

# ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ «РТУТНЫЕ СЕРДЦА» В ГЕОСФЕРЕ И ИХ СИНХРОНИЗАЦИЯ / РЕГУЛЯЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ И ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ФАКТОРАМИ

Градов О.В.  
ИНЭПХФ РАН, Москва

Общеизвестно, что самородная ртуть, часто обнаруживаемая в составе ртутных руд и имеющая существенное воздействие на экосистемы [1], легко детектируется атмохимическим методом по выделяемым парам Hg приземного атмосферного слоя и почвы, а в подводных вулканических системах наблюдается существенная корреляция и колокализация между атмохимическими и гидрохимическими данными по эмиссии ртути [2]. Поскольку металлическая самородная ртуть испаряется при обычной температуре, а интенсивность атмосферной эмиссии зависит от температуры, вполне очевидно, что детектируемая атмохимическим путем концентрация должна не только зависеть от климатической зоны эмиссии, но также колебаться в зависимости от сезонных метеорологических условий. По данным атмосферных наблюдений, в зоне Северного Ледовитого океана регистрируется квазипериодическое изменение содержания ртути, в зависимости от сезона [3]. Аналогичные эффекты с сезонно-метеорологической регуляцией наблюдаются в «твердофазных» геологических и «коллоидных» (то, что в зарубежной литературе определяется как *soft matter*) почвенных и литоральных / лагунных условиях осадконакопления [4-6]. Как правило, этот процесс сопровождается (и частично индуцируется) изменениями геоэлектрохимических / гидроэлектрохимических характеристик среды. Более того, известны эффекты регулируемого редокс-осцилляциями изменения форм нахождения ртути при осадконакоплении [7]. В случаях, когда редокс-статус управляется сезонной метеорологической и др. динамикой, можно говорить о метеофизической и метеохимической регуляции процессов накопления и эмиссии Hg. Однако многие из регистрируемых атмохимическими методами периодических режимов изменения «мгновенного» (в заданном временном окне) содержания ртути (такие как впервые наблюдавшаяся отечественными специалистами динамика периодических вариаций содержания ртути в природном углеводородном газе с величиной периодов менее суток [8]) явно не могут регулироваться сезонными или суточными факторами. Для таких случаев и систем логично рассматривать эффекты редокс-регуляции ритма эмиссии или иного физико-химического процесса, отвечающего состоянию Hg, в отрыве от сезонной динамики, но не учитывать геохимическую / геофизическую природу синхронизации (с участием окислительно-восстановительных процессов) нельзя.

Так как известно, что самородная ртуть является продуктом зоны окисления ртутных месторождений, а её редокс-прекурсором в большинстве случаев является киноварь, свойственная подповерхностным гидротермальным месторождениям зон молодого вулканизма (в частности, самородная ртуть характерна для гейзерных отложений), не требует доказательств зависимость нахождения самородной ртути от редокс-условий среды. Минералы, встречающиеся в парагенезисе с прекурсорными, могут образовывать с ними окислительно-восстановительные пары, взаимопревращения которых представляют собой окислительно-восстановительные полуреакции, а также образовывать гальванические пары. Так как «прекурсоры», в частности киноварь, часто находятся в парагенезисе с сульфидом железа (в форме пирита, марказита), сульфидом цинка (сфалеритом), моносульфидом мышьяка (реальгаром) и т.д., необходимо учитывать ближайшее «парагенетическое окружение» в локальном электрогеохимическом анализе. В таком случае, при правильном сочетании в редокс-парах, гальванических парах могут идти окислительно-восстановительные реакции с периодической / колебательной кинетикой, которая будет обуславливать периодичность накопления или атмосферной эмиссии Hg. Кроме того, следует учитывать проводимость и электрохимические различия «прекурсора» и продукта, способствующие возникновению распределенных и гетерогенных колебательных систем с участием процессов на границах

раздела фаз. Так, вышеуказанной киновари сопутствуют метакиноварь (метациннабарит / *metacinnabar*) и гиперкиноварь (гиперциннабарит / *hypercinnabar*), отличающиеся от неё по электрофизическим свойствам: в частности, метациннабарит, в противовес киновари, проводит электричество. Очевидно, это должно сказываться на поверхностной электрохимии, приводящей к процессам электромиграции ртути. Как следствие этого, возможно предположить и промоделировать колебательные электрохимические процессы в геохимической локализации парагенезиса ртути, в частности – сопровождающиеся изменением морфологии поверхности самородной ртути, формирующейся на поверхности или рядом с такими «электродами», с отклонением от сферической формы капель за счет изменения поверхностного натяжения вследствие изменения заряда поверхности и сопутствующих электрохимических процессов.

В физической химии широко известны явления такого рода. В частности, фактически хрестоматийный характер носит классический опыт «ртутное сердце» [9-11], автором которого в российской литературе последнего времени часто считается К.А. Paalzow, но по другим, в частности, немецким источникам [12], им является F.F. Runge. Данные системы достаточно глубоко исследованы на данный момент. Найдены нетрадиционные кросс-каталитические эффекты, ведущие к колебательным режимам в «ртутном сердце» и связанные с электрокапиллярностью ртути [13]. Экспериментально исследованы механизмы сопряжения электрохимических и хемомеханических или механохимических осцилляций [14], приводящие к зарядово-опосредованной синхронизации первых и вторых. Показано, что электрохимические осцилляции и бистабильность в редокс-процессах с участием ионов ртути сопряжены с самоиндуцирующейся, самоподдерживающейся конвекцией в поверхностном слое ртути [15]. Изучена зависимость формирования сложной поверхностной структуры в электрохимической модификации «ртутного сердца» в условиях гармонического возмущения при разных амплитудно-частотных характеристиках «накачки» [16]. В частности, показано возникновение потенциал-зависимых топологических мод в системе, что можно считать естественным биомиметическим эквивалентом некоторых автоколебательных физиолого-биофизических процессов [17]. Доказана возможность синхронизации нескольких «ртутных сердец» под действием единого внешнего возмущающего фактора – что также интерпретировано в биомиметическом ключе [18]. Таким образом, реализованы предпосылки для нахождения сложных режимов синхронизации и формообразования при формировании минеральных структур, действующих по принципу ртутного сердца – если таковые могут существовать в природной динамике в той форме, в которой это выводится из модели.

С позиций наиболее общих физико-химических представлений, пульсации ртутной капли в содержащем окислитель электролите при контакте с железным электродом обуславливаются тем, что в контакте с электролитом поверхностное натяжение ртути вследствие зарядки уменьшается, а при контакте с железным электродом ионы ртути на поверхности восстанавливаются, вызывая возрастание поверхностного натяжения. Так как поверхность ртути в растворе электролита с окислителем окислена, а положительно заряженные ионы ртути понижают поверхностное натяжение, капля при контакте с железным электродом образует гальваническую пару. С позиций электрохимии, ртуть, железо и жидкофазный (в классическом варианте данной демонстрации, хотя принципиальных ограничений на фазу электролита / кислоты нет) электролит образуют гальваническую цепь, протекание тока в которой приводит к разрядке капли. В данном случае формируемый между поверхностью ртути и электролитом двойной электрический слой срабатывает как конденсатор. Таким образом, электрофизические колебания в этом процессе сопряжены с морфологическими колебаниями (пульсациями) ртутной капли. Так как с увеличением поверхностного натяжения капля компактизируется и отстраняется от железного электрода, она заряжается, но это приводит к её возвратной деформации и, как следствие, замыканию цепи при контакте с железным электродом. Результатом цикличности данного процесса является возникновение стоячих волн на поверхности капли (и среды / раствора в ряде тонких модификаций). Следует указать, что при введении железного электрода инициируется редокс-процесс, в котором железо

окидается до  $\text{Fe}^{3+}$ , а образование пленки соответствует сборке  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  на поверхности (в естественных минерально-парагенетических условиях  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  образуется при окислении киновари кислородом).

Таким образом, «ртутное сердце» должно обладать прямыми эквивалентами в природной среде, являясь, по существу, «обратимой автоколебательной демеркуризацией – ремеркуризацией», так как первичные процессы «ртутного сердца» соответствуют как некоторым реакциям генезиса минералов, так и ряду простейших методов демеркуризации, в которых используется аналогичный набор принципиальных компонент: электролит – кислота (напр.,  $\text{HCl}$ ), окислитель (напр.,  $\text{KMnO}_4$ ), водный раствор соли  $\text{Fe}^{3+}$  (напр.,  $\text{FeCl}_3$ ). Естественно, подобная упрощенная схема не является исчерпывающей. Однако, есть ряд аргументов, предупреждающих нас от четкого аннотирования гипотетических процессов в «ртутных сердцах», вероятно образующихся в естественных условиях.

Для доказательства физико-химической простоты и, как следствие этого, естественной реализуемости подобных процессов, не обязательно рассматривать всю полноту явлений, так как, как правило, детальность знаний о кинетике и механизмах процесса в экспериментальной и теоретической физической химии кардинально отличается от детальности представлений наблюдательной и аддитивной минералогии и геохимии, рассматривающей «массовую суперпозицию» механизмов и не единственный минерал, а его «брутто-формулу». Попытки сведения к «первым принципам» низводят геохимическую минералогию до вида естественной физической химии неорганического синтеза, отличающейся от лабораторного прототипа правом присвоения отдельных наименований каждому продукту или интермедиату реакции. Рассмотрение всей совокупности геохимических процессов при минерализации и метасоматозе приводит к появлению новых минеральных видов, в действительности не являющихся таковыми [19], представляя собой соединения переменного состава и метастабильные фазы [20,21]. Таким образом, чтобы избежать распространенных ошибок [22], необходимо рассматривать каждое метастабильное образование как промежуточный результат кинетики его образования при прохождении ряда стадий с переменным составом. Именно это и имеет место при рассмотрении самородной «минеральной» ртути как метастабильного динамического объекта и взаимодействующего рудного образования. Таким образом, впервые рассматривается динамика минерально-рудного объекта с точки зрения не только образования его внешней средой или в условиях внешней среды, но и его динамической синхронизации этой средой.

Выше указывалось, что факторами среды могут являться термические (метеорологического происхождения) воздействия, изменения электрохимических свойств минерально-геохимической среды окружения (тех же пиритовых, сопряженных с ними металлических структур, выступающих в качестве электродов и выщелачиваемые из породы обладающие кислотными свойствами редокс-среды или дисперсии), электрофизические свойства всего комплекса окружающих пород (по электропроводности и передаче сигнала отличаются и близкие химически структуры – типа киновари и метакиновари; см. выше), меняющиеся в соответствии с латеральной и вертикальной зональностью рудных месторождений и т.д. Однако есть ещё один тип факторов, не учитываемых в аддитивной геологии, но неизбежно требующих внимания при описании формообразования минералов или колебательных процессов с волновой или тьюринговской неустойчивостью [23] в структурной минералогии – это воздействие внешних излучений, также периодически меняющихся в случае космических лучей либо остающихся на стационарном уровне в случае естественной радиоактивностью несущих пород. Этот тип факторов, приводящих к формированию метамиктных образований за счет распада под действием радиоактивного излучения, следует учитывать и в случае потенциальных естественных колебательных процессов типа предполагаемого «минерально-рудного ртутного сердца».

Известно, что при  $\gamma$  облучении в «ртутном сердце» при разных механизмах проведения опыта образуются сульфорадикалы, перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кластеры ртути ( $\text{Hg}_4^{3+}$ ), причем, хотя ионизирующее излучение и не влияет на динамику экстинкции, оно весьма суще-

ственно увеличивает период реакции [24]. При использовании четырехвалентного церия, аналогично ряду модификаций колебательных реакций Белоусова-Жаботинского, в условиях гамма-облучения на «ртутном сердце» фиксируются факты индукции колебаний при воздействии излучения, формирования предельных циклов, интерпретируемых в терминах подкритической бифуркации Хопфа, формирование 5,6,8,16-гранных структур под пучком (качественно разных мод и форм колебаний); при этом подтверждается, что колебания связаны с образованием химических соединений ртути [25]. Этот эффект достаточно сильно по многим критериям напоминает обнаруженный российскими специалистами отклик автоколебательной реакции Белоусова-Жаботинского, точнее среды её проведения, на воздействие пучком ускорителя [26-28] и эффект воздействия электромагнитного излучения на данную среду [29]. Учитывая представления о близости формальных физических основ механизмов реакции Белоусова-Жаботинского и «ртутного сердца» [30], логично полагать, что редокс-индуктором в данном случае является излучение и/или продуцируемые им в ходе радиолиза частицы. Это близко к механизмам формирования метамиктных образований в изотоп-содержащих и облучаемых породах. В случае периодичности такого действия частиц или излучений, исходя из наших модельных данных, можно полагать, что пульсации «ртутного сердца» будут отчасти коррелировать с периодичностью облучения, следовательно, частично управляться, индуцироваться или регулироваться им.

- [1] Rytuba J.J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact // *Environ. Geol.*, Vol. 43, Issue 3, pp. 326-338 (2003).
- [2] Astakhov A.S., Ivanov M.V., Li B.Y. Hydrochemical and atmochemical mercury dispersion zones over hydrothermal vents of the submarine Piip Volcano in the Bering Sea // *Oceanology*, Vol. 51, Issue 5, pp. 826-835 (2011).
- [3] Fisher J.A., Jacob D.J., Soerensen A.L., Amos H.M., Steffen A., Sunderland E.M. Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations // *Nature Geoscience*, Vol. 5, pp. 499–504 (2012).
- [4] Koretsky C.M., Haas J.R., Ndenga N.T., Miller D. Seasonal Variations in Vertical Redox Stratification and Potential Influence on Trace Metal Speciation in Minerotrophic Peat Sediments // *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 173, pp. 373-403 (2006).
- [5] Anjum N.A., Ahmad I., Válega M., Pacheco M., Figueira E., Duarte A.C., Pereira E. Impact of Seasonal Fluctuations on the Sediment-Mercury, its Accumulation and Partitioning in *Halimione portulacoides* and *Juncus maritimus* Collected from Ria de Aveiro Coastal Lagoon (Portugal) // *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 222, pp. 1-15 (2011).
- [6] Bisinoti M.C., Júnior E.S., Jardim W.F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil // *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol.18, Issue 3, pp. 544-553 (2007).
- [7] Bouchet S., Bridou R., Tessier E., Rodriguez-Gonzalez P., Monperrus M., Abril G., Amouroux D. An experimental approach to investigate mercury species transformations under redox oscillations in coastal sediments // *Mar. Envir. Res.*, Vol. 71, Issue 1, pp. 1-9 (2011).
- [8] Рыжов В.В., Машьянов Н.Р., Озерова Н.А. Первая регистрация периодических вариаций содержания ртути в природном углеводородном газе // *Вопросы геофизики*, Вып. 35, сс. 309-316 (1998).
- [9] Avnir D. Chemically induced pulsations of interfaces: The mercury beating heart // *J. Chem. Ed.*, Vol. 66, Issue 3, pp. 211-212 (1989).
- [10] Castillo-Rojas S., Burillo G., Vicente L. Complex oscillatory behavior of the mercury beating heart system // *The Chemical Educator*, Vol. 7, Issue 3, pp. 159-165 (2002).
- [11] Demiri S., Najdoski M., Mirceski V., Petruševski V.M. Mercury beating heart: modifications to the classical demonstration // *J. Chem. Ed.*, 2007, Vol. 84, Issue 8, pp.1292-1295 (2007).
- [12] Möllencamp H., Flintjer B., Jansen W. 200 Jahre „Pulsierendes Quecksilberherz“ Zur Geschichte und Theorie eines faszinierenden elektrochemischen Versuchs // *CHEMKON*, No. 1, pp. 117-125 (1994).
- [13] Lin S.W., Keizer J., Rock P.A., Stenschke H. On the mechanism of oscillations in the "beating mercury heart" // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 71, Issue 11, pp. 4477-4481 (1974).
- [14] Kim C.W., Yeo I.-H., Paik W.K. Mechanism of the mercury beating heart: An experimental study of the electrochemical-mechanical oscillator // *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Issue 18, pp. 2829-2836 (1996).
- [15] Gorzkowski M.T., Jurczakowski R., Orlik M. Electrochemical oscillations and bistability in the redox processes of mercury ions, coupled with the self-induced convection of Hg surface // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 615, Issue 2, pp. 135–144 (2008).
- [16] Ramírez-Álvarez E., Ocampo-Espindola J.L., Montoya F., Yousif F., Vázquez F., Rivera M. Extensive study of shape and surface structure formation in the mercury beating heart system // *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 118, Issue 45, pp. 10673-10678 (2014).
- [17] Verma D.K., Contractor A.Q., Parmananda P. Potential-dependent topological modes in the mercury beating heart system // *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 117, Issue 2, pp. 267-274 (2013).

- [18] Verma D.K., Singh H., Contractor A.Q., Parmananda P. Synchronization in autonomous mercury beating heart systems // *J. Phys. Chem. A*, Vol. 118, Issue 26, pp. 4647-4651 (2014).
- [19] Borutzky B.Ye. Essays on Fundamental and Genetic Mineralogy: 1. What is the Mineral and Mineral Species? // *New Data on Minerals*, Vol. 40, pp.159-166 (2005).
- [20] Borutzky B.Ye. The Essays on Fundamental and Genetic Mineralogy: 3. Minerals of Variable Composition with Variable Structure and Problems of Species Formation in Mineralogy. Eudialyte-Eurolites // *New Data on Minerals*, Vol. 43, pp. 149-173 (2008).
- [21] Borutzky B.Ye. The essays on fundamental and genetic mineralogy: 5. Mineral species and the metastable mineralization // *New Data on Minerals*, Vol. 45, pp. 153-164 (2010).
- [22] Semenov E.I. Old mistakes in determination of mineral composition // *New Data on Minerals*, Vol. 45, pp. 151-152 (2010).
- [23] Жижин Г.В. *Диссипативные структуры в химических, геологических и экологических системах* // СПб, Наука, 2005, 149 стр.
- [24] Castillo-Rojas S., Burillo G., Gonzalez-Chavez J.L., Vicente L. Chemical effects produced by the ionizing radiation in the mercury beating heart reaction // *'Tihany' symposium on radiation chemistry*; Hungarian Acad. of Sci., Inst. of Isotope & Surf. Chem., 31 Aug. - 5 Sep. 2002, p. 16.
- [25] Castillo-Rojas S., Gonzalez-Chavez J.L., Vicente L., Burillo G. Study of the Extinction Dynamics of the Mercury Beating Heart Reaction in Acid Solution and in the Presence of  $\gamma$ -Radiation // *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, Issue 34, pp. 8038-8045 (2001).
- [26] Priselkova A.B., Artamonov D.N., Ermakov A.N., Lebedev V.M., Spassky A.V., Trukhanov K.A., Kruglov O.S. Generation of wave process in the Belousov-Zhabotinsky reaction by a 30-MeV collimated electron beam // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 73, Issue 4, pp. 494-497 (2009).
- [27] Artamonov D.N., Lebedev V.M., Priselkova A.B., Spassky A.V., Trukhanov K.A. Influence of 30-MeV  $\alpha$ -particle beams on wave propagation in the Belousov-Zhabotinsky reaction // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 72, Issue 7, pp. 988-991 (2008).
- [28] Artamonov D.N., Priselkova A.B., Spassky A.V., Trukhanov K.A. Influence of Alpha-Beams with Energy of 30 MeV on Wave Propagation in the Belousov-Zhabotinsky Reaction // *Proc. Summer School Nuclear Physics Methods and Accelerators in Biology and Medicine*, Jul. 2007, Prague, Publ. AIP New York 242-243 (2007). { *AIP Conf. Proc.*, Vol. 958, 242 (2007) }
- [29] Usanov D.A., Rytik A.P. Effect of electromagnetic radiation on the Belousov-Zhabotinsky oscillating reaction // *Russ. Journ. of Phys. Chem. A*, Vol. 87, Issue 5, pp. 872-875 (2013).
- [30] Orlik M. *Self-Organization in Electrochemical Systems II: Spatiotemporal Patterns and Control of Chaos*. «Springer», Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2012, 448 p.