

# ВОЛНОВЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕНЗАМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИНЕРАЛОГИИ САМОРОДНОЙ РТУТИ, ИХ РЕГУЛЯЦИЯ РЯДОМ ВНЕШНИХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ВЕРОЯТНЫЙ «ЦИРКАДИАННЫЙ» ПЕРИОДИЗМ

Градов О.В.  
*ИНЭПХФ РАН, Москва*

В одной из предшествующих работ, основанных на принципе модельных аналогий в экспериментальной минералогии [1] (аналогий, выводимых из первых физико-химических принципов), автором настоящей статьи было предложено, оперируя методами нелинейной физики, рассматривать динамику состояний самородной ртути в различных метеоролого-климатических условиях при регуляции внешними факторами как аналог колебательных эффектов в модели «ртутного сердца». Пульсирующая под действием изменения зарядово-сопряженных факторов среды ртутная капля с переменным поверхностным натяжением, управляемым колебательными редокс-процессами, является хорошей модельной диссипативной структурой, для которой характерны нелинейные режимы колебаний, свойственные автоколебательным реакциям типа Белоусова-Жаботинского, такие, например, как субгармонические бифуркации, субкритическая бифуркация Хопфа и формы колебаний, индуцируемых экзогенным воздействием (как в реакции Кунерта – фотохимическом / управляемом световым пучком варианте реакции Белоусова-Жаботинского [2]).

Качественным отличием является то, что, в силу реологических и микрогидродинамических эффектов, зависящих от  $pH$  /  $Eh$  среды (гидродинамическая селекция мод посредством электрокапиллярного эффекта различна в нейтральных и основных растворах [3]), совершается работа, зависящая от редокс-статуса среды – эквивалентно тому, как это происходит в хемомеханике полимерных систем (за счет тейнохимического эффекта зависимости конформационно-механических свойств полимера от зарядовых факторов: ионизации-деионизации, диапазона  $pH$ , ионной силы, полярности растворителя, характера ионообмена, фотомеханической конформационно-изомеризационной конверсии с последующей темновой релаксацией и т.д. [4]). При этом механические осцилляции на поверхности самородной ртутной капли не только зависят от природы окислительного агента, но, в случае локализации или адсорбции его химического носителя на данной поверхности, также приводят к механическим осцилляциям последнего в модах и структурах, сопряженных с осцилляциями ртутной капли, но не копирующих их в целом [5]. Таким образом, имеет место динамический процесс – обратимая адсорбция-десорбция на «ртутном сердце», регулируемая зарядовыми факторами, а следовательно – способная быть исследованной методами, основанными на применении зарядовых эффектов в этом поверхностном адсорбционном слое.

Классическими «зарядовыми», то есть электрохимическими методами, пригодными для анализа подобных эффектов являются полярография, базирующаяся в классической версии на применении ртутного капельного электрода (и, следовательно, применимая для моделирования процессов, имеющих место при локализациях капель самородной ртути), и основанная на аналогичной физико-технической базе тензаметрия, предназначенная для исследования изменений в структуре двойного электрического слоя [6]. Вышеупомянутый электрокапиллярный эффект, обеспечивающий гидродинамическую селекцию мод в капле ртути (в «ртутном сердце» [3]), напрямую связан с полярографией, разработанной Я. Гейровским при исследовании зависимости величины поверхностного натяжения от потенциала [7] (адсорбционные характеристики исследуются в полярографии именно по электрокапиллярным кривым, а кривая зависимости периодизма скапывания ртути от потенциала эквивалентна по форме электрокапиллярной кривой). Зависимость частоты пульсации от поверхностного натяжения, и, следовательно – от сорбции, должна быть характерна для самородных «ртутных сердец», так же как и для полярографических капельных электродов, так как и в первом, и во втором случае источником регуляции частоты является зарядово-управляемое поверх-

ностное натяжение, которое, в свою очередь, существенным образом зависит от сорбции. Подобие периодизма и волн полярографического характера и осцилляций в «ртутных сердцах» (вероятно, способных, согласно нашим математическим и модельным представлениям, существовать как открытые диссипативные реакционные и электромеханические центры в месторождениях самородной ртути) говорит о возможности регуляции автоволновых процессов в системе сорбцией (также как и другими механизмами регуляции поверхностного натяжения). Поскольку при окислении ртути редокс-агентами среды образуются поверхностно-активные продукты, при анодных процессах на ртутной капле в природных условиях должны иметь место адсорбционные предволны, как в полярографии.

Так как сорбционные процессы в минеральной или же «прекурсорной» матрице, очевидно, связаны с геохимическим окружением самородной ртути, изменениям поверхностно-электрокапиллярного плана можно взаимно-однозначно (но не специфично) сопоставить среды, из которых происходит эмиссия адсорбируемых каплей частиц. В этом смысле можно считать «прото-полярографический» / «прото-тензамметрический» процесс в прекурсорной генетической среде самородной ртути (например, штуфной руде) движущей силой геохимического процесса и локальных эффектов в эволюции рудообразования [8] – за тем лишь исключением, что, в силу жидкометаллического характера адсорбента и колебательного характера процесса, обусловленного наличием обратных связей в системе, процесс формирования-реформирования системы «самородная ртуть - адсорбат» обратим, тогда как в обычном для минералогии формировании твердофазных состояний необратим и ведет к появлению нового стационарного геохимического объекта.

В этом смысле можно считать, что в случае самородной ртути (меняющейся под действием физических и химических факторов внешней среды, взаимодействуя с окружением в пригодных для прямого наблюдения условиях и на масштабах времен, удовлетворительных для наблюдателя) предмет исследования представляет собой идеальный объект «динамической минералогии», введенной, согласно трактовке акад. Патона, В.И. Вернадским [9] и являющейся, в сущности, функциональной геохимией (из современных специалистов по этому вопросу наиболее четко выразился Mike Atherton: «Geochemistry is only dynamic mineralogy» [Geochemical Perspectives, Vol. 1, p. 42]). Известно, что ртутный капельный электрод, как и его естественный самородный эквивалент, может адсорбировать на своей поверхности некоторые вещества, входящие в состав раствора, или продукты, возникающие в результате электрохимической реакции с участием этих веществ. Так как адсорбция обусловлена действием поверхностных сил, которые действуют у поверхности на масштабах расстояний, сравнимых с размерами молекул, прекурсорные адсорбаты образуют, как минимум, мономолекулярные слои [10].

Надо сказать, что адсорбция веществ самородной ртутной каплей на границе раздела (в том числе – в прерывистом контактном режиме, свойственном пульсирующему «ртутному сердцу») описывается уравнением Ленгмюра и соответствует изотерме Ленгмюра (а для многих сравнительно простых соединений график адсорбционной предволны на капельном ртутном электроде транслируется в кривую типа изотермы Ленгмюра при регистрации с использованием струйного Hg-электрода), но, так как при выводе изотермы адсорбции Ленгмюр не разделял физическую и химическую адсорбцию, изотерма Ленгмюра адекватна для химической адсорбции едва ли не в большей степени, чем для чисто физической. Таким образом, адекватно описывая изотермой Ленгмюра какой либо процесс на поверхности самородной ртути мы признаем факт хемосорбции (и десорбции, подразумеваемой из обратимости реакции). Известно, что поверхность ртутной капли при полярографии в серо-содержащих средах достаточно быстро покрывается пленкой сульфида ртути, причем при достаточном уровне и времени накопления её толщина способна составлять до 4-5 мономолекулярных слоев, а при отрицательных потенциалах за определенным пределом образуются полисульфиды, в то время как при положительном потенциале выше определенного предела имеет место десорбция сульфида ртути. В обычной полярографии речь идет об адсорбции, индуцируемой капиллярными силами, но в принципе, учитывая формирование пленки

$\text{Hg}_2\text{SO}_4$  и обратимую реакцию, по крайней мере – в реальных парагенетических условиях, правильнее говорить о хемосорбции, при которой силы приповерхностной фиксации адсорбата приобретают характер химической связи на локальном масштабе времен, обеспечиваемом обратимостью процесса. Если говорить об образовании пленок  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , принимая во внимание общеизвестные данные о том, что в процессе окисления сульфид-аниона до сульфата полисерные кислоты могут являться интермедиатами, при рассмотрении капель самородной ртути в природной среде следует учитывать, что восстановление таких устойчивых анионов, как  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$  всегда протекает необратимо. Так как в кислых растворах образование полисульфидов не является возможным, а обратимость реакции восстановления зависит от стехиометрии и pH [11], осцилляции данных параметров при сорбции-десорбции могут являться одним из типов регуляции в системе петель обратной связи данного процесса, следовательно, любой из сдвигающих их факторов также будет влиять на динамическую устойчивость, стехиометрию и химизм колебательного хемомеханического процесса в локальных точках.

Кроме того, электродные процессы с участием металлсодержащих анионов (из рудного прекурсора и парагенетических источников) всегда содержат необратимую электрохимическую стадию. Исходя из минерального парагенетического окружения самородной ртути, при моделировании самородных «ртутных сердец» необходимо также учитывать возможность формирования естественных амальгам и интерметаллидов – меркуридов. Так как дифференциальная емкость двойного слоя является характерной тензамметрической / полярографической переменной, следует отметить, что при наличии источника заряжения слоя (каким бы – хемозлектрическим, фотоэлектрическим, радиоэлектрическим и т.д. – он ни был) естественное самородное «ртутное сердце» представляет собой, в сущности, по физическому принципу действия, ртутный переменный конденсатор. Исторически первый ртутный конденсатор представлял собой чечевицеобразный резервуар с ртутью, представлявшей собой один из электродов, и отличного от неё металла, образывавшего второй электрод (для этих целей рекомендовалось использовать железо, т.к. медь при жидометаллическом контакте амальгамируется, а некоторые другие металлы также формируют меркуриды), отделенный от первого пленкой. Способ действия такого переменного конденсатора напоминает принцип действия «ртутных сердец»: вхождение и выход ртути из соприкосновения со вторым электродом (в технике достигалось вращением ручки регулятора; в «ртутных сердцах» осуществляется за счет механизмов автоматизма обратимых сокращений) [см.: «Радиол.», № 23-24 (1925); «Наука и техника», № 11 (1926)]. Таким образом, парагенетические условия и металлогения могут, различаясь в локальных зонах, воздействовать на электрофизические свойства «ртутных сердец» естественного самородного происхождения (следовательно, в «нативных» геохимических условиях – на локальную геоэлектрохимическую динамику / электрокинетику).

В связи со множественностью допустимых в природных условиях факторов зарядки слоя, следует рассмотреть не только химические регуляторы, роль которых была освещена выше, но и другие физические факторы, приводящие к аналогичному эффекту, к которым относятся, в частности, сезонно- и суточно- варьирующиеся параметры, такие как: эффективность электрохимического фотоэффекта [12], изученного Гейровским-младшим, зависящая от интенсивности и спектрального состава излучения; сезонно варьирующиеся электрохимические характеристики (окислительно-восстановительный потенциал  $E_h$ ) не амальгамирующихся естественных парагенетических (колокализованных) электродов [13]; изотопно-радиополярографических эффектов перезарядки слоя или капли [14, 15], зависящих от статистики счета распада, следовательно (если верить новым мониторинговым данным [16-18]), от вариаций космических лучей; а также – меняющиеся вне связи с природными ритмами факторы, влияющие на волновые моды и автоволновые электро-кинетические режимы сорбирующей ртутной капли – такие как концентрации и ионные напряжения, pH и удельные электропроводности окружающих сред [19-21], кросс-диффузионные процессы, имитирующие / замещающие кинетические режимы с переносом заряда на мезомасштабном

уровне [22], каталитические эффекты от металлов, находящихся в парагенезисе со ртутным прекурсором [23], влияющие на токовые волны и шумовые характеристики, сопряженные с редокс-статусом сред (так, золото-ртутные геохимические типы оруднения и районы золото-ртутной минерализации характеризуются внедрением коллоидного золота в самородную ртуть, что изменяет характер каталитического электровосстановления кислорода на ртутной капле [24]). Кроме того, энергетику системы определяет её геометрия: если в растворе соли ртути находятся капли самородной ртути разной величины, то формируется т.н. «гравитационная цепь», в которой капля большей высоты обладает повышенным запасом свободной энергии по сравнению со второй, вследствие чего она растворяется с образованием ионов ртути, в то время как на другой, с малым запасом энергии, ионы ртути разряжаются, вследствие чего выделяется металлическая ртуть [25]. Эту электрохимию следует учитывать, так как она определяет сравнительную (относительную) устойчивость / неустойчивость ртутной капли в естественных условиях: так, в водных средах ртуть ведет себя до времени как ртутный электрод, но в ходе катодной поляризации ионы ртути осаждаются, после чего начинается «протонный» разряд ( $H^+$ ), а проводящая поверхность, на которой разряжаются ионы гидроксония, неизбежно, по определению, ведёт себя как поляризованный водородный электрод [26]<sup>1</sup>.

Вполне очевидно, что различным временам года и суток, различным геохимическим и метеохимическим локализациям, различным типам окружения «контагионистического» и «неконтагионистического» типов, а также различным фазам с различными физическими характеристиками, можно сопоставить разные процессы в ртутной капле как их детекторе. Это будет приводить к различным выходам (сравнительным интенсивностям эмиссии) ртути в природную среду при различных поверхностных характеристиках, определяемых этими факторами. Это, в принципе, может влиять на биоаккумуляцию ртути на мезоскопических пространственных масштабах. Необходимо создание программно-аппаратных средств для измерения корреляции биологически-аккумулятивной и минеральной ртути и кинетики эмиссии в зависимости от факторов среды, ведущих к возникновению колебаний в целом. Подобная задача является предметом отдельной опытно-конструкторской работы.

1. Градов О.В. Естественные геоэлектрохимические и хемомеханические «ртутные сердца» в геосфере и их синхронизация / регуляция циклическими геохимическими и геофизическими факторами // Настоящий сборник.
2. Kuhnert L. A new optical photochemical memory device in a light-sensitive chemical active medium // *Nature*, Vol. 319, pp. 393-394 (1986).
3. Olson J., Ursenbach C., Birss V.I., Laidlaw W.G. Hydrodynamic mode selection due to the electrocapillary effect: the mercury beating heart in neutral and basic solutions // *J. Phys. Chem.*, Vol. 93, Issue 25, pp. 8258–8263 (1989).
4. Kuhn H.J. Tension transients in fibrillar muscle fibres as affected by stretch-dependent binding of AMP-PNP: a teichochemical effect? // *Biophys. Struct. Mech.*, Vol. 4, Issue 3, pp. 209-222 (1978).
5. Maiworm B., Markus M. Mechanical oscillations of an oxidizing agent over a mercury surface // *Sci. As.*, Vol. 31, pp. 329-333 (2005).
6. Breyer B. Polarography and Tensammetry // *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Vol. 5, pp. 464-493 (1962).
7. Butler J.A.V., Zuman P. Jaroslav Heyrovský. 1890-1967 // *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, Vol. 13, pp. 167-191 (1967).
8. Рундквист Д.В. Эволюция рудообразования во времени // *Геологическое строение СССР*. М.: Недра, 1969. 303-331.
9. Paton B.E. Vladimir Vernadsky and Ukraine // *Herald of the Russian Academy of Sciences*, Vol. 83, Issue 2, pp. 173-182 (2013).
10. Varaksa N., Pospíšil L., Magnera T.F., Michl J. Self-Assembly of a Metal-Ion-Bound Monolayer of Trigonal Connectors on Mercury: An Electrochemical Langmuir Trough // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 99, No. 8, pp. 5012-5017 (2002).
11. Киселев Б.А., Жданов С.И. Механизм восстановления элементарной серы на капельном ртутном катоде // *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах*, Т. 9, сс. 395-107 (1971).

---

<sup>1</sup> Таким образом, при осцилляциях, условно говоря, происходят «переходы между шкалами», так как, согласно Оствальду, условным нулем является потенциал ртутного электрода в условиях, при которых его заряд относительно раствора равен нулю, а по Нернсту за условный нуль берется потенциал водородного электрода (при активности водородных ионов в растворе  $a_H = 1$ , и парциальном давлении водорода 1 атм).

12. Heyrovský M. The Electrochemical Photoeffect // *Proceedings of the Royal Society of London; Ser. A: Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 301, No. 1467, pp. 411-431 (1967).
13. van Breemen N. Effects of Seasonal Redox Processes Involving Iron on the Chemistry of Periodically Reduced Soils // *NATO ASI Ser.*, Vol. 217, pp. 797-809 (1988).
14. Fourest B., David F., Guillaumont R., Rogelet P., Samhoun K. Radiopolarography of barium and radium // *Journ. of Inorg. & Nucl. Chem.*, Vol. 43, Issue 6, pp. 1331-1336 (1981).
15. Shiokawa Y., Suzuki S. Radiopolarographic Study of Americium and Curium // *Topics in f-Element Chemistry*, Vol. 1, pp. 105-114 (1985).
16. Sturrock P.A., Steinitz G., Fischbach E., Javorsek D., Jenkins J.H. Analysis of Gamma Radiation from a Radon Source: Indications of a Solar Influence // *Astroparticle Physics*, Vol. 36, pp. 18-25 (2012).
17. Krause D.E., Rogers B.A., Fischbach E., Buncher J.B, Ging A., Jenkins J. H., Longuski J.M., Strange N., Sturrock P.A. Searches for solar-influenced radioactive decay anomalies using Spacecraft RTGs // *Astroparticle Physics*, Vol. 36, pp. 51-56 (2012).
18. Jenkins J.H., Herminghuysen K.R., Blue T.R., Fischbach E., Javorsek D., Kauffman A.C., Mundy D.W., Sturrock P.A., Talnagi J.W. Additional experimental evidence for a solar influence on nuclear decay rates // *Astroparticle Physics*, Vol. 37, pp. 81-88 (2012).
19. Ramaiah N.A., Agarwal S.K.D. Comparative studies of alternating and direct current polarography: Effect of concentration // *Proc. Ind. Acad. Sci.: A*, Vol. 44, Issue 1, pp. 26-35 (1956).
20. Mairanovsky S.G. Limiting currents associated with the catalytic discharge of hydrogen ions in presence of amines; Communication 1. Theory of limiting catalytic currents associated with discharge of hydrogen ions // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, Vol. 2, Issue 4, pp. 551-557 (1953).
21. Kolthoff I.M., Yamashita K., Hie T.B. Characteristics of polarographic catalytic waves observed with bovine-serum albumin: effects of type of buffers, pH, ionic strength, calcium, and tetraalkyl salts // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 71, Issue 5, pp. 2072-2076 (1974).
22. Kolthoff I.M., Yamashita I.M., Hie T.B., Kanbe A. Characteristics of Polarographic Catalytic Waves Observed with Bovine-Serum Albumin: Kinetic or Diffusion Control // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 70, Issue 7, pp. 2020-2024 (1973).
23. Kariuki S., Dewald H.D., Thomas J., Rollins R.W. Current oscillations of indium(III) at a dropping mercury electrode // *Journ. Electroanal. Chem.*, Vol. 486, Issue 2, pp. 175-180 (2000).
24. Caselli M., Scarano G., Traini A. Catalytic electroreduction of oxygen at a dropping mercury electrode in the presence of colloidal gold // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 44, Issue 1, pp. 91-106 (1973).
25. Antropov L.I. *Theoretical Electrochemistry*. University Press of the Pacific, 572 p., 2001.
26. Uhlig H.H., Revie R.W. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. Wiley-Interscience, 2008, 490 p.