968). Подробно изучены битумы в ртутно-сурьмяных месторождениях Северо-Западного Кавказа (Балицкий, 1966). Эти примеры можно было бы продолжить. В этом аспекте любопытны также данные о наличии нефти и тяжелых углеводородов (Бескровный и др., 1970) в термальных водах вулканотектонической структуры Узон на Камчатке, которые в настоящее время отлагают сульфиды мышьяка, сурьмы и ртути.

Интересно указать, что киноварь очень часто «даже в кристаллах...» заключает небольшие количества органических веществ, по-видимому, углеводородов. Весьма вероятно, что эти органические вещества частью растворены в HgS...» (Вернадский, 1959, стр. 270).

Для ряда ртутных месторождений убедительно показано заимствование битумов из вмещающих пород или нефтей соответствующей нефтегазоносной провинции. К числу таких примеров относятся месторождения Калифорнии, детально описанные Д. Уайтом. Недавно вышла чрезвычайно интересная работа С. Д. Талиева (1968), доказывающая существование в Южной Фергане в палеозойское время крупных нефтяных залежей. В этом регионе верхнепалеозойский нефтяной цикл предшествовал герцинскому тектогенезу, сближаясь по времени и пространственно с низкотемпературным рудообразованием. Полоса битумопроявлений этого возраста совмещается с ртутно-сурьмяным поясом Южной Ферганы. Эти данные указывают на возможность значительного участия здесь нефтяных вод и нефтей в ртутно-сурьмяном рудообразовании. Они хорошо согласуются также с результатами исследований изотопного состава серы ртутно-сурьмяных руд этой провинции. По ряду геологических и геохимических признаков безусловно участие нефтяных вод в формировании сульфидного оруденения соляных куполов Днепро-Донецкой впадины (Кореневский и др., 1968), что подтверждается и изотопными исследованиями серы, в том числе на ртутно-полиметаллическом Славинском рудопроявлении. Одним из детально описанных регионов, где убедительно обосновано заимствование битумов в ртутных рудах из соответствующих нефтепроявлений той же области, является Северо-Западный Кавказ (Балицкий, 1966). К данным, приводимым В. С. Балицким, можно присовокупить следующий факт: в ртутных рудах Сахалинского месторождения в ассоциации с диккитом и киноварью был обнаружен тинкалконтит<sup>1</sup> —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , характерное образование грязе-

<sup>1</sup> Установлен нами на основании химического и рентгеноструктурного анализов, выполненных в лабораториях ИГЕМ АН СССР.

вых сопок, формирование которых в связи с нефтяными водами Кавказа убедительно показано А. М. Овчинниковым (1948).

Таким образом, геологические наблюдения, а также минералогические и геохимические данные свидетельствуют о широком участии нефтяных вод и битумов в ртутном рудообразовании. Это подтверждается также составом современных термальных вод, отлагающих ртутную минерализацию или ассоциирующих с ней, близким к составу нефтяных вод (White, 1967).

Подчеркивая большую роль подземных вод, в том числе нефтяных, в ртутном рудообразовании, мы тем самым отводим весьма небольшую роль ювенильным растворам в ртутном рудообразовании. Следует отметить, что для субвулканической группы ртутных месторождений, связанных с четвертичным вулканизмом, их роль, по-видимому, также невелика. Так, по данным Крэга (White, 1967), количество вулканогенной воды в этих месторождениях настолько мало, что не поддается определению методами изотопного анализа. Как указывалось выше, данные изучения изотопного состава водорода в ртутоносных гидротермах вулкана Менделеева свидетельствуют о том, что эти воды имеют метеорное происхождение (Брезгунов и др., 1968).

Кратко остановимся теперь на современном состоянии вопроса о возможных формах переноса ртути. Одной из наиболее стройных гипотез о переносе ртути в гидротермальных растворах считается перенос ее в виде щелочных сульфидных комплексов. Исходя из этого, теоретически и экспериментально рассматривались условия отложения сульфида ртути из подобных растворов (Christy, 1879; Кнох, 1906; Сауков, 1946; Dickson, Tunell, 1958, 1959; Dickson, 1964, 1966; Barnes et al., 1967; Павлов, 1968; Непейна, Пищевицкий, 1968), при этом априорно считалось, что ртуть и сера имеют ювенильное происхождение и мигрируют совместно.

На основании изучения изотопного состава серы ртутных месторождений для некоторых из них было однозначно показано, что сера заимствовалась из подземных вод морского генезиса, в этих случаях, ртуть и сера, по-видимому, имели различное происхождение. В этом плане интересны данные по изотопному составу серы в киновари и сульфате вод Апальских термальных источников. Образование сульфата в водах ртутьсодержащих источников сторонники гипотезы переноса ртути в виде щелочного сульфидного комплекса объясняли окислением ювенильного сероводорода и иона  $S^{2-}$ ; окисление последнего рассматривалось в качестве одной из причин выпадения киновари (Сауков, 1946). Если исходить из этих посылок, то изотопный состав серы киновари и сульфат-иона воды Апальских источников должен быть одинаковым, так как окисление сульфидной серы не приводит к изотопному фракционированию (Виноградов, Степанов, 1964). В действительности наблюдается различие в 2%. Это может сви-

детельствовать против совместного переноса ртути и серы в этом случае из глубин Земли в виде сульфидного комплекса.

Некоторые другие факты, полученные при изучении современных гидротерм в вулканических областях, также указывают, что ртуть не всегда переносится в виде этого комплекса. Так, например, известны высокотемпературные конденсаты пара из fumarol действующих вулканов (влк. Мутновский на Камчатке) и современных гидротерм (Гейзеры, район Меякмас в Калифорнии) с повышенным содержанием ртути —  $7 \cdot 10^{-5}$  и  $1,3 \cdot 10^{-4}$  г/л, которые представляют собой растворы серной и соляной кислот (рН в первом случае меньше 1, во втором 1,8), что исключает существование щелочного сульфидного комплекса и т.д. К этому можно добавить некоторые косвенные данные. Для углекислых мышьяковистых Джульфинских гидротерм в Закавказье, которые формировали и продолжают формировать реальгар-аурипигментовое оруденение, доказано (Аверьев, 1960) присутствие мышьяка в виде иона мышьяковистой кислоты в растворе и арсина в газе, а не в виде щелочного сульфидного комплекса, как это было принято считать для ртути, сурьмы и мышьяка. Тогда и для киновари, ранее отлагавшейся совместно с сульфидами мышьяка в этом районе, вряд ли можно предполагать перенос ее в виде щелочного сульфидного комплекса.

В этом отношении интересны также данные, полученные Б. О. Манучарянцем, В. Б. Наумовым и И. Л. Ходаковским (1970) на основании определения содержания углекислоты в газозо-жидких включениях в антимоните, киновари и сопутствующих им жильных минералах и термодинамического анализа минеральных равновесий. Эти исследователи пришли к выводу о слабокислом характере гидротермальных растворов, формирующих ртутно-сурьмяное оруденение; в таких растворах, как они показали, концентрация сульфидных комплексов  $[\text{HgS}_2]^{2-}$ ,  $[\text{SbS}_2]^-$ ,  $[\text{SbS}_3]^{3-}$  будет крайне незначительна и они не могут быть главными формами переноса ртути и сурьмы.

Характер окolorудных изменений вмещающих пород, таких как аргиллизация, алунитизация и каолинизация, сопутствующих ртутно-сурьмяному рудообразованию, и экспериментальные данные по изучению условий образования измененных пород, характерных для ртутно-сурьмяных месторождений (Щербань, 1968), также свидетельствуют о слабокислом характере рудных растворов, что, как было отмечено выше, противоречит возможности переноса ртути в виде щелочного сульфидного комплекса.

Очевидно, универсальность этой формы переноса ртути подлежит сомнению. Возможно, такой комплекс и образуется в участках смешения ртутьсодержащих терм с сероводородными водами, но не он ответствен за перенос ртути из глубин Земли.

Рядом исследователей обсуждались другие возможные формы переноса ртути. В этом отношении заслуживают внимания

также галоидные соединения. Для Среднеазиатской ртутно-сурьмяной провинции с широким развитием флюорита В. Т. Сургай (1954, 1963) предполагает возможность фторидной формы переноса ртути. Этим, вероятно, можно объяснить эпитактические сростания киновари и флюорита, образовавшиеся при распаде соединения  $(Ca, Hg) F_2$ , принципиальная возможность существования которого в гидротермальном растворе доказана экспериментально (Strunz, 1964). Другие галоидные комплексы ртути экспериментально изучались Г. Хелгесоном (1967), Р. Робинсоном и Р. Стоксом (1963), С. А. Щукаревым и др. (1956), а применительно к современным гидротермам Wilbur springs рассматривались Моисеевым (Moisejev, 1968). Было показано, что наиболее устойчивый среди галоидных комплексов ртути иодидный, его растворимость при  $100^\circ C$  в 300 раз выше, чем для соответствующих хлоридов. Но этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении, и для некоторых ртутных месторождений, как считает А. Моисеев, более применима гипотеза переноса ртути в виде хлоридного комплекса, предложенная Хелгесоном.

В связи с этим интересно также упомянуть исследования В. И. Пополитова (1969), который, изучая гидротермальный синтез антимонита — обычного спутника киновари, установил, что наиболее эффективными для его кристаллизации являются растворы хлористого водорода и растворы, насыщенные сероводородом. Экспериментальные исследования и анализ литературных данных позволили В. И. Пополитову предложить следующие формы переноса сурьмы:  $[SbCl_4]^-$  — в кислых растворах ( $pH < 7$ ) и  $[SbS_2]^-$  и  $[SbS_3]^{3-}$  в щелочных ( $pH > 7$ ). Учитывая результаты изучения газово-жидких включений о слабокислом характере растворов, формирующих ртутно-сурьмяное оруденение, можно полагать, что сурьма, по-видимому, может переноситься в виде хлоридного комплекса.

В настоящее время практически совсем не изучена возможная роль в переносе ртути карбонатных, бикарбонатных, тиосульфатных, гидроксильных, аммонийных комплексов. Неизвестно, происходит ли миграция ртути в виде комплекса с бором, хотя возможность переноса и отложения ртути в растворе буры показана экспериментально (Балицкий и др., 1971). Нет данных о поведении в гидротермальном растворе ртутьорганических комплексов, хотя такие комплексы известны (Торопов, Азизов, 1966; Терентьев и др., 1968) и т. д.

Коллоидную форму переноса ртути впервые предложил Поллак (Pollock, 1944); он экспериментально доказал устойчивость золя сернистой ртути в присутствии коллоидного кремнезема. Но для температур выше  $100^\circ C$  экспериментальных данных нет. Нам представляется, что роль коллоидных растворов в некоторых случаях может быть значительна лишь на стадии отложения руд, а в общем балансе переноса они, очевидно, имеют резко

подчиненное значение. По-видимому, описанное выше современное образование сульфидов ртути в Апапельских источниках<sup>1</sup> происходит при участии коллоидных растворов; это безусловно для метациннабарита и с большой долей вероятности можно предположить для некоторых разновидностей киновари этих источников. Коллоидное рудообразование описано нами при формировании молодой ртутно-колчеданной залежи вулкана Менделеева (Озерова и др., 1971), когда на фоне общего метасоматического процесса происходит локальное замещение и отложение минеральных агрегатов из высококонцентрированных растворов и коллоидных систем. Это находится в согласии с данными С. И. Набоко (1968) о высокой концентрации поровых растворов по сравнению с трещинными водами в современных гидротермальных системах и с выводами Ф. В. Чухрова (1955), который, разбирая в общей форме вопрос о коллоидных растворах и явлениях метасоматоза, указывал, что «гелевый метасоматоз не означает обязательного привноса вещества в виде зелей; гели, выделяющиеся в процессах метасоматоза, могут образоваться из истинных растворов». А. Г. Бетехтин, рассматривавший роль коллоидов в гидротермальном рудообразовании в широком плане, отмечал, что «факт наличия метаколлоидных образований в рудах... свидетельствует о том, что первоначально отложение вещества в какой-то части происходило в виде гелей» (1955, стр. 136). Точку зрения о локальном возникновении коллоидных растворов при формировании ртутных месторождений высказывали многие исследователи, занимающиеся изучением структурно-текстурных особенностей руд этих месторождений: В. И. Смирнов (1947) для Средней Азии, П. В. Бабкин (1964) для Северо-Востока СССР, В. И. Васильев (1962, 1970) для Алтае-Саянской области, В. И. Сотников (1962) для Терлигхайского месторождения в Туве, В. П. Федорчук и Г. Н. Земан (Fedorčuk, Zeman, 1968) для ряда месторождений Карякско-Камчатской провинции и т. д.

Важной формой переноса ртути является газовая. Поскольку в настоящее время по этому вопросу накопилось достаточное число фактов, мы остановимся на нем несколько подробнее. Возможность миграции ртути в некоторых случаях в виде ее паров предполагал еще В. И. Вернадский (1955). Представление о существовании ртутьсодержащей газовой атмосферы над гидротермальным рудным раствором было обосновано А. А. Сауковым в 1946 г. Впоследствии нами было установлено реальное существование ртутьсодержащей атмосферы. Было показано, что в конденсатах пара из парогазовых струй и термальных вод содержание ртути соизмеримо с ее содержанием в водных растворах. Кроме того, заметный перенос осуществляется собственно газо-

<sup>1</sup> См. главу «Современное образование ртутной минерализации».

вой фазой. Обогащение газовой фазы ртутью наблюдается на действующих вулканах и гидротермальных системах Курило-Камчатской вулканической области, и особенно на тех из них, где происходит современное отложение ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализации (на вулкане Менделеева на острове Кунашир, в кальдере Узон, в Апапельских и Нальчевских источниках на Камчатке). Наиболее высокое содержание ртути в газовой фазе, зафиксированное нами, на три порядка выше, чем в атмосферном воздухе, и достигает на выходе Апапельских источников  $7,5 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>.

На возможность значительного переноса ртути в парогазовой фазе указывают полученные к настоящему времени экспериментальные данные по перегонке ртути в струе водяного пара (Гавзе, 1969); было установлено, что в потоке водяного пара температура кипения ртути в смеси равна 100° по сравнению с 357° С для одной ртути.

Наблюдения на ртутных месторождениях подтверждают возможность газового переноса ртути. Об этом свидетельствуют, например, развитие широких первичных ореолов рассеяния ртути, значительно более протяженных, чем для других халькофильных элементов, которые мигрировали только в водной фазе. На некоторых месторождениях установлено широкое распространение первичной самородной ртути, которая, очевидно, отлагалась не только из раствора, но и из газовой фазы. В самородной сере из некоторых ртутных рудопроявлений, приуроченных к соляным куполам, установлено повышенное содержание ртути (до тысячных долей процентов); поскольку эта сера образовалась за счет окисления сероводорода из газовой фазы, последняя, очевидно, была обогащена ртутью и т. д.

Об этом свидетельствуют также минералогические наблюдения в районах современного ртутного рудообразования. К их числу относятся данные Уайта и Роберсона (White, 1967; White, Robertson, 1962) по месторождениям Сульфур-Бэнк, Стимбоот Спрингс и др. Например, на верхних горизонтах месторождения Сульфур-Бэнк они наблюдали, что часть киновари ассоциирует с хорошо ограненными кристаллами серы, которые образовались из газовой фазы; в некоторых из этих кристаллов отмечаются включения киновари. На вулкане Менделеева нами также установлен ряд таких факторов: во-первых, совместное отложение киновари с эксгалационной серой на выходе фумарол, во-вторых, обогащение ртутью эксгалационной серы, которая образуется здесь за счет окисления сероводорода из газовой фазы, в-третьих, образование кристалликов киновари в пустотках и порах пород на площади современных сольфатарных полей, где «работают» парогазовые струи и т. д.

Возможность переноса ртути в парогазовой фазе подтверждена также экспериментально В. С. Балицким и В. В. Комовой

(Озерова и др., в печати) в опытах по выращиванию киновари из гидротермального раствора и сопровождающей его парогазовой фазы. Состав газа в условиях опыта был близок наблюдаемому на вулкане Менделеева. Морфология и размер кристалликов киновари, образовавшихся в опыте из газовой фазы, аналогичны некоторым, наблюдавшимся на этом вулкане.

Все эти факты, на наш взгляд, убедительно свидетельствуют о заметной миграции ртути в парогазовой фазе гидротерм и о возможности образования в ряде случаев ртутной минерализации из этой фазы. Как уже отмечалось, этой форме переноса придавали большое значение Краускопф (1966, Krauskopf, 1951), В. П. Федорчук (1964), Уайт (White, 1967) и др.

Можно полагать, что ртутьсодержащие газы не только сопровождают рудные растворы, но являются и самостоятельной формой переноса ртути. По-видимому, именно в такой форме происходит миграция ртути из глубин Земли. Может быть, отражением этого процесса является появление повышенных содержаний легкосорбируемой ртути в породах в зоне Ташкентского землетрясения 1966 г. (Фурсов, 1968) и наличие повышенных концентраций ртути в неогеновых породах предгорного прогиба в Гималаях, расположенного в зоне глубинного разлома (Федорчук, Габриэльянц, 1966). Возможно, что ртуть, фиксируемая в повышенных количествах в некоторых газовых месторождениях, приуроченных к областям современной или недавней тектонической активности, также связана с этим процессом; например, в некоторых месторождениях Ставропольского края обнаружено до  $7 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup> ртути. Не исключено, что такое же происхождение имеют выделения самородной ртути, известные в пределах Русской платформы, и в частности, в районе Воротиловского выступа докембрийских пород<sup>1</sup>. Вероятно, этому же процессу обязано появление повышенных содержаний ртути в современных осадках Тихого океана из района с высоким тепловым потоком (Bostgöm, Fischer, 1969). Этот район находится южнее Калифорнии. Повышенные по сравнению с окружающим фоном содержания ртути в осадках и высокий тепловой поток трассируют на дне океана зону глубинного разлома, к которому приурочены также ртутные проявления Калифорнии. Дегазация ртути по этому разлому привела к образованию киноварных руд в Калифорнии в случае наличия сероводорода и к выделению промышленных концентраций самородной ртути в нефтяных месторождениях при его отсутствии. Из приведенных выше данных совершенно очевидно важна роль газовой формы переноса ртути.

Таким образом, даже из беглого обзора ясно, что формы переноса ртути могут быть различны, и здесь предстоят серьезные

<sup>1</sup> К сведениям по проявлениям самородной ртути надо относиться критически, так как в ряде случаев они могут быть следствием производственной деятельности человека.

исследования. Соответственно, и физико-химические условия отложения ртутных руд будут различными в зависимости от формы переноса ртути. Важное значение для осаждения во всех случаях будет иметь наличие или отсутствие сероводорода. Выше было показано, что его отсутствие или лишь следы в термальных водах и конденсатах вулканических струй (Нальчевские источники и активная воронка Мутновского вулкана на Камчатке) обусловило отсутствие киновари в отложениях этих парогидротерм и сохранность повышенных содержаний ртути в конденсате пара и в газовой фазе. По этой же причине, очевидно, отмечается высокое содержание ртути в конденсате пара в одной из гидротермальных скважин района Меякмас — Гейзеры, а также выделение самородной ртути<sup>1</sup> в нефтяном поле Цимрик в Калифорнии (White, 1967). Пути поступления сероводорода к участкам рудоотложения могут быть самыми различными: он может генерироваться в месте осаждения, поступать в зону смешения с другими водами и т. д. Некоторые примеры обсуждались в главе «Изотопный состав серы ртутных месторождений».

#### **РТУТЬ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Рассмотрим зону гипергенеза ртутных, сурьмяных, полиметаллических, колчеданных и золото-серебряных месторождений. Наиболее изучены в этом плане ртутные месторождения, для остальных известны лишь отрывочные сведения.

Ртутные месторождения. Ранее считалось, что в условиях зоны гипергенеза киноварь является химически очень устойчивым минералом и миграция ртути при разрушении ртутных месторождений происходит лишь чисто механическим путем. В настоящее время известно, что миграция ртути в зоне гипергенеза ртутных месторождений значительно сложнее и совершается в следующих формах: растворенной, газообразной, со взвесью пород в сорбированном состоянии и механическим путем.

Наиболее важной формой миграции ртути является механический перенос. Вследствие силы тяжести под влиянием движущихся вод происходит перемещение киновари, в результате образуются различные типы россыпей (элювиальные, делювиальные, пролювиальные и аллювиальные). Сохранение киновари в россыпях обусловлено ее относительно высокой химической стойкостью. Но другое ее свойство — хрупкость — препятствует переносу ее на значительные расстояния. Киноварь переизмельчается, и часть ее уносится во взвешенном состоянии, часть растворяется и сорбируется глинистым веществом, в часть перехо-

<sup>1</sup> См. подробнее «Ртуть в минералах гидротермальных месторождений».

дит в самородную форму и испаряется. И только вместе с устойчивыми минералами, особенно внутри рудного кварца, киноварь может мигрировать на большие расстояния, до нескольких километров. Механический перенос киновари имеет большое значение в практике поисковых работ как основа шлихового метода поисков ртутных месторождений, а перенос со взвесью — для поисков по наносам речной сети (Скиба, 1963, 1968; Квашневская, Шабловская, 1963 и др.).

Промышленные концентрации россыпных месторождений ртути очень редки. Такие россыпи разрабатывались в Италии в районе ртутного рудника Аббадиа-Сан-Сальваторе и около Монте-Амиата (Вернадский, 1959). В качестве другого примера можно привести мелкие россыпные месторождения Америки. Шнейдерхен (1958) указывает на наличие богатых россыпей киновари вблизи крупного ртутного рудника Нью-Альмадена (Калифорния), где гальки киновари достигают нескольких сантиметров в диаметре. Кроме того, известны значительные проявления киновари в оловянных россыпях в штате Сан-Луис-Потоси (Мексика).

Уникальными с этой точки зрения являются вторичные ртутные месторождения в Южном Китае (провинции Гуйчжоу, Гуанси, Юньнань и др.), которые представляют практический интерес (Федорчук, 1960, 1961). Киноварь в этих месторождениях или остаточная в коре выветривания рудоносных известняков, или образует россыпи в карстовых полостях вместе с переотложенным материалом коры выветривания. Образование такого типа месторождений обусловлено благоприятным сочетанием целого ряда факторов: геологических, геоморфологических, климатических и др. К их числу относятся следующие. Южный Китай является провинцией, в пределах которой развиты многочисленные гидротермальные проявления ртути. Район, где развиты вторичные месторождения, сложен преимущественно карбонатными породами; они залегают полого и расчленены густой гидрографической сетью, что обусловило развитие карстового рельефа. Влажный субтропический климат способствовал образованию мощной остаточной коры выветривания, так называемой красной глины, где накапливалась киноварь; мощность коры выветривания часто измеряется десятками метров. Китайские геологи подразделяют вторичные месторождения киновари Южного Китая на две группы: остаточные и остаточно-карстовые. Наиболее интересны месторождения остаточного типа, которые образуются при разрушении коренных выходов, без переноса материала. Остаточно-карстовые месторождения располагаются в карстовых воронках, которые заполнены красной глиной с киноварью; киноварь образовалась здесь в результате растворения рудоносных известняков. Среди остаточно-карстовых месторождений выделяют поверхностные

и подземные. Различия между ними заключаются в том, что первые образуются в бессточных впадинах и карстовых воронках, а вторые — вдоль зоны рудоносных тектонических нарушений и в карстовых пещерах. Примером подземных остаточно-карстовых месторождений являются Гунчен, Линчуань. Пещерные россыпи периодически эксплуатируются местными жителями.

Кроме механического разрушения, в зоне гипергенеза ртутных месторождений происходит выщелачивание киновари и образование гипергенных минералов ртути. Наиболее распространена среди них вторичная киноварь. Она образуется за счет переотложения первичной киновари или при разложении ртутьсодержащих сульфидов (Вернадский, 1959; Сауков, 1946; Васильев, 1965; Большаков, в печати, и др.). В ряде случаев удается наблюдать натечи и примазки порошковатой киновари в пустотках выщелачивания кристаллов киновари, блеклой руды, антимонита, сфалерита. Бесспорно вторичной является киноварь в виде корок среди эпсомита и других вторичных минералов, отложившихся в горных выработках уже после их проходки (Becker, 1888, месторождение Нью-Идрия). Есть данные, свидетельствующие, что состав вторичной киновари отличается от первичной. Так, например, на одном из ртутных месторождений Южной Ферганы вторичная порошковатая киноварь не содержит примеси селена, в то время как в первичной, крупнокристаллической киновари он установлен в количестве десятых долей процента (Федорчук, 1956).

За счет киновари образуется также вторичный метациннабарит. Он развивается в виде небольших выделений, черных налетов и корочек на кристаллах киновари. Известно образование в зоне окисления селенсодержащей разновидности метациннабарита — онофрита при разложении киновари, имеющей в своем составе 2% селена (Васильев, Лаврентьев, 1968).

Довольно часто в зоне окисления ртутных месторождений встречается самородная ртуть, реже отмечаются ее амальгамы с серебром. Самородная ртуть образует небольшие скопления среди рудных тел, часто вдоль зон тектонических трещин. Ее выделения известны на довольно значительных глубинах — до 200 м от дневной поверхности (Хайдарканское месторождение). О ее вторичном происхождении свидетельствуют ряд признаков, в том числе форма выделения: ртуть в виде тонких пленок, реже небольших капелек отлагается на стенках пустот, образовавшихся за счет выщелачивания киновари, эти пустоты часто имеют форму кристаллов киновари и иногда сохраняют на стенках остатки этого минерала (Федорчук, 1958). Вторичная самородная ртуть отличается от первичной по составу элементов-примесей: она обеднена ими. Так, например, на Хайдарканском месторождении в ней установлены лишь следы меди, железа и свинца; такой же состав характерен и для ртути, выплавленной

из руд этого месторождения (Федорчук, 1958). Другим примером могут служить ртутные месторождения Чукотки, где в гипергенной самородной ртути не были обнаружены ни один из 44 элементов, на которые она анализировалась, в том числе золото, серебро, висмут, свинец, медь, никель (Бабкин, 1967, 1969).

Из других минералов в зоне окисления встречается каломель— $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , крайне редкие другие галоидные, оксигалоидные, окисные и сульфатные соединения ртути. Среди них известны эглестонит  $\text{Hg}_6\text{Cl}_{4-2x}\text{O}_{1+x}$ , терлингуаит— $\text{Hg}_2\text{ClO}$ , мозезит<sup>1</sup>— $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , клейнит<sup>1</sup>— $\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl}, \text{SO}_4) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , и бордозит (Бертран)<sup>2</sup>—хлорид ртути и серебра, представляющий, по-видимому, смесь минералов; отмечаются иодиды ртути: кокцинит— $\text{HgI}$  и токорналит— $(\text{Ag}, \text{Hg})\text{I}$ —недостоверно установленные минеральные виды. Среди окислов известен монтроидит— $\text{HgO}$ , который обычно встречается с галоидными минералами ртути. Сульфат ртути шуеттит— $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —как самостоятельный минеральный вид описан недавно (Bailey et al., 1959) и встречается крайне редко (Бабкин, 1969). Выше уже упоминалось, что галоидные соединения ртути очень редки. Это связано с тем, что для их образования необходимы специфические условия: наличие концентрированных растворов ртути и хлоридов. Такие условия известны, например, на месторождении Терлингуа в Техасе, где благодаря крайне сухому климату в поверхностных водах содержатся повышенные содержания хлоридов, которые, как известно, способствуют переходу ртути в раствор (Смирнов, 1955). В аналогичных условиях образуются галоидные соединения ртути на месторождении Карасу и рудопоявлении Буратбулак в Средней Азии (Финкельштейн, 1961, 1969; Исмаилов, 1963). Другие случаи находок этих минералов известны на Чукотке, где зона окисления развивается в условиях многолетней мерзлоты. Переходу ртути в раствор здесь способствуют сульфат окиси железа и хлор-ионы; в то же время незначительное количество жидкой фазы и крайне замедленная циркуляция грунтовых вод создают условия для появления концентрированных растворов и для образования и сохранения малоустойчивых соединений, в том числе хлоридов ртути (Бабкин, 1961, 1969).

Перераспределение ртути в связи с процессами гипергенеза фиксируется не только в рудах ртутных месторождений, но и на площади развития первичных ореолов расселения ртути вокруг этих месторождений (Федорчук, 1961; Терехова, 1966; Лейе, Авгитов, 1969). Часть ртути мигрирует в жидкой и газо-

<sup>1</sup> Формула достоверно не установлена.

<sup>2</sup> Бордозит (Бертран) необходимо отличать от бордозита (Домейко), представляющего собой ртутьсодержащую разновидность серебра (Минералы, т. I, 1960 и т. II, вып. I, 1963).

вой фазах, сорбируется различными природными соединениями, усваивается растениями.

В водах зоны гипергенеза ртутных месторождений содержания ртути обычно невысоки и находятся в пределах  $(1-5) \cdot 10^{-6}$  г/л и только в единичных случаях поднимаются до  $n \cdot 10^{-5}$  г/л. В литературе известно лишь одно указание на высокое содержание ртути в природной воде —  $3,2 \cdot 10^{-3}$  г/л для бессточной впадины на ртутном месторождении в Новой Зеландии (Уайт, 1959), но эта цифра нуждается в уточнении. В то же время, как показано в опытах Н. Х. Айдиньян (1960<sub>2</sub>), киноварь и самородная ртуть могут переходить в водный раствор в довольно больших количествах ( $1,6-3,5 \cdot 10^{-4}$  г/л), даже в отсутствие сильных окислителей (табл. 63). Аналогичный порядок цифр приводит Д. С. Мукимова (1969<sub>3</sub>) для несколько других условий опыта. При наличии таких окислителей, как  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$  (особенно в присутствии хлористого натрия), озон, перекись водорода, киноварь может растворяться в значительно больших количествах — до сотых долей грамма на литр (Сауков, Айдиньян, 1940; Сауков, 1946). Такое расхождение между экспериментальными данными по переходу ртути в раствор и природными фактами можно в значительной степени объяснить сорбцией ртути природными сорбентами. Об этом свидетельствуют также специально поставленные опыты Н. Х. Айдиньян и М. А. Груздевой.

Таблица 63

Содержания ртути в воде при взаимодействии ее с соединениями ртути (в г) (средние из пяти опытов)

Вода, 500 мл	Соединение ртути	Длительность опытов					
		1 сутки	3 суток	4 месяца	7 месяцев	9 месяцев	12 месяцев
Дистиллированная	Киноварь природная, 0,5 г	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Природная	То же	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Дистиллированная	Сернистая ртуть искусственная, 0,5 г	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Природная	То же	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Дистиллированная	Металлическая ртуть, 0,5 г	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Природная	То же	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Результаты опытов по сорбции ртути тонкоизмельченными минеральными веществами

Сорбент	50 γ		500 γ		5000 γ		20 000 γ	
	Осталось, γ	Сорбировано, γ	Осталось, γ	Сорбировано, γ	Осталось, γ	Сорбировано, γ	Осталось, γ	Сорбировано, γ
Габбро	1,5	48,5	195	305	2750	2250	12 500	7500
Гранит	7,5	42,5	280	220	3750	1250	15 000	5000
Аргиллит	1	49	200	300	3650	1350	15 000	5000
Псиломелан	1	49	6	494	188	4812	7500	12 500
Fe (OH) <sub>3</sub> , искусственный свежесажженный	2,5	47,5	1	499	800	4200	15 000	5000

В водные растворы (по 50 см<sup>3</sup>), содержащие, соответственно, 50, 500, 5000 и 20 000 γ ртути в форме HgCl<sub>2</sub>, помещалось по 0,5 г тонкоизмельченного сорбента. Смесь тщательно перемешивалась встряхиванием. После оседания сорбента из прозрачных растворов отбирались пробы по 5—10 см<sup>3</sup>, в которых методом Н. Х. Айдиньян (1960<sub>1</sub>) определялась ртуть. Разница в содержании ртути в начальном и конечном растворах отвечает тому ее количеству, которое было поглощено изучаемым сорбентом (табл. 64). Аналогичные опыты были проведены ранее А. А. Сауковым и Н. Х. Айдиньян (Сауков, 1946), но недостаточная чувствительность существовавшего в то время метода не позволила в ряде случаев оценить содержание ртути в растворе после ее сорбции. Результаты последних опытов в общем подтвердили те выводы, к которым пришли ранее экспериментаторы, но в отличие от прежних данных дали цифровой материал по сорбции из растворов с низкой концентрацией ртути (50 γ в 50 см<sup>3</sup>, т. е. в 1·10<sup>-3</sup> г/л), которые наиболее интересны для интерпретации природных процессов, и, в частности, происходящих в зоне гипергенеза ртутных месторождений. Эти результаты показывают, что не только такие хорошие сорбенты, как свежесажженный гидрат окисного железа, псиломелан и аргиллит сорбируют до 98% растворенной ртути, но тонкоизмельченные гранит и габбро также осаждают не менее 85% ртути.

Японские исследователи Ханья, Исиватари и Итикуни (1963) показали хорошую сорбирующую способность ртути глинистым материалом. Они установили, что ртуть, которая поступает в залив Минамато с промышленными сточными водами, быстро сорбируется иловыми частицами. Опыты, которые они поставили по сорбции ртути илами из морской воды, показали, что при pH около 7 сорбируется все 100% введенной в раствор ртути.

Данные по переходу ртути в раствор и последующей сорбции ее алевролитами

Номер опыта	Количество ртути в 200 мл воды, прошедшей через ртутную руду, г	Количество ртути, сорбированной 50 г породы из 200 мл раствора, г	Количество ртути, десорбированной из 50 г породы	Количество ртути, оставшейся в 50 г породы после десорбции, г	Порода — сорбент
1	$6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	не обн.	Доломитизированный алевролит
2	$8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	»
3	$8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	не обн.	»
4	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	»
5	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	не обн.	Глинистый алевролит
6	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	не обн.	»
7	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	»
8	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	—	—	»
9	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	не обн.	»
10	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	»
11	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—	—	»
12	$5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	—	—	»
13	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	—	—	»
14	$8 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	—	—	»

Но ртуть может сорбироваться из раствора не только высокодисперсными минеральными системами, но и обломками пород. Об этом свидетельствуют опыты Н. Х. Айдиньян и Г. А. Белавской (1963), которые заключались в следующем. В специальную воронку со стеклянным фильтрующим дном помещали обломки ртутной руды, размером 1—2 см. Через воронку пропускали водопроводную воду со скоростью 100 мл в час. В полученных растворах было определено  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$  г/л ртути. Далее эти растворы с той же скоростью пропускали через воронку, куда помещались уже куски породы (размером 1—2 см), и в профильтрованных через породы растворах также определяли ртуть. Результаты опытов показали, что доломитизированные алевролиты сорбируют от 31 до 91% ртути, а глинистые алевролиты 75—100% (табл. 65).

К числу природных образований, являющихся хорошими сорбентами ртути, относятся илистый материал водных потоков, почвы, гидраты двуокиси марганца и гидраты окислов железа и алюминия, глинистые сланцы и алевролиты, углистые породы и др.

Остановимся несколько подробнее на существующих данных о поведении ртути в почвах и ее подвижном равновесии в

системе почва — раствор — растение, имеющих чрезвычайно важное значение для геохимических методов поисков по почвам и растениям на закрытых территориях и изученных довольно детально. Содержание ртути в почвах ртутных месторождений обычно составляет  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-3}$ %. Намечается зависимость содержания ртути от гранулометрического состава выделенных фракций; например, в одном из районов во фракции с размером частиц 0,1 мм содержание ртути равно  $3 \cdot 10^{-3}$ %, а во фракции с размером частиц 1,2 мм оно уменьшается до  $7 \cdot 10^{-4}$ %. Считают, что содержание ртути в почве  $n \cdot 10^{-4}$  может указывать на наличие ртутного оруденения (Kašpar, Král, 1958, 1961; Большаков, 1964<sub>2</sub>; Warren et al., 1966; Brown, 1966; Azzaria, Weber, 1969 и др.). Ртуть, зафиксированная в почвах, вероятно, не только сорбированная, какая-то ее часть, очевидно, является следствием механического рассеивания киновари.

Поведение ртути в системе почва — раствор детально описано Г. И. Махониной (1967). Она изучила сорбцию ртути в различных типах почв: дерново-луговой, дерново-подзолистой, черноземе и красноземе — и показала, что в пределах микроконцентраций ртути в растворе ( $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  г/л) сорбция не зависит от содержания элемента и составляет 87—99%, т. е. практически вся ртуть, попадающая в раствор при выщелачивании ртутных руд, фиксируется почвенным слоем. При этом, чем больше органического вещества в почвах, тем прочнее сорбируется ртуть; соответственно, наиболее высокая прочность сорбции ртути отмечается в черноземной и дерново-луговой почвах. На сохранность ртути в почвенном растворе в значительной мере влияет присутствие коллоидов гидроокиси железа и растворенных органических веществ. Изучение сорбции ртути почвами из раствора в присутствии коллоидов гидроокиси железа позволило установить, что в интервале рН 5—10 важную роль играет перенос ртути на коллоидах железа. Далее показано, что водные экстракты листьев сосны, березы, осины и черемухи повышают подвижность ртути в несколько раз, при этом из дерново-луговой почвы ртуть десорбируется почти полностью: на 80—90%. Непосредственное изучение сорбции ртути гуминовой кислотой, выделенной из дерново-луговой почвы, также подтверждают этот вывод; при рН 3 и 4 ртуть сорбируется гуминовой кислотой в среднем на 50%.

Часть ртути из почвенных растворов усваивается растениями. Эксперименты Г. И. Махониной и Э. А. Гилевой (Махонина; 1967; 1968; Махонина, Гилева, 1968) с помощью радиоизотопов показали, что растения в значительных количествах концентрируют ртуть из обогащенных ею растворов<sup>1</sup>; коэффициенты накопления составляют тысячи и десятки тысяч.

<sup>1</sup> См. подробнее в главе «Ртуть в биосфере».

Все эти данные с несомненностью свидетельствуют о существенной роли органических веществ в миграции ртути.

К сказанному следует добавить, что в зоне гипергенеза ртутных месторождений часть ртути находится в виде паров в почвенном воздухе и образует газовые ртутные ореолы. Впервые они были установлены Е. А. Сергеевым (1957) на Хайдарканском месторождении. Содержание ртути в почвенном воздухе ртутных месторождений обычно находится в пределах  $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>, реже составляет  $n \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>; известен уникальный случай, когда оно равно  $1 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>3</sup>. Ртуть из почвенного воздуха частично сорбируется коренными породами и наносами (сорбированные ореолы рассеяния ртути), частично поступает в атмосферу, образуя ореолы рассеяния в атмосферном воздухе.

Сурьмяные месторождения. В окисленных рудах антимонитового месторождения Кадамджай установлены содержания ртути в  $4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ %, а в антимоните — единственном гидротермальном ртутном минерале на этом месторождении наиболее часто встречающиеся значения равны  $n \cdot 10^{-4}$ % (50% проб) и  $n \cdot 10^{-3}$ % (30% проб). Близкие соотношения отмечаются по результатам отдельных определений на месторождении Заяче в Югославии, которое по геологическим и минералогическим признакам является аналогом Кадамджайского месторождения, хотя в ряде проб окисленных руд и отмечается некоторое уменьшение ртути. Таким образом, можно сказать, что для такого типа месторождений существенного изменения содержания ртути в зоне окисления, по сравнению с первичными рудами, не наблюдается. Что касается выноса ртути, то он незначителен: в воде месторождений Кадамджай и Кузнецкой рудной зоны содержание ртути в воде не превышает  $1 \cdot 10^{-6}$  г/л (Сауков и др., 1962; Париллов и др., 1968). На некоторую миграцию ртути в зоне гипергенеза указывает тот факт, что в пределах ореола рассеяния Кадамджайского месторождения намечается перераспределение ее под влиянием гипергенных процессов (Терехова, 1966).

Полиметаллические месторождения. В зоне гипергенеза свинцово-цинковых месторождений часто встречается киноварь, хотя в первичных рудах она присутствует далеко не всегда. Ее появление как в зоне окисления, так и в шлиховых ореолах вокруг месторождений можно объяснить тем, что при разложении ртутьсодержащих сульфидов, особенно блеклой руды и сфалерита, ртуть освобождается и, реагируя с сульфидами, выделяется в форме киновари. Значительно реже, чем киноварь, в зоне окисления полиметаллических месторождений встречается самородная ртуть. Примером может служить рудопроявление Семенов бугор в группе полиметаллических месторождений Нагольного Кряжа в Донбассе и Урское золоторуд-

ное и полиметаллическое месторождение в Салаире. Самородная ртуть образуется здесь либо за счет первичной киновари, встречающейся в рудах, либо за счет вторичной киновари, образовавшейся при разложении сульфидов.

О содержании ртути в окисленных рудах есть интересные данные В. З. Фурсова (1958, 1961) по свинцово-цинковому месторождению Ачисай. Окисленные руды этого месторождения заметно обогащены ртутью (среднее  $1,3 \cdot 10^{-2}\%$ ) по сравнению с первичными сульфидными рудами (среднее  $6,3 \cdot 10^{-4}\%$ ). Максимальное содержание ртути установлено в церусситовых песках, где оно равно 0,1%. В породах, вмещающих сульфидное оруденение, соотношения обратные: в коренных породах отмечаются несколько более высокие содержания ртути, чем в элювиально-делювиальных отложениях, образовавшихся при выветривании этих пород. Аналогичные закономерности — накопление ртути в окисленных рудах по отношению к сульфидным и обеднение ею элювиально-делювиальных отложений по сравнению с коренными породами на площади первичных ореолов рассеяния — описаны О. П. Побокковой для свинцово-цинковых месторождений Северной Осетии (Побоккова, 1969; Трофимов и др., в печати). В почвах полиметаллических месторождений обычно отмечаются повышенные содержания ртути, причем основная ее масса связана с глинистой фракцией (Дворников и др., 1963<sub>1,2</sub>; Williston, 1964; Brown, 1966; Трофимов и др., в печати). Детальное изучение почвенного профиля показало, что максимальные содержания ртути приурочены к иллювиальному горизонту. Очевидно, в зоне гипергенеза происходит ее выщелачивание из коренных пород при образовании элювиально-делювиальных отложений, и далее вынос из верхних горизонтов почв и накопление в иллювиальном. Окисление сульфидных руд приводит к увеличению содержания ртути в продуктах окисления за счет выноса ряда экспериментов.

Миграция ртути в водной фазе на полиметаллических месторождениях так же, как и для других сульфидных месторождений, незначительна. Так, например, в водах свинцово-цинкового месторождения Кан в Южной Фергане содержание ртути  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  г/л (Сауков и др., 1962); такие же содержания ртути установлены по нашим данным в водах Фрайбергских полиметаллических месторождений (ГДР); в водах полиметаллических месторождений Кузнецкой зоны они равны  $0,2-1 \cdot 10^{-6}$  г/л (Парилов и др., 1968). Есть данные о наличии ртутной газовой атмосферы в элювиально-делювиальных и аллохтонных отложениях полиметаллических и медных месторождений (Фурсов, Эдельман, Маккарти и др.).

Колчеданные месторождения. В зоне окисления ряда колчеданных месторождений установлена киноварь. Примером являются южноуральские месторождения: Сибайское,

Учалинское (Вахромеев, 1947; Гинзбург, Писемский, 1952) и Гайское (Покровский, 1967). В ряде случаев доказано ее вторичное происхождение. Так, на Сибайском месторождении киноварь приурочена к самому нижнему горизонту железной шпалы и находится в виде порошковатых и землистых масс, выполняющих поры или образующих налеты на кристаллах кварца. Образование ее связывается с разложением первичных сульфидных руд; следует указать, что сфалериты некоторых южноуральских колчеданных месторождений содержат, по нашим данным, высокие концентрации ртути — 0,0 п%. О наличии ртути в зоне окисления колчеданных месторождений — медных и полиметаллических — свидетельствуют также повышенные содержания ее в подземных водах (Голева, 1968; Черняев, 1963) и в различных продуктах зоны окисления; последнее было показано, например, для ряда южноуральских месторождений (Гинзбург, Писемский, 1952).

Золотые и серебряные месторождения. Ртуть в виде ее амальгам с золотом нередко наблюдается в россыпных месторождениях золота и платины. Эти амальгамы являются первичными минералами, высвободившимися при разрушении коренных месторождений. Серебряные амальгамы распространены шире, чем золотые, в основном это вторичные минералы, которые встречаются в месторождениях серебряных руд с киноварью (Вернадский, 1955); известно их образование из блеклых руд, содержащих серебро и ртуть. Ртутьсодержащее серебро — аркверит установлен в значительных количествах и в золотоносных россыпях (Британская Колумбия). В золотоносных россыпях весьма часто отмечается киноварь; она сопровождает, например, такого типа россыпи на Урале на всем его протяжении с севера на юг.

В зоне окисления серебряных месторождений в значительных количествах встречается самородная ртуть, примером являются рудники Чаньарсильо в Чили и Сала в Швеции. Чрезвычайно редким образованием является магнолит<sup>1</sup> —  $\text{Hg}_2\text{TeO}_4$  (?) — продукт окисления колорадоита в золоторудных месторождениях.

Ртуть в зоне гипергенеза золотых и серебряных месторождений фиксируется не только в виде собственных минералов, она заметно накапливается в почвах этих месторождений. Поэтому в настоящее время начинают применять ртутнометрический метод поисков такого типа оруденения в варианте опробования почв (например, при изучении золотых месторождений в штате Невада США и серебряно-золотых месторождений Японии). В последнее время И. А. Хайретдиновым (1970, 1971), Маккарти

<sup>1</sup> Сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы редких элементов», т. 2, 1964.

и др. (1970) установлены повышенные содержания ртути в почвенном воздухе некоторых золотых месторождений, что позволило предложить метод поисков золотого оруденения по газовым ореолам ртути.

\* \* \*

Из изложенного выше следует, что в зоне гипергенеза ртутных месторождений не происходит существенного выноса ртути за пределы месторождений, в то же время не образуются и крупные концентрации киновари; и только в некоторых особо благоприятных случаях можно ожидать формирования промышленных россыпных месторождений ртути.

В зоне окисления нертутных, сульфидных и золото-серебряных месторождений выделение ртутных минералов в большинстве случаев представляет лишь минералогический интерес; но, учитывая наличие повышенных содержаний ртути в первичных рудах и ее слабую миграцию за пределы месторождения, можно в отдельных случаях ожидать накопления ее в продуктах зоны окисления в количествах, представляющих интерес для попутной добычи. Примером может служить Урское полиметаллическое месторождение.

#### О РТУТНОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ПОИСКОВ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время ртутнометрический метод используется в трех модификациях: для выявления литохимических, гидрохимических и газовых ореолов рассеяния ртути. Наиболее широко применяются литохимические. Среди них различают вторичные ореолы рассеяния — в элювиально-делювиальных отложениях, по потокам рассеяния, водным взвесям и в почвах и первичные — в коренных породах. И если вторичные ореолы — в варианте шлихового метода давно используются в практике поисковых работ, то первичные применяются лишь последнее десятилетие.

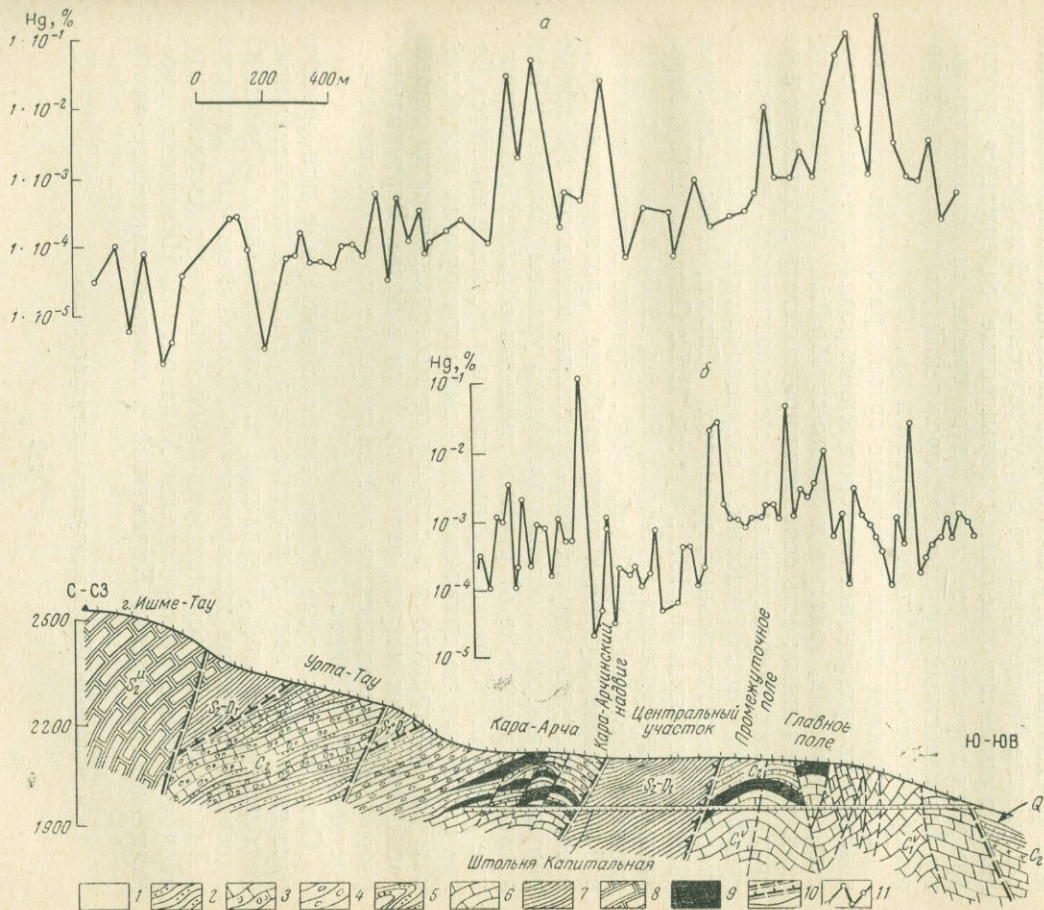
Широкое использование ртути для поисков основывается на знании определенных закономерностей ее миграции. А. А. Сауков указывал, что знание «законов, управляющих ее распространением и распределением в земной коре, является важнейшей предпосылкой для рационального направления поисков и разведок этого элемента» (1946, стр. 1).

Остановимся подробнее на методе поисков по первичным ореолам рассеяния, который зародился в ИГН АН СССР и где он потом совершенствовался и развивался. Как известно, теоретической основой для изучения первичных ореолов рассеяния ртути явилась монография А. А. Саукова «Геохимия ртути»

(1946). Им было предсказано, а затем доказано наличие таких ореолов на ртутных месторождениях Дагестана. Впоследствии он не раз возвращался к этому вопросу (Сауков, 1963; Saukov, Ozerova, 1963; Озерова, Сауков, 1960). В настоящее время его идеи и ртутнометрический метод поисков по первичным ореолам получили широкую известность и применяются не только большой армией геохимиков в СССР, но и за рубежом (США, Канада, Япония, Великобритания, Югославия, ГДР, Турция, Австралия и т. д.), при этом зарубежные исследователи всегда отмечают приоритет в этой области А. А. Саукова и его школы. В СССР этому вопросу посвящены исследования О. В. Вершковской (1956), Е. А. Сергеева (1957), Н. А. Озеровой (1962), А. П. Соловова и В. З. Фурсова (1959; Фурсов, 1958, 1961, 1962), В. П. Федорчука (1964, 1969), Г. А. Тереховой и Л. П. Быковской (1964, 1965; Терехова, 1961, 1966; Быковская, 1971), З. Я. Церцвадзе (1966, 1967), М. А. Карасика (1962; Карасик и др., 1964, 1968), С. В. Григоряна (Григорян и др., 1963, 1971), Н. А. Никифорова (1969), В. Э. Пояркова (1955), Н. А. Сафронова, М. А. Лапп (1970), Г. А. Булкина (1962; Булкин, Лепилин, 1964), А. П. Большакова, А. Г. Дворникова (1962, 1963, 1964), Б. И. Ткача (1966, 1970) Н. А. Китаева (Китаев и др., 1968, 1971<sub>1, 2</sub>), И. И. Степанова (1971), Ю. С. Парилова (1968), А. А. Оболенского (Оболенский и др., 1968), С. С. Куйкина (1963), Э. М. Хакимова (1969), Е. М. Квятковского (1963), Э. А. Суеркулова (1970<sub>1</sub>), Ю. А. Лейе (Лейе и др., 1968, 1969), О. П. Побокковой (1969), Б. П. Санина (Санин и др., 1968) и др. Среди зарубежных исследований известны работы Хоукса, Виллистона и Фридриха (Hawkes, Williston, 1962; Williston, 1964; Friedrich, Hawkes, 1966), Джеймса (James, 1964), Такасима, Кисимото и других японских исследователей (Takashima et al., 1963, Кисимото и др., 1963; Kisimoto et al., 1964, 1966<sub>1, 2</sub>), Берце (Berce, 1960, 1965), Брабец и Максимовича (Brabec, 1965; Brabec, Maksimovic, 1967; Максимович, Брабец, 1967), Эриксона (Erickson et al., 1964), Кадигана (Cadigan, 1969), Бредшоу и Коксоя (Bradshaw, Koksoy, 1968), Диксона (Dickson, 1968), Сирса (Sears, 1970), Мазачелли и многих других.

В основе ртутнометрического метода поисков лежит представление А. А. Саукова о наличии ртутьсодержащей газовой атмосферы над гидротермальным рудным раствором. Благодаря высокой проникающей способности парообразной ртути и отчасти за счет гидротермальных растворов, содержащих в большем или меньшем количестве ртуть, вокруг сульфидных месторождений образуются первичные ореолы рассеяния ртути. Они являются более широкими, чем для других халькофильных элементов, поскольку последние переносятся в основном в растворах.

Реальное существование ртутьсодержащей атмосферы доказано на примере изучения современных парогидротерм Курило-



Фиг. 58. График распределения ртути через Хайдарканское рудное поле

*a* — по поверхности; *б* — по капитальной штольне, 1 — четвертичные отложения; 2—5 — каменноугольные отложения, средний отдел; 2 — глинистые сланцы и известковистые конгломераты, 3 — обломочные известняки, известковистые конгломераты и песчаники, 4 — кремнистые конгломераты, 5 — известково-глинистые сланцы и песчаники; 6 — каменноугольные обложения, нижний отдел, массивные известняки; 7 — верхнесилурийские-нижнедевонские отложения, глинистые сланцы и песчаники; 8 — верхнесилурийские отложения, массивные известняки; 9 — джапероиды; 10 — тектонические нарушения (*a* — основные рудоконтролирующие; *б* — надвиги; *в* — сбросы и взбросы); 11 — график распределения ртути

Камчатской вулканической области<sup>1</sup>. Было показано, что содержание ртути в газовой фазе парогидротерм, формирующих ртутно-сурьмяно-мышьяковую минерализацию в сотни и тысячи раз выше, чем в атмосферном воздухе и составляет  $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>. Содержание ртути в ртутоносных гидротермах, участвующих в формировании ртутных ореолов, составляет в основном  $n \cdot 10^{-6}$ , реже  $n \cdot 10^{-5}$  г/л и ненамного превышает содержание ртути в гидросфере. Но эти значения, очевидно, характеризуют отработанные гидротермы, мы изучали их на поверхности после отложения сульфидов; содержание ртути в растворах в отсутствие сероводорода выше, и, по-видимому, может достигать десятитысячных долей грамма на литр (Айдиньян и др., 1970). Процесс формирования ртутного ореола рассеяния можно наблюдать на вулкане Менделеева, где вокруг ртутоносной колчеданной залежи в опалитах отмечаются повышенные содержания ртути; при этом порядках содержаний в этом ореоле аналогичен таковому для известных ртутных месторождений, залегающих в хорошо проницаемых породах (Озерова и др., 1969).

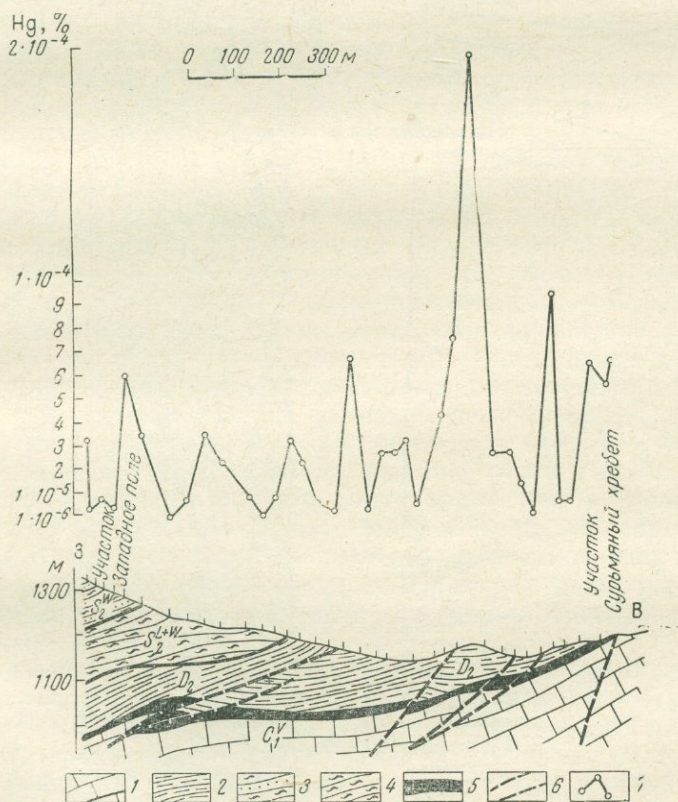
В настоящее время первичные ореолы рассеяния ртути установлены на сульфидных месторождениях различных типов; ртутных, сурьмяных, золотых и золото-серебряных, полиметаллических, колчеданных; есть основания предполагать наличие их и на других типах гидротермальных месторождений: касситерито-сульфидных, молибденовых, скарново-полиметаллических и скарново-редкометалльных, урановых (Brown, 1966; Cardigan, 1969; Григорьян и др., 1971; Фурсов, 1962; Озерова, 1962), баритовых и флюоритовых (Friedrich, Pluger, 1970) и даже пегматитовых с шеелитом (Williston, 1964). Ртутные ореолы относятся в большинстве случаев к числу наиболее протяженных среди ореолов рассеяния других халькофильных элементов. Из конкурирующих в этом отношении элементов укажем мышьяк и йод; последний в отличие от ртути и мышьяка образует отрицательные аномалии. Обычно ртутные ореолы рассеяния являются более широкими по сравнению с зонами окolorудных изменений. Они распространяются в сторону от месторождений на многие десятки и сотни метров, иногда до 1 км и более. Вертикальный размах составляет десятки и сотни метров, а по разломам может достигать 600—800 м.

Отметим некоторые общие черты, характерные для ореолов рассеяния ртути вокруг ртутных, сурьмяных и полиметаллических месторождений. Эти данные основаны главным образом на материале изучения месторождений Южной Ферганы, Донбасса и Закарпатья. В пределах этих районов наиболее детально изучались ртутные месторождения Хайдаркан и Никитовка, сурьмяное месторождение Кадамжай и полиметаллические место-

<sup>1</sup> См. подробнее «Ртуть в современных гидротермах».

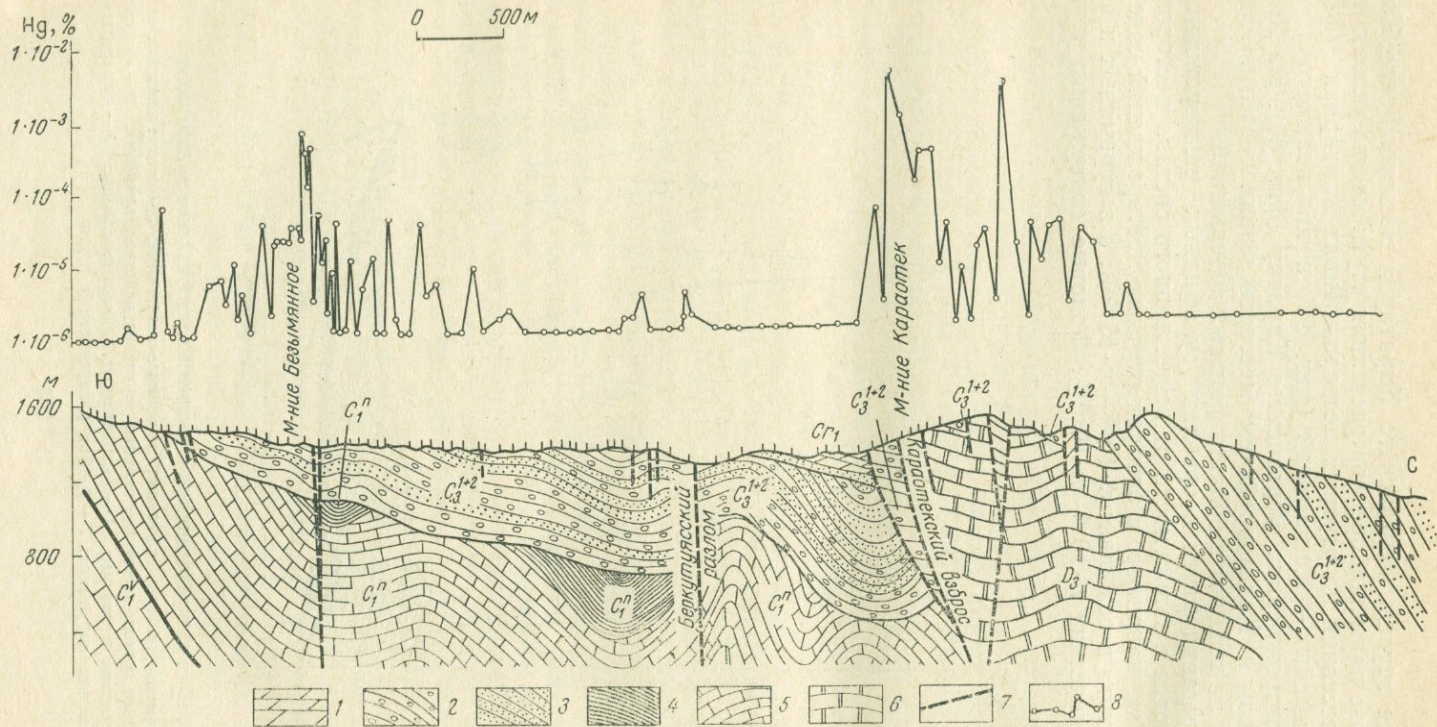
рождения группы Ферганского Каратау и месторождение Кан. В качестве примеров ореолов рассеяния ртути можно указать на ореол рассеяния на ртутных месторождениях Хайдаркан (фиг. 58), сурьмяных — Кадамджай (фиг. 59) и на полиметаллических месторождениях Ферганского Каратау (фиг. 60). На Хайдарканском и Кадамджайском месторождениях геохимические профили не выходят в область фоновых содержаний.

Содержания ртути в ореолах сульфидных месторождений различаются в зависимости от вещественного состава месторождения. Так, например, в ореолах ртутных месторождений содержания ртути в основном  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-3}\%$ , а в сурьмяных и полиметаллических  $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$ . Фоновые содержания ртути



Фиг. 59. График распределения ртути через Кадамджайское рудное поле

1 — нижнекаменноугольные отложения, массивные известняки; 2 — среднедевонские отложения, темные песчано-глинистые сланцы; верхнесилурийские отложения; 3 — кварцитовидные песчаники и сланцы; 4 — пестроцветные глинистые сланцы; 5 — джасперонды; 6 — тектонические нарушения; 7 — график распределения ртути



Фиг. 60. График распределения ртути через месторождение Безмянное и Караотек, Ферганский Каратау

1 — меловые отложения, мергели; каменноугольные отложения; 2 — конгломераты; 3 — песчаники; 4 — глинистые и песчано-глинистые сланцы; 5 — известняки; 6 — доломиты; 7 — тектонические нарушения; 8 — график распределения ртути

в изученных нами пробах обычно меньше или равны (2—3) · 10<sup>-6</sup>%, в пределах ртутных поясов они иногда повышаются и варьируют от миллионных долей процента до 1 · 10<sup>-5</sup>%. Разница между модальными ореольными и фоновыми содержаниями ртути для разных типов месторождений неодинакова. Для ртутных месторождений она в среднем составляет один-два порядка, для нертутных (сурьмяных и полиметаллических) — полпорядка-один порядок.

В пределах самих ореолов содержания ртути изменяются в зависимости от ряда причин: расстояния до рудной залежи на поверхности, глубины залегания рудной залежи, литологического состава пород, структурных особенностей месторождений и т. д.

Роль литологического фактора изучалась нами на примере месторождений, залегающих главным образом в осадочных толщах, в пределах которых чередуются различные осадочные породы. Установлено, что породами, наиболее благоприятными для локализации повышенных содержаний ртути в ореолах, являются углистые породы (угли и глинисто-углистые сланцы), конгломераты, песчаники и известняки; затем следуют песчано-глинистые сланцы и на последнем месте стоят глинистые сланцы. Это можно проиллюстрировать табл. 66 (а, б, в), где показано распределение ртути по различным литологическим разностям пород для трех типов месторождений: ртутного — Никитовка, сурьмяного — Кадамжай и полиметаллического — Безымянное (Ферганский Каратау). Преимущественное накопление ртути в песчаниках по сравнению с глинистыми сланцами можно показать и на графиках распределения ртути, построенных выборочно для песчаников и сланцев по геохимическому профилю через один из участков Никитовского рудного поля (фиг. 61). На графиках видно, что для сланцев содержание ртути в ореоле в общем не превышает 1 · 10<sup>-5</sup>%, в то время как в песчаниках отмечаются содержания ртути  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ %. Среди изверженных пород наибольшее значение для накопления ртути в ореолах имеют «жесткие» породы. Примером являются блоки хрупких изверженных пород среди пластичных серпентинитов на месторождении Кан (см. табл. 66, г).

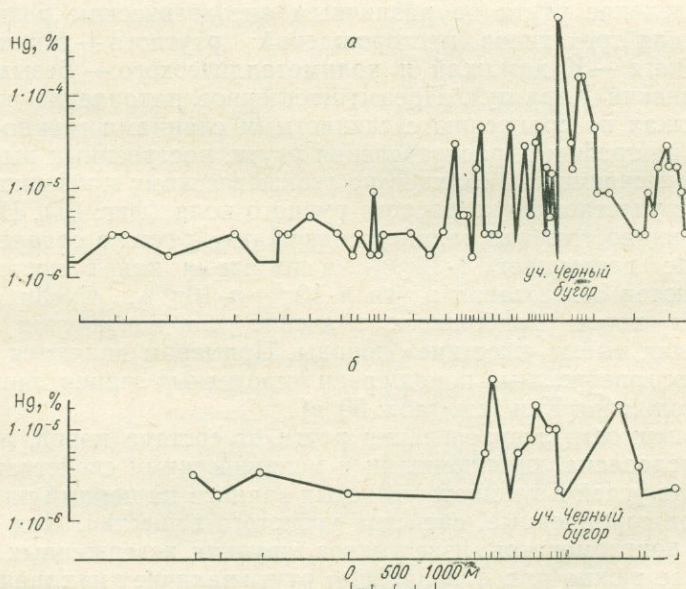
Зависимость распределения ртути от состава пород, вероятно, обусловлена сорбционными и механическими свойствами пород. Для углей и глинисто-углистых сланцев на первый план выступают сорбционные свойства углистого вещества. Для песчаников, конгломератов, известняков, хрупких изверженных пород наиболее важно для локализации ртути наличие в них значительной пористости и трещиноватости. Глинистые сланцы малопроницаемы и поэтому наименее благоприятны для накопления ртути в ореолах.

В последнее время благодаря исследованиям, проведенным лабораторией физико-механических свойств пород в ИГЕМ АН

СССР, количественно показана роль пористости и трещиноватости на локализацию оруденения, в том числе ртутного и сурьмяного (Розанов и др., 1967; Никифоров, 1968; Бектемиров, 1968 и др.); эти данные могут быть использованы и для интерпретации ртутных ореолов.

В ряде случаев описанная выше литологическая приуроченность ртути в ореолах затушевывается структурными факторами. К их числу относится наличие зон разломов, контактных зон с интрузивными телами и т. д.

Большую роль играют разломы. В пределах месторождений содержания ртути по зонам разломов обычно выше, чем содержания ее во вмещающих породах (на величину от полпорядка до 2—3 порядков) и варьируют в широких пределах: от миллионных до десятых долей процента. Величина содержаний ртути по зонам нарушений зависит от ряда причин: от вещественного состава руд месторождения, от того, расположены ли разломы в рудных полях сульфидных месторождений или за их пределами, от наличия или отсутствия сульфидной минерализации по разломам, возраста нарушений по отношению к сульфидному оруденению и ряда других причин. Так, например, в пределах ртутных и ртутно-сурьмяных месторождений содержания ртути по разло-



Фиг. 61. Графики распределения ртути через участок Никитовского рудного поля

а — по песчанникам; б — по сланцам

Частота встречаемости проб пород, содержащих ртуть, в зависимости от их литологических особенностей

а) Никитовское рудное поле

Порода	Число проб, %					
	$<(1-2) \cdot 10^{-6}\%$	$n \cdot 10^{-6}\%$	$n \cdot 10^{-5}\%$	$n \cdot 10^{-4}\%$	$n \cdot 10^{-3}\%$	$n \cdot 10^{-2}\%$
Угли	—	—	45	23	16	16
Песчаники	2	53	33	12	—	—
Сланцы	37	60	3	—	—	—

б) Кадамджайское рудное поле

Порода	Число проб, %			
	$<(1-2) \cdot 10^{-6}\%$	$n \cdot 10^{-6}\%$	$n \cdot 10^{-5}\%$	$n \cdot 10^{-4}\%$
Углисто-глинистые сланцы	—	—	87	13
Песчаники	—	23	38,5	38,5
Песчано-глинистые сланцы	—	18	67	15
Глинистые сланцы	1,5	37	59	2,5

в) Месторождение Безьянное

Порода	Число проб, %			
	$<(1-2) \cdot 10^{-6}\%$	$n \cdot 10^{-6}\%$	$n \cdot 10^{-5}\%$	$n \cdot 10^{-4}\%$
Конгломераты	4	38	29	29
Песчаники	40	30	30	—
Известняки	—	71	29	—
Песчано-глинистые сланцы	40	40	20	—

г) Месторождение Кан

Порода	Число проб, %		
	$<1 \cdot 10^{-5}\%$	$n \cdot 10^{-5}\%$	$n \cdot 10^{-4}\%$
Серпентиниты	60	36	4
Блоки (ксенолиты) осадочных и изверженных пород	28	69	3

мам обычно равны  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ , тогда как в пределах нетрутных (сурьмяных и полиметаллических) месторождений они значительно ниже и обычно равны  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$ . Разломы, по которым развита сурьфидная минерализация, естественно, характеризуются более высокими содержаниями ртути, чем разломы, по которым видима минерализация не наблюдается. И, наконец, только те разломы характеризуются повышенными содержаниями ртути, которые имеют дорудный или внутрирудный возраст; в послерудных нарушениях отмечаются лишь фоновые содержания. Все приведенные выше данные по распределению ртути в разломах позволяют рекомендовать ртутнометрическую съемку при геологическом картировании в районах сульфидных месторождений для выявления и трассирования слабовыраженных и труднопрослеживаемых разломов. Кроме того, наличие или отсутствие повышенных содержаний ртути в пределах разломов может быть дополнительным аргументом при установлении возраста нарушения по отношению к сульфидному оруденению (Озерова, 1962).

Этот метод, в частности, используется на ртутном месторождении Идрия в Югославии (Версе, 1965).

Повышенные содержания ртути по разломам значительно изменяют картину литологической приуроченности ртути в ореолах. Так, например, на сурьмяном месторождении Кадамджай в глинистых сланцах, которые неблагоприятны для локализации ртути в ореолах, иногда определялись значительные содержания ртути по зонам трещиноватости и разломам.

Что касается зон контактов с интрузиями, то в них по ослабленным участкам происходило интенсивное проникновение ртути, поэтому они характеризуются повышенными содержаниями этого элемента. Примером является район месторождения Большой Шаян (Закарпатье).

На распределение ртути в ореолах оказывает влияние и ряд других факторов. Очевидную роль играет экранирование. Для одних и тех же литологических разностей пород содержание ртути будет различным в зависимости от наличия или отсутствия экрана во время рудообразования. Этой причиной, возможно, объясняется различие в содержаниях ртути в рудовмещающих гранодиоритах на месторождении Большой Шаян. В том случае, когда они во время рудообразования выходили на поверхность, содержания ртути в них составляли обычно миллионные доли процента, до  $(1-2) \cdot 10^{-5}\%$ ; в тех же случаях, когда гранитоиды экранировались глинистой толщей, содержания ртути в них поднимались до десятитысячных и даже тысячных долей процента.

Влияние глубины залегания рудной залежи на распределение ртути в поверхностном ореоле сказывается в том, что с увеличением глубины залегания рудной залежи уменьшаются со-

Зависимость содержания ртути в поверхностном ореоле от глубины залегания рудной залежи на месторождении Хайдаркан

Место взятия проб	Глубина залегания рудной залежи по отношению к месту отбора проб, м	Число проб, %				
		$n \cdot 10^{-10}\%$	$n \cdot 10^{-9}\%$	$n \cdot 10^{-8}\%$	$n \cdot 10^{-7}\%$	$n \cdot 10^{-6}\%$
Главное поле, поверхность	до 10	—	30	30	20	20
Кара-Арча, поверхность	—	—	50	37	13	—
Промежуточное поле, штольня	—	—	30	53	17	—
Промежуточное поле, поверхность	50—100	—	86	14	—	—
Центральный конус, штольня	550	36	57	7	—	—
Центральный конус, поверхность	700	60	60	—	—	—

держания ртути. Так, например, на ртутно-сурьмяном месторождении Хайдаркан (табл. 67) на участках, где рудная залежь находится на глубине до 10 м, содержания ртути в поверхностном ореоле равны  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ ; в том случае, если глубина рудной залежи 50—100 м, содержания ртути уменьшаются до  $n \cdot 10^{-4}\%$ ; и, наконец, для глубины залегания рудной залежи 550—700 м содержания ртути в поверхностном ореоле наиболее низкие,  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$ .

При изучении нертутных объектов, где контрастность ореолов по сравнению с фоном невелика, а в пределах ореолов отмечаются фоновые значения ртути, большое значение приобретает установление фона и интерпретация его с генетических позиций: являются ли повышенные содержания в области фона следствием регионального заражения ртути при гидротермальном процессе или их появление связано с процессами формирования вмещающих пород вне связи с рудообразованием. Такой интерпретации помогает знание особенностей распределения ртути в образованиях магматического и осадочно-метаморфического процессов. Как было показано в предыдущих главах, эти процессы ведут не только к рассеянию, но и к концентрации ртути в подобного рода образованиях. Такими концентраторами ртути могут, например, быть сульфиды осадочных и метаморфических пород, для которых обоснован немагматический источник металлов, а также горючие сланцы, марганцевые и железные руды и т. д. Не зная этих особенностей накопления ртути, можно ошибочно интерпре-

тировать их как результат сорбции ртути углистым веществом и гидроокислами железа и марганца, а также как соосаждение с сульфидами в гидротермальном рудном процессе.

Связь ртути с теми или иными минералами в ореолах рассеяния изучена недостаточно. Ртуть в ореолах находится в виде мельчайших выделений ртутных минералов, в виде примесей в сульфидах, жильных минералах и т. д. Среди ртутных минералов это — киноварь и первичная самородная ртуть. К нертутным сульфидам, с которыми связана ртуть, относятся антимонит, сфалерит, галенит, блеклая руда, пирит, реальгар, аурипигмент и др. Часть ртути, очевидно, связана с нерудными гидротермальными минералами и в первую очередь с карбонатами и глинистыми минералами, широко распространенными во вмещающих породах на месторождениях. Но во многих случаях в породах, содержащих повышенные содержания ртути, не отмечается никаких гидротермальных минералов, которые не выявляются даже после отмывки больших навесок пород. Часть этой ртути, очевидно, находится в сорбированном состоянии. В этом отношении показательны эксперименты Янда и Шроль (Janda, Schroll, 1959), свидетельствующие о сорбционной способности углей, и данные А. А. Саукова (1946) и Н. Х. Айдиньян и др. (1963) о сорбции других типов пород. Перспективным представляется метод изучения форм нахождения ртути путем дифференциального нагревания. Он применяется в различных модификациях: селективное прокаливание дубликатов одной и той же пробы до различных температур с последующим определением ртути количественным спектральным или химическим анализом (Федорчук, 1961; Быковская, 1971), испарение ртути из пробы в электрической дуге с развернутой съемкой на движущуюся пластинку (Новохатский, Калинин, 1952; Китаев и др., 1968), ступенчатое и непрерывное нагревание проб с использованием атомно-абсорбционной техники (Фурсов, Степанов, 1968; Степанов, 1971; Bradshaw, Koksoy, 1968) и т. д. Сравнение проводится с эталонными соединениями ртути, изученными в тех же условиях. Получены интересные данные, хотя они далеко еще не всегда расшифровываются однозначно, и здесь предстоят серьезные исследования. Однако и на данном этапе получена важная информация. Для одного из полиметаллических месторождений Рудного Алтая показано распределение различных форм ртути в вертикальном разрезе: среднетемпературная составляющая, соответствующая, по-видимому, киновари, присутствует повсеместно, а низкотемпературная — только в надрудной зоне (Степанов, 1971). На ртутном месторождении Халикой в Турции установлено, что сульфид ртути — основная форма вблизи рудной зоны, и роль ее уменьшается по мере удаления от этой зоны; на втором месте по значению находятся ртуть, входящая в решетку породообразующих минералов и  $HgCl_2$  (Bradshaw, Koksoy, 1968). На возможный изомор-

физм ртути с  $\text{Ca}^{2+}$  в породообразующих минералах указывал еще А. А. Сауков (1946).

Заканчивая описание первичных ореолов рассеяния ртути, приведем некоторые практические рекомендации по применению их при поисковых работах. Первичные ореолы рассеяния ртути могут быть использованы на различных стадиях геологического изучения площади: как при мелкомасштабных, так и при крупномасштабных исследованиях. Причем во всех случаях обязательно проведение ртутнометрических работ в сочетании с другими геохимическими, геологическими и геофизическими методами. Кроме того, использование данных о первичных ореолах рассеяния возможно лишь при условии достаточно хорошей обнаженности пород.

Наиболее оптимальными масштабами использования ртутных ореолов рассеяния для поисков являются масштабы 1 : 50 000—1 : 25 000 и 1 : 5000—1 : 2000. Но ртутные ореолы рассеяния могут быть использованы и при более мелких масштабах, например 1 : 200 000—1 : 100 000, для выяснения металлогенических особенностей изучаемой площади. Опробование в последнем случае следует производить по ряду разрозненных профилей, пройденных вкрест залегания пород. При этом в первую очередь должны быть опробованы разломы, зоны трещиноватости и брекчирования. Расстояния между точками опробования в среднем должны быть 50—200 м. Несмотря на такое разреженное опробование, можно считать, что ртутный ореол не будет пропущен, так как ширина его на изученных ртутных, сурьмяных и полиметаллических месторождениях обычно 1—2 км. Выявление ртутных аномалий, наряду с благоприятными геологическими факторами, дает возможность высказать предположение о наличии в районе сульфидного оруденения. О вещественном составе оруденения можно судить по общеметаллогеническим соображениям, и, в частности, по типу известной рудной минерализации в рассматриваемой области. Некоторым дополнением к этому могут служить данные изучения элементов-примесей в рудах и минералах уже известных рудопроявлений и величины содержания ртути в ореолах, выявленных на новых площадях. Как было показано выше, содержания ртути в ореолах довольно четко различаются для ртутных и нертутных объектов; в первом случае они будут выше, чем во втором, приблизительно на порядок. Правда, последнее может быть затушевано рядом обстоятельств: глубиной залегания рудной залежи, литологическим составом вмещающих пород и т. д.

Следующий этап использования ртутных ореолов рассеяния соответствует поискам в масштабах 1 : 50 000—1 : 25 000. Постановка ртутнометрических работ в этом масштабе может способствовать выделению рудных узлов, кулис, рудоносных зон. Эта работа осуществляется на перспективных площадях, выделен-

ных на прогнозных картах того же масштаба. Предварительно должно быть проведено геохимическое изучение уже известных в районе подобных рудоносных структур, чтобы выявленные при этом закономерности можно было использовать при расшифровке аномалий на новых площадях. Опробование при поисках масштабов 1 : 50 000—1 : 25 000 должно быть площадным, но при этом не следует стремиться к отбору проб по правильной сетке. Если для ртутных месторождений, ореолы которых резко выделяются по сравнению с фоном, использование правильной сетки существенно не скажется, то для других сульфидных месторождений (сурьмяных, полиметаллических, колчеданных и др.), где ореолы более разреженные и где основная масса проб с повышенными содержаниями приурочена к зонам разломов, это может затруднить интерпретацию ореолов. Поэтому во всех случаях обязательно опробование всех разломов, зон дробления и трещиноватости. Кроме того, необходимо в первую очередь обратить внимание на породы, литологически благоприятные для локализации повышенных содержаний ртути в ореолах. Как было показано выше, среди осадочных пород лучшими аккумуляторами ртути в ореолах являются прежде всего угли и углисто-глинистые сланцы, а затем — песчаники, конгломераты и известняки. В ряде случаев песчаники, конгломераты и известняки лучше обнажаются в рельефе, чем угли и углисто-глинистые сланцы, тогда они в первую очередь опробуются при поисках. Из всего изложенного следует, что расстояния между пробами не могут быть постоянными и выбираются, исходя из геологических особенностей изучаемой площади. Весьма ориентировочно можно предложить опробование в среднем через 15—40 м. При поисках масштабов 1 : 50 000—1 : 25 000 важное значение приобретает определение в пробах не только ртути, но и других халькофильных элементов. При работах такого масштаба ореолы этих элементов могут быть уже выявлены. Кроме того, некоторую помощь при поисках ртутных и полиметаллических месторождений могут оказать данные по содержанию ртути в гидротермальных нерудных минералах, которые различны для безрудных и рудных площадей. Это показательно для кальцитов, распространенных на ртутных и полиметаллических месторождениях, и для диккитов ртутных месторождений.

Перспективные структуры, установленные при поисковых работах масштабов 1 : 50 000—1 : 25 000, подвергаются более детальному геолого-геохимическому опробованию в масштабе 1 : 2000—1 : 5000. В этом случае, так же как и при поисках масштабов 1 : 50 000—1 : 25 000, исключительно важны результаты проведения геохимических работ на уже известных объектах. Предварительными работами нужно попытаться решить такие вопросы, как зависимость содержаний ртути в поверхностных выходах от структуры участка, от глубины залегания рудной зале-

жи, вертикального размаха рассеяния ртути в ненарушенных породах, выявить ореолы рассеяния других элементов и взаимоотношения их с ореолами рассеяния ртути и т. д. Опробование новых участков может быть как площадным по поверхности, так и по профилям скважин. Расстояния между пробами при этом сгущаются от 10—15 до нескольких метров. Применимость ртутных ореолов рассеяния при более крупномасштабных работах непосредственно при разведке месторождений в пределах рудных полей (ртутных и сурьмяных) показана в детальном работах Г. А. Тереховой (1966), Я. М. Грицюка, О. Г. Епифанцева и др.

Необходимо отметить, что масштабы геохимической съемки и густота отбора проб могут меняться в зависимости от геологических особенностей района и его геохимической изученности.

Кроме литохимического метода по первичным ореолам рассеяния, широко используются вторичные литохимические методы — по наносам, почвам, потокам рассеяния, водным взвесям; связи с первичными ореолами и собственно рудными телами здесь осложняются влиянием механической, химической и биохимической дифференциации вещества в зоне гипергенеза. Эти законы в общем случае детально изучены А. П. Солововым (1957), А. И. Перельманом (1968) и др. На рассмотрении этих ореолов мы останавливаться не будем, отметим только, что они используются для поисков сульфидных месторождений различного состава: ртутных, сурьмяных, медных, полиметаллических, молибденовых и др.

Гидрохимические ореолы рассеяния ртути используются менее широко и преимущественно на ртутных месторождениях. Есть обнадеживающие данные для использования ртутнометрического гидрохимического метода также для поисков сурьмяных, полиметаллических, медноколчеданных и молибденовых месторождений (Голева, 1968; Париров, 1968; Dall'Aglio, 1970; Непейна, Сотников, 1970). Содержание ртути в водах на ртутных месторождениях в большинстве случаев  $n \cdot 10^{-6}$  г/л, хотя встречаются и более низкие содержания,  $n \cdot 10^{-7}$  г/л; в единичных пробах отмечаются более высокие значения, до  $n \cdot 10^{-5}$  г/л. Такой предел содержаний одинаково выдерживается как для рудничных вод, так и для вод естественного грунтового потока и поверхностных речных вод, подпитываемых обогащенными ртутью грунтовыми водами. Эта особенность отмечалась в работе первых исследователей водных ореолов рассеяния ртути — А. А. Саукова, Н. Х. Айдиньян и В. И. Виноградова (1962) по данным изучения ртутных месторождений Средней Азии, Донбасса и Закарпатья, а также позднее в работах Ю. П. Суегина (1965) и Д. С. Мукимовой (1968, 1969<sub>1</sub>), Э. А. Суеркулова (1970<sub>2</sub>) по Средней Азии, В. В. Гецеу (1965), Б. З. Зауташвили (1966), А. Б. Островского и В. И. Баева (1967, 1969) по Кавказу, Ю. С. Парилова (1968) по Кузнецкому Алатау, Л. А. Непейной

и А. А. Оболенского (1970) по Горному Алтаю и т. д.; близкие цифры получены Г. А. Голевой (1963, 1968) для ртутных месторождений Закарпатья и Дальаглио (Dall'Aglio, 1968) для ртутных рудников Центральной Италии — Аббадиа Сан-Сальваторе и Сиеле. Таким образом, при низких абсолютных содержаниях ртути в водных пробах на ртутных месторождениях — невелики и относительные различия между фоновыми и аномальными ее количествами; иногда они различаются только в два раза.

Такая ограниченная миграция ртути в природных водах объясняется высокими сорбционными свойствами многих веществ окружающей среды по отношению к ртути. И хотя киноварь и металлическая ртуть хорошо переходят в водный раствор, эта ртуть далеко не мигрирует, а сразу же сорбируется природными соединениями, к числу которых относятся глины, почвы, гидраты окислов железа и алюминия, гидрат двуокиси марганца, глинистые сланцы, алевролиты, мергели и другие, что подтверждается опытами А. А. Саукова (1946) и Н. Х. Айдиньян (Айдиньян, Белавская, 1963) по сорбции ртути<sup>1</sup>. Эти данные хорошо согласуются с природными фактами. Например, на Никитовском месторождении в Донбассе содержания ртути в рудничных водах не превышают  $(1-3) \cdot 10^{-6}$  г/л, в то время как в минеральных новообразованиях, отобранных в месте выхода или стока воды (глинистых натеках, гидроокислах железа), ртуть фиксируется в повышенных количествах до  $n \cdot 10^{-3}\%$ . Подобная же картина наблюдается в Вышковском рудном поле в Закарпатье (Сауков, Айдиньян, Виноградов, 1962). Часть ртути, перешедшая в раствор, может восстановиться до самородной ртути, чему способствует наличие в растворе сульфата закиси железа, и в дальнейшем она мигрирует уже в газовой фазе.

Несмотря на небольшие относительные различия между фоновыми и аномальными содержаниями ртути в природных водах, изучение водной миграции ртути дает некоторую дополнительную информацию, поэтому ртуть следует включить в число элементов-индикаторов при гидрохимических поисках; но самостоятельного значения этот метод иметь не может.

Газортутный метод поисков месторождений пока недостаточно разработан. Он применяется при опробовании почвенного и атмосферного воздуха. В последнем случае опробование производится как непосредственно у поверхности Земли, так и из движущегося автомобиля и с борта самолета. Впервые газортутный метод применили сотрудники Всесоюзного института техники разведки под руководством Е. А. Сергеева (1957) на Хайдарканском ртутно-сурьмяном месторождении. В настоящее время он разрабатывается у нас в СССР В. З. Фурсовым, И. И. Степановым (1966, 1968; Фурсов, 1970, 1971; Степанов и др., 1965),

<sup>1</sup> См. подробнее «Ртуть в зоне гипергенеза сульфидных месторождений».

Г. А. Карасиком, А. З. Анищенко, А. П. Большаковым (Карасик, 1967; Карасик и др., 1965, 1971; Анищенко и др., 1971), А. М. Эдельманом (1967, 1969, 1970) и И. А. Хайретдиновым (1969, 1971). За рубежом известны работы Хоукса и Виллистона (Hawkes, Williston, 1962), Джеймса и Уэбба (James, Webb, 1964), Маккарти и др. (McCarthy et al., 1970). Помимо ртутных месторождений есть обнадеживающие предпосылки для применения газортутного метода на свинцово-цинковых, медных, серебряных и золотых месторождениях.

Наименее изучен биохимический метод поисков ртутных месторождений по ртутным ореолам, что связано с методическими трудностями определения ртути в органических продуктах. Но предпосылки, и очень обнадеживающие, для разработки такого метода есть (см. «Ртуть в биосфере»). Изучение распределения ртути в растениях непосредственно в зоне ртутного месторождения проведено А. П. Большаковым, Н. И. Дьяковой, Л. И. Птушко и В. П. Щербаковым (1969); ими показано отчетливое накопление ртути в тысячелистнике и полыни, соответственно, до  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-5} \%$ . Заслуживают внимания также предварительные данные Д. П. Малюги, установившего, что увеличение содержания ртути в татарнике колючем — до  $3,3 \cdot 10^{-5} \%$  — связано с наличием ртутного оруденения.

### Некоторые методические вопросы

Для получения правильной и исчерпывающей информации по распределению ртути в ореолах необходимы ряд условий: правильный выбор метода анализа (с достаточной чувствительностью) и соблюдение необходимых предосторожностей при хранении проб и подготовке их к анализу.

Изучение литохимических первичных ореолов рассеяния ртути требует использования высокочувствительных методов определения ртути. К числу таких методов относятся атомно-абсорбционные, спектральные и химические — турбоколориметрический с реактивом Полежаева и дитизоновый. В настоящее время наиболее широко в практике геохимических поисков применяются атомно-абсорбционные и спектральные. Атомно-абсорбционные методы были разработаны независимо за границей Виллистоном и Джеймсом (Hawkes, Williston, 1962, James, Webb, 1964) и у нас в СССР И. И. Степановым, Ю. Н. Кузнецовым и В. З. Фурсовым (1965; Степанов, 1971). Высокочувствительный спектральный метод был впервые разработан Е. А. Сергеевым и П. А. Степановым (1957); известны различные модификации этого метода, видоизмененного другими исследователями. Поскольку спектральный метод является одним из ведущих методов при ртутно-метрических исследованиях, покажем применимость двух вариан-

тов метода Е. А. Сергеева и П. А. Степанова, различающихся чувствительностью определения, — соответственно,  $(3-5) \cdot 10^{-5}$  и  $(1-2) \cdot 10^{-6}\%$ , а также величиной навески пробы и временем фотографирования спектра (в первом варианте оно в 4 раза меньше, чем во втором), для изученных нами ртутных, сурьмяных и полиметаллических типов месторождений. Для этого сопоставим число проб пород (в %), содержащих ртуть, при двух различных вариантах анализа.

	Число проб с содержанием > $5 \cdot 10^{-5}\%$	Число проб с содержанием > $(1-2) \cdot 10^{-6}\%$
Ртутные месторождения . . . . .	10—75	70—100
Сурьмяные . . . . .	7	99
Полиметаллические . . . . .	10—25	75—100

Из этих данных следует, что при использовании варианта метода с чувствительностью определения  $(3-5) \cdot 10^{-5}\%$  только на ртутных месторождениях в ряде случаев возможно выявление ртутных ореолов рассеяния; на месторождениях других типов (сурьмяных и полиметаллических) ореолы рассеяния ртути практически не будут обнаружены. Это подтверждается следующими примерами. Так, на сурьмяном месторождении Кадамжай при анализе пород с чувствительностью  $5 \cdot 10^{-5}\%$  ртуть не была отмечена по ряду рудных скважин, а при анализе по более высокочувствительному варианту метода по тем же скважинам был выявлен четкий ореол рассеяния ртути. Другим примером может служить полиметаллическое месторождение Безымянное в Ферганском Каратау, где при использовании методики с низкой чувствительностью ореол рассеяния ртути почти совпадает с зоной месторождения и с ореолами рассеяния других халькофильных элементов, а при использовании более высокочувствительного метода распространяется на 1,8 км, превышая по ширине зону месторождения в десятки раз. Что касается сульфидных месторождений других типов: колчеданных, касситерито-сульфидных и других, то и для них так же отчетливо выявляется необходимость использования высокочувствительных методов определения ртути. Это необходимо всегда иметь в виду также при рассмотрении литературных данных по ореолам рассеяния ртути. И, в частности, описанные для некоторых полиметаллических месторождений небольшие по размерам ртутные ореолы обусловлены применением низкочувствительного метода анализа (Григорьев и др., 1971). Таким образом, для всех нертутных объектов необходимо использование методов с чувствительностью определения ее не ниже  $(1-2) \cdot 10^{-9}\%$  и только для ртутных месторождений в некоторых случаях применима методика с чувствительностью  $(3-5) \cdot 10^{-5}\%$ .

При проведении гидрохимических поисков нужно иметь в

Содержание ртути в воде (в  $10^{-6}$  г/л)

Место взятия пробы воды	Вода подкис- ленная	Вода неподкис- ленная	Десорбировано из бутылок
Ока	1,0	0,6	—
»	1,6	0,8	—
Волга	1,0	0,7	—
»	1,5	0,4	—
»	1,8	0,8	0,12
Дон	1,6	0,8	—
«	6,0	0,6	—
Быстрая	1,0	0,7	—
Северный Донец	1,0	0,5	—
Миус	2,0	0,4	—
Днепр	1,0	0,6	—
«	1,3	0,8	—
Сула	1,5	0,7	—
Десна	1,0	0,1	1,2
Сож	0,8	0,4	—
Западная Двина	0,8	0,8	—
Азовское море	2,0	0,9	1,0

виду, что в стеклянных бутылках может происходить сорбция ртути стеклом, что ведет к занижению определяемого ее количества (табл. 68). Сорбция отмечалась нами также в полиэтиленовых бутылках, особенно заметная при больших содержаниях ртути. Аналогичную картину наблюдали Хинкл и Леарнд (Hinkle, Learned, 1969). Поэтому, чтобы избежать ошибок, воду при отборе необходимо подкислять  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и как можно скорее анализировать.

Существенное значение для определения действительных содержаний ртути имеет подготовка проб к анализу. При высушивании донных осадков (обычный подогрев до  $80^\circ\text{C}$ ) происходит потеря ртути от 15 до 50%. В пробах, измельченных до 0,1 мм, определяется лишь 50% ртути, по сравнению с теми же пробами, истертыми до пудры (Koksoy et al., 1967).

Наконец, важное значение имеет хранение проб. Содержание ртути в пробах пород после длительного их хранения может существенно измениться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Увеличение содержаний ртути наблюдалось нами в двух случаях: при совместном хранении проб, имеющих низкие содержания ртути, с пакетами проб, характеризующихся повышенными ее содержаниями, и при хранении проб в лабораториях, где применяется металлическая ртуть.

В первом случае пакеты с растертыми пробами метаморфических и песчано-глинистых осадочных пород находились в течение 1,5 лет в контакте с пробами из одного ртутного рудопроявления: максимальная температура в помещении достигала 30—35°С. Метаморфические породы по результатам анализа непосредственно после отбора проб содержали ртуть в количестве миллионных долей процента, редко до  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Осадочные породы характеризовались первоначально еще более низким ее содержанием ( $5 \cdot 10^{-7}$ — $3,5 \cdot 10^{-6}\%$ ). В то же время пробы с ртутного проявления имели содержания ртути в основном  $n \cdot 10^{-4}$ , реже  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ . Совместное их хранение привело к тому, что в 2/3 проб метаморфических и осадочных пород количество ртути заметно возросло. Иногда обогащение ртутью было довольно значительным и достигало 10 и даже 100 раз (фиг. 62). Интересно отметить, что среди различных литологических типов пород только метаморфизованные доломиты не обогащались ртутью<sup>1</sup>. Все другие изученные породы накапливают ртуть; к ним относятся неметаморфизованные песчанистые и глинистые породы с различным соотношением песчаного и глинистого материала и метаморфические породы (аркозовые песчаники, биотито-кварцевые сланцы, кварциты безрудные и с гематито-магнетитовым оруденением); при этом глинистые породы, казалось бы, наиболее благоприятны для сорбирования газообразной ртути, не показывают заметного накопления по сравнению с другими породами. Проведенное повторное дробление образцов из штуфов, которые хранились изолированно от проб с высоким содержанием ртути, и определение в них ртути, показали, что содержания ее во вновь раздробленных пробах соответствуют первоначальным цифрам в пределах точности метода. Очевидно, накопление ртути в пробах с первично низким ее содержанием происходило из газовой фазы, куда она выделяется из обогащенных проб вулкана Менделеева; в последних она находится в виде собственных минералов — киновари и метациннабарита, в виде примесей в сульфидах железа, которые в этих пробах чрезвычайно неустойчивы и разлагаются с выделением ртути, и в других формах.

Аналогичное явление — увеличение содержания ртути в пробах наблюдали и английские исследователи (Koksoy et al., 1967), которые по данным пяти определений показали, что содержание ртути в образце, первоначально составляющее  $2,2 \cdot 10^{-5}\%$ , увеличилось на 25% при контакте пробы в течение месяца при комнатной температуре с образцом, содержащим  $8 \cdot 10^{-4}\%$  ртути.

Высокую сорбирующую способность углей по отношению к парообразной ртути отмечали Янда и Шроль (Janda, Schroll, 1959). Они выдерживали грубоизмельченные пробы каменного

<sup>1</sup> Возможно, это связано с небольшим числом анализов, выполненных для доломитов.

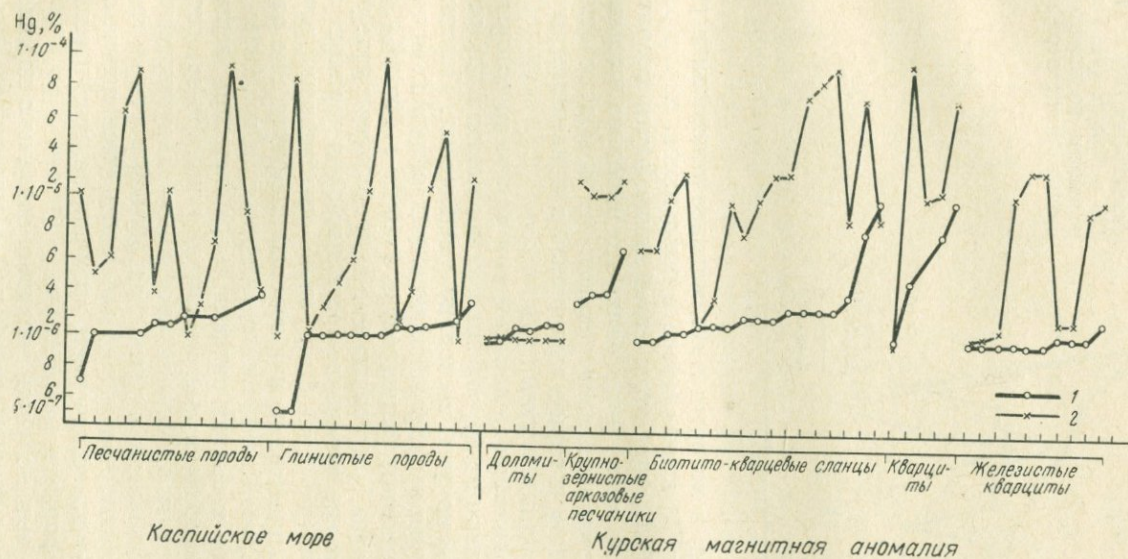
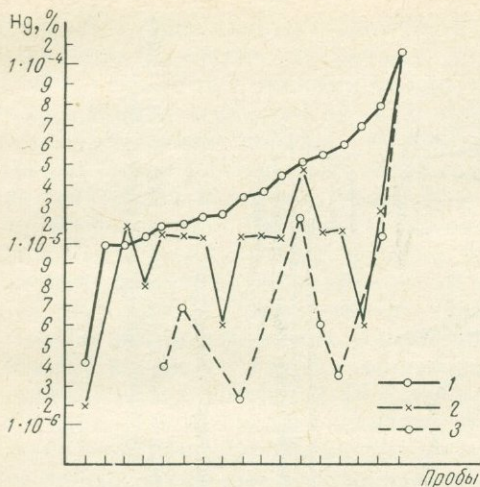


Рис. 62. Графики распределения ртути в породах по данным определения в январе 1967 г. (1) и июне 1968 г. (2). Пробы расположены по порядку возрастания в них содержания ртути в различных литологических разновидностях пород



Фиг. 63. Графики распределения ртути в почвах по данным определения 1963 г. (1), 1966 г. (2) и 1968 г. (3). Пробы расположены по порядку возрастания в них содержания ртути

угля и графита, в которых максимальное содержание ртути составляло  $3 \cdot 10^{-4}$  %, в эксикаторе в присутствии паров ртути при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ ; при этом содержание ртути возрастало до  $0,05$ — $0,1$  %. Они также указывали, что наиболее высокие содержания ртути в проанализированных ими графитах отмечаются для тех образцов, которые находились в коллекциях музеев совместно с образцами ртутных руд.

Другая картина наблюдалась нами для почв, которые хранились изолированно от других проб; содержание в них ртути также изменилось, но уже в сторону уменьшения. Первоначально содержание ртути в проанализированных образцах почв составляло в подавляющем большинстве  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  % (Айдиньян и др., 1964). Через 5 лет почти в 75 % проб содержание уменьшилось; максимальное изменение составило один порядок (фиг. 63). Некоторые из этих проб были вновь проанализированы через 2 года и в большинстве из них содержание ртути еще раз уменьшилось в 2—5 раз. Как известно (Айдиньян и др., 1964; Махонина, 1967), ртуть в почвах связана с органическим веществом и коллоидами гидроксида железа и алюминия. По-видимому, восстановлением ртути органикой, частичным разрушением ртутьорганических комплексов, а также десорбцией ртути из гидрооксидов железа и алюминия можно объяснить уменьшение содержания ртути в почвах с течением времени, за счет перехода ее в газообразную форму и рассеивания.

Описанные выше случаи, очевидно, связаны с хорошо известным свойством ртути и ее соединений — летучестью. Сама порода и бумажная упаковка не являются препятствием для ее миграции, известна высокая проникающая способность паров ртути, поэтому рекомендуется производить определение ртути вскоре после отбора проб, а при хранении внимательно следить за тем, чтобы не произошло вторичного заражения.

## ВЫВОДЫ

На основе изложенного выше фактического материала и его обсуждения можно сделать некоторые выводы, в том числе и такие, которые наряду с теоретическими могут представлять и известный практический интерес. Отметим некоторые из них.

1. Н. Х. Айдиньян разработаны высокочувствительные колориметрические методы определения ртути, позволяющие определять ртуть практически в любом объекте земной коры.

2. Установлены более высокие концентрации ртути в каменных метеоритах по сравнению с содержанием ее в магматических горных породах — примерно на два порядка, при этом в отличие от горных пород отмечается большой разброс цифр внутри отдельных классов, групп и подгрупп метеоритов. Наиболее высокие значения ртути наблюдаются в углистых хондритах, где они достигают 0,05%; появление столь высоких содержаний ртути при чрезвычайно широком разбросе цифр — в десятки тысяч раз — допустимо объяснить процессами, аналогичными пневматолитовым и гидротермальным в земных условиях. Наиболее низкие содержания ртути (меньше, чем кларк земной коры) зафиксированы в железных метеоритах.

Наличие высоких концентраций ртути в каменных метеоритах позволяет предполагать как одну из гипотез столь же высокие ее содержания в мантии Земли. Если продолжить аналогию дальше, можно считать, что распределение ртути в глубоких частях Земли чрезвычайно неоднородно, подобно тому, как это отмечается в каменных метеоритах. Низкие содержания ртути в железных метеоритах позволяют предполагать столь же низкие ее содержания в ядре Земли.

3. Содержания ртути в изверженных породах Земли различны. В ультраосновных и генетически связанных с ними основных породах из различных геотектонических провинций — древних кристаллических щитов, зон активизации платформ, подвижных поясов и рифтовых зон океанов — они чрезвычайно малы; сред-

нее  $\sim 3 \cdot 10^{-6}\%$ . Такой же порядок цифр отмечается в океанических базальтоидах. Для андезит-базальтового магматизма содержание ртути в общем несколько выше; среднее содержание ртути в Курило-Камчатской вулканической зоне  $6,5 \cdot 10^{-6}\%$ . Содержание ртути в гранитоидах в среднем находится примерно на этом же уровне. Щелочные породы не отличаются заметным образом по содержанию ртути от изверженных пород — кислых или основных, с которыми они генетически связаны.

Различные дифференциаты одного и того же магматического очага не различаются существенно по содержанию ртути. Это видно на примере андезито-базальтовых пород Курило-Камчатской вулканической зоны, ультраосновных и основных интрузий древних кристаллических щитов, гранитоидов и т. д.

4. Данные по распределению ртути в различных типах изверженных пород, для которых по ряду геологических и геохимических соображений в качестве первоисточников предполагается подкорковое вещество, позволяют высказать некоторые соображения о распределении ртути в глубоких геосферах. Чрезвычайно низкие содержания ртути в ультраосновных и генетически с ними связанных основных породах континента, а также в ксенолитах перидотитов и эклогитов диатремовых трубок позволяют допустить аналогично низкие содержания ртути и в верхних горизонтах мантии; об этом также свидетельствуют низкие содержания ртути в океанических базальтоидах, которые рассматриваются в качестве первичных, имеющих источник в астеносфере. Но, если справедливо предположение, что состав каменных метеоритов отражает состав мантии Земли, то можно думать, что более глубокие части мантии обогащены ртутью, а верхние дегазированы ее.

5. Кларк ртути существенным образом зависит от оценки распределения изверженных пород. Если принять, что земная кора сложена поровну гранитоидами и океаническими базальтоидами, тогда кларк ртути будет несколько ниже, чем это считалось ранее, так как океанические базальтовые породы характеризуются пониженными содержаниями ртути. В этом случае кларк ртути может быть оценен примерно в  $4,5 \cdot 10^{-6}\%$ , считая, что среднее содержание ртути в гранитоидах  $6 \cdot 10^{-6}$ , а в океанических базальтоидах около  $3 \cdot 10^{-6}\%$ .

6. Среди изученных осадков современных морей и океанов повышенными содержаниями ртути выделяются Атлантический океан и Черное море. С точки зрения сопоставления с осадками прошлых эпох более интересными являются данные по морской седиментации, так как аналогов океанических осадков в ископаемом состоянии неизвестно. В осадках Черного моря содержание ртути в среднем близко  $6 \cdot 10^{-5}\%$ , в осадках Каспийского и Охотского морей оно значительно ниже. Причина повышенных содержаний ртути в осадках Черного моря заключается в значи-

тельном сероводородном заражении бассейна, способствующем высаживанию ртути совместно с сульфидами железа.

В поверхностном слое осадков современных морей и океанов ртуть выявляет тесную связь с глинистой фракцией этих осадков, где она сорбируется глинистыми частицами, либо сосаждается с сульфидами железа. Но уже при процессах раннего диагенеза, еще в рыхлом осадке происходит процесс перераспределения ртути, отчетливо фиксируемый по колонкам осадков: связь ртути с глинистой фракцией утрачивается и наблюдается концентрация ее в диагенетических конкрециях гидроокислов марганца и барита. Более поздние процессы диагенеза и эпигенеза приводят к дальнейшему ее перераспределению. Эти процессы особенно существенно сказываются в осадках, обогащенных ртутью, типа черноморских, когда происходит значительное высвобождение ртути; образующиеся из такого типа осадков осадочные породы обедняются ртутью в несколько раз.

7. В осадочных породах содержание ртути зависит от доли участия в них вулканогенного материала. Для пород нормально-осадочного литогенеза оно в среднем  $3,3 \cdot 10^{-6}\%$  (Русская платформа), для пород вулканогенно-осадочного литогенеза, где вулканический материал резко преобладает, оно повышается до  $9 \cdot 10^{-6}\%$  (Восточно-Камчатский прогиб). В обоих типах литогенеза не наблюдается приуроченности ртути к какому-либо одному из главных типов осадочных пород: песчаным, глинистым или карбонатным. Обогащение ртутью отмечается в горючих сланцах, некоторых железных и марганцевых рудах, бокситах, нефтях, полиметаллических рудах предположительно осадочного (спорного) генезиса и ряда других образований.

Фациально-климатические условия формирования осадочных пород не сказываются заметно на распределении ртути в главных типах пород: песчаных, глинистых и карбонатных. Поскольку породы, обогащенные ртутью (горючие сланцы, марганцевые, железные руды и бокситы), формируются в гумидных условиях, последние более предпочтительны для накопления ртути, чем аридные.

8. Имеющиеся данные о поведении ртути при процессах прогрессивного метаморфизма как регионального (КМА, Кривой Рог), так и локального (Иртышская зона смятия), не дают основания предполагать значительную ее миграцию в этих процессах. Как для метаморфических пород, образовавшихся по породам различного исходного состава, так и для метаморфических пород одного первичного состава, соответствующих по температуре различным ступеням метаморфизма, не установлено заметных различий в содержании ртути. Поэтому трудно предполагать образование значительных концентраций ртути при метаморфизме главных типов пород, таких как глинистых, песчаных и карбонатных. Некоторое значение в отношении высвобождения рту-

ти может иметь, по-видимому, метаморфизм продуктов кор выветривания, окисных марганцевых, железных руд, бокситов и горючих сланцев, которые иногда обогащены ртутью.

9. Геохимические данные наряду с геологическими материалами позволяют считать, что источник ртути в гидротермальных растворах может быть полигенным в различных геологических условиях, но ведущее значение ювенильного очевидно. Ртуть, образующая крупные концентрации, приуроченные к зонам глубинных разломов (ртутные пояса), не связана с определенным типом магматических пород; ртутные эманации, возможно, выделяются по зонам глубинных разломов в период их активизации как продукт дегазации глубоких частей Земли.

Известны проявления ртутной или ртутьсодержащей минерализации, которая образуется в последние стадии рудного процесса в различных по составу месторождениях (полиметаллических, колчеданных, касситерито-сульфидных, медно-никелевых и других), сформировавшихся в непосредственной генетической связи с самыми разными типами изверженных пород, но масштабы проявления этой ртутной минерализации несоизмеримо меньше, чем для ртутных руд, приуроченных к региональным ртутным поясам.

Нельзя исключить возможность формирования ртутьсодержащей минерализации также за счет ртути, высвобождающейся при процессах диагенеза и эпигенеза первично обогащенных ею морских осадков, но как происходит этот процесс, пока не ясно. Поведение ртути при метаморфизме осадочных пород не дает основания предполагать значительную роль метаморфогенного источника ртути в рудообразовании.

Критериев переотложения ртутных руд на значительном удалении от месторождений с образованием новых промышленных концентраций, кроме россыпных, не известно; соответственно и о масштабах такого процесса судить трудно.

10. Изучение изотопного состава серы ртутных месторождений позволило установить, что для большинства исследованных объектов характерен очень широкий разброс изотопных отношений для сульфидной и сульфатной серы. Отмечается постоянство и значительное обогащение гидротермальной сульфатной серы тяжелым изотопом по отношению к сере парагенетически связанных с ними сульфидов, в среднем примерно на 20‰; а поскольку происхождение сульфатной и сульфидной серы в ртутных месторождениях взаимосвязано, можно полагать, что сульфидная сера образовалась в результате биогенного или абиогенного восстановления сульфатной серы осадочной толщи.

В некоторых месторождениях установлено значительное обогащение сульфатной и сульфидной серы тяжелым изотопом вследствие далеко зашедшего процесса восстановления первично сульфатной серы, в условиях, соответствующих ограниченному

запасу сульфатов. Для отдельных месторождений отмечен чрезвычайно «легкий» изотопный состав сульфидной серы. Предполагается, что в этом случае сероводород генерировался в непосредственной близости к зонам рудообразования; многократно повторяющиеся процессы окисления и восстановления серы привели к необычайно высокому изотопному фракционированию. Результаты изотопных исследований в этих случаях хорошо согласуются с геологическими и минералогическими данными по месторождениям.

Для ряда объектов характерен однородный изотопный состав сульфидной серы, близкий составу серы метеоритного троилита; здесь однозначность решения исключается — генерировалась ли сульфидная сера глубокими зонами Земли или возникла в земной коре.

11. Современные гидротермы Курило-Камчатской вулканической области, образующие ртутно-сурьмяно-мышьяковую минерализацию, по газовому составу относятся к сероводородно-углекислым водам области современного вулканизма и к азотным и углекислым термам области раннечетвертичного вулканизма.

Минерализация этих растворов составляет сотни миллиграммов и десятки граммов на литр. Значение рН растворов, из которых происходит непосредственное отложение ртутной минерализации, изменяется в широких пределах — от низких до 7—8,5, редко 9. Кислые растворы являются производными хлоридно-натриевых терм и связаны с их дегазацией и вскипанием.

Содержание ртути в современных термальных растворах обычно  $n \cdot 10^{-6}$  —  $n \cdot 10^{-5}$  г/л, реже  $n \cdot 10^{-7}$  г/л; по-видимому, оно не превышает  $n \cdot 10^{-4}$  г/л. При образовании ртутной минерализации из этих растворов происходит их обеднение ртутью в десятки раз.

12. Реально установлена газовая форма переноса ртути по наличию ее повышенных содержаний в вулканических газах и газах современных гидротерм в Курило-Камчатской вулканической области. Особенно обогащена ртутью газовая фаза в тех гидротермальных системах, где происходит современное отложение ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализации (вулкан Менделеева на острове Кунашир, кальдера Узон, Апапельские и Налычевские источники на Камчатке). Наиболее высокое содержание ртути в газовой фазе, зафиксированное нами, на три порядка выше, чем в атмосферном воздухе:  $7,5 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>.

Возможность газового переноса ртути и образования ртутных минералов из парогазовой фазы подтверждены минералогическими наблюдениями на ртутных месторождениях и в районах современного ртутного рудообразования. Это следует также из результатов экспериментальных исследований.

Есть данные, позволяющие считать, что ртутьсодержащие

газы не только сопровождают рудные растворы, но иногда являются самостоятельной формой переноса ртути.

13. При изучении распределения ртути в минералах эндогенных рудных месторождений различных типов — ртутных, сурьмяных, свинцово-цинковых, колчеданных, касситеритовых, молибденовых, медно-никелевых, карбонатитовых и других — установлена общая тенденция увеличения содержания ртути в «сквозных» минералах — от высокотемпературных магматических и гидротермальных месторождений к низкотемпературным, ртутно-сурьмяным. Выделены минералы-концентраторы ртути: среди сульфидов — блеклые руды, сфалерит, антимонит, пирит, галенит, реальгар, а из нерудных — барит и в значительно меньшей степени флюорит и кальцит. Показана зависимость содержания ртути от наличия или отсутствия других минералов-концентраторов и соотношения между ними.

Установлено изоморфное вхождение ртути в такие минералы, как сфалерит, антимонит, реальгар, пирит и барит методами расчета параметров ячейки, ядерно-квадрупольного резонанса, с помощью рентгеноспектрального микроанализатора и т. д. Показано, что повышенные концентрации ртути в антимоните, пирите и сфалерите заметно изменяют их оптические свойства (показатель отражения).

14. В зоне гипергенеза сульфидных месторождений происходят значительные по масштабу процессы перераспределения ртути за счет миграции ее в твердой, жидкой, газообразной фазах и с живым веществом. Однако, все эти процессы, за исключением механического разрушения, не приводят к существенному выносу ртути за пределы месторождения, поскольку ртуть, перешедшая в водный раствор или в газообразное состояние, связывается новообразованными минералами, сорбируется различными природными образованиями, усваивается растениями в пределах рудного поля. И только механическое разрушение может привести к выносу ртути далеко за пределы месторождения и формирования новых ее промышленных концентраций, в виде киноварных россыпей.

15. Содержание ртути в атмосферном воздухе составляет в основном  $n \cdot 10^{-9}$  —  $n \cdot 10^{-8}$  г/м<sup>3</sup> и зависит от многих факторов: сезонных колебаний температуры, притока океанического воздуха, скорости ветра, количества пыли в атмосфере и ряда других.

Определение ртути в водах морей, океанов, а также озерах и речной сети позволило установить, что содержание ртути в гидросфере, по крайней мере, на порядок выше, чем это считалось ранее, и составляет десятимиллионные и первые миллионные грамма на литр.

Следует отметить огромную роль живого вещества в миграции ртути. Оно играет важную роль в гидросфере, в значительной мере определяя круговорот ртути, участвует в ее консервации

(горючие сланцы, нефти) и т. д. Некоторые факты, полученные в последние годы, позволяют предполагать также, что ртуть в малых количествах имеет важную, а может быть, жизненно необходимую физиологическую роль в организмах.

16. Чрезвычайно широкое рассеяние ртути в различных природных объектах и накопление ее в некоторых из них приводит к тому, что человек в процессе своей производственной деятельности высвобождает ее в количествах, представляющих угрозу для его здоровья. Ртуть выделяется в атмосферу и гидросферу при металлургической переработке различных руд, помимо собственно киноварных, в химической, коксохимической, нефтеперерабатывающей, газовой промышленности и т. д. На возможность хронического ртутного отравления рабочих металлургических предприятий, перерабатывающих нертутные сульфидные руды, впервые обратил внимание А. А. Сауков в 1946 г. В настоящее время «ртутная опасность» — серьезная проблема, которая рассматривается во многих странах мира и заслуживает самого пристального внимания.

17. Ртутнометрический метод поисков гидротермальных месторождений по первичным ореолам рассеяния ртути, предложенный А. А. Сауковым в 1946 г., получил широкую известность и в настоящее время используется для поисков месторождений различного состава: ртутных, сурьмяных, свинцово-цинковых, колчеданных, золотых и других. Ртутные ореолы относятся к числу наиболее протяженных среди ореолов рассеяния халькофильных элементов. Они могут быть использованы на различных стадиях геологического изучения площади как при мелкомасштабных, так и крупномасштабных исследованиях. Но для их выявления необходимо применение высокочувствительных методов анализа: для нертутных объектов с чувствительностью не ниже  $(1-2) \cdot 10^{-6}\%$ , для ртутных месторождений в ряде случаев возможно применение методики с определяемым минимумом в  $(3-5) \cdot 10^{-5}\%$ .

Необходимо обращать самое тщательное внимание на подготовку пород к анализу и хранению проб, поскольку несоблюдение определенных предосторожностей может привести к искажению результатов. В частности, установлено, что при долгом совместном хранении проб, содержащих повышенные количества ртути, с пробами, имеющими ее низкие содержания, происходит обогащение одних и обеднение других.

18. Известные к настоящему времени данные о концентрации ртути в различных природных объектах позволяют рассмотреть возможные виды минерального сырья, как объект для попутной добычи ртути. Свинцово-цинковые руды уже используются у нас и за рубежом для извлечения ртути. Следующая очередь, очевидно, за сурьмяными и колчеданными рудами, некоторыми баритовыми месторождениями и медистыми песчаниками. Еще одним

типом сырья могут служить продукты зоны окисления сульфидных месторождений и, в частности, свинцово-цинковых и колчеданных. Среди осадочных образований могут быть использованы некоторые окисные марганцевые и железные руды, бокситы, горючие сланцы и нефти. Сюда же относятся породы, зараженные ртутью вследствие первичных ореолов рассеяния, например, угли, мергели, доломиты и другие, из которых ртуть можно попутно улавливать при получении цемента, флюса для металлургической промышленности, при переработке углей и т. д. Ртуть в настоящее время уже извлекается попутно из углей на некоторых коксохимических заводах Донбасса и из нефтей месторождения Цимрик в Калифорнии. В этом аспекте также заслуживают самого серьезного внимания газовые месторождения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Абдуллаев Х. М.* Генетическая связь оруденения с гранитоидными интрузиями. Госгеолтехиздат, 1954.
- Абуев Д. В., Диваков К. С., Радько В. И.* Ртуть в неинтрузиях района Кавказских минеральных вод.— Геол. рудных местор., 1965, 7, № 6.
- Аверьев В. В.* О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности.— В сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». М., 1960.
- Аверьянов И. П.* Гидротермальные измененные породы и условия их образования.— Труды Сахалинск. компл. научно-исслед. ин-та, 1966, вып. 16.
- Айдиньян Н. Х.* 1. Определение малых количеств ртути в природных объектах.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
- Айдиньян Н. Х.* 2. Некоторые данные о переходе ртути в раствор при взаимодействии киновари, металлической ртути и сульфида ртути с дистиллированной и природной водой.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
- Айдиньян Н. Х.* Определение ртути в углях.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИМС, 1961, № 4 (32).
- Айдиньян Н. Х.* Содержание ртути в некоторых природных водах.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 70.
- Айдиньян Н. Х.* Содержание ртути в некоторых водах Армянской ССР.— Изв. АН Арм. ССР, 1963, 16, № 2.
- Айдиньян Н. Х.* Критика на статью А. Г. Дворникова, А. Е. Василевской, В. П. Щербакова «Некоторые особенности распространения ореолов рассеяния ртути в почвах Нагольного кряжа».— Геохимия, 1966, № 6.
- Айдиньян Н. Х., Белавская Г. А.* К вопросу о гипергенной миграции ртути.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Айдиньян Н. Х., Могаровский В. В., Мельниченко А. А.* К геохимии ртути в гранитоидах Гиссарского плутона (Центральный Таджикистан).— Геохимия, 1969, № 2.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А.* О некоторых генетических особенностях образования ртутьсодержащей минерализации по данным изучения современной вулканической деятельности.— В сб. «Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов». Изд-во «Наука», 1966.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А.* Некоторые вопросы геохимии ртути.— В сб. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А.* Некоторые новые данные по геохимии ртути.— В сб. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии», т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Волкова А. В., Шикина Н. Д.* К вопросу о летучести ртути и ее соединений.— Геохимия, 1969, № 9.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Гипп С. К.* К вопросу о распределении ртути в современных осадках.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.

- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Головня С. В.* О поведении ртути в процессе регионального метаморфизма осадочных горных пород (на примере некоторых районов Курской магнитной аномалии и Кривого Рога).— В сб. «Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе». Изд-во «Наука», 1969.
- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Унанова О. Г.* Ртуть в современных гидротермах.— В сб. «Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе». Изд-во «Наука», 1970.
- Айдиньян Н. Х., Троицкий А. И., Белавская Г. А.* Распределение ртути в различных почвах СССР и Вьетнама.— Геохимия, 1964, № 7.
- Алексеевский Е. В.* Микрoхимические методы определения ртути и проблема ртутной опасности. Л., 1931.
- Алексеевский Е. В.* Адсорбция паров ртути некоторыми адсорбентами и катализаторами и амальгама перекиси марганца.— Ж. общей химии, 1933, № 3.
- Алексеевский Е. В., Гольбрайх З. Е., Рачинский Ф. Ю., Соскинд А. С., Тамиллов В. И.* Активная двуокись марганца. Химтеорет.— изд. Л.— д, 1937.
- Ананьевская М. П., Петрашень В. И.* Коллометрический метод определения ртути метилфиолетом.— Труды Новочерк. политехн. ин-та, 1955, 26 (40).
- Ананьевская М. П., Петрашень В. И.* Весовой метод определения ртути с помощью соли Рейнеке.— Труды Новочеркасского политехн. ин-та, 1956, 41 (55).
- Анищенко А. З., Большаков А. П., Карасик М. А., Кирикилица С. И., Морозов В. И., Радько В. И., Эдельман А. М.* Результаты испытания газортутного метода поисков в Донбассе, Закарпатье, Крыму и на Северо-Западном Кавказе.— В сб. «Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений», вып. 5. М., 1971.
- Арнаутов Н. В.* Количественное спектральное определение кларковых количеств ртути в горных породах и минералах.— В сб. «Количественный анализ минералов и горных пород физическими методами». Новосибирск, 1965.
- Асаналиев У., Давыдов Г. И., Попов В. М., Хусаинов У.* Литология, фации и оруденение (свинец, цинк, медь и ртуть) карбонатных толщ девона и карбона Среднего Тянь-Шаня.— В кн. «VIII Всесоюзное литологическое совещание». Тезисы докладов. Секция осадочных руд цветных металлов. Изд-во «Наука», 1970.
- Афанасьев Г. Д., Айдиньян Н. Х.* Предварительные данные о распространении ртути в горных породах Северного Кавказа.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 7.
- Бабкин П. В.* О гипергенных минералах ртути на Чукотке.— Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, в. 3.
- Бабкин П. В.* Роль коллоидных растворов в формировании рудных тел ртутных месторождений Корякского Нагорья.— Геология и геофизика, 1964, № 5.
- Бабкин П. В.* Генезис и закономерности размещения ртутнорудных формаций в Северо-Восточной рудной провинции.— В кн.: Вопросы металлогении ртути. Изд-во «Наука», 1968.
- Бабкин П. В.* Ртутное оруденение Северо-Востока СССР. Изд-во «Наука», 1969.
- Бабкин П. В.* Ртутноносная провинция Северо-Востока СССР. Автореферат на соискание ученой степени доктора геол.-мин. наук. М., 1970.
- Баев В. Г.* Распределение ртути в природных водах южного склона Северо-Западного Кавказа.— Докл. АН СССР, 1968, 181, № 5.
- Баев В. Г.* Корреляционная зависимость между мышьяком и ртутью в водных ореолах ртутного оруденения на Северо-Западном Кавказе.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИЭМС МГ СССР, 1969, № 1.
- Байко В. К.* Некоторые замечания и предложения по определению ртути.— Бюлл. научно-техн. информ. Мин. геологии СССР, 1965, № 1 (56).
- Балицкий В. С.* О нахождении битумов в ртутных и ртутно-сурьмяных месторождениях Северо-Западного Кавказа.— Сов. геология, 1966, № 3.

- Балицкий В. С., Комова В. В., Озерова Н. А.* Некоторые особенности кристаллизации киновари в гидротермальных растворах различного состава (по экспериментальным данным).— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 12.
- Барышников Э. К., Мерлич Б. В., Славская А. И.* Метациннабарит из Закарпатья.— Мин. сборн. Львовск. ун-та, 1957, № 11.
- Беленький Е. Ф., Рискин И. В.* Химия и технология пигментов. Госхимиздат, 1960.
- Бергер В. Н.* Некоторые особенности связей ртутной формации с магматизмом.— В кн. «Геологические формации». Материалы к совещанию (21—24 мая 1968). Л. 1968.
- Бескровный Н. С., Главатских С. Ф., Лебедев Б. А., Набоко С. И., Чеглецова Е. А.* Металлы и нефть в гидротермальных растворах кальдеры Узон.— В сб. «Современные минералообразующие растворы». Тезисы докладов. Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Бетехтин А. Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1965.
- Біленький Б. Ф.* Вплив домішки телуру на оптичні властивості червоної сірчистої ртуті.— Вісник Львів, ун-ту, серія фізична, 1968, вып. 3 (11).
- Біленький Б. Ф., Гречух З. Г., Носенко А. Э., Пашковский М. В.* Деякі оптичні властивості сірчистої ртуті.— Питання фіз тверд. тіла. Відавн. Львів. ун-ту, 1964.
- Біленький Б. Ф., Пашковский М. В., Носенко А. Э., Гречух З. Г.* Оптичні властивості сірчистої ртуті.— Укр. фіз. жур., 1963, 8, № 8.
- Біленький Б. Ф., Савицький Н. В.* До визначення температури переходу циннабариту в матаціннабарит.— Вісник Львів. ун-ту, серія фіз., 1965, вып. 2.
- Болдырев А. К.* Курс описательной минералогии, т. 1.— Глав. ред. геол.-развед. и геодез. лит., 1926.
- Большаков А. П.* Призматичні кристали кіноварі на Микитівському ртутному родовищі.— Доповіді АН УРСР, 1962, № 8.
- Большаков А. П.* Деякі дані про акцесорні рідкоземельні та розсі яні елементи у рудах і мінералах Микитівського ртутного родовища.— Доповіді АН УРСР, 1963, № 8.
- Большаков А. П. 1.* Анизотропия твердости кристаллов киновари.— Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 2.
- Большаков А. П. 2.* О вторичных ореолах рассеяния на ртутных месторождениях Никитовского рудного поля.— Геохимия, 1964, № 12.
- Большаков А. П., Дьякова Н. И., Птушко Л. И., Щербаков В. П.* К геохимии ртути.— Труды Бурятск. ин-та естеств. наук. СО АН СССР, 1969, № 2.
- Борсук А. М.* Петрология мезозойских магматических комплексов западного окончания Главного Кавказского хребта.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 86.
- Борсук А. М., Церцвадзе З. Я.* Ртуть и мышьяк в мезо-кайнозойских магматических породах Большого Кавказа.— В кн. «Вопросы магматической геологии». Изд-во Наука», 1969.
- Брезгунов В. С., Дуничев В. М., Зотов А. В. и др.* К вопросу о генезисе термальных вод вулкана Менделеева (о. Кунашир).— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 1.
- Булкин Г. А.* К геохимии ртути в Горном Крыму.— Геохимия, 1962, № 12.
- Булкин Г. А., Лепилин О. Н.* О распределении некоторых элементов в Никитовском рудном поле.— Геохимия, 1964, № 11.
- Бутурлинов Н. В., Корчемагин В. А.* Ртуть в магматических породах Донецкого бассейна.— Геохимия, 1968, № 5.
- Буцко М. І., Андрієвський О. І.* Вплив домішок на деякі фізичні властивості сірчистої ртуті.— Укр. фіз. жур., 1963, 8, № 9.
- Быковская Л. П.* Типы и состав первичных ореолов рассеяния ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии. Автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата геол.-минер. наук. Ташкент, 1971.

- Васильев В. И.* О губчатой и дендритной киновари в рудах Акташского месторождения и условиях ее образования.— Геология и геофизика, 1962, № 2.
- Васильев В. И.* 1. О генезисе метациннабарита (гвадалкацарита) в ртутных рудах Горного Алтая.— Геология и геофизика, 1963, № 11.
- Васильев В. И.* 2. О находке цинксодеждающей разновидности метациннабарита — гвадалкацарита в ртутных рудах Горного Алтая.— Докл. АН СССР, 1963, 153, № 3.
- Васильев В. И.* О преобразовании киновари в метациннабарит при динамических воздействиях.— Геология и геофизика, 1964, № 4.
- Васильев В. И.* О блеклых рудах как источнике вторичной киновари в Горном Алтае.— Докл. АН СССР, 1965, 162, № 4.
- Васильев В. И.* Сауковит (Saukovite) — новый цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути.— Докл. АН СССР, 1966, 168, № 1.
- Васильев В. И.* 1. Акташское месторождение как пример карбонатно-киноварного минерального типа ртутной рудной формации.— В сб. «Рудные формации и генезис эндогенных месторождений Алтае-Саянской области». Изд-во «Наука», 1968.
- Васильев В. И.* 2. Новые рудные минералы ртутных месторождений Горного Алтая и их парагенезисы.— В сб. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г.* Находка онофрита — селенсодержащей разновидности черного сульфида ртути — в ртутных рудах Алтае-Саянской области.— Докл. АН СССР, 1968, 182, № 2.
- Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г.* Новая ртутьсодержащая разновидность сфалерита.— Докл. АН СССР, 1969, 186, № 4.
- Васильевская А. Е., Щербаков В. П., Каракозова Е. В.* Новый метод определения ртути в углях.— Ж. аналит. химия, 1964, 19, в. 10.
- Васильевская А. Е., Щербаков В. П., Клеменчук В. И.* Определения ртути в углях с дитизином.— Зав. лабор., 1962, 28, № 4.
- Васильевская А. Е., Щербаков В. П., Левченко А. В.* Определение малых количеств ртути в водах.— Ж. аналит. химия, 1963, 18, в. 7.
- Вахромеев С. А.* О находке киновари в рудах Сибаяевского колчеданного месторождения.— Записки Всеросс. мин. об-ва, 1947, ч. 76, вып. 3.
- Великий А. С., Волгин В. Ю.* Редкие элементы в сурьмяно-ртутно-мышьяковых месторождениях.— В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. III. Изд-во «Наука», 1966.
- Великий А. С., Волгин В. Ю., Иванов В. С.* Редкие элементы в сурьмяно-ртутных месторождениях Средней Азии.— В сб. «Формы нахождения и особенности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений». Изд-во «Наука», 1967.
- Вернадский В. И.* Избранные сочинения. Изд-во АН СССР, т. II, 1955; т. III, 1959.
- Вериковская О. В.* Первичные ореолы рассеяния ртути как поисковый признак ртутно-сурьмяных месторождений.— Разведка и охрана недр, 1956, № 4.
- Виноградов А. П.* Геохимия жидкого вещества. Изд-во АН СССР, 1932.
- Виноградов А. П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1957.
- Виноградов А. П.* Метеориты и земная кора.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 10.
- Виноградов А. П.* О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.
- Виноградов А. П.* 1. Происхождение оболочек Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 11.
- Виноградов А. П.* 2. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
- Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. Изд-во «Наука», 1967.

- Виноградов В. И.* Изотопный состав серы в породах и минералах Никитовского ртутного месторождения в Донбассе.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Виноградов В. И.* 1. Изотопный состав и происхождение вулканической серы.— Геол. рудных местор., 1964, 6, № 3.
- Виноградов В. И.* 2. Некоторые особенности состава азотных терм Тянь-Шаня в связи с их молибденоносностью.— Геол. рудных местор., 1964, 6, № 6.
- Виноградов В. И.* К вопросу о происхождении вулканической серы.— В кн. «Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов». Изд-во «Наука», 1966.
- Виноградов В. И.* Роль сульфатов в рудообразовании. В сб.— «Изотопы серы и вопросы рудообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Виноградов В. И.* Изотопный состав серы в термопроявлениях Камчатки и Курильских островов и его генетическое значение.— В сб. «Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе». Изд-во «Наука», М., 1970.
- Виноградов В. И.* Источники серы рудных месторождений по изотопным данным. Тезисы докладов. Международный геохимический конгресс. СССР, М., 1971.
- Виноградов В. И., Озерова Н. А.* Изотопный состав серы в минералах полиметаллического месторождения Адамова купола в Донбассе. Тезисы докладов. Симпозиум по проблеме «Галогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые». Львов, 1971.
- Виноградов В. И., Озерова Н. А., Волгин В. Ю.* Об изотопном составе серы в сульфидах и сульфатах ртутно-сурьмяного месторождения Джижикрут (Средняя Азия).— Сов. геология, 1972, № 4.
- Виноградов В. И., Озерова Н. А., Галкин М. А.* О сульфатном источнике серы в рудах ртутных месторождений Лево-Сакиджинского рудного узла (Якутия) по данным изотопного состава серы. Докл. АН СССР, 1972, 202, № 3.
- Виноградов В. И., Степанов В. И.* О фракционировании изотопов серы в зоне окисления.— Геохимия, 1964, № 1.
- Власов Г. М.* Типы минеральных вод вулканических районов и их генезис.— В кн. «Геология СССР», т. XXI, ч. 1. М., 1964.
- Власов Г. М., Василевский М. М.* Гидротермально измененные породы Центральной Камчатки, их рудоносность и закономерности пространственного размещения. Изд-во «Недра», 1964.
- Воробьева О. А.* Щелочные породы СССР.— В сб. «Петрографические провинции, изверженные и метаморфические горные породы». Изд-во АН СССР, 1960.
- Воронова Л. Г., Сидоров С. С.* Сравнительная характеристика фумарольных газов некоторых вулканов Курильских островов.— В кн. «Труды 2 Всес. вулканол. совещ., т. 1». Изд-во «Наука», 1966.
- Вяльсов Л. Н.* Определение осности и оптического знака рудных минералов по измерениям отражательной способности.— Геол. рудных местор., 1969, 11, № 1.
- Гавзе М. Н.* Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. Изд-во «Наука», 1966.
- Гавзе М. Н.* Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. Изд-во «Наука», 1969.
- Геология гидротермальных урановых месторождений. Изд-во «Наука», 1966.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Германов А. И.* О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании.— Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 6.
- Германов А. И.* О возможности участия органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в области новейшего и современного вулканизма.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, в. 19.
- Гецеу В. В.* О составе вод ртутных месторождений Дагестана.— Изв. высших уч. зав., Геология и разведка, 1965, № 2.

- Гилева Э. А. О накоплении некоторых химических элементов пресноводными водорослями.— Труды Ин-та биол. УФАН СССР, 1965, в. 45.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
- Гиллер Я. Л., Катинська Л. И. Рентгеноструктурная характеристика штучного сульфида ртути.— Наукові записки Дрогобицького педаг. ін-та, серія фізична, 1962, 21, в. 8.
- Гинзбург И. И., Писемский Г. В. Ртуть в зоне окисления и в кроющих породах некоторых южноуральских колчеданных месторождений.— Труды Нигризолото, 1952, в. 19.
- Глаголев А. А. Метаморфизм докембрийских пород КМА. Изд-во «Наука», 1966.
- Гладышева К. Ф. Определение малых количеств ртути. Металлургия цветных металлов и методы их анализа. Metallurgizdat, 1962.
- Годлевский М. Н. Никеленосные провинции СССР.— Труды ЦНИГРИ, 1967, вып. 75.
- Годлевский М. Н. Магматические месторождения.— В кн. «Генезис эндогенных рудных месторождений». Изд-во «Недра», 1968.
- Голева Г. А. Гидрохимические поиски скрытого оруденения. Изд-во «Недра», 1968.
- Голева Г. А., Бильяк Н. А. Генетическая связь углекислых вод Закарпатья с неогеновыми рудопроявлениями.— Бюлл. научно-техн. информ. МГ и ОН, 1963, № 4 (48).
- Головня С. В., Волобуев М. И. Распределение ртути в гранитоидах Енисейского кряжа.— Геохимия, 1970, № 2.
- Головня С. В., Зленко Б. Ф. К вопросу о поведении ртути в процессе локального динамотермального метаморфизма.— В сб. «Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе». Изд-во «Наука», 1969.
- Гончаров Ю. И. Сульфидная минерализация в карбонатных породах Бахмутской котловины.— Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 1.
- Горишков Г. С. Вулканизм Курильской островной дуги. Изд-во «Наука», 1967.
- Григорьев Н. Г., Васильев Б. М., Сафронов Д. Н. Первичные ореолы рассеяния Воздвиженского полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье).— В сб. «Ореолы рассеяния месторождений Восточной Сибири». Изд-во «Наука», 1971.
- Григорян С. В., Гулицев Г. Г., Зубов М. А., Кудинов Ю. А., Туманян В. Э. О значении литогеохимических ореолов при интерпретации газорудных аномалий.— В сб. «Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений». М., 1971, вып. 5.
- Гусев Г. М., Кляровский В. М., Молчанов В. И. О природе самородной ртути в тектонических зонах.— Геология и геофизика, 1969, № 6.
- Дворников А. Г. Ореолы рассеяния ртути в известняках полиметаллического месторождения балки Грузской (Нагольный кряж).— Геохимия, 1962, № 5.
- Дворников А. Г. Некоторые особенности ореолов рассеяния ртути в почвах и углях в юго-восточной части Донбасса.— Докл. АН СССР, 1963, 150, № 4.
- Дворников А. Г. Типы ореолов рассеяния ртути в юго-восточной части Донбасса.— Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5.
- Дворников А. Г. Некоторые данные о распределении ртути в дисульфидах железа из угольных пластов Центрального Донбасса.— Докл. АН СССР, 1967, 172, № 6.
- Дворников А. Г., Василевская А. Е., Щербаков В. П. Некоторые особенности распространения ореолов рассеяния ртути в почвах Нагольного кряжа.— Геохимия, 1963, 5.
- Дворников А. Г., Василевская А. Е., Щербаков В. П., Швакова А. А. Об ореолах рассеяния ртути в почвах Нагольно-Тарасовского и Марьевско-Дарьевского полиметаллических месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 5.

- Добролюбовский О. К.* К вопросу о биохимической роли соединений ртути у растений.— Труды Одесск. сельскохоз. ин-та, 1959, 16.
- Долгополова В. З.* О загрязнении ртутью коксохимических предприятий.— Гигиена труда и профессион. заболевания, 1964, № 7.
- Ершов А. Д.* Новый тип промышленного ртутного оруденения.— Сов. геология, 1944, № 3.
- Заварицкий А. Н.* 1. Несколько соображений о метеоритах.— Записки Всес. мин. об-ва, 1948, ч. 77, в. 2.
- Заварицкий А. Н.* 2. О чем говорит структура метеоритов.— Вестник АН СССР, 1948, № 8.
- Заварицкий А. Н.* Работы по метеоритике. М., 1956.
- Заварицкий А. Н., Кваша Л. Г.* Метеориты СССР. Изд-во АН СССР, 1952.
- Завьялов В. А., Мальцева О. С.* Ртуть в одном из девонских разрезов Приднестрянья.— В сб. «Нефтегазовая геология и геофизика». Информ. сб. ЦНИИТЭИНефтегаза, вып. 4, 1963.
- Зарицкий П. В.* Баритовые конкреции в киевском мергеле Донбасса.— Докл. АН СССР, 1958, 123, № 4.
- Заугташвили Б. З.* К вопросу о гидрогеохимии ртути (на примере ртутных месторождений Абхазии).— Геохимия, 1966, № 3.
- Захаров Е. Е., Королев Н. И.* Структура рудного поля, минералогический состав и генезис Никитовского ртутного месторождения в Донецком бассейне. Изд-во АН СССР, 1940.
- Захаров В. А., Сонгина О. А., Терземан Л. Л.* Амперометрический метод определения ртути на вращающемся платиновом электроде.— Зав. лабор., 1960, № 7.
- Захаров М. Н., Санин Б. П., Гольдапель С. Я.* Некоторые особенности распределения ртути в юрском эффузивно-интрузивном комплексе полиметаллического пояса Восточного Забайкалья.— Труды филиала Забайкальского геогр. об-ва, 1970.
- Зеленкова Ю. В., Никонова М. П., Полуэктов Н. С.* Определение ртути в рудах и углях атомно-абсорбционным методом.— Ж. прикл. спектр., 1964, 1, в. 4.
- Знамировский В. Н.* Находка металлической ртути в сосне.— Труды Иркутск. политехн. ин-та, 1966, серия геол., 30.
- Зубов В. И.* Морфология кристаллов киновари ртутного оруденения северо-западного Кавказа.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 3.
- Зубов В. И.* Про анізотропію твердості кіноварі.— Допов. Акад. Наук УРСР, 1967, Б, № 6.
- Зубов В. И.* Типоморфизм и закономерности в распределении типов кристаллов киновари на ртутных проявлениях Северо-Западного Кавказа.— В кн. «Тезисы докладов к совещанию по типоморфизму минералов». М., 1970.
- Иванкив Л. И., Кавич И. В., Савицкий И. В.* Влияние примесей на каталитические свойства и электропроводность  $\alpha$ -HgS.— Кинетика и катализ, 1968, 9, вып. 1.
- Иванов В. В.* Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма.— Труды Лабор. вулкан., 1961, в. 19.
- Иванов В. В., Овчинников А. М., Яроцкий Л. А.* Основные закономерности распространения минеральных вод на территории СССР.— В сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». М., 1960.
- Игошин А. М., Богусевич Л. Н.* Определение ртути в минеральных пробах атомно-абсорбционным методом.— Разведка и охрана недр, 1968, № 9.
- Итиро Т.* Изучение геологии рудных месторождений и изменение боковых пород на серном и железоколчеданном руднике Матсуо.— Rept. Technol. Iwate Univ., 1962, 15, № 1.
- Исаков П. М.* Переведение киновари в растворимое состояние методом растирания.— Научн. бюлл. Ленинградск. ун-та, 1950, № 25.
- Исмаилов М. И.* Об эггестоните в горах Каракатау.— Докл. АН Узб. ССР, 1963, № 8.

- Истошин Ю. В.* Океанография. Л., Гидрометеиздат, 1953.
- Кавич И. В., Ильков Г. М. И.* Зависимость энергетического спектра электронов сульфида ртути от примесей.— В сб. «Исследование природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Кавич И. В., Савицкий И. В., Ильков Г. М. И.* Вхождение примесей в кристаллическую решетку сульфида.— Ж. структ. химии, 1965, 6, № 1.
- Казанский В. И.* Геолого-структурные особенности месторождения Тянь-Муюн.— В сб. «Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений». Изд-во «Наука», 1970.
- Калмураев К. Е., Медведев Л. Д., Сургай В. Т., Шабалин В. В.* Некоторые закономерности распределения малых элементов в кокбельской железисто-марганцевистой толще нижнего ордовика хребта Джетым-Тоо.— В сб. «Рассеянные элементы в осадочных формациях Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1967.
- Кандер В. М., Оболенский А. А.* О ртутной минерализации на юге Сибирской платформы (по поводу статьи В. Н. Знамеровского «Ртутная и ассоциирующая с ней минерализация на юге Сибирской платформы»).— Геология и геофизика, 1968, № 2.
- Капустинский А. Ф., Ченцова Л. Г.* Теплота превращения в системе вюрцит — сфалерит и киноварь — метациннабарит.— Докл. АН СССР, 1941, 30, № 6.
- Карасик М. А.* Геохимическое профилирование как метод поисков ртутных и полиметаллических месторождений.— Бюлл. научно-техн. информ. МГ и ОН СССР, 1962, № 1 (35).
- Карасик М. А.* Значение ртутно-газовых ореолов для поисков гидротермальных месторождений.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИЭМС, 1967, № 1.
- Карасик М. А., Большаков А. П.* Особенности распространения ртути, сурьмы и мышьяка в Никитовском рудном поле.— Сов. геология, 1964, № 10.
- Карасик М. А., Большаков А. П.* Пары ртути на Никитовском рудном поле.— Докл. АН СССР, 1965, 161, № 5.
- Карасик М. А., Булкин Г. А., Большаков А. П.* О некоторых связях между минералого-геохимическими и геолого-структурными особенностями рудных полей сурьяно-ртутного комплекса.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 2.
- Карасик М. А., Герасимова Л. И.* Об условиях образования паров ртути над киноварью.— Докл. АН СССР, 1967, 173, № 4.
- Карасик М. А., Герасимова Л. И., Порошин Э. С.* К теоретическим основам газортутного метода поисков рудных месторождений.— В сб. «Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений». М., 1971, вып. 5.
- Карасик М. А., Гончаров Ю. И.* Ртуть в нижнепермских отложениях Донецкого бассейна.— Докл. АН СССР, 1963, 150, № 4.
- Карасик М. А., Дворников А. Г.* Ртутноносность углей Донецкого бассейна и продуктов их переработки. М., ВИЭМС, 1968.
- Карасик М. А., Морозов В. И.* Особенности распространения ртути в продуктах грязевого вулканизма Керченско-Таманской провинции.— Геохимия, 1966, № 6.
- Кашкай М. А., Насибов Т. Н.* О ртутноносных твердых битумах Малого Кавказа.— Геохимия, 1968, № 9.
- Кваша Л. Г.* Исследование каменного метеорита Старое Борискино.— Метеоритика, 1948, вып. 4.
- Кваша Л. Г.* Углистые метеориты.— В сб. «Возникновение жизни во вселенной». Изд-во АН СССР, 1963.
- Кваша Л. Г.* Углистые хондриты.— В сб. «Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни». Изд-во «Наука», 1968.
- Кваша Л. Г., Коломенский В. Д., Бudyко И. А.* Структура никелистого железа и сульфид метеорита Santa Catharina.— Метеоритика, 1969, вып. 29.
- Кваша Л. Г., Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Шикина Н. Д.* Ртуть в метеоритах.— Метеоритика, 1972, № 31.

- Квашневская Н. В., Шабловская Е. И. Исследование взвешенных наносов речной сети на содержание рудных элементов.— Докл. АН СССР, 1963, 151, № 2.
- Квятковский Е. М. Первичные ореолы рассеяния кварц-золоторудных жил Любавинского рудного поля (Восточное Забайкалье).— Записки Ленингр. горн. ин-та, 1963, 45, в. 2.
- Кипарисова Л. С. Уточнение метода определения ртути по А. А. Саукову и Н. Х. Айдинян.— Бюлл. научно-техн. информ. ЦНИИОЛОВО, 1962, № 2.
- Кирикилица С. И., Ласков В. А. Новый структурный тип ртутных месторождений в УССР. Киев, 1970.
- Кисимото Ф., Като К., Такаси К., Тоно Т. и др. Изучение метода геохимических поисков золото-серебряных месторождений с применением ртути как индикатора на примере месторождений Окути.— Mining Geology, 1963, вып. 13, № 61 (на япон. яз.).
- Китаев Н. А., Буланов В. А. Некоторые особенности распределения золота и элементов-спутников в плоскости рудных тел Николаевского месторождения (Забайкалье).— Ежегодник по работам 1970 г., Институт геохимии СО АН СССР, Иркутск, 1971.
- Китаев Н. А., Нарышев А. М., Поликарпочкин В. В. Первичные ореолы рассеяния ртути в Балеюком золоторудном поле. — В сб. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Китаев Н. А., Чумакин В. Н., Сыклен С. Е. Опыт обработки на ЭВМ геохимических данных по первичным ореолам (на примере Николаевского месторождения в Забайкалье). Ежегодник по работам 1970 г. Институт геохимии СО АН СССР, Иркутск, 1971.
- Кленова М. В., Лавров В. М., Николаева В. К. Распределение взвеси в Атлантическом океане в связи с рельефом дна.— Докл. АН СССР, 1962, 144, № 5.
- Козлова П. С., Рыбалова Э. К. Геологическое положение и особенности петрографического и химического состава верхнепалеозойских интрузивных комплексов среднего течения р. Ангрен (Средняя Азия). — В сб. «Геология и геохимия гранитных пород». Изд-во «Наука», 1965.
- Корневский С. М., Бобров В. П., Супронюк К. С., Хрущов Д. П. Галогенные формации Северо-Западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины и их калденосность. Изд-во «Недра», 1968.
- Коржинский Д. С. Математическая модель опережающей волны кислотности.— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 2.
- Коростелев П. Г. Метациннабариты некоторых рудопоявлений ртути Дальнего Востока.— В сб. «8-я Конференция молодых ученых Дальнего Востока». Секция геол. наук. Владивосток, 1965.
- Краускопф К. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд.— В сб. «Проблемы эндогенных месторождений». Вып. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Крисс Е. Е., Яцимирский К. Б. Взаимодействие нуклеиновых кислот с металлами.— Успехи химии, 1966, 35, вып. 2.
- Крупенин Н. С. Определение небольших количеств ртути.— Зав. лабор., 1938, 7, № 2.
- Кузнецов В. А. Закономерности образования и пространственного размещения ртутных месторождений в Алтае-Саянской складчатой области.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. 1. Изд-во АН СССР, 1958.
- Кузнецов В. А. Алтае-Саянская металлогеническая провинция и некоторые вопросы металлогении полициклических складчатых областей.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. 8. Изд-во «Наука», 1967.
- Кузнецов В. А. Некоторые проблемы металлогении ртути.— Геология и геофизика, 1968, № 11.
- Кузнецов В. А. Основные проблемы металлогении ртути.— В кн. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.

- Кузнецов В. А. Ртутные провинции СССР.— Геол. рудных местор., 1970, 12, № 1.
- Кузнецов В. А., Оболенский А. А. Возраст ртутного оруденения Алтае-Саянской области.— Геология и геофизика, 1969, № 5.
- Кузнецов В. А., Оболенский А. А. Вопросы генезиса ртутных месторождений и проблема источников рудного вещества.— Геология и геофизика, 1970, № 4.
- Кузнецов В. А., Оболенский А. А., Васильев В. И. Опыт систематики ртутных месторождений Сибири и Дальнего Востока на формационной основе.— В сб. «Эндогенные рудные формации Сибири и Дальнего Востока». Изд-во «Наука», 1966.
- Кузнецов В. И. О цветных реакциях на цинк, кадмий, ртуть и прочие элементы.— Докл. АН СССР, 1943, 41, № 3.
- Кузнецов В. И., Митрофанова Е. В. Точное объемное определение гаммовых количеств ртути.— Ж. анал. химия, 1956, 11, вып. 4.
- Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.
- Кузнецов Ю. Н., Чабовский Л. П. Ускоренный метод атомно-абсорбционного определения ртути в порошковых пробах.— Ученые записки ЦНИИОлово, 1964, № 2.
- Кузнецова С. В. Минеральный состав ртутного рудопроявления Дружковско-Константиновской антиклинали в северо-западном Донбассе.— В сб. «Полезные ископаемые Украины». К., 1966.
- Кузнецова С. В. Минералогия и некоторые вопросы генезиса ртутных и свинцово-цинковых рудопроявлений северо-западной части Донбасса. Автореферат на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. Киев, 1970.
- Кузнецова С. В., Руденко Г. М., Скаржинский В. Г. Про гидротермальний бітум з ртутного родовища Дружківсько-Костянтинівської антиклінали Донбасу.— Геол. ж., 1967, 27, вып. 1.
- Кутыев Ф. Ш., Эрлих З. Н. Самородная ртуть в вулканических стеклах кальдеры Хангар (Камчатка). Докл. АН СССР, 1970, 193, № 4.
- Курманалиев К. К., Медведев Л. Д., Сургай В. Т., Турдукеев И. Д., Шатемиров С. К. Ртуть в осадочных и эффузивно-осадочных формациях южного Тянь-Шаня.— В сб. «Металлогения Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1968.
- Лазаренко Е. К., Лазаренко Э. А., Барышников Э. К., Малыгина О. А. Минералогия Закарпатья. Изд-во Львовск. ун-та, 1963.
- Лахтин Г. А., Розловский А. А. Лабораторные опыты по улавливанию ртути из газов растворами, содержащими активный хлор.— Бюлл. научно-техн. информ. ЦНИИОлово, 1961, № 1.
- Лебедев Л. М., Никитина И. Б. Особенности химического состава и рудосность гидротерм Челекена.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 2.
- Левенштейн М. Л. Новые данные о составе и строении нижнепермских отложений Донецкого бассейна.— В кн. «Материалы по геологии и газосности нижнепермских отложений юга Русской платформы». Харьков, 1961.
- Лейе Ю. А., Авгитов А. К. Распределение ртути в породах Баганьского рудного поля и ее эндогенные ореолы рассеяния.— Изв. высших уч. зав. Геология и разведка, 1969, № 4.
- Лейе Ю. А., Оганесян Л. В. Ртуть в породах зон разломов Кафанского рудного поля.— Изв. АН Арм. ССР, 1968, 4.
- Леушина И. К., Галкина Л. Л. Определение ртути в природных водах. В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья». Ташкент, 1966.
- Лимаренко Л. М., Пашковский М. В., Рыбалка В. В., Савицький І. В. Закономерності стаціонарної фотопроводності в сірчистій ртуті з домішками.— Питання фізики твердого тіла. Вид. Львівск. ун-ту, 1964.
- Логинов В. П., Русинов В. Л. Серноколчеданная залежь среди вулканогенных толщ четвертичного возраста вулкана Менделеева на о. Кунашир.— В сб. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1968.

- Ломовский В. И. Производство и потребление ртути в США.— Бюлл. научно-техн. информ., Новосибирск, 1961, № 1.
- Макаренко А. А., Гофман М. З. Вопросы гигиены труда при применении ртути в качестве катализатора в химической промышленности.— В кн. «Вопросы гигиены в связи с развитием большой химии». М., 1964.
- Максимович З. Геохимия альпинопитных ультрамафических пород Югославии. Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов, 1971, 1.
- Максимович З., Брабец Д. Сadržaj и расподела живе у неким нашим стенама.— Реферати VI Саветована. Савез геолошких друштвава С. Ф. Р. Југославије, 1967, № 2.
- Малевский А. Ю., Чжун Цзя-жун. Об изоморфном замещении серы селеном и теллуrom в сульфидах ртути.— В сб. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». Изд-во «Наука», 1965.
- Малюга Д. П., Макарова А. И., Махова Н. Н. Методы концентрирования и определения кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, ртути и урана при агрохимических и биологических исследованиях.— Агрохимия, 1967, № 9.
- Манченко Л. В., Чиркова Н. П. Получение ртути на свинцовом заводе Лениногорского полиметаллического комбината.— Цветные металлы. 1958, № 8.
- Манучарянц Б. О., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л. Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути.— Геохимия, 1970, № 11.
- Мартынова С. С., Кибисов Г. И. Спектральное определение ртути в минералах и горных породах.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1952, № 6.
- Мархинин Е. К. Вулканы острова Кунашир.— Труды Лабор. вулканол., 1953, в. 17.
- Махонина Г. И. Сравнительное изучение поведения радиоизотопов цинка, кадмия и ртути в системе «раствор — почва — растение». Автореф. диссерт. на соискание ученой степени канд. биолог. наук. Свердловск, 1967.
- Махонина Г. И. Распределение некоторых радиоизотопов в семенах сосны обыкновенной.— Труды Ин-та экологии растений и животных, 1968, вып. 61.
- Махонина Г. И., Гилева Э. А. Накопление цинка-65, кадмия-115 и ртути-203 пресноводными растениями и влияние ЭДТА на коэффициенты накопления этих радиоизотопов.— Труды Ин-та экологии растений и животных УФ АН СССР, 1968, 61.
- Малков И. И., Глебов Н. А. Определение малых количеств ртути в минеральном сырье с применением метода растирания проб.— Сообщ. Дальневосточн. филиала СО АН СССР, 1963, вып. 17.
- Мельников С. М. Металлургия ртути. Изд-во «Металлургия», 1971.
- Мерлич Б. В. Закономерности формирования ртутного оруденения в Закарпатье.— Сов. геология, 1958, № 2.
- Мерлич Б. В. О генезисе метациннабарита из Закарпатья.— Геол. рудных месторождений, 1963, 5, № 5.
- Миколайчук А. Г. Структура и некоторые физические свойства сернистой ртути в тонких пленках. Автореферат дисс. на соиск. учен. степ. канд. физ. наук, Львов, 1965.
- Миколайчук А. Г., Дутчак Я. И. О новой модификации сернистой ртути. Мин. сборн. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 3.
- Минералы. Т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
- Минералы, т. II, вып. I. Изд-во АН СССР, 1963.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат. М., 1957.
- Мозгова Н. Н., Демидова Н. Г. О кристаллах киновари Тибского месторождения (Кавказ).— Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 3.
- Морозов В. И. Ртуть в кайнозойских отложениях Керченского полуострова.— Докл. АН СССР, 1965, 1963, № 1.
- Мукимова Д. С. О составе подземных вод некоторых ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии.— Изв. высш. уч. зав., Геология и разведка, 1968, № 1.

- Мукимова Д. С.* 1. Содержание ртути в некоторых реках Средней Азии.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИЭМС МГ СССР, 1969, № 1.
- Мукимова Д. С.* 2. О миграции ртути в воде в зависимости от литологических особенностей вмещающих пород.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИЭМС МГ СССР, 1969, № 1.
- Мукимова Д. С.* 3. Гидротехнические ореолы рассеяния сурьмяно-ртутных месторождений Средней Азии и их поисковое значение. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. геол.-минерал. наук, Ташкент, 1969.
- Мукимова Д. С., Леушина Н. К.* К вопросу о растворимости ртути в воде.— В кн. «Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья». Труды САИГИМС, вып. 7. Ташкент, 1966.
- Набоко С. И.* Вулканические эксгалляции и продукты их реакций.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1959, в. 16.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С. И.* Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород.— В сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968.
- Набоко С. И., Главатских С. Ф.* Современная рудная минерализация в кальдельдере Узон на Камчатке.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3.
- Набоко С. И., Сильниченко В. Г.* Образование сульфидов и сульфатов на вулкане Менделеева.— Бюлл. Вулканол. станции, 1959, № 28.
- Наймак Э. Л.* Исследование процесса возгонки примесей из сырья и полупродуктов свинцового производства при помощи спектрального анализа.— Труды Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР, 1960, 2.
- Науменко В. В., Гончарук А. Ф.* О новом подходе к изучению генезиса ртутного оруденения в песчаниках миоцена в Закарпатье.— Докл. АН УССР, 1967, серия Б, № 3.
- Неверов Ю. Л.* О находке киновари на вулкане Менделеева (о-в Кунашир).— Труды Сахалинск, компл. научно-исслед. ин-та СО АН СССР, 1963, № 15.
- Непина Л. А., Оболенский А. А.* Ртуть в грунтовых и рудничных водах Акташского месторождения (Горный Алтай)—Геология и геофизика, 1970, № 9.
- Непина Л. А., Пецевичкий Б. И.* О возможном переносе ртути природными растворами в форме сульфидных комплексов.— В кн. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Непина Л. А., Сотников В. И.* О распространенности и формах нахождения ртути в грунтовых и поверхностных водах в районе молибденовых месторождений — Геология и геофизика, 1970, № 12.
- Никифоров Н. А.* Пористость некоторых типов горных пород в разных геологоструктурных условиях и ее влияние на размещение ртутного оруденения.— В сб. «Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры». Изд-во «Наука», 1968.
- Никифоров Н. А.* Ртутно-сурьмяное оруденение Южного Тянь-Шаня, Условия размещения и вопросы методики прогнозирования. Изд-во «Илим», 1969.
- Никифоров Н. А., Айдиньян Н. Х., Кусевич В. И.* О содержании ртути в палеозойских осадочных породах Южной Ферганы.— В сб. «Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов». Изд-во «Наука», 1966.
- Никольская Е. И.* Структурные свойства системы теллурид ртути — сульфид ртути.— Ученые записки Калининского пед. ин-та, 1963, вып. 33.
- Никольская Е. И.* Структурные свойства системы селенид ртути — сульфид ртути. Тезисы докладов на конференции по современной технике диэлектриков и полупроводников. Л., 1966.
- Никольский И. Л., Добрянский А. М., Корчемагин В. А.* К вопросу об источниках и путях миграции ртути.— Геол. журнал, 1970, 30, вып. 3.
- Новикова Т. И.* Минералогия и некоторые вопросы генезиса ртутно-сурьмяного месторождения Джижикрут.— Труды Ин-та геол. АН Тадж. ССР, 1959, вып. 3.
- Новохватский И. П., Калинин С. К.* О содержании ртути в некоторых сульфидных минералах.— Вестник АН Каз. ССР, 1952, № 9.

- Ноддак И. и В. Геохимия рения.— В сб. «Основные идеи геохимии», вып. 2. Госхимтехиздат, 1935.
- Оболенский А. А., Васильев В. И., Оболенская Р. В. Геологическое строение и генезис Бело-Осиновского месторождения ртути в Кузнецком Алатау.— В сб. Рудные формации и генезис эндогенных месторождений Алтае-Саянской области. Изд-во «Наука», 1968.
- Обвинский А. А., Оболенская Р. В. Связь ртутных месторождений с магматизмом и природа рудоносных растворов.— В сб. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Овчинников А. М. Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа.— Труды МГРИ, Т. 23, 1948.
- Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных водах».— В кн. «Вопросы петрографии и минералогии», т. 1. Изд-во АН СССР, 1953.
- Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 1957, 32 (5).
- Овчинников А. М. Условия формирования месторождений углекислых вод.— В сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР», М., 1960.
- Овчинников А. М. О гидрологическом изучении гидротермальных процессов.— Труды Лабор. вулканологии, 1961, вып. 19.
- Овчинников А. М. Очаги разгрузки напорных вод и их геохимическое значение.— Сов. геология, 1968, № 7.
- Озерова Н. А. Первичные ореолы рассеяния ртути.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 72.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х. 1. Распределение ртути в осадочных породах.— Литология и полезные ископ., 1966, № 3.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х. 2. Ртуть в осадочном процессе.— В кн. «Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов». Изд-во «Наука», 1966.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. Изотопный состав серы ртутных месторождений.— В сб. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Добровольская М. Г., Шпеталенко М. А. и др. Современное ртутное рудообразование на вулкане Менделеева.— Геол. рудных местор., 1969, 11, № 5.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Кваша Л. Г., Шикина Н. Д. О ртути в метеоритах.— Докл. АН СССР, 1970, 194, № 5.
- Озерова Н. А., Балицкий В. С., Комова В. В., Груздева М. А., Волкова А. В. К вопросу о поведении ртути и сурьмы в современных парогидротермах Курило-Камчаткой вулканической зоны.— В сб. «Современные минералообразующие гидротермальные растворы областей активного вулканизма». В печати.
- Озерова Н. А., Бородаев Ю. С., Кирсанова Т. П., Дмитриева М. Т. Ртутьсодержащий пирит из Двухюрточных термальных источников на Камчатке.— Геол. рудн. местор., 1970, 12, № 1.
- Озерова Н. А., Добровольская М. Г., Дудькина А. С. К вопросу об условиях формирования ртутно-колчеданной залежи вулкана Менделеева.— В кн. «Вулканизм и глубины Земли». Изд-во «Наука», 1971.
- Озерова Н. А., Зарицкий П. В., Лапутина И. П. К вопросу о диагенетической миграции ртути.— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Озерова Н. А., Лапутина И. П., Айдиньян Н. Х. О неоднородности распределения ртути в биотитах гранитоидов Кураминского хребта.— В сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1972.
- Озерова Н. А., Лебедев Л. М. Ртутьсодержащие источники Апапель на Камчатке.— В сб. «Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе». Изд-во «Наука», 1969.
- Озерова Н. А., Набоко С. И., Виноградов В. И. Ртутно-сурьяно-мышьяковая минерализация современных гидротерм Камчатки и Курильских островов.— Геология и геофизика, 1971, № 1 (133).
- Озерова Н. А., Сауков А. А. Ртуть как индикатор при поисках рудных место-

- рождений.— В сб. Геол. результаты прикладной геохимии и геофизики, раздел 1. Госгеолтехиздат, 1960.
- Озерова Н. А., Унанова О. Г.* О распределении ртути в лавах действующих вулканов Камчатки и Курильских островов.— Геол. рудных местор., 1965, 7, № 1.
- Омельяненко Б. И.* Роль процессов ассимиляции и контаминации в формировании щелочного массива Ходжа-Ачкан (Средняя Азия).— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 27.
- Островский А. В., Баев В. Г.* О гидрохимических ореолах рассеяния вблизи зон ртутного оруденения на южном склоне Северо-Западного Кавказа.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИЭМС МГ СССР, 1967, № 1.
- Островский А. В., Баев В. Г.* Результаты поисков ртутного оруденения гидрохимическим методом в закрытых районах Северо-Западного Кавказа.— Бюлл. научно-техн. информ. ВИЭМС МГ СССР, 1969, № 1.
- Павлов А. Л.* Физико-химическая обстановка миграции и отложения ртути и сопутствующих элементов при низких температурах.— В кн. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Павлов А. Л., Оболенский А. А.* Роль взаимодействия гидротермальных растворов и вмещающих пород в образовании ртутных месторождений.— В сб. «Физическое и физико-химическое развитие магматогенных и рудных систем». Изд-во «Наука», 1971.
- Пактер М. К.* Определение ртути в коксохимических продуктах.— Кокс и химия, 1968, № 7.
- Пактер М. К., Дубровская Д. П., Першин А. В., Талалаев Г. К.* Ртуть в угольных шихтах коксохимических заводов.— Химия твердого топлива, 1967, 6.
- Панов Б. С.* Новые данные о присутствии ртути в изверженных породах юго-западного района Донецкого бассейна. Труды Донецкого индустр. ин-та, 1959, т. 37, серия геол., вып. 2.
- Пантелеев И. Я.* Геология и генезис Кавказских Минеральных Вод.— В сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». М., 1960.
- Парилов Ю. С., Егоров Г. С.* К методике геохимических поисков ртутных месторождений в Кузнецкой ртутно-рудной зоне.— Геохимия, 1968, № 10.
- Пашковский М. В., Рыбалка В. В., Савицкий И. В.* Процессы проводимости монокристаллов сернистой ртути.— Физика твердого тела, 1962, 4, вып. 7.
- Пеньков И. Н., Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х.* Природа малых содержаний ртути в антимонитах и реальгарах по данным ядерного квадрупольного резонанса.— Докл. АН СССР, 1970, 196, № 1.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А.* Ядерный квадрупольный резонанс в реальгаре.— Докл. АН СССР, 1963, 153, № 3.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А., Мозгова Н. Н.* Изучение форм нахождения примесей в антимоните методом ядерного квадрупольного резонанса.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 12.
- Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (Зона гипергенеза). Изд-во «Недра», 1968.
- Пиотровский Г. Л.* К вопросу о генезисе киновари и метациннабарита.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1958, № 12.
- Пиотровский Г. Л.* Соотношение киновари и метациннабарита в Закарпатских месторождениях.— Материалы комиссии по минер. и геохимии. Междуна- род. геол. конф. Карпато-Балк. ассоциации, 1961.
- Пийп Б. И.* Термальные источники Камчатки. Изд-во АН СССР, 1937.
- Побокоева О. П.* Гипергенные ореолы рассеяния свинцово-цинковых месторождений Садоно-Унальского рудного поля. Автореферат диссертации на соискание ученой степ. кандидата геол.-минер. наук. Москва, 1969.
- Поваренных А. С.* Твердость минералов. Изд-во АН УССР, 1963.
- Покровский М. П.* Об акцессорных минералах зеленокаменных толщ северной части Гайского рудного поля.— В кн. «Материалы к Первой Уральской конференции молодых геологов и геофизиков». Свердловск, 1967.

- Полужтков Н. С., Виткун Р. А.* Атомно-абсорбционное определение ртути при помощи пламени.— Аналит. химия, 1963, 18, вып. 1.
- Пополитов В. И.* Гидротермальный синтез полупроводниковых соединений групп  $A_2^{VB_3^{VI}}$  и  $A^{VB}IVC^{VII}$ . Автореферат диссерт. на соиск. ученой степ. канд. хим. наук. М., 1969.
- Поярко В. Э.* Ртуть и сурьма. Оценка месторождений при поисках и разведках, вып. 15. Госгеолтехиздат, 1955.
- Поярко В. Э.* О некоторых общих закономерностях распространения ртути.— Вестник АН Каз.ССР, 1966, № 2.
- Поярко В. Э.* О методике оценки перспектив ртутной рудоносности в новых районах.— В сб. «О поисках, разведке и оценке ртутных месторождений». Изд. Каз. ИМС, Алма-Ата, 1967.
- Поярко В. Э., Нетреба А. В.* О возможной связи между грязевым вулканизмом и образованием некоторых ртутных месторождений.— В сб. «О поисках, разведке и оценке ртутных месторождений». Каз. ИМС, Алма-Ата, 1967.
- Пьянков В. А.* О скорости окисления и испарения ртути и получении ртутнепроницаемых пленок с поверхности.— Ж. прикл. химии, 1938, 11, № 6.
- Пьянков В. А.* Окисление и испарение ртути с поверхности и сорбция ее паров. Автореферат диссерт. на соискание ученой степени доктора хим. наук, М., 1951.
- Радкевич Е. А.* Полицикличность оруденения и явления активизации в металлогенических провинциях Восточной Азии.— В кн.: Вопросы металлогении. Изд-во «Недра», 1965.
- Радкевич Е. А., Рябов В. К., Коростелев В. Г.* и др. Структурное положение и особенности развития метасоматических оловорудных зон Мяо-Чанского района.— В кн. «Материалы по тектонике и петрологии Тихоокеанского рудного пояса». Изд-во «Наука», 1964.
- Разумовский Н. К.* Средняя логарифмическая выборка и ее связь с логарифмическими моментами.— В сб. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 1. Гостоптехиздат, 1962.
- Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Рождественский В. С.* Ртутное оруденение о-ва Сахалин.— В кн.: Вопросы металлогении ртути. Изд-во «Наука», 1968.
- Розанов Ю. А., Никифоров Н. А.* Физико-механические свойства горных пород некоторых ртутных и сурьмяных месторождений СССР.— Труды Ташкентск. политехн. ин-та. 1967, вып. 34.
- Розловский А. А.* Получение попутной ртути на заводах цветной металлургии.— Ученые записки ЦНИИОлово, 1964, № 2.
- Руб М. Г., Онихимовский В. В., Бакулин Ю. И.* и др. Гранитоиды Мяо-Чанского района и связанные с ними постмагматические образования.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 62.
- Рязанов В. А.* О критериях и методах обоснования максимально допустимых концентраций атмосферных загрязнений в СССР.— В сб. «Предельно допустимые концентрации атмосферных загрязнений». Изд-во «Медицина», 1964.
- Самойлова Ю. С., Разенкова Н. И.* О фазовом химическом анализе на соединениях ртути.— В сб. «Исследования в области рудной минералогии». Изд-во «Наука», 1972.
- Санин Б. П., Зорина Л. Д.* О распределении ртути на территории Кличинского рудного поля.— В сб. «Вопросы ретональной геологии и металлогении Забайкалья». 1968, вып. IV.
- Сауков А. А.* Нефелометрический метод определения малых количеств ртути.— Докл. АН СССР, 1938, 20, № 5.
- Сауков А. А.* Ртуть в баритах.— Докл. АН СССР, 1939, 22, № 5.
- Сауков А. А.* Геохимия ртути.— Труды ИГН АН СССР, 1946, вып. 74.
- Сауков А. А.* Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
- Сауков А. А.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-во МГУ, 1963.

- Сауков А. А. Будущее глазами геохимика.— Природа, 1965, № 1.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. Об окислении киновари.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 39.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. 1. Экспресс-метод определения ртути.— Зав. лабор., 1941, № 2.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. 2. Кларк ртути в земной коре.— Докл. АН СССР, 1941, 32, № 5.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. К вопросу о миграции ртути в зоне гипергенеза.— Труды ИГЕМ, 1962, вып. 70.
- Сауков А. А., Озерова Н. А. Ртуть.— В сб. «Металлы в осадочных толщах». Изд-во «Наука», 1965.
- Сафин И. А., Пеньков И. Н. Ядерный квадрупольный резонанс в стибните.— Докл. АН СССР, 1962, 147, № 2.
- Сафронов И. Л., Энтелис И. Д. Новый тип промышленного оруденения ртути и полиметаллов на северо-западном Донбассе.— В сб. «Полезные ископаемые Украины». «Наукова Думка», 1966.
- Сафронов Н. И., Лапп М. А., Мецераков С. С. Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих месторождений.— В сб. «Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих рудных месторождений». Иркутск, 1970.
- Сергеев Е. А. Методика ртутнометрических исследований.— В кн. «Геохимические поиски рудных месторождений». Госгеолтехиздат, 1957.
- Сергеев Е. А., Степанов П. А. Методика спектрального анализа металлметрических проб на ртуть.— Бюлл. научно-техн. информ. Всес. ин-та техники разведки МГ и ОН, 1957.
- Сидоренко З. В. Сурьмяно-ртутные металлогенические зоны юга Дальнего Востока. В кн.: Вопросы металлогении ртути. Изд-во «Наука», 1968.
- Сидоренко З. В., Бергер В. Н., Попович Н. И. О возрасте ртутной минерализации Сихотэ-Алиня.— В кн.: Вопросы металлогении ртути. Изд-во «Наука», 1968.
- Скаржинский В. И. Основные закономерности размещения и перспективы поисков месторождений ртути на Украине.— Геол. ж., 1968, 28, вып. 5.
- Скаржинский В. И. Эндемичная металлогения Донецкого бассейна. Автореф. диссерт. на соискание ученой степени доктора геол.-мин. наук. Киев, 1971.
- Скворцова К. В., Сидоренко Г. А., Дора А. Д. и др. Фемолит — новый сульфид молибдена.— Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 4.
- Скиба Н. С. О роли твердого стока рек в миграции ртути.— Записки Киргиз. отд. Всес. мин. об-ва, 1963, в. 4.
- Скиба Н. С. Некоторые вопросы концентрации ртути в твердом стоке рек Средней Азии.— Записки Киргизского отделения Всес. мин. об-ва, 1968.
- Скиба Н. С. О возможности применения фазового анализа ртути при изучении ее ореолов рассеяния.— В сб. «Геохимические методы поисков рудных месторождений». Изд-во «Недра», в печати.
- Смирнов В. И. Геология ртутных месторождений Средней Азии. Госгеолиздат, 1947.
- Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1969.
- Смирнов В. И., Рыженко Л. М. Некоторые особенности образования и размещения ртутных месторождений.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископ.», т. 1. Изд-во АН СССР, 1958.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.
- Соколов И. Ю., Маркова А. И. Определение ртути в природных водах при помощи дитизона.— Информ. бюлл. ВСЕГИНГЕО, 1958, № 1 (7).
- Соловов А. П. Теория и практика металлметрических съемок.— В кн. «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР», М., 1957.
- Соловов А. П., Фурсов В. З. Поиски не выходящих на поверхность рудных тел месторождения Ачсай.— Сов. геология, 1959, вып. 3.
- Сотников В. И. О метакolloидных образованиях киновари в рудах Терличкайского ртутного месторождения (Тува) и возможном состоянии ртутносо-

- держащих гидротермальных растворов.— Геология и геофизика, 1962, № 1.
- Сочеванов В. Г., Волкова Г. А. Метод полярографического определения ртути в рудах.— В сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 5. Госгеолтехиздат, 1959.
- Справочник металлурга по цветным металлам, т. 1. Под ред. Н. Н. Мурача, изд. 2. М., 1953.
- Степанов И. И. Исследование методов атомно-абсорбционного определения микроколичеств ртути с промежуточной селективной сорбцией на металлическом золоте. Автореф. диссерт. на соискание ученой степени кандидата физико-математ. наук. Алма-Ата, 1971.
- Степанов И. И., Кузнецов Ю. Н., Фурсов В. З. Газоанализатор для измерений микроконцентраций ртути при геохимических поисках.— Разведка и охрана недр, 1965, № 12.
- Страхов Н. М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. Труды ИГН АН СССР, 1947, в. 73.
- Страхов Н. М. К вопросу о значении вулканического процесса в осадочном породообразовании.— Сов. геол., 1962, № 9.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. Изд-во АН СССР, 1954.
- Судзуки Т. О генезисе залежей серы в Японии, в частности о минерализации серы и пирита (I). The Journal of the Japanese Association of Mineralogists.— Petrologists and Economic Geologists, 1962, 48, 3.
- Суеркулов Э. А. 1. Методика геохимических поисков ртутных месторождений трещинного типа в условиях ландшафтов высоких предгорий Алтай-Туркестанского хребта. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук. М., 1970.
- Суеркулов Э. А. 2. Сравнительная характеристика гидрохимических и литохимических потоков рассеяния ртути.— Изв. АН Кирг. ССР, 1970, № 3.
- Суетин Ю. П. О некоторых результатах экспериментальных работ при гидрохимических поисках ртутно-сурьмяного оруденения в Южной Фергана.— Вестник ЛГУ, серия геол.-геогр., 1965, № 6.
- Сургай В. Т. Генетические особенности некоторых низкотемпературных месторождений.— Труды Ин-та геологии Кирг. ФАН СССР, 1954, вып. 5.
- Сургай В. Т. К геохимии сурьмяно-ртутного рудообразования.— Изв. АН Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук, 1960, 2, вып. 1.
- Сургай В. Т. Физико-химические условия образования ртутных месторождений.— Записки Кирг. отд. Всес. мин. об-ва, 1963, вып. 4.
- Сургай В. Т. Некоторые особенности региональной геохимии и металлогении Тянь-Шаня.— В сб. «Особенности региональной металлогении и геохимии Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1966.
- Сургай В. Т. Регионально-геохимические особенности ртути и сурьмы в Тянь-Шане.— В сб. «Металлогения Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1968.
- Сургай В. Т., Фриев Э. Х., Турдукеев И. Д. О стратиграфическом и литологическом контроле локализации сурьмяно-ртутного оруденения в Тянь-Шане.— В сб. «Литология, геохимия и полезные ископаемые осадочных образований Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1965.
- Сургай В. Т., Шелков Е. Е. О характере элементов-примесей в сульфидах и генетические особенности их месторождений.— В сб. «Особенности региональной металлогении и геохимии Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1966.
- Талиев С. Д. Свидетельства миграции и аккумуляции палеозойской нефти в Южной Фергана.— Докл. АН СССР, серия геол., 1968, 183, № 3.
- Твалчрелидзе Г. А. Металлогеническая зональность и проблемы классификации рудных месторождений.— В кн.: Конференция: «Проблемы постмагматического рудообразования», Прага, 1965, т. 2.
- Твалчрелидзе Г. А. Опыт систематики эндогенных месторождений складчатых областей (на металлогенической основе). Изд-во «Недра», 1966.
- Терентьев А. П., Рухадзе Е. Г., Дунина В. В. Металлы в нуклеиновых кислотах.— Природа, 1968, № 12.

- Терехова Г. А.* Ореолы первичного рассеяния на ртутно-сурьмяных месторождениях рудного поля хребта Боарды. Ученые записки Среднеаз. ИМС, 1961, вып. 6.
- Терехова Г. А.* Первичные ореолы рассеяния некоторых ртутно-сурьмяных месторождений согласного типа.— Информ. сообщ. ВИЭМС МГ СССР, 1966, № 1.
- Терехова Г. А., Быковская Л. П.* О факторах, определяющих формирование гипогенного ореола рассеяния ртутно-сурьмяного оруденения. — Труды Среднеаз. ИМС, 1964, в. 4.
- Терехова Г. А., Быковская Л. П.* Практическое применение данных геохимического опробования при разведке ртутно-сурьмяных месторождений.— Труды Среднеаз. ИМС, 1965, вып. 6.
- Терехова Г. А., Федорчук В. П.* О взаимоотношениях телетермального оруденения с магматизмом.— Материалы IV Всес. петрогр. совещания. Изд-во АН Аз. ССР, Баку, 1969.
- Тимофеев В. Д.* Киноварь, золото, халькопирит и циркон в известняках Русской платформы.— Докл. АН СССР, 1960, 131, № 2.
- Титов И. Н., Тарасенко Т. В.* Закономерности размещения и типы ртутных проявлений Коряжского нагорья и Камчатки.— В сб. «Вопросы металлогении ртутя». Изд-во «Наука», 1968.
- Тищенко В. А.* Новые данные о проявлении гидротермальных процессов в южной части западного склона Южного Урала.— В сб. «Вопросы геологии Южного Урала и Поволжья». 1968, вып. 3, ч. 4.
- Ткач Б. И.* К вопросу о геохимических особенностях распределения ртути в угольных пластах Лисичанского района (Донбасс).— Геохимия, 1966, № 5.
- Ткач Б. И.* Ртуть в углях и прогнозная оценка ртутности каменноугольных отложений северной части центрального Донбасса. Автореферат диссерт. на соискание ученой степени канд. геолого-минер. наук. Ростов-на-Дону, 1970.
- Токовенко В. С.* Возможный механизм вторичной сегрегации ртути в Никитовских пологах.— В сб. «Полезные ископаемые Украины». Изд-во «Наукова Думка», 1966.
- Торопова В. Ф., Азизов Ю. М.* Полярографическое изучение устойчивости комплексных соединений ртути с некоторыми аминокислотами.— Ж. неорган. химии, 1966, 11, в. 3.
- Трофимов Н. Н., Побоква О. П., Рычков А. И.* Ореолы ртути на свинцово-цинковых месторождениях Северной Осетии, в печати.
- Турддукеев И. Д., Фриев Э. Х.* Некоторые особенности локализации ртутного оруденения в карбонатных породах девона хребта Карадаган (Южная Киргизия).— В сб. «Литология, геохимия и полезные ископаемые осадочных образований Тянь-Шаня». Изд-во «Илим», 1965.
- Уайт Д.* Термальные источники и эпитеральные рудные месторождения.— В кн. «Проблемы рудных месторождений». ИЛ, 1958.
- Усатенко Ю. И., Шумская А. И.* Амперометрическое титрование серебра и ртути раствором тиомочевины.— Зав. лабор., 1960, 26, № 2.
- Федоровская Н. П., Хаскина И. М., Чумаченко М. Н.* К вопросу об одновременном определении галоидов и ртути в галоидированных и меркурированных твердых топливах.— Труды Ин-та горючих ископ., 1959, 8.
- Федорчук В. П.* К минералогии низкотемпературных месторождений Южной Ферганы.— Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1956, вып. 10.
- Федорчук В. П.* К вопросу о генезисе самородной ртути.— Геохимия, 1958, № 3.
- Федорчук В. П.* О вторичных месторождениях ртути и сурьмы.— Изв. АН Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук, 1960, 2, в. 9.
- Федорчук В. П.* 1. Типы ртутно-сурьмяных месторождений и некоторые вопросы их классификации.— Ученые записки САИГИМС, 1961, вып. 6.
- Федорчук В. П.* 2. О некоторых закономерностях формирования ореола прямых рудных индикаторов вокруг ртутных залежей.— Геохимия, 1961, № 10.
- Федорчук В. П.* Типы рудных индикаторов, используемых при поисках ртутно-сурьмяных месторождений.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.

- Федорчук В. П.* Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. Изд-во «Недра», 1964.
- Федорчук В. П.* Телетермальные месторождения.— В кн. «Генезис эндогенных рудных месторождений». Изд-во «Недра», 1968.
- Федорчук В. П.* Околорудные изменения ртутно-сурьмяных месторождений. Изд-во «Недра», 1969.
- Федорчук В. П.* Геохимические условия формирования сурьмяно-ртутных месторождений Средней Азии.— В кн. «Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений». Изд-во «Наука», М., 1970.
- Федорчук В. П., Габриэльянц Г. А.* О некоторых геохимических особенностях пород сиваликской молассовой толщи, развитых в нефтеносных районах юго-западных предгорий Гималаев.— В сб. «Проблемы геологии на XXII сессии Международного геологического конгресса». Изд-во «Наука», 1966.
- Ферсман А. Е.* Химические элементы Земли и космоса.— В кн. «Избранные труды», т. II. Изд-во АН СССР, 1953.
- Ферьянчик Ф. А., Поликарпова М. А.* Определение малых количеств ртути в минеральном сырье.— Зав. лабор., 1945, 11, № 7—8.
- Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А.* Определение ртути в виде ртутномедно-йодидного комплекса.— В кн. «Методы анализа минерального сырья». Госгеолтехиздат, 1958.
- Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б.* Быстрый метод определения малых количеств ртути в горных породах.— Зав. лабор., 1954, 20, № 2.
- Финкельштейн Ю. В.* О находке элестонита в Средней Азии.— Докл. АН Узб. ССР, 1961, № 12.
- Финкельштейн Ю. В.* Геологические закономерности размещения ртутного оруденения в западной части Туркестанского хребта и Мальчужарских горах (Зап. Узбекистана).— Автореф. диссерт. на соискание ученой степени канд. геол.-мин. наук, 1969.
- Флейшер М., Чао, Э. К. Т.* Некоторые проблемы подсчета среднего содержания элементов в земной коре.— Труды XXI Международного геологического конгресса. Вып. 3. Изд-во «Мир», 1964.
- Фриев Э. Х.* Геологические и регионально-геохимические условия накопления рудного вещества на Чаувайском рудном поле. Автореф. диссерт. на соиск. ученой степени канд. геол.-мин. наук, Фрунзе, 1967.
- Фурсов В. З.* Ореолы рассеяния ртути как поисковый признак на свинцово-цинковом месторождении Ачисай.— Геохимия, 1958, № 3.
- Фурсов В. З.* Поиски слепых свинцово-цинковых месторождений по ореолам рассеяния ртути.— Докл. АН СССР, 1961, 137, № 2.
- Фурсов В. З.* Ореолы рассеяния ртути и других элементов-спутников рудных месторождений Казахстана. Бюлл. научно-техн. информ. МГ и ОН СССР, 1962, № 1 (35).
- Фурсов В. З.* Ртутная атмосфера ртутных месторождений.— Докл. АН СССР, 1970, 194, № 6.
- Фурсов В. З.* Возможности использования паров элементов для поисков рудных месторождений.— В сб. «Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений», вып. 5. М., 1971.
- Фурсов В. З., Вольфсон Н. Б., Хваловский А. Г.* Результаты изучения паров ртути в зоне Ташкентского землетрясения.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5.
- Фурсов В. З., Степанов И. И.* Сорбированные ореолы ртути над погребенным ртутным месторождением.— Докл. АН СССР, 1966, 169, № 2.
- Фурсов В. З., Степанов И. И.* О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах.— Изв. АН Каз. ССР, 1967, серия геол., № 1.
- Фурсов В. З., Степанов И. И.* О сорбированных ореолах ртути над погребенными полиметаллическими залежами.— Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1968, № 3.
- Хайретдинов И. А.* Ртуть в газовых ореолах некоторых типов киноварных и золоторудных месторождений. Автореф. диссерт. на соиск. ученой степ. канд. геол.-мин. наук. М., 1970.

- Хайретдинов И. А. К вопросу о газовых ореолах ртути.— *Геохимия*, 1971, № 6.
- Хайруллин Б. Г. К вопросу о специализации гранитоидов на ртуть (на примере монциттоидной гранодиорит-адамеллитовой формации) (C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>) Кураминского хребта.— *Материалы IV Всес. петрограф. совещания*. Изд-во АН Азерб. ССР, 1969.
- Хакимов Э. М. Околорудноизмененные породы и ореолы рассеянных ртутных месторождений Северо-Западной части Кузнецкого Алатау.— Автореф. диссерт. на соиск. ученой степ. канд. геол.-мин. наук. Казань, 1969.
- Ханья Т., Исиватари Р., Итикути Х. Механизм удаления ртути из морской воды в донные илы в заливе Минамата. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 1963, 19, 2.
- Харахорин Ф. Ф., Пашковский М. В., Железная А. А. и др. Полупроводниковые свойства твердых растворов системы HgS — HgTe.— *Изв. АН СССР, серия неорган. матер.*, 1967, № 12.
- Харахорин Ф. Ф., Пашковский М. В., Луцив Р. В. и др. Исследование твердых растворов системы HgSe — HgS.— *Изв. АН СССР, серия неорган. матер.*, 1968, № 1.
- Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во «Мир», 1967.
- Церцвадзе З. Я. О содержании ртути в баритовых месторождениях Грузии и об одновозрастности ртутного и баритового оруденения.— *Геохимия*, 1965, № 12.
- Церцвадзе З. Я., Меняйлова Г. А. Некоторые петрографические и геохимические особенности Ахейского месторождения (участок Шура).— *Вестник МГУ, геология*, 1966, № 5.
- Церцвадзе З. Я. Первичные ореолы и распределение ртути, мышьяка и сурьмы в районах ртутного оруденения на южном склоне Большого Кавказа. Автореф. диссерт. на соиск. ученой степ. канд. геол.-мин. наук, М., 1967.
- Черняев А. М. Металлоносность подземных вод Бурибай-Гайской структурной зоны.— *Труды Свердловского Горн. ин-та*, 1963, в. 43.
- Чжун Цзя-жун. О селеносодержащей сурьмяно-ртутной формации.— *Геохимия*, 1962, № 8.
- Чуй Тин С. Выплавка ртути в шахтных печах.— [Юсэ цзиньшу, 1959, II (кит.)]. РЖМет, 1960, реф. 19991.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шабалин В. В., Соловьева В. В. Распределение ртути в кембрийских отложениях хребта Джетым-Тоо.— В сб. «Рассеянные элементы в осадочных формациях Тань-Шаня». Изд-во «Илим», 1967.
- Щеглов А. Д. Генетические особенности ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений Забайкалья.— В кн. «Генетические проблемы руд». Изд-во АН СССР, 1960.
- Щеглов И. И. О современном отложении киновари в источнике Апапель.— *Докл. АН СССР*, 1962, 145, № 6.
- Щербаков Д. И. К геохимии Алайского хребта.— *Труды Памирск. экспед.* 1928 г., 1931, вып. VII.
- Щербаков Д. И. Новое о происхождении гидротермальных месторождений.— В сб. *Беседы по актуальным проблемам науки*, серия XIII, вып. 1. Изд-во «Знание», 1966.
- Щербаков Ю. Г. Генетические черты золоторудных месторождений в Горном Алтае.— В сб. «Геология и геохимия рудных месторождений Сибири». Изд-во «Наука», 1965.
- Щербань И. П. Гидротермально измененные породы Курайской ртутнорудной зоны и возможности использования их для поисков ртутных месторождений.— Автореф. диссерт. на соиск. ученой степ. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1962.
- Щербань И. П. Термодинамические и экспериментальные исследования некоторых процессов околорудных изменений на ртутных месторождениях.— В кн. «Вопросы металлогении ртути». Изд-во «Наука», 1968.
- Щербов Д. П., Коновалов К. М. О колориметрическом определении ртути в виде двойного иодида ртути и меди.— *Зав. лабор.*, 1957, № 6.

- Шиллинг М. Л. Спектральный анализ ртути в горных породах.— Зав. лабор., 1956, 22, № 4.
- Шипулин Ф. К. Об источниках веществ при эндогенном рудообразовании.— В сб. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Шмулевич А. Д. Ртуть в сульфидах из осадочных месторождений юго-западных отрогов Гиссара.— Узб. геолог. журн., 1960, № 6.
- Шмулевич А. Д. Размещение свинцово-цинкового оруденения в мезозойских отложениях Южного Узбекистана.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых». Т. 5. Изд-во АН СССР, 1962.
- Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. ИЛ, 1958.
- Щукарев С. А., Лилич Л. С., Латышева В. А. О галогенидных комплексах цинка, кадмия и ртути в водных растворах.— Ж. неорг. химии, 1956, 1, в. 2.
- Эдельман А. М. Газовые ореолы рассеяния ртути на Дружковско-Константиновской антиклинали.— В кн. «Геологическая конференция «Степановские чтения». Артемовск, 1967.
- Эдельман А. М. Некоторые результаты применения газортутного метода поисков в восточной части Чернубургского участка.— В сб. «Одиннадцатая научно-техническая конференция». Луганск, 1969.
- Эдельман А. М. О стабильности результатов газортутных исследований в Донбассе.— Изв. высших учебн. заведений, геология и разведка, 1970, № 11.
- Юл Дж, Кендэл М. Дж. Теория статистики. М., 1960.
- Яворская С. Ф. Меры профилактики при работе со ртутью.— Медицина, М., 1967.
- Allen E. T., Crenshaw I. L., Merwin H. E. The sulfides of zinc, cadmium and mercury, their crystalline forms and genetic conditions.— Amer. J. Sci., 1912, 34, N 202.
- Aller L. H. Solar and stellar abundances of the elements.— In: Physics and chemistry of the Earth, vol. 4. London, 1961.
- Anders E. Origin, age and composition of meteorites.— Space Sci. Rev., 1964, 3.
- Anders E. On the origin of carbonaceous chondrites.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1963, 108, art 2, 514—533.
- Azzaria L. M., Webber G. R. Mercury analysis in geochemical exploration.— Canad. Mining. Metallurg. Bull., 1969, 62, № 685.
- Bailey E. H., Helderbrand F. A., Christ C. L. et al. Schuetteite. A new supergene mercury mineral.— Amer. Mineralogist, 1959, 44, № 9—10.
- Bailey E. H., Snavely P. D., Jr, White D. E. Chemical analyses of brines and crude oil, Cymric field, Kern County, California.— U. S. Geol. Surv. Profess Paper, 1961, № 424-D.
- Barnes H. L., Romberger S. B., Stempok M. Ore solution chemistry II. Solubility of HgS in sulfide solutions.— Econ. Geol., 1967, 62, № 7.
- Barteček J. Způsob získání rtuti z kouřových plynů odcházejících z peci při pražení sideritu. [Чех. пат. N 92534, 15.11.59]. РЖ. Мет., 1961, 4 Г 257П.
- Becker G. F. Geology of the quicksilver deposits of the Pacific slope.— Monogr. U. S. Geol. Surv., 1888, 13.
- Berce B. Method and results of geochemical investigations of mercury.— Repts 21th. Internat. Geol. Congr. Copenhagen, 1960, part. 2.
- Berce B. The use of mercury in geochemical prospecting for mercury.— Econ. Geol., 1965, 60, № 7.
- Berlin M., Fazacerley J., Norberg G. The uptake of mercury in the brins of mammals exposed to mercury vapour and to mercuric salts. [Arch. Environm. Health, 1969, 18, 5] Ж. Биолог. химия, 1969, 23Ф2156.
- Berry L. G., Thompson R. M. X — ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas. New York, 1962.
- Binns R. A. Structure and evolution of non-carbonaceous chondritic meteorites.— Earth and Planetary Sci. Letters, 1967, 2, № 1.
- Bollin M. Influence in mercuric chloride and metallic mercury on metabolism of plants.— [Ann. Fac. Agrar Univ. Studi Perugia 4 119471, 180/6]. Chem. Abstr., 1951, 45, N 8.

- Bodnar I., Czep E.* Ultramikromethode zur Bestimmung des Quecksilbers.— *Biochem. Z.*, 1929, 205, Nr. 1—2.
- Borinski P.* Das Vorkommen kleinster Hg-Mengen in Harn und Faeces diagnostische Bewertung und Ursachen.— *Klin. Wochenschr.*, 1931, B. 10.
- Boström K., Fisher D. E.* Distribution of mercury in East Pacific sediments.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1969, v. 33, № 6.
- Bouška V.* Změna mřížkové konstanty Hg tetraedritů vlivem různého chemického složení.— *Bozpr. Ceskosl. Akad. Ved. Ron.*, 66, sešit 13, 1956.
- Brabec D.* Rasejavanja mikroelemenata u stenama i zemljištu okoline lezista bakra Gornja Lipa. (S. Srbija) Simpozijum is geochemije 18—20 Januar, Szprsko Geolosko Društvo, Beograd, 1965.
- Brabec D., Maksimovic Z.* Some dispersion patterns of mercury and arsenic associated with copper mineralization in East Serbia and their application to geochemical prospecting.— *Carpatho-Balkan Geol. Assoc. VIII Congr.*, Belgrade, September 1967.
- Bradshaw P. M. D., Koksoy M.* Primary dispersion of mercury from Cinnabar and Stibnite Deposits, W. Turkey.— *Repts Twenty-Third Session. Internat. Geol. Congr.*, Prague, 1968, 7.
- Brenchley W.* The essential nature of certain minor elements for plant nutrition.— *Bot. Rev.*, 1936, 2.
- Březina A.* The arrangement of collections of meteorites.— *Proc. Amer. Philos. Soc.*, 1904, 42.
- Brown A. S.* Investigation of mercury dispersion haloes around mineral deposits in Central British Columbia.— *Proc. Sympos. Geochem. Prospecting. Ottawa*, 1966.
- Buchwald V. F., Munck S.* Catalogue of meteorites in the Mineralogical Museum of the University, Copenhagen, 1965.
- Cadigan R. A.* Distribution of mercury in the Navajo Sandstone, Colorado Plateau Region.— *U. S. Geol. Surv. Res.*, № 650-B, 1969.
- Case D. K., Laul J. C., Lipschutz M. E., Schmidt-Bleck F.* Trace activation analysis of element groups with computer reduction of Ge (Li) spectra.— *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1969, № 1/2.
- Caye R., Picot P., Pierrot R., Permingeat F.* Nouvelles données sur la urbaïte, sa teneur en mercure.— *Bull. Soc. franc. minéral., cristallogr.*, 1967, 90, № 2.
- Chosohara K.* Содержание ртути в глубоководном море.— *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, 1961, 82, 8.
- Chosohara K., Kamidsuma X., Zourounda T., Kavadzaki K.* Общее содержание ртути в составе морской воды. Nixon Karaky. 1961<sub>2</sub>, 82, № 11.
- Christy S. B.* Genesis of cinnabar deposits.— *Amer. J. Sci.*, 1879, 17.
- Clarke F. W., Washington H. S.*— The composition of the Earth's crust.— *U. S. Geol. Surv. Profess Papers*, 1924, № 127.
- Dall'Aglio M.* The abundance of mercury in 300 natural water samples from Tuscany and Latium (Central Italy). In «Origin and distribution of the elements». Pergamon Press, 1968.
- Dall'Aglio M.* Trends in geochemical exploration in Italy.— *Program and Abstracts. Third Internat. Geochem. Exploration Sympos.* Toronto, 1970.
- Daly R. A.* Igneous rocks and their origin. N. Y., McGraw-Hill N. Y., 1914.
- Daly R. A.* Meteorites and an earth-model.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1943, 54, № 3.
- Dickson F. W.* Solubility of cinnabar in Na<sub>2</sub>S solutions at 50—250°C and 1—1800 bars, with geologic applications.— *Econ. Geol.*, 1964, 59, № 4.
- Dickson F. W.* Solubilities of metallic sulfides and quartz in hydrothermal sulfide solutions.— *Bull. volcanol.*, 1966, 29.
- Dickson F. W.* The origin of mercury haloes.— *Repts Twenty-Third Session Internat. Geol. Congr.*, Prague, 1968, v. 7.
- Dickson F. W., Tunell G.* The stability relations of cinnabar and metacinnabar.— *Amer. Mineralogist*, 1959, 44, № 5—6.
- Dickson F. W., Tunell G.* Equilibria of red HgS (cinnabar) and black HgS (metacinnabar) and their saturated solutions in the systems HgS — Na<sub>2</sub>S — H<sub>2</sub>O

- and HgS — Na<sub>2</sub>S — Na<sub>2</sub>O — H<sub>2</sub>O from 25° to 75° C at 1 atmosphere pressure.— Amer. J. Sci., 1958, 256, № 9.
- Dinnin J. J., Worthing H. W.* Determination of microquantities of mercury in sulfide ores by Penfield tube-ditizone and semiquantitative spectrographic methods.— U. S. Geol. Survey Profess. Paper, 1966, № 550-C.
- Dodd R. T., Van Schmus R.* Significance of the unequilibrated ordinary chondrites.— J. Geophys. Res., 1965, 70, № 16.
- Earley J. W.* Description and synthesis of the selenide minerals.— Amer. Mineralogist, 1950, 35, № 5—6.
- Eckel E. B., Mayers W. B.* Quicksilver deposits of the New Idria district, San Benito and Fresno Counties, California.— Calif. J. Mines and Geol., 1946, 42, № 2.
- Ehmann W. D., Huizenga J. R.* Bismuth, thallium and mercury in stone meteorites by activation analyses.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 17, № 1/2.
- Ehmann W. D., Lovering J. F.* The abundance of mercury in meteorites and rocks by neutron activation analysis.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967, 31, № 3.
- Engelhardt W.* Die Geochemie des Barium.— Chemie Erde, 1936, 10.
- Ensslin F., Dreyer H., Lessmann O.* Methoden zur Hg-Bestimmung in Erzen und Hüttenprodukten.— Z. analyt. Chem., 1956, 149, H. 1—2.
- Erickson R. L., Marranzino A. P., Oda U., Janes W. W.* Geochemical exploration near the Getchell mine, Humboldt County, Nevada.— Bull. U. S. Geol. Surv., № 1198—A, 1964.
- Faick J. N.* Geology of the Ord mine Mazatzal Mountains quicksilver district, Arizona.— Bull. U. S. Geol. Surv., 1958, № 1042 — R.
- Fedorčuk V. P., Zeman J. N.* Die Texturen der Quecksilbererze.— Freiburger Forschungsh., 1968, C230.
- Friedrich G. H., Hawkes H. E.* Mercury dispersion halos as ore guides for massive sulfide deposits, West Shasta district, California.— Mineralium Deposita, 1966, 1, № 2.
- Friedrich G. H., Pluger W. L.* Geochemical Prospecting for barite and fluorite deposits.— Program and Abstracts. Third Internat. Geochem. Exploration Sympos. Toronto, 1970.
- Goldberg E. D.* The chemical invasion of the oceans by man. Global effects of environmental pollution. 1970.
- Hadjiioannou T. P.* Catalytic microdetermination of mercury.— Analyt. chim. acta, 1966, 35, № 3.
- Halls C., Clark A. M., Stumfl E. F.* Some observations on silver — antimony phases from Silverfields mine, Ontario, Canada.— Inst. Mining and Metallurgy, sec. B, 1967, 76, Bull. No 723.
- Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, 1951.
- Harriss R. C.* Mercury content of deep-sea manganese nodules.— Nature, 1968, 219, № 5149.
- Hawkes H. E., Williston S. H.* Mercury vapour as a guide to lead — zinc — silver deposits. Mining Congr. December, 1962, 48.
- Heide F., Böhm, G.* Zur Geochemie des Quecksilbers.— Chemie Erde, 1957, 19, H. 2.
- Heymann D.* On the origin of hyperstene chondrites. Ages and shock effects of black chondrites.— Icarus, 1967, 6, № 2.
- Hinkle M. E., Learned R. S.* Determination of mercury in natural waters by collection on silver screens.— Geol. Surv. Profess. Pap., 1969, № 650—D.
- Hinkle M., Leong K. W., Ward F. N.* Field determination of nanogram quantities of mercury in soils and rocks.— U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1966, № 550—B.
- Haráková J., Rajeský F.* Způsob dělení sloučenin rtuti, antimonu, arsenu, vizmutu, mědi, železe a jiných prvků v polymetalických rudách, příp., koncentracích, v nichž jsou tyto prvky obsaženy v podově siřiníků nebo jiných sulfosolů.— [Čex. pat. № 90809, 15.07.59] Pž. Mer. 1961, I r. 229П.
- Hordyńska S., Legatowa B., Bernstein J.*— Kolorymetryczne oznaczanie mikro-

- gramowych ilości rtęci w niektórych artykułach żywności.— *Chemia Analytyczna*, 1962, 7, Zesz. 3.
- James C. H.* The potential role of mercury in modern geochemical prospecting.— *Mining Mag.*, 1964, 110.
- James C. H., Webb J. S.* Sensitive mercury vapour mater for use in geochemical prospecting.— *Inst. Mining and Metallurgy Trans. sec.* 1963—1964, 73, 9.
- Janda Y., Schroll E.* Über Quecksilberspuren in Graphiten.— *Experientia*, 1959, 15, № 4.
- Jangg G.* Die Bestimmung geringer Mengen Quecksilber.— *Z. analyt. Chem.*, 1961, 183, H. 4.
- Jerphagnon J., Batifol E., Tsoncarie G., Sourbe M.* Génération de second harmonique dans le cinabre.— *C. r. Acad. sci. Paris*, 1967, Sér. 265, № 495.
- Joselow M. M., Goldwater L. I., Weinberg S. B.* Adsorption and excretion of mercury in man. XI. Mercury content of «normal» human tissues. [*Arch. Environment. Health*, 1967, 15, 1]. Рж. Биологическая химия, 1968, 7Ф2075.
- Jovanovic S., Reed G. W.* Hg in metamorphic rocks.— *Geochim. cosmochim. acta*, 1968, 32, № 3.
- Kabiena E.* Zpusob a zarizeni k ziskavani kokove rtuti z kondensatu konzovych plynu, Vznikajicich pri prazeni chudych kalu, vedlejscho produktu prazeni zudnanskeho sideritu nebojine rudy.— [Чехосл. пат. № 90865, 15.07.59]. Рж. Металл., 1961, 3Г223П.
- Kašpar J., Král R.* Příspěvek k poznání geochemie rtuti v Prešovských horách.— *Sb. Vysoké školy chem.— technol. Praze. odd. Fak. anorg. a organ. technol.*, 1958, № 2.
- Kašpar J., Král R.* Druhý příspěvek k poznání geochemie rtuti v Prešovských horách.— *Sb. Vysoké školy chem.— technol. Praze odd.— mineral.*, 1961, № 5.
- Keil K., Fredriksson K.* The iron, magnesium and calcium distribution in coexisting olivines and rhombic pyroxenes of chondrites.— *J. Geophys. Res.*, 1964, 69, № 16.
- Kensuke F., Tomos S., Kenzo T.* Decomposition of organic mercurial compounds by mercury-resistant bacteria. [*Agric. and Biol. Chem.*, 1969, 33, 1]. Рж. Биологическая химия, 1969, 16Ф643.
- Kenzo T., Fusae K.* The reductive decomposition of organic mercurials by use — free extract of mercury-resistant pseudomonad. [*Biochim. et biophys. acta*, 1969, 184, 1]. Рж. Биологическая химия, 1969, 21Ф656.
- Kenzo T., Terutaka N., Fusae F., Kazuko M.* Studies on the action of mercury-resistant microorganisms on mercurials. I. The isolation of mercury-resistant bacterium and the binding of mercurials to the cells. [*J. Ferment. Technol.*, 1968, 46, 6]. Рж. Биологическая химия, 1969, 14Ф906.
- Kiesl W., Seitner H., Kluger F., Hecht F.* Determination of trace elements by chemical analysis and neutron activation in meteorites of the Viennese Museum of Natural History.— *Monatsh. Chemie*, 1967, 98, № 3.
- Kiesl W., Hecht F.* Meteorites and the high-temperature origin of terrestrial planets.— In: *Meteorite Research*. P. M. Millman (Ed.) Dodrecht — Holland, Reidel, 1969.
- Kiesl W., Weinke H. H.* Über Mangandaubreelith in den Troilitknollen des Odesa — Eisenmeteorites.— *Mikrochimica acta* (Wien), 1970.
- Kimura I., Miller V.* The determination of microgram amounts of mercury after concentration by resumption and aeration method.— *Analyt. chim. acta*, 1962, 27, № 4.
- Kingston G. A.* The occurrence of platinoid bismuthotellurides in the Merensky Reef at Rustenburg platinummine in the Western Bushveld.— *Mineral. Magaz.*, 1966, 35, N 274.
- Kishimoto F., Kato K., Takashima K., Nagai S., Kuboki Z., Kayama Y., Inoue M., Sasaki M.* On the mercury-dispersion in the environs of gold — silver veins, Okuchi Mine, Kagoshima Prefecture (Part 3). *Bull. Japan Geol. Surv.*, 1966, 17, № 1.
- Kishimoto F., Takashima K., Kato K., Nagai S., Kuboki J., Kayama Y., Komura K., Otake S.* On the mercury-dispersion haloes of the Environs of gold-sil-

- ver veins, Taio Mine, Oita Prefecture.—Bull. Japan Geol. Surv., 1966, 17, № 7.
- Kishimoto F., Takashima K., Kato K., Tono N., Katsume K.* On the mercury-dispersion in the environs of goldsilver veins, Okuchi Mine, Kagoshima prefecture (Part 2) — Bull. Geol. Surv. Japan, 1964, 15, № 11.
- Knox J.* Zur Kenntnis der Zonenbildung des Schwefels und der Komplexionen des Quecksilbers.— Z. Electrochem., 1906, 12.
- Koksoy M., Brandshaw P. M. D., Tooms Y. S.* Notes on the determination of mercury in geological samples.— Inst. Mining and Metallurgy,— Trans. Sect. B, 1967, 76, Bull. No 726.
- Kosta L., Byrne A. R.* Activation analysis of mercury in biological samples at nanogram level by a volatilization method.— Nuklearni Instlit. Jozef Stefan. Report, R-554, 1968.
- Krauskopf K. B.* Physical chemistry of quicksilver transportation in vein fluids.— Econ. Geol., 1951, 46, № 5.
- Kremheller A., Levine A. K., Gashurov G.* Hydrothermal preparation of two—component solid solution from II—VI compounds. J. Electrochem. Soc., 1960, 107, № 1.
- Krouzek E., Povondra P.* Bestimmung kleiner Quecksilbermengen im fossilen Rohstoff.— Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1959, 24, № 1.
- Kwascha L. G.* Über einige Typen der Steinmeteoriten.— Chem. Erde, 1958, 19, H. 3.
- Lacy I.* The simplest device for mercury detection of the contribution with gold.— Analyt. chim. acta, 1959, 20, № 2.
- Laul J. C., Case D. R., Wechter M., Schmidt — Bleek F., Lipschutz M. E.* An activation analysis technique for determining groups of trace elements in rocks and chondrites.— J. Radioanalyt. Chem., 1970, 4.
- McCarthy J. H., Vaughn W. W., Learned R. E., Meusche J. L.* Газортутный метод поиска рудных месторождений. Новости зарубежной геологии.— Геология. ВИЭМС. М., 1970, № 10.
- March L.* Die gemeinsame Gewinnung von Zink, Blei und ihren Nebenmetallen auf der Hütte.— Z. Erzbergbau und Metallhüttenwes., 1961, 14, № 3.
- Mercury vapor detector spots nuclear test sites.— Canad. Nucl. Technol., 1964, 3, № 1.
- Michal I., Janovsky I., Pavlicova E.* Bestimmung des Quecksilbers in Erzen und Konzentraten.— Z. analyt. Chem., 1956, 153, H. 2.
- Moisejev A. N.* The Filbur springs Quicksilver district (California). Example of study of hydrothermal processes by combining field geology and theoretical geochemistry.— Econ. Geol., 1968, 63, № 2.
- Moltzau R., Koltzoff J. M.* Mixed crystallization of zinc sulfide postprecipitated with mercuric sulfide. The aging of mercuric sulfide and of zinc sulfide.— J. Phys. Chem., 1936, 40, № 5.
- Morris D. F. C., Killick K. A.* The determination of mercury in rocks by neutron-activation analysis. Talanta, 1964, 11.
- Naoichi Ohta, Minoru Terai, Iosiro Kishinaga.* On the contents of mercury in human tissues.— J. Chem. Soc. Japan, 1966, 87, № 1.
- Nováček R.* Slovenské rtutnaté tetraedrity Správy. Geologického ústevu pro Čechy a Moravu, roč. XVIII, Praha, 1943.
- Powers S.* Notes on minor occurrences of oil, gas and bitumen with igneous and metamorphic rocks.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1932, 16, № 8.
- Pechanes V.* Universalmethode der Bestimmung des Quecksilbers in anorganischen Stoffen mit erhaltung des Quecksilbers in Grenze 100—0,001%.— Collect. Czechosl. Chemic. Communscat., 1964, 29, № 3.
- Poldervaart A.* Chemistry of Earth's crust.— In «Crust of the earth». Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, № 62, 1955.
- Polley D., Miller V.* The rapid mercury detection in biological and mineral material by micromethod.— Analytic. Chem., 1955, 27, № 7.
- Pollock J. P.* Colloidal deposition of cinnabar.— Amer. Inst. Mining Metallurg. Engng Techn. Publ., 1944, № 1735.

- Preuss E.* Beiträge zur spektralanalytischen Methodi. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Te, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. *Z. angew. Mineral.*, 1940, **3**, № 1.
- Prior G. T.* The classification of meteorites.— *Mineral. Mag.*, 1920, **19**, № 90.
- Raeder M. G., Snekvik E.* Quecksilbergehalt mariner Organismen Kgl. Norske vid. Selskabs forhandl., 1940, **13**.
- Raeder M. G., Snekvik E.* Mercury contents of fish and other aquatic organisms.— Kgl. norske vid. selskabs forhandl., 1948, **21**.
- Reed G. W., Kigoshi K., Turkevich A.* Determinations of concentrations of heavy elements in meteorites by activation analysis.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, **20**, № 2.
- Reed G. W., Jovanovic S.* Hg in chondrites.— *J. Geophys. Res.*, 1967, **72**, № 8.
- Reed G. W., Jovanovic S.* Hg<sup>196</sup> and Hg<sup>202</sup> isotopic ratios in chondrites.— *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**.
- Reed G. W., Jovanovic J. S., Fuchs L. H.* Trace elements and accessory minerals in Lunar samples.— *Science*, 1970, **167**, № 3918.
- Ruzicha I., Stry I.* High sensitivity determination of mercury traces.— *Talanta*, 1961, **8**.
- Santoro F.* Relazione fra costituenti minori ed origine di alcune lave italiana.— *Atti Soc. Toscana sci. natur.*, ser. A, 1964, LXXI, fasc. II.
- Saukow A. A., Ozerova N. A.* Das Aufsuchen verborgener Sulfidorkommen mittels primärer Aureolen der Quecksilberbestimmung.— *Freibergerforschungsh.*, 1963, **162**.
- Saupé F.* Note préliminaire content la genèse du gisement de mercure d'Almadén. *Mineralium Deposita*, 1967, **2**, № 1.
- Schrauf A.* Aphorismen über Zinnober. *Z. prakt. Geol.*, 1894.
- Schroll E.* Über Unterschiede im Sphaerengehalt bei Wurtzit, Schalenblenden und Zinkblenden.— *Österr. Akad. Wiss. Math.— naturwiss.*, Kl. Abt. 1, B. 162, H. 5, 1953.
- Sears W. P.* Mercury in base metal and gold ores of the Province of Quebec.— Program and Abstracts. Third Internat. Geochem. Exploration Sympos. Toronto, 1970.
- Smith D. H.* R-factors mediate resistance to mercury, nickel and cobalt.— *Science*, 1967, **156**, № 3778.
- Stry I., Milosevic R.* Radiometric determination of submicrogram amount of mercury.— *Talanta*, 1967, **14**.
- Stock A.* Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes und der Amalgame.— *Med. Klinik*, 1926, № 32/33.
- Stock A., Cucuel F.* Die Verbreitung des Quecksilbers. *Naturwissenschaften*, 1934, **22**, H. 22/24.
- Stock A., Cucuel F.* Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Luft.— *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 1934, **67**, № 1.
- Stock A., Heller R.* Zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen.— *Z. angew. Chem.*, 1926, **39**, № 16.
- Stock A., Lux H.* Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen.— *Z. angew. Chem.*, 1931, **44**, № 1.
- Stock A., Zimmermann W.* Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.— *Z. angew. Chem.*, 1929, **42**, № 17.
- Strafford N., Wyatt P. A.* Colorimetric method for the determination of minute amounts in organic matter.— *Analyst*, 1936, **61**, № 725.
- Strunz H.* Epitaxie Zinnober-Fluorit aus dem Wölzendorfer Bergbau — *Revier.* — *Aufschluss*, 1964, **15**, № 9.
- Suess H. E., Urey H. C.* Abundances of the elements.— *Revs Modern Phys.*, 1956, **28**, № 1.
- Szep O.* Weitere Beiträge zur Kenntnis des Quecksilbergehaltes des menschlichen Körpers.— *Biochem. Z.*, 1940, **307**.
- Takashima K., Kishimoto F., Kato K.* On the mercury — dispersion of the environs of gold-silver veins. Okuchi Mine, Kagoshima Prefecture.— *Bull. Japan Geol. Surv.*, 1963, **14**, № 11.

- Tučan F.* Specijalna mineralogija. Zagreb, 1957.
- Tunell G.* Chemical processes in the formation of mercury ores and ores of mercury and antimony.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, **28**, № 7.
- Turekian K. K., Wedepohle K. H.* Distribution of the elements in some major units of the Earth's crusts.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1961, **72**, № 2.
- Urey H. C., Craig H.* The composition of the stony meteorites and the origin of the meteorites.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, **4**, № 1—2.
- Vogt J. H. L.* On the average composition of the Earth's crust with particular reference to the contents of phosphoric and titanitic acid.— *Norske vidensk. Acad. skr. Mat.-naturvid. Kl.*, 1931, 7.
- Wachtel A.* (Zn, Hg) S and (Zn, Cd, Hg) S electroluminescent Phosphors.— *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, № 8.
- Wahl W.* The brecciated stony meteorites and meteorites containing foreign fragments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1952, **2**, № 1.
- Ward F. N., Bailey E. N.* Camp and sample-site determination of traces of mercury in soils and rocks.— *Trans. Amer. Inst. Mining, Metallurg. and Petrol. Engrs.*, 1960, 217.
- Ward F. N., McHugh I. B.* Determination of mercury in vegetation with dithizone — a single extract on procedure.— *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 1964, № 501—D.
- Warren H. W., Delavault R. E., Barakso J.* Some observations on the geochemistry of mercury as applied to prospecting.— *Econ. Geol.*, 1966, **61**, № 6.
- Wedepohl K. H.* Chemical fractionation in the sedimentary environment.— In: «Origin and Distribution of the Elements». Pergamon Press, 1968.
- Wetzel W.* Seltene Metallverbindungen-Sedimenten.— *Geol. Rundschau*, 1955, **43**, H. 2.
- White D. E.* Metal contents of some geothermal fluids.— В кн. «Конференция проблемы постмагматического рудообразования». т. 2. Изд-во Чехословацкой Акад. наук, Прага, 1965.
- White D. E.* Mercury and base-metal deposits with associated thermal and mineral waters. In: «Geochemistry of hydrothermal ore deposits». H. L. Barnes (Ed.). N. Y., 1967 [Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Ред. Х. Барнс. Изд-во «Мир», 1970.]
- White D. E., Roberson C. E.* Sulfur Bank, California, a major Hot-Spring Quicksilver Deposit.— In «Petrologic studies». *Geol. Soc. America*, a volume to honour A. F. Buddington, 1962.
- Wickbold R.* Bestimmung des Quecksilbers.— *Z. analyt. Chem.*, 1956, **152**, H. 4.
- Wiik H. B.* The chemical composition of stony meteorites.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, **9**, N 5/6.
- Williston S. H.* The mercury halo method of exploration.— *Engng Mining J.*, 1964, **165**, № 5.
- Williston S. H.* Mercury in the atmosphere.— *J. Geophys. Res.*, 1968, **73**, № 22.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Применение ртути . . . . .	6
Методы анализа ртути . . . . .	11
Некоторые физические и химические свойства ртути . . . . .	11
Обзор существующих методов определения ртути . . . . .	19
Методы определения ртути в различных объектах, разработанные А. А. Сауковым и Н. Х. Айдиньян . . . . .	31
Методы определения форм нахождения ртути в породах . . . . .	44
Ртуть в космосе и геосферах . . . . .	50
Ртуть в космосе . . . . .	50
Ртуть в атмосфере . . . . .	69
Ртуть в гидросфере . . . . .	74
Ртуть в биосфере . . . . .	81
Ртуть в литосфере . . . . .	87
Ртуть в гидротермальных месторождениях . . . . .	142
Ртуть в современных гидротермах . . . . .	143
Современное образование ртутной минерализации . . . . .	159
Ртуть в минералах гидротермальных месторождений . . . . .	189
Изоморфизм ртути и других элементов . . . . .	203
Изотопный состав серы ртутных месторождений . . . . .	229
Некоторые вопросы генезиса ртутных месторождений . . . . .	251
Ртуть в зоне гипергенеза гидротермальных месторождений . . . . .	268
О ртутнометрическом методе поисков сульфидных месторождений . . . . .	279
Выводы . . . . .	301
Литература . . . . .	309

*А. А. Сауков, Н. Х. Айдиньян, Н. А. Озерова*

### Очерки геохимии ртути

*Утверждено к печати Институтом геологии  
рудных месторождений, петрологии, минералогии и геохимии*

Редактор издательства *И. А. Клинцова*  
Художественный редактор *С. А. Литвак*. Художник *А. А. Кущенко*  
Технический редактор *Л. И. Курпиянова*

Сдано в набор 26/XI-1971 г. Подписано к печати 20/III-1972 г. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Усл. печ. л. 21 Уч.-изд. л. 22,1. Тираж 1200 экз. Т-06011. Тип. зак. 4828. Бумага № 2.

Цена 1 р. 72 к.

Издательство «Наука». К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

## ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
13	9 св.	3,22	13,22
125	2 св.	отроги Кайрак	отроги Аксу
157	4 стр.	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

68

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»