

Л. С. СЕЛИВАНОВ

ХЛОР И БРОМ В МАССИВНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком В. И. Вернадским 10 VI 1940)

В настоящей статье мы сообщаем первые результаты, полученные нами по содержанию хлора и брома в массивных породах. Часть нашей методической работы по определению малых количеств брома уже изложена в наших предыдущих работах ⁽¹⁾.

Навеска породы в 1—1,5 г сплавления с 5—6-кратным количеством КОН, сплав обрабатывался горячей водой, раствор отфильтровывался, фильтрат насыщался CO_2 , упаривался досуха и экстрагировался спиртом. Бром определялся в экстракте иодометрически в виде BrO_3 посредством разработанной нами модификации метода J. van der Meulen. Таким образом могут быть количественно определены уже $2-4 \cdot 10^{-7}$ г брома. Контрольные опыты с добавками известного количества брома (в виде KBr) к исследуемой породе показали некоторую тенденцию к потере части введенного брома, аналогично тому, как это иногда наблюдается при определении иода. Эта потеря составляла в среднем 15—18% от всей добавки брома. Таким образом ошибка отдельного определения для указанной выше навески составляла $0,2-0,4 \cdot 10^{-4}\%$ Br при возможном систематическом понижении количества найденного брома по сравнению с истинным. Все приводимые ниже данные являются средними из двух отдельных, хорошо совпадающих определений.

При подготовке материала к анализу мы всегда следили за тем, чтобы в исследуемое вещество не попали несвежие или выветрившиеся части породы.

Данные, полученные по содержанию валового хлора и брома в породах, сведены в табл. 1.

В табл. 2 приводятся средние содержания хлора и брома для отдельных типов пород, для которых мы имеем несколько (два и больше) определений. При выведении средних содержаний хлора и брома в породах были исключены по понятным соображениям данные для минерала дашкесанита, резко отличающегося к тому же по содержанию в нем хлора.

1. Среднее арифметическое содержание брома в 23 исследованных породах равно $1,62 \cdot 10^{-4}\%$ при среднем арифметическом содержании хлора $3,14 \cdot 10^{-2}\%$.

2. Отдельные типы пород мало отличаются по содержанию в них хлора и брома. Некоторая закономерность обнаруживается лишь в том случае, если породы будут расположены в порядке понижения их кислотности.

Таблица 1

Сводка определений хлора и брома в породах

№ п/п	Название породы	Место сбора	Cl в %	Br в %	Cl : Br
1	Гиперстеновая порода	р. Анабара Якутской ССР	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	301
2	Гранит щелочной	Иинпорь	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	45
3	Гранит	Урал, ст. Бер- дяуш	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	218
4	Гранодиорит	Сев. Карелия, Ухтинский р-н	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	405
5	Гибридная порода	Онежское оз.	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	112
6	Сиенит кварцевый	р. Омолон	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	34
7	Гранит	Катунские Аль- пы, Алтай	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	160
8	Гранодиорит роговообманковый .	Топозеро, массив Куевара	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	180
9	Гранит биотитовый	Катунские Аль- пы, Алтай	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	171
10	Биотитово-роговообманковый шлир в граните	Дарьял, Кавказ	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	780
11	Банатит хлоритовый	Садонское ущелье, центр. Кавказ	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	369
12	Сиенит	Абхазия	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	577
13	Андалузитовый роговик	Ново-Сибирские о-ва	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	309
14	Сиенит биотитово-нефелиновый .	Басс. Вуоннем- йока	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	240
15	Сиенито-диорит	Оз. Гокча	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	285
16	Фойяит содалитовый с эвдиали- том	М. Пуанкаруайв	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	122
17	Базальт	Оз. Б. Виллой, Камчатка	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	100
18	Габбро-диабаз	Окр. Боржоми, Кавказ	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	117
19	Базальт с порфировой структу- рой	Аджаристан	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	46
20	Габбро	С.-З. Алтай	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	93
21	Тешенит	Варнет	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	300
22	Ййолит фельдшпатизированный	Турий Мыс	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	320
23	Базальт меллилитовый	Турий Мыс	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	247
24	Дашкесанит *	Дашкесанское м-ние Ав. ССР	3,25	$2,9 \cdot 10^{-4}$	11 200

* Описание дашкесанита—единственного исследованного нами минерала—и его состав см. в работе Г. А. Крутова (2).

Как выясняется при этом, наиболее кислые и наиболее основные породы отличаются несколько меньшим содержанием брома по сравнению со средними породами.

3. Отношение Cl : Br, колеблющееся в довольно широких пределах, в среднем равно 243.

Более основные породы отличаются при этом заметно пониженным отношением Cl : Br по сравнению с кислыми (Cl : Br в пределах от 46 до 320 при среднем отношении, равном 198).

Помимо пород мы исследовали также на содержание хлора и брома несколько образцов метеоритов, для которых были получены величины того же порядка. Данные для метеорита «Саратов» недавно были нами сообщены (3).

Таблица 2

Средние содержания хлора и брома в отдельных типах пород

Породы	Число образцов	Средние		
		Cl	Br	Cl : Br
Граниты	5	$3,3 \cdot 10^{-2}\%$	$1,60 \cdot 10^{-4}\%$	275
Гранодиориты	2	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	292
Спелиты	4	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	284
Габбро	2	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	105
Базальты	3	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	131
Среднее из всех изученных пород	23	$3,14 \cdot 10^{-2}\%$	$1,62 \cdot 10^{-2}\%$	243

Разберем в отдельности полученные результаты. Первые и единственные экспериментальные данные по содержанию брома в породах и минералах принадлежат Th. Fellenberg и G. Lunde ^(4, 5). Десять цифр, найденные ими, лежат в пределах от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$ Br (в среднем $6,4 \cdot 10^{-4}\%$ Br). Если не считать случаев, когда благодаря малой чувствительности метода брома вообще не было найдено, почти все эти величины значительно превышают наши. При оценке этих данных нужно, однако, учесть, что все цифры по бромю были получены посредством малочувствительной, непроверенной методики, в руках авторов не было, кроме того, достаточно чистых реактивов.

Полученное нами среднее содержание брома не учитывает относительной распространенности исследованных пород. Соответствующая поправка мало, впрочем, изменила бы нашу величину, так как породы различных типов мало различаются в среднем по содержанию в них брома. В частности наиболее широко распространенные в земной коре граниты и гранодиориты содержат в среднем $2,07 \cdot 10^{-4}\%$ Br. Предполагавшиеся (не экспериментальные) содержания брома в массивных породах в большинстве случаев сильно (в десятки и сотни раз) отличаются от фактически полученной нами концентрации [данные для пород см. у F. Clarke и H. Washington ⁽⁶⁾].

Исследованные нами породы содержали в среднем $3,14 \cdot 10^{-2}\%$ Cl. Эта величина лежит в пределах тех концентраций хлора в изверженных породах, которые указываются для него различными авторами. Мы не ставим здесь своей задачей анализ этих, даваемых для хлора, средних содержания.

В одной из наших прежних работ ⁽⁷⁾ мы имели случай остановиться на факте концентрации брома почвами, торфами и другими образованиями, возникшими при ближайшем участии организмов. Мы нашли тогда, что почвы содержат в среднем $6,51 \cdot 10^{-4}\%$, а торфа $3,10 \cdot 10^{-3}\%$ Br. Имея теперь данные по содержанию брома в породах, мы можем составить количественное представление о степени этой концентрации. Количество брома в почвах по крайней мере в 4, а в торфах по крайней мере в 20 раз выше содержания брома в породах. Почти весь этот бром связан с органическим веществом почв, торфов и т. п., его количество для всей земной поверхности достигает вероятно 10^7 — 10^8 т [о количестве углерода в почвах и др. см. С. Ваксман ⁽⁸⁾] сверх брома скелетной части почв и др. Громадная роль этого скопления брома для всей истории его атомов в биосфере несомненна.

Большая часть изученных пород—15 из 23—характеризуется пониженной величиной отношения $Cl : Br$ (< 293); в среднем, как указывалось, оно равно 243. Эта величина значительно ниже того же отношения для океана (293).

Известно, что хлор легко, хотя и не полностью, вымывается из продуктов выветривания изверженных пород и сносится в море вместе с речными водами. Вместе с рядом других элементов его судьбу отчасти разделяет и бром. Исследуя величины отношения $Cl : Br$ в море и в изверженных породах, мы должны прийти к заключению, что: 1) либо часть брома, сопровождающего хлор на его пути от пород к морю, где-то задерживается, либо 2) море имеет (или имело) какой-то самостоятельный источник хлора, обедненного бромом. Оба эти процесса, или определенная комбинация их обоих, могли бы иметь одинаковый результат—повышение отношения $Cl : Br$ в морской воде по сравнению с породами. Выше мы указывали уже на явление концентрации брома в почвах и торфах (хлор содержится в них в таком же количестве, как и в породах, т. е. порядка $n \cdot 10^{-2}\%$). Указанное явление не в состоянии, однако, объяснить найденное различие отношений, так как в данном случае дело идет о недостатке брома в море в количестве порядка $n \cdot 10^{-14}$ т. Едва ли также можно искать недостающий бром в осадочных породах—они должны были бы содержать в этом случае $n \cdot 10^{-2}\%$ Br. Хотя наиболее распространенные типы осадочных пород никем еще не исследовались на содержание в них брома, о верхнем пределе его количества в них можно все же судить по данным К. Крејсиграфа и Th. Leipert⁽¹⁸⁾, которые, исследовав на содержание брома ряд пород, содержащих много органического вещества (сапропелиты и т. п.), обычно находили в них $n \cdot 10^{-3}$ или даже только $n \cdot 10^{-4}\%$ Br. Наше первое допущение таким образом не подтверждается, оно основано, кроме того, на предположении, что солевой состав океана обязан своим происхождением солевому сносу рек. Уже давно, однако, была высказана на этот счет иная точка зрения, связывающая солевой состав океана с вулканическими явлениями; об этом см. например в «Истории минералов земной коры» (т. 2, вып. 3, 1936) акад. В. И. Вернадского. Некоторые количественные подсчеты, основанные на ней, приводит V. Goldschmidt^(9, 20). Последний считает, что количество хлора и некоторых других элементов, содержащееся в море, значительно превышает то, которое могло бы содержаться в выветрившихся изверженных породах. Позднее V. Goldschmidt⁽¹⁹⁾ выделяет целую группу элементов, Cl, Br и J в том числе, основная масса которых была вынесена на поверхность земли либо в газообразной форме, либо с гидротермальными растворами. V. Goldschmidt называет их «Entgasungsprodukte» литосферы. Отличное отношение $Cl : Br$ в море по сравнению с массивными породами могло бы быть объяснено в этом случае своеобразным содержанием обоих галоидов в этих продуктах. Подобный привнос существует и в настоящее время в виде вулканических эксгаляций, многие из которых содержат Cl_2 , HCl и ряд твердых хлоридов (NH_4 , Fe и др.). Сводку некоторых из относящихся сюда работ см., например, у В. Белоусова⁽¹⁰⁾. Для отдельных случаев имеются даже количественные подсчеты выносимого таким образом в атмосферу и, в конечном счете, в море хлора⁽¹¹⁾; по данным многих других работ такие подсчеты могут быть сделаны [в частности, см. работу J. Stoklasa⁽¹²⁾]. Наряду с хлором и фтором вулканические газы содержат также под⁽¹³⁾ и бром [см. наблюдения при извержении Везувия^(14, 15)]. Бром неоднократно находился также различными авторами в вулканических возгонах—в галите, сильвине и лавренсита, где иногда определялся количественно [сводку относящихся сюда данных см. ^(16, 17)]. В некоторых случаях по сообщаемым данным можно заключить об отношении $Cl : Br$, представляющем, учитывая

сказанное выше, большой интерес, и которое, повидимому, в подобных продуктах >300 . Специальных определений этой величины, однако, совершенно нет, хотя получение ее не представляет никаких трудностей (у нас в Союзе, например, на материале Ключевской сопки).

Не предпреляя ответа на поставленный вопрос, заметим только, что пути хлора и брома могут разойтись здесь так же, как и во многих других случаях. С этой точки зрения особенно интересны результаты анализа скарнового минерала дашкесанита, содержащего только $2,9 \cdot 10^{-4}\%$ брома при чрезвычайно высоком— $3,25\%$ —содержании хлора. Здесь удается подметить одно из таких расхождений в путях миграции обоих галоидов, расхождений, которые, может быть, и здесь имеют более общий, а не случайный характер.

В заключение выражаем благодарность акад. В. И. Вернадскому и А. П. Виноградову за ряд ценных указаний и Б. М. Куплетскому за любезно предоставленный им в наше распоряжение материал.

Биогеохимическая лаборатория
Академии Наук СССР

Поступило
8 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Селиванов, Тр. Биогеохим. лаборатории АН СССР, 5, 123, 145 (1939).
² Г. Крутов, Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., № 2—3, 341 (1936). ³ Л. Селиванов, ДАН XXVI, 397 (1940). ⁴ Th. Fellenberg u. G. Lunde, Biochem. ZS., 175, 162 (1926). ⁵ Th. Fellenberg u. G. Lunde, Norsk. Geol. Tidsskr., 9, 48 (1926). ⁶ F. Clarke a. H. Washington, U. S. Geol. Survey, Prof. Paper. 127 (1924). ⁷ Л. Селиванов, Тр. Биогеохим. лаборатории АН СССР, 5, 123 (1939). ⁸ С. Ваксман, Гумус, М. (1937). ⁹ V. Goldschmidt, Fortschr. d. Mineralog., Krist. u. Petrogr., 17, 112 (1933). ¹⁰ В. Белоусов, Очерки геохимии природных газов, Л. (1937). ¹¹ E. Zies, Nat. Geogr. Soc. Contrib., Techn. Papers, Katmai Ser., vol. I, № 4 (1929); Amer. Journ. of Sc., 35-A, 385 (1938). ¹² J. Stoklasa, Chem. Ztg., 30, 740 (1906). ¹³ Ch. Saint-Claire Deville et F. Leblanc, Ann. de Chim. et de Phys. (3), 52, 5 (1858). ¹⁴ R. Matteucci, Rend. dell'Accad. d. Sc. fis. e matemat., (3), 5, 173 (1899). ¹⁵ R. Matteucci, CR, 129, 65 (1899). ¹⁶ F. Zambonini, Mineralogia Vesuviana, 2 ed., Napoli (1935). ¹⁷ O. Deines, Gmelins Handbuch d. anorg. Chem. Syst., № 7 (1931). ¹⁸ K. Krejci-Graf u. Th. Leipert, ZS. f. prakt. Geol., 44, 117 (1936). ¹⁹ V. M. Goldschmidt, Geochem. Vortellungsg. d. Elemente, IX, Oslo (1938). ²⁰ V. M. Goldschmidt, Journ. of the Chem. Soc., 655 (1937).