

Н. И. РАЗЕНКОВА,
Ю. С. САМОЙЛОВА

РТУТЬ
В ЗОНЕ
ОКИСЛЕНИЯ

Hg

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Возможности физико-химических методов при изучении малых элементов в гипергенных рудах и минералах	5
Распространение ртути в зоне гипергенеза	11
Окисление киновари и металлической ртути в различных условиях	20
Соосаждение ртути с основными гипергенными коллекторами	28
Соосаждение с гидроокислами железа	29
Соосаждение с оксидом марганца	35
Соосаждение с алевритами	37
Соосаждение с глинистым материалом	38
Соосаждение с почвами	39
Фазовый химический анализ на соединения ртути	—
Разработка схемы фазового анализа	40
Ход фазового анализа по полной схеме	45
Ход фазового анализа по сокращенной схеме	46
Опробование разработанной схемы фазового анализа на ртутьсодержащих породах и минералах	—
Распределение ртути и формы ее нахождения	49
Зона окисления месторождения Хайдаркан (Средняя Азия)	—
Ореолы ртутных месторождений Чукотки и Кавказа	52
Заключение	65

ИНОВА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких
элементов*

Н. И. РАЗЕНКОВА,
Ю. С. САМОЙЛОВА

РТУТЬ
В ЗОНЕ
ОКИСЛЕНИЯ



МОСКВА «НЕДРА» 1975



1715

Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С. Ртуть в зоне окисления. М., Недра, 1975. 72 с.

Приведена сводка имеющихся в литературе данных о распространённости ртути в зоне гипергенеза. Изложены результаты экспериментов по окислению ее основного гипогенного минерала — киновари, а также металлической ртути, по соосаждаемости ртути с главными коллекторами зоны окисления рудных месторождений — гидроокислами и окислами железа и окислами марганца. Показано, что максимальное окисляющее действие на киноварь оказывает перекись водорода, меньшее — кислород, сульфат железа, еще меньшее — микробиологическая культура *Thiobacillus ferrooxidans*. Практически 100%-ная аккумуляция ртути отмечается во всех средах для окислов марганца и 90—95%-ная — в нейтральных и щелочных средах для гидроокислов железа; в кислых средах соосаждается ртути с этим коллектором происходит в меньшей степени (при pH ~ 2,0 соосаждается 52,0%, при pH 2,5—3,0 — 70,0—73,0% Hg). Механизм этого процесса свидетельствует об образовании самостоятельного соединения ртути. Приводится разработанная авторами схема фазового анализа соединений ртути, присутствующих в изучаемых объектах как в макро-, так и микроколичествах. Она применена для установления формы нахождения ртути в гипергенных минералах месторождения Хайдаркан, а также в ореольных пространствах ряда ртутных месторождений (Пламенное, Агятар).

Результаты использования указанных физико-химических методов показали возможность разрешать с достаточной достоверностью вопрос о формах присутствия ртути в природных образованиях, в частности, в ореолах рудных месторождений.

Табл. 19, ил. 4, список лит. — 107 назв.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен большой материал по геохимии ртути в эндогенных процессах, позволяющий судить о ее содержании в отдельных типах изверженных пород и о минералогических формах ее нахождения. Меньше данных о форме нахождения рассеянных количеств ртути в образованиях зоны окисления, а также о процессах ее миграции и аккумуляции в условиях гипергенеза. Геохимические исследования в этой области имеют большое значение для поисков месторождений ртути, их оценки и выяснения первичного состава по окисленным выходам месторождений. Поведение ртути, как и других рассеянных элементов, в зоне окисления неразрывно связано с их поведением в эндогенных процессах и с накоплением в эндогенных минералах.

Установление формы нахождения ртути в гипергенных образованиях является одной из главных задач геохимии ртути, решение которой очень сложно. Разнообразие минералов зоны окисления обусловлено быстрой сменой в ней физико-химических условий и большим числом компонентов, участвующих в реакциях образования вторичных минералов. Зона окисления рудных месторождений характеризуется сочетанием различных геохимических процессов, накладывающихся один на другой.

Главное внимание авторы уделили экспериментальной работе, а также увязыванию полученных данных с имеющимися в литературе минералогическими и геохимическими сведениями.

Экспериментальное воспроизведение природных гипергенных процессов позволяет выяснить сущность этих процессов, механизм химических реакций и уточнить условия, в которых они протекают.

Наиболее интересными вопросами для экспериментального выяснения являются: 1) воспроизведение соосаждения ртути с основными гипергенными коллекторами, установление благоприятных для этого соосаждения сред и выяснение миграционных способностей ртути для различных условий кислотности — щелочности; 2) выяснение форм нахождения ртути в различных гипергенных Hg-содержащих минералах; 3) имитация процесса окисления основных гипогенных минералов ртути с учетом не только

растворяющего действия различных сред, но и получающихся минеральных новообразований. Освещению этих сторон геохимического поведения ртути в зоне гипергенеза и ее минералогических особенностей посвящена настоящая работа.

Наиболее удобным объектом для изучения форм нахождения ртути в образованиях зоны окисления является мономинеральный материал, поэтому чистоте изучаемых образцов уделялось большое внимание. Концентрация ртути в гипергенных минералах, как правило, является чрезвычайно низкой. Малые содержания ртути в гипергенных минералах и трудность получения достаточно большого количества чистого мономинерального материала являются специфическими трудностями в работе. Для точной диагностики минералов авторы использовали рентгеновские данные.

Для изучения состояния ртути в минералах наиболее широко применялся метод избирательного растворения, т. е. метод извлечения ртути в различных фазовых состояниях из минералов. Авторы разработали надежную схему фазового химического анализа соединений ртути.

Была сделана попытка использовать электролиз в целях установления формы нахождения ртути в гипергенных минералах. Но во всех опытах со стандартными растворами и ртутьсодержащими минералами происходила потеря 70—80% ртути. Это, вероятно, объясняется образованием труднорастворимой амальгамы ртути с платиной (известны амальгамы ртути с рядом элементов платиновой группы).

На основании экспериментов получены представления о принципиально различной форме нахождения ртути в гипергенных минералах: от легкорастворимой сульфатной до труднорастворимой сульфидной.

Полевой материал для экспериментальных исследований на месторождении Хайдаркан (Средняя Азия) собран авторами. Каменный материал с месторождений Западно-Палянское и Пламенное (Чукотка) предоставлен О. В. Вершковской и В. Г. Ростовым.

В работе приведены результаты изучения форм нахождения ртути не только в гипергенных минералах чукотских месторождений, но и в целом для ореолов рассеяния ртути на них.

При проведении целого ряда экспериментов и при интерпретации данных авторы пользовались советами Н. Х. Айдиньян, А. Д. Миллера, О. В. Вершковской, А. С. Голдина, которым выражают глубокую благодарность.

ВОЗМОЖНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИПЕРГЕННЫХ РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

Гипергенные руды имеют сложный и разнообразный состав. Они представлены в основном минералами группы окислов и гидроокислов, сульфатов, карбонатов, силикатов. Сложность и изменчивость физико-химических условий в зонах окисления влечет за собой образование разнообразных текстур и структур руд. Как правило, гипергенные руды содержат большое количество разных элементов-примесей, в том числе и редких элементов. Изучение распределения, аккумуляции и формы нахождения малых элементов в них имеет большое научное и практическое значение, так как гипергенные руды играют определенную роль при оценке первичных руд на редкие элементы.

Изучение распределения редких элементов в окисленных минералах, воспроизведение процесса их аккумуляции и установление формы нахождения редких элементов в гипергенных образованиях, а также имитация окисления гипогенных минералов-носителей этих элементов являются тесно связанными вопросами одной и той же задачи — минералого-геохимического изучения элементов в гипергенных образованиях. Для полного освещения всей совокупности перечисленных вопросов необходимо комплексное изучение окисленных руд различными оптически, физическими и физико-химическими методами исследования.

Данный раздел содержит краткие сведения о физико-химических методах, пригодных для изучения редких элементов-примесей в гипергенных рудах и минералах. Особое внимание уделено природе физико-химических явлений, лежащих в основе применения этих методов.

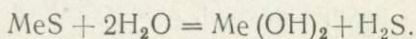
Процессы окисления сульфидов редких элементов и сульфидов их носителей, в том числе и ртути, идут в природе под влиянием целого ряда естественных агентов. Имитация этих процессов в лабораторных условиях чаще всего производится действием кислорода, озона, перекиси водорода, микробиологической среды. Необходимо учитывать, что в природных условиях выветривание протекает под воздействием и других агентов, среди

которых особое место занимают углекислота и различные органические соединения, постоянно формирующиеся в почвах и оказывающие разрушающее воздействие на первичные руды и минералы. Особый интерес представляет исследование минеральных новообразований, которые возникают в результате изменения исходного материала.

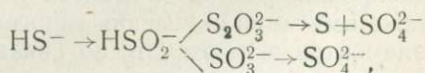
Обычно опыты по окислению минералов кислородом ведутся в приборе, сконструированном Я. И. Ольшанским (Гинзбург и др., 1961); существует и другой метод — циркуляционный, при использовании которого берется гораздо меньшая навеска минерала.

По поводу механизма окисления минералов вообще и сульфидов в частности имеется несколько точек зрения. По мнению одних исследователей (Плаксин, 1950), сначала происходит сорбция кислорода сульфидом, затем начинается химическое взаимодействие O_2 с минералом. Это приводит к образованию окисленных минералов, в ряду которых конечным продуктом является сульфат. В водной среде в результате гидратации на поверхности сульфидов образуются защитные пленки, замедляющие или останавливающие процесс растворения.

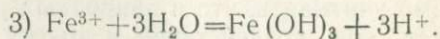
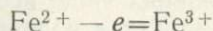
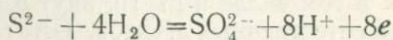
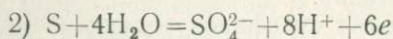
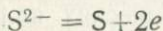
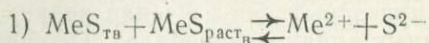
А. Н. Жданова (1954) считает, что окисляющее действие оказывает не кислород, а вода:



В дальнейшем H_2S окисляется кислородом в сульфат. Механизм окисления гидросульфидных ионов (Щукарев и др., 1931; Илювиева, 1946; Левченко, Макарова, 1950; Гинзбург и др., 1961) выглядит следующим образом:



хотя и перечисленные авторы расходятся во взглядах на присутствие того или иного промежуточного соединения. Имеется также мнение, что процесс окисления сульфидов идет в три стадии — растворение, окисление, гидролиз (Доброхотов, 1959):



В работе Сато (Sato, 1960) проведено исследование потенциалов различных сульфидных электродов в растворах различного химического состава. Полученные величины потенциалов сравнены с окислительно-восстановительными потенциалами реакций окисления сульфидов, вычисленными исходя из известных нормальных потенциалов этих реакций и активностей ионов металлов в растворе. Показано окисление сульфидов в несколько стадий. В первые стадии окисления происходит разрыв связей в кристаллической решетке, что отражается на электродных потенциалах, в последующие стадии — последовательное окисление среды до сульфат-ионов. Это весьма важно для понимания поведения металлов и перехода их в раствор.

Определенный интерес представляет гипотеза Н. Н. Семенова (1954) о роли радикалов в процессе окисления сульфидов, которая кратко сводится к следующему. Атомы кислорода и серы обладают двумя неспаренными электронами ($=O$ и $S=$), называемыми «радикалами»; такие атомы, особенно атом кислорода, являются весьма активными. Химически сама по себе молекула кислорода инертна и не диссоциирует на ионы. Поэтому легкость вступления молекулы O_2 в реакцию окисления объясняется свойствами активного радикала атома кислорода. Для образования радикалов и соответственно реакции окисления должны быть созданы определенные условия. Окисление H_2S в газовой среде происходит по следующей монаорадикальной цепи:

$OH + H_2S \rightarrow H_2O + \dot{H}S$ (монаорадикал), $\dot{H}S + O_2 \rightarrow O + \dot{S}O$ (бирадикал), $\dot{S}O + O_2 \rightarrow SO_2 + \dot{O}$, $\dot{O} + H_2S \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}S$. Образование радикалов идет и в жидкой среде, но с меньшей скоростью. В водных растворах при наличии электролитической диссоциации ионные реакции являются господствующими. Наличие растворителя, в частности H_2O , затрудняет процесс распада молекул растворенного вещества на радикалы и уменьшает скорость цепных реакций.

Однако в опытах окисления, где исследователь имеет дело с раствором и мелким порошком сульфида, наряду с ионными реакциями происходит и образование радикалов (Гинзбург и др., 1961). Поэтому отдача или принятие электронов в силу разности потенциалов между жидкостью и твердым веществом имеет большое значение. Генераторами свободных радикалов могут явиться дефекты на поверхности сульфидов.

Ртуть, как и все другие микроэлементы, высвободившаяся при окислении и растворении сульфидов, поступает в гипергенные воды и мигрирует с ними. Осаждение ртути из вод вызывается целым рядом химических явлений.

Для изучения поведения редких элементов в процессе гипергенеза необходимо знать механизм аккумуляции их в гипергенных образованиях. Крайне низкие содержания редких элемен-

2*

тов, находящихся в растворенной форме в поверхностных водах, объясняются их соосаждением с природными коллекторами. Как правило, растворенные соединения редких элементов устойчивы в кислой среде. В слабокислых, нейтральных и слабощелочных условиях, которые характерны для поверхностных вод, идут процессы соосаждения микроэлементов, приводящие к их выводу из мигрирующих растворов. Свойства соосаждения элементов в различных средах и механизм их соосаждения характеризуют прочность связи элементов с коллекторами и определяют форму, в которой они осаждаются на коллекторах, а также благоприятные условия для максимального соосаждения микроэлементов и относительной обогащенности или обедненности гипергенных вод ими.

Глубина проникновения подвижных частиц сорбтива в коллектор, а также характер взаимодействия компонентов в этих процессах отражают различные формы соосаждения. Явление, происходящее на границе раздела твердой и жидкой фаз, называется адсорбцией. При этом химическая природа сорбирующегося вещества не меняется. Если кроме физического явления идет процесс химического взаимодействия сорбтива с сорбентом за счет ионного обмена или образования изоморфных смешанных кристаллов — происходит хемосорбция. В природе, а также в лабораторной практике обычно осуществляются комбинированные варианты, когда часть адсорбированного вещества связывается с коллектором сравнительно слабо, а другая — связана прочно. Проведение экспериментов в этой области исследований — дело простое, но крайне кропотливое. Интерпретация получающихся данных требует глубоких химических знаний.

Явление соосаждения изучалось многими исследователями (Хан, 1947; Пушкарев, 1956; Троицкий, 1956; Хлопин, 1957). Считается, что веществами, способными активно поглощать и обменивать ионы, являются гели кремнезема, глинозема, гидроокислы железа, марганца, алюминия, органические вещества и др. Существуют различные мнения по поводу механизма соосаждения микроэлементов с коллекторами. Так, закономерности соосаждения на гидроокислах железа объясняются чаще всего двумя возможными механизмами: наличием функциональных групп H^+ и OH^- , способных к обмену, и наличием ионов Fe^{3+} FeO^+ , обуславливающих положительный заряд гидроокиси.

Природа потенциалопределяющих ионов даже наиболее изученной гидроокиси железа является до сих пор спорной. Особый интерес представляет объяснение механизма соосаждения элементов с гидроокислами с точки зрения полимеризационной теории, состоящей вкратце в следующем. При повышении рН среды происходит гидролиз многих, особенно многозарядных, катионов. В результате гидролиза образуются поляядерные комплексы, в которых ионы металлов связаны оловыми группами. Гидролиз и оляция могут привести к образованию полимеров; в результате

гидролиза и полимеризации появляется осадок гидроокиси. Имеющиеся на поверхности гидроокиси железа оловые мостики и гидроксогруппы способны координационно присоединять сравнительно простые и полиядерные катионы (Новиков, 1962). На поверхности носителя может возникнуть слой координационно соосажденных полимерных ионов сорбтива, связанных оловыми группами, а это фактически приводит к образованию поверхности, соответствующей новой гидроокиси.

В процессе диагенетических преобразований ранее аккумулярованные в той или иной форме вещества претерпевают изменения, меняя свою форму нахождения. Выяснение формы нахождения редких элементов в гипергенных породах, рудах и минералах связано с проведением другого комплекса экспериментальных работ, а именно, фазового химического анализа и электродиализа. Имеются все основания считать, что наиболее достоверные и надежные результаты дает в этом плане фазовый химический анализ; при его правильном использовании можно отдельно выделить несколько самостоятельных форм соединений одного и того же элемента в руде или породе.

Работы по фазовому разложению минералов неорганическими и органическими реагентами проводились многими исследователями и дали весьма ценный материал, позволяющий подойти в известной мере к распознаванию различных форм нахождения элементов (Доливо-Добровольский, 1947; Морачевский, 1962; Филиппова, 1963). Фазовый химический анализ основан на различном отношении соединений изучаемого элемента к действию растворителя (вода, минеральные кислоты, растворы солей, органические жидкости); при этом одни минеральные компоненты переходят в различной степени в раствор, другие остаются в нерастворившейся части.

Самой сложной задачей проведения фазового анализа является подбор селективного растворителя, переводящего полностью в раствор один минерал и не затрагивающего другой или другие. В каждом конкретном случае фазовый анализ имеет специфические черты, обусловленные, в первую очередь, химическими свойствами разделяемых минеральных соединений. Успешное решение поставленных перед этим методом задач определяется правильным выбором и целесообразным комбинированием возможных схем анализа, а также тщательным учетом особенностей исследуемых руд. Технологические схемы анализа, разработанные для производственных продуктов, только с большой осторожностью могут быть использованы геохимиками для изучения формы нахождения микроэлементов в рудах и породах.

Электродиализ, сочетающий процессы электролиза, диализа и электроосмоса, имеет более ограниченное применение. Определяющим электродиализ явлением является проникновение ионов в электрическом поле через капиллярную систему мембран (Рожкова, Серебрякова, 1953). Под влиянием электрического

поля ионы, поступившие в электролит средней камеры из исследуемого объекта, переносятся соответственно в катодит и анолит, характеризуя комплекс элементов, прочно связанных с минералом-носителем. Дальнейшее ведение электролиза приводит к постепенному разрушению самого минерала и одновременному удалению из него как основных компонентов, так и изоморфных примесей, а также переходу в раствор и далее в электродные камеры труднорастворимых самостоятельных минеральных образований микроэлементов. Поэтому для разрешения вопроса о форме нахождения элемента в руде (минерале, горной породе) необходимо проследить за кинетикой перехода в электродные камеры ионов изучаемого металла, а также ионов, входящих в состав решетки компонента-носителя.

Таким образом, использование этого метода дает ответ о наличии сорбированного комплекса элементов-примесей, которые прочно связаны с минералом-носителем и легко удаляются из него под действием электрического тока без разрушения кристаллической решетки минерала. Элементы, находящиеся в виде изоморфной примеси или самостоятельных минеральных выделений, также могут быть изучены с помощью электролиза, но для этого требуется проведение гораздо более длительного опыта. Поэтому целесообразно рекомендовать проведение электролиза в случае изучения сорбированных элементов или при наличии легко растворимых минералов микроэлементов.

Кроме ответов о форме нахождения микроэлементов в рудах, породах и минералах, использование электролиза помогает установлению возможной формы их нахождения в естественных и синтетических растворах. При экспериментальных работах по изучению геохимических и минералогических особенностей редких элементов в зоне гипергенеза обе эти задачи обычно тесно связаны между собой. Хотя метод электролиза не дает точной характеристики присутствующих в том или ином растворе простых и комплексных ионов, но по перенесению их под действием электрического тока в катодное или анодное пространство можно судить о возможной ионной форме интересующих нас элементов.

Еще более частный ответ дает применение диализа без наложения электрического тока: установление присутствия коллоидной формы элемента в растворе. Через полупроницаемые мембраны из целлофана или пергамента с мельчайшим радиусом пор (для целлофана 16—20Å) проникают только вещества в истиннорастворенном состоянии, т. е. в виде простых и комплексных ионов. Коллоидные частицы, имеющие размер более диаметра пор, не проникают через указанные мембраны. Поэтому в случае выравнивания концентраций элемента в диализате и окружающей среде можно предполагать наличие вещества в растворе в ионной форме; в противном случае справедливо предположение о присутствии коллоидного вещества.

Аналогичные результаты для изучения форм присутствия ионов в растворе дает применение хроматографического метода исследования. Использование ионообменных колонок основано на установлении ионообменных равновесий (частный случай, общих ионных равновесий в растворе) типа $[\text{RSO}_3\text{K}_I] + \text{K}_{II}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{RSO}_3\text{K}_{II}] + \text{K}_I^+$ между ионитом и растворенным веществом. Реакции обмена ионов в большинстве случаев являются обратимыми, что важно для регенерации ионитов. Степень обмена ионов зависит от большого числа параметров: природа ионогенных групп, емкость ионита, концентрация раствора, pH и др. Решающее влияние на ионообменные свойства ионита оказывает природа фиксированного иона, им у катионов может быть $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{O}^-$, а у анионитов $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{N}^+$, $\equiv\text{S}^+$ и др. Пропускание природных гипергенных вод и искусственных растворов через колонку со смолой приводит к осаждению ионов противоположно заряженных по сравнению с фиксированными ионами селективной смолы.

Итак, каждый из описанных методов исследования дает вполне конкретные ответы на стоящие перед исследователем вопросы. Так, опыты по окислению сульфидов иллюстрируют склонность минералов редких элементов или их носителей к окислению, разложению и переходу в раствор слагающих их компонентов. Экспериментальные работы по соосаждению редких элементов с природными гипергенными коллекторами свидетельствуют о механизме и форме их осаждения. Проведение фазового химического анализа и электродиализа освещает ту форму, в которой находятся в руде, минерале или породе интересующие исследователя элементы. Использование электродиализа, диализа и ионитов помогает в решении вопроса о форме нахождения элементов в гипергенных растворах. Комплексное использование этих физико-химических методов исследования дает довольно полное освещение минералого-геохимического состояния редких элементов в процессах гипергенеза.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ РТУТИ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Кларк ртути в земной коре составляет $7,7 \cdot 10^{-6}\%$ (Сауков, 1946). Основная масса ртути (около 99%) находится в состоянии рассеяния в горных породах, причем наиболее высокое содержание ртути приходится на различные сульфидные образования, а ее содержание в осадочных породах в среднем несколько выше, чем в изверженных. В настоящее время известно около двадцати собственных минералов ртути, но практическое значение имеет только один минерал — киноварь. В связи с высокой устойчивостью киновари, она широко распространена в элювиальных образованиях.

РТУТЬ В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Изучение распределения ртути в современных осадках, проведенное Н. Х. Айдиньян, Н. А. Озеровой и С. К. Гипп (1963), показало колебание ее содержаний от $6 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}\%$; в океанических осадках по колонкам происходит некоторое перераспределение ртути по литологическим типам осадков по сравнению с поверхностным слоем.

Накопление ртути в морских осадках связано с содержанием в морской воде сероводорода, благодаря которому происходит осаждение ртути из вод (Новое в геохимии ртути, 1972). По данным Н. Х. Айдиньян и Н. А. Озеровой (1968), среднее содержание ртути в водах Черного моря, содержащих $6,6 \text{ см}^3/\text{л}$ сероводорода, составляет $5,8 \cdot 10^{-5}\%$ (пределы содержаний $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$), в осадках вод Каспийского моря, обедненных сероводородом — в среднем $7 \cdot 10^{-6}\%$ ($2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}\%$).

Содержание ртути в главных литологических типах осадочных пород Русской платформы (Озерова, Айдиньян, 1966; Айдиньян, Озерова, 1968) практически одинаково: в песках и алевролитах — $3,9 \cdot 10^{-6}\%$, глинах — $3,5 \cdot 10^{-6}\%$, карбонатных породах — $3 \cdot 10^{-6}\%$ Hg. Глинистые породы, ранее ошибочно считавшиеся обогащенными ртутью, характеризуются низкими ее содержаниями. Они близки таковым для других главных типов пород. О том же свидетельствуют исследования глубоководных глинистых и карбонатных отложений Экваториальной и Северной Атлантики (Aston e. a., 1972).

РТУТЬ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Чрезвычайно важным для геохимии является то положение, что ртуть в системе почва — раствор — растение находится в состоянии подвижного равновесия. Это имеет огромное значение для разработки геохимических методов поисков по почвам и растениям на закрытых территориях. Содержание ртути в почвах ртутных месторождений составляет $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-3}\%$ (Сауков и др., 1972). Ряд исследователей (Большаков, 1964; Warren e. a., 1966; Brown, 1966) полагают, что содержание ртути в почвах в количестве $n \cdot 10^{-4}\%$ может указывать на наличие ртутного оруденения.

А. Г. Дворников и В. Я. Петров (1961), а также М. А. Карасик (1962), изучая ртуть в почвах Нагольного кряжа, пришли к выводу, что содержание ртути в почвах на участках полиметаллических месторождений в десятки и сотни раз превышает кларковое содержание ртути. Ширина повышенных ореолов Hg в почвах в 3—7 раз больше ширины рудных зон отдельных месторождений.

В нейтральных почвах распределение ртути в значительной

мере обуславливается содержанием в них железа (Anderson, 1970); поверхностный слой почвы, представляющий собой смесь органического и минерального вещества, является весьма эффективным адсорбентом ртути.

Интересные сведения получены Клайном (Klein, 1972) при изучении распределения ртути в почвах Гранд-Рапидс (штат Мичиган, США); в сельскохозяйственном и жилом районах ее содержание оказалось практически одинаковым — соответственно 0,09—0,11 и 0,07—0,10 г/т; для индустриального района и окрестностей аэропорта количество ртути составило более высокое значение — 0,10—0,14 и 0,17—0,33 г/т.

В. Н. Знамировский (1966; 1971) указывает, что в биогенных объектах происходит неравномерное распределение ртути. Так, над рудным телом, содержащим в профиле опробования более $1 \cdot 10^{-1}\%$ Hg (бассейн р. Муи), в растительных остатках почвенного слоя и листьях многолетних растений определено ртути до $n \cdot 10^{-3}\%$, а в ветвях и корнях этих растений — до $n \cdot 10^{-4}\%$. По данным этого автора, изменение содержания ртути в древесине многолетних растений зависит от сезонного колебания климата: в весенне-летних мягких годичных кольцах сосны найдено до $1 \cdot 10^{-3}\%$ Hg, а в осенне-зимних плотных — не более $3 \cdot 10^{-4}\%$.

Эксперименты Г. И. Махониной (1967, 1968), проведенные с помощью метода радионуклидов, свидетельствуют о том, что растения в значительной степени концентрируют ртуть, находящуюся в растворах.

Все данные подчеркивают огромную роль органического вещества в аккумуляции ртути в условиях гипергенеза.

РТУТЬ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Геохимическому поведению ртути в зоне окисления сульфидных месторождений посвящено несколько опубликованных работ А. А. Саукова и Н. Х. Айдиньян (1940; Айдиньян, 1962, 1963). Основной минерал ртути — киноварь — относится к наиболее устойчивым в зоне гипергенеза минералам. Однако на ртутных месторождениях постоянно встречаются продукты супергенного изменения ее. Бродериком (Broderick, 1916) экспериментально установлено, что киноварь слабо растворяется в соляной кислоте и нерастворима в серной. Кроме того, в состав природных вод входит хлор. Эти данные позволили сделать вывод о миграции ртути в виде хлоридов. В. Эммонс (1935) предполагал возможность окисления киновари в сульфат и перенос ртути в этой форме. Позднее А. А. Сауков и Н. Х. Айдиньян (1940) доказали, что киноварь может растворяться в природных водах в присутствии сульфата трехвалентного железа.

Гипергенные минералы ртути представляют исключительную редкость. Окись и оксихлориды (монтроидит, терлингаит,

Эггестонит и клейнит) известны для местностей, характеризующихся сухим и жарким климатом (месторождения Терлингуа в Техасе, Сан-Матео в Калифорнии), а также в условиях зоны окисления районов многолетней мерзлоты (месторождение Пламенное на Чукотке). Минерал шутеит — пожалуй, еще более редкий (Сауков, 1946; Бабкин, 1961). Несколько чаще встречается самородная ртуть и каломель. Гидроокись ртути не может присутствовать в качестве минерала в зоне окисления, поскольку растворимость недиссоциированных молекул многих гидроокисей металлов (в частности Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ; Sn^{2+} , UO_2^{2+} и др.) намного превышает обычные содержания их в гипергенных водах (Хокс, Уэбб, 1964).

Интересно, что месторождение Терлингуа (штат Техас, США), где процессы окисления киновари проявлены весьма интенсивно, находится в районе с крайне сухим климатом, обуславливающим повышенное содержание хлоридов в поверхностных водах. Месторождение Пламенное (Чукотка) находится в условиях многолетней мерзлоты Заполярья, где ограниченное количество грунтовых вод и их замедленная циркуляция создают возможность образования и сохранения специфических соединений.

Из гипергенных минералов-носителей наибольшее количество ртути наблюдается в различных железистых минералах, образующих железняки окисленных шляп. А. А. Сауков объяснял это тем, что тонкодисперсные гидроокислы железа накапливают ртуть из водных растворов. По данным И. И. Гинзбурга и Г. В. Писемского (1952), в гидрогематитовых разностях бурых железняков некоторых южноуральских колчеданных месторождений содержание ртути составляет 0,006%, в железняках, образовавшихся по сульфидам, — 0,007%, в баритизированных породах 0,001—0,006%. На связь ртути с Ва указывал А. А. Сауков (1939), установивший, что содержание ртути в баритах различных месторождений СССР колеблется от $1,9 \cdot 10^{-2}$ до $2,4 \cdot 10^{-5}$. Автор предполагает изоморфизм Ba^{2+} и Hg^{2+} , так как при обработке баритов царской водкой не удалось удалить ртуть. О том же свидетельствует близость ионных радиусов бария и ртути ($\text{RiBa}^{2+} = 1,43$, а $\text{RiHg}^{2+} = 1,43 \text{ \AA}$).

Изоморфизм Ba^{2+} и Hg^{2+} подтвержден и опытным путем. При синтезе сернокислого бария из растворов в присутствии солей Hg^{2+} и Hg_2^{2+} оказалось, что Hg_2^{2+} в полученных баритах не содержится, в то время как Hg^{2+} постоянно входит в синтетический барит, причем ее содержание в баритах колебалось в зависимости от условий и скорости осаждения — от 0,0027 до 0,51%.

А. А. Сауков пришел к выводу, что бариты вблизи ртутных месторождений и в районах с повышенным кларком ртути будут обогащены ртутью и, следовательно, иногда могут служить индикатором при поисках ртутных месторождений. Это предположение подтверждено З. Я. Церцвадзе (1965) для территории Грузии, где в баритовых жилах вблизи ртутных месторождений со-

держание ртути колеблется от $8,8 \cdot 10^{-5}$ до $1,54 \cdot 10^{-3}\%$. Такая же картина прослеживается и в баритах Средней Азии. Так, в баритах месторождения Хайдаркан содержание ртути составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$.

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

По данным Н. Х. Айдиньян (1962), в реках Европейской части СССР содержание ртути колеблется от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-6}$ г/л; в пределах одной и той же реки оно различается незначительно — в 1,5—2 раза. Количество Hg в водах морей приблизительно такое же, что и в реках (от $4 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ г/л). В Черном море содержание Hg в водах, взятых с поверхности и на небольшой глубине (5 м), в 2 раза больше, чем на глубине 10—70 м.

В морской воде ртуть находится как в ионной форме, так и в связанном состоянии с коллоидальными взвешенными частицами, причем она может присутствовать в виде окиси ртути или других соединений, из которых легко испаряется с выделением металлической ртути. Н. Х. Айдиньян (1962) предполагает, что коллоидные частицы, содержащиеся в поверхностных частях вод морей, являются концентраторами той ртути, которая растворена в воде.

В рудных водах некоторых южноуральских колчеданных месторождений (Н. Сибай, Семеновское, Бурибай, Тубинское, Кузнечное, Учалинское) содержание ртути составляет $1,6—7 \cdot 10^{-4}$ г/л (Гинзбург, Писемский, 1952). Обследование месторождений ртути в Средней Азии, Донбассе и Закарпатье позволило говорить о различных гидрогеохимических обстановках, характерных для зоны гипергенеза, о переходе ртути в воду (Сауков и др., 1962). Ее содержание в водах на рудных участках составляет от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ г/л и только в единичных случаях поднимается до $1 \cdot 10^{-5}$ г/л. Этот предел содержания ртути прослеживается и в рудничных водах, и в водах естественного грунтового потока, и в поверхностных речных водах, подпитываемых обогащенными ртутью грунтовыми водами.

В слабоминерализованных гидрокарбонатно-сульфатных водах ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии с повышенным содержанием уголекислоты количество ртути составляет $3—4 \cdot 10^{-6}$ г/л (Мукимова, 1968).

В подземных водах юга Восточной Сибири установлены повышенные концентрации ртути в рассолах хлоридного натрового состава и уголекислых термах, в катионной части которых также преобладает Na (Пиннекер и др., 1969). Еще выше ее содержание в водах минеральных озер, хлоридного или хлоридно-сульфатного натриевого состава. По-видимому, особенностями солевого состава объясняются относительно низкие концентрации Hg в хлоридных кальциевых рассолах, кислых водах и пресных гидрокарбонатных магниевых-кальциевых водах.

По данным В. В. Гецеу (1965), содержание ртути в водах ртутных месторождений Дагестана различно (от $5 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-7}$ г/л) и не зависит от химического состава и минерализации. В шахтных водах Центрального Донбасса (Дворников, 1968) оно составляет в среднем $2,8 \cdot 10^{-6}$ г/л, а в воде, непосредственно связанной с рудным телом ртутного месторождения Кара-Елчи (Западный Копетдаг), $2-2,8 \cdot 10^{-6}$ г/л (Алехин, 1968).

В грунтовых и проточных водах различных областей Швеции установлено достаточно постоянное содержание ртути, составившее $2-5 \cdot 10^{-5}$ г/л в 38 пробах (Wiklander, 1969). Констатируется независимость количеств ртути в воде от близости промышленных и научно-исследовательских объектов, а также отсутствие влияния минеральных удобрений. Однородность распределения ртути в водах связана с быстрым ее осаждением на дно водосборных резервуаров, на поверхность твердых частиц почвы, коренных пород и др. В связи с легкой осаждаемостью ртути верхние горизонты почвенного слоя обогащены этим элементом. Миграция ртути по разрезу почвенного слоя не наблюдается.

Для рудничных, родниковых и речных вод территории некоторых полиметаллических и медно-молибденовых месторождений Армянской ССР приводятся содержания Hg соответственно $2,0 \cdot 10^{-6}-1,75 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-7}-7,5 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \cdot 10^{-7}-5,0 \cdot 10^{-6}$ г/л (Кюрегян, 1970). По данным Д. С. Мукимовой и И. К. Леушиной (1966), в заводских водах одного из ртутных месторождений Южной Ферганы концентрация ртути достигает $1,5-2,5 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Таким образом, водные ореолы рассеивания, образующиеся вокруг ртутных месторождений, характеризуются очень низким содержанием ртути — $p \cdot 10^{-6}$ г/л.

Низкие содержания ртути в гипергенных водах объясняются малой растворимостью гипогенных образований ртути, большой сорбционной способностью многих минералов и пород, а также восстановлением ртути до металлического состояния. Сорбентами ртути могут быть не только высокодисперсные вещества — глины, гидроокислы железа, марганца, но и сланцы, известняки и др. Так, сорбционные свойства алевролитов по отношению к ртути, изученные Н. Х. Айдиньян и Г. А. Белавской (1963), оказались значительными для всех использованных природных образцов, т. е. процесс сорбции составлял от 30 до 100%. Ртуть, восстановленная до металлического состояния, также выходит из процесса водной миграции.

Гипергенное рассеивание ртути, а также ее осаждение за счет образования вторичных минералов (окислы, хлориды, оксихлориды, металлическая ртуть и др.) и аккумуляции природными коллекторами из растворов может привести к возникновению вторичных ореолов рассеяния ртути, способствующих выявлению ртутных месторождений.

О ФОРМЕ НАХОЖДЕНИЯ РТУТИ В РАСТВОРАХ

В настоящее время уделяется много внимания выяснению форм переноса химических элементов в процессе рудообразования и гипергенного преобразования руд. Природные растворы рассматриваются как растворы сложного состава, содержащие в качестве вероятных комплексообразующих аддендов хлорид-, фторид-, сульфид-, сульфат-, карбонат-ионы. В литературе накоплен значительный экспериментальный материал по изучению комплексов многих тяжелых металлов с этими аддендами.

А. Г. Дворников различает следующие формы нахождения ртути в шахтных водах Центрального Донбасса: Hg^{2+} , HgS_2^{2-} , органическая ртуть. В. Г. Баев (1968 г.) отмечает положительную корреляционную зависимость между парами $SO_4^{2-}-Hg$ и $Cl^- - Hg$ в подземных и почвенных водах южного склона Северо-Западного Кавказа.

М. П. Бейсова и Н. Г. Фесенко (1965), исходя из величин констант комплексообразования, предполагают существование в природных водах гидрокомплексов и хлоридных комплексов одновалентной ртути. Двухвалентная ртуть обнаруживает еще большую склонность к комплексообразованию и присутствует в воде, по мнению этих авторов, только в комплексном состоянии, причем реальное значение могут иметь комплексы $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 . Концентрация органических форм ртути соизмерима с концентрацией неорганических форм, причем первые могут преобладать.

Роль обогащенности природных вод органическим веществом в повышении водной миграции ртути подчеркивалась А. А. Сауковым и другими исследователями (1962). Л. И. Непейна и А. А. Оболенский (1970) обнаружили, что в слабоминерализованных, гидрокарбонатных, частично гидрокарбонатно-сульфатных водах ртуть может мигрировать, главным образом, в виде гидроксидной $Hg(OH)_2$, являющейся ведущей формой миграции (до 99,9%). В хлоридно-гидрокарбонатных водах возрастает роль хлоридных и карбонатных комплексов ртути. Подчеркивается также роль ртутьорганических соединений, устойчивых к миграции на большие расстояния (Непейна, Сотников, 1970).

Рассмотрев величины окислительно-восстановительных потенциалов пар ионов ртути ($Hg^{2+}/Hg_2^{2+} = 910$ мВ, $Hg^{2+}/Hg^0 = 860$ мВ), железа ($Fe^{3+}/Fe^{2+} = 770$ мВ) и величины окислительно-восстановительного потенциала кислородсодержащих (600 мВ) и бескислородных нейтральных вод (50—200 мВ), А. А. Сауков, Н. Х. Айдиньян и В. И. Виноградов (1962) пришли к выводу, что в гипергенных растворах ртуть находится в металлическом состоянии и в силу высокой упругости паров она может мигрировать в газовой фазе.

Шварценбах и Видмер (Schwarzenbach, Widmer, 1963), экспериментально исследовавшие формы нахождения ртути в



растворах, содержащих сероводород, показали, что в кислой среде (до pH 5) преобладает недиссоциированный комплекс $\text{Hg}(\text{SH})_2$; при pH 5—9 образуется комплекс HgS_2H_2^- , а при pH 9—10 — комплекс HgS^{2-}_2 . Это совпадает с данными Краускопфа (Krauskopf, 1951) о переходе неионной ртути в сульфидный комплексный анион при pH 13—14 и в присутствии S^{2-} . Исследованиями в сильнощелочных средах установлено, что при pH около 14 происходит разрушение комплекса HgS^{2-}_2 с выпадением метациннабарита (Непеина, Пещевский, 1968). Ртутьсодержащие растворы с высоким содержанием серы и комплекса HgS^{2-}_2 устойчивы к изменению pH, что благоприятствует переносу ртути на большие расстояния.

Химически наиболее вероятным механизмом переноса Hg в щелочных растворах считается перенос в виде комплекса HgS^{2-}_2 . Однако изучение изотопного состава серы не подтвердило этого (Уайт, 1959; Озерова и др., 1967). Более того, построение диаграммы Eh—pH устойчивости различных комплексов ртути (Павлов, 1968) показало, что поле устойчивости комплекса HgS^{2-}_2 располагается в узкой области отрицательных значений Eh и щелочных растворов (рис. 1). Любое изменение физико-химических параметров раствора в сторону увеличения их кислотности и окислительно-восстановительного потенциала приводит к разложению сульфидных комплексов и образованию сульфидов ртути. Наиболее вероятными формами переноса ртути в зоне окисления, по данным А. А. Павлова, являются ее соединения с галогенами, а также сульфатная форма ртути.

Элементарные катионы ртути устойчивы при высоких положительных значениях окислительного потенциала и в кислых растворах с pH не выше 4,22—5,22 (см. рис. 1). Кислородные соединения, в форме которых теоретически также возможна миграция ртути, существуют при высокой щелочности системы (pH

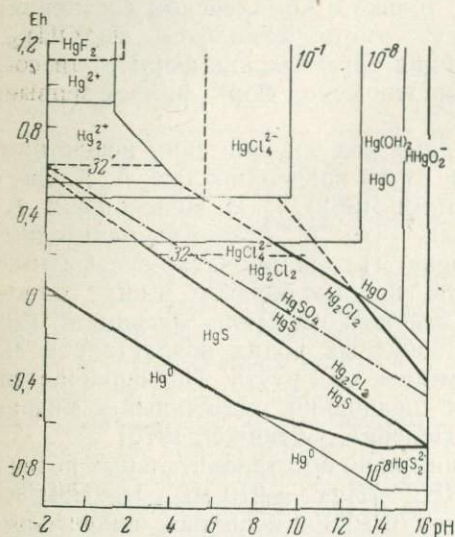


Рис. 1. Поля устойчивости ртути и ее соединений в воде ($t^\circ=25^\circ$, $P=1$ атм).

Сумма растворенной S равна 10^{-1} ,
Cl — 10^{-1}

14,88), но такие растворы практически не бывают в зоне окисления. Хлоридный комплекс ртути HgCl_4^{2-} имеет высокую устой-

чивость при положительных значениях окислительного потенциала и существует преимущественно в области кислых растворов.

Существование хлоридных комплексов ртути в природе отмечается целым рядом геохимиков. Так, В. В. Щербина (1963), изучая нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов, установил, что миграция многих элементов возможна в виде фтористых или хлористых соединений в зависимости от положения их в периодической системе. Ртуть располагается в пределах области с преимущественной устойчивостью хлоридных комплексов:

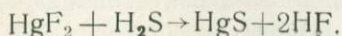
I						II						I		
Li	Be	B				Cr	Mn	Fe	Co	Ni		Ga	Ge	As
	Al	Si	P			Cu	Zn	Mo(Tc)	Ru			Sn	Sb	
	Sc	Ti	V			Ph	Pd	Ag	Cd	In				
	Y	Zr	Nb			Re	Os	Ir	Pt	Au				
TR	Hf	Ta	W			Hg	Tl	Pb	Bi					

О возможности переноса ртути в сульфатной форме (в виде HgSO_4 и HgHSO_4) свидетельствует существование в природных условиях ее сульфатных и окисульфатных соединений — Hg_2SO_4 , HgSO_4 и $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимых в горячей и холодной воде в присутствии азотистых соединений.

При миграции таких растворов на контакте с сульфидами в определенных условиях происходит редукция сульфатов до сульфидов, т. е. процесс вторичного сульфидного обогащения. Проявление такого процесса имеет место на Никитовском месторождении ртути в Донбассе, где встречается пирит, обросший киноварью (Сургай, 1963). Хлоридные комплексы и сульфатные соединения в присутствии сероводородной кислоты и продуктов ее диссоциации разрушаются с образованием вторичных сульфидов ртути.

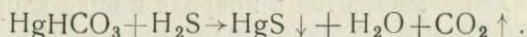
В. Т. Сургай (1963), изучавший парагенный комплекс минералов ртутных, ртутно-сурьмяных и сурьмяных месторождений Средней Азии, в которых проявлен интенсивный кварцево-флюоритовый метасоматоз рудовмещающих карбонатных пород, пришел к выводу, что этот метасоматоз связан с действием кремнефтористоводородной кислоты на карбонатные породы.

Присутствие большого количества фтора неизбежно должно было сопровождаться привнесением фторидов рудообразующих комплексов Hg, Sb, As. Сероводород, высвобождающийся при кварцево-флюоритовом метасоматозе карбонатных пород, попадая в раствор, вызывает выпадение сульфидов ртути и других сульфидов по схеме:



Под влиянием сероводорода, присутствующего в карбонатных породах, вторичные сульфиды ртути могут образовываться из бикарбонатных соединений ртути.

Очевидно, процесс этот происходит по схеме:



ОКИСЛЕНИЕ КИНОВАРИ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Для изучения геохимического поведения ртути в зоне гипергенеза важно знать ее растворимость и способность к окислению основных гипогенных минералов ртути.

Киноварь и самородная ртуть являются труднорастворимыми минералами. Раньше они считались даже практически нерастворимыми в природных условиях. Так, растворимость HgS в ряде справочников приводится как $3 \cdot 10^{-53}$. Растворение киновари природными водами возможно в присутствии сульфата трехвалентного железа (Сауков, Айдиньян, 1940). Исследованиями установлено, что активными окислителями киновари являются озон и перекись водорода, обычно поступающие в грунтовые воды с атмосферными осадками (Сауков, 1946; Сауков и др., 1962). А. А. Сауков экспериментально доказал переход киновари в сульфат ртути в присутствии озона, количество которого крайне невелико в атмосфере и в поверхностных водах, но его окислительное действие во много раз больше, чем действие кислорода.

Процесс растворения киновари и металлической ртути в небольшой степени проходит не только при действии сильных окислителей, но и в их отсутствии. Экспериментальные исследования подтвердили возможность перехода ртути в раствор при взаимодействии киновари, металлической ртути и искусственной сернистой ртути с дистиллированной водой (Айдиньян, 1960). При использовании навески минерала 0,5 г и длительности опытов от 24 ч до 12 месяцев ртуть переходит в раствор в количествах $n \cdot 10^{-4}$ г/л; в случае взаимодействия с природной водой в раствор переходило большее количество ртути. Следовательно, ртуть при взаимодействии киновари и самородной ртути с природными водами может переходить в раствор в заметных количествах. Примерно те же данные по переходу ртути в раствор приведены и Д. С. Мукуминой (1966, 1969) для несколько иных условий опытов.

В настоящей главе изложены результаты исследования окисления киновари и металлической ртути действием кислорода, перекиси водорода, сульфата железа и микробиологической среды. Для исследований была взята киноварь из месторождения Хайдаркан (Средняя Азия).

Для определения валового содержания ртути здесь и далее в процессе работы использован метод, предложенный Н. Х. Айдиньян (1960); ртуть в растворах определялась дитизионовым методом (Соколов, Марков, 1958).

АНАЛИЗ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

Перед установлением влияния взятых окислителей киновари и металлическая ртуть растворялись в дистиллированной воде и с полученными данными растворимости сравнивались все последующие результаты. Навески тонкорастертой киновари (50 мг) и металлической ртути (100 мг) заливались 25 мл дистиллированной воды и выдерживались в течение 1 ч или 1 суток, далее производилось фильтрование, и ртуть в растворе анализировалась дитизионовым методом. Результаты анализа водных вытяжек показывают, что переход ртути в дистиллированную воду, содержащую кислород воздуха, составляет величину порядка $n \cdot 10^{-4}$, т. е. водно-воздушное растворение киновари и элементарной ртути в этих условиях происходит, но идет незначительно. Необходимо отметить, что время выдержки водных вытяжек (1 ч, 1 сутки) практически не отразилось на выходе Hg в раствор ($3 \cdot 10^{-4}$ — $6,2 \cdot 10^{-4}\%$).

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ

Окисление киновари производилось циркуляционным методом. Навеска тонкоизмельченной киновари (500 мг) помещалась на дно воронки с пористым дном, которая опускалась в стакан с дистиллированной водой. Непрерывная циркуляция раствора, насыщенного кислородом, через минерал на фильтре осуществлялась под воздействием струи O_2 по системе двух изогнутых трубок. Кислород пропускаться со скоростью около 100 пузырьков в 1 мин. Поскольку поверхность киновари не изолирована от воздуха, в процессе окисления принимает участие кислород воздуха. После окончания опыта рН раствора оказался равным 6,1—6,2, раствор анализировался на ртуть, а минерал, взятый с фильтра, изучался под бинокулярной лупой. Переход ртути в раствор за 10 и 20 ч под влиянием кислорода составил величины на порядок больше (соответственно $1,28 \cdot 10^{-3}$ и $1,92 \cdot 10^{-3}$), чем в случае водных вытяжек.

Обычно в процессе окисления сульфида образуются промежуточные продукты окисления, которые могут быть растворены в том или ином растворителе. Предполагалось, что в данных условиях может образоваться окись ртути (визуальных изменений киновари в этих опытах отмечено не было), поэтому киноварь, взятую после пропускания насыщенной кислородом воды, подвергли действию растворов NaCl (селективный растворитель на сульфат ртути) и HCl (растворитель на окись ртути). Действие этих растворителей дало следующие результаты: в NaCl-вытяж-

ках ртути совсем не обнаружено, а в HCl-вытяжках определено 0,0011 и 0,0014% Hg от содержания в образцах. Таким образом, при окислении киновари кислородом происходит образование окиси ртути.

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Для выяснения влияния перекиси водорода на естественный сульфид ртути и металлическую ртуть проведены следующие опыты, условия которых максимально приближаются к природным. Навеска тонкорастертой киновари 1,0 г и Hg металлической 100 мг заливались 50 мл дистиллированной воды, далее из бюреток по каплям поступала H_2O_2 ; по истечении 1; 5; 10 и 30 ч растворы отфильтровывали и в аликвоте определялась ртуть.

Таблица 1

Результаты опытов по окислению киновари и металлической ртути, разбавленной перекисью водорода

Время взаимодействия, ч	Содержание Hg в фильтрате*	
	мг	%
Тонкорастертая киноварь		
1	0,060	0,0069
5	0,100	0,0116
10	1,000	0,1160
30	1,125	0,1305
Металлическая ртуть		
1	0,450	0,450
5	1,250	1,250
10	1,800	1,800
30	1,875	1,875

* Здесь и в других таблицах цифровые данные являются средними из результатов двух опытов.

Из табл. 1 видно, что присутствие перекиси водорода значительно повышает интенсивность окисления HgS и металлической ртути по сравнению с дистиллированной водой. Различная длительность ведения опыта характеризуется различным количеством обнаруженной ртути в растворе.

Далее проведена серия статических опытов по окислению киновари и металлической ртути концентрированной перекисью водорода. Навески киновари (фракции $-0,5+0,25$) 50 мг и металлической ртути 100 мг заливались 25 мл перекиси водорода и ставились на различные длительные сроки в темное место. Че-

рез 1, 2 и 4 недели растворы были отфильтрованы и проанализированы на Hg.

Окисление киновари в этих условиях привело к переходу в раствор 0,0100; 0,0300 и 0,0792 мг Hg соответственно за одну, две и четыре недели, что составило 0,0232, 0,0692 и 0,1838% Hg от ее содержания во взятой навеске. Количества перешедшей в раствор ртути значительно превышают те ее количества, которые были извлечены водной вытяжкой ($3,0 \cdot 10^{-4}$ — $6,2 \cdot 10^{-4}$ %). Результаты 1- и 2-недельного опыта близки к результатам 5- и 10-часовых вариантов опытов с разбавленной перекисью водорода (см. табл. 1), но извлечение ртути в 4-недельном опыте на порядок выше, чем в 10- и 30-часовом варианте с разбавленной H_2O_2 .

Исследование зерен киновари, взятых после окончания этих опытов, под бинокляром показало отсутствие заметных минеральных новообразований на их поверхности; отмечены лишь потеря блеска на сколах и помутнение поверхности, особенно после 4-недельного опыта.

Переход Hg в раствор из металлической ртути в тех же условиях составил за 1 неделю 0,4418%, а за 2 недели — 1,6650%, что на 3—4 порядка больше выхода ртути в водную вытяжку. Вокруг капель металлической ртути во всех этих опытах наблюдались кристаллические новообразования желтого цвета, которые исследовались рентгеновским и химическим методами. Дебаеграмма этих новообразований оказалась идентичной дебаеграмме окиси ртути. Химическая обработка их, заключающаяся в производстве вытяжек раствором NaCl и HCl, показала наличие ртути в основном в солянокислой вытяжке — 0,137 мг или 94,6% от содержания в новообразовании; в вытяжке NaCl количество ртути оказалось незначительным — 0,0038 мг или 5,4%.

Была проведена также обработка этими растворителями киновари и металлической ртути, предварительно окисленных концентрированной H_2O_2 в течение суток. В этих случаях в NaCl-вытяжках ртути не оказалось; в HCl-вытяжках киновари обнаружено 0,0961% Hg, а для металлической ртути — 0,0937—0,120% от содержания в навеске.

Таким образом, опыты по окислению киновари и металлической ртути перекисью водорода привели не только к переводу в раствор до 0,18% Hg в случае киновари и до 1,66% в случае металлической ртути, но и к образованию в данных условиях окиси ртути, растворившейся в селективном растворителе (HCl), а также подтвержденной дебаеграммой.

ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФАТОМ ЖЕЛЕЗА

Ничтожная растворимость многих сульфидов в зоне окисления повышается за счет воздействия образующихся серной кислоты, сульфата железа и др. Поэтому опыты по окислению киновари и металлической ртути проводились в присутствии суль-

фата железа. Навески тонкорастертой HgS и металлической ртути залили 25 мл водного раствора сульфата железа, через сутки растворы отфильтровывали и анализировали на ртуть (табл. 2).

Таблица 2

Результаты опытов по окислению киновари и металлической ртути сульфатом железа

Введено Fe ₂ (SO ₄) ₃ , мг	рН раствора	Содержание Hg в вытяжках	
		мг	%
Тонкорастертая киноварь, 50 мг			
5,0	2,34	0,00325	0,0080
10,0	2,25	0,00150	0,00364
25,0	2,46	0,0010	0,00243
50,0	2,38	0,00083	0,00194
Металлическая ртуть, 100 мг			
5,0	2,38	0,0044	0,0044
10,0	2,40	0,0050	0,0050
25,0	2,45	0,0050	0,0050
50,0	Не опр.	0,0075	0,0075
100,0	"	0,0050	0,0050

Во всех случаях содержание металлической ртути и ртути из киновари в вытяжках оказалось на порядок выше, чем в водных вытяжках. Введение в систему различных количеств сульфата железа не отразилось на процессе растворения.

Окисляющее действие сульфата железа могло выразиться в образовании тончайших пленок сульфата ртути HgSO₄ или основной соли HgSO₄·2HgO (Сауков, Айдиньян, 1940).

Обработка взятой после этого опыта киновари раствором NaCl привела к переводу в раствор 0,30—0,42% Hg от ее содержания в навеске киновари. Количество ртути в HCl оказалось значительно меньшим (0,048—0,063%). В опытах с металлической ртутью ртуть обнаружена только в вытяжках NaCl (0,0076—0,0096%).

Таким образом, окисление киновари и металлической ртути сульфатом железа приводит к незначительному переходу ртути в раствор и образованию сульфата ртути; количество получающейся в данных условиях окиси ртути гораздо меньше.

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА И СУЛЬФАТОМ ЖЕЛЕЗА

При выяснении влияния концентрированной H₂O₂ в присутствии сульфата железа на процесс окисления киновари и металли-

ческой ртути поступали следующим образом: раствор сульфата железа приливали к навеске минерала, далее вливали 20 мл H_2O_2 ; через 5—10 мин начиналась бурная экзотермическая реакция, довольно быстро утихающая. Системы, выдержанные в течение суток, анализировались на присутствие ртути в растворе (табл. 3).

Таблица 3

Результаты опытов по окислению киновари и металлической ртути концентрированной перекисью водорода в присутствии сульфата железа

Введено $Fe_2(SO_4)_3$, мг	рН раствора	Содержание Hg в вытяжке	
		мг	%
Тонкорастертая киноварь, 50 мг			
5,0	2,56	0,0400	0,0971
10,0	2,62	0,0200	0,0485
15,0	2,50	0,0250	0,0607
20,0	2,54	0,0250	0,0607
25,0	2,64	0,0550	0,1335
Крупнокристаллическая киноварь, 50 мг			
5,0	He опр.	0,0065	0,0158
10,0	"	0,0033	0,0078
15,0	"	0,0030	0,0073
20,0	"	0,0030	0,0073
Металлическая ртуть, 100 мг			
5,0	2,56	0,3655	0,3655
10,0	2,66	0,4878	0,4878
15,0	2,69	0,6809	0,6809
20,0	2,65	0,6508	0,6508
25,0	2,65	0,6498	0,6498

Сравнение результатов окисления киновари одним сульфатом железа (см. табл. 2) и перекисью водорода в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ (табл. 3) показало увеличение выхода Hg во втором случае на два порядка ($n \cdot 10^{-1}$ против $n \cdot 10^{-3}$ %). Провести сравнение с окислением в среде H_2O_2 трудно, так как время взаимодействия минерала с окислителем (концентрированная перекись водорода) было иное (1—4 недели).

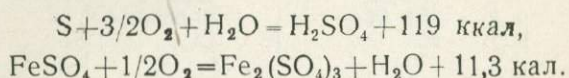
Выход ртути в раствор при окислении металлической ртути в среде $H_2O_2 + Fe_2(SO_4)_3$ в течение суток, как и в случае с киноварью, составил величины на два порядка большие, чем при окислении только сульфатом железа в водной среде.

Материал, взятый после обработки H_2O_2 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, был подвергнут действию раствора NaCl и HCl . Количество Hg , обнаруженной в NaCl -вытяжке киновари, составило величины 0,0121—0,0182%, а для металлической ртути — 0,3944—0,5158% от количества ртути во взятой навеске. Количество ртути в HCl -вытяжках составило для киновари 0,0961—0,1200% Hg , а для металлической ртути 0,2011—0,3637%. Следовательно, в данном случае происходит образование как окиси, так и сульфата ртути.

ОКИСЛЕНИЕ БАКТЕРИЯМИ *THIOBACILLUS FERROOXIDANS*

В последние 10—20 лет было установлено, что почти все сульфиды тяжелых металлов могут быть окислены под действием бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. Эти бактерии, впервые выделенные в 1947 г. из битуминозных углей, широко распространены на сульфидных месторождениях, где их содержание в 1 мл воды или в 1 г породы составляет 10—100 тыс. (Ляликова, Шлайн, 1969).

В кислой среде окисление при помощи *Th. ferrooxidans* происходит по схеме:



Энергия, полученная при окислении, расходуется на фиксацию углекислоты.

Для изучения поведения киновари в процессе окисления *Th. ferrooxidans* Н. Н. Ляликова (Институт микробиологии АН СССР) поставила опыт.

Опыт велся в минеральной среде Летена следующего состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —0,2, KCl —0,05, MgSO_4 —0,5, K_2HPO_4 —0,05 г на 1 л дистиллированной воды. Далее среда заражалась чистой культурой *Th. ferrooxidans*, а контрольный раствор оставался стерильным. В колбы добавлялось по 1,0 г чисто отобранной киновари, измельченной до крупности 0,1 мм. Опыт длился 1 месяц. Киноварь была отфильтрована и изучена под бинокулярной лупой, а фильтрат проанализирован на Hg . На зернах киновари не отмечено каких-либо новообразований, лишь поверхность ее стала матовой. В фильтрате надосадочной жидкости в контрольном опыте оказалось 0,00094 мг или 0,00011% Hg , в опытах с бактериями—0,00420 и 0,00392 мг Hg или соответственно 0,0005 и 0,00047%. Рассмотрение результатов опытных данных свидетельствует о незначительном влиянии бактерий *Th. ferrooxidans* на процесс растворения киновари.

Далее мы провели обработку взятой после опыта киновари NaCl и HCl . В вытяжке NaCl ртуть не была отмечена совсем. В вытяжке HCl количество ртути составило 0,00027 и 0,00030%, а в контрольном растворе 0,00021%. Результаты контрольного и основного опытов практически не различаются.

Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют считать, что в зоне окисления ртутных месторождений вполне могут создаваться благоприятные условия для окисления киновари.

Основным постоянно действующим окислителем сульфидных руд является кислород, количество которого в водах различных горизонтов зоны окисления меняется. Опыты по окислению киновари кислородом наглядно показали его роль: в течение 10—20 ч в раствор перешло Hg на порядок больше ($1-2 \cdot 10^{-3}\%$), чем в водные вытяжки ($3-6 \cdot 10^{-4}\%$). Кроме того, за это время за счет окисления киновари образовалась окись ртути в количестве $1 \cdot 10^{-3}\%$, что обнаружено селективным растворением соляной кислотой.

Действие перекиси водорода, которая является сильным природным окислителем, обычно поступающим в грунтовые воды из атмосферы, еще более эффективно. В опытах с разбавленной перекисью водорода, т. е. в условиях, максимально приближающихся к естественным, поступление ртути в раствор за 10—30 ч достигло $1 \cdot 10^{-1}\%$ от ее содержания в навеске киновари. Разбавленная перекись водорода еще больше влияет на металлическую ртуть — ее выход в раствор за то же время составил до 1,8%. Условия опытов с концентрированной H_2O_2 , хотя и далеки от естественных, представляют вполне определенный интерес: за 4 недели в фильтрат перекиси водорода из киновари перешло $2 \cdot 10^{-1}\%$ Hg; за 2 недели из металлической ртути — 1,7% Hg. Таким образом, окисляющее действие разбавленной и концентрированной перекиси водорода оказалось очень эффективным.

В условиях окисления киновари перекисью водорода образовывалась окись ртути, подтвержденная рентгеновским и фазовым анализами.

Присутствующие в водах зоны окисления сульфаты железа являются окислителями на сульфиды многих элементов. В опытах присутствие сульфата железа в дистиллированной воде действительно влияло на процесс окисления киновари. Во-первых, увеличился выход ртути в раствор с $3 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ от содержания ртути в навеске минерала. Во-вторых, влияние присутствующего в системе сульфата железа сказалось не только на растворении киновари и выходе ртути в раствор, но в основном на окислении киновари до сульфата. Об этом свидетельствует извлечение ртути NaCl-вытяжкой из образцов тонкорастертой киновари, предварительно обработанной водным раствором сульфата железа. Количество ртути, перешедшей в селективную вытяжку, оказалось равным $3 \cdot 10^{-1}-4 \cdot 10^{-1}\%$.

Наличие в водной среде сульфата железа немного повлияло и на процесс растворения металлической ртути: выход Hg в раствор увеличился с $3 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}\%$ по сравнению с водной вытяжкой. Опыты с участием сульфата железа длились 1 сутки,

поэтому легко представить себе роль этого окислителя в природных условиях в масштабах геологического времени.

Опыты по окислению киновари и металлической ртути H_2O_2 в присутствии сульфата железа привели практически к тем же результатам, что и действие одной перекиси водорода: количество вышедшей в фильтрат ртути и в том и в другом случае составило $2 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}\%$ для киновари и $4 \cdot 10^{-1}$ — $1,0\%$ для металлической ртути. Что касается новообразований, обнаруженных селективными растворителями в этих опытах, то ими оказались сульфат и окись ртути. Причем количество образовавшейся окиси ртути в опытах с киноварью на порядок выше ($1 \cdot 10^{-1}\%$), чем количество сульфатной фазы ($1 \cdot 10^{-2}\%$); в опытах с металлической ртутью количество сульфатной и окисной фаз практически одинаково (2 — $5 \cdot 10^{-1}\%$).

Проверка роли бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* при окислении киновари показала практическое отсутствие их влияния на этот процесс. При окислении киновари, очевидно, основную роль играют химические явления; влияние биологической среды в данном случае, если и имеет место, то крайне незначительное.

Итак, экспериментальная оценка значения ряда окислительных агентов при окислении основного рудного минерала ртути киновари (кислород, перекись водорода, сульфат железа, микробиологическая среда) показала следующее. Максимальное значение имеет присутствие в окислительной системе перекиси водорода, которая ускоряет реакцию окисления и увеличивает выход Hg в раствор по сравнению с водными вытяжками на 3 порядка. Роль сульфата железа несколько менее значительна, но его присутствие также приводит к повышенному окисляющему и растворяющему действию в отношении киновари. Аналогично и значение кислорода.

На основе полученных данных можно сделать заключение, что природные воды, обычно содержащие кислород, сульфат железа и перекись водорода, способны окислять киноварь до окиси и сульфата ртути, а также повышать в связи с этим ее растворимость и способствовать гипергенной миграции ртути. Присутствие в гипергенных водах сульфата железа приводит к образованию в основном сульфата ртути, а кислорода и перекиси водорода — окиси ртути. Совместное присутствие названных агентов влечет за собой образование и тех и других гипергенных минералов ртути.

СООСАЖДЕНИЕ РТУТИ С ОСНОВНЫМИ ГИПЕРГЕННЫМИ КОЛЛЕКТОРАМИ

Вопрос о механизме аккумуляции малых и редких элементов в образованиях зоны окисления является одной из основных проблем в изучении процесса гипергенеза. Кроме чисто практическо-

го значения, знание характера соосаждения открывает перспективы и для теоретических исследований, связанных как с изучением изоморфизма, так и с изучением молекулярного состояния вещества в твердой фазе.

Основная сложность в решении данной задачи — отсутствие прямых методов исследования, надежных данных по растворимости продуктов гидролиза многих элементов и трудность определений растворимости.

Принципиальное решение вопроса о механизме накопления и форме нахождения элементов возможно с помощью косвенных методов изучения, в частности, изучения условий соосаждения извлекаемого элемента с коллектором. В главе IV излагаются результаты экспериментов по установлению механизма накопления ртути и ее формы нахождения на таких распространенных гипергенных коллекторах, как гидроокислы железа, окислы марганца, глинистый материал, почвы, алевролиты.

Гипергенные растворы районов ртутной минерализации содержат ртуть в небольшом количестве — $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ г/л (Сауков и др., 1962), так как она интенсивно извлекается из растворов веществами с высокими коллекторскими свойствами. Осадителями ртути могут быть гидроокислы железа и марганца, глины, сланцы, алевролиты, известняки и другие породы. В связи с этим гипергенные воды, получившие ртуть за счет растворения сульфидной и элементарной ртути, теряют ее на пути миграции.

СООСАЖДЕНИЕ С ГИДРООКИСЛАМИ ЖЕЛЕЗА

Большей частью природный сорбент является более сложным минеральным телом, чем искусственные сорбенты. Однако всестороннее исследование сорбционных свойств чистых искусственных аналогов основных компонентов, например, гидроокиси железа, образующих природный коллектор, представляет интерес. Обычно железо осаждается из раствора в форме окисла с высоким содержанием воды, который наилучшим образом характеризуется формулой $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Произведение растворимости этого соединения равняется 10^{-37} (Соопер, 1937). По Латимеру (1954), произведение растворимости кристаллического Fe_2O_3 и $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ примерно составляет 10^{-42} .

Поставив перед собой цель изучить соосаждение ртути с гидроокислами железа, являющимися наиболее широко распространенными коллекторами в условиях зоны гипергенеза, авторы установили влияние различных факторов на этот процесс: времени взаимодействия сорбтива с сорбентом, различных рН сред, различных концентраций ртути, влияния дополнительных электролитов, органики и ряд других условий.

Определение времени достижения равновесия в системе, содержащей свежесоосажденные гидроокислы железа и ртуть. Для установления времени достижения равновесия в системе,

содержащей в надосадочной жидкости ртуть, проведены следующие опыты. В сернокислый раствор с предварительно осажденным из него гидратом окиси железа вводили 0,100 мг Hg, объем надосадочной жидкости составлял 150 мл. Затем системы встряхивали, и пробы на анализ отбирались по прохождении 5; 15; 30; 45 мин и т. д. Величина рН колебалась около 6. Равновесное состояние в системе наступает практически моментально.

Влияние рН среды на соосаждение ртути с гидроокислами железа. Опыты по выяснению влияния рН среды на соосаждение 0,100 мг ртути с гидроокислами железа проводились при различных рН: при осаждении NH_4OH — от 2,15 до 10,4 (табл. 4,) а при осаждении KOH — от 2,5 до рН 11,2. При осаждении аммиаком соосаждение ртути оказалось гораздо меньше в кислой среде, чем в щелочной (см. табл. 4, рис. 4).

Таблица 4
Зависимость соосаждения ртути с гидроокисью железа от рН среды

рН раствора	Количество соосажденной Hg, мг	Соосаждение, %	рН раствора	Количество соосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
2,15	0,0520	52,0	5,6	0,0880	88,0
2,3	0,0700	70,0	5,8	0,0940	94,0
2,4	0,0640	64,0	5,9	0,0952	95,2
2,5	0,0730	73,0	6,4	0,0940	94,0
3,0	0,0700	70,0	6,7	0,0940	94,0
3,5	0,0805	80,5	7,4	0,0880	88,0
3,9	0,0767	76,7	7,9	0,0850	85,0
4,8	0,0940	94,0	8,0	0,0925	92,5
4,8	0,0895	89,5	8,5	0,0865	86,5
5,4	0,0865	86,5	9,1	0,0940	94,0
5,5	0,0760	76,0	10,2	0,0955	95,5
			10,4	0,0933	93,3

Исследование влияния рН раствора показало, что количество ртути, захваченной гидроокисью железа, увеличивается с увеличением рН аммиачного раствора в пределах от 2,0 до 5,0, т. е. изменяется соосаждающая способность гидроокислов железа по отношению к ртути в этих средах. Оптимальными для соосаждения ртути являются условия с рН среды выше 6,0. Это явление можно объяснить тем, что при переходе из кислой среды в щелочную положительный заряд поверхности гидроокиси железа меняется на отрицательный и в щелочном растворе, по-видимому, преобладают катионы ртути.

При использовании более сильного основания (KOH) соосаждение Hg с гидроокислами железа практически не зависит от изменения рН. Экспериментально установлено, что при рН 2,5 (90,0%) и 11,2 (96,7%) соосаждается почти одинаковое количество ртути. Это объясняется тем, что едкие щелочи выделяют из

растворов солей ртути осадок окиси; поэтому происходит практически полное осаждение ртути при различных рН среды. Интересно, что окись ртути в обычных условиях не образует гидрата, хотя водные растворы многих солей ртути заметно гидролизуются и в кислой среде сильно мутнеют вследствие выделения основных солей.

Соосаждение ртути с естественными лимонитами. Соосаждение 0,100 мг ртути с естественными лимонитами, измельченными до > 150 меш., показало аналогичные результаты по сравнению с ее соосаждением на гидроокиси железа как в кислых, так и в щелочных средах. Процент соосаждения ртути с лимонитом в среде с рН 2,3 меньше (68,5%), чем в среде с рН около 4 (76,0%), а в щелочной среде (рН 9,5—10,2) соосаждение достигает 92,5—94,5% (рис. 2).

Примерно такие же величины для аналогичных условий мы видим в табл. 4. Значит степень дробления сорбентов (от коллоидного состояния до измельчения > 150 меш) не отражается на результатах эффективности соосаждения ртути.

Влияние различной концентрации ртути на ее соосаждение с гидроокислами железа (табл. 5). Ртуть в количестве до 5 мг хорошо соосаждается с гидроокислами железа и процент ее соосаждения меняется мало.

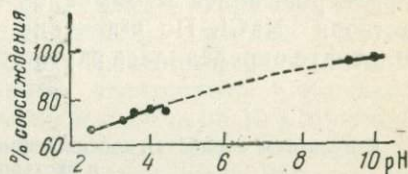


Рис. 2. Соосаждение ртути с лимонитом

Таблица 5

Влияние различной концентрации ртути на ее соосаждение с гидроокисью железа

Количество Hg в исходном растворе, мг	pH раствора*	Количество соосажденной Hg, мг	Соосаждение, %
0,200	9,0	0,179	89,5
0,500	9,3	0,452	90,4
0,800	8,6	0,650	81,3
1,500	8,8	1,185	79,0
3,000	8,9	2,340	77,9
5,000	9,1	4,040	80,8

* При рН 8—9 происходит максимальное соосаждение микроколичеств ртути.

Десорбция ртути с гидроокисью железа. Для определения слабосвязанной с гидроокисью железа ртути, которая была пред-

варительно сосаждена с ней в сернокислой среде аммиаком*, осадок переносился в хроматографическую колонку, снабженную регулирующим краном, и промывался 150 мл слабоаммиачного раствора с рН ~ 9, т. е. десорбция проводилась растворами, значения рН которых те же, что и при сосаждении. В элюате определялась ртуть.

Результаты анализа показали, что в элюате совсем не содержится ртуть; это свидетельствует об отсутствии слабосвязанной Hg, о необратимости процесса и наличии химического соединения ртути, нерастворимого в данной промывной жидкости.

Поскольку в условиях сосаждения ртути с гидроокислами железа в сернокислой среде может образоваться сульфат ртути, было проведено растворение полученного осадка в насыщенном растворе NaCl, являющемся селективным растворителем на сульфат двухвалентной ртути. Предварительно в течение 1 ч осадок обрабатывался дистиллированной водой (50 мл), затем отфильтровывался и смывался с фильтра 50 мл насыщенного раствора NaCl. По истечении 1 ч раствор фильтровался и в фильтрате определялась ртуть (табл. 6).

Таблица 6

Результаты обработки сосажденного осадка дистиллированной водой и раствором NaCl

рН раствора	Введение Hg, мг	Содержание ртути в вытяжках					
		Надосадочная жидкость		Водная вытяжка		NaCl-вытяжка	
		мг	%	мг	%	мг	%
9,80	0,200	0,0015	0,75	0,0001	0,05	0,0950	47,5
10,02	0,200	0,0022	1,10	0,0001	0,05	0,0950	47,5
9,75	0,200	0,0022	1,10	0,0,01	0,05	0,0900	45,0
9,95	0,100	0,0020	1,00	0,0001	0,01	0,0490	49,0
10,05	0,100	0,0017	1,70	Не обн.	—	0,0475	47,5
10,06	0,100	0,0017	1,70	То же	—	0,0475	47,5
10,30	0,050	0,0011	2,20	"	—	0,0275	55,0
10,25	0,050	0,0010	2,10	"	—	0,0275	55,0
9,90	0,050	0,0011	2,20	"	—	0,0250	50,0

В водных вытяжках Hg практически не обнаружена, а в фильтратах концентрированной NaCl определено около 50% введенной в раствор гидроокислов железа ртути. Это свидетельствует о вероятном образовании в процессе сосаждения в сернокислой среде (при осаждении NH₄OH) сульфата ртути. Остальная ртуть, не перешедшая в раствор хлористого натрия, присутствует в виде более труднорастворимого соединения.

* В надосадочную жидкость вводилась ртуть, система встряхивалась, и жидкость сливалась декантацией.

Влияние посторонних электролитов на соосаждение ртути с гидроокислами железа. Большой интерес представляет изучение влияния ряда дополнительных электролитов, особенно имеющих в своем составе многозарядные ионы, на процесс соосаждения микроэлемента с коллектором. В случае адсорбции элемента коллектором введение посторонних ионов уменьшает соосаждаемость изучаемого сорбтива. Для этих целей в систему вводились различные количества солей натрия (Na_2SO_4), калия (K_2SO_4), кальция (CaCO_3) и алюминия [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. Последовательность проведения опытов была следующей: в надосадочную жидкость вводилась одна из растворенных перечисленных солей (1 мг, 5 мг, 50 мг в расчете на катион), затем ртуть в количестве 0,100 мг. Система встряхивалась, определялось рН надосадочной жидкости и анализировалась ртуть в ней. Результаты анализа показывают, что введение в систему дополнительных электролитов практически не влияет на процент соосаждения ртути в случае солей натрия, калия и алюминия. В среднем во всех этих опытах процент соосаждения составляет около 90%, как и без введения посторонних ионов в тех же условиях. Только при использовании CaCO_3 в качестве дополнительного электролита отмечается уменьшение количества соосаждающейся ртути на 10%. Возможно, в данных условиях происходит образование растворимых карбонатных комплексов, за счет чего часть ртути остается неосажденной.

Влияние среды на соосаждение ртути с гидроокислами железа. Интересно проследить соосаждение ртути с гидроокислами железа в различных средах, имеющих место в природных и лабораторных условиях. Для изучения соосаждения ртути в средах растворов разных кислот использовались серноокислая, соляноокислая, азотнокислая, щавелевая, уксусная и лимоннокислая среды. Каждая среда готовилась добавлением соответствующей кислоты до рН ~ 9,0, потом в систему вводилась ртуть в количестве 0,100, 0,200 и 0,300 мг. Результаты опытов показывают примерно одинаковые величины соосаждения для различных сред (80—95%).

Влияние органического вещества на соосаждение ртути с гидроокислами железа. В реакциях гипергенеза в значительной степени участвуют гуминовые кислоты, имеющие свободные карбоксильные и гидроксильные группы; они проявляют достаточную активность при взаимодействии с катионами. Мы провели опыты по выяснению влияния гуминовых кислот на соосаждение ртути с гидроокислами железа. Для этого перед введением в систему ртути в нее вносился определенный объем кислот, выделенных из каменного угля действием на холоду смеси NaOH и NH_4OH .

Опытами установлено, что введение в систему 6; 15 и 20 мг гуминовых кислот не повлияло количественно на соосаждение ртути. В условиях аммиачных сред с рН от 6,5 до 10 соосаждение

ртути с гидроокислами железа в присутствии органического вещества и в его отсутствии составило $\sim 90\%$.

Выяснение количественной стороны соосаждения ртути с гидроокислами железа и самого механизма этого процесса дало ответ на вопрос, имеет ли место при этом адсорбционный процесс или происходит образование химического ртутьсодержащего соединения. Ртуть хорошо соосаждается с гидроокислами железа. Равновесное состояние в системе, содержащей осадок гидроокиси железа и ртуть в надосадочной жидкости, наступает практически моментально в сернокислой среде при внесении аммиака. Моментальное соосаждение и соосаждение после 5, 15, 30 мин и т. д. до трехчасового встряхивания составило величины 86,5—95,2%. Равновесие в системе раствор—сорбент, достигнутое непосредственно после выпадения осадка, в дальнейшем не изменяется во времени.

Количественное извлечение ртути на коллекторе начинается со значений рН около 6 (90,0—95,0%) и не меняется с дальнейшим увеличением рН, значит, не зависит от рН среды в нейтральных и щелочных условиях. В кислых средах ртуть соосаждается в меньшем количестве (при рН $\sim 2,0$ соосаждается 52,0%, при рН 2,5—3,0—70—73% Hg). Меньший процент соосаждения в кислой среде можно объяснить, вероятно, одинаковым положительным зарядом гидроокиси железа и катионов ртути: сульфат ртути обладает высокой степенью диссоциации, а следовательно, высокой концентрацией в растворе ионов Hg^{2+} ; либо это связано с одноименным зарядом коллоидальных частиц гидроокиси железа и окиси ртути (окись ртути в обычных условиях гидратов не дает).

Независимость соосаждения ртути от временного фактора и увеличения концентрации Hg^{2+} после рН 6 свидетельствует об отсутствии адсорбционного процесса. О том же говорит тот факт, что количество ртути, соосажденной с гидроокислами железа и соосаждающейся с естественными лимонитами, сходны. При адсорбционном процессе степень дробления сорбента влияет не только на скорость сорбции, но и на конечные результаты увлечения элемента в осадок, адсорбция увеличивается при использовании коллектора с сильно развитой поверхностью, а это свойственно веществам, находящимся в высокодисперсном состоянии. В случае соосаждения ртути с искусственными гидроокислами железа и естественными лимонитами в сернокислой среде при добавлении аммиака не было отмечено изменений в скорости соосаждения и в конечных результатах. Процент соосаждения оставался практически аналогичным для обоих случаев (в средах с рН 9,5—10,5 соосаждалось 92,5—95,5% Hg).

Опыты по выяснению зависимости соосаждения ртути от ее концентрации в растворе показали, что с увеличением содержа-

ния ртути в системе от 0,2 до 5,0 мг возрастает абсолютная величина соосажденной ртути с 0,179 до 4,040 мг, но относительный процент ее соосаждения меняется мало.

Адсорбционный процесс характеризуется наличием «общей» и «прочной» сорбции, т. е. часть сорбтива легко удаляется с растворителем. В случае обработки гидроокислов железа с соосажденной на них ртутью в хроматографической колонке раствором аммиака с $\text{pH} \sim 9$ элюирование ртути не наблюдалось. Это свидетельствует об отсутствии ртути, слабо связанной с сорбентом, о необратимости процесса соосаждения, о прочной связи ртути с коллектором или наличии соединения ртути, трудно растворимого в данных условиях.

Введение в систему посторонних электролитов не привело к заметному изменению количества соосаждающейся ртути по сравнению с чистыми системами. Следовательно, адсорбционное накопление ртути невозможно, иначе присутствие в растворе посторонних, особенно многозарядных ионов, повлияло бы на количество переходящей в осадок примеси.

Для того чтобы проверить, образовался ли сульфат ртути в сернокислой среде, осадок, полученный при соосаждении ртути с гидроокислами железа, обрабатывали концентрированным раствором NaCl . В результате в раствор перешло 50—55% Hg . Значит, сульфатная форма ртути может образоваться в процессе соосаждения и присутствовать в исследуемом свежесоосажденном осадке. Другая часть ртути, не извлеченная раствором NaCl , по-видимому, присутствует в форме более труднорастворимого соединения, скорее всего основной соли $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ (Сауков, Айдиньян, 1940). Возможно также, что широко распространенный процесс восстановления ртути привел к переводу значительного ее количества в металлическое состояние.

СООСАЖДЕНИЕ С ОКИСЬЮ МАРГАНЦА

Соосаждение ртути из гипергенных растворов в широких масштабах осуществляется с такими высокодисперсными в момент их образования коллоидальными системами, как марганцевые руды. Об обогащении Hg марганцевых минералов по сравнению с другими гипергенными минералами упоминалось рядом исследователей (Сауков, 1946; Озерова, Айдиньян, 1966). Повышенные содержания ртути в марганцевых конкрециях современных океанических осадков (до $2 \cdot 10^{-4}\%$) объясняется высокой сорбционной способностью MnO_2 (Айдиньян и др., 1963).

Двуокись марганца является одним из лучших коллекторов, концентрирующих до 100% Hg . Аккумуляционные свойства окиси марганца по отношению к ртути в средах, близких к природным условиям, были проверены экспериментально. Опыты по соосаждению проводились в слабой сернокислой среде на искусственной окиси Mn и естественном пиролюзите; pH регулирова-

лось добавлением NH_4OH и KOH . Было выяснено влияние на соосаждение ртути присутствующих в растворе посторонних ионов Al и Zn . Искусственную свежесоажденную окись марганца получали окислением 5%-ного раствора серноокислой соли закиси Mn эквивалентным количеством 5%-ного раствора перманганата калия при температуре 60° ; используемый в опытах естественный пиролюзит растирался до размера ~ 150 меш. При колориметрировании кислых проб мешающие определению окрашенные комплексы Mn обесцвечивались добавлением нескольких миллилитров 3%-ного раствора солянокислого гидразина.

При соосаждении со свежесоажденной окисью марганца вся ртуть (0,100—0,200 мг), находящаяся в серноокислом растворе с pH 1,6—1,9, увлекается коллектором в осадок. Поскольку даже в кислой среде, где не полностью осаждается MnO_2 , происходит количественное соосаждение ртути с окисью марганца, проведение опытов по ее соосаждению в менее кислых или нейтральных и щелочных условиях нецелесообразно.

Для дальнейших опытов использовался естественный пиролюзит, навеска которого составляла 200 мг; были взяты среды с различными pH — от кислых (pH 2,25) до щелочных (pH 11,1). Результаты опытов показали, что ртуть хорошо соосаждается с естественным измельченным пиролюзитом во всех средах — как кислых, так и щелочных, причем процент соосаждения примерно одинаков (0,0940—0,0976 мг из введенных 0,100 мг Hg или 94,0—97,6%).

Для установления механизма соосаждения необходимо выяснить, каково влияние многозарядных ионов (Al^{3+} и Zn^{2+}) на количественную сторону соосаждения. Для этого в систему, имеющую щелочную реакцию, вводились растворы серноокислого алюминия и металлического цинка, содержащие 1,0; 5,0 и 50 мг металлов, а затем ртуть. Введение дополнительных электролитов не повлияло на соосаждение ртути с пиролюзитом, процент соосаждения составил примерно ту же величину (96,8—98,2%), что и без введения соли алюминия и цинка.

Итак, экспериментально подтверждено, что ртуть хорошо соосаждается с окисью марганца. Количественная величина увлекаемой в осадок ртути при ее содержании 0,100—0,200 мг даже в серноокислой среде, не отвечающей полному гидролизу марганца, достигает 100%. Соосаждение с естественным тонко измельченным пиролюзитом составляет практически те же величины (95—98%), что и соосаждение со свежесоажденной окисью марганца. Это свидетельствует о возможности аккумуляции ртути марганцевыми минералами в различные этапы развития зоны гипергенеза как сингенетически при выпадении гипергенных минералов марганца, так и при более поздней обработке образованной зоны гипергенеза ртутьсодержащими растворами (эпигенетически). Причем для этого соосаждения нельзя выделить наиболее благоприятные условия по характеру кислотности — щелоч-

ности — во всех средах, начиная с $pH \sim 1,5$ и до 11,0, соосаждение проходит практически количественно. Относительно формы аккумуляции ртути можно сказать, что полученные данные свидетельствуют о протекающей в условиях соосаждения химической реакции, приводящей к образованию либо самостоятельного соединения ртути, либо ртуть-марганцевого соединения, например, Hg_2MnO_2 (Алексеевский, 1937).

СООСАЖДЕНИЕ С АЛЕВРОЛИТАМИ

Сорбция ртути с природными коллекторами, в частности с алевролитами, изучалась Н. Х. Айдиньян и Г. А. Белавской (1963). Опыты проводились в динамических условиях с природной и водопроводной водой, близкой по составу к природной. В воронку со стеклянным фильтрующим дном и краном для регулирования скорости течения воды помещалось 50 г породы, содержащей киноварь, размер зерен которой 1—2 см. Омывая киноварь и растворяя ее с поверхности, вода попадала в склянку. Обычно пропускалось 400 мл раствора через слой породы за 4 ч. Далее кусочки киновари из воронки переносили в стаканчик, а в промытые кислотой и водой воронки помещали алевролит, размер зерен которого 1—2 см. Через слой алевролита пропускали 200 мл раствора, ранее прошедшего через слой породы с киноварью и содержащего известное количество ртути (скорость прохождения раствора 100 мл/ч). Затем определяли содержание ртути в 1 г алевролита, растертого до пудры (средняя проба).

Предварительно было изучено на содержание ртути 15 образцов различных глин, сланцев и алевролитов, взятых преимущественно из районов ртутной минерализации. Во всех образцах обнаружены кларковые содержания ртути. В сланцах и глинах содержание ртути достигало $2 \cdot 10^{-5}\%$, поэтому они оказались непригодными. Для опытов взяты алевролиты, содержащие наименьшее количество ртути — $9 \cdot 10^{-6}\%$, на что при анализе делалась соответствующая поправка.

Сделана также попытка десорбировать ранее сорбированную алевролитами ртуть. Для этого 3 г алевролита обрабатывали насыщенным раствором $NaCl$ в колбе Эрленмейера в течение 30 мин, после чего раствор отфильтровывали и ртуть определяли в алевролите и в растворе хлористого натрия.

Результаты опытов показали, что при прохождении 400 мл природной воды в течение 4 ч через горную породу с включениями киновари (при содержании 25—28% Hg в образце) последняя отдает ртуть в воду в количестве до $n \cdot 10^{-5}$ г/л. При пропускании природной воды, содержащей ртуть, через размельченный алевролит происходит сорбция ртути, достигающая на доломитизированном алевролите 31—91%, а на глинистом алевролите 75—100% Hg . При обработке алевролита насыщенным раствором $NaCl$ наблюдается практически стопроцентная де-

сорбция ртути, ранее сорбированной из водных растворов (табл. 7).

Таблица 7

Переход ртути в раствор и ее последующая сорбция алевролитами

Количество Hg в 200 мл воды, прошедшей через ртутную руду, г	Количество Hg, сорбированной 50 г породы из 200 мл раствора, г	Количество Hg, десорбированной из 50 г породы, г	Количество Hg, оставшейся в 50 г породы после десорбции, г
Доломитизированный алевролит *			
$6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Не обн.
$8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Не обн.
$3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Глинистый алевролит *			
$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Не обн.
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	Не опр.	—
$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Не обн.
$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Не опр.	—
$5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	То же	—
$4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	"	—
$8 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	"	—

* Порода-сорбент.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод, что горные породы типа алевролитов являются хорошими сорбентами в отношении ртути.

СООСЖДЕНИЕ С ГЛИНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ

Японские исследователи Г. Ханья, Р. Исиватару и Х. Итикуни (1963) показали хорошую соосаждаемость ртути с глинистым материалом. В частности, ртуть, поступающая в залив Минама-

то с промышленными сточными водами, быстро сорбируется иловым материалом. Поставленные этими авторами опыты по сорбции ртути илами из морской воды свидетельствуют о том, что при рН около 7 практически 100% введенной в раствор ртути переходит в илистый осадок.

СООСЖДЕНИЕ С ПОЧВАМИ

Система почва — раствор изучена Г. И. Махониной (1967, 1968). Результаты экспериментов на различных типах почв (дерново-луговой, дерново-подзолистой, черноземе и красноземе) показали, что в пределах микроконцентраций ртути в растворах ($2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ г/л) ее сорбция не зависит от содержания и составляет 87—99%, т. е. практически вся ртуть, попадающая в раствор за счет выщелачивания руд, аккумулируется на почвах. Прочность связи ртути с почвой зависит от количества органического вещества в последней. Наиболее прочно связана ртуть в черноземной и дерново-луговой почвах. Повышена подвижность ртути в растворе в присутствии водных экстрактов листьев березы, осины и черемухи, хвои сосны. Из дерново-луговой почвы ртуть десорбируется почти полностью (на 80—90%). При непосредственной сорбции ртути гуминовой кислотой, выделенной из дерново-луговой почвы, при рН 3—4 сорбируется в среднем 50% Hg.

Таким образом, результаты экспериментального воспроизведения соосаждения ртути с такими коллекторами зоны гипергенеза, как окислы железа и марганца, данные Н. Х. Айдиньян и Г. А. Белавской о сорбции ртути сланцами, Г. И. Махониной — о сорбции почвами, а также сведения японских ученых о сорбции ртути иловым материалом свидетельствуют о легкой ее аккумуляции многими природными объектами. В связи с этим ртуть, поступившая в воды зоны гипергенеза за счет окисления гипогенных ртутьсодержащих образований, быстро выводится из мигрирующих растворов при их соприкосновении с окружающими горными породами за счет ее соосаждения.

ФАЗОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НА СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

В литературе имеются сведения о трех схемах фазового химического анализа.

А. Е. Василевская и В. П. Щербаков (1963) предложили схему фазового анализа на соединения ртути, содержащиеся в углях. Они использовали дистиллированную воду для перевода в раствор сулемы, 1 н. раствор H_2SO_4 для растворения окиси ртути, раствор Na_2S для киновари и KI для металлической ртути. Результаты исследований показали, что в присутствии угля происходит переход одной формы ртути в другую. Например, очень

занижены результаты обнаруженной по сравнению с введенной в стандарты ртутью в виде сулемы и окиси, но завышены вдвое и втрое — в виде киновари. Н. Х. Айдиньян (1966) подвергла критике эту схему фазового анализа, указав, что основное природное соединение ртути HgS определяется вместе с органической ртутью угля, а металлическая ртуть вместе с HgS , т. е. не разделены две наиболее распространенные формы нахождения ртути.

Р. И. Чудина и Л. В. Усова (1967) разработали фазовый анализ на соединения ртути пылей и ступпы завода обжига ртутных руд в кипящем слое. Для растворения окиси ртути они использовали ацетоновый раствор HNO_3 , сульфата ртути — 50%-ный раствор HNO_3 , металлической ртути — раствор HNO_3 (2:1), сульфида ртути — 10%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S} + 10\%$ -ный раствор NaOH . Н. С. Скиба (1972) для селективного извлечения сульфатной формы применил насыщенный раствор NaCl , киновари и метациннабарита — царскую водку, самородной ртути и других минералов — HNO_3 и частично другие кислоты. Хлорид ртути предлагается растворять 5%-ной HNO_3 и определять по содержанию Cl (Valcha, 1958).

Перечисленные схемы фазового химического анализа оказались непригодными для наших целей, так как в первой и третьей работе не осуществляется раздельное выделение основных фаз ртути, а вторая схема разработана для производственных продуктов завода обжига ртутных руд.

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В природных условиях ртуть может находиться в изоморфной, сульфатной, самородной, окисной и оксихлоридной форме, а также в виде труднорастворимого хлорида — каломели. Установление формы нахождения элемента, присутствующего в качестве различных химических соединений, задача чрезвычайно трудная. Авторы пытались подобрать растворители на возможные минеральные образования ртути. При разработке схемы фазового анализа на соединения ртути не учитывалась изоморфная форма нахождения ртути.

Серьезным этапом в работе оказалось опробование схемы фазового анализа, построенной для руд и концентратов, на микроколичествах соответствующих минеральных фаз. Подобная разработка необходима для применения фазового анализа при выяснении форм нахождения ртути, например, в ореольных пространствах рудных месторождений и т. п.

Для установления формы нахождения ртути в породах использован термический анализ, позволяющий выделять ряд минеральных фаз (Федорчук, 1961; Быковская, 1966; Фурсов, Степанов, 1967; Скиба, 1972). В частности, по методике Н. С. Скибы (1972) пробы подвергаются термической обработке при 80° в те-

чение 4 ч. В этих условиях улетучивается вся металлическая ртуть. При последующей термообработке проб при температуре 130° в течение 3 ч улетучивается ртуть, находящаяся в окисной форме. Сульфат ртути возгоняется при нагревании проб в течение 3 ч до температуры 180°, сульфиды — до 300°, хлориды — до 380°. Таким образом, применяя ступенчатое нагревание проб с последующим определением в них ртути, можно выяснить формы нахождения ртути и построить ореолы рассеяния для каждого ее минерального вида.

Предварительно была изучена степень перехода в раствор ртути различных искусственных препаратов при обработке их реагентами при комнатной температуре в течение 1 ч (водная вытяжка — 1,5 ч).

Таблица 8

Количество ртути, перешедшей в раствор после обработки искусственных ртутьсодержащих соединений (навеска 10 мг) различными растворителями *

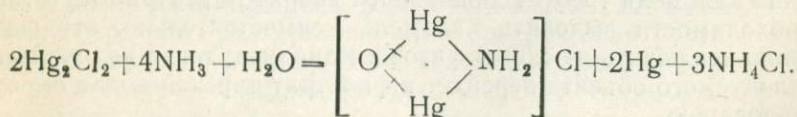
Растворитель (50 мл)	Содержание ртути в растворе, %				
	HgO	HgSO ₄	Hg мет.	Hg ₂ Cl ₂	HgS
H ₂ O дист.	0,056	0,107	0,0006	0,0000	0,0003
NaCl насыщ.	0,0013	100,0	0,0009	0,0020	0,0019
HCl (1:1)	100,0	100,0	0,0130	0,0000	0,0028
NH ₄ OH (1:5)	0,0060	0,0072	0,0015	0,0050	0,0037
HNO ₃ конц.	100,0	100,0	100,0	0,0140	0,0000
HCl+HNO ₃ (3:1)	100,0	100,0	n**	100,0	100,0

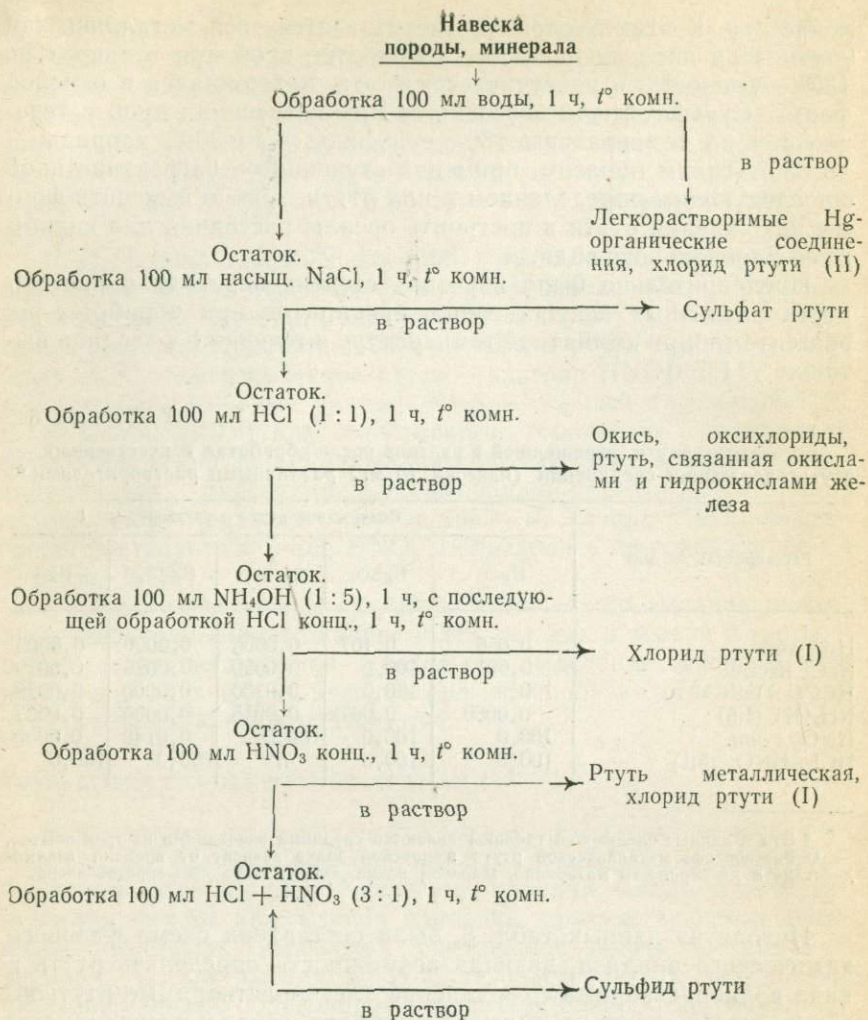
* Эти и данные следующей таблицы являются средними значениями из трех опытов.

** Растворение металлической ртути в царской водке зависит от времени взаимодействия и дисперсности материала. Царская водка должна быть свежеприготовлена.

Исходя из данных табл. 8, была составлена схема фазового химического анализа, дающая возможность определять ртуть в виде воднорастворимых соединений (легкорастворимые ртутьорганические соединения, сулема), сульфата, окиси и оксихлоридов, каломели, металлической ртути и киновари (Самойлова, Разенкова, 1973):

Растворение каломели в растворе NH₄OH (1:5) с последующей обработкой концентрированной HCl, которая извлекает 50% каломели, дало удовлетворительные результаты. Однако эта часть схемы фазового анализа наиболее сложна. Здесь реакция растворения идет следующим образом:





В пропорциональных количествах образуется осадок металлической ртути и соли меркураммония, растворяющейся в концентрированной соляной кислоте после промывания осадка водой. В солянокислом растворе определяется содержание ртути; полученная величина удваивается. Это значение соответствует количеству ртути в каломели. Поэтому вопрос о селективном растворении каломели требует дальнейшей разработки. При отсутствии необходимости выделять каломель самостоятельно, эту фазу можно исключить из схемы фазового анализа; тогда каломель из исследуемого объекта перейдет в фильтрат царской водки вместе с киноварью.

В случае работы с природными образцами, часто в значительной степени ожелезненными, в фильтрат HCl (1 : 1) вместе с соотвествующими самостоятельными ртутными соединениями окисью и оксихлоридами будет переходить ртуть, связанная с железистой обохренностью (см. схему).

Наличие труднорастворимых органических соединений ртути в образцах устанавливалось путем растворения параллельной навески в ацетоне, поэтому в схеме фазового анализа данная фаза отсутствует.

Схема проверена на искусственных смесях препаратов ртути для их макро- и микроколичеств. Установлено, что 0,517 мг Hg (около 1%) переходит из макроколичеств соединений ртути в фильтрат дистиллированной воды, хотя ни сулемы, ни ртути органического соединения в ней не присутствовало. Судя по данным таблицы 8, в условиях опытов в водную вытяжку перешла скорее всего ртуть сульфата и окиси; в раствор NaCl — 6,5 мг из 8,52 мг, HCl — 6,3 мг из 9,54 мг, т. е. все эти фильтраты содержали меньшие количества Hg , чем ее количества в соответствующих препаратах; после обработки смеси последовательно NH_4OH (1 : 5) и концентрированной HCl в фильтрате обнаружено 7,0 мг Hg вместо 10,0 мг введенной в смесь Hg_2Cl_2 . В фильтрате HNO_3 обнаружено 9,33 мг ртути вместо 10,0, а в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ количество ртути (12,7 мг) завышено по сравнению с введенной в смесь HgS (9,35 мг). Сумма извлеченных количеств ртути во всех пробах составила величину 42,417 мг вместо введенных 47,41 мг.

Наблюдаемые отклонения в количествах обнаруженной ртути по сравнению с введенной в виде HgS можно объяснить, вероятно, неполным растворением предыдущих соединений ртути в подобранных растворителях в присутствии других препаратов.

При фазовом анализе искусственных смесей микроколичеств некоторых соединений ртути металлическая ртуть не вводилась. Судя по данным табл. 9, предложенная схема фазового анализа пригодна и в случае микросодержаний ртути в изучаемых объектах.

Анализом трех искусственных смесей препаратов ртути, содержащих десятые и сотые доли миллиграмма ртути установлено, что в фильтрах всех селективных растворителей количество обнаруженной ртути близко введенному. В фильтрах водной вытяжки ртуть не была обнаружена, поэтому эта фаза в таблице не внесена.

Итак, опробование селективных растворителей на искусственных препаратах и их смесях показало, что поскольку растворимость ряда соединений ртути практически одинакова, некоторые фазы могли быть выделены только суммарно. Так, в водную вытяжку переходит легко растворимая органическая ртуть и сулема. Насыщенный раствор NaCl селективно растворяет сульфат ртути, все другие соединения ртути (окись, металлическая ртуть, каломель, киноварь) переходят в этот раствор в очень незначи-

Извлечение ртути различными растворителями из искусственной смеси ее препаратов (микроколичества) *

Растворитель	Форма присутствия	Содержание Hg, мг		Вышло Hg в раствор, % от введенного
		Введено	Вышло	
Смесь № 1 (0,0193 Hg)				
NaCl насыщ.	HgSO ₄	0,01145	0,01125	98,25
HCl (1 : 1)	HgO	0,01735	0,01550	86,45
NH ₄ OH (1 : 5) + HCl	Hg ₂ Cl ₂	0,01135	0,01125	99,12
HCl + HNO ₃ (3 : 1)	HgS	0,01095	0,00950	86,76
Смесь № 2 (0,0186 Hg)				
NaCl насыщ.	HgSO ₄	0,00485	0,00450	92,78
HCl (1 : 1)	HgO	0,02390	0,02114	88,45
NH ₄ OH (1 : 5) + HCl	Hg ₂ Cl ₂	0,00845	0,00850	100,59
HCl + HNO ₃ (3 : 1)	HgS	0,01700	0,01625	95,59
Смесь № 3 (0,0152 Hg)				
NaCl насыщ.	HgSO ₄	0,01935	0,01500	77,52
HCl (1 : 1)	HgO	0,00795	0,00875	110,06
NH ₄ OH (1 : 5) + HCl	Hg ₂ Cl ₂	0,00755	0,00800	105,81
HCl + HNO ₃ (3 : 1)	HgS	0,00540	0,00575	106,48

* Приведены средние значения из двух повторностей.

тельной степени. Обработка HCl (1:1) приводит к полному растворению окислов и оксихлоридов ртути. Сочетание действия растворов NH₄OH и HCl позволяет извлекать каломельную форму ртути. Обработка азотной кислотой вызывает 100%-ное растворение металлической ртути. Последняя стадия, состоящая из обработки царской водкой, переводит в раствор такое трудно-растворимое соединение, как киноварь.

В ряде случаев можно производить упрощенный вариант разработанной схемы, состоящий из следующих трех операций: 1) определение ртути окисленных минералов (хлорид двухвалентной ртути, сульфат, окисел, оксихлориды) после обработки ртутьсодержащих образцов раствором HCl (1:1); 2) установление ртути металлической при обработке раствором концентрированной HNO₃ и 3) установление сульфидной ртути при действии раствором HCl + HNO₃ (3:1); сюда же попадает ртуть каломели. Можно объединить две последние фазы (металлическая и сульфидная ртуть) и определять их по разности между общим содержанием ртути в образце и содержанием ее в виде окисленных минералов.

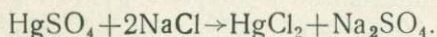
Ниже приведены подробные прописи фазового химического анализа по разработанной нами схеме для полного и сокращенного ее варианта.

ХОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПО ПОЛНОЙ СХЕМЕ

Валовое содержание ртути устанавливается по методу Н. Х. Айдиньян (1960).

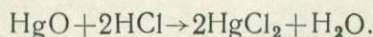
Для определения ртути, связанной с легкорастворимыми органическими соединениями, и ртути сулемы (HgCl_2) навеску минерала или породы 1,0—2,0 г в конической колбе на 200 мл обрабатывают 100 мл воды в течение 1 ч. Раствор отфильтровывают и в фильтрате определяют ртуть легкорастворимых органических соединений и хлорида дитизионовым методом.

Остаток после обработки водой заливают 100 мл насыщенного раствора NaCl . Обработку ведут в течение 1 ч. Реакция идет по схеме



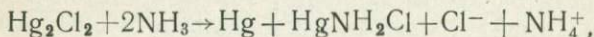
Раствор фильтруют и в фильтрате определяют ртуть сульфата дитизионовым методом.

Остаток пробы предыдущих вытяжек обрабатывают 100 мл раствора HCl (1 : 1).



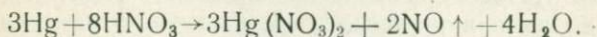
По истечении 1 ч раствор отфильтровывают и в фильтрате устанавливают ртуть дитизионовым методом.

Растворение хлорида ртути происходит в две стадии. Сначала остаток пробы после предыдущих обработок заливают 100 мл раствора аммиака (1 : 5). В результате реакции, протекающей по схеме



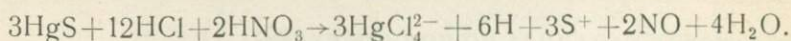
в пропорциональных количествах образуются металлическая ртуть и меркураммоний, растворяющийся в концентрированной соляной кислоте. После промывания осадка водой в солянокислом растворе определяется ртуть дитизионовым методом. Полученная величина удваивается, что соответствует количеству ртути в форме каломели.

Остаток пробы после определения хлорида ртути обрабатывают в течение 1 ч 100 мл концентрированной HNO_3 :



Раствор отфильтровывают и в фильтрате определяют металлическую ртуть дитизионовым методом, добавляя при экстракции в делительную воронку около 0,1—0,2 г мочевины для связывания

NO₂. Для определения сульфида ртути остаток пробы заливают 100 мл царской водки (3HCl+HNO₃). Растворение сульфида ртути происходит по схеме



Через час раствор отфильтровывают, в фильтрате определяют ртуть дитизиновым методом, добавляя мочевины (~ 0,1 г) для связывания окислов азота.

ХОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПО СОКРАЩЕННОЙ СХЕМЕ

По сокращенной схеме фазового анализа можно определять ртуть легкорастворимых ртутьорганических соединений и сулемы, ртуть суммы окисленных соединений (сульфата, окиси и оксихлоридов), металлическую ртуть и сульфид ртути.

Для определения ртути, связанной с легкорастворимыми органическими соединениями, и хлорида ртути HgCl₂ навеску 1—2 г помещают в коническую колбу на 200 мл и обрабатывают 100 мл дистиллированной воды в течение 1 ч. Затем раствор фильтруют и в фильтрате определяют ртуть легкорастворимых органических соединений и сулемы дитизиновым методом.

Остаток пробы после обработки водой переносят в колбу с фильтра и заливают 100 мл раствора HCl (1:1). Через час раствор отфильтровывают и в фильтрате определяют ртуть суммы окисленных соединений (сульфата, окиси и оксихлоридов) дитизиновым методом.

Оставшуюся часть пробы растворяют в 100 мл концентрированной азотной кислоты. Обработка ведется в течение 1 ч, после чего пробу отфильтровывают и в фильтрате определяют металлическую ртуть дитизиновым методом с добавлением мочевины.

Затем остаток пробы заливают 100 мл царской водки. Через час раствор отфильтровывают и в фильтрате определяют ртуть дитизиновым методом, добавляя мочевины.

ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ СХЕМЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА НА РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Разработанная схема прежде всего была опробована на естественных ртутьсодержащих образцах — липаритах с вкрапленностью киновари и ртутьсодержащих липаритах с лимонитовой сбихренностью месторождения Пламенное (Чукотка). Предполагалось, что ртуть в неизмененных и измененных вторичными процессами липаритах должна присутствовать в различных формах или в различных количественных соотношениях тех же форм.

Результаты опробования фазового анализа на ртутьсодержащих
естественных образцах

Исходное содержание Hg, %	Содержание ртути в фильтрах, %				
	H ₂ O	NaCl насыщ.	HCl (1:1)	HNO ₃ конц.	HCl+HNO ₃ (3:1)
Липарит с минерализацией киновари					
0,0095	2,77	0,77	He обн.	2,36	93,02
0,015	He сбн.	0,80	"	2,75	97,68
Липарит с лимонитовой охрой					
0,082	1,74	He обн.	He обн.	27,53	55,89
0,0089	5,38	He обн.	"	32,75	53,35
0,012	He обн.	1,66	"	39,18	55,98
0,0067	"	1,50	"	27,92	54,47

По данным табл. 10 видно, что очень незначительное количество ртути обнаружено в некоторых фильтрах водной вытяжки и NaCl. В растворе HCl (1:1) ртуть соврсе не обнаружена. Увеличение металлической фазы с 2,36—2,75% в неизмененных липаритах до 27,53—39,18% в липаритах с лимонитовой обохренностью и одновременное уменьшение количества сульфидной ртути с 93,02—97,68 до 53,35—55,98% свидетельствует о возрастании количества ртути в элементарном состоянии при гипергенном изменении ртутьсодержащих пород. Анализ ацетоновых вытяжек из параллельных навесок исследованных образцов не обнаружил присутствия труднорастворимых органических соединений ртути.

Процессы выветривания, по-видимому, не могут полностью изменить сульфидных образований ртути, поэтому вполне вероятно, что в липаритах с лимонитовой охрой значительная часть ртути присутствует в форме киновари. Однако вместе с изменением самих пород значительная часть сульфидной ртути превращается в элементарную. Эти факты хорошо увязываются с минералогическими и геохимическими данными. Поэтому приведенную схему можно считать приемлемой для определения сульфатной, окисной и оксихлоридной, металлической, сульфидной форм нахождения ртути в минералах, рудах и породах.

Для зон окисления северных районов характерно наличие большого количества сульфатных минералов. Исследование ряда зон окисления сульфидных месторождений показало, что хотя в целом они сформировались, по-видимому, в доледниковый период, их развитие продолжается и в настоящее время и выражается в накоплении малоустойчивых в обычных условиях минералов — сульфатов (Шварцев, 1963). Образованию последних способствует затрудненный водообмен в толще мерзлых пород. На основе теплового эффекта реакции образования некоторых

природных соединений установлено, что реакции начальных стадий развития зоны окисления сопровождаются выделением большого количества тепла, а реакции более поздних стадий — его поглощением (Бугельский, 1962). Исходя из существующей небольшой лучистой энергии в районах многолетней мерзлоты, Ю. Ю. Бугельский пришел к выводу, что развитие зон окисления там останавливается на ранних стадиях.

В гипергенных минералах месторождения Пламенное в значительном количестве присутствуют легко растворимые водные сульфаты железа, в частности, фиброферриты. Этот факт можно объяснить повышенным количеством сульфат-иона в пресных водах (Стремяков, 1958) при общих гидрохимических исследованиях на Чукотке в районе сплошной многолетней мерзлоты.

Собственно ртутные гипергенные минералы на месторождении Пламенное представляют исключительную редкость. Минералогические исследования П. В. Бабкина (1961) показали, что ими являются каломель, эглестонит, терлингуаит, мезезит, возможно, монтроидит и самородная ртуть. П. В. Бабкин предполагает, что хлориды и оксихлориды ртути, а также сульфаты, восстанавливаясь, дают самородную ртуть. Приступая к фазовому анализу образцов гипергенных минералов данного месторождения, авторы исходили из предположения о возможном присутствии в них всех этих соединений — оксихлоридов, сульфатов, сульфидов, самородной ртути.

По данным фазового анализа гипергенных минералов месторождения Пламенное (табл. 11, рис. 10) можно судить о том, что

Таблица 11

Результаты фазового анализа гипергенных минералов месторождения
Пламенное

Образец	Общее содержание Hg, %	Количество ртути в растворителе, % к общему					Сумма Hg в растворах, %
		H ₂ O	NaCl насыщ.	HCl (1:1)	HNO ₃ конц.	HCl+HNO ₃ (3:1)	
Фиброферрит	0,00307	13,25	46,39	16,57	He обн.	4,83	81,04
	0,00677	26,45	47,26	18,81	"	2,27	94,79
	0,00144	21,19	10,17	25,42	"	21,16	77,94
Розенит	0,00451	He обн.	0,31	He обн.	10,77	88,81	99,89
Адуноген	0,00071	7,82	14,34	"	He обн.	78,23	100,39
Каолинит	0,0121	He обн.	0,19	"	0,67	95,39	96,25

Примечание к таблицам 11—13 и 16—19. В раствор H₂O выходят легко-растворимые ртутьорганические соединения и сулема; в раствор NaCl насыщ. — сульфат ртути; в раствор HCl (1:1) — окись и оксихлориды ртути и ртуть, связанная с окислами и гидроокислами железа; при последовательной обработке NH₄OH (1:5), а затем конц. HCl — ртуть каломели и частично ртуть, связанная с окислами и гидроокислами железа; в раствор конц. HNO₃ — металлическая ртуть; в раствор царской водки — сульфиды ртути.

основной формой нахождения микроколичества ртути в изученных фиброферритах являются сульфат ртути, окись или оксихлорид и водорастворимая форма, которая может быть представлена легко растворимыми металлоорганическими соединениями ртути или сулемой. Эти результаты не вызывают сомнений: сам минерал-носитель фиброферрит является водорастворимым соединением, и поэтому в нем накапливается легко растворимая форма ртути.

Установление в образцах месторождения Пламенное значительного количества легко растворимых форм ртути объясняется своеобразными условиями зоны окисления — малая циркуляция грунтовых вод и сохранение малоустойчивых соединений, в частности, фиброферритов, несущих примесь ртути.

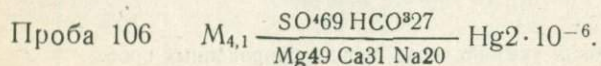
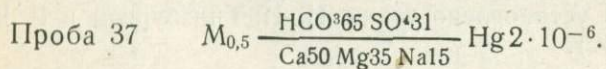
Результаты фазового анализа других гипергенных минералов месторождения Пламенное показали другую картину распределения форм ртути в них. Для розенита, алуногена и каолинита основной формой присутствия ртути оказался сульфид ртути; в значительном количестве в розените обнаружена ртуть металлическая, а в алуногене — сульфатная ртуть и водорастворимая ее форма.

Итак, из шести исследованных образцов металлическая ртуть установлена только в двух — розените и каолините, а сульфатная и сульфидная — во всех без исключения образцах. Полученные данные о вероятных формах присутствия ртути в гипергенных образцах согласуются с минералогическими исследованиями, проведенными П. В. Бабкиным (1961).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ И ФОРМЫ ЕЕ НАХОЖДЕНИЯ

ЗОНА ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАЙДАРКАН (СРЕДНЯЯ АЗИЯ)

Ртутное месторождение Хайдаркан представлено пластовыми и гнездовыми скоплениями киновари среди окварцованных известняков палеозойского возраста. При общей незначительной обводненности месторождения гидрогеохимические условия на нем крайне разнообразны. Здесь имеются воды кислые, нейтральные и даже слабощелочные, воды, обогащенные углекислотой и практически лишенные ее, кислородсодержащие и бескислородные, относительно минерализованные содовые и гипсовые и слабоминерализованные карбонатные воды. Приводится следующий химический состав вод (Сауков и др., 1962):



Несмотря на большое разнообразие гидрогеохимических условий в различных рудных участках месторождения, содержание ртути в его водах составляет $1-2 \cdot 10^{-6}$ г/л, что в 2—5 раз превышает содержание ртути в водах безрудных участков.

В минералогическом отношении зона окисления месторождения Хайдаркан представлена разнообразными минеральными видами. Наиболее широко распространены минералы группы лимонита, менее значительные скопления образуют гематит, гётит, галлуазит, еще реже встречается ярозит, стибиконит и другие минералы. Гипергенными минералами месторождения являются самородная ртуть, порошковатая киноварь, эггестонит, кермезит, валентинит, сенармонтит, гидроромеит, скородит, самородная медь, халькозин, ковеллин, куприт, малахит, азурит, хризоколла, лимонит, гематит, гётит, стильпноцидидит, псиломелан, кальцит, арагонит, геарксутит, аллофан, самородная сера, гипс, мелантерит, алуниит, ярозит, из рудных минералов — гипергенная металлическая ртуть и каломель.

В водных вытяжках различных пород, в основном сланцев и известняков (Суетин, 1965), установлено ртути от 5 до 45 мкг/л; зависимости содержания ртути и ее перехода в водную вытяжку не отмечено, но все же максимальные количества ртути в водных вытяжках характерны для выветрелых разностей рудных минералов.

Авторы проанализировали ряд гипергенных минералов, а также минералы крустификации гидротермокарстовых полостей — кальциты и бариты. Количество ртути (в %) в галлуазитах составляет $6,0 \cdot 10^{-5} - 2,1 \cdot 10^{-2}$ (9)*, лимонитах $2 \cdot 10^{-4} - 2,3 \cdot 10^{-3}$ (7), гётитах $9 \cdot 10^{-5} - 9,1 \cdot 10^{-4}$ (2), гематитах $8 \cdot 10^{-4} - 1,45 \cdot 10^{-2}$ (3), ярозитах $1,5 \cdot 10^{-4} - 6,2 \cdot 10^{-3}$ (4), розените $2,5 \cdot 10^{-3}$ (1), копиапите $1,7 \cdot 10^{-2}$ (1), сервантите $1,1 \cdot 10^{-3}$ (1), стибиконите $4,9 \cdot 10^{-2}$ (1). В минералах крустификации гидротермокарстовых полостей кальцитах и баритах количество ртути составляет соответственно $4 \cdot 10^{-5} - 5,88 \cdot 10^{-2}$ (4) и $1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$ (2).

Строгой приуроченности ртути к тому или иному минеральному виду не устанавливается. Средние содержания ртути для всех минералов близки между собой. Обогащены ртутью окись сурьмы — стибиконит, сульфат железа — копиапит, но эти данные основаны на анализах единичных образцов, а также гематит.

Обогащение гидрогематитовых разностей ($6 \cdot 10^{-3}\%$) бурых железняков зон окисления южноуральских колчеданных месторождений установлено также И. И. Гинзбургом и Г. В. Писемским (1952).

* В скобках указано число проанализированных проб.

Приведенные данные о содержании ртути в гипергенных минералах и минералах крустификации гидротермокарстов интересно сравнить с данными о ее содержании в сланцах. Содержание ртути в песчано-глинистых сланцах Хайдаркана составляет $1,8 \cdot 10^{-5}\%$, а в углистых сланцах — $4,4 \cdot 10^{-5}\%$ (Вершковская, 1956). Содержание ртути в битуминозных сланцах почти в 5 раз выше, чем в остальных породах надрудных толщ месторождения (Федорчук, 1958). Следовательно, количество ртути в гипергенных минералах месторождения на 1—3 порядка выше, чем во вмещающих сланцах. Это говорит о том, что гипергенные минералы месторождения Хайдаркан представляли благоприятный материал для аккумуляции ртути в процессе окисления сульфидных руд.

Для выяснения форм нахождения ртути в образованиях зоны гипергенеза данного месторождения авторы использовали фазовый химический анализ на соединения ртути (табл. 12).

Таблица 12

Результаты фазового анализа некоторых минералов месторождения Хайдаркан

Образец	Общее содержание Hg, %	Количество Hg в растворителе, % к общему					Сумма Hg в растворах, %
		H ₂ O	NaCl насыщ.	HCl (1:1)	HNO ₃ конц.	HCl + HNO ₃ (3:1)	
Гипергенные минералы							
Лимонит	0,0016	Не обн.	2,75	6,77	27,52	68,72	105,80
"	0,0011	"	3,51	12,58	12,91	87,82	116,78
"	0,0002	"	31,37	Не обн.	48,40	17,87	97,64
"	0,0012	2,59	3,57	9,85	10,87	81,49	108,37
Галлуазит	0,0038	Не обн.	1,88	Не обн.	20,31	76,38	98,57
"	0,00585	0,34	0,68	"	3,19	92,23	96,44
"	0,0012	Не обн.	8,09	"	48,54	32,36	89,99
"	0,00016	9,47	7,09	"	17,73	57,24	91,53
Гематит	0,0008	Не обн.	14,6	22,76	34,38	49,14	98,12
"	0,0145	0,19	0,99	5,91	9,55	75,39	92,03
Ярозит	0,0013	Не обн.	2,38	6,09	12,63	78,98	100,08
"	0,0062	"	Не обн.	3,04	54,04	33,98	91,06
"	0,00015	"	11,76	29,41	44,62	29,41	115,20
Лимонит + флюорит	0,0023	"	1,37	Не обн.	6,26	81,03	88,66

Минералы крустификации гидротермокарстовых полостей

Кальцит	0,0007	2,56	8,14	4,99	28,55	55,32	99,57
"	0,0012	Не обн.	2,16	9,42	18,30	64,57	94,61
"	0,00578	"	0,54	17,10	31,26	43,80	92,70
"	0,0588	"	0,66	3,04	44,24	99,64	147,58
Барит	0,0001	"	Не обн.	Не обн.	48,84	54,12	102,96
"	0,0004	"	4,10	"	8,40	90,78	103,28

Ртуть в гипергенных минералах месторождения Хайдаркан представлена как малоподвижной формой, включающей, вероятно, сульфид ртути и металлическую ртуть (подавляющая часть ртути), так и подвижной, включающей сульфатную, окисную (оксихлоридную) и водорастворимую составляющие (незначительная часть ртути). Предположение о возможной изоморфной форме нахождения ртути в ряде изученных гипергенных минералов отрицается следующими соображениями. Минералы — лимонит, ярозит и гематит в значительной мере растворяются в соляной кислоте. Но, как правило, в фильтрате соляной кислоты обнаруживается небольшое количество ртути или ее нет совсем. При наличии изоморфной ртути она должна была полностью перейти в этот фильтрат.

Присутствие нескольких фаз ртути в гипергенных минералах объясняется, по-видимому, разнообразием гидрогеохимических условий на месторождении, в результате чего различные воды способствовали образованию различных соединений ртути. Наличие во всех образцах большого количества сульфидов ртути объясняется устойчивостью киновари к окислению, а также возможностью образования в зоне окисления гипергенной киновари. Присутствие самородной ртути связано с легкой ее восстанавливаемостью из многих соединений.

ОРЕОЛЫ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЧУКОТКИ И КАВКАЗА

Ртутные ореолы образуются как над собственно ртутными, так и над иными месторождениями. Ореол рассеяния этого элемента обычно является более широким, чем для других халькофильных элементов сульфидных месторождений, так как ртуть имеет исключительно высокую упругость паров и образует газовую атмосферу над гидротермальным раствором (Сауков, 1946; Озерова, 1959, 1962).

При образовании первичных ореолов рудные термальные растворы, проникая по капиллярам в породах и трещинах, откладываются в виде обычного рудного компонента — киновари. Отложение HgS в ореолах происходит за счет испарения сульфида ртути и перенесения его в газообразной фазе. Есть данные, что он испаряется не только при температурах $250-300^{\circ}$, но и при более низких температурах. Сублимированный и перенесенный сульфид ртути при более низких температурах осаждается в виде киновари в холодных частях месторождений. Кроме того, благодаря высокой упругости ртутных паров в первичных ореолах может находиться металлическая ртуть.

Способность сульфида ртути и металлической ртути переходить в газообразную фазу создает благоприятные условия для проникновения ртути в окружающие породы и создания ее ореолов вокруг месторождений.

Термическим фазовым анализом установлено, что ртуть в первичных ореолах Hg—Sb оруденения месторождений Южной Ферганы в основном находится в двух формах — в виде киновари и самородной ртути (Быковская, 1966). Форма нахождения ртути зависит от литологического состава пород и расстояния от рудовмещающего горизонта; непосредственно над рудной залежью обычно присутствует киноварь, в удалении от нее — включения мелкодисперсной самородной руды или сорбированная ртуть

Западно-Палянское месторождение (Чукотка). Для определения форм нахождения ртути было исследовано 14 проб, из которых 7 отобрано из почв, а 7 из коренных пород в пределах развития геохимического ореола ртути (рис. 3). В слу-

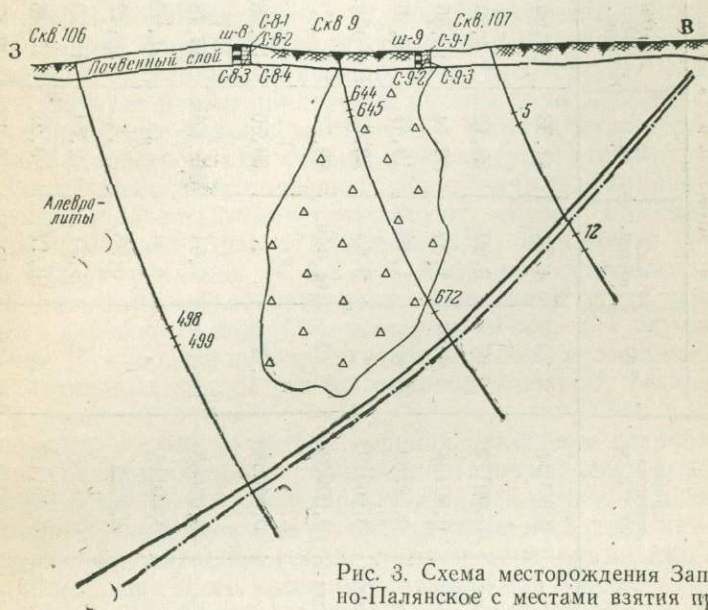


Рис. 3. Схема месторождения Западно-Палянского с местами взятия проб

чае наличия железистой обохренности пород в фазы HCl (1:1) и HCl концентрированной, кроме указанных собственно ртутных минералов, может переходить и ртуть, связанная с таким очень распространенным коллектором, как гидроокислы железа. Возможность перехода этой ферриформы ртути контролировалась анализом соответствующих фильтратов на железо.

Результаты фазового анализа (табл. 13) свидетельствуют о том, что в соотношениях различных форм нахождения ртути в первичных и вторичных ореолах месторождения Западно-Палянского наблюдается существенная разница. В коренных породах основной формой присутствия ртути является сульфидная (Ра-

Результаты фазового анализа на соединения ртути образцов месторождения
Западно-Палаянское

Таблица 13

№ образца	Характеристика образца	Общее содержание Hg, %	Количество Hg в растворителе, % к общему						Сумма Hg в растворах, %
			H ₂ O	NaCl насыщ.	HCl (1:1)	NH ₄ OH (1:5) HCl конц.	HNO ₃ конц.	HCl+HNO ₃ (3:1)	
C-8-1	А. Грубогумусовый суглинок	0,00034	4,73	4,22	41,33	32,66	40,10	16,01	139,05
C-8-2	Bg. Тяжелый суглинок	0,00172	0,67	3,90	33,12	4,40	14,70	13,95	71,29
C-8-3	Bg. Тяжелый суглинок	0,00154	1,07	1,39	30,14	13,86	20,18	22,97	89,61
C-8-4	BC. Тяжелый суглинок	0,00289	He обн.	1,40	19,47	10,40	26,77	22,12	80,16
C-9-1	А. Гумусовый суглинок	0,00192	"	5,65	22,53	He обн.	28,17	42,25	98,60
C-9-2	Bg. Суглинок с затеками гумуса и Fe(OH) ₃	0,00058	2,40	He обн.	28,78	"	18,66	23,47	73,31
C-9-3	BC. Суглинок, линзы льда	0,000685	2,25	"	39,50	11,28	38,80	11,28	103,11
P-498	Алевролит	0,00066	He обн.	7,91	He обн.	23,48	9,53	64,47	105,39
P-499	Алевролит	0,00115	"	5,94	"	21,02	He обн.	80,99	107,95
644	Брекчии алевролита	0,0228	"	0,95	"	20,42	"	80,58	101,95
645	Брекчии алевролита	0,01395	1,05	1,71	2,64	18,90	"	85,57	109,87
672	Брекчии алевролита	0,00147	1,55	10,12	9,27	15,46	11,64	71,10	119,14
5/107	Слоистый алевролит	0,0013	He обн.	4,77	4,39	29,62	He обн.	61,81	100,59
12/107	Плотный песчаник	0,00039	"	13,47	He обн.	26,94	23,57	40,89	104,87

зенкова, Ростов, Голдин, Самойлова, 1973). Максимум этой формы приходится на надрудную часть ореола. В висячем боку алевролитов (образцы скв. 106) и в подрудном пространстве установлены также большие количества сульфидной формы. Несколько меньшие содержания этой ртути обнаружены в образцах алевролитов скв. 107. Минимальное указанное значение относится к образцу, взятому вблизи разлома. Здесь кроме киноварной формы установлено значительное количество элементарной, каломельной и сульфатной ртути.

Другой существенной формой присутствия ртути в околорудном пространстве можно назвать каломельную. Остальные формы ртути в пробах первичного ореола или совсем отсутствуют, или составляют незначительные величины.

Иные формы нахождения ртути установлены для почвенных горизонтов вторичного ореола. Здесь преобладает окисная или оксихлоридная форма, металлическая, каломельная, но последняя форма в почвенных горизонтах часто отсутствует. Таким образом, основные формы проявления ртути в почвах площади месторождения более разнообразны, чем в пространстве первичного ореола. Водорастворимые формы, а также сульфатная ртуть присутствуют в изученных почвенных образованиях в крайне незначительных количествах или отсутствуют совсем. Существенное отклонение суммы ртути (71,29 и 73,31%) от 100% в фазовом анализе двух образцов (С-8-2 и С-9-2) почвенного горизонта С-2, по-видимому, объясняется недоизвлечением ртути использованными растворителями. Это может происходить в случае присутствия труднорастворимых ртутьорганических соединений, не предусмотренных данной схемой анализа и поэтому остающихся в нерастворимом остатке.

Проверка возможности растворения окислов и гидроокислов железа, создающих общую обохренность пород месторождения, в солянокислых вытяжках фазового анализа показала, что ртуть собственных минералов (окись, оксихлориды и хлорид) не загрязняется ртутью, связанной с железистыми минералами (табл. 14). Основанием для такого вывода послужило следующее. Основная масса железа (до 96,11%) переходит из алевролитов в вытяжку HCl (1:1). Но в этой фазе опытов с вмещающими породами ртуть или совсем не установлена, или присутствует в количествах до 9,27%, что лежит в пределах допустимых ошибок фазового анализа. На следующую фазу, извлекающую каломельную ртуть (растворитель — концентрированная HCl), приходится незначительное количество железа, поэтому эта ртуть не связана с гидроокислами железа.

Менее четкая картина относительного распределения ртути и железа в названных вытяжках наблюдается для почвенных образцов. В некоторых случаях здесь железо распределилось довольно равномерно между двумя солянокислыми вытяжками, но чаще максимальное его количество (до 88,86%) оказывалось

Результаты определения железа в пробах фазового анализа

№ образца	Содержание Fe, % к общему		
	общее содержание Fe, %	в фазе HCl (1:1)	в фазе HCl конц.
C-8-1	1,48	55,95	43,59
C-8-2	1,67	65,30	40,84
C-8-3	1,26	88,86	11,06
C-8-4	2,14	46,71	44,79
C-9-1	1,79	87,74	10,76
C-9-2	1,86	54,26	42,01
C-9-3	2,21	62,88	34,92
P-498	15,43	94,12	Следы
P-499	2,62	62,59	5,72
644	4,36	88,28	10,82
645	7,84	93,60	1,81
672	4,46	90,04	Не обн.
5/107	5,33	96,11	4,38
12/107	4,71	93,58	4,08

опять в первой из них. Причем максимальный выход железа, как правило, не сопровождается повышенным извлечением ртути в соответствующие вытяжки.

Итак, если во вмещающих оруденение породах преобладает киноварная форма ртути, то в почвенных горизонтах обычно присутствуют все формы проявления ртути.

Разница между формами присутствия ртути в первичных и вторичных ореолах особенно проявляется при вычислении так называемого коэффициента мобильности, который представляет собой отношение сумм вторичных форм ртути (водорастворимая, сульфатная, окисная, оксихлоридная, каломельная, а также металлическая) к первичной ее форме — сульфидной (табл. 15). Коэффициент мобильности в коренных породах обычно меньше единицы (0,27—0,67); только для одной пробы плотных песчаников, взятой вблизи тектонического нарушения, значение этого коэффициента равно 1,5. В почвах величина коэффициента превышает единицу (1,33—8,14).

Столь существенная разница свидетельствует о широком развитии вторичных подвижных форм присутствия ртути во вторичном геохимическом ореоле, развитом в почвах над эродированным рудным телом. Это обстоятельство позволяет использовать коэффициент мобильности при интерпретации и оценке вторичных геохимических аномалий в процессе поисков скрытого ртутного оруденения в закрытых районах.

Пламенное месторождение (Чукотка). Фазовый анализ ореольных образцов месторождения Пламенное, отобранных в зоне карьера по скв. 84 (ореол рудного тела № 1) и по

Таблица 15

Соотношение первичных и вторичных форм нахождения ртути в почвах и коренных породах

№ образца	Характеристика образца	Глубина залегания, м	Общее содержание ртути, %	Σ вторичных форм	Первичная форма	K
-----------	------------------------	----------------------	---------------------------	------------------	-----------------	---

Почвы

С-8-1	Ag. Суглинок	0,14	$3,4 \cdot 10^{-4}$	123,04	16,01	7,69
С-8-2	Bg. Тяжелый суглинок	0,45	$1,72 \cdot 10^{-3}$	56,79	13,95	4,07
С-8-3	Bg. Тяжелый суглинок	0,66	$1,54 \cdot 10^{-3}$	66,64	22,97	2,90
С-8-4	BC. Вечная мерзлота	0,84	$2,89 \cdot 10^{-3}$	58,04	22,12	2,62
С-9-1	A. Суглинок	0,14	$1,92 \cdot 10^{-4}$	56,35	42,25	1,33
С-9-2	Bg. Суглинок	0,53	$5,8 \cdot 10^{-4}$	49,84	23,47	2,12
С-9-3	BC. Линзы льда	0,75	$6,85 \cdot 10^{-4}$	91,83	11,28	8,14

Коренные породы

P-498	Алевролит	275	$6,6 \cdot 10^{-4}$	40,92	64,47	0,63
P-499	Алевролит	280	$1,15 \cdot 10^{-3}$	26,96	80,99	0,33
644	Брекчия алевролита	35	$2,28 \cdot 10^{-2}$	21,37	80,58	0,27
645	Брекчия алевролита	40	$1,395 \cdot 10^{-2}$	24,30	85,57	0,28
672	Брекчия алевролита	170	$1,47 \cdot 10^{-3}$	48,04	71,10	0,67
5/107	Слоистый алевролит	78—82	$1,3 \cdot 10^{-3}$	38,78	61,81	0,63
12/107	Плотные песчаники	178—182	$3,9 \cdot 10^{-4}$	63,98	40,89	1,56

скв. 103 (рис. 4), проходящей через проявление киновари и далее расположенной в пределах ореола рудного тела, показал, что распределение разных форм ртути зависит от близости руды и глубины взятия пробы (табл. 16).

Результаты фазового анализа на соединения ртути ореольных образцов
липаритов месторождения Пламенное (участок «Заветный»)

Таблица 16

№ образца	Характеристика липаритов	Глубина зале- гания, м	Общее содер- жание ртути, %	Количество Hg в растворителе*, % к общему					Сумма Hg в растворах, %
				NaCl насыщ.	HCl (1:1)	NH ₄ OH (1:5) HCl конц.	HNO ₃ конц.	HCl+ HNO ₃ (3:1)	
Зона карьера, ореол рудного тела I									
1/7	Сильно выветрелый	0-1,5	0,00466	He обн.	9,21	28,78	7,19	57,56	102,74
2/7	Сильно выветрелый	1,5-3,8	0,00477	0,47	8,27	17,72	26,59	33,20	86,25
3/7	Выветрелые рыхлые	3,8-6,8	0,00205	1,12	16,92	21,15	14,10	28,20	81,49
4/7	Монолитные	6,8-7,5	0,00309	He обн.	He обн.	21,63	17,38	43,11	82,12
Скв. 84, ореол рудного тела I									
1/84	Сильно измененные	0-0,5	0,0035	0,35	8,87	21,28	11,09	49,66	91,25
3/84	Серые крупновкраплен- ные	7-25	0,00028	He обн.	13,96	11,17	55,86	55,86	136,85
5/84	То же	33,4-49,3	0,00165	He обн.	10,27	10,27	41,08	51,25	112,87
6/84	Монолитные	49,3-60	0,00107	1,46	21,88	14,58	29,16	43,76	110,84
9/84	Окварцованные	77-87	0,00103	2,16	16,21	He обн.	32,43	70,27	121,07
Скв. 103, рудопроявление в ореоле									
1/103	Сильно измененные	0-32	0,1515	He обн.	0,22	1,76	10,58	75,59	88,15
2/103	Крупновкрапленные с киноварью	3,2-13,3	0,1635	"	0,26	2,22	8,31	66,51	77,30
4/103	Серые крупновкраплен- ные	14,7-24,6	0,00074	"	24,68	12,85	30,81	41,22	103,36
6/103	То же	30-40	0,00078	9,69	31,00	19,38	19,38	33,91	113,36
9/103	Серые крупновкраплен- ные с антимонитом	60-70	0,00009	He обн.	21,74	He обн.	27,17	81,52	130,43
10/103	То же	70-80	0,00055	"	20,62	"	21,48	51,55	93,65
12/103	То же	90-100	0,00016	"	10,99	"	27,47	82,42	120,88

* Водорастворимая ртуть отсутствует.

В рудном теле ртуть присутствует в основном в форме сульфида. В ореоле содержание сульфидной ртути в значительной степени определяется глубиной вскрытия и не зависит от интенсивности ореола. В образцах, взятых с глубины, содержание сульфида ртути в процентном отношении близко содержанию его в руде; с приближением к поверхности количество HgS варьирует. Это согласуется с данными, полученными авторами при фазовом анализе образцов, взятых в пределах рудного тела, его ореола и фона на участке «Заветный» и рудных образцов с участка «Заозерный» (табл. 17). При сравнении результатов видно, что металлическая ртуть присутствует почти во всех ореольных и фоновых образцах. Даже на глубине 100 м (обр. 12/103) содержание ее составляет 27,47%. Более низкое содержание ртути в ореольных образцах, взятых с поверхности, вероятно, объясняется вторичными изменениями.

Количество окисной и оксихлоридной формы (возможно, ферриформы) возрастает то на поверхности (участок «Заветный»), то в середине разрывов ореольных пространств (особенно по скв. 103), что может быть связано с влиянием зон разломов и трещиноватостью пород. Ртуть в сульфатной форме или практически отсутствует, или встречается в небольших количествах в образцах, взятых за пределами ореола, в ореоле рудного тела и в образцах рудных проб. Эта форма обнаружена и на глубине 40 м вблизи разломов и измененных пород.

Содержание ртути в виде каломели или ферриформы варьирует с глубиной, что связано с обогрешенностью пород. Вблизи зон разломов, даже на глубине до 60 м, ее содержание составляет

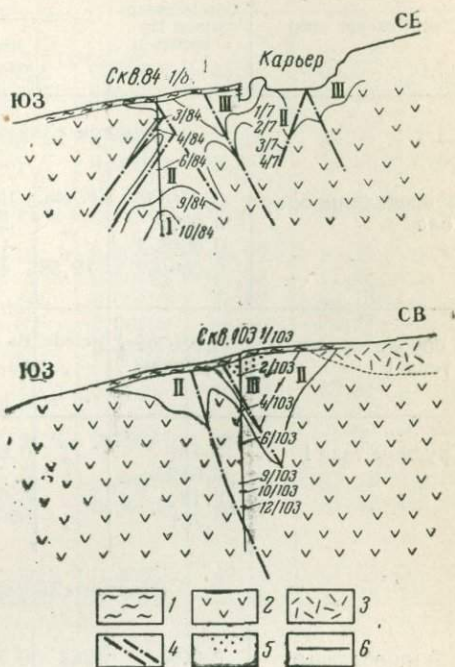


Рис. 4. Схема участка месторождения Пламенное с местами взятия проб.

1 — суглинки; 2 — крупновкрапленные липариты; 3 — туфы и туфолавы; 4 — тектонические нарушения; 5 — вкрапленность кинновари; 6 — граница ореола. Концентрация ртути в ореоле: I — 31—99 г/т, II — 100—1500 г/т, III — >1500 г/т

10—15%; например обр. 6/84 содержит 14,58% ртути в этой форме.

Таблица 17

Результаты фазового анализа ртути поверхностных пород и руд месторождения
Пламенное

Место отбора проб	Общее содержание Hg в пробе, %	Количество ртути в растворителе, % к общему					Сумма Hg, в растворах, %
		H ₂ O	NaCl насыщ.	HCl (1:1)	HNO ₃ конц.	HCl+HNO ₃ (3:1)	
Участок «Заветный»							
За пределами ореола	0,000145	Не обн.	21,28	Не обн.	53,19	31,91	104,38
	0,0005	"	2,24	17,95	35,91	49,09	105,16
	0,000871	"	4,45	11,15	Не обн.	74,29	89,89
	0,000092	12,58	4,86	Не обн.	61,88	27,61	106,6
В ореоле рудного тела I	0,000082	Не обн.	Не обн.	33,56	Не обн.	67,11	100,67
	0,000093	"	10,33	41,32	"	61,99	113,64
В рудном теле I	0,751	"	0,0076	Не обн.	0,662	98,38	99,12
	0,0122	"	0,96	"	2,96	96,65	100,57
	8,12	"	0,0017	"	0,37	49,92	50,31
	0,781	"	Не обн.	"	0,350	75,191	75,54
Участок «Заозерный»							
Рудные образцы	0,0095	2,64	0,79	Не обн.	2,36	93,02	98,81
	1,318	0,0425	0,0265	"	0,741	71,16	71,97
	0,00647	Не обн.	2,26	15,11	7,56	68,02	92,95

Легкорастворимые органические соединения ртути либо отсутствуют, либо обнаружены в незначительных количествах в некоторых образцах, взятых с поверхности. Только в одном фоновом образце содержание этой формы составляет 12,58%.

По данным фазового анализа были подсчитаны коэффициенты мобильности ртути (табл. 18). Коэффициенты мобильности для месторождения Пламенное приведены по полным вертикальным разрезам, без выделения коренных и рыхлых образований. Это обусловлено отсутствием почвенного покрова, поверхностным расположением рудных тел или обогащенных участков ртутных ореолов, а также значительной трещиноватостью и ожелезненностью всей массы пород. Именно второе и третье положения являются причиной нарушения вертикальной закономерности в изменении абсолютной величины указанного коэффициента.

Соотношение первичных и вторичных форм нахождения ртути в породах месторождения Пламенное

№ образца	Характеристика липаритов	Глубина залегания, м	Общее содержа- ние Hg, %	Содержание Hg, % к общему		
				Σ вторич- ных форм	первичная форма	K
1/7	Сильно изменен- ные	0—1,5	0,00466	45,18	57,56	0,78
2/7	То же	1,5—3,8	0,00477	53,05	33,20	1,67
3/7	Выветрелые, рых- лые	3,8—6,8	0,00205	53,29	28,20	1,89
4/7	Монолитные	6,8—7,5	0,00309	39,01	43,11	0,90
1/84	Сильно изменен- ные	0—0,5	0,0035	41,59	49,66	0,83
3/84	Серые крупно- вкрапленные	7—25	0,00028	80,99	55,86	1,45
5/84	То же	33,4—49,3	0,00165	61,62	51,25	1,20
6/84	Липариты	49,3—60	0,00107	67,08	43,76	1,53
9/84	Окварцованные	77—87	0,00103	50,80	70,27	0,72
1/103	Сильно изменен- ные	0—3,2	0,1515	12,56	75,59	0,17
2/103	Крупновкраплен- ные с киноварью	3,2—13,3	0,1035	10,79	66,51	0,16
4/103	Серые крупно- вкрапленные	14,2—24,6	0,00074	68,34	41,22	1,59
6/103	То же	30—40	0,00078	79,45	33,91	2,34
9/103	Серые крупно- вкрапленные с антимонитом	60—70	0,00009	48,91	81,52	0,60
10/103	То же	70—80	0,00055	42,10	51,55	0,82
12/103	»	90—100	0,00016	38,46	82,42	0,47

Хотя вычисленные коэффициенты мобильности ртути для месторождения Пламенное являются менее показательными, тем не менее во всех представленных разрезах на глубоких горизонтах коэффициент мобильности меньше единицы; при движении к поверхности он увеличивается и составляет значения большие единицы. Для поверхностных образцов, взятых из рудных участков или обогащенных ореолов с киноварной минерализацией, коэффициент мобильности минимальный (до 0,16).

Сравнение данных фазового анализа проб руды и проб, взятых за пределами ореола, показало, что по мере удаления от рудного тела в горизонтальном направлении возрастает разнообразие форм ртути: ближе к руде количество их уменьшается, а в рудных образцах ртуть присутствует в основном в форме сульфида. Сопоставлением результатов фазового анализа рудных образцов с участком «Заветный» и «Заозерный» выявлена практически идентичная картина — ртуть представлена в основном в

сульфидной форме; в меньшем количестве в рудах обоих участков присутствует металлическая ртуть.

Итак, формы нахождения ртути в руде, первичных и выветрелых породах, а также в почвенных горизонтах месторождений Западно-Палянское и Пламенное свидетельствуют об огромном влиянии процессов гипергенеза не только на перераспределение валовых концентраций ртути в ореолах, но и на образование в выветрелых породах и в почвенных горизонтах подвижных ее соединений за счет относительно устойчивой кинноварной формы. Поэтому при изучении вторичных ореолов рассеяния ртути с целью повышения их контрастности может оказаться весьма перспективным осуществление простейших солянокислых или азотнокислых вытяжек, извлекающих массу подвижных форм ртути.

Месторождение Агятаг (Кавказ). Приступая к фазовому химическому анализу ореольных образцов месторождения Агятаг, исходя из предыдущего опыта, мы ожидали получить для неизмененных пород две основные формы ртути — сульфидную и металлическую. В случае измененных образцов предполагалось наличие в них ртути и в виде окисленных ее соединений.

Предварительно пробы, взятые с различного расстояния от рудного тела, были проанализированы на содержание в них ртути. Оно составило $3 \cdot 10^{-5}$ — $6,75 \cdot 10^{-3}\%$. Эти количества превышают кларк ртути в земной коре ($7,7 \cdot 10^{-6}$) на 1—3 порядка. Максимальное содержание ртути ($6,75 \cdot 10^{-3}\%$) отмечено в образце тектонической брекчии аргиллитов, находящейся, по-видимому, в участке наиболее благоприятном для рудоносных растворов. Во всех остальных образцах пород (выветрелые аргиллиты, железненные брекчированные аргиллиты, брекчии дацитов) содержание ртути довольно однообразное ($n \cdot 10^{-4}\%$).

Результаты фазового анализа образцов ореольных проб месторождения Агятаг (табл. 19) свидетельствуют о количественном преобладании сульфидной формы (33,86—87,10% для различных образцов) над другими формами ртути. Металлическая ртуть присутствует не во всех пробах и в меньшем количестве (10,78—42,10%). Особенно сильно колеблется количество окисной (оксихлоридной) ртути (от 4,54 до 79,64%) и сульфата ртути (от 0,54 до 35,43%). Ртуть легкорастворимых ртутьорганических соединений и сулемы обнаружена только в двух образцах в количествах 5,56 и 9,69%.

Использование фазового химического анализа позволило обнаружить многообразие форм присутствия ртути: она представлена как сульфидной и металлической формами, так и более легкорастворимыми соединениями — сульфатной и окисной (оксихлоридной) ртутью. Вместе с самостоятельными окисными и оксихлоридными минералами или вместо них может быть также ртуть, связанная с ферриформой.

Таблица 19

Результаты фазового анализа на соединения ртути ореольных образцов месторождения Агятаг

Характеристика пород	Общее содержание Hg в пробе, %	Количество ртути в растворителе, % к общему					Сумма Hg в растворах, %
		H ₂ O	NaCl насыщ.	HCl (1:1)	HNO ₃ конц.	HCl + HNO ₃ (3:1)	
Ожелезненный брекчированный интенсивно выветрелый аргиллит	0,00055	He обн.	8,44	18,55	He об.	66,71	93,75
Интенсивно выветрелый аргиллит	0,00013	"	15,14	37,80	"	37,80	90,74
То же	0,00036	"	13,57	79,64	"	He обн.	93,11
"	0,000065	"	35,43	27,25	40,89	33,86	137,38
Брекчия аргиллита	0,00675	"	0,54	4,54	42,10	42,17	89,35
Брекчия дацита	0,0019	5,56	9,33	27,33	He обн.	54,61	96,84
То же	0,00017	He обн.	6,33	31,22	18,79	42,59	98,94
"	0,00025	"	4,18	14,70	18,61	53,93	92,35
"	0,000091	9,69	7,62	35,40	He обн.	70,80	123,71
"	0,00033	He обн.	33,20	He обн.	"	87,10	120,3
"	0,000118	"	He обн.	26,03	37,43	48,82	112,29
Темно-бурый аргиллит, переходящий в дацит	0,000052	"	16,10	He обн.	33,92	55,15	105,16
Ожелезненный выветрелый аргиллит	0,00022	"	7,10	38,55	11,30	58,08	115,03
То же	0,00057	"	6,89	10,85	10,78	68,22	96,75
"	0,00105	"	2,71	19,01	27,85	37,98	87,51
"	0,000165	"	7,93	He обн.	27,38	66,72	102,03

Одновременное присутствие нескольких соединений ртути в одних и тех же ореольных породах связано, по-видимому, со сменой гидрогеохимических условий и общей окислительной обстановкой, способствовавших образованию различных форм ртути. Ртуть, входящая в состав растворимых соединений, особенно сульфатная, поставляет ее в гипергенные растворы и участвует в миграции. Ртуть, находящаяся в составе сульфида, малоподвижна, постепенно окисляется под действием окислительных агентов. В неподвижную часть входит также ртуть, изоморфно входящая в кристаллические решетки порообразующих минералов. Процессы выветривания не могут полностью изменить первичные формы существования ртути. Эти формы присутствуют в образцах пород из вторичных ореолов.

Полученные данные согласуются с минералогическими и геохимическими данными. Киноварь является минералом, довольно устойчивым к гипергенным изменениям. Кроме того, в специфических условиях выветривания киноварь может быть гипергенного происхождения. Присутствие в ореолах металлической ртути также не удивительно: ртуть восстанавливается до металлического состояния из многих ее соединений.

Попытка установить закономерность в распределении различных форм ртути в пространстве ореола месторождения Агятаг по отношению к рудному телу не дала удовлетворительных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным источником ртути в зоне окисления можно считать разложение основного гипогенного сульфида ртути — киновари. Хотя киноварь является довольно устойчивым минералом в зоне окисления, ее окисление может происходить при наличии целого ряда окислительных агентов.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в природных условиях окисление киновари может происходить в присутствии таких окислителей, как перекись водорода, кислород и сульфат железа. При учете практически постоянного наличия двух последних агентов и спорадического влияния H_2O_2 , а главное — длительности геологического времени развития зоны окисления этот процесс можно считать вполне реальным.

Результатом растворения и окисления киновари на ртутных месторождениях являются пустоты выщелачивания киновари, присутствие вторичных минералов ртути, а также наличие ртути в рудничных и других гипергенных растворах. Ртуть, поступившая в гипергенные растворы, мигрирует в их составе в той или иной форме. При встрече ртутьсодержащих растворов с минералами-коллекторами происходит ее высаживание.

Возможность миграции элементов в водных растворах во многом объясняется их способностью образовывать растворимые комплексные соединения. Hg^{2+} вместе с Cu^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и другими элементами — типичный комплексообразователь, что имеет большое значение для ее миграции в зоне гипергенеза.

Как следует из ряда литературных источников, миграция ртути в гипергенных растворах может осуществляться в виде сульфатных и хлоридных комплексов, свободных катионов ртути, а также нейтральных молекул гидроокиси. Серноокислые воды в некоторой степени растворяют киноварь и способствуют образованию сульфата, имеющего произведение растворимости $4,7 \cdot 10^{-7}$, а присутствующие в гипергенных водах хлор-ионы вступают в реакцию с имеющейся в растворе ртутью. Из-за малой устойчивости сульфата ртути ее миграция в этой форме, по-видимому, незначительна: сульфат ртути обладает высокой степенью

диссоциации, а следовательно, и высокой концентрацией в растворе ионов Hg^{2+} . Хлоридная форма более устойчива и поэтому способна к более длительному перемещению с гипергенными растворами. Вероятно, возможно также перемещение ртути и в виде ртутьорганических комплексов, а также механической примеси соединений ртути во взвеси гипергенных вод. По-видимому, различные комплексы ртути имеют существенное значение при низкотемпературном ее переносе. Факторы, контролирующие подвижности элементов в цикле выветривания, многочисленны и чрезвычайно сложны.

По геохимической классификации элементов в связи с особенностями их гипергенной миграции А. И. Перельман относит ртуть в группу элементов вместе с Zn, Ni, Cu, Pb, Ag, Cd, обладающими энергичной миграцией в кислых и слабокислых водах окислительной обстановки и малой подвижностью в нейтральных и щелочных водах. Эти элементы имеют коэффициент водной миграции, равный 0,1.

Низкие содержания ртути в природных водах объясняются высокими сорбционными свойствами многих веществ, например, почв, гидроокислов железа, марганца и алюминия, глин, сланцев, по отношению к ртути. Сорбционные процессы нивелируют содержание ртути в водах и осложняют использование ее водных ореолов рассеяния.

В общем случае концентрация и рассеяние ртути, а также ее парагенетические ассоциации при гипергенезе, в значительной мере контролируются закономерностями соосаждения гелеподобными и тонкодисперсными образованиями.

Эксперименты по соосаждению ртути с основными гипергенными коллекторами — гидроокисью железа и окисью марганца — показали практически 100%-ную ее аккумуляцию во всех средах для второго сорбента и 90—95%-ную в нейтральных и щелочных средах — для первого; в кислых средах соосаждение ртути с гидроокисью железа происходит в меньшей степени (при $pH \sim 2,0$ соосаждается 52,0%, при $pH 2,5-3,0$ — 70,0—73,0% ртути). Что касается механизма этого соосаждения, то результаты серии опытов (независимость соосаждения ртути от временного фактора, от степени измельчения сорбента, от введения дополнительных электролитов, отсутствие элюирования ртути и необратимость процесса) свидетельствуют об образовании в заданных условиях самостоятельного соединения ртути. О том же говорят опыты по обработке образцов гидроокиси железа с аккумулярованной на них ртутью селективным растворителем на сульфат ртути, образование которого предполагалось в условиях сернокислых сред. Раствор NaCl извлек до 50—55% Hg. Отсюда справедливо предположение о возможном присутствии не только сульфата ртути, но и труднорастворимой основной соли, а также металлической ртути за счет распространенного процесса ее восстановления до элементарного состояния. Соосаждение ртути с

окисью марганца происходит за счет образования самостоятельного ртутного или ртуть-марганцевого соединения.

Итак, процессы накопления ртути в гипергенных образованиях можно объяснить одной общей причиной — ее соосаждением с коллекторами из ртутьсодержащих вод. Поскольку в зоне окисления многие минералы и породы могут аккумулировать малые элементы, значительного выноса ртути не происходит. Наибольшую роль в концентрации ртути в этих условиях играют такие распространенные коллекторы, как гидроокислы железа и марганца, глинистые материалы, почвы и др.

Известно, что в зоне гипергенеза нет промышленных концентраций ртути, хотя довольно значительные ее количества все же наблюдаются в некоторых гипергенных минеральных видах. Так, при низких содержаниях ртути во вмещающих песчано-глинистых сланцах месторождения Хайдаркан ($n \cdot 10^{-4}\%$) ее концентрация в гипергенных минералах поднимается иногда до $n \cdot 10^{-2}\%$. В минералах этого месторождения установлены следующие средние содержания ртути (в %): в галлуазитах 0,0037, лимонитах 0,0011, гётитах 0,0005, гематитах 0,0054, ярозитах 0,002, розените 0,0025, копиапите 0,017, сервантите 0,0011, стибииконите 0,0049. В гипергенных минералах месторождения Пламенное содержание ртути составило (в %): в фиброферритах 0,0037, розените 0,045, каолините 0,012, алуногене 0,00071.

Для выяснения формы нахождения ртути в минералах-носителях авторы разработали схему фазового анализа на соединения ртути, по которой отдельно устанавливается водорастворимая ртуть, сульфатная, окисная и оксихлоридная, металлическая, сульфидная ртуть.

Применение разработанной схемы фазового анализа к гипергенным минералам показало следующую картину распределения различных форм ртути в них. В минералах месторождения Хайдаркан количественно преобладают металлическая и сульфидная формы ртути, которые составляют, соответственно, до 54,04% и 92,23%. Практически во всех образцах обнаружены сульфатная и, в меньшей мере, окисная ртуть. Водорастворимая форма ртути установлена лишь в нескольких минералах и в незначительном количестве.

Для разных минералов месторождения Пламенное преобладающие формы ртути различны: в фиброферритах присутствуют в основном легкорастворимые соединения ртути (водорастворимые, сульфатные и окисные), а в розените, алуногене и каолините подавляющая часть ртути представлена сульфидной формой (78,23—95,39%). Наличие разнообразных форм ртути в таких схожих по растворимости минералах, как фиброферрит, розенит и алуноген, пока не объяснено. Казалось бы, все водорастворимые сульфаты железа и алюминия должны иметь и легкорастворимую форму примеси ртути.

Таким образом, наиболее распространенными минералами ртути в зоне окисления являются киноварь, довольно устойчивая к явлениям гипергенного изменения (может быть гипергенная киноварь, образующаяся в специфических условиях выветривания), а также самородная ртуть из-за легкой восстанавливаемости всех ее соединений. Довольно часто, но в подчиненном количестве присутствуют сульфатные и окисные соединения ртути. Эти неустойчивые и водорастворимые фазы и пополняют в основном количество ртути, мигрирующей в водах цикла эрозии.

Сопоставление форм присутствия ртути в первичных и вторичных ореолах месторождения Западно-Палянского показало существенную их разницу. В коренных породах основной формой ртути оказалась сульфидная (до 86%), а в почвенных горизонтах над рудой спектр основных форм увеличился за счет окисной и оксихлоридной, металлической и каломельной форм. Особенно наглядная разница между формами присутствия ртути в первичных и вторичных ореолах выявляется при вычислении коэффициента мобильности. Его величина в коренных породах составляет 0,27—0,67, а в почвах — 1,33—8,14. Поэтому коэффициент мобильности может быть использован в процессе поисков скрытого ртутного оруденения в закрытых районах при интерпретации и оценке вторичных геохимических аномалий.

Для ореолов Пламенного месторождения, где рудные тела располагаются на поверхности, коэффициент мобильности не столь показателен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айдиньян Н. Х. Определение малых количеств ртути в природных объектах. — «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, II», 1960₁, вып. 46, с. 98—108.

Айдиньян Н. Х. Некоторые данные о переходе ртути в раствор при взаимодействии киновари, металлической ртути и сульфида ртути с дистиллированной и природной водой. — «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, II», 1960₂, вып. 46, с. 109—111.

Айдиньян Н. Х. Содержание ртути в некоторых природных водах. — «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, II», 1962, вып. 70, с. 9—14.

Айдиньян Н. Х. Критики на статью А. Г. Дворникова и др. «Некоторые особенности распространения ореолов рассеяния ртути в почвах Нагольного кряжа». — «Геохимия», 1966, № 6, с. 753—755.

Айдиньян Н. Х., Белавская Г. А. К вопросу о гипергенной миграции ртути. — «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, V», 1963, вып. 99, с. 12—15.

Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Некоторые вопросы геохимии ртути. — В кн.: Вопросы металлогении ртути (по материалам Сибири и Дальнего Востока). М., 1968, с. 41—52.

Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А., Гипп С. К. К вопросу о распределении ртути в современных осадках. — «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, V», 1963, вып. 99, с. 5—11.

Алексеевский Е. В. Активная двуокись марганца. Л., ОНТИ, Химтеорет. изд., 1937, 168 с.

Алехин С. Н. О гидрохимических особенностях зоны гипергенеза ртутного месторождения Кара-Елчи (Зап. Копет-Дар). — «Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук», 1968, № 1, с. 63—70.

Бабкин П. В. О гипергенных минералах ртути на Чукотке. — «Записки Всесоюз. минерал. о-ва», 1961, ч. 90, вып. 3, с. 299.

Баев В. Г. Распределение ртути в природных водах южного склона Северо-Западного Кавказа. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 5, с. 1249—1251.

Бейсова М. П., Фесенко Н. Г. О механизме самоочищения природных вод от ионов Hg. — «Гидрохимические материалы», 1965, т. 40, с. 141—148.

Большаков А. П. О вторичных ореолах рассеяния на ртутных месторождениях Никитовского рудного поля. — «Геохимия», 1964, № 12, с. 1327—1331.

Бугельский Ю. Ю. Гипергенная миграция рудных компонентов в различных климатических районах. — В кн.: Кора выветривания, вып. 4. М., 1962, с. 261—287.

Быковская Л. П. О формах нахождения ртути в первичных ореолах рассеяния. — «Труды САИГИМС», 1966, вып. 7, с. 57—64.

Валуй Г. А. О первичных ореолах рассеяния ртути в Приморье. — В кн.: 8-я конференция молодых ученых Дальнего Востока. Владивосток, 1965, с. 81—82.

Василевская А. Е., Щербakov В. П. Определение ртути в почвах. «Почвоведение», 1963, № 10, с. 96—97.

Василевская А. Е., Щербаков В. П. О формах нахождения ртути в углях Донбасса.— «Докл. АН УССР», 1963, № 11, с. 1494—1496.

Вершкова О. В. Первичные ореолы рассеяния ртути как поисковый признак ртутно-сурьмяных месторождений.— «Разведка и охрана недр», 1956, № 4, с. 19—24.

Гецеу В. В. О составе вод ртутных месторождений Дагестана.— «Изв. вузов. Геология и разведка», 1965, № 2, с. 102—108.

Гинзбург И. И., Писемский Г. Е. Ртуть в зоне окисления и в кроющих породах некоторых южноуральских колчеданных месторождений.— «Труды НИГРИзолото», 1952, вып. 19.

Гинзбург И. И., Ольшанский Я. И., Беляцкий В. В. Экспериментальные исследования по окислению сульфидов.— «Труды ИГЕМ. Исследования по эксперим. и техн. петрографии и минералогии, IV». 1961, вып. 59, с. 128.

Дворников А. Г., Петров В. Я. Некоторые данные о содержании ртути в почвах Нагольного кряжа.— «Геохимия», 1961, № 10, с. 925—929.

Дворников А. Г. Об ореолах рассеяния ртути в шахтных водах Центрального Донбасса.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 178, № 2, с. 446—449.

Доброхотов Г. Н. Химизм кислотного автоклавного выщелачивания моносльфидов никеля, кобальта и железа.— «Журн. прикл. химии», 1959, т. 32, вып. 11, с. 2456—2463.

Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Свердловск—Москва, Металлургиздат, 1947, 191 с.

Жданова А. Н. Электрохимическое исследование процессов на поверхности кристаллов сульфидов тяжелых металлов.— «Журн. физ. химии», 1954, т. 28, вып. 5, с. 806—810.

Знамировский В. Н. Находка металлической ртути в сосне.— «Труды Иркутск. политехн. ин-та», 1966, вып. 30, с. 128—131.

Знамировский В. Н. К вопросу о зональном распределении ртути.— «Вопросы региональной геологии и металлогении Забайкалья», вып. 6. Чита, 1971, с. 71—76.

Илювинова Г. В. Аэрация пульпы перед флотацией сульфидов.— «Цветные металлы», 1946, № 2, с. 25—32.

Карасик М. А. Геохимическое профилирование как метод поисков ртутных и полиметаллических месторождений.— «Бюлл. ОНТИ МГиОН СССР», 1962, № 1 (35), с. 60—64.

Кюрегян Э. А. Ртуть в некоторых водах полиметаллических и медно-молибденовых месторождений Армянской ССР.— «Зап. Арм. отд. Всесоюз. минерал. о-ва», 1970, вып. 4, с. 222—224.

Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954, 400 с.

Левченко В. М., Макарова К. А. Об окислении сульфидов.— «Труды хим. ин-та Киргиз. фил. АН СССР», вып. 3, 1950, с. 35—41.

Ляликова Н. Н., Шлайн Л. Б. Образование сенармонта под действием бактерий.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 6, с. 1419.

Махонина Г. И. Сравнительное изучение поведения радионуклидов цинка, кадмия и ртути в системе «раствор — почва — растение». — Авторефер. канд. диссертация. Свердловск, 1967, 121 с.

Махонина Г. И. Распределение некоторых радионуклидов в сеянцах сосны обыкновенной.— «Труды ин-та экологии растений и животных УФАИ СССР», вып. 61, 1968, с. 58—61.

Махонина Г. И., Гилева Э. А. Накопление цинка-65, кадмия-115 и ртути-203 пресноводными растениями и влияние ЭДТА на коэффициенты накопления этих радионуклидов.— «Труды ин-та экологии растений и животных УФАИ СССР», 1968, вып. 61, с. 72—79.

Морачевский Ю. В. Некоторые общие вопросы фазового анализа.— В кн.: Фазовый химический анализ руд и минералов. Изд. ЛГУ, 1962, с. 716.

Мукимова Д. С. О составе подземных вод некоторых ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии. «Изв. вузов. Геология и разведка», 1968, № 11, с. 69—75.

Мукимова Д. С., Леушина И. К. К вопросу о растворимости ртути в воде.— «Труды САИГИМС», 1966, вып. 7, с. 225—229.

Непейна Л. А., Оболейский А. А. Ртуть в грунтовых и рудничных водах Акташского месторождения (Горный Алтай).— «Геология и геофизика», 1970, № 9, с. 106—109.

Непейна Л. А., Пещевицкий Б. И. О возможном переносе ртути природными растворами в форме сульфидных комплексов.— В кн.: Вопросы металлогении ртути (по материалам Сибири и Дальнего Востока). М., 1968, с. 75—78.

Непейна 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, с. 121—125.

Никифоров Н. А., Айдиньян Н. Х., Кусевич В. И. О содержании ртути в палеозойских осадочных породах Южной Ферганы.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 294—295.

Новиков А. И. Соосаждение трехвалентного хрома с гидроокисью железа.— «Журн. аналит. химии», 1962, т. XVII, вып. 9, с. 1076—1082.

Новое в геохимии ртути.— «Геология рудных месторождений», 1972, т. 14, № 4, с. 17—30. Авт.: В. И. Смирнов, В. А. Кузнецов, Н. А. Озерова, В. П. Федорчук.

Озерова Н. А. О применении первичных ореолов рассеяния ртути для поисков Pb-Zn месторождений.— «Геохимия», 1959, № 7, с. 638—645.

Озерова Н. А. Первичные ореолы рассеяния ртути.— «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, III», вып. 72, 1962, с. 1—133.

Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х. Ртуть в осадочном процессе.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 211—237.

Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. Изотопный состав серы ртутных месторождений.— В кн.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. М., 1967, с. 84—105.

Озерова Н. А., Зарицкий П. В., Лапутина И. П. К вопросу о диагенетической миграции ртути.— «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 4, с. 129—134.

Павлов А. Л. Физико-химическая обстановка миграции и отложения ртути и сопутствующих элементов при низких температурах.— В кн.: Вопросы металлогении ртути (по материалам Сибири и Дальнего Востока). М., 1968, с. 53—74.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1965, 272 с.

Пиннекер Е. В., Писарский Б. И., Гольдапель С. Я. О содержании ртути в подземных водах юга Восточной Сибири.— «Вопросы гидрогеологии и гидрохимии», 1969, вып. IV, с. 87—93.

Плаксин И. П. Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах.— «Известия АН СССР, сер. техн.», 1950, № 12, с. 1827—1843.

Пушкарев В. В. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа.— «Журн. неорг. химии», 1956, № 1, с. 170—178.

Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С. Распределение ртути и формы ее нахождения в зоне окисления месторождения Хайдаркан.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 204, № 3, с. 711—714.

Рожкова Е. В., Серебрякова М. Б. Руководство по применению электродиализа для изучения горных пород, руд и минералов. М., Госгеол издат, 1953. 49 с.

Самойлова Ю. С., Разенкова Н. И. О фазовом химическом анализе на соединениях ртути.— В кн.: Исследования в области рудной минералогии. М., «Наука», 1973, с. 181—187.

Сауков А. А. Ртуть в баритах.— «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, № 5, с. 258—260.

Сауков А. А. Геохимия ртути.— «Труды Ин-та геол. наук АН СССР, сер. минерал.-геохим.», 1946, вып. 78, № 17, с. 128.

- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. Об окислении киновари.— «Труды Ин-та геол. наук АН СССР, сер. минерал.-геол.», 1940, вып. 39, № 8, с. 37—40.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. К вопросу о миграции ртути в зоне гипергенеза.— «Труды ИГЕМ. Вопросы геохимии, IV», 1962, вып. 70, с. 20—29.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972. 336 с.
- Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954, 350 с.
- Скиба Н. С. О роли твердого стока рек в миграции ртути. — «Зап. Кирг. отд. Всесоюз. минерал. об-ва», 1963, вып. 4, с. 31—42.
- Скиба Н. С. Распределение ртути в верхнемеловых отложениях Ферганской депрессии.— В кн.: Ртуть в осадочных породах Тянь-Шаня. Фрунзе, 1970, с. 136—168.
- Скиба Н. С. О возможности применения фазового анализа ртути при изучении ее ореолов рассеяния.— В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений. М., «Недра», 1972, с. 223—226.
- Соколов И. Ю., Маркова А. И. Определение ртути при помощи дитизона. В кн.: Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., 1961, с. 120—122.
- Сперанская Е. Ф., Козловский М. Т. О восстановительных свойствах ртути. — «Журн. аналит. химии», 1960, т. 15, вып. 5, с. 534—539.
- Стремяков А. Я. К вопросу применения гидрохимических поисков рудных месторождений в условиях многолетнемерзлых пород. — «Разведка и охрана недр», 1958, № 3, с. 46—47.
- Суетин Ю. П. О некоторых результатах экспериментальных работ при гидрохимических поисках ртутно-сурьмяного оруденения в Южной Фергане. — «Вестник ЛГУ, сер. геол. и геогр.», 1965, вып. 1, с. 20—30.
- Сургай В. Т. Физико-химические условия образования ртутных месторождений.— «Зап. Кирг. отд. Всесоюз. минерал. об-ва», 1963, вып. 4, с. 3—12.
- Суцук К. Г. Распределение ртути в осадочных формациях северо-западного Донбасса.— «Геологичний журнал», 1972, т. 32, № 2, с. 109—112.
- Суцук К. Г., Сахацький Г. Г. О роли некоторых эпигенетических минералов в концентрации ртути.— «Доповіди АН УРСР», 1972, № 3, с. 222—223.
- Троицкий К. В. Применение соосаждения для выделения следов различных металлов.— «Журн. неорган. химии», 1956, т. 1, вып. 5, с. 1104—1116.
- Уайт Д. Термальные источники и эпитермальные рудные месторождения.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., 1959, с. 91—144.
- Федорчук В. П. К вопросу о генезисе самородной ртути.— «Геохимия», 1958, № 3, с. 273—279.
- Федорчук В. П. О некоторых закономерностях формирования ореола прямых рудных индикаторов вокруг ртутных залежей.— «Геохимия», 1961, № 10, с. 911—919.
- Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургиздат, 1963, 212 с.
- Фурсов В. З. Ореолы рассеяния ртути как поисковый признак на свинцово-цинковом месторождении Ачисай.— «Геохимия», 1958, № 3, с. 267—272.
- Фурсов В. З., Степанов И. И. О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах.— «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1967, № 2, с. 90—92.
- Хан Отто. Прикладная радиохимия. М. — Л., Госхимиздат, 1947, 276 с.
- Ханья Г., Исиватары Р., Итикути Х. Механизм удаления ртути из морской воды в донные илы залива Минамата.— «J. Oceanogr. Soc. Japn», 1963, т. 19, № 2.
- Хлопин В. Г. Избранные труды. Т. 2. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1957, 306 с.
- Хокс Х. Е., Дж. С. Уэбб. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М., «Мир», 1964. 487 с.

Церцвадзе З. Я. О содержании ртути в баритовых месторождениях Грузии и об одновозрастности ртутного и баритового оруденения. — «Геохимия», 1965, № 12, с. 1479—1485.

Чудина Р. И., Усова Л. В. Способ фазового анализа соединений ртути. Заявка № 1203442/23—26 с приор. от 15/XII 1967 г. Авторское свидетельство 237449, № 8, 1969.

Шварцев С. Л. Некоторые результаты гидрогеохимических исследований в условиях многолетней мерзлоты. — «Геология рудных месторождений», 1963, № 2, с. 100—110.

Щербина В. В. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов в зависимости от положения элементов в периодической системе. — «Геохимия», 1963, № 8, с. 721—724.

Щукарев С. А., Киреева-Туз улахова Е. М. Окисление Na_2S и NaHS . — «Журнал общей химии», 1931, т. 1, вып. 8—9, с. 1125.

Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. М., ОНТИ, 1935. 479 с.

Andersson Arne. Något om kvicksilvrets geokemi. — «Grundförbättring», 1970, 23, с. 31—40.

Aston S. R., Bruty D., Chester R., Riley S. P. The distribution of mercury in North Atlantic deep-sea sediments. — «Nature Phys. Sci.», 1972, v. 237, № 77, p. 125.

Bailey E. H., Snavely P. D., Whitto D. E. Chemical analysis of brines and crude oil, Cymric field, Kern Country, California. — «U. S. Geol. Surv. Profess. Paper.», 1961, № 424-D, p. 306—310.

Broderick T. M. Some experiments bearing on the secondary enrichment of Mercury Deposits. — «Econ. geol.», 1916, v. 11.

Brown A. S. Investigation of mercury dispersion haloes around mineral deposits in Central British Columbia. — «Proc. Sympos. Geochem. Prospecting» Ottawa, 1966.

Cooper L. H. N. Some conditions governing the solubility of von. — «Proc. Royal Soc.» London, 1937, B, v. 124, p. 303.

Klein D. H. Mercury and other metals in urban soils. — «Environ. Sci. and Technol.», 1972, v. 6, № 6, p. 560—562.

Krauskopf B. Physical Chemistry of Quicksilver Transportation in vein Fluids. — «Econ. geol.», 1951, v. 46, № 5, p. 498—523.

Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies. II Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 C°. — «Econ. geol.», 1960, v. 55, № 6, p. 1202—1231.

Schwarzenbach, Widmer. Die Löslichkeit von Metallsulfiden. I Schwarzes Quecksilbersulfid. — «Hel. chim. acta», 1963, Bd. 46, № 7, p. 2613—2628.

Valcha Z. Fazova analiza sloucenin rtuti. — «Hutnicke listy», 1958, v. 13, № 1, S. 56—57.

Warren H. W., Delavault N. E., Barakso J. Some observations on the geochemistry of mercury as applied to prospecting — «Econ. geol.», 1966, v. 61, № 6, p. 1010—1028.

Wiklander L. The content of mercury in Swedish ground and river water. — «Geodermia», 1969, v. 3, № 1, p. 75—79.

Wirth T. H., Davidson N. J. Studies of the chemistry of mercury in Aqueous solution. — «Amer. Chem. Soc.», 1964, v. 86, p. 4314, 4318, 4322, 4325.

1715