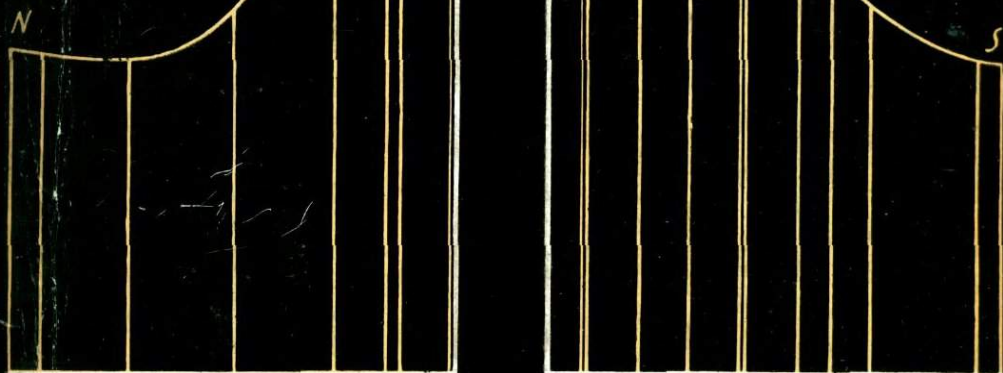


Э. Я. ЖОВИНСКИЙ  
И. В. КУРАЕВА

*пегматитовое тело*



# ГЕОХИМИЯ ФТОРА

(ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ)

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

Э. Я. ЖОВИНСКИЙ, И. В. КУРАЕВА

**ГЕОХИМИЯ  
ФТОРА**  
(ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ)

5060

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1987

Геохимия фтора (прикладное значение) / Жовинский Э.Я., Кураева И.В. - Киев: Наук. думка, 1987. - 160 с.

Приводятся краткие сведения о химических и физико-химических особенностях фтора и его соединений, а также методах их изучения. Определены закономерности распределения фтора в различных природных объектах атмосферы, гидросферы, биосферы и литосферы. На основании теоретических расчетов и экспериментальных исследований описаны условия миграции и интеграции фтора. Изучены некоторые особенности его геохимического поведения при геологических процессах. Показано значение геохимии фтора для решения различных общетеоретических геологических и прикладных задач.

Для научных работников, геологов производственных организаций и студентов высших учебных заведений, занимающихся геохимией и геохимическими методами поисков.

Ил. 56. Табл. 24. Список лит.: с. 133 - 143 (239 назв.).

Ответственный редактор Б.Ф.Мицкевич

Рецензенты Э.В.Соботович, Ю.Н.Тедорович

Редакция литературы о Земле

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Главным направлением в прикладной геохимии является развитие теоретических основ геохимических методов поисков полезных ископаемых. "Проблемы обеспечения человечества минеральным сырьем, сохранения биосферы и максимального ее использования уже давно привлекают всеобщее внимание. Эти "горячие" вопросы современности являются предметом исследований прикладной геохимии" [183].

Методами прикладной геохимии можно с успехом решать различные геологические задачи: устанавливать металлогеническую специализацию пород, определять их генезис и стратиграфическую принадлежность, проводить геохимические поиски по первичным и вторичным ореолам рассеяния фтора, трассировать зоны тектонических нарушений, картировать зоны метасоматоза, грейзенизации.

В книге показана возможность решения перечисленных проблем на базе глубокого изучения геохимии только одного химического элемента, удивительного индикатора — фтора. Знание поведения фтора при взаимодействии подземных вод с вмещающими породами дает возможность прогнозировать его содержание в подземных водах и, следовательно, использовать при гидрогеохимических поисках полезных ископаемых. На основании этого определяется возможность использования подземных вод в питьевых и технических целях.

Наряду с обобщением огромного количества опубликованных материалов авторы использовали результаты многочисленных теоретических расчетов и экспериментальных исследований, проведенных в лаборатории литогеохимических методов поисков Института геохимии и физики минералов АН УССР.

В аналитических определениях принимали участие сотрудники лаборатории Г.П.Островская, Р.М.Аскоченская. В подготовке рукописи оказали помощь А.К.Костецкая и Т.В.Приходько.

Глубокую признательность авторы выражают доктору геол.-минерал. наук Б.Ф.Миркевичу.

Огромный окислительный потенциал, самая высокая электроотрицательность, сильная энергия связи с другими элементами — таков неполный перечень свойств наиболее активного элемента группы галогенов — фтора.

В начале XX ст. фтор применялся ограниченно — в виде флюорита в основном для металлургии. Исследованию геохимии фтора уделялось мало внимания и лишь в работах выдающихся геохимиков В.И.Вернадского [27], А.Е.Ферсмана [192], А.П.Виноградова [23], В.М.Гольдшмидта [42] приведены первые сведения о содержаниях фтора в земной коре.

Началом второго периода изучения геохимии фтора можно считать конец 30-х годов. В связи с бурным ростом сталелитейной, химической и оборонной промышленности фтору стали уделять особое внимание.

В 1939 г. выдающийся геохимик академик А.Е.Ферсман писал: "Исключительное значение фтора в земной коре и в промышленности заставляет нас обратить особое внимание на нахождение источников фтора для различных его применений в технической химии и металлургии" [193, с. 61].

Наиболее значительные результаты исследований по геохимии фтора этого периода приведены в работах Е.С.Шеффера [234], Т.Ф.Барта [221, 222], А.В.Казакова, Е.И.Соколовой [74], С.Коритнига [239], К.У.Корренса [226, 227] и других исследователей. Особое внимание в Советском Союзе и за рубежом приобретает изучение связи распределения фтора в природных объектах с эндемическими заболеваниями (флюорозом и кариесом). В этом аспекте проводились работы по изучению содержания фтора в почвах, поверхностных и подземных водах, экспериментальные исследования по растворимости фторсодержащих минералов, в первую очередь фосфоритов, которые вносятся в почвенный покров с минеральными удобрениями [139, 34].

Исследованиями С.Н.Черкинского, Е.М.Заславской и др. [202], Р.Д.Габовича [33], В.А.Книжникова [82] и других было установлено, что эндемические заболевания (флюороз и кариес) вызываются потреблением питьевых вод с некондиционными содержаниями фтора.

Середину 50-х годов можно условно считать концом второго периода изучения геохимии фтора, завершившимся крупной сводкой К.У.Кор-

ренса [106], который обобщил материалы по геохимии не только фтора, но и других галогенов.

Третий период охватывает примерно последние 30 лет и характеризуется фундаментальными исследованиями фтора в области минералогии, петрографии, гидрогеологии, морской геологии, геохимии геологических процессов, экспериментальной минералогии и геохимии, поисковой геохимии. Изучению закономерностей распределения фтора в различных типах магматических пород посвящены многочисленные работы П.В.Комарова [93], В.И.Герасимовского [39], А.П.Виноградова [30], О.Д.Ставрова, Е.Г.Знаменского [173], Л.Н.Когарко [87] и других. Большинство исследователей устанавливается четкая закономерность распределения фтора в магматических породах - его содержание уменьшается от щелочных пород к гранитам и далее к основным и ультраосновным. Эта закономерность нарушается локально за счет изменения минерального состава однотипных пород, а также в случае их изменения под действием наложенных геологических процессов.

Общие закономерности распределения фтора в осадочных породах приведены в работе Е.С.Иткиной [72]. Глубокий анализ эволюции фтора в осадочном цикле дан в работе А.Б.Ронова, Ю.П.Гириня, А.И.Ермишкина, А.А.Мигдисова, Г.А.Казакова, М.Б.Марковникова [162]. В ней показаны особенности геохимического поведения фтора в различных регионах Восточно-Европейской платформы и Кавказской геосинклинали, определено влияние процессов гипергенеза, эпигенеза, метаморфизма на поступление его в осадочный цикл. Все эти проблемы освещены в ряде фундаментальных монографий А.И.Черельмана [151-153]. Он дал подробную характеристику геохимического поведения фтора в зоне гипергенеза, рассмотрел его миграции в биосфере, почвах, коре выветривания, подземных водах, морях, океанах, ноосфере.

Специальные исследования по геохимии фтора в гидротермальных процессах провел И.П.Шербань [210-212], который доказал, что фтор играет существенную роль в переносе кремния в гидротермальном процессе.

Основополагающей работой в области изучения геохимии фтора в магматических процессах является монография Л.Н.Когарко и Л.Д.Кригман [88]. Особый интерес представляют выводы авторов о невозможности существования ряда фторидов металлов в природных силикатных расплавах и о том, что "в глобальном масштабе главная масса фтора связана с кальцием и магнием, а не с кремнием". Это подтверждается совместной миграцией фтора и щелочей во многих геохимических процессах.

Крупной работой является монография Л.С.Пузанова, А.В.Коплуса и др. [148]. В ней приведены результаты исследований геохимии фтора, флюорита и его генетических типов, условий формирования месторожде-

ний плавикового шпата, их поисков и др. Методические рекомендации по использованию основных поисковых критериев на плавиковый шпат на разных стадиях поисковых и геологоразведочных работ помещены в работе В.М.Борзунова [17].

Изучению месторождений флюорита отдельных регионов посвящены работы Б.С.Панова [149], А.А.Ивановой [69], Э.Я.Жовинского [55], сборник "Флюорит Украины (критерии поисков)" [196], а также книга Ю.Ю.Юрка, Е.П.Гурова, В.П.Гуровой, опубликованная в 1973 г., и многие другие. Закономерности размещения и образования месторождений флюорита различных регионов Советского Союза освещены в сборнике "Флюорит" [195].

Значительное количество работ этого периода касаются изучения фтора в поверхностных [36, 52, 130, 201] и подземных [109, 110, 20, 156, 32] водах. Это было вызвано, с одной стороны, выявлением ряда территорий с эндемическими воздействиями природных вод и, с другой, — необходимостью решения проблемы формирования подземных вод и их химического состава.

При изучении минерального состава подземных вод Р.Д.Табович [34] Б.А.Гельфер [38], С.Р.Крайнов [109, 110] впервые обратили внимание на связь между содержаниями в водах кальция, магния и фтора. Аналогичные данные получил Ю.И.Ворошилов [32] при изучении геохимии фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. Он показал ведущую роль кальция при миграции фтора в различных гидрохимических типах подземных вод. Значительное место в его работе уделено формированию ионного состава и гидрохимической зональности пресных вод карбона за счет содержаний фтора в водовмещающих породах, а кальция — в подземных водах.

Обобщающей по геохимии фтора в термальных и других типах природных вод является сводка С.А.Брусиловского и В.И.Дворова [20]. На основании большого статистического материала и экспериментальных исследований определены основные физико-химические факторы, контролирующие содержание фтора в воде. С.Р.Крайнов [111-113] рассматривает основные источники и условия миграции фтора в различных типах природных вод, а также их участие в формировании флюоритовой минерализации. На основании расчетных данных и экспериментальных исследований было установлено [112], что в околонейтральных и щелочных водах среди неорганических форм фтора преобладают  $F^-$ ,  $MgF^+$ ,  $CaF^+$  и  $HF^0$ , а среди органических — соединения фтора с фульвокислотами.

С.Р.Крайнов, Н.Г.Петрова и др. [113, 114] на примере Молдавии определили, что основой формирования фтороносных вод являются процессы взаимодействия в системе раствор — порода. Увеличение концен-

трации фтора в подземных водах обусловлено степенью их метаморфизации и соответственно увеличением значения ( $Na + K/Ca$ ).

Первые сведения о закономерностях распределения фтора в осадочных породах и подземных водах в зависимости от их взаимодействия приведены в работе Э.В.Козловой и В.М.Рыловникова [89]. Авторы на примере Молдавии показали, что причиной высокой концентрации фтора в подземных водах является содовый состав вод, способствующий "выщелачиванию" фтора из пород и, возможно, наличие в осадочных породах рассеянного флюорита и ратовкита.

Дальнейшим исследованиям по определению условий равновесия фтора в природных системах, растворимости флюорита и кинетике растворения посвящены работы С.Д.Малинина [131, 132], Э.Я.Жовинского [57], Л.Г.Ткачука, Э.Я.Жовинского [185], Л.Б.Полетаевой [159], Ю.И.Ворошилова [32], Е.В.Добровольского, В.С.Сукача [50], И.Я.Некрасова, А.Ф.Кунца, В.В.Марковой [144] и других. Наиболее крупными сводками по геохимии фтора этого периода являются работы П.В.Комарова [92] и Р.Альмана, С.Коритнига [220]. В работе П.В.Комарова [92] теоретически обобщены закономерности распределения фтора в метеоритах, магматических породах, вулканических газах, осадочных породах, атмосфере и гидросфере. Впервые проведен анализ фоновых и аномальных содержаний фтора в породах литосферы и показана их роль для прогноза и поисков месторождений полезных ископаемых.

Работа Р.Альмана и С.Коритнига [220] является крупной обобщающей сводкой о закономерностях распределения фтора в природных объектах и его поведении при различных геохимических процессах. Однако в ней совсем не освещено использование фтора в поисковых целях, которое было начато уже в конце 50-х годов.

Третий период характеризуется также началом исследований геохимии фтора в поисковых целях. Возможность использования ореолов фтора при поисках месторождений плавикового шпата и других полезных ископаемых отмечена многими исследователями - Р.И.Дубовым [53], П.А.Котовым, О.И.Клиппбергом [108], Я.Д.Федоренко [190, 191], П.В.Комаровым, Е.М.Нактинас [96], В.Л.Барсуковым, А.Г.Волосовым [10], Ю.А.Новиковым [145], Э.Я.Жовинским [57, 58], Л.Г.Ткачуком, Э.Я.Жовинским [185], Н.И.Сафроновым, М.А.Лапц, С.С.Мещеряковым [168], Ж.Обером [146], А.В.Кошлусом, Л.С.Пузановым и др. [103], Ю.И.Рабиновичем [160], П.В.Комаровым [94], С.В.Григорьяном, В.Г.Чернышевым и др. [45].

Впервые в 1953 г. в результате проведения опытных работ Забайкальской геофизической экспедицией была разработана и внедрена методика спектрофотометрической съемки для поисков плавикового шпата [52]. Было установлено, что кварц-флюоритовые жилы надежно фиксиру-



ются значительными по площади и концентрациям ореолами рассеяния фтора в элювиально-делювиальных отложениях.

Опытные работы аналогичного типа были проведены партиями Читинского геологического управления. Применение спектрофторометрической съемки в качестве поискового метода было основано на способности флюоритовых жил образовывать при разрушении механические ореолы рассеяния. При этом ореолы фтора в пределах рудных полей создаются не только крупными жилами, но и маломощными прожилками, вкрапленниками и примазками флюорита, что затрудняет интерпретацию этих ореолов.

Методика отбора и обработки проб при фторометрической съемке, а также ее использования при поисках плавикового шпата впервые показана Я.Д.Федоренко [190, 191] на примере рудопроявлений Восточного Забайкалья. Автором была установлена возможность обнаружения методами спектрального анализа и термолуминесценции механических вторичных ореолов рассеяния фтора кварц-флюоритовых жил, залегающих под осадочными покровными отложениями.

На основании изучения возможности использования фтора, хлора и бора как элементов-индикаторов при геохимических поисках П.В.Комаров и Е.М.Нактинас [96] сделали выводы, что наиболее эффективной при геохимических поисках является фторометрическая съемка. С ее помощью можно обнаруживать редкометалльные месторождения, месторождения нерудных ископаемых (флюорита, апатита, флогопита), редких элементов. Ю.А.Новиков [145] показал, что среди многочисленных фторометрических аномалий трудно выделить аномалии, связанные с кварц-флюоритовыми жилами. Исследованиями, проведенными автором на Харасунском и Нижне-Чикойском месторождениях (1965-1966 гг.), установлено, что в условиях горнотеплых ландшафтов при мощности делювия до 4 м открыты остаточные вторичные ореолы рассеяния фтора, фиксирующие кварц-флюоритовые жилы.

В обобщающей работе по фторометрической съемке П.В.Комаров [92] убедительно доказал возможность использования первичных и вторичных механических ореолов фтора для поисков различных типов месторождений как рудных, так и нерудных полезных ископаемых - сульфидно-флюоритовых, флюорит-бертрацитовых, ураноносных апатитов, амфибол-асбестовых и многих других. Для эндогенных месторождений геохимические ореолы фтора фиксируют зоны окolorудно-измененных пород, включающих фтор-содержащие минералы.

Изучая первичные ореолы фтора на крупных оловорудных месторождениях сульфидно-касситеритового типа, В.Д.Барсуков и А.Г.Волосов [10] разработали принципиально новый геохимический метод прогнозиро-

вания оруденения на глубину и обнаружения слесных рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях. Этот метод может быть надежным и эффективным для прогнозной оценки оруденения олова на глубину и отбраковки рудных зон.

Н.И.Сафронов, М.А.Лапц, С.С.Мещеряков [168] показали широкие перспективы использования галоидов (йода и брома) для поисков глубоко-козалегающих месторождений. Фтор, по их данным, образует менее протяженные ореолы. По соотношению ореолов можно не только составить представление о качественном составе источника рудного тела, но и дать его количественную оценку.

Много работ опубликовано о закономерностях распределения фтора в гранитоидах и определении их связи с рядом рудных элементов - бериллием, бором, литием [1, 107].

Ж.Обер [146] на примере альбит-мусковитовых гранитов, содержащих минералы олова, бериллия, ниобия, тантала, показал, что вокруг гранитных куполов с высокой рудоносностью нередко образуются значительные ореолы рассеяния фтора, которые могут служить поисковыми признаками для обнаружения месторождений такого типа.

В.И.Рабинович [160], исследуя сульфидно-никелевые оруденения в ультраосновных породах Печенги, выявил прямую корреляционную связь между количеством фтора в околорудном ореоле и количеством никеля в эпигенетических рудах и, таким образом, показал возможность обнаружения никелевых руд по первичным ореолам фтора.

На примере месторождений флюорита скрытого типа Таскайнарского флюоритоносного поля А.В.Коплусу, Л.С.Пузанову, М.А.Зубову и В.Э.Туманяну [103] удалось выявить первичные мультипликативные ореолы оруденения и дать рекомендации по поискам и разведке. Наряду с положительными ореолами фтора и других элементов А.В.Коплус и М.А.Зубов [101] изучали отрицательные первичные ореолы в районе Южного Таскайнара и показали возможность их практического использования при глубинных поисках флюоритового оруденения. Работами Э.Я.Жовинокского [55-59] были раскрыты широкие возможности использования гидрогеохимических и литогеохимических наложенных ореолов фтора при поисках плавикового шпата и других полезных ископаемых.

Опытными-методическими работами по изучению форм нахождения фтора в геохимических ореолах, развитых в почвах над скрытыми полиметаллическими месторождениями Рудного Алтая, С.В.Григорья, В.Г.Чернышев и др. [45] установили, что по отношению фтора валового и фтора подвижного к углероду над рудными телами и зонами полиметаллических месторождений фиксируются контрастные геохимические ореолы.

За последние 30 лет значительно увеличилась область применения фтора и его соединений — в качестве окислителя ракетного топлива, разделителя изотопов урана, составной части химического лазера, в отдельных отраслях химической промышленности, металлургии и других. Практически нет такой отрасли промышленности, где бы не использовался фтор.

В связи с возросшими потребностями многих отраслей промышленности во фторе перед геологами поставлены задачи по увеличению минеральной базы этого важного вида сырья. Поэтому неудивительно, что в настоящее время в год публикуется примерно около 120, а за последние 30 лет — более 3 тыс. работ, касающихся только геохимии фтора. Поэтому в нашем обзоре даже кратко невозможно осветить результаты всех исследований по геохимии фтора за последние годы.

Фтор образует соединения со всеми элементами периодической системы Менделеева. Поэтому в природе он не встречается в виде простого вещества, а либо образует минералы, в которых является одной из главных составных частей (например, фториды), либо входит в них в виде изоморфной примеси, замещая близкие ему по размерам ионных радиусов анионы  $OH^-$  и  $O^{2-}$  (соответственно 0,133 и 0,136 нм).

В настоящее время известно около 180 минералов, содержащих фтора до 1 % и более. Среди них самое большое значение имеют фториды, в которых насчитывается более 30 минеральных видов (табл. 1). Почти все эти минералы в природе встречаются редко, а рудные концентрации фтора образуют в основном флюорит ( $CaF_2$ ) и криолит ( $Na_3AlF_6$ ), имеющие высокие содержания фтора (соответственно 48,67 и 54,30 %). Фториды характеризуются ионным типом связи и представляют собой минералы легких металлов с большими радиусами ионов и малыми зарядами. К ним относятся натрий, калий, кальций, магний и редкие земли. В двойных солях фтор связывается с литием, барием, стронцием, иттрием, кремнеземом и группой  $MH_4$ . Кроме фторидов встречаются минералы, в которых фтор находится в качестве изоморфного элемента. Это фосфаты (фторapatит), силикаты (слюды), карбонаты и другие минералы с высоким содержанием фтора.

Наибольшее значение имеют флюорит, криолит и апатит.

Флюорит содержится во многих породах. Его промышленные месторождения связаны со средне- и низкотемпературной гидротермальной и гидротермально-метасоматической деятельностью. Генетическим индикатором часто служит форма кристаллов, упрощение которой происходит при переходе от более высокотемпературного к средне- и низкотемпературному процессам, от октаэдрической модификации к кубической.

Флюорит уникален по разнообразию окраски и люминесценции. О.А.Красильщикова, А.Н.Таращан, А.Н.Платонов [117] установили, что комбинация центров ионов цериевой подгруппы типична для зеленых флюоритов из месторождений, имеющих щелочную геохимическую специализацию, и акцессорного флюорита из щелочных пород (гидротермальные месторождения Западного Забайкалья, скарновые рудопроявления Памира), акцес-

Т а б л и ц а 1. Фториды

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Авогадрит	$(K, Cs) [BF_4]$	60,36 (43,98)*	60,36
Барарит	$(NH_4)_2 [SiF_6]$	64,00 (64,00)	-
Беггильдит	$Na_2 Sr_2 Al_2 [F_9 / PO_4]$	33,06 (31,60)	31,00
Веберит	$Na_2 Mg [AlF_7]$	55,76 (57,76)	55,07 57,58
Вильмомит	$NaF$	45,24 (45,24)	44,2- 45,3
Гагаринит	$NaCaYF_6$	33,00 (42,86)	-
Геарксутит	$Ca [Al(F, OH)_6 H_2 O]$	42,68 (52,75)	40,20- 42,68
Гидратит	$K_2 [SiF_6]$	51,76 (51,75)	51,90
Заварицкий	$BiOF$	7,77 (7,79)	4,33
Иттрофлюорит	$(Ca, Y)_2 (F)$	(37,07)	41,64
Кароббит	$KF$	32,70 (32,70)	-
Кридит	$Ca_3 [(Al(F, OH, H_2 O)_6)_2 / SiO_4]$	30,88 (45,76)	30,30- 32,09
Криолит	$Na_3 [AlF_6]_x$	54,4 (54,30)	53,85- 55,04
Криолитионит	$Na_3 Li_3 [AlF_6]_2$	61,33 (61,33)	58,75- 60,69
Криптогалит	$(NH_4)_2 [SiF_6]$	64,00 (64,00)	63,29- 63,35
Малладрит	$Na_2 [SiF_6]$	60,62 (60,62)	60,62
Накалькийит	$NaCaYF_6$	(42,86)	-
Нейборит	$NaMgF_3$	54,64 (54,64)	-
Оксифторид свинца	$Pb_2 F_2 O$	(8,11)	-
Пахнолит	$NaCa [AlF_6] H_2 O$	51,34 (51,33)	50,79- 51,94
Прозопит	$Ca [Al(F, OH)_4]_2$	31,92 (61,78)	28,00- 35,01
Ральстонит	$(Na, Mg) Al_5 [F(OH)]_{19} 2,6 H_2 O$	41,76 (62,48)	39,36- 57,68
Селлаит	$MgF_2$	60,98 (60,99)	60,59- 61,63

Окончание табл. 1

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Стенонит	$Sr_2 Al [F_3 / (CO_3)]$	26,59 (26,59)	27,13
Тихоненковит	$(Sr, Ca) [AlF_4(OH)]_2 \cdot H_2O$	37,65 (37,65)	33,88
Томоенолит	$NaCa [AlF_6] \cdot H_2O$	51,34 (51,34)	50,08- 50,65
Усовит	$Ba_2 Mg [Al_2 F_7]$	(39,24)	39,80
Ферручит	$Na [BF_4]$	69,22 (69,22)	69,22
Флюорит	$CaF_2$	48,67 48,8 (48,67)	46,30- 49,10
Флюоцерит	$CeF_3$	29,00 (28,91)	19,40- 29,44
Улолит	$Na_5 [Al_3 F_{14}]$	57,59 (57,59)	57,16- 57,81
Чухровит	$Ca_2 Al_2 TR [SO_4 / F_{13}]_{10} \cdot H_2O$	30,31	27,88- 29,55
Эльбасолит	$H_2 Na [AlF_6]$	47,08 (47,07)	46,98- 47,90
Ярлит	$Na Sr_2 Al_2 (F, OH)_{11}$	45,29 (42,32)	43,23- 45,50
Ярославит	$CaAl_2 F_{10} (OH)_2 \cdot H_2O$	(45,65)	46,90

Примечание: в скобках приведено максимальное теоретическое содержание фтора. При этом учтены все изоморфно замещаемые элементы, а для расчетов взяты их средние содержания.

сорного флюорита из альбитизированных фойлитов и мариуполитов района Приазовья. Комбинация центров ионов иттриевой подгруппы характерна для флюоритов из месторождений, имеющих геохимическую специализацию кислого и нормального типа; акцессорных из гранитов и гранитных пегматитов (Приазовье, Волынь, Казахстан) и из гидротермальных месторождений, локализованных в гранитах (Восточное Забайкалье).

Флюориты характеризуются разнообразным набором элементов-примесей: *Mn, Co, Cr, Ce, Nd, Eu, Cd, Tb, Dy, Er, Yb, La*, а также *Si, Al, Mg, Fe, Ti, Ca, Pb, Na, K, Ge, Ag* и других. Было установлено [102], что к примесям, содержание которых меняется во флюоритах из месторождений различного генезиса, должны быть отнесены *Ga, Ge, Y, Yb*.

**Криолит**  $Na_3AlF_6$  - редкий аксессуарный минерал, встречается в альбитрибекитовых гранитах и метасоматитах Казахстана, Украины, Тувы и других районов. Известно единственное крупное месторождение в западной Гренландии (Ивигдугт).

**Апатит**  $Ca_5[(PO_4)_3(OH, F, Cl)]$  - наиболее распространенный в природе фторсодержащий минерал (фтороapatит), имеющий экзогенное и эндогенное происхождение. В магматических (щелочные нефелиновые комплексы) и осадочных (фосфориты и др.) образованиях он может быть основным породообразующим минералом. Апатит щелочных пород характеризуется максимальным содержанием фтора (до 3 %).

#### Фтор в горных породах

Содержание фтора в земной коре колеблется от 0,025-0,10 %. При сравнении кларков различных элементов можно сказать, что фтор относится к довольно распространенным элементам и в количественном отношении превосходит  $Zn, Si, Pb$ . Однако в зависимости от геохимического поведения фтора в различных геохимических процессах меняется и распределение его в геосферах земли. Средние содержания фтора (в %) в магматических породах разного типа получены А.П.Виноградовым [30]:

Породы	Содержание фтора, %
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, широксениты)	$1 \cdot 10^{-2}$
Основные (базальты, габбро, пикриты, диабазы)	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Средние (диориты, андезиты)	$5 \cdot 10^{-2}$
Кислые (граниты, липариты, риолиты)	$8 \cdot 10^{-2}$

Подобные определения проводились А.А.Беусом, А.И.Грабовской, Н.В.Тихоновым [16]. В.К.Корренс [106] отмечает некоторое увеличение содержаний фтора в глубинных породах по сравнению с эффузивными. Максимальное содержание фтора установлено в кислых породах, минимальное - в ультраосновных.

Содержание фтора в изверженных породах получены К.К.Таркяну, К.Х.Ведсполом [239]:

Породы	Содержание фтора, %
Ультраосновные	$1 \cdot 10^{-2}$
Базальтовые	$4 \cdot 10^{-2}$
Гранитоиды	
богатые Ca	$5,2 \cdot 10^{-2}$
бедные Ca	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Сиениты	$1,2 \cdot 10^{-1}$

В магматических породах носителями фтора являются флюорит, апатит, слюды, амфибол, шпексенны и другие минералы. Биотит и роговая обманка — это главные концентраторы фтора во всех типах магматических пород. Как отмечают авторы [43], наибольшее влияние на степень насыщения биотита фтором оказывает железистость и концентрация лития.

Граниты по содержанию фтора могут быть различными. Наиболее обогащены им лейкократовые и аляскировые граниты: 0,10–0,85 % [148], менее — аплиты и аплитовидные граниты (среднее содержание 0,098 %).

Анализ образцов биотит-мусковитовых гранитов [228] (Центральная Португалия) позволил установить, что в биотите фтора содержится 26 %, в мусковите 32, хлорите 1, платиоклазе 5,6 и калиевом полевоом шпате 2,5 %.

Отмечается обогащенность фтором магматических образований щелочного ряда. Содержание его в сиенитах [106] колеблется от 0,05 до 0,40 %.

Средние содержания фтора в недифференцированных долеритах и базальтах составляют соответственно  $340 \cdot 10^{-4}$  и  $310 \cdot 10^{-4}$  % [4].

В породах одинаковой основности содержание фтора прямо коррелируется со щелочностью, что характерно для базальтов. Установлено [157] закономерное снижение содержания фтора в вулканических породах, кристаллизовавшихся при высокой активности вод. Геохимическое поведение фтора в магматическом, пегматитовом, собственно гидротермальном процессах детально рассмотрено в работе [148].

### Фтор в биосфере

"Биосфера — чрезвычайно сложная динамическая система с большим числом случайных факторов и вероятностным характером многих процессов" [154].

К биокосным системам относятся почвы, коры выветривания, осадочные породы, подземные и поверхностные воды, атмосфера и т.д. Для них характерно сочетание биогенной физико-химической и механической миграции. Биогеохимические процессы, а также производственная и бытовая деятельность людей обуславливают миграцию, рассеивание и концентрацию фтора в биосфере (рис. 1).



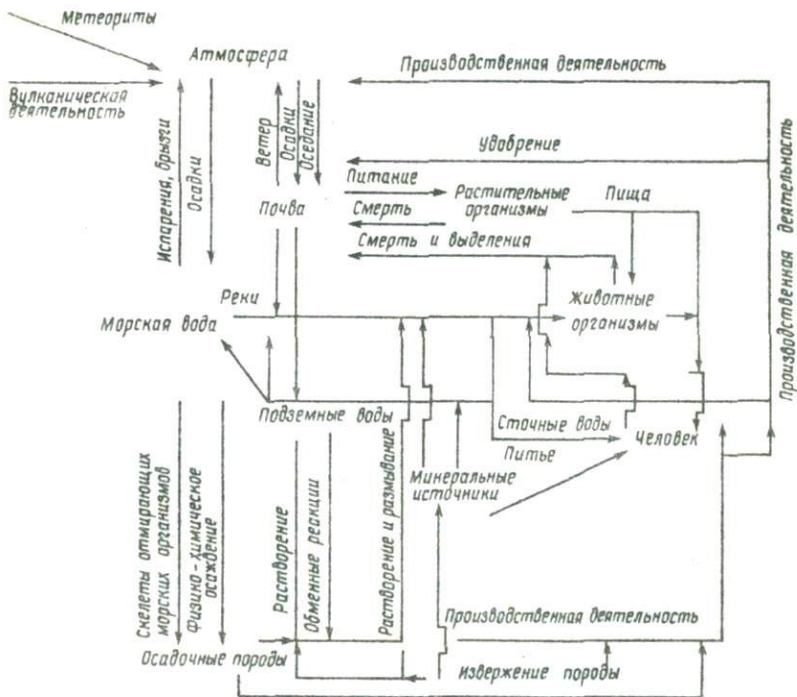


Рис. 1. Круговорот фтора в биосфере [35]

### Фтор в почвах

Почвы – это первая биокосная система, открытая наукой. Изучению геохимии фтора в почвенных отложениях посвящены работы А.П.Виноградова [29], В.В.Даниловой [47], В.А.Ковды [86]. "Почва – наиболее активная сфера геохимических процессов. Действительно, из всех компонентов ландшафтов она занимает особое положение... Почва – это геосфера гумусообразования и формирования различных органических кислот" [126].

Содержание фтора в почвах, согласно А.П.Виноградову, колеблется от 0,003 до 0,032, среднее 0,02 % [30]. Для Молдавии и юго-западной части Украины характерны более высокие значения: 0,015 – 0,069% [55]. Эти территории можно отнести к биогеохимическим провинциям с повышенным содержанием фтора.

Минеральный, химический и механический составы почвообразующих пород интенсивно влияют на условия рассеивания и концентрации фтора

в почвенных горизонтах. Основную роль в накоплении фтора в почвенных отложениях играют процессы сорбции его глинистыми минералами, гидроксидами и органическими веществами. Отмечается тесная связь между кислотностью почвы и ее способностью удерживать фтор [233]. Наиболее сильное поглощение фтористых соединений на кислых почвах (рН 4,5).

Большое значение для распределения фтора играют физико-химические показатели почв. Например, почвенные отложения с большим содержанием глинистой фракции более обогащены фтором, чем супесчаные.

Т а б л и ц а 2. Закономерности распределения фтора в почвах Молдавии и юга Украины [54]

Рельеф	Количество проб	Среднее содержание фтора, %
Водораздел	531	0,0386
Пойма	45	0,0380
Терраса	17	0,0340
Берег реки	12	0,0368
Склон водораздельного плато	36	0,0276

Т а б л и ц а 3. Распределение фтора в почвах в вертикальном разрезе [28]

Характеристика почв	Глубина, см	Содержание фтора, %
Глинистый обыкновенный чернозем	0-5	0,020
	24-32	0,017
	80-88	0,015
Суглинистый чернозем	0-5	0,024
	45-50	0,013
	100	0,015

5060  
Источником фтора в почве служат фторсодержащие минералы, вулканические газы, атмосферные осадки, минеральные удобрения. Наиболее распространенным источником накопления его в почвах служат фосфатные удобрения. По имеющимся данным при среднем содержании фтора 200 мг на 1 кг почвы при внесении суперфосфата количество его увеличивается на 1,3-4,5 %.

Фтор, поступающий из атмосферы, растворяется в почвенном растворе и распределяется в корневой зоне [231]. Мобильность фтора в почвах в значительной степени зависит от кинетики обмена между фтором раствора и адсорбированным или осажденным фтором. Растворенный в почвенном растворе фтор увеличивает подвижность органического вещества почв и вымывание железа и алюминия. Однако степень этого влияния зависит от типа почв [150].

Исследования содержания фтора в почвах показали, что существуют определенные закономерности в его распределении как по площади, так и в вертикальном разрезе.

Содержание фтора в почвах поверхностного слоя рассмотрено на примере юго-западной части Восточно-Европейской платформы [55]. Установлено, что в почвах, отобранных с глубины 0,1 м, его содержание составляет 0,037 % и в значительной степени связано с подстилающими породами. Участки с повышенным содержанием его в верхнем почвенном

слое (более 0,07 - 0,08 %) могут быть связаны с зонами тектонических нарушений или с областями разгрузки глубинных подземных вод.

Необходимо отметить, что содержание фтора в почвах контролируется также положением последних в рельефе. Наиболее высокие содержания фтора характерны для почв водораздельных участков, меньшие - для почв террас и пойм. Это объясняется различием минерального состава почв: в первом случае развиты преимущественно глинистые, во втором - песчаные. Более низкие содержания фтора в почвах на склонах водоразделов объясняются возможным выщелачиванием его атмосферными осадками (табл. 2).

Анализ распределения фтора в почвах в вертикальном разрезе подтверждает точку зрения А.П.Виноградова об уменьшении его содержания с глубиной [54] (табл. 3).

Накоплению фтора в верхних горизонтах способствует высокое содержание в них органического вещества.

#### Фтор в гидросфере

Кларк фтора в гидросфере равен  $1,3 \cdot 10^{-4}$  %. Закономерности распределения фтора, а также геохимическое поведение его в водах различного состава на территории Советского Союза достаточно широко освещены в литературе. Особенно необходимо отметить исследования С.Р.Крайнова [111-113], в которых приводятся не только данные о закономерностях распределения фтора в различных типах подземных вод, но и выводы о геохимическом поведении его в подземных водах. Последнее имеет значение для районов фторсодержащих месторождений и горно-складчатых областей, а также для других структур земной коры.

Низкие концентрации фтор-иона (до 0,5 мг/л) отмечаются в большинстве поверхностных источников - реках, озерах. Подземные воды богаче фтором, чем поверхностные. Например, содержание фтор-иона в водах Украины, по данным Р.Д.Габовича [35], таково:

Тип воды	Максимальная концентрация фтор-иона, мг/л
Поверхностные	0,8
Колодезные	5,6
Артезианские	13,0

Колебания концентраций фтора в поверхностных водах обычно незначительны (мг/л): в реках Днепр 0,11-0,20, Днестр 0,09-0,31, Десна 0,07-0,32. Так же невелики и сезонные колебания его: в реках Днепр 0,09-0,266, Рось 0,12-0,178, Сула 0,31-0,45, Кж. Буг 0,17-0,3 [36].

Реки гумидных ландшафтов обычно содержат 0,2 мг/л фтора [154].

В реках аридных ландшафтов содержание его повышено, поскольку влияют процессы испарения.

Главным источником фтора для океанов служит надводный и подводный вулканизм. Содержание фтора в воде морей и океанов колеблется от 0,8 до 1,4 мг/л.

По данным ряда исследователей, содержания фтора в морской воде таковы: 1,3 мг/л [41], 1,4 [105], 0,03-1,35 [223].

В иловых водах Мирового океана содержания фтора колеблются от 0,0012 до 0,0052 г/т (среднее 0,0027 г/кг). При этом в иловых водах глинистых и известковых осадков содержания его выше (0,0032-0,0033 г/кг), чем в водах красных глин (0,0024 г/кг). Более высокие содержания (0,0039 г/кг) определены в иловых водах из осадков, обогащенных вулканогенным материалом [206].

На концентрацию фтора в подземных водах оказывает влияние множество факторов: концентрация его в горных породах, формы нахождения фтора, климатические ландшафты, минерализация воды, ее химический состав, температура, давление и многие другие. Естественно, учесть все элементы такой сложной системы, как природная вода, и выяснить их влияние на геохимическое поведение фтора очень трудно.

#### Фтор в осадочных породах

Среди осадочных образований наибольшие концентрации фтора отмечены в глинах; в песках и карбонатных породах они близки по значениям, в эвапоритах минимальны (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Распространение фтора в осадочных породах по данным различных исследователей, %

Порода	К.Таркян, К.Велспол [240]	А.П.Вино- градов [30]	А.А.Беус, А.И.Грабов- ская,Н.В.Ти- хонова [16]	А.Б.Ронов, А.А.Ярошев- ский [163]
Глины, сланцы	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$
Пески, песчаники	$2,7 \cdot 10^{-2}$	-	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Карбонатные	$3,3 \cdot 10^{-2}$	-	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Эвапориты	-	-	-	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Почти все осадочные породы характеризуются высоким содержанием слюдистых и глинистых минералов. Распределение в них фтора обусловлено первичным содержанием его в слодах материнских пород, а также степенью эпигенетического преобразования и гидратации.

Фтор в глинистых породах концентрируется преимущественно в монтмориллоните и гидрослюдах [105]:

Минерал	Содержание фтора, %
Каолинит	0,0260-0,24
Галлуазит	0,018
Бентонит	0,41
Гидрослюда	0,58
Серпидат	0,03-0,18

Минеральный анализ, например, осадочных пород юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы показал [55], что основными носителями фтора являются флюорит, фосфаты, слюды и глинистые минералы. Наибольшие количества этого элемента связаны с тремя последними, так как флюорит развит локально (только в случаях образования рудных скопелений).

В глинистых минералах содержания фтора таковы: минимальны (менее 0,005 %) - в каолинитах, максимальны (1,1 % и более) - в монтмориллонитах. Глинистые минералы в осадочных породах представлены ассоциациями, которые в различных количественных соотношениях состоят в основном из каолинита, монтмориллонита, гидрослюда и хлорита.

Т а б л и ц а 5. Результаты определений фтора в осадочных породах Восточно-Европейской платформы [162]

Порода	Условия образования	Содержание фтора, %
Глины	Аридные континентальные	0,088
	" лагунные	0,106
	" пелагические	0,065
	Гумидные континентальные	0,060
	" прибрежно-морские	0,077
Пески	" пелагические	0,082
	Аридные лагунные	0,052
	" прибрежно-морские	0,062
Карбонаты	Гумидные прибрежно-морские	0,044
	Аридные лагунные	0,070
	" прибрежно-морские	0,040
	" пелагические	0,050

Средние содержания фтора в карбонатных породах осадочных формаций юго-запада Восточно-Европейской платформы [54] составляют (в %): в известняках 0,056, доломитах 0,078, мергелях 0,103, в малу 0,044.

Распределение фтора в бассейнах седиментации в значительной степени определяется климатическими факторами [162] (табл. 5).

Закономерности распределения фтора в различных осадочных и осадочно-вулканогенных формациях обусловлены литолого-фациальными условиями их формирования и стратиграфическим положением.

## Фтор в атмосфере

Фтор постоянно присутствует в атмосфере (0,02 - 0,4 части на миллиард частей воздуха; об этом в 1960 г. писал Чолах) и в атмосферных осадках - дожде, снеге (0,05 - 0,5 мг/л [36]). Источники его поступления различны. Это газовые эманации в виде  $HF$ ,  $SiF_4$ , а также пылевидного пирокластического материала, приносимые в периоды вулканической активизации. Так, Готье в 1916 г. во время извержения Везувия определил в воздухе фтора до 0,11 мг/л. В дымах вулканов Гавайских островов содержание  $HF$  до 2,5 %.

Среднее содержание фтора в 100 г воздушно-сухого песка составляет 4,1 мг [14]. Ежегодно в атмосферу с вулканическими газами поступают сотни тонн фтористого водорода, часть фтора попадает из морей и океанов, часть - с поверхности континентов.

Огромные массы фтора поступают в виде газообразных соединений и пыли из районов различных промышленных предприятий - алюминиевых, суперфосфатных и многих других. По данным Р.Д.Габовича [34], значительные количества фтора поступают в атмосферу в результате сгорания каменного угля, часто содержащего до 500 мг/кг фтора.

В атмосферных осадках, собранных различными метеорологическими станциями Советского Союза, содержания фтора составляют  $n \cdot 10^{-6}$ , изредка  $n \cdot 10^{-5}$  % [34].

## Фтор в живом веществе

Эффект деятельности живого вещества за весь период геологической истории огромен. Живые организмы являются фактором, определяющим геохимию верхней части земной коры. Живое вещество в среднем содержит  $5 \cdot 10^{-4}$  % фтора, что свидетельствует о его низкой биофильности - 0,007 [152].

В растениях фтора меньше, чем у животных: у наземных животных его значительно меньше, чем у морских (в костях и зубах первых фтора примерно в 10 раз меньше, чем в костях и зубах вторых).

В растениях фтор находится в виде органических и неорганических соединений. Фторорганические соединения в природе почти не встречаются [71]. Исключение составляют несколько видов африканских кустарников, содержащих сильно токсичную фторолеиновую кислоту, которая используется туземцами при изготовлении отравленных наконечников стрел. Содержание фтора в различных типах растений колеблется в широких пределах: 0,10 - 3,0, максимальные содержания отмечены в злаковых (в ржи 1,4 - 2,7, овсе 1,1 - 2,9 мг/кг), а также в их продуктах [36]. Аномальные содержания фтора (до 226 мг/кг) определены в пшенице в ра-

йоне флюоритовых месторождений. Во фруктах фтора  $\approx 10^{-1}$  мг/кг, в овощах его меньше.

Многие исследователи отмечают значительные концентрации фтора в листьях растений. Наибольшие содержания его определены в листьях чая - до 197,3 мг/кг [224]. При экстракции фторсодержащих соединений из листьев чая в водной фазе оказывается больше фтора, чем в органической. На основании этого сделано предположение, что фтор присутствует в листьях чая в виде неорганических соединений. Особенно много его в некоторых растениях, произрастающих в вулканических районах, например в листьях чая из района г. Сакурадзима в Японии [134].

Геохимическое поведение фтора в природной системе определяется группой многочисленных внутренних и внешних факторов. Мы остановимся лишь на некоторых, играющих, на наш взгляд, особую роль. Это процессы растворения, адсорбции, десорбции и комплексообразования, в том числе с органическим веществом.

Исследование условий миграции фтора в природных системах имеет большое теоретическое и практическое значение. В последние годы появилось много работ, свидетельствующих о важности физико-химического подхода к решению геохимических проблем. Несмотря на сложность природных процессов, можно проследить закономерности во взаимоотношениях химических элементов в них. Эти закономерности выражаются с помощью физико-химических законов.

Основные принципы моделирования физико-химических взаимодействий в системе  $CaF_2$  - растворы, а также результаты моделирования описаны в работе [115]. В основу были положены современные представления о формах переноса элементов в подземных водах в виде комплексных соединений.

Растворимость флюорита непосредственно связана с процессом комплексообразования ионов растворяющегося вещества с ионами растворителя. Растворимость твердой фазы возрастает пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений [166].

Расчет форм нахождения элементов в конкретных водах был выполнен для околонейтральных и щелочных ( $pH$  6,8 - 9,2) относительно маломинерализованных ( $M = 0,7 - 5,8$  г/л) фтороносных подземных вод нижнесарматского и верхнемелового горизонтов Молдавии по программе, разработанной на кафедре МГУ Ю.В. Шваровым [203]. При расчетах были использованы свободные энергии ионов и нейтральных молекул в водных растворах. Результаты расчета показали, что основными формами нахождения фтора в этих водах являются  $F^-$ ,  $MgF^+$ ,  $CaF^+$ ,  $NaF^0$  (табл. 6). Содержание комплексов  $MgF^+$ ,  $CaF^+$ ,  $NaF^0$  при  $pH$  7-9 - незначительно и составляет меньше 15 %, но может возрастать с увеличением отношения  $\alpha_{Me} / \alpha_{F-2}$  - мол/л, по данным работы [63].

В связи с этим при расчетах основных форм миграции фтора необходимо проводить учет комплексообразования, поскольку не



менее 10-20 % интересующего нас элемента мигрирует в форме моноядерного комплекса  $ML_n$ .

Формы водной миграции фтора еще до конца не выяснены как в отношении неорганических соединений фтора, так и соединений его с органическим веществом.

В последнее время становится все более очевидным, что при геохимическом анализе поведения элементов в растворах нельзя рассматривать только комплексные соединения с однородными лигандами. Весьма вероятным является вхождение в координационную сферу комплексных лигандов, т.е. образование разнолигандных комплексов.

Т а б л и ц а 6. Результаты машинного расчета форм нахождения элементов в подземных водах [112]

Компонент	Интервал изменения моляльных концентраций компонентов	Компонент	Интервал изменения моляльных концентраций компонентов
$H^+$	$6,600 \cdot 10^{-10} - 1,939 \cdot 10^{-7}$	$CaSO_4^0$	$5,644 \cdot 10^{-6} - 1,856 \cdot 10^{-3}$
$OH^-$	$6,773 \cdot 10^{-8} - 2,053 \cdot 10^{-5}$	$Mg^{2+}$	$2,889 \cdot 10^{-5} - 6,124 \cdot 10^{-5}$
$F^-$	$4,402 \cdot 10^{-5} - 7,368 \cdot 10^{-4}$	$MgOH^+$	$2,749 \cdot 10^{-9} - 1,098 \cdot 10^{-5}$
$HF^0$	$1,541 \cdot 10^{-10} - 7,110 \cdot 10^{-5}$	$MgF^+$	$5,922 \cdot 10^{-7} - 1,793 \cdot 10^{-5}$
$Cl^-$	$1,604 \cdot 10^{-3} - 5,155 \cdot 10^{-2}$	$MgCl^+$	$5,690 \cdot 10^{-7} - 3,228 \cdot 10^{-4}$
$H_2CO_3^0$	$6,484 \cdot 10^{-6} - 2,78 \cdot 10^{-3}$	$MgCO_3^0$	$1,414 \cdot 10^{-6} - 1,356 \cdot 10^{-3}$
$HCO_3^-$	$4,454 \cdot 10^{-3} - 2,873 \cdot 10^{-2}$	$MgHCO_3^+$	$5,696 \cdot 10^{-6} - 5,078 \cdot 10^{-4}$
$CO_3^{2-}$	$2,700 \cdot 10^{-6} - 6,855 \cdot 10^{-1}$	$MgSO_4^0$	$2,835 \cdot 10^{-6} - 2,075 \cdot 10^{-3}$
$H_2SiO_4^0$	$2,255 \cdot 10^{-7} - 1,022 \cdot 10^{-4}$	$Na^+$	$5,581 \cdot 10^{-3} - 8,209 \cdot 10^{-2}$
$H_4SiO_4^0$	$1,998 \cdot 10^{-4} - 5,953 \cdot 10^{-4}$	$NaF^0$	$1,837 \cdot 10^{-7} - 1,594 \cdot 10^{-6}$
$SO_4^{2-}$	$4,675 \cdot 10^{-4} - 1,578 \cdot 10^{-2}$	$NaCl^0$	$2,835 \cdot 10^{-7} - 9,533 \cdot 10^{-5}$
$HSO_4^-$	$1,336 \cdot 10^{-10} - 1,665 \cdot 10^{-7}$	$NaHCO_3^0$	$1,340 \cdot 10^{-5} - 8,210 \cdot 10^{-4}$
$Ca^{2+}$	$3,457 \cdot 10^{-5} - 3,074 \cdot 10^{-3}$	$NaCO_3^-$	$2,534 \cdot 10^{-7} - 1,866 \cdot 10^{-4}$
$CaOH^+$	$1,148 \cdot 10^{-10} - 3,268 \cdot 10^{-7}$	$NaSO_4^-$	$1,770 \cdot 10^{-5} - 1,547 \cdot 10^{-3}$
$CaF^+$	$1,367 \cdot 10^{-7} - 3,55 \cdot 10^{-6}$	$B(OH)_3^0$	$6,737 \cdot 10^{-5} - 9,164 \cdot 10^{-4}$
$CaCl^+$	$2,024 \cdot 10^{-6} - 7,325 \cdot 10^{-5}$	$B(OH)_2^-$	$2,001 \cdot 10^{-6} - 4,951 \cdot 10^{-4}$
$CaCO_3^0$	$1,027 \cdot 10^{-6} - 6,217 \cdot 10^{-4}$	$B_2(OH)_2^-$	$6,115 \cdot 10^{-4} - 4,731 \cdot 10^{-10}$
$CaHCO_3^+$	$2,443 \cdot 10^{-6} - 1,230 \cdot 10^{-4}$	$BF(OH)_2^-$	$6,167 \cdot 10^{-10} - 1,382 \cdot 10^{-7}$

Кратко рассмотрим основные работы, которые сыграли большую роль в развитии теории равновесия в растворах, а также в изучении геохимии фтора в природных водах.

Прошло 115 лет с тех пор, как Н.Гульдберг и П.Вааге сформулировали закон действующих масс, однако исследования равновесий в растворах стали развиваться практически только в первой половине XX в.

Теория диссоциации электролитов Арениуса и знание закона действующих масс являются необходимым условием для понимания сложных равновесий комплексообразования.

Я.Бьеррум [24] разработал общий метод определения и расчета констант устойчивости комплексов.

В растворе, содержащем ион металла (М) и лиганд ( $L$ ), может находиться не один комплекс, а целая серия. Для определения состава и устойчивости их можно использовать методы растворимости и потенциометрии.

Открытие стеклянного электрода очень упростило измерение pH и ознаменовало собой дальнейшее развитие в исследовании равновесий комплексообразования. Появились публикации с огромным числом данных по равновесиям в растворах. Необходимо отметить работу Ф.Россоти и Х.Россоти [164], которая является классическим руководством по изучению равновесий комплексообразования, и К.Б.Яцимирского и В.П.Васильева [218]. В работе [164] довольно полно представлен математический аппарат теории ступенчатого комплексообразования и способы вычисления констант устойчивости по данным физико-химических методов. Более углубленно химический аспект комплексообразования в растворах отражен в книге М.Бека [15].

Советские исследователи применили новые физические методы — ЭПР и ЯМР — для изучения комплексообразования в растворах [184, 133].

Работами И.В.Таванавара, Э.Н.Дейчмана, А.К.Бабко, К.Б.Клейнера, И.П.Алимарина и др. [178, 6, 3] было положено начало изучению комплексных соединений фтора с различными элементами и переноса элементов в виде фторидов в эндогенных растворах и природных водах. На основании химических, минералогических, геохимических и физико-химических данных [214] была определена устойчивость фторидных и хлоридных комплексов в геохимических процессах. При этом учитывались химический состав минералов (фториды или хлориды?) и их число; наличие того или иного элемента в виде изоморфной примеси в природных фтористых или хлористых минералах; данные геохимии о возможных формах переноса при геохимических процессах тех химических элементов, для которых в природе не известны фтористые или хлористые соединения; использование физико-химических констант, позволяющих судить о различной устойчивости фторидных и хлоридных комплексов, а также других соединений (рис. 2).

Также было установлено [8], что генетическая связь редкоземельных элементов (РЗЭ) и элементов-комплексообразователей с фтором объясняется образованием как простых, так и сложных комплексов. Комплексообразованию способствует увеличение pH гидролиза элементов, и вслед-

ствие этого – миграции этих элементов в постмагматических растворах. В условиях нейтрализации и повышения щелочности растворов происходит разрушение сложных фторидных комплексов и РЗЭ могут образовывать целый ряд минералов – моноцит, смирновскит, ортит и другие.

Комплексообразование зачастую может быть единственным фактором, определяющим общую концентрацию растворяющегося флюорита. При растворении флюорита ионы могут ассоциировать друг с другом, образуя комплексы как моноядерные, так и более сложной природы.

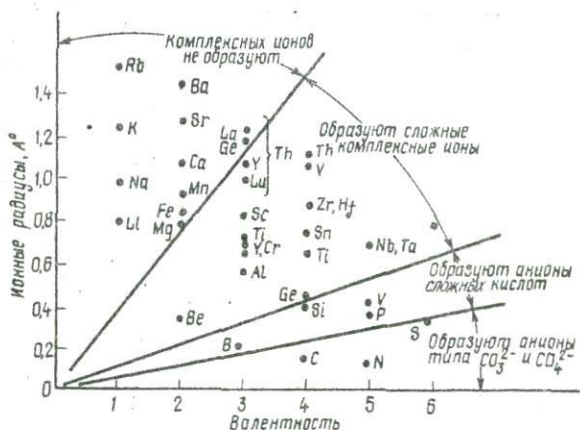


Рис. 2. Положение элементов, образующих сложные комплексы на диаграмме ионных потенциалов [214]

Необходимо отметить, что с ростом температуры [166] и увеличением констант устойчивости всех фторидных комплексов увеличивается вклад каждого из них, а также расширяются поля устойчивости.

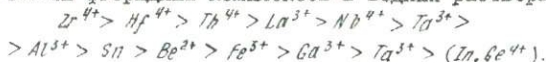
#### Физико-химический анализ состояния фтора в водных растворах

Фторид-ион, являясь сильным лигандом, может образовывать комплексы с элементами-комплексообразователями, которыми в природных водах являются *Mg*, *Be*, *Al*, *Sc*, *Y*, *La*, *Ce*, *Zr*, *Nb*, *Ta*, РЗЭ. Это усиливает его миграционную способность.

Фтор образует соединения почти со всеми элементами периодической системы Менделеева. Наименее устойчивы фторидные комплексы элементов, расположенных в начале и в конце периодической таблицы, наиболее – находящиеся во втором периоде II и III групп. Малая устойчи-

вость элементов, расположенных в начале периодов, объясняется зарядом центрального иона, который не обеспечивает достаточных сил для взаимодействия их с ионами фтора.

А.К.Бабко [5] была установлена последовательность ионов металлов в ряду прочности фторидных комплексов в водных растворах:



Наиболее прочными должны быть комплексы высокозаряженных ионов малого размера (например, фторидный комплекс циркония).

Естественно, что формы переноса фтора в виде комплексов с металлами в геохимических процессах определяют миграционную способность химических элементов. Высокое сродство фтора со многими металлами приводит к образованию слабодиссоциируемых фторидных соединений различного состава. Фторид-ион, обладая достроенной электронной оболочкой и малым радиусом, образует прочные комплексные соединения преимущественно с ионами металлов центра периодической системы.

Процесс комплексобразования ионов с фторид-ионами осложняется наличием гидроксид-ионов, которые оказывают конкурирующее действие.

В системах  $Me^{n+} - H_2O - F^-$  устанавливается сложное равновесие. Изучено влияние гидроксид-иона на устойчивость монофторидных комплексов  $Al, Be, Fe, Ti, Zr$  методом потенциметрического измерения концентрации фторид-иона. Установлено, что в интервале  $pH$  4,5 - 9,5 при температуре +19°C ни одно из рассмотренных соединений не разрушается полностью [198].

По классификации А.И.Перельмана [154], фтор по интенсивности водной миграции ( $K_f = n \cdot 10^n$ ) относится к подвижным анионогенным элементам.

Для характеристики форм нахождения элементов в определенной равновесной системе зоны гипергенеза необходимо знать ее окислительно-восстановительный потенциал, концентрацию ионов, температуру, а также термодинамические данные комплексов, которые присутствуют в данной системе. При расчете форм нахождения металлов в природных водах, а также условий образования флюорита были использованы физико-химические расчеты, изложенные во многих работах по исследованию равновесий в растворах [200, 15, 164].

Количественные соотношения между всеми ионами, входящими в состав комплекса, определяются константами устойчивости соответствующих комплексов. В современной научной литературе понятие "комплекс" используется для обозначения молекулярных органических комплексов, ионных ассоциатов и собственно комплексов металлов - координационных соединений, в которых можно выделить центральный атом и лиганды [200].

## Расчет полей преобладания фторидов металлов

в системе  $Me^{+n} - H_2O - F^-$

Остановимся на основных характеристиках физико-химических величин, которые использованы для расчетов полей преобладания фторидных комплексов металлов в системе  $Me^{+n} - H_2O - F^-$ .

В условиях химического равновесия количественные соотношения между всеми ионами, входящими в состав комплекса, определяются константами устойчивости соответствующих комплексов. В общем виде для простой системы (такой как  $Me_{n-1} + F_n \rightleftharpoons MeF_n$ ) константы устойчивости характеризуются уравнением

$$K_n = \frac{[MeF_n]}{[Me_{n-1}][F_n]},$$

а соответствующую полную константу устойчивости  $\beta_n$  можно представить уравнением

$$\beta_n = [MeF_n] / [Me][F_n]^n.$$

Между полной константой устойчивости  $\beta_n$  и ступенчатыми константами устойчивости существует соотношение:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n.$$

Реакция в растворе  $Me + F_n \rightleftharpoons MeF_n$  должна быть записана в более строгой форме:

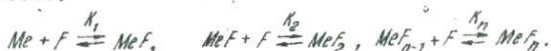
$Me$  (растворитель) $_m + F_n$  (растворитель) $_l \rightleftharpoons MeF_n$  (растворитель) $_{n+(m+l-n)}$  растворитель,

т.е. при определении общих констант устойчивости необходимо учитывать сольватацию всех трех частиц  $Me$ ,  $F_n$  и  $MeF_n$ . В этом случае константа равновесия этой реакции определяется уравнением

$$K_{MeF_n} = \frac{[MeF_n (H_2O)_{m-1}^0][H_2O]}{[Me (H_2O)_m^{n+}][F_n]}.$$

Выражение  $[MeF_n (H_2O)_{m-1}^0][H_2O]$  обычно называют константой устойчивости или условной константой устойчивости. Величина  $[H_2O]$  известна как ушаковочная часть константы устойчивости, ее можно пренебречь, так как рассматриваются разбавленные растворы.

Проанализируем взаимодействие катиона металла  $Me$  и лиганда  $L$  (в нашем случае  $F^-$ ). При постоянной ионной силе имеет место следующее равновесие:



Определив нашу систему, можно написать уравнение материального баланса для общих концентраций частиц, содержащих металл и фторид-ион:

$$Me_{общ} = [Me] + [MeF] + [MeF_2] + \dots + [MeF_n],$$

$$F_{общ} = [F] + [MeF] + 2[MeF_2] + \dots + n[MeF_n].$$

Функция  $\bar{n}$  показывает среднее число фторид-ионов, присоединяющихся к металлу  $Me$  и определяется следующим выражением:

$$\bar{n} = \frac{\text{общее количество связанного лиганда}}{\text{общее количество металла}} = \frac{[F_{общ}] - [F]}{[Me_{общ}]}$$

Преобразуя уравнение, получим

$$\bar{n} = \frac{[MeF] + 2[MeF_2] + \dots + n[MeF_n]}{[Me] + [MeF] + [MeF_2] + \dots + [MeF_n]}$$

или

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n [MeL_n]}{[Me] + \sum_{n=1}^N [MeF_n]}$$

где  $N$  — максимальное координационное число металла. Подставив в это выражение полную константу устойчивости  $\beta_n$  и сделав алгебраические преобразования, получим выражение

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n \beta_n [F]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [F]^n}$$

Из этого выражения следует, что функция  $\bar{n}$  зависит только от концентрации свободного фторид-иона и не зависит от  $Me_{общ}$ ,  $F_{общ}$  и от концентрации свободного иона металла. Для любого фторидного комплекса системы переменную  $\alpha_n$ , которая является степенью образования, можно определить с помощью выражения

$$\alpha_n = [MeF_n] / [Me] \text{ для } n = 0, 1, 2, \dots, N.$$

Связь между  $\alpha_n$  и константами устойчивости определяется выражением

$$\alpha_n = \frac{\sum_{n=1}^N \beta_n [F]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [F]^n}$$

С помощью этой функции можно определить относительную долю каждой из форм, присутствующих в растворе. В наших расчетах мы рассматривали систему  $Me^{n+} - H_2O - F^-$ , т.е. общая концентрация металла в растворе определялась уравнением

$$Me_{общ} = [Me] + [MeF] + \dots + [MeF_n] + [MeOH] + \dots + [Me(OH)_m].$$

Если в исходное уравнение подставить значение констант  $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$  и сделать алгебраическое преобразование, то получим выражение

$$Me_{общ} = [Me] [1 + \beta_1 [F] + \dots + \beta_n [F]^n + \beta'_1 [OH] + \dots + \beta'_m [OH]^m].$$

Если принять, что  $Me_{общ}$  составляет 100 %, то

$$[Me] = \frac{100}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [F]^n + \sum_{m=1}^{m=N} \beta_m [OH]^m}$$

а соответственно процент каждого фторидного комплекса выразится формулой

$$[MeF_n] = \frac{100 \beta_n [F]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [F]^n + \sum_{m=1}^{m=N} \beta_m [OH]^m}$$

Константы нестойкости фторидных комплексов металлов и гидроксидов или обратной им константы устойчивости (приложение 2) были рассчитаны по взаимосогласованным значениям изотермических потенциалов образования ионов в стандартных условиях ( $\Delta G_{298}^{\circ}$ ) [142] по уравнению  $\Delta G_{298}^{\circ} = -1,364 \lg K$ , где  $\Delta G_{298}^{\circ}$  — стандартная энергия реакции, равная  $\sum \Delta G_{\text{прод.реак.}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{исх.прод.}}^{\circ}$ . Проведенный таким образом расчет является приближенным, так как при этом не учитываются многие факторы, которые уже были рассмотрены

Т а б л и ц а 7. Количество фторкомплексов элементов-комплексобразователей (в %) в водах с разными pH ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )

Элемент	Концентрация (моль/л)	pH среды						
		2	4	6	8	10	12	14
$Al^{3+}$	$10^{-5}$	100	100	47,3	-	-	-	-
	$10^{-4}$	100	100	100	-	-	-	-
	$10^{-3}$	100	100	100	2,16	-	-	-
	$10^{-2}$	100	100	100	100	-	-	-
$Be^{2+}$	$10^{-5}$	91,5	90,1	25,2	-	-	-	-
	$10^{-4}$	99,4	99,4	99,4	-	-	-	-
	$10^{-3}$	100	100	100	11,01	-	-	-
	$10^{-2}$	100	100	100	99,1	1,0	-	-
$Sc^{3+}$	$10^{-5}$	100	100	100	31,1	0,4	-	-
	$10^{-4}$	100	100	100	99,4	64,97	1,9	0,2
	$10^{-3}$	100	100	100	100	100	100	89,47
	$10^{-2}$	100	100	100	100	100	100	100
$Ce^{3+}$	$10^{-5}$	100	100	100	98,1	61,5	1,5	0,16
	$10^{-4}$	100	100	100	99,8	94,1	13,8	1,5
	$10^{-3}$	100	100	100	100	99,4	61,5	13,8
	$10^{-2}$	100	100	100	100	99,91	94,1	61,5

## Окончание табл. 7

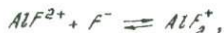
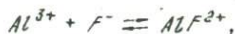
Элемент	Концентрация $f$ (моль/л)	рН среды						
		2	4	6	8	10	12	14
$In^{3+}$	$10^{-5}$	41,4	41,4	41,4	41,4	6,2	0,21	-
	$10^{-4}$	92,0	92,0	92,0	92,0	52,3	4,09	0,11
	$10^{-3}$	100	100	100	100	100	86	37
	$10^{-2}$	100	100	100	100	100	100	100
$Mg^{2+}$	$10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-
	$10^{-4}$	0,63	0,63	0,63	0,63	0,61	0,12	-
	$10^{-3}$	6,0	6,0	6,0	6,0	5,8	1,19	-
	$10^{-2}$	39,1	39,1	39,1	39,1	38,2	10,8	1,4
$Zr^{4+}$	$10^{-5}$	92,0	-	-	-	-	-	-
	$10^{-4}$	100	0,41	-	-	-	-	-
	$10^{-3}$	100	99,9	0,4	-	-	-	-
	$10^{-2}$	100	99,9	100	-	-	-	-

в работе [111]; его можно применять при гидрохимических исследованиях. Таким образом, были получены данные распределения фторидных комплексов для металлов в зависимости от рН и концентрации фторид-иона (табл. 7).



В химических процессах алюминий присутствует только в трехвалентном состоянии. Не меняя своей валентности, он не участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Это - элемент-комплексобразователь и он может находиться в растворах в виде простых катионов и комплексных ионов. По литературным данным [111, 99], формирование комплексных соединений алюминия со фтором происходит в кислых средах.

Как отмечают многие авторы, образование мооядерных бинарных комплексов имеет ступенчатый характер:



Заметим, что приведенные формулы ионов упрощены, так как координационная сфера алюминия должна дополняться молекулами воды, т.е. истинная формула иона  $AlF^{2+}$  должна иметь вид  $[AlF(H_2O)_5]^{2+}$  (координационное число  $Al=6$ ).



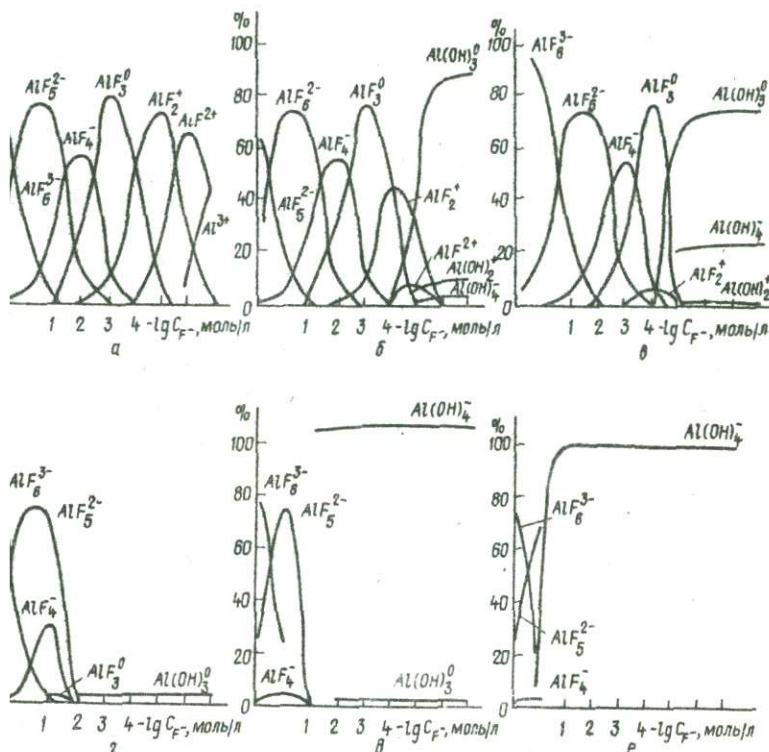
В химической литературе [79] упоминаются следующие комплексы:  $AlF_2^{2+}$ ,  $AlF_2^+$ ,  $AlF_3^0$ ,  $AlF_4^-$ ,  $AlF_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ . Исследованиями последних лет [67] установлено, что увеличения соотношения  $F^-/Al^{3+}$  и pH раствора способствуют образованию отрицательно заряженных комплексов  $AlF_4^-$ ,  $AlF_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ , которые способствуют замедлению процесса перекристаллизации полугидрата сульфата кальция в гипс в воде. Установлено также [99], что до  $pH < 7$  преобладают фторидные комплексы алюминия  $AlF_2^{2+}$ ,  $AlF_2^+$ ,  $AlF_3^0$ , при  $pH = 7$  преобладают  $Al(OH)_3^0$ ,  $Al(OH)_4^-$ , а при  $pH > 7$  -  $Al(OH)_4^-$ . Образование фторидных комплексов

Т а б л и ц а 8. Константы нестойкости фторидных комплексов алюминия

Комплекс	Значение константы	Метод определения константы	Литературный источник
$AlF_2^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	Растворимости	[79]
	$7,4 \cdot 10^{-7}$	Потенциометрический	[218]
	$3,1 \cdot 10^{-5}$	ЯМР	[158]
	$7,4 \cdot 10^{-7}$	Амперометрический	[2]
	$1,04 \cdot 10^{-7}$	Потенциометрический	[218]
$AlF_2^+$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	Растворимости	[79]
	$9,5 \cdot 10^{-6}$	Потенциометрический	[218]
	$2,1 \cdot 10^{-4}$	ЯМР	[158]
	$0,91 \cdot 10^{-5}$	Амперометрический	[2]
	$5,79 \cdot 10^{-6}$	Потенциометрический	[218]
$AlF_3^0$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Растворимости	[79]
	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Потенциометрический	[218]
	$1,4 \cdot 10^{-4}$	ЯМР	[158]
	$9,77 \cdot 10^{-5}$	Потенциометрический	[218]
$AlF_4^-$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	Растворимости	[79]
	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Потенциометрический	[218]
	$1,8 \cdot 10^{-3}$	ЯМР	[158]
	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Потенциометрический	[218]
$AlF_5^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	Растворимости	[79]
$AlF_6^{3-}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	"	Тот же

с алюминием влияет на растворимость фторидов щелочноземельных металлов. Чем меньше константа нестойкости, т.е. чем более прочен комплекс, тем выше растворимость щелочноземельных металлов.

Физико-химические исследования [204] показали постоянство состава и значительную устойчивость комплексных ионов фторидов алюминия в широком диапазоне температур и концентраций. Как отмечается в ра-



3. Соотношение фторидных комплексов алюминия (в %) при температуре 25°C и различных pH:  
 а - 3, б - 6, в - 7, г - 9, д - 10, е - 11

[19], выявленные комплексы алюминия с фтором образуются при 10 г/л. Характеристикой фторидов алюминия служат константы нестойкости. Определением констант нестойкости фторидов металлов занялись многие исследователи. Однако, как видно из табл. 8, в их значениях имеются расхождения, поэтому константы нестойкости фторидных комплексов алюминия были рассчитаны по данным изобарно-изотермических потенциалов.

Опираясь на константы нестойкости, с помощью ЭВМ было рассчитано относительное содержание каждого комплекса в системе  $Al^{3+}-H_2O-F^-$  тервале концентраций фтора  $10^0-10^{-7}$  моль/л в области pH от 1 до 11. Результаты расчета показаны на рис. 3, из которого видно, что с увеличением кислотности среды увеличивается разнообразие простых форм алюминия со фтором.

На рис. 3 также видно, что при концентрациях фторид-иона от  $10^{-3}$  до  $10^{-7}$  моль/л в интервале pH 8-5 преобладает  $AlF_3^0$ ; начиная с pH = 5 преобладают формы  $AlF_2^+$  и  $AlF^{2+}$ , что подтверждается данными других исследователей [11].

Отсюда следует вывод, что фтор мигрирует в природных водах в форме комплексов  $AlF^{2+}$ ,  $AlF_2^+$ ,  $AlF_3^0$ . Как отмечает С.Р.Крайнов [11], в ряду  $Nb^{5+} > Sn^{4+} > Al^{3+} > Be^{2+}$  наибольшее значение должны иметь фторидные комплексы алюминия. По данным К.Е.Клейнера [79], комплексы фтора с алюминием образуются при содержании фтора более  $10^{-7}$  моль/л. По всей вероятности, в природных водах присутствуют комплексы  $AlF_3^0$ ,  $AlF_2^+$  и  $AlF^{2+}$ , которые устойчивы при содержаниях фтора, близких к природным. Как показали исследования [2], реакции между ионами алюминия и фтора в присутствии ионов натрия и калия протекают быстрее, чем в присутствии рубидия и цезия.

### Система $Ga^{3+} - H_2O - F^-$

Галлий относится ко второй подгруппе элементов-комплексобразователей. Максимальные концентрации его отмечаются в кислых и щелочных водах. Как видно из положения его в периодической системе Менделеева, он, вероятно, будет образовывать устойчивые комплексы с фтором.

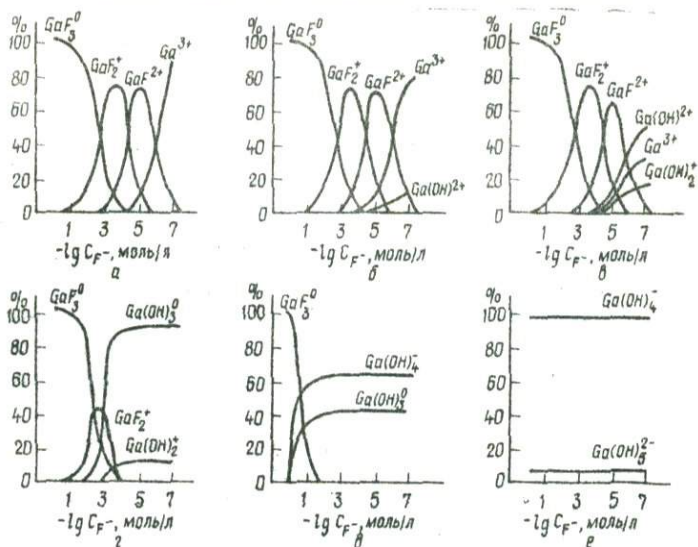
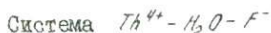


Рис. 4. Соотношение фторидных комплексов галлия (в %) при температуре  $25^\circ C$  и различных pH:  
а - 1, б - 2, в - 3, г - 5, д - 7, е - 9

На основании расчетов процентного содержания фторидов галлия можно сделать вывод, что комплексы галлия с фтором возникают в кислых средах. Как видно из рис. 4, гидролиз начинает играть существенную роль при  $\text{pH}=5$ . В нейтральных водах фторидные комплексы галлия имеют существенное значение только при очень высоких концентрациях фторид-иона в подземных водах.



Торий образует устойчивые комплексные соединения с фтором типа  $\text{ThF}_n^{4-n}$ . Он относится ко второй подгруппе элементов-комплексобразователей [111] и имеет максимальные концентрации в кислых и щелочных водах.

Анионы фтора, имеющие большой ионный момент, вытесняют хлор из хлоридных комплексов тория и образуют более прочные фторидные комплексы [119]. Прочность фторидных комплексов тория увеличивается в ряду катионов  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{C}_3$  вследствие уменьшения их контрполяризирующего воздействия.

С точки зрения возможных форм переноса химических элементов торий по своим свойствам занимает несколько особое положение. Это - типичный литофильный элемент, образующий только оксидные соединения.

В них он бывает только четырехвалентным.

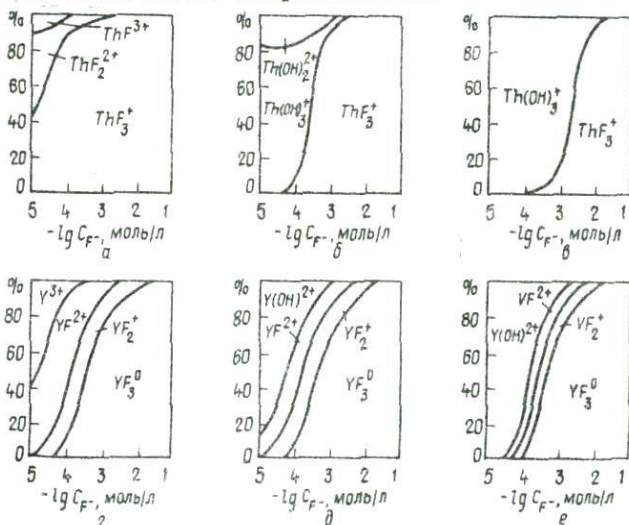


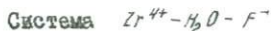
Рис. 5. Поля устойчивости фторидных комплексов тория и иттрия при температуре  $25^\circ\text{C}$  и различных pH: а - 5, б - 7, в - 8, г - 6, д - 10, е - 12

Изучались комплексы состава  $\text{ThF}_3^-$  и  $\text{ThF}_6^{2-}$  [180]. Методами физико-химического анализа [54] установлено образование соединений типа  $\text{K}_3[\text{ThF}]_7$ ,  $\text{K}[\text{ThF}_5]$ ,  $\text{K} \cdot 3\text{ThF}_4$ . Устойчивость их растет с уменьшением поляризующего действия щелочного металла.

Логарифмы констант нестойкости, определенных методом потенциометрии, при ионной силе, приближающейся к нулю ( $\mu = 0$ ), таковы [219]:

Комплекс	$\log K$
$\text{ThF}_3^+$	7,65
	8,44
	8,32
$\text{ThF}_2^{2+}$	5,81
	6,62
	6,48
$\text{ThF}_3^+$	4,51
	4,75
	4,73

Исходя из констант нестойкости, рассчитанных нами (приложение 2), получены соотношения комплексов тория с фтором (рис. 5). Как видно из расчетов, миграционная способность тория повышается в кислых средах.



Цирконий относится к элементам-комплексобразователям, образующим устойчивые комплексные соединения с  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Константы нестойкости комплексных фторидов циркония методом потенциометрии были определены в работе [22]

$$K_{\text{ZrF}_4} = 1,1 \cdot 10^{-5}, \quad K_{\text{ZrF}_5} = 2,3 \cdot 10^{-5}, \quad K_{\text{ZrF}_6} = 1,0 \cdot 10^{-4}.$$

Общая константа  $(\beta_n) = K_{\text{ZrF}_6}^{2-} = 1,0 \cdot 10^{-36}$ , а также в работе [218] методом распределения между несмешивающимися жидкостями

$$K_{\text{ZrF}_3^+} = 1,1 \cdot 10^{-9},$$

$$K_{\text{ZrF}_2^{2+}} = 3,4 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{\text{ZrF}_3^+} = 1,1 \cdot 10^{-6}.$$

На основании констант нестойкости (приложение 2) рассчитано процентное соотношение моноядерных комплексов циркония с фтором при  $\text{pH} = 1 - 14$  и концентрации  $\text{F}^-$  от  $10^{-7}$  до  $10^0$  моль/л. Результаты показаны на рис. 6.

Из диаграммы видно, что миграционная способность циркония повышается с увеличением кислотности среды, т.е. в форме  $\text{ZrF}_n^{4-n}$  он мигрирует только в кислых средах.

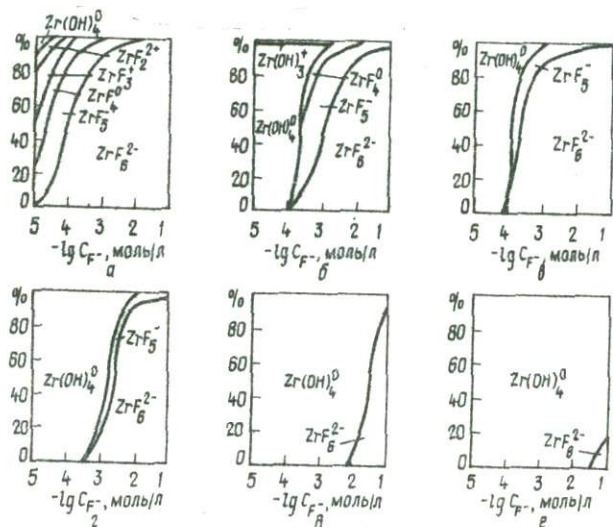
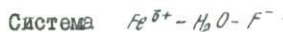


Рис. 6. Поля устойчивости фторидных комплексов циркония при температуре 25°C и различных pH: а - 2, б - 3, в - 4, г - 5, д - 7, е - 8

При обычных для природных вод содержаниях фтора (1-19 мг/л) влияние процессов гидролиза на комплексы циркония с фтором начинается при pH=2,5-3.

Уже в нейтральных средах фториды циркония могут существовать только при очень больших концентрациях фтора (рис.6). В щелочных средах процесс гидролиза подавляет процесс комплексообразования циркония со фтором.



Железо играет ведущую роль во многих гидротермальных системах. Оно широко распространено в термальных водах различных областей. Наиболее характерным компонентом железа является в кислых термах Курило-Камчатской области, где концентрация его достигает 1 г/кг в хлоридных термах и 2,3 - в сульфатных. Кислые термы выносят огромные количества железа, в слабокислых и щелочных термах [13] концентрации его значительно ниже.

Как отмечает А.И.Перельман [154], сернокислые и солянокислые воды с pH, равным 0,5-3,5, богаты Fe, Al и F, поэтому в них могут существовать фторидные комплексы железа.

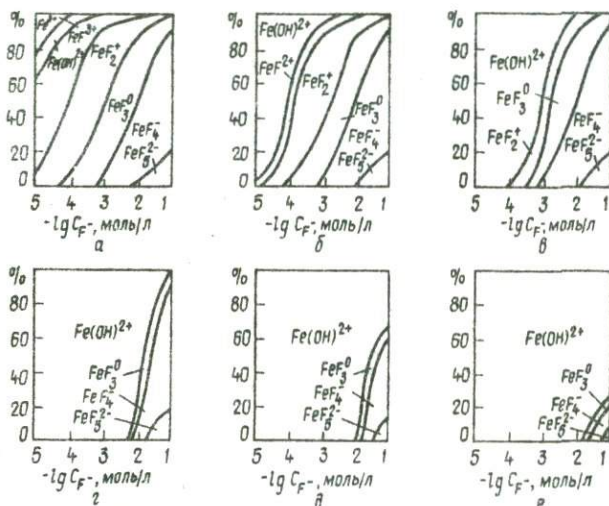
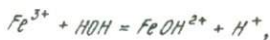


Рис. 7. Поля устойчивости фторидных комплексов железа при температуре 25°C и различных pH: а - 2, б - 4, в - 6, г - 9,5, д - 12, е - 13

В водных растворах фторидных комплексов железа в присутствии избытка HF реализуется следующее равновесие [26]:



$$\lg K_1 = -2,9.$$



$$\lg K_2 = 2,2.$$



$$\lg K_3 = 3,2.$$

Исходя из этих констант, было рассчитано относительное содержание каждой частицы в интервале концентраций HF от 0,1 до 0 М и в области pH от 0 до 14. Расчеты показали, что в области pH от 0 до 8 доля  $\text{FeOH}^{2+}$  мала и ею можно пренебречь, а доля фторидных комплексов превышает 0,99.

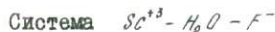
При дальнейшем увеличении pH равновесие в растворах резко смещается в сторону образования  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ . Константы нестойкости фторидных комплексов трехвалентного железа были определены методом потенциометрии [218] и имеют следующие значения (при ионной силе 0,5):  $\text{FeF}^{2+}$   $5,2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{FeF}_2^+$   $9,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{FeF}_3^0$   $1,7 \cdot 10^{-3}$ . Нами были рас-

считаны равновесия в системе  $Fe^{3+} - H_2O - F^-$ . Константы нестойкости приведены в приложении 2. Исходным уравнением для расчета было принято

$$\sum Fe = [Fe^{3+}] \left[ 1 + \frac{[F]}{K_1} + \frac{[F]^2}{K_2} + \frac{[F]^3}{K_3} + \frac{[F]^4}{K_4} + \frac{[F]^5}{K_5} + \frac{[OH]}{K'_1} + \frac{[OH]^2}{K'_2} + \frac{[OH]^3}{K'_3} + \frac{[OH]^4}{K'_4} \right]$$

Результаты расчета представлены на рис. 7.

Как видно из расчета, фторидные комплексы железа в основном могут существовать только в кислых водах при концентрации фторид-иона, близкой к природной. В нейтральных и щелочных средах для существования фторкомплексов железа необходима очень высокая концентрация фтора. Как и алюминий,  $Fe^{3+}$  образует устойчивые комплексы типа  $FeF_n^{3-n}$ . Гидролиз влияет на устойчивость комплексов. Как отмечается в работе [225], гидролиз заметен уже при  $pH = 2$ ; несмотря на значительную устойчивость, указанные комплексы разрушаются при увеличении  $pH$ . Наши данные также свидетельствуют об этом.



В периодической системе элементов скандий находится в главной подгруппе III группы. У иона скандия небольшой радиус: 0,075 нм; скандий является аналогом  $Al$ , но проявляет более основные свойства. Он, как и алюминий, относится к элементам-комплексобразователям.

Формы нахождения отдельных редких элементов, особенно элементов-комплексобразователей, определяются свойствами и содержаниями этих элементов в подземных водах. Особенности поведения ионов скандия в водных растворах определяются его небольшим ионным радиусом.

Скандий — это типичный литофильный элемент. При переходе в ион на его внешней оболочке постоянно имеется восемь электронов, и поэтому он трудно восстанавливается до металла.

Геохимическое поведение иона скандия определяется отношением его заряда к размеру иона, т.е. величиной его ионного потенциала —  $5,84 \cdot 10^{-11}$  [213].

Воды, содержащие большое количество гидрокарбонатного иона, более богаты скандием. Его содержание в водах этого типа достигает 50–60 мкг/л [111].

Переход скандия в карбонатно-натриевые воды объясняется образованием растворимых двойных карбонатов скандия и щелочных металлов [21].

Для скандия характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и образования растворимых компонентов. Поведение иона скандия в водных растворах описано в работе Л.Н.Комиссаровой [97]. Автор вы-



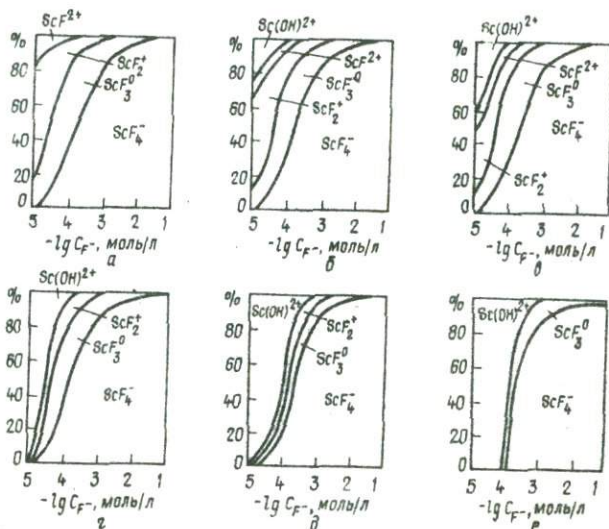
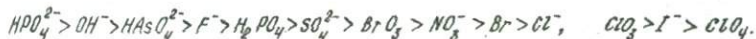


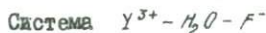
Рис. 8. Поля устойчивости фторидных комплексов скандия при температуре 25°C и различных pH: а - 4,5; б - 7; г - 7,5; д - 10; е - 12

деляет ряд неорганических лигандов, выражающих способность иона скандия к образованию катионных комплексов:



Большое сходство ионов скандия и фтора определяет повышенную устойчивость фторидных комплексов скандия.

На рис. 8 показаны результаты машинного расчета относительного содержания фторидных комплексов скандия в системе  $\text{Sc}^{3+} \text{OH}^- - \text{F}^-$ . На диаграммах видно, что скандий может существовать в кислых водах и в щелочных. Процесс гидролиза играет существенную роль начиная с pH=10,5.



Комплексообразующая способность иттрия, как и других элементов-комплексообразователей, увеличивается с увеличением электроотрицательности, уменьшением основности и произведения растворимости (ПР) гидроксида.

Как отмечает С.Р.Крайнов [111], наиболее вероятными аддентами для комплексообразования РЗЭ являются  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{F}^-$ . Комплексообраз-

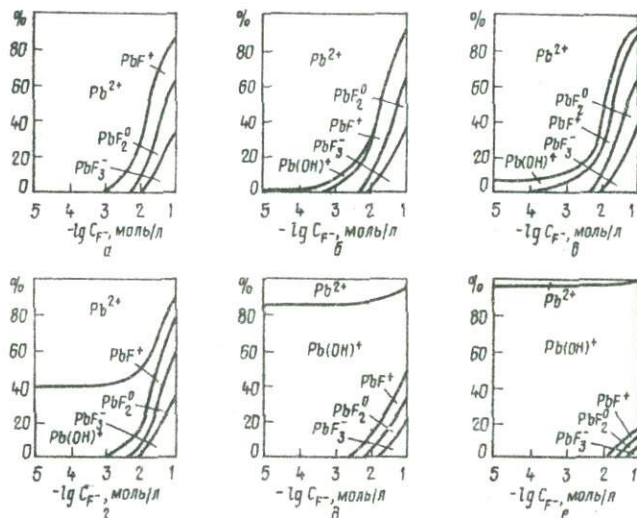


Рис. 9. Поля устойчивости фторидных комплексов свинца при температуре 25<sup>0</sup>С и различных рН: а - 3, б - 4, в - 5, г - 6, д - 7, е - 8

зование предохраняет иттрий от полного гидролиза и повышает его миграционную способность.

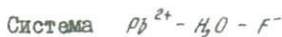
Установлены [98] условия образования и выделены кристаллические саморастворимые основные фториды Sc, Y, La состава  $MeF_n(OH)_{3-n} \cdot n \cdot H_2O$  ( $n = 1$  или 2). Методом рН-потенциометрии были определены [219] логарифмы констант нестойкости фторидных комплексов иттрия, которые соответственно равны  $YF^{2+}$  4,81,  $YF_2^+$  3,73,  $YF_3^0$  3,60. Содержания каждого фторидного комплекса иттрия в зависимости от рН и концентрации фторид-иона показаны на рис. 5.

Для расчета было принято исходное уравнение

$$\sum Y = [Y] \left[ 1 + \frac{[F^-]}{K_1} + \frac{[F^-]^2}{K_2} + \frac{[K]^{3-}}{K_3} + \frac{[OH^-]}{K_4'} \right].$$

Согласно диаграмме, гидролиз иттрия сдвигается в область щелочной среды. При этом с увеличением концентрации фтора степень закомплексованности иттрия возрастает.

Гидролиз фторкомплексов иттрия начинает играть существенную роль при рН > 10 и концентрации фторид-иона  $10^{-5}$  моль/л.



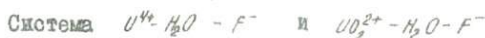
Свинец является 18-электронным элементом-комплексообразователем, благодаря чему он имеет способность к образованию многочисленных раст-

воримых комплексных соединений с неорганическими и органическими соединениями подземных вод.

Фториды свинца образуются только при очень высоких концентрациях фтора ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  моль/л) в условиях кислой среды, начиная с  $\text{pH} < 5$ . Это видно из диаграмм устойчивости, построенных на основании машинного расчета.

Исходным уравнением для расчета было принято

$$\sum \text{об} = [\text{Pb}^{2+}] \left[ 1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_1} + \frac{[\text{F}^-]^2}{K_2} + \frac{[\text{F}^-]^3}{K_3} + \frac{[\text{OH}^-]}{K'_1} + \frac{[\text{OH}^-]^2}{K'_2} + \frac{[\text{OH}^-]^3}{K'_3} \right].$$



Экспериментальные данные о формах нахождения урана в подземных водах весьма ограничены, что объясняется методическими трудностями определения. По данным М.Б.Серебряковой [169], почти весь уран (95–98 %) находится в виде комплексного иона.

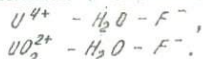
Расчетным методом [123] было установлено, что основной формой существования урана в большинстве природных вод является уранил-карбонатный комплекс.

Содержание урана в водах зависит от  $\text{pH}$  и  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ , количества растворенных в воде  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , состава руд и их проницаемости и др., [170]. В ряде работ приведены данные по исследованию взаимодействия ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  с ионами  $\text{F}^-$  [179], что позволило рассчитать константы диссоциации соединений методом растворимости:

$$\begin{aligned} K\text{UO}_2\text{F}^+ &= 1,06 \cdot 10^{-4}, \\ K\text{UO}_2\text{F}_2^0 &= 1,32 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Как отмечают авторы, комплексные ионы типа  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$  и  $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$  малоустойчивы и для их существования необходима очень высокая концентрация  $\text{HF}$  в растворе, т.е. процесс образования комплексного иона при ограниченной концентрации ионов фтора проходит по ступеням. Сначала образуется ион  $\text{UO}_2\text{F}^+$ , а затем  $\text{UO}_2\text{F}_2^0$ . Если в природных водах имеется достаточная концентрация фторид-иона, то с ним, очевидно, могут образовываться комплексы урана.

Константы нестойкости, приведенные в приложении 2, получены по расчетным данным [14] 298. Определение содержания каждого комплекса  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  с фтором выполнено в системах



Результаты расчета представлены на рис. 10, 11. Исходными уравнениями были приняты:

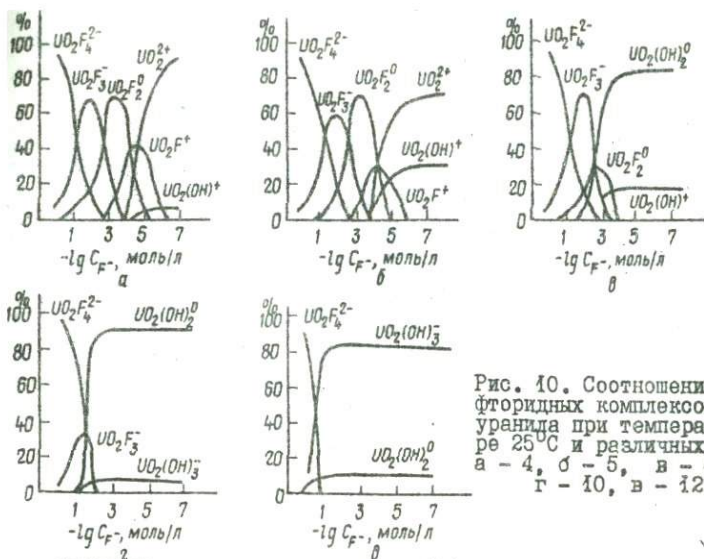


Рис. 10. Соотношение фторидных комплексов уранила при температуре  $25^\circ\text{C}$  и различных pH: а - 4, б - 5, в - 8, г - 10, в - 12.

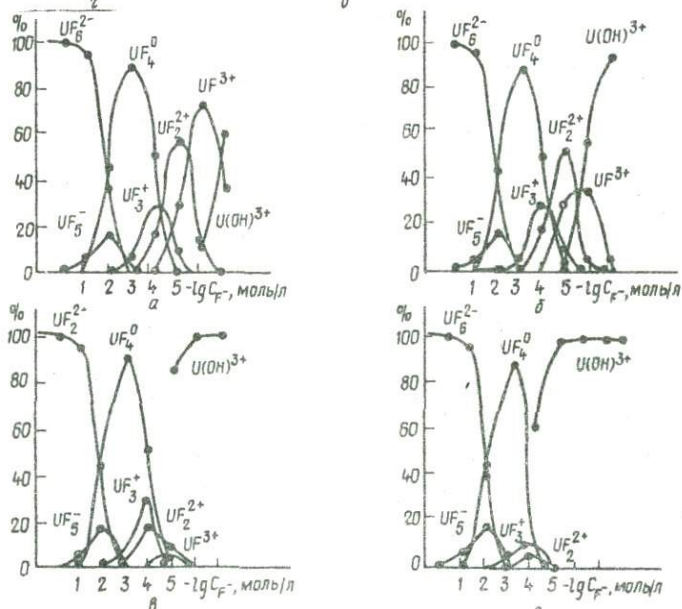


Рис. 11. Соотношение фторидных комплексов урана (в %) при температуре  $25^\circ\text{C}$  и различных pH: а - 7, б - 9, в - 11, г - 13

для первой системы

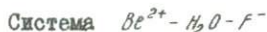
$$\sum U^{4+} = [U^{4+}] \left[ 1 + \frac{[F^-]}{K_1} + \frac{[F^-]^2}{K_2} + \frac{[F^-]^3}{K_3} + \frac{[F^-]^4}{K_4} + \frac{[F^-]^5}{K_5} + \frac{[F^-]^6}{K_6} + \frac{[OH^-]}{K_7} \right],$$

для второй системы

$$\sum UO_2 = [UO_2^{2+}] \left[ 1 + \frac{[UO_2^{2+}]}{K_1} + \frac{[UO_2^{2+}]^2}{K_2} + \frac{[UO_2^{2+}]^3}{K_3} + \frac{[UO_2^{2+}]^4}{K_4} + \frac{[OH^-]}{K_1'} + \frac{[OH^-]^2}{K_2'} + \frac{[OH^-]^3}{K_3'} + \frac{[OH^-]^4}{K_4'} \right].$$

Из рис. 11 видно, что  $U^{4+}$  во фторидных средах мигрирует в форме фторидов, причем комплексобразующая способность иона повышается с увеличением концентрации аддента. Отмечается широкий диапазон миграции фторидов урана как в кислых, так и в щелочных средах.

Уранил может мигрировать в виде фторидов в кислой и нейтральной средах при концентрации фтора, близкой к природной; в щелочных средах фториды уранила существуют только при очень высокой концентрации иона фтора — порядка  $10^{-2}$  моль/л (рис. 10).



Эта система довольно детально рассмотрена в работе Б.Ф. Мипкевича [138]. Геохимическое поведение бериллия в ней описано достаточно подробно, поэтому останавливаться на этом нет смысла. Нами были рассчитаны процентные соотношения фторидных комплексов бериллия (рис. 12). Результаты расчета совпадают с таковыми из работы Б.Ф. Мипкевича [138]. Однако некоторые расхождения в распределении комплексов могут иметь место из-за ввода в систему различных комплексов. Константы нестойкости были рассчитаны по данным Г.Б. Наумова [143]. Как видно из рис. 12, диапазон рН существования фторидных комплексов бериллия довольно широк.

Как показали исследования, при концентрации фтора, близкой к природной, и рН = 6,5–8 миграция фтора в виде комплексов  $MeF_n^{m-n}$  незначительна. В результате экспериментальных исследований, проведенных при изменении концентраций металла и фтора от 0,5 до 50 мг/л и рН = 5,1–6,0, установлено, что процесс комплексобразования в значительной степени обусловлен концентрацией металла в растворе. Так, при постоянной концентрации фтора 1 мг/л и изменении концентрации ванадия от 5 до 20 мг/л на образование фторидов ванадия расходуется соответственно от 46 до 58 % фтора (рис. 13). Образование фторкомплексов металлов происходит при концентрациях алюминия более 0,1, висмута 1,0 и железа 1–2 мг/л. Аналогичная картина отмечается для системы  $U^{5+} - F^-$ .

На образование фторкомплексов иттрия (при концентрации иттрия 5 мг/л) расходуется до 15 % фтора (исходная концентрация фтора

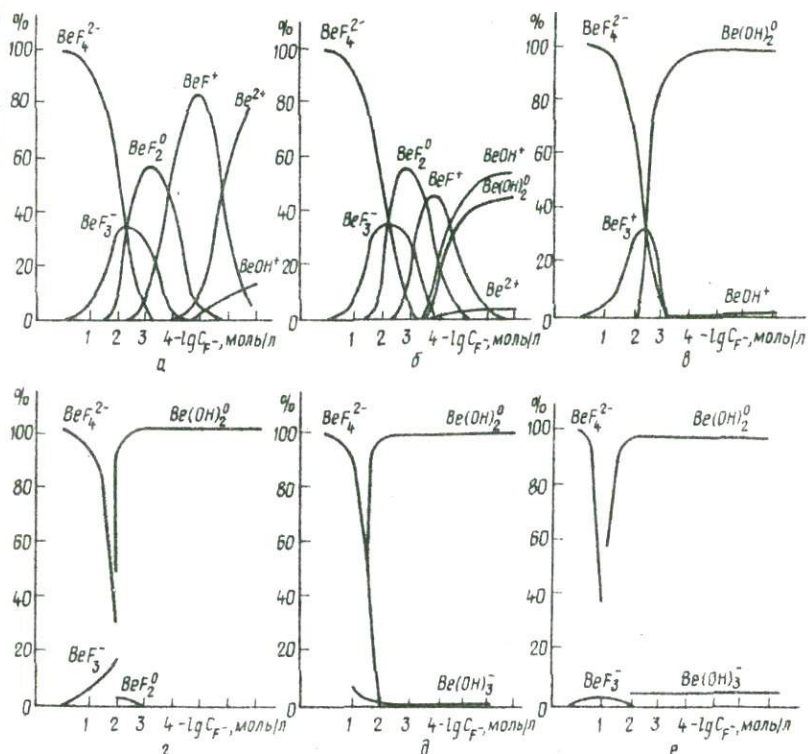


Рис. 12. Соотношение фторидных комплексов бериллия при температуре 25<sup>0</sup>С и различных рН:  
а - 4, б - 6, в - 8, г - 9, д - 10, е - 11

1 мг/л). Увеличение концентрации иттрия до 50 мг/л обуславливает увеличение содержания в растворе фторкомплексов до 80 %.

Частичное образование фторкомплексов с ниобием, иттрием, ванадием происходит при концентрации металла более 0,5 (*Nb*) - 1,0 (*V*) мг/л.

Необходимо отметить, что в последнее время появилось достаточно новых значений констант устойчивости фторидных комплексов металлов. Они определены различными методами, характеристика которых приведена Ф.Хартли, К.Бёргес, Р.Оллок [200]. Наиболее полные данные имеются в работе К.Б.Яцимирского [218] и справочнике [239]. Они относятся в основном к моноядерным фторидным комплексам.

Многие авторы, не разрабатывая моделей комплексообразования, используют электростатические характеристики катионов для построения эмпирических корреляций. Устойчивость фторидных комплексов коррели-

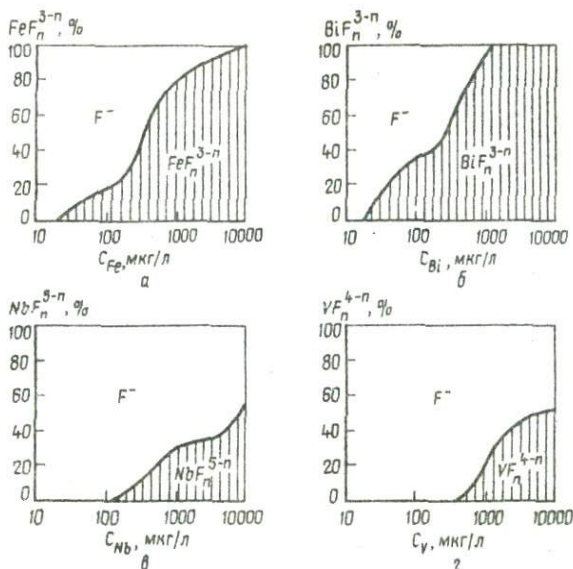


Рис. 13. Зависимость устойчивости фторидных комплексов металлов (а - Fe, б - Bi, в - Nb, г - V) от содержания в растворе металла при концентрации  $F^-$  1 мг/л и  $pH=6$  в стандартных условиях ( $t = 25^\circ C$ ,  $\rho = 9,8 \cdot 10^4$  Па)

руется со значениями  $\alpha_m^2/r_m$  ионного потенциала, где  $\alpha_m$  - заряд иона,  $r_m$  - радиус иона. Было предложено [121] уравнение зависимости констант устойчивости ( $\beta$ ) от электростатических показателей

$$\lg \beta = 6,056 \alpha_m / (r_m + 1,3) + 2,377 \alpha_m (r_m + 1,3)^2 - 4,861.$$

В результате развития новых физико-химических методов появились данные о константах устойчивости комплексов более сложной структуры, что очень важно для понимания геохимического поведения элементов в различных природных системах.

#### Влияние органического вещества на геохимическое поведение фтора

За последние два десятилетия проведено наиболее глубокое изучение состава и содержания растворенных органических веществ (РОВ) в природных водах. Органические вещества, найденные в подземных водах, являются представителями всех химических групп и классов органических соединений. Качественный состав их очень сложен. Установлена химиче-

ская структура всех составляющих гуминовой и фульвокислот (ГК и ФК). Они были классифицированы в шесть групп [236].

Фульво- и гуминовые кислоты составляют 60-80 % РОВ. Содержание ФК, как правило, на порядок выше содержания ГК и для наиболее распространенных типов поверхностных вод колеблется в пределах от 1 до 100 мг/л, т.е. на три-четыре порядка больше содержания неорганических микрокомпонентов.

Высокомолекулярные кислоты, особенно ФК, образуют прочные комплексные соединения с ионами металлов.

Химические реагирующие ГК и ФК контролируются количеством функциональных групп. Наиболее реакционноспособными являются функциональные группы - карбоксильная и фенол-гидроксильная [236].

Анализ ОБ почв и воды показал, что 88 % кислорода в растворенном гумусовом веществе приходится на карбоксильную и фенол-карбоксильную группы. Состояние элементов в природных водах обусловлено сложной совокупностью взаимодействия органических и неорганических веществ, содержащихся в воде.

Так как ГК и ФК содержат свободные функциональные группы, которые являются сильными комплексообразователями, с ними могут комплексоваться ионы металлов. По способности к комплексообразованию с органическими соединениями в подземных водах большинство катионов можно разделить на три группы [25].

К первой относятся ионы кальция (II), стронция (II), а также магния (II). Они могут образовывать с фульвокислотами растворимые комплексные соединения, существующие в подземных водах. Ко второй - ионы алюминия (III), рутения (III, IV) и другие; комплексообразование с ФК способствует увеличению миграционной способности этих элементов. К третьей группе относятся ионы редкоземельных элементов: церия (III), иттрия (III), иттербия (III). В зависимости от pH и соотношения металл-лиганд молекулярной массы ФК они образуют ряд нерастворимых комплексных соединений.

В настоящее время имеются данные по константам устойчивости комплексных соединений, ионов металлов с ФК, которые определялись разными методами [25]. И это дает возможность рассчитывать соотношение форм комплексных соединений в природных водах. Например, для железа (III) и рутения (IV) доля комплексных соединений с РОВ составляет 80-100 %.

Способность к образованию комплексных соединений выявлена и у элементов с резко выраженными аниогенными свойствами - фтора, йода, брома.

Фтор, имея максимальную электроотрицательность, равную 2553 кДж/моль, является типичным аниогенным элементом. Содержание



его в подземных водах изменяется от 0,2 до 10–15 мг/л. Исследование фульватов фторидов ионов с помощью гельфитрации на сефадексах [78] дает возможность утверждать, что в связывании элементов высокомолекулярными кислотами большое значение имеет адсорбционное взаимодействие.

Было показано [112], что фтор связан с ФК в подземных водах, но неизвестен характер этих связей. Вероятны не только прямые связи  $F^-$  - ФК, но и косвенные через металл (ФК- $Me-F^-$ , где  $Me - Al^{3+}, Fe^{3+}$  и т.д.). Термодинамических данных о природных органических соединениях нет, поэтому изучение фтора в комплексе с органическим веществом носит экспериментальный характер.

Знание основных форм миграции фтора в природной водной среде позволяет не только решать вопросы генетического плана, но и усовершенствовать геохимические, в первую очередь фторометрические методы поисков месторождений флюорита и других полезных ископаемых. Особое значение эти исследования могут иметь для фтороносных геохимических провинций - например, для приднестровской части Молдавии и Украины, Приазовья, а также для районов развития месторождений и рудопроявлений флюорита.

Подземные воды таких районов характеризуются повышенными содержаниями фтора ( $n - n \cdot 10$  мг/л), а также металлов, способных образовывать комплексные соединения с фтором, основным конкурентом которого и будет ОВ.

В связи с тем что относительно распространенными металлами подземных вод являются  $Fe(III)$  и  $Al(III)$ , были изучены [63] взаимоотношения их с ФК и ГК в присутствии фтора.

Способность к комплексообразованию ГК и ФК прежде всего определяется количеством функциональных групп, из которых наиболее ответственными за образование комплексов являются карбоксильная и фенолгидроксильная. Устойчивость таких комплексов (с ФК) определялась различными методами [25].

Для решения поставленных задач применялись методы ИК-спектроскопии и спектрофотометрии, с помощью которых установлена связь металла с определенными донорными группами органической молекулы (ИК-спектроскопия) и определена область существования комплексов в зависимости от pH и их соотношения (спектрофотометрия).

Вначале необходимо было установить взаимодействие ФК и ГК с ионами металлов, а также координацию функциональных групп ФК и ГК с металлом. С этой целью были сняты ИК-спектры гуминовых кислот (I) и смеси их с  $Al(III)$ .

При сопоставлении ИК-спектров ГК со спектрами их смесей с  $Al(III)$

при  $\text{pH}=5,6$  было видно (рис. 14), что bathochромное смещение полосы  $1715 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1) до  $1600 \text{ см}^{-1}$  обусловлено участием карбонильного кислорода при образовании хелатного цикла.

Резкое уменьшение поглощения при  $1240-1200 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания

карбоксильной группы) также указывает на участие  $\text{COOH}$ -групп в образовании связи с  $\text{Al(III)}$ . Тот факт, что в комплексе остается поглощение при  $3400-3500 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{OH}$ -групп), свидетельствует, что  $\text{OH}$ -группы не участвуют в образовании связи с  $\text{Al(III)}$ . Последнее

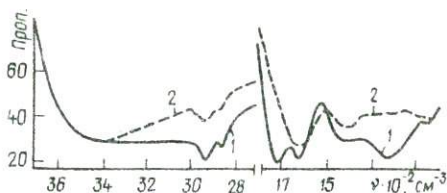


Рис. 14. ИК-спектры гуминовых кислот (1) и комплексного соединения их с  $\text{Al(III)}$  (2) при  $\text{pH} \sim 6$  [63]

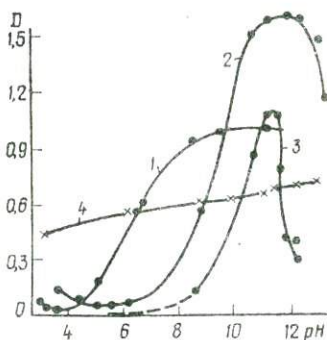


Рис. 15. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) от  $\text{pH}$  при соотношении ИК и  $\text{Fe}$ :  
1 - 2:0,5; 2 - 1:1,25; 3 - 1:1,5; 4 - 1:15 [63]

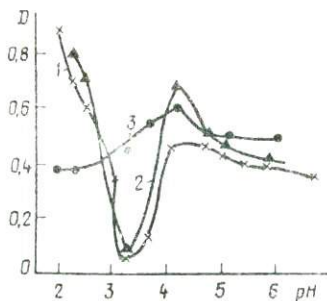


Рис. 16. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) от  $\text{pH}$  для систем:  
1 -  $\text{ФК}-\text{Fe(III)}$ ,  $C_{\text{Fe}} \neq \text{const}$ ; 2 -  $\text{ФК}-\text{Fe(III)}-F$ ,  $C_{\text{Fe}} \neq \text{const}$ ;  
3 -  $\text{ФК}-\text{Fe(III)}-F$ ,  $C_{\text{Fe}} = \text{const}$  [63]

согласуется с кислотно-основными характеристиками  $\text{OH}$ -групп ( $\text{pH} \sim 9,9$ ) и они могут участвовать при более высоких значениях  $\text{pH}$ .

Исследование взаимодействия ИК с  $\text{Fe(III)}$  в зависимости от соотношения  $\text{Fe(III)}$  с ИК и  $\text{pH}$  проведено по изменению оптической плотности ( $D$ ) растворов на приборе *Specord vis* при  $\lambda = 390 \text{ нм}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ .

Ход кривых 1 - 3 на рис. 15 свидетельствует об образовании растворимого комплекса железа с ИК в области  $\text{pH}=6-11,5$ . Наиболее полное образование комплекса происходит при соотношении ИК:  $\text{Fe}$ , равном

1:1,25 и 1,5. Дальнейшее увеличение концентрации  $Fe(III)$  приводит к разрушению комплекса и образованию  $Fe(OH)_3$ .

Поскольку содержание ФК и прочность их комплексов с металлами в подземных водах на порядок выше таковых ИК, были изучены системы ФК- $Fe$  и ФК- $Fe - F$  (рис. 16).

К раствору ФК ( $C_{ФК}=100$  мг/л) объемом 50 мл приливали аликвоты 0,093 раствора  $FeCl_3$ , чтобы pH смеси изменилось на 0,5, и измеряли  $D$  на приборе ФЭК-М.

На рис. 16 (кривая 1) видно, что наибольшее понижение  $D$  происходит при pH=3,5, соотношении ФК/ $Fe$ , равном 5:2, и соответствует образованию нерастворимого комплекса ФК с  $Fe(III)$ . С увеличением концентрации  $Fe(III)$  (понижения pH)  $D$  увеличивается, т.е. происходит разрушение нерастворимого комплекса. В интервале pH=2-3 сосуществуют комплекс ФК с  $Fe(III)$ ,  $FeCl_3$  и свободная ФК.

Т а б л и ц а 9. Изменение оптической плотности ФК в зависимости от количества добавленного  $FeCl_3$  (мл 0,093 и 0,93 н) [63]

Количество $FeCl_3$	pH	Соотношение ФК/ $Fe$	Оптическая плотность ( $D$ )
0,05(0,093 н)	0,25	5/75	0,385
0,07(0,093 н)	0,35	5/40	0,390
0,09(0,093 н)	0,45	4/90	0,428
0,13(0,093 н)	0,65	4/50	0,448
0,19(0,093 н)	0,95	4/00	0,46
0,40(0,093 н)	2,0	3/50	0,128
1,7(0,093 н)	3,5	3,0	0,062
3,0(0,093 н)	4,5	2/90	0,316
5,0(0,093 н)	25	2/75	0,493
1,0(0,93 н)	50	2/50	0,595
3,2(0,93 н)	160	2/20	0,624
10(0,93 н)	503,6	1,95	0,87

Комплексообразование металлов в присутствии в растворе фторид-иона изучалось в системе ФК- $Fe - F$ . Концентрация  $FeCl_3$  изменялась, как и в предыдущей системе (табл. 9), а концентрация фтора была постоянной и равнялась 19 мг/л (рис. 16, кривая 2).

Повышение  $D$  в присутствии фторид-иона на 0,6 в области pH, равной 4-5, связано с образованием растворимого разнолигандного комплекса ФК с  $Fe(III)$  и  $F^-$ ; с увеличением концентрации  $Fe(III)$   $D$  понижается, что можно объяснить разрушением этого комплекса.

Влияние фторид-иона на комплексообразование ФК с  $Fe(III)$  при постоянной концентрации последнего показано на рис. 16 (кривая 3).

В слабосиловой области (pH 5-7) ход зависимости  $D - pH$  (рис.16)

совпадает с кривой I (система ФК - Fe). С понижением pH до 5 D повышается, а при pH < 4 D понижается на 0,25 до значения pH, равном 2. Характер изменения D в этой области можно объяснить так: при pH=5,0 начинается образование разнолигандного комплекса ФК - Fe - F, а понижение D на участке pH=2-4, очевидно, связано с образованием однородного комплекса металла с фтором.

Следовательно, при образовании комплексов ИК с катионами (при pH ~ 6) связь осуществляется с кислородом карбонильной группы и с карбоксильными группами. В кислой области образуется нерастворимый комплекс. Образование же растворимого комплекса ИК с Fe(III) происходит в области pH=6-11. В системе ФК - Fe - F максимальный выход разнолигандного комплекса происходит в интервале pH=3,5-5,0.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о значительной роли ОВ в миграции фтора в природных растворах. При этом в кислых средах (pH=3,5) миграции фтора будут способствовать ФК, образующие разнолигандные, хорошо растворимые комплексы типа ФК - Me - F, в нейтральных и щелочных средах (pH ~ 6-11) - ИК.

#### Растворимость

Растворимость фторидов играет существенную роль при определении условий миграции фтора. Растворимость фторидов и фторсодержащих минералов (при t 18-25°C) изменяется от 839000 (CsF) до 17,86 (CaF<sub>2</sub>) мг/л. Флюорит - наиболее распространенный минерал, часто сопровождающий оруденения гидротермального генезиса, а также контролирующий геохимическое поведение фтор-иона в процессе гипергенеза.

Растворимость флюорита определялась многими авторами. Однако, как видно из табл. 10, экспериментальные данные колеблются в широких пределах. Растворение флюорита имеет сложный характер, поскольку большую роль играет процесс комплексобразования (о чем справедливо отмечалось в работе [132]). Сложный по составу характер равновесных растворов - одна из главных причин расхождений экспериментальных данных о растворимости флюорита. Поэтому было предложено проводить изучение растворимости флюорита в растворах сильной кислоты (HCl), где подавляется гидролиз CaF<sub>2</sub> и фтор связывается в недиссоциируемую форму - HF°. Данные о растворимости используются для определения природы и констант нестойкости фтора в растворах. Например, в работе [233] показано, что растворимость флюорита в растворе HCl возрастает с повышением температуры (до 100°C) при всех значениях ионной силы. При дальнейшем увеличении температуры растворимость флюорита растет

в растворах с содержанием  $NaCl > 1 \text{ M}$  и уменьшается при концентрации  $NaCl < 1 \text{ M}$ . Превышение фактического растворения над рассчитанным обусловлено наличием в растворе комплексов  $HF^0$ ,  $CaF^+$ ,  $NaF$ ,  $CaF_2^0$ .

Нами исследовалось влияние на растворимость флюорита ОВ индивидуальной природы и специфических высокомолекулярных гумусовых веществ. Изучались системы флюорита с добавками ОВ индивидуальной природы ( $CaF_2$  - аспарагиновая кислота,  $CaF_2$  - глутаминовая кислота, а также

Т а б л и ц а 10. Растворимость флюорита в воде и водных растворах электролитов [132]

Метод	Растворяющая среда	$t^{\circ}, C$	Форма $CaF_2$
Весовой	$H_2O, H_2C_2O_4$	18	Реактив
"	$H_2O, H_2C_2O_4$	18	"
Электропроводности	$H_2O$	0-40	Осажденный, природный измельченный
	$H_2O$	15	То же
Растворение в $HCl$	$HCl$	25	Осажденный
Химический анализ	$H_2O$	25	Нет указаний
"	$H_2O, NH_4Cl$	18	Осажденный
"	$HCl$	Комнатная	"
Колориметрический	$H_2O, NaCl, Na_2SO_4, CaSO_4, MgSO_4$	0-100	Природный измельченный
Меченых атомов	$HCl, H_2O$	Комнатная	Осажденный
Химический анализ	$Al(NO_3)_3, Al_2(SO_4)_3, AlCl_3$	25	Природный порошкообразный
"	$HCl, HNO_3$	25	То же, мелкокристаллический
"	$H_2O, NaCl$	20-600 20- $t_3^*$	" измельченный
Потенциометрический	$NaCl, NaNO_3$	25	Осажденный
Метод потери веса, атомно-адсорбционная спектрофотометрия	$HNO_3$	24-70	Природные монокристаллы
Химический анализ	$HF$	10-30	Реактив
Атомно-адсорбционная спектрофотометрия	$H_2O$	23, 25	Природный мелкокристаллический
Потенциометрический	$Ca(NO_3)_2$ + ацетатный буфер	20	Реактив
Химический анализ	$NaClO_4$	25	Природные образцы (размер не указывается)
Потенциометрический	$H_2O, KF, KNO_3$	25	Реактив

\*  $t_3$  - температура кипения солевого раствора.

карбоновые кислоты:  $CaF_2$  - лимонная,  $CaF_2$  - щавелевая и высокомолекулярного ОВ -  $CaF_2$  - гуминовая кислота).

Для установления влияния ОВ на образование сложных органических комплексов исследовалась система  $CaF_2$  - глутаминовая кислота -  $Al_2(SO_4)_3$ .

В системах флюорита с карбоновыми кислотами рН среды равно 4,0-2,0, с аминокислотами 9,0-8,0; в системе  $CaF_2$  -  $Al_2(SO_4)_3$  - глутаминовая кислота рН равно 4,0-5,0.

В результате проведенных исследований установлена зависимость (рис.17) между концентрациями ОВ и фторид-иона в растворе: с увеличением концентрации ОВ увеличивается концентрация фтора.

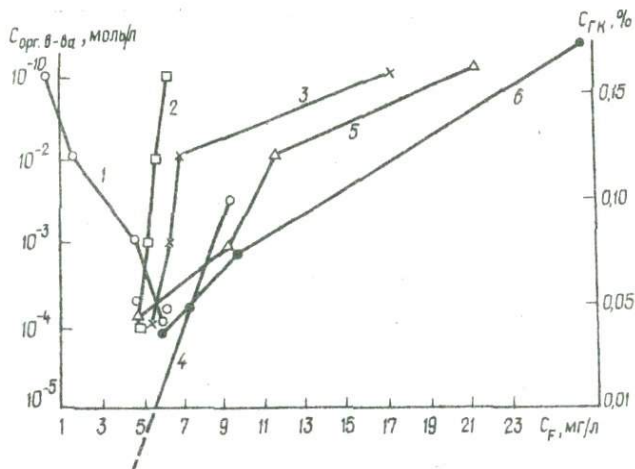


Рис. 17. Зависимость растворимости флюорита от содержания в воде органического вещества:

- 1 - глутаминовая кислота,  $Al_2(SO_4)_3$ , а также кислоты:  
 2 - глутаминовая, 3 - аспарагиновая, 4 - гуминовая,  
 5 - лимонная, 6 - щавелевая [56]

Прямо пропорциональную зависимость увеличения растворимости флюорита от концентрации ОВ можно объяснить образованием устойчивых комплексных соединений аминокислот, карбоновых и гуминовых кислот с ионом кальция. Растворимость флюорита увеличивается в ряду органических кислот щавелевая > лимонная > аспарагиновая > гуминовая > глутаминовая.

Присутствие в системе  $CaF_2$  - глутаминовая кислота сульфата алюминия  $CaF_2$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{глут}} = 10^{-1}$  моль/л и  $CaF_2 = 2$  г (общий объем раствора  $V_{\text{общ}} = 10$  мл) и снижение его концентрации увеличивает содержание в растворе фторид-иона. Происходящие из-

менения можно объяснить тем, что максимальная концентрация сульфата алюминия связывает весь перешедший в раствор фтор (после связывания кальция глутаминовой кислотой). Уменьшение концентрации алюминия в растворе обратно пропорционально концентрации фторид-иона в растворе.

Экспериментальные данные по растворимости флюорита в воде и водных растворах солей дают возможность исследовать кинетику и механизм процессов, контролирующих содержание фтора в природной системе.

В экспериментах, проведенных в ИГЧМ АН УССР совместно с Е.В. Добровольским [48], использовался жильный гидротермальный флюорит из месторождения Дарасун (Забайкалье). Чистота флюорита подтверждена рентгеноструктурным анализом. Кинетика растворения изучалась в дистиллированной воде, растворах хлористого натрия концентрации 0,0017 - 1,0 М, хлористого кальция (0,001-0,05 М) и дигидроортофосфата калия (10 мг/л). Дробленный флюорит (фракция 250-500 мкм) кипятили в 10%-ной соляной кислоте и промывали в дистиллированной воде до отсутствия реакции на хлор-ион. Удельную поверхность измеряли хроматографическим методом тепловой десорбции азота. Навеску флюорита помещали в термостатированный стаканчик с определенным объемом раствора, который перемешивали магнитной мешалкой. Скорость растворения определяли по изменению концентрации фтора в растворе потенциометрически (электрод фторидный  $\text{F}^-/\text{AgCl}$  в паре с хлорсеребряным электродом). Раствор доводили до кипения ( $t \approx 100^\circ\text{C}$ ) в колбе, снабженной обратным холодильником. Из колбы периодически отбирали пробы раствора и быстро охлаждали до температуры  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , при которой измеряли концентрацию.

Результаты работ, проведенных ранее [123], показали, что процесс растворения флюорита в воде при температуре  $18^\circ\text{C}$  лимитируется внешнедиффузионными стадиями. Поэтому при обработке экспериментальных данных использовали известное уравнение диффузионной кинетики

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = ks(C_N - C) = \gamma(C_N - C), \quad (1)$$

где  $C$  - концентрация растворенного вещества в массе раствора,  $C_N$  - концентрация насыщенного раствора,  $k$  - константа скорости диффузии,  $s$  - удельная поверхность растворяющейся твердой фазы,  $\tau$  - время.

Величина  $k$ , зависящая от температуры, концентрации раствора и скорости движения раствора, а также величина  $s$  в течение опыта практически постоянны. Таким образом, учитывая постоянство  $\gamma$ , разделяем переменные

$$\frac{\partial C}{C_N - C} = \gamma \partial \tau. \quad (2)$$

Интегрируя при начальных условиях  $\tau = 0$ ,  $C = 0$ , получим

или

$$-\ln(C_N - C) = kt - \ln C_N \quad (3)$$

$$\ln \frac{C_N}{C_N - C} = kt \quad (4)$$

Результаты четырех опытов, проведенных в воде при  $t=23 \pm 1^\circ\text{C}$  (первый - без перемешивания ( $v_k$ ), остальные - со скоростями перемешивания  $v_1 > v_2 > v_3$ ), показаны на рис. 18 в координатах  $\ln \frac{C_N}{C_N - C} - t$ . Величина  $C_N$  рассчитывалась по экспериментальным данным работы [237].

В каждом опыте с перемешиванием выделяются две стадии растворения флюорита, отличающиеся по скорости растворения на порядок. Ки-

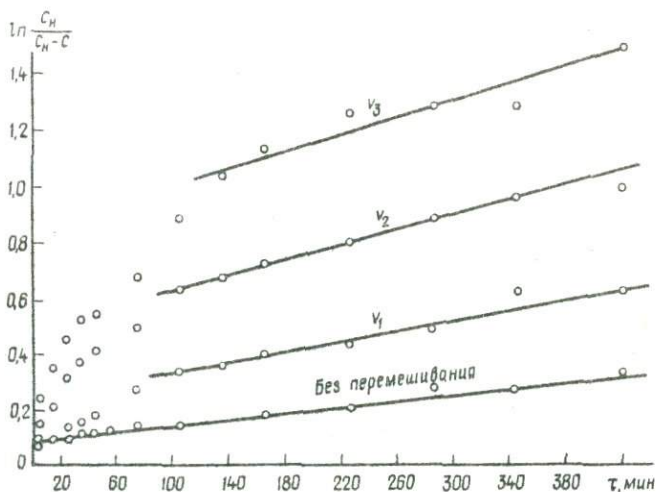


Рис. 18. Проверка применимости уравнения (4) для описания кинетики процесса растворения флюорита в воде при различной скорости перемешивания [48]

нетика каждой стадии удовлетворительно соответствует уравнению (4). Начальная, более быстрая стадия, интерпретируется нами как растворение субмикроскопических частиц флюорита, которые остаются, несмотря на тщательную подготовку образца. В опытах с флюоритом, не образованном кислотой (которые проводились параллельно), эта стадия занимает значительно больше времени.

Скорость растворения флюорита увеличивается с увеличением скорости перемешивания. Константы скорости,  $k$ , рассчитанные по экспериментальным данным, таковы:  $k_1$   $0,24 \cdot 10^{-7}$  м,  $k_2$   $0,43 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_3$   $0,63 \cdot 10^{-7}$  и  $k_4$   $0,74 \cdot 10^{-7}$  м/с. Полученные результаты показали, что транспорт-



ные стадии играют значительную роль в кинетике растворения флюорита в воде при температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  в условиях, далеких от равновесия.

Температурная зависимость константы растворения флюорита в воде в интервале  $0,5 - 100^\circ\text{C}$  при одинаковой скорости перемешивания показана на рис. 19 в координатах уравнения Аррениуса. Изменение угла наклона прямой указывает на изменение макрокинетики процесса. Значение энергии активации для интервала температур  $0,5-13,5^\circ\text{C}$  ( $0,58 \times 10^5$  Дж/моль) свидетельствует о том, что скорость растворения флюорита в воде при этих температурах определяется главным образом скоростью поверхностной реакции. Для температур от  $23$  до  $100^\circ\text{C}$  энергия активации составляет  $0,2 \cdot 10^5$  Дж/моль, что близко к энергии активации вязкого потока и, следовательно, скорость растворения лимитируется внешне-диффузионными стадиями. Отмечаемая смена лимитирующих стадий вполне закономерна, поскольку константа скорости реакции возрастает с увеличением температуры значительно быстрее, чем коэффициент диффузии.

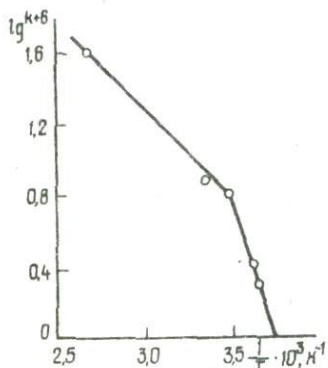


Рис. 19. Зависимость константы скорости растворения флюорита в воде при одинаковой скорости перемешивания от температуры [48]

Поскольку смена лимитирующих стадий не может быть резкой, то в интервале температур приблизительно от  $10$  до  $23^\circ\text{C}$  будет существовать переходная область, в которой скорости поверхностной реакции и диффузии соизмеримы.

На рис. 20 представлены экспериментальные данные по растворению флюорита в растворах хлористого натрия при  $t = 23 \pm 1^\circ\text{C}$  и одинаковой скорости перемешивания. Величины  $\zeta_n$  рассчитаны по данным работы [237]. Для  $0,0017$  и  $0,01$  М растворов хлористого натрия концентрации фтора рассчитывали, используя активности, измеренные фторидным электродом. Коэффициенты активности вычисляли по уравнению Дебая - Хьюккеля во втором приближении. Для  $0,05$ ,  $0,1$  и  $1,0$  М растворов хлористого натрия концентрацию фтора измеряли непосредственно в растворе фторидным электродом с помощью калибровочных графиков, построенных для каждого раствора отдельно.

С увеличением концентрации хлористого натрия скорость растворения флюорита уменьшается, а растворимость увеличивается. В растворах хлористого кальция концентрации  $0,001-0,05$  М скорость растворения

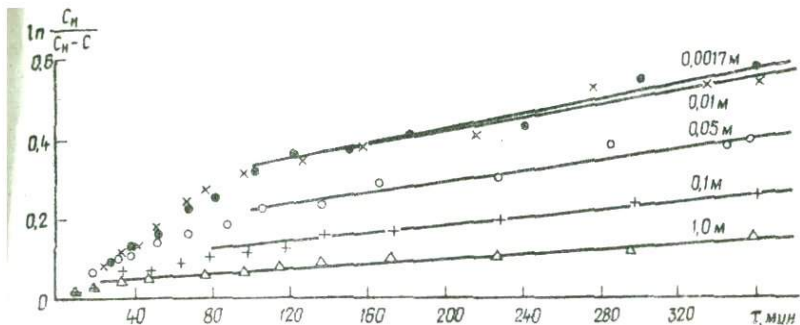


Рис. 20. Обработка экспериментальных данных по кинетике растворения флюорита в растворах хлористого натрия при температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  [48]

флюорита также уменьшается, но параллельно уменьшается растворимость. Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (4) показала, что растворение флюорита в растворах хлористого натрия (рис. 20) и хлористого кальция при температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  определяется скоростью внешнедиффузионных стадий, а повышение концентрации раствора (плотности) еще глубже смещает этот процесс во внешнедиффузионную область.

Небольшие количества фосфатов в растворе оказывают при растворении флюорита ингибирующее влияние (рис. 21). При этом процесс резко смещается в кинетическую область, поскольку скорость растворения (в присутствии дигидроортофосфата калия) не зависит от скорости перемешивания раствора.

В работе [48] представлена принципиальная математическая модель динамики выщелачивания флюоритсодержащих пород подземными водами на основании полученных экспериментальных данных по кинетике и растворению флюорита в воде и растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  при  $t$  0,5–100°C.

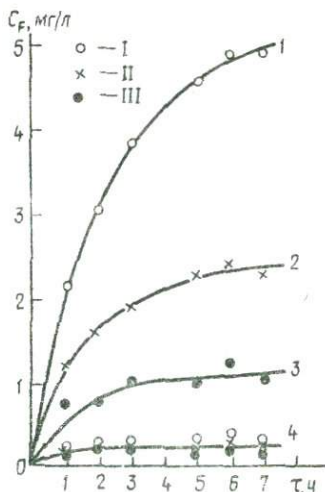


Рис. 21. Влияние примеси дигидрофосфата калия на кинетику растворения флюорита: 1–3 – вода, 4 – раствор  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , 10 мг/л; 1 – опыт без перемешивания; опыт с перемешиванием со скоростью, об/мин: II – 200; III – 600;  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\tau$  – время, ч [48]

Авторы установили, что скорость растворения флюорита в интервале температур  $0,5-13^{\circ}\text{C}$  определяется скоростью поверхностной реакции, а в интервале температур  $23-100^{\circ}\text{C}$  — скоростью внешнедиффузионных стадий. Скорость растворения флюорита в растворах солей уменьшается с увеличением концентрации солей. Результаты моделирования на ЭВМ позволили предположить, что увеличение скорости фильтрации, уменьшение величины удельной поверхности флюорита, контактирующей с водой, а также присутствие в воде ингибиторов являются главными факторами, ведущими к увеличению области распространения вод, не насыщенных фтором.

### Сорбция и десорбция фтора

Осадочные породы и подземные воды Украины и Молдавии характеризуются вышелекарковыми содержаниями фтора. Ряд исследователей на основании изучения закономерностей распределения фтора в подземных водах [156, 111] пришли к выводу, что основным источником поступления фтора в подземные воды являются горные породы. Э.В. Козлова, Н.А. Саргсянц и Е.В. Петраков [90] на основании экспериментальных данных установили, что переход фтора в природный раствор обусловлен процессом десорбции, интенсивность которого зависит от физико-химических условий среды. При десорбции фтора растворами солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  авторы установили, что увеличение солей натрия в растворе способствует миграции фтора, а соли  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgSO}_4$  оказывают подавляющее действие. Наиболее интенсивная миграция происходит под воздействием содовых вод, содержащих растворенные соли  $\text{NaHCO}_3$ .

Установлена зависимость десорбции фтора от pH взаимодействующих растворов [90]. Авторы начали эксперимент при  $\text{pH} > 4$ . Это, естественно, привело к выводам, что pH не влияет на миграцию и десорбцию фтора.

Как показали наши экспериментальные исследования, растворимость основного фторсодержащего минерала флюорита и других фторсодержащих минералов резко возрастает при  $\text{pH} < 3,4-3,6$ . Естественно, исходя из состава современных подземных вод Молдавии ( $\text{pH} > 5,8-6,5$ ) величина их pH не будет оказывать влияния на процессы десорбции фтора горными породами.

Поступление фтора в раствор обусловлено, с одной стороны, процессом десорбции, с другой — растворимостью фторсодержащих породообразующих и акцессорных минералов.

Однако, рассматривая условия десорбции фтора и возможные максимальные пределы насыщенности им природных растворов, нами были изучены также процессы выноса фтора из пород (искусственных смесей), содержащих различные примеси фторидов. Для экспериментальных иссле-

Т а б л и ц а 11. Основные типы осадочных пород, отобранных для экспериментальных исследований

Геологический возраст	Порода	Содержание фтора, %
$N_2$	Известняк рыхлый	0,002
$N_2$	Алеврит серый, крепкий с прослойками аргиллита	0,032
$I_3 \delta f$	Известняк органогенно-детритовый, с прослойками мергеля	0,034
$S_2 Id$	Аргиллит темно-серый с прослойками известняков	0,036
$S_1 \delta n$	Алеврит зеленовато-серый	0,010
$N_1 S_2$	Песчаник кварцевый мелкозернистый	0,002
$N_1 S_1$	Мергель пелитоморфный светло-серый	0,006
$N_2 snt_1$	Песчаник мелкозернистый светло-серый	0,006
$N_2 cm$	Песчаник аркозовый, разнозернистый	0,002
$PR_2 cs$	Глина песчанистая голубовато-серая	0,008
$M_{мор}$	Песчано-гравийные отложения	0,002
$Q$	Известняк ракушечно-кристаллический, глинистый	0,008
$N_1 S_1$	Песчаник мелкозернистый, глинистый	0,002
$N_2 cm$	Песчаник кварц-глауконитовый, бледно-серый	0,008
$N_2 cm$	Песчаник опоковидный зелено-серый, глауконит	0,01
$PR_2 cb$	Аргиллит фосфатизированный	0,002
$I$	Ангидрит кристаллический, плотный	0,02
$S_1 In$	Известняк комковатый	0,080
$PR_2 d_f$	Песчаник тонкозернистый	0,028
$PR_2 cb$	Фосфоритовая концентрация	1,5

дований по сорбции и десорбции фтора были отобраны основные типы осадочных пород, которые после изучения закономерностей распределения фтора в различных типах пород и их водных вытяжек по ряду признаков представляли собой наиболее характерные разновидности (табл. 11). Всего было отобрано 20 образцов осадочных горных пород, характеризующихся различным вещественным составом, степенью эпигенетического преобразования и содержанием фтора от 0,002 до 1,5 %.

Первые опыты по десорбции фтора были проведены для выбора оптимального режима и условий. Отбирались навески проб 0,5 и 1,0 г, пробы помещались в полиэтиленовые стаканчики емкостью 50 мл и каждая заливалась 10 мл дистиллированной воды. При постоянном перемешивании пробы на магнитной мешалке через каждые 15 мин в течение 8 ч определялась активность фтора  $a_{F^-}$  в растворе при помощи ионселективного электрода  $\mathcal{E} = \sqrt{I}$ . Пробы перед определением не фильтровались и анализировались без буферного раствора. Равновесие в системе раствор -

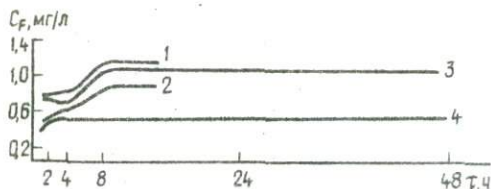


Рис. 22. Кинетические кривые содержания фтора в водных вытяжках фосфатизированного аргиллита.

Опыт с перемешиванием: 1 - без буфера, 2 - с буфером; опыт без перемешивания: 3 - без буфера, 4 - с буфером

до 1 л и pH=5-8, доведенного NaOH). Измерения концентрации фтора проводились через 1, 2, 4, 8 ч, а без перемешивания - дополнительно через 12, 24, 36 и 48 ч. На основании проведенных экспериментов было установлено, что равновесие наиболее четко устанавливается при перемешивании системы (раствора) на магнитной мешалке с фильтрованием и добавлением буферного раствора. В среднем равновесие наступало через 8-8,5 ч. Это касается большинства типов пород.

Кроме того, было установлено, что весь сорбированный фтор из 0,5 г породы вымывается 20 мл воды в течение 2 ч. Дальнейшее его содержание в растворе - ниже предела чувствительности анализа ( $< 0,1$  мг/л). Например, из кварцевого песчаника без перемешивания в раствор переходит 0,0006 % фтора породы, с перемешиванием - 0,001 при содержании суммарного фтора 0,002 % (табл. 12), т.е. одного и того же порядка.

Для получения более надежных результатов по десорбции фтора эксперимент по каждой пробе повторялся четыре раза с постоянным определением концентрации фтора через каждые 15 мин в течение 48 ч и в редких случаях - в течение 3-4 сут: первый раз с буфером и с перемешиванием, второй раз - с буфером, без перемешивания, третий раз - с буфером, без перемешивания и четвертый - без буфера и без перемешивания.

твердое тело не наступало, значения концентрации фтора в растворе все время изменялись.

Такой же опыт был проведен с фильтрованием раствора (фильтр синей ленты) без добавления буферного раствора перед анализом и вторично - с добавлением буферного раствора (58 ч NaCl, 1 ч ЭДТА, 57, мл  $CH_3COOH$

Так как нас интересовала возможность максимальной десорбции фтора породами, эксперимент проводился также с раздробленными образцами (размер зерен до 0,01-0,001 мм).

Кривая десорбции в интервале 0-8 ч имеет сложный характер. Формы кривых при опытах с перемешиванием (рис. 22, 1, 2) и без перемешивания (рис. 22, 3, 4) совпадают.

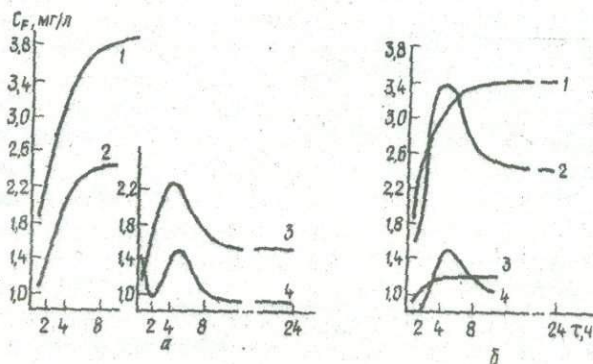


Рис. 23. Кинетические кривые содержания фтора в водных вытяжках фосфорита:  
а - с дистиллированной водой, б - со слабоминерализованной водой

В течение первых 10-15 мин в раствор десорбируется максимальное количество фтора - до 1,2-1,3 мг/л, затем оно постепенно уменьшалось до 0,9 мг для песчаника (рис. 24, 1) и 0,78 для известняка (рис. 24, 2). Максимальная десорбция в первые 10-15 мин объясняется переходом фтора из тонкопылевой части породы и хорошо подтверждается опытами с дробленными неотмытыми от пылевой части и отмытыми образцами.

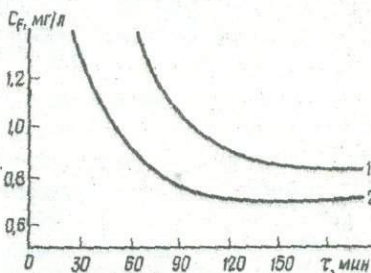


Рис. 24. Кинетические кривые содержания фтора в водных вытяжках песчаника (1) и известняка (2). Опыт без фильтрования, без буфера

В дальнейшем через 3-3,5 ч содержание фтора в растворе постепенно увеличивается до установления равновесия с твердой фазой (см. рис. 23-25).

Величина десорбции фтора, как показали экспериментальные исследования, зависит от первичного содержания его в породе (табл. 12), типа породы и состава контактирующего раствора.

Опыты с дистиллированной водой и со слабоминерализованной водой (по составу близкой к природным водам Молдавии) показали, что десорбция фтора и растворимость основного для территории фторсодержащего минерала – фосфорита – несколько увеличиваются в слабоминерализованной воде.

Влияние минерального состава раствора на процесс десорбции рассматривалось в ряде работ и нам не было смысла проверять установленные положения, что десорбция и растворимость повышаются с увеличением разноименных ионов и тормозятся при введении одноименных. Мы определя-

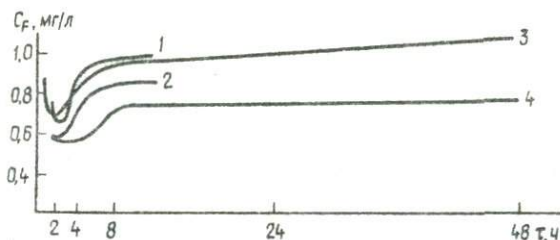


Рис. 25. Кинетические кривые содержания фтора в волных вытяжках мергеля. Опыт с перемешиванием: 1 — без буфера, 2 — с буфером; опыт без перемешивания: 3 — без буфера, 4 — с буфером

ли лишь степень влияния основных ионов подземных вод на десорбцию фтора из горных пород. С этой целью изучались корреляционные связи между фтором и химическим составом подземных вод. Наиболее сильная корреляционная связь между фтором и активностью  $a_F$  установлена для  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $pH$  и  $CO_3^{2-}$ , что хорошо подтверждается данными факторного анализа [54]. Корреляционная связь между  $a_F$  и общей минерализацией воды не установлена.

Многие авторы указывали на рост содержания фтора в подземных водах с увеличением глубины залегания и метаморфизации их химического состава. Возможно, на значительных глубинах происходят наиболее интенсивные миграция и десорбция фтора из горных пород.

Величина десорбции фтора породами изменяется в такой последовательности (г/г): известняками 10–16, алевритами, аргиллитами 8–22, песчаниками 6–27, глинами 27, ангидритами 27, фосфоритами 30 (табл. 13).

Естественно, она в значительной степени будет зависеть от первичного содержания фтора в породе. Так, фосфориты, характеризующиеся максимальными содержаниями фтора (до 3 %), будут иметь величину десорбции до 30 г/т или всего лишь 0,2 % суммарного фтора породы. А песчаники, в которых минимальные содержания фтора 10 г/т, могут терять его до 85 %.

Все эти факторы влияют и на величину содержания фтора в растворе при установившемся равновесии в системе. Максимальные концентрации его в равновесном растворе отмечены для глины (1,35 мг/л), фосфатизированных песчаников (1,2-1,3 мг/л) и фосфоритов (1,5 мг/л).

Для выяснения влияния примеси флюорита и фосфорита в породах и особенно в почвах на "выщелачивание" фтора был поставлен ряд дополнительных экспериментов. Опыты проводились с образцами почв с примесью флюорита и отдельно - с примесью фосфорита 0,1; 1,5 и 10 %.

Навеску 2 г помещали в полиэтиленовый стаканчик емкостью 50 мл, заливали 10 мл дистиллированной воды и при непрерывном помешивании определяли содержание фтора через каждые 15-30 мин. Концентрацию фтора в растворе измеряли потенциометрически (электрод фторидный  $\text{F}^- \sqrt{1}$  в паре с хлорсеребряным).

Установлено, что наличие 0,1 и 1 % примеси флюорита в породе не оказывает существенного влияния на концентрацию фтора в равновесном с породой растворе, т.е. ее содержание ниже предела чувствительности анализа. При содержании флюорита до 5 % через 2 ч устанавливается концентрация фтора до 0,19 мг/л.

При наличии примеси фосфорита до 5 % не обнаруживается какой-либо концентрации фтора в растворе. И лишь при наличии 10 % примеси фосфорита уже через 15 мин в растворе отмечается концентрация фтора до 0,17 мг/л.

Следовательно, при определении величины десорбции фтора осадоч-

Т а б л и ц а 12. Десорбция фтора осадочными породами

Порода	Равновесное содержание фтора		
	г/т	% десорбции	мг/л
Известняк	13	6,5	0,65
Алевролит	8,4	2,63	0,42
Аргиллит	15,2	4,2	0,76
Алевроит	14	14	0,7
Туф+песчаник кварцевый	12	60	0,6
Мел	15,2	25,3	0,76
Песчаник тонкозернистый	30	50	1,5
Глина песчанистая	27	33,75	1,35
Известняк органогенный	10	12,5	0,5
Песчаник крупнозернистый	17	85	0,85
Аргиллит известковистый	20	10,0	1,1
Ангидрит	27	13,5	1,35
Известняк комковатый	13,8	1,6	0,64
Фосфорит	30,2	0,2	1,51



ными породами незначительные примеси в них флюорита ( $< 5\%$ ) и фосфорита ( $< 10\%$ ) не имеют существенного значения.

Влияние температуры на величину десорбции фтора хорошо демонстрируется на опыте с монтмориллонитовой глиной, характеризующейся высокими содержаниями фтора. При температуре  $18^{\circ}\text{C}$  в раствор переходит до  $0,6$  мг/л фтора. Установлено также, что максимальное насыщение (до  $0,38$  мг/л) при температуре  $4^{\circ}\text{C}$  наступает через двое суток, при  $18^{\circ}\text{C}$  - через трое, т.е. время десорбции до полного насыщения увеличивается с увеличением температуры.

Т а б л и ц а 13. Результаты десорбции фтора осадочными породами (фракции  $\sim 0,01$  мм)

Порода	Влажность породы, %	Навеска, г	Вес фракции, г		Объем контактирующей воды, л	Время контакта воды с фракцией, $< 0,01$ мм в сут	Концентрация в водной вытяжке, мг/л	Потеря фракцией $< 0,001$ мм, %
			$> 0,01$ мм	$< 0,01$ мм				
Песчаных	7,5	7,0	0,1	6,7	2	1	0,2	0,4000
Аргиллит	0,9	7,0	0,4	6,6	1	3	0,17	0,0420
Почва	1,1	7,0	1,3	6,6	1	1	0,01	0,0007
	3,5	7,0	0,2	6,3	2	2	0,37	0,37
Известняк	0,01	7,0	0,7	6,2	1	3	0,27	0,038
Глина	10,0	7,0	0,5	6,3	1	3	0,65	0,13

Значительная часть фтора поступает при десорбции осадочных пород подземными водами. Как показали экспериментальные исследования, на равновесие системы значительно влияет глинистая фракция.

Для установления баланса фтора в системе раствор - порода определялись влажность породы, содержание фтора в ней и во фракциях  $> 0,01$  и  $< 0,01$  мм (табл.13). При выделении глинистой фракции  $< 0,01$  мм проводилось определение фторид-иона в воде, которая контактировала с породой в течение 1-3 сут. Перед проведением химического анализа навески породы и полученные из них фракции высушивались при температуре  $105-110^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в сушильном шкафу для окончательного удаления гигроскопической влаги. Пробы перед химическим анализом предварительно сплавлялись с  $\text{KNaCO}_3$  и  $\text{ZnO}$ , а затем выщелачивались водой.

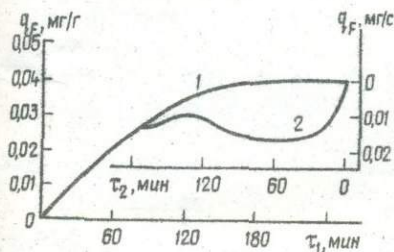
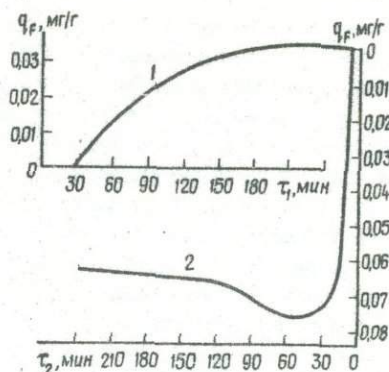
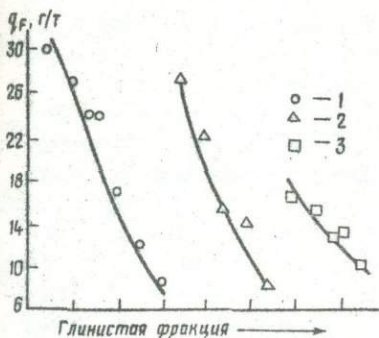


Рис. 26. Потери массы фтора ( $q_F$ , г/г) различными типами осадочных пород:  
1 - песчаниками, алевролитами, 2 - глинами, аргиллитами, 3 - известняками

Рис. 27. Сорбция (1) и десорбция (2) фтора песчаником мелкозернистым

Рис. 28. Сорбция (1) и десорбция (2) фтора аргиллитом

Зависимость десорбции фтора осадочными породами от содержания в них глинистой составляющей хорошо видна на рис. 40. Эта закономерность характерна в целом как для осадочных пород, так и для отдельных их групп - песчаных, глинистых, карбонатных.

Установлены два вида сорбции и десорбции фтора различными типами осадочных пород (рис. 26) [57]. Для обломочных пород при сорбции фтора (рис. 27) преобладает процесс адсорбции (кривая 1) и поэтому при десорбции происходит почти полный выход фтора (кривая 2) в первые 10-15 мин.

Для пород с высоким содержанием глинистых и карбонатных минералов, а также ОВ, которые являются важнейшими сорбентами, при сорбции фтора преобладает процесс необратимой хемосорбции (рис. 28). Сорбция значительно преобладает над десорбцией. Изотермы сорбции и десорбции для осадочных пород, а также для почвенных отложений имеют различный характер, зависят от многих факторов и, в первую очередь, от структурного строения глинистых минералов и природы обменной способности [181].

В природной системе раствор - порода имеет место физическая и химическая адсорбция. Их отличие заключается в следующем: физическая

адсорбция - обратимый и мало специфичный процесс, хемосорбция почти необратима и всегда специфична. При физической адсорбции количество адсорбированного вещества может соответствовать нескольким слоям, при хемосорбции - только одному. Адсорбция подчиняется закону действия масс, она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в воде, т.е. прямо связана с природной минерализацией подземных вод. Кроме того, одной из важных физико-химических характеристик адсорбции является поверхность сорбента. Величина ее во многом определяется дисперсностью частиц - гранулометрическим составом пород. Хемосорбция может отражать различные природные процессы: типичную хемосорбцию при переходе гидроксил-анинита во фторapatит, а также метасоматическое замещение, например, кальцита флюоритом и т.д. Все это учитывалось при экспериментальных исследованиях по сорбции фтора осадочными породами.

Основная задача заключалась в изучении особенностей сорбции фтора осадочными породами различного типа. Например, величина сорбции фтора осадочными породами Молдавии такова:

Порода	F, г/т
Известняк рыхлый	66
Алевролит	115
Известняк	102
Аргиллит	100
Алеврит зеленовато-серый	90
Туф + песчаник кварцевый	150
Мел	130
Песчаник	88
Глина песчаная голубая	154
Песчано-гравийные отложения	106
Известняк	80
Песчаник	50
Песчаник кварц - глауконитовый	54
" опоявидный зеленовато-серый	50
Аргиллит фосфатизированный	66
Ангидрит	112
Известняк комковатый	84
Песчаник	88
Фосфоритовая конкреция	54
Песчаник аркозовый	66

Режим проведения эксперимента для всех типов пород принимался одинаковым и состоял в следующем. Навеску породы 0,5 г помещали в полиэтиленовый стаканчик емкостью 50 мл, заливали 10 мл фтористого натрия определенной концентрации и непрерывно перемешивали на магнитной мешалке в течение 8 ч. Концентрацию фтора в растворе измеряли потенциометрически (электрод фторидный  $\text{ZF-VI}$  в паре с хлорсеребряным). Замеры проводились через каждые 15 мин без буфера и без фильтрации. Нами были поставлены опыты с концентрацией фтора 1, 10 и 100 мг/л. Результаты показали, что для изучения кинетики сорбции достаточно концентрации фтора 10 мг/л.

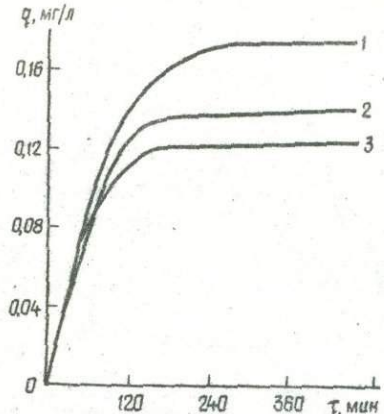
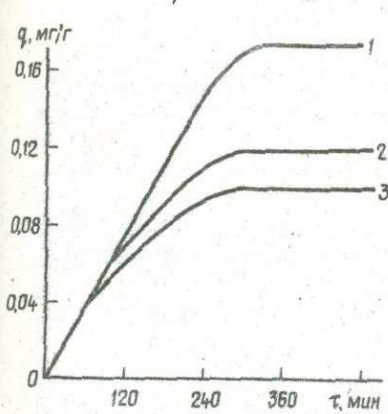


Рис. 29. Адсорбция фтора породой (глина песчанистая) при разных соотношениях твердой (0,5 г) и жидкой (1 - 80, 2 - 40, 3 - 20 мл) фаз, а также исходной концентрации фтора 10 мг/л

Рис. 30. Адсорбция фтора известняком комковатым при разных соотношениях твердой и жидкой фаз  
Усл. обозначения и исходная концентрация фтора те же, что и на рис. 29

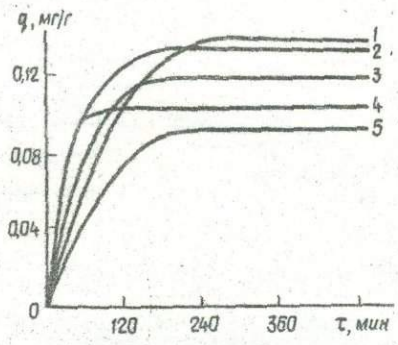
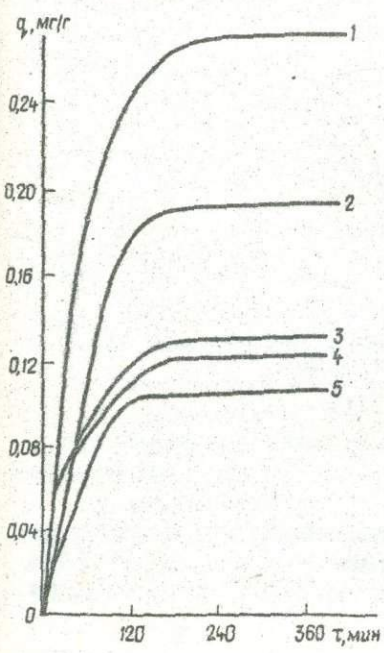


Рис. 32. Кинетические кривые адсорбции фтора карбонатными породами:  
1 - известняк, 2 - известняк рыхлый, 3 - известняк комковатый, 4 - мел, 5 - известняк

Рис. 31. Адсорбция фтора породой (песчано-гравийные отложения) при разных соотношениях твердой и жидкой фаз.  
Усл. обозначения те же, что и на рис. 29; 4 - 15 мл, 5 - 10 мл

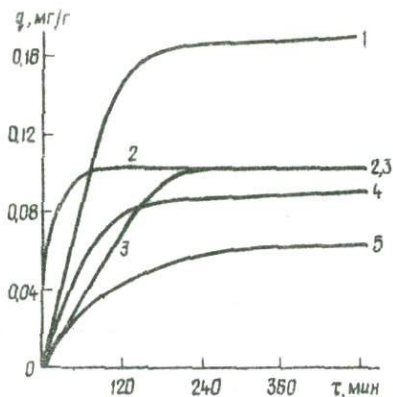


Рис. 33. Кинетические кривые адсорбции фтора глинистыми породами: 1 - глина песчаная, 2 - алевролит, 3 - аргиллит, 4 - аргиллит, 5 - аргиллит фосфатизированный

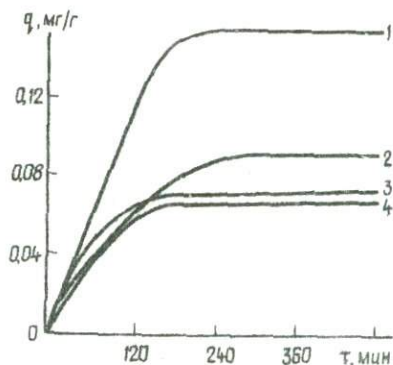


Рис. 34. Кинетические кривые адсорбции фтора песчаниками различного состава: 1 - туф + песчаник кварцевый, 2 - песчаник, 3 - песчаник, 4 - песчаник аркозовый

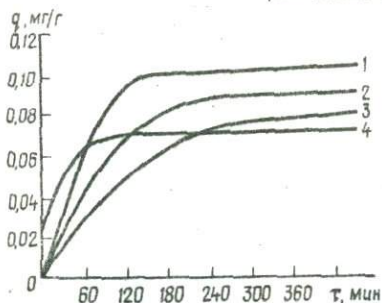


Рис. 35. Кинетические кривые адсорбции фтора песчаником: 1 - песчано-гравийные отложения, 2 - песчаник, 3 - песчаник опоквидный зеленый, 4 - песчаник кварц-глауконитовый

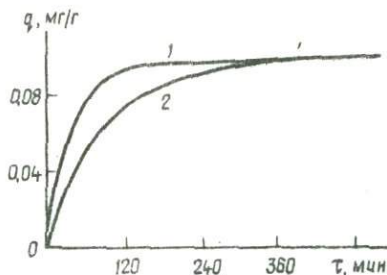


Рис. 36. Кинетические кривые адсорбции фтора ангидритом (1) и фосфоритом (2)

Кроме того, были поставлены опыты продолжительностью до трех суток, которыми подтверждено, что равновесие в системе раствор - порода устанавливается через 8 ч.

Опыты по адсорбции фтора песчанистой глиной, комковатом известняком и песчано-гравийными отложениями показали, что при одинаковых концентрациях фтора (10 мг/л) в растворе величины адсорбции для них различны.

При изменении соотношения твердая фаза - жидкость, а именно при увеличении количества жидкой фазы и соответственно общей массы фтора (сорбата) увеличивается скорость его сорбции породой (рис. 29-31). Причем если насыщение фтором известняка (рис. 31) и песчано-глинистых отложений наступает в среднем через 2 ч, то насыщение глины - лишь через 4-5 ч.

Установлены также особенности адсорбции фтора внутри отдельных групп пород. Карбонатные породы (рис. 32) характеризуются близкими значениями величины адсорбции фтора - от 0,9 до 0,14 мг/г. Насыщение их фтором наступает через 1-4 ч в зависимости от степени кристалличности и дисперсности, а также примеси терригенных и глинистых минералов.

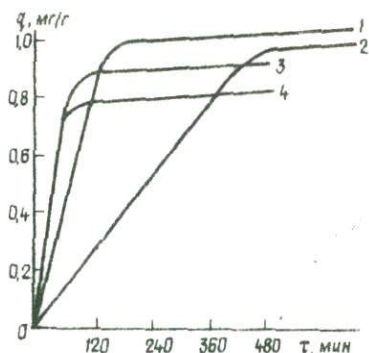


Рис. 37. Кинетические кривые адсорбции фтора породой при разной концентрации его в контактирующем растворе.

При  $C_F = 100$  мг/л: 1 - аргиллит, 2 - известняк; при  $C_F = 1$  мг/л: 3 - известняк, 4 - аргиллит

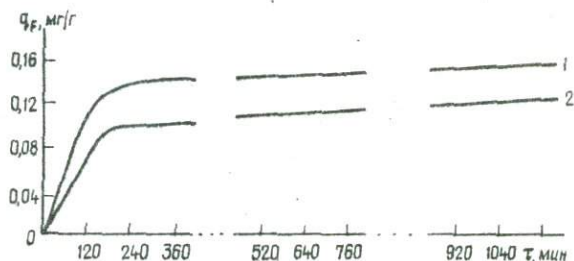


Рис. 38. Кинетические кривые адсорбции фтора известняком (1) и аргиллитом (2)

Глинистые породы (рис. 33) в зависимости от степени метаморфизации (уплотнения) имеют величину адсорбции фтора от 0,06 для аргиллитов и аргиллитовидных глин до 0,17 мг/г для глин.

Для песчаников (рис. 34, 35) величина адсорбции фтора несколько меньше (0,06-0,10 мг/г). Исключение составляет песчаник с прослоями туфа (до 0,15 мг/г). Скорость насыщения фтором зависит также от минерального состава песчаников и примеси глинистой составляющей.

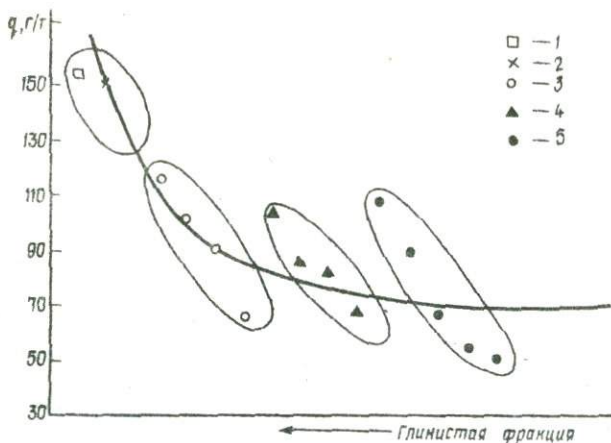


Рис. 39. Зависимость адсорбции фтора от вещественного состава породы:

1 - глинистые породы, 2 - туф, 3 - аргиллиты, алевролиты, 4 - известняки, 5 - песчаники

Породы, характеризующиеся высокими содержаниями фтора (рис. 36), естественно, обладают низкими сорбционными способностями. Причем в них имеет место (как, например, для фосфоритов) хемсорбция, которая заключается в замещении группы  $OH^-$  и  $CO_3^{2-}$  фтором и переходом гидроксилалюмината и карбонатапатита во фторапатит.

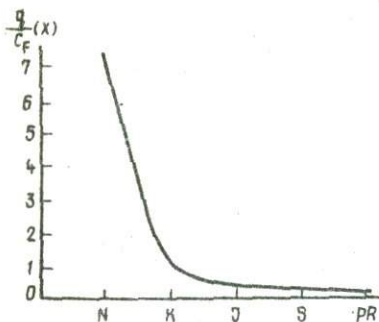


Рис. 40. Изменение коэффициента адсорбции фтора обломочными породами в зависимости от геологического возраста

Кривые 1, 2 имеют более пологий наклон (рис. 37), т.е. скорость адсорбции фтора меньше, но значения ее выше по сравнению с таковыми при концентрации фтора 1 мг/л.

Некоторое увеличение адсорбции фтора при одновременном уменьше-

Изменение концентрации фтора в исходном растворе не оказывает существенного влияния на породы (рис. 37). Однако она более значительна для глинистых пород и менее - для карбонатных.

Кинетические кривые адсорбции фтора (рис. 37) построены для аргиллита и известняка при концентрации фтора 1 и 100 мг/л. При концентрации фтора более 100 мг/л

нии скорости фиксировалось по тем же образцам и в течение трех суток (рис. 38).

При обобщении результатов экспериментальных исследований установлена зависимость между величиной адсорбции фтора ( $q$ ) и типом породы (рис. 39). Устанавливается ряд пород по величине адсорбции в сторону уменьшения: глины - арциллиты, алевроиты - известняки, песчаники. Причем в каждом ряду максимальная адсорбция связана с увеличением глинистой составляющей либо с появлением фторсодержащих минералов.

Некоторая закономерность выявлена и для однотипных пород, имеющих различный геологический возраст и характеризующихся различной степенью литогенетического преобразования. Соответственно коэффициент адсорбции (отношение адсорбированного фтора к содержащемуся в породе) увеличивается от древних пород к более молодым (рис. 40).

Как показали эксперименты, фтор может сорбироваться даже карбонатными минералами, однако основными "сорбентами" являются все же глинистые.

Из глинистых минералов максимальная сорбция характерна для монтмориллонита (до 4,2 % фтора). Изучение вещественного состава пирокластических пород и развивающегося по ним монтмориллонита позволило предположить, что продукты вулканической деятельности теряют фтор, и он сорбируется вновь образованным монтмориллонитом. Дальнейшее обогащение фтором, либо десорбция, регулируется физико-химическими условиями системы раствор - порода.

Значительную роль в адсорбции фтора играют органические и растительные остатки; установлено, например, обогащение фтором верхнего поверхностного слоя почв.

По экспериментальным данным, фтор лучше сорбируется в более кислых условиях среды, где широко развиты его комплексные соединения. Это позволяет предположить, что в таких условиях сорбция происходит в виде комплексных форм фтора.



Стратиграфическая корреляция и фациальный анализ

Большое значение для решения ряда геологических задач, в том числе и для геохимической корреляции стратиграфически немых осадочных толщ различных регионов, имеют геохимические индикаторы и в первую очередь элементы-индикаторы.

Закономерности распределения фтора в стратиграфических разрезах осадочных отложений Молдавии, Украины и других регионов позволили установить возможность его использования в качестве элемента-индикатора. На примере четвертичных, неогеновых, меловых и верхнепротерозойских отложений юго-западной части Восточно-Европейской платформы получены данные о средних содержаниях фтора в трех основных группах пород - песчаных, глинистых и карбонатных [55]. Также получены материалы о среднем содержании фтора по отдельным стратиграфическим подразделениям. Например, для нижнесарматского подъяруса (глинистые породы и в целом вся толща), нижнетургонского и нижнесенманского.

Менее достоверные данные получены для силурийской, девонской и юрской систем. Однако рассматривая изменения средних содержаний фтора в этих отложениях по отдельным скажинам, получается та же картина, т.е. в целом для послепротерозойских отложений ряда изученных регионов фтор является прекрасным геохимическим индикатором. Его аномальные содержания отражают начало формирования осадочной толщи каждого нового стратиграфического подразделения - группы, системы, отдела, яруса и подъяруса.

Возможность использования фтора для более дробной корреляции осадочных толщ выявлена только для четвертичных и верхнепротерозойских образований. Закономерности распределения его в четвертичных отложениях рассмотрены на примере геологических разрезов юга Молдавии. Для получения более полной информации и установления корреляционных связей с другими элементами, кроме фтора, были определены содержания лития, рубидия и цезия. Их распределение в разрезе четвертичных отложений [55] подтверждает точку зрения о возможной корреляции четвертичных отложений по фтору и еще более достоверно - по ассоциации фтора с такими элементами, как литий, рубидий, цезий и другими.

Интересный фактический материал получен по верхнепротерозойским

отложениям юго-западной окраины Украинского щита. Здесь, например, в верхнепротерозойских отложениях резко выделяются калюсские и лядские слои как горизонты с аномальными содержаниями фтора. Это важно для корреляции немых осадочных толщ верхнего протерозоя Украины, Белоруссии и Молдавии.

В отдельных случаях корреляцию древних докембрийских толщ целесообразнее проводить по отдельным скважинам, поскольку в них четче отражены эпохи фторнакопления. При обобщении материала в целом для конкретного региона резкие перепады в содержании фтора в стратиграфическом разрезе сглаживаются, становятся менее четкими.

Интересные результаты о закономерностях распределения фтора в стратиграфическом разрезе получены при изучении палеогеновой флишевой формации Советских Карпат по материалам В.И. Маничева [62]. Этот район представляет собой часть палеогеновой флишевой формации Советских Карпат, которая расположена в пределах Дуклянской, Магурской, Пеннинской и Подгалинской литофациальных зон. В этих зонах наблюдается ритмичное чередование различных по составу пород.

Палеогеновый разрез литологически наиболее полно охарактеризован в пределах Дуклянской зоны, где благодаря четкой стратификации отложений можно установить направленность ритмического процесса и генетически связанного с ним вещественного состава пород. Терригенно-глинистый флиш палеогена в целом состоит из цикла пород от конгломератов до пелитовых разностей.

Грубообломочные породы, как правило, содержат значительное количество кварца и обломков преимущественно метаморфических пород, с некоторой примесью полевого шпата. В среднем - верхнем эоцене количество полевошпатового материала относительно увеличивается. Песчаные породы имеют полимиктовый состав, изредка содержат примесь углестого вещества (растительного детрита). В пелитовой части песчаных пород преобладают ассоциации гидрослюда + хлорит или гидрослюда + монтмориллонит + хлорит.

Глинистые породы сложены аргиллитами с примесью кремнистого и органического материала. Среди кремнистых пород развиты гидрослюдисто-кремнистые, кремнистые, реже - карбонатно-кремнистые. Глинистые минералы в кремнистых породах представлены гидрослюдой и хлоритом. Среди карбонатных пород встречаются мергель, органогенные и хемогенные известняки.

В эоцен-олигоценых отложениях развиты кальцитовые, железо-марганцевые и сидеритовые конкреции.

Содержание фтора в осадочных породах (0,070-0,174 %) обусловлено их вещественным составом. Установлено, что для обломочных пород флишевой формации палеогена основным носителем фтора являются слюдис-

тые минералы. Это доказано определением баланса фтора в породах с различным его содержанием (в %): в гравелитах 0,01–0,048; песчаниках крупнозернистых 0,029–0,052, среднезернистых 0,038–0,054, мелкозернистых 0,043–0,060; алевролитах 0,060–0,081.

Наблюдается тенденция к увеличению содержания фтора при переходе от грубозернистых пород к тонкозернистым. Наибольшие содержания фтора отмечены в глинистых породах – аргиллитах (до 0,12 %), т.е. его распределение подчинено закономерности, установленной для осадочных пород геосинклиналильных областей (Кавказа, Казахстана и др.) [162]. Исключение составляют гидрослюдисто-кремнистые породы (до 0,109 % фтора). Это обусловлено значительным содержанием в них минералов группы слюд (биогита, мусковита, их гидратированных разновидностей).

В целом каждый флишевый ритм, независимо от геологического возраста, характеризуется закономерным распределением фтора: содержание его уменьшается сверху вниз, от тонкозернистых пород к грубозернистым. Такая же закономерность установлена для флишевых ритмов различных структурно-фациальных зон (рис. 41).

Анализ распределения фтора в слюдах – основных его носителях – показал, что в каждую структурно-фациальную зону фтор поступал из одних и тех же источников в течение длительного времени – от палеоцена до олигоцена.

С увеличением карбонатности пород (резкое увеличение – в олигоцене) содержание фтора уменьшается, что связано не только с уменьшением относительного содержания слюдястых минералов, но, вероятно, и с влиянием эпитермальных "метаморфогенных" растворов (карбонатный метасоматоз?), в результате чего нарушалось равновесие  $F^-/CO_3^{2-}$  и фтор "вымывался" из породы.

Понижение содержания фтора в кремнистых породах, очевидно, связано с его потерей при поступлении кремнийсодержащих растворов в периоды активизации вулканической деятельности, выпадением кремния и выносом фтора



Фтор в этот период мог частично поглощаться (до 0,174 %) глинистыми минералами.

Несколько повышенные содержания фтора (до 0,160 %) обнаружены также в железо-марганцевых конкрециях, которые являются типичными диагенетическими образованиями.

В углистых включениях и пропитанных битумом прослоях содержание фтора минимально (0,005–0,020 %), что свидетельствует о его неорганическом источнике.

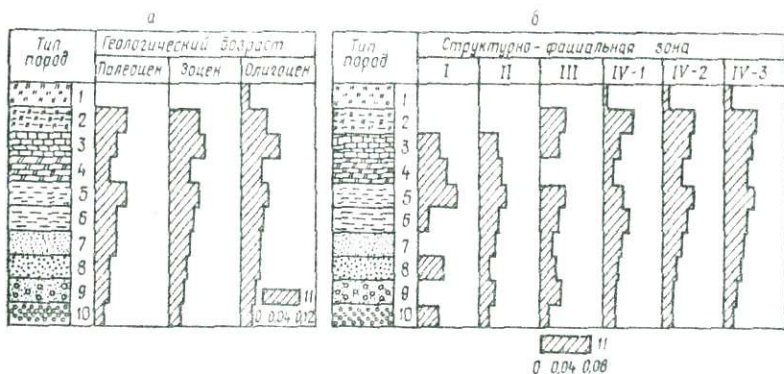


Рис. 41. Распределение фтора в осадочных породах флишевой формации палеогена (а) и породах различных структурно-фациальных зон (б) [62]: Зона: I - Португалийская, II - Пенинская, III - Магурская, IV - Луклянская (IV-1 - юго-западная часть, IV-2 - центральная часть, IV-3 - северо-восточная часть). Породы: 1 - гидрослюдисто-кремнистые, 2 - известняки, 3 - мергели, 4 - аргиллиты, 5 - песчаники (6 - мелкозернистые, 7 - среднезернистые, 8 - крупнозернистые), 9 - гравелиты, 10 - конгломераты, 11 - содержание фтора, %

При стратиграфической корреляции флишевых ритмов необходимо учитывать выявленную в них тенденцию к увеличению содержания фтора в юго-западном направлении.

Особенности накопления и распределения фтора в бассейнах седиментации определяется главным образом климатическими факторами, т.е. физико-химическими условиями среды, при которых происходят интеграция и дифференциация элемента в различных осадочных породах и их минеральных видах. Такие закономерности установлены лишь для зон Восточно-Европейской платформы [162].

Основными носителями фтора в осадочных породах являются глинистые и слюдяные минералы, частично апатит, широксенны и амфиболы. Естественно, на ранних стадиях седиментации основная масса фтора в основном сосредоточена в глинистых минералах, и его распределение зависит от состава преобладающей в осадочных породах ассоциации глинистых минералов. Таким примером может быть распределение фтора в глинистых минералах песчаной толщи могилевской свиты верхнего протерозоя Подолии [189]. Содержание фтора в алеврито-песчаных разностях изменяется от 0,005 до 0,5 % при увеличении содержания гидрослюдисто-монтмориллонитовой ассоциации.

Интересные результаты о закономерности распределения фтора в осадочных породах, образовавшихся в различных условиях, получены при

изучении угленосной формации карбона Львовско-Волынского бассейна [65]. Эта формация сложена отложениями континентальных, переходных и морских фаций. Образования континентальных фаций представлены песчано-алевритовыми и глинистыми аллювиальными отложениями, глинисто-алевритовыми осадками заболоченных прибрежно-морских равнин, а также гумусовыми и сапропелевыми углями фации торфяных болот. Отложения морских фаций сформированы преимущественно глинисто-алевритовыми осадками с морской фауной, реже - песчаниками, известняками.

Основные типы осадочных пород характеризуются различным средним содержанием фтора (%): аргиллиты 0,073, известняки 0,048, алевролиты 0,039, песчаники 0,038. Установлены также четкие отличия в содержании фтора в осадочных породах различных фациальных зон (табл. 14).

Т а б л и ц а 14. Содержание фтора (%) в осадочных породах, образовавшихся в различных фациальных условиях

Фация	Отложения	Порода			
		песчаники	алевролиты	аргиллиты	известняки
Континентальная	Почвенные, развитые на осадках: лагунно-заливных прибрежно-морских	-	0,024(11) <sup>ж</sup>	-	-
	Подпочвенные	0,050(2)	0,045(10)	0,157(8)	-
	Заливающиеся торфяники, болота	-	0,113(13)	-	-
Переходная	Подводная часть дельты	0,015(4)	0,080(2)	-	-
	Лагуны, заливы: центральная часть	-	0,032(18)	0,047(36)	-
Морская	зона волнений открытого моря	0,040(7)	0,030(4)	-	-
	Прибрежные	-	0,060(3)	0,070(27)	-
	Удаленные, открытое море	-	-	0,132(25)	0,011(10)

Примечание: в скобках - количество анализов.

Наибольшее содержание фтора (0,157 %) характерно для аргиллитов морских фаций, минимальное - для известняков морских фаций (0,011 %) и песчаников дельт и лагун.

В песчаниках, алевролитах и аргиллитах отмечается тенденция к увеличению содержания фтора при переходе от континентальных фаций к морским. Наиболее четко это фиксируется в аргиллитах: содержание фтора в них изменяется от 0,047 (фации заливов, лагун) до 0,132 %

(фашии открытого моря). Исключение составляют аргиллиты фашии подводной части дельты и почвенных отложений, образовавшихся на первичных морских осадках (0,157 %), так как в них находится значительное количество органических соединений, являющихся в данном случае основным носителем фтора. Такое же происхождение имеет аномальное содержание фтора (0,113 %) в алевролитах заливающихся торфяников и болот.

В карбонатных породах (в отличие от песчано-глинистых) количество фтора при переходе от прибрежных фашиальных условий к глубоководным уменьшается. Это объясняется почти полным отсутствием терригенных примесей и органических соединений в глубоководных известняках (0,011 %) и значительным количеством - в прибрежных (0,054 %).

Особый интерес представляет распределение фтора в конкреционных образованиях угленосной формации карбона Львовско-Волнского бассейна [64]. Выделяются три группы конкреций. К первой отнесены конкреционные образования, развитые в лагунно-заливных сложениях, в составе которых преобладает  $FeCO_3$ , и конкреционные образования глинисто-алевритовых осадков открытого моря, обогащенные  $CaCO_3$ . Ко второй группе относятся сульфидные конкреции, развитые только в углях. Третья группа представлена конкреционными образованиями с преобладанием  $FeCO_3$ , характерным для глинисто-алевритовых отложений болотных фашии.

Максимальные содержания фтора (0,123 %) отмечены в конкреционных образованиях, связанных с глинистыми отложениями фашии открытого моря. Отмечается уменьшение его содержания в конкрециях, приуроченных к глинистым отложениям, при переходе их от фашии открытого моря (0,093-0,123 %) к континентальным (0,015-0,027 %). В конкрециях, развитых в песчано-алевритовых отложениях, эта закономерность нарушается, что обусловлено характером привноса и перераспределения терригенных минералов, содержащих фтор. В сидеритизированных прибрежных известняках накопление фтора зависит от условий хемогенного осадкообразования, наличия фтора в глинистых минералах и органических остатках, а также от присутствия фосфатных и других фторсодержащих минералов.

Следовательно, на основании закономерностей распределения фтора в конкреционных образованиях и вмещающих их породах карбона Львовско-Волнского бассейна можно восстановить физико-химические условия формирования конкреционных образований и в целом фашии карбона.

#### Этапы литогенеза

Фтор принимает активное участие в геологических процессах на всех этапах эволюции осадочной породы - от прогрессивного литогенеза до регрессивного. Его геохимическое поведение обуславливает специфи-

ку перераспределения в породе – дифференциацию и интеграцию. Поэтому определение закономерностей распределения фтора в осадочных породах и слагающих их минералах позволяет проводить палеореконструкции эпитгенетического преобразования осадочной породы, что имеет большое теоретическое и прикладное значение, особенно при перспективной оценке территории на поиски полезных ископаемых.

На многочисленных примерах изучения профилей коры выветривания [231, 162, 54] установлено, что при выветривании кристаллических пород и их эпитгенетическом преобразовании (каолинизации, гидросолщизации) порода теряет фтора до 40–60, а в отдельных случаях 80–90 %. Устанавливается четкая закономерность в увеличении выноса фтора в верхних частях профиля коры выветривания.

Интенсивность и характер потери фтора породой зависит от первичного минерального состава и особенностей аутигенного минералообразования. Естественно, ведущее значение при этом имеют порообразующие фторсодержащие минералы – биотит, апатит, глинистые и другие. Например, при гидратации биотитов теряется до 40–50 фтора, при его первоначальном содержании 0,17–1,7 %. Минеральный состав глинистой ассоциации при этом будет обуславливать либо сорбцию, либо вынос фтора из породы.

Значительную роль при перераспределении фтора играют ландшафтно-геохимические факторы, в первую очередь климатические. Так, влажный климат будет способствовать растворению пород и выносу из них фтора, сухой – концентрации его.

Почвы, как правило, унаследуют основные геохимические черты материнских пород. Однако повышенные содержания в них фтора могут быть обусловлены и другими факторами – привносом его атмосферными осадками в областях активного вулканизма и техногенным заражением. Увеличение содержания фтора в коре выветривания и почвенных отложениях отмечается также в районах развития флюорит-, апатит-, флогопитоносных и других фторсодержащих пород.

Процессы седиментогенеза в целом обуславливают накопление фтора в бассейнах седиментации [162, 152]. Распределение фтора в однотипных породах в значительной мере зависит от фациальных условий формирования осадка. Согласно А.В.Казакову [73], значительное накопление фтора могло происходить при хемогенном фосфатонакоплении, так как платформенные и геосинклинальные фосфориты состоят главным образом из высокодисперсного фторапатита с содержанием фтора до 3 %. В песчаных породах платформ основная масса фтора содержится в апатите, что подтверждает возможность осаждения этого элемента фосфором.

При диагенетическом преобразовании пород геохимическое поведе-

ние фтора зависит от физико-химических условий среды или состояния системы раствор (поровые воды) – осадок. В зависимости от минерального состава осадка и раствора, а также от состояния равновесия системы фтор будет либо накапливаться в осадке, либо переходить в раствор и выноситься, т.е. перераспределяться внутри осадка (переход в глинистые минералы, слюды, апатит или образование аутигенных фторидов и фторсодержащих минералов). Например, установлено, что при фтормировании фосфоритов подольского типа фтор извлекается из вмещающих пород, образуя фторапатиты с содержанием фтора до 3 %, реже – аутигенный флюорит (центральная часть конкреций).

Особенности геохимического поведения фтора при начальных стадиях диагенеза хорошо отражают закономерности его распределения в иловых водах и современных морских осадках. Интересные в этом плане исследования проведены О.В. Шапкиной [205], установившей, что в океанических иловых водах содержания фтора незначительно увеличиваются с глубиной (до 0,004 г/кг). И в то же время для внутриконтинентальных морей отмечается противоположное явление – концентрации фтора с глубиной закономерно уменьшаются, и на глубинах 3–5 м он почти полностью исчезает из поровых вод, что обусловлено диагенетическим преобразованием осадка и глинистых минералов – основных концентраторов фтора.

При диагенезе осадка геохимическое поведение фтора зависит от множества факторов, среди которых ведущими являются состав осадка, содержание в нем и в контактирующем растворе фтора, а также физико-химические условия (температура, давление,  $Eh$ ,  $pH$ , минерализация раствора), определяющие равновесие природной системы. Эти же факторы играют значительную роль и при процессах глубинного эпитгенеза, рассмотренных более подробно в ряде работ [162, 186, 55].

Изучение закономерностей распределения фтора в отдельных породообразующих минералах позволило установить характер преобразования осадочных пород. Свообразным индикатором степени преобразования являются биотиты.

При изучении малофтористых биотитов вермикулитовой коры выветривания Приазовья и Побужья установлена зависимость между интенсивностью выноса из кристаллической решетки фтора и структурными особенностями минерала (полушириной рефлекса 001 слюд на дифрактограммах) [61]. Эта зависимость является интегральной характеристикой неупорядоченности структуры гидробиотита, т.е. она определяет не только дисперсность частиц, но и всевозможные отклонения от идеальной структуры биотита.

Для каждого образца гидробиотита можно определить число, характеризующее интенсивность выноса фтора, которое равно



$$\operatorname{tg} \theta = \frac{F_{\beta i} - F_{\gamma i}}{\Delta},$$

где  $\theta$  - угол наклона прямой;  $F_{\beta i}$  - содержание фтора в биотите, %;  $F_{\gamma i}$  - содержание фтора в гидробиотите, %;  $\Delta$  - истинное уширение рефлекса 001 в минутах дуги на дифрактограмме гидратированного биотита. Величина  $\operatorname{tg} \theta$  характеризует скорость выноса фтора при условии, что всевозможные изменения структуры исходного биотита, в том числе и диспергация, пропорциональны времени происходящих процессов, т.е. период, в течение которого происходит изменения биотита при гидратации, в значительной мере определяется величиной  $\Delta$ . Этот параметр устанавливали методом оценки "истинной" полуширины линии образца и эталона по такой формуле:

$$\Delta^2 = \beta^2 - \beta^2,$$

где  $\beta$  - полуширина базального рефлекса 001 гидратированного биотита,  $\beta$  - полуширина базального рефлекса 001 исходного биотита, который принимается за эталон. Установлено, что при медленном выносе фтора биотиты в процессе выветривания преобразуются в вермикулиты и гидробиотиты. При быстром выносе фтора биотиты слабо гидратируются и конечные продукты гидратации в этих месторождениях плохо вслучиваются.

Определение скорости выноса фтора в отдельных случаях позволяет решать вопрос об особенностях гипергенного процесса, что важно для познания закономерностей геохимической дифференциации и интеграции рудного вещества при выветривании кристаллических пород.

Установлено также, что скорость выноса фтора является своеобразным индикатором этапов литогенеза и на этом основании можно определять геохимические особенности описываемого процесса. Была разработана методика определения продолжительности эпигенетического преобразования пород по содержанию фтора в слюдах [187]. Ее можно использовать и для решения других геологических вопросов - определения продолжительности и времени седиментации осадка, рудообразования и каолинового коррозирования.

В связи с этим значительный интерес представляют исследования слюд из различных зон коры выветривания Великогадоминецкого месторождения первичного каолина [189]. В профиле коры выветривания преобразование основной породообразующей слюды - биотита - происходит по схеме: биотит  $\rightarrow$  гидробиотит  $\rightarrow$  каолинит. Наличие слюд во всех зонах профиля коры выветривания позволяет использовать для определения продолжительности преобразования материнской породы в каолин калий-аргоновый метод. Этот метод дорогостоящий, а при разрозненно-

сти результатов определения и незначительном содержании слюды в верхней (каолинитовой) зоне выветривания - и малоэффективный.

Поскольку каолинизация - эпигенетический процесс, то применялась предложенная ранее методика определения продолжительности эпигенетического преобразования пород по содержанию фтора в слюдах.

В образцах слюды (биотите и гидробиотите), отобранных из различных зон коры выветривания, определяли содержание фтора, степень кристалличности ( $S$ ) и абсолютный возраст ( $t$ ). При переходе материнской породы в зону дезинтеграции происходит незначительное изменение структуры биотита ( $\Delta S$ ) при относительно высоком ( $\Delta F$ ) выносе фтора ( $V = 0,005$ ) по сравнению с биотитом, переходящим из зоны дезинтеграции в гидрослюдисто-каолинитовую ( $V = 0,001$ ) (рис. 42).

Однако абсолютная скорость выноса фтора ( $\Delta F / \Delta t$ , где  $\Delta t$  - абсолютный возраст) остается постоянной и составляет 0,00026 % фтора за 1 млн лет. Это позволило по содержанию фтора в гидрослюде из каолинитовой зоны выветривания определить разницу в абсолютном возрасте слюды из каолинитовой и гидрослюдисто-каолинитовой зон:

$$\Delta t = \frac{\Delta F}{0,00026} = \frac{0,153}{0,00026} = 588 \text{ млн лет.}$$

Абсолютный возраст слюды при переходе ее в каолинитовую зону составит  $1140 \pm 26$  млн лет - 588 млн лет =  $552 \pm 26$  млн лет. Можно предположить, что этот абсолютный возраст ( $552 \pm 25$  млн лет) соответствует этапу почти полной каолинизации материнской породы, а период процесса каолинизации равен  $1450 \pm 26$  млн лет -  $552$  млн лет =  $898 \pm 26$  млн лет.

Таким образом, было установлено, что образование мощной каолининовой коры выветривания Великокадоминецкого месторождения произошло в нижнем палеозое, возможно, в доордовикское время, и продолжалось более 800 млн лет.

Эту методику можно применять и для определения продолжительности каолинизации кристаллических пород, а также для установления геологического возраста каолиновых месторождений, сформировавшихся в различных геологических условиях.

Таким образом, знание закономерностей геохимического поведения фтора может быть широко использовано в расшифровке стадий литогенеза и определения их продолжительности.

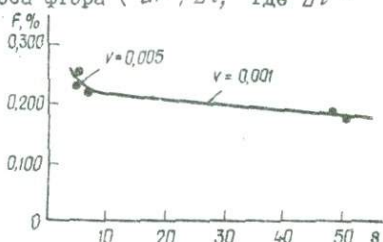


Рис. 42. Зависимость содержания фтора в гидрослюде от степени кристалличности ( $S$ )  
(189)

## Геологическое картирование

При анализе геохимической специализации магматических, метаморфических и осадочных пород установлены закономерности распределения фтора, а также участие его практически во всех геологических процессах, что позволяет широко использовать фтор при разномасштабном картировании. При этом основная задача геолога-съемщика состоит в определении фоновых и аномальных значений фтора для структурных единиц, групп пород, минеральных ассоциаций, зон интенсивного эпигенетического преобразования пород, зон тектонических нарушений. Например, аномальное обогащение пород фтором отмечено для зон окварцевания, серицитизации, грейзенизации, хлоритизации, скарнирования и других. Обогащение фтором может происходить за счет образования эпигенетических фторсодержащих минералов, а также накопления его неминеральных форм в результате приноса термальными растворами или низкотемпературными водами.

При геологическом картировании фтор может быть как прямым, так и косвенным индикатором. При хорошей обнаженности территории или при картировании образований, выходящих на дневную поверхность, целесообразно проводить прямое картирование по коренным породам. В случае картирования перекрытых горизонтов можно использовать вторичные ореолы фтора — механические и солевые. Примером может быть картирование кристаллических пород, перекрытых толщей осадочных образований и мощным покровом четвертичных отложений на территории Украинского щита.

Индикаторные особенности фтора можно использовать при картировании интрузивных, метаморфических и осадочных пород.

Широкие возможности использования фтора при выяснении генезиса интрузивных пород показаны в работах В.В.Ляховича [129], И.Н.Бушлякова, В.А.Вилисова [23], Г.И.Самаркина, Е.Я.Самаркиной [167] и многих других авторов. Так, И.А.Бушляков и В.А.Вилисов [23] отмечают, что коровые гранитоиды характеризуются более высокими содержаниями фтора (12400 г/т) по сравнению с мантийными (2200 г/т). Эта же закономерность отмечена для породообразующих минералов, гранитоидов, в первую очередь биотита [129, 167, 23].

Корреляционные связи фтора с другими элементами и их геохимические коэффициенты используются для расчленения интрузивных пород, в частности для гранитоидов различного геохимического типа [183]. На примере лейкократовых гранитов Л.В.Таусон показал величины колебания редкометалльного индекса  $\frac{1000}{F} \left( \frac{Sr + Ba}{Li + Pb} \right)$ , что убедительно доказывает возможность разделения интрузивных пород по геохимическим признакам.

На примере Казахстана и Забайкалья показано аномальное обогащение фтором экзоконтактов активных интрузий [104]. При этом глубина обогащения увеличивается до 2-3 км вглубь от экзоконтакта. Наряду с фтором более локальные аномалии образуют Sn, В и W.

Возможность картирования гранитоидов биотит-мусковитового состава и трассирование их четких контактов показаны в работе [229].

Автором установлено, что значительные содержания фтора концентрируются в ореоле приконтактных вмещающих пород на расстоянии ~ 250 м от гранита, при этом наиболее высокие содержания его приходятся на первые десятки сантиметров от контакта.

Возможность использования фтора при локальном картировании при хорошей обнаженности интрузивных пород показана Л.Ш.Базаровым и др. [7] на основании закономерности распределения его в одном из пегматитовых тел в гранитах Центрального Казахстана.

По построенной кривой распределения фтора видно, что по мере удаления от пегматита в обе стороны содержание фтора довольно резко падает, достигая минимума на расстоянии 18-25 м от тела (рис. 43). Далее содержание его плавно увеличивается и достигает "фонового" в гранитах на расстоянии 40-60 м.

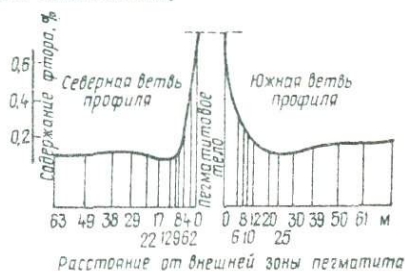


Рис. 43. Распределение фтора вокруг пегматитового тела [7]

Особый интерес представляет использование фтора для картирования рудоносных гранитоидов. Например, в Хапчерангинском оловорудном районе Г.М.Гуцдобин [46] установил закономерное распределение фтора вокруг рудоносного плутона гранитов, что позволило ему отрисовать контур скрытых частей этого плутона и выделить в их пределах купольные структуры, характеризующиеся заметным увеличением интенсивности аномалий фтора. Кроме того, здесь же наблюдалась закономерная связь интенсивности ореолов фтора и масштабности орудуения.

Установленные закономерности изменения содержания фтора при метаморфических и метасоматических процессах могут быть также использованы при картировании. Так, породы высоких ступеней метаморфизма [162] характеризуются более низкими содержаниями фтора по сравнению с породами низких ступеней.

Максимальные концентрации фтора установлены в альбитизированных биотитовых гранитах, в отдельных случаях (при наличии криолита) до 2,5-4,0 %.

Высокие содержания фтора характерны также для грейзенизированных пород, в составе которых присутствуют флюорит и топаз.

На примере Кочеровской зоны тектонических нарушений [60] показана возможность картирования зон грейзенизации и метасоматоза, где в отдельных типах пород содержания фтора достигают 5–10 % и более. При картировании в комплексе с фтором целесообразно использовать данные по первичным ореолам *Mn, Zn, Li, Be* и других элементов. Например, при картировании анобазитовых редкощелочнометалльных метасоматитов необходимо учитывать [118], что фтор привносился растворами и накапливался в породах, слагающих зоны метасоматической колонки вместе с *K, Li, Rb, Cs*.

На основании изучения закономерностей распределения фтора в различных минералах и вмещающих их докембрийских осадочно-вулканогенных формациях Верховцевской синклинали, а также продуктах их метасоматической переработки установлена возможность использования его в качестве индикатора при картировании зон, связанных с процессами калиевого метасоматоза [176]. Средние содержания фтора в метасоматических породах изменяются в широких пределах (%): от 0,001–0,002 (в листовниках, кварцитах, пропилитах) до 0,064–0,12 (в базавлукитах, вторичных фукситовых кварцитах). Как видим, производные калиевого метасоматоза по основным породам (базавлукиты) и по ультраосновным (вторичные фукситовые кварциты) содержат фтора в 3–15 раз более, чем исходные породы. Отдельные минералы метасоматитов также характеризуются значительными изменениями содержания фтора.

Следовательно, закономерности распределения фтора, его рассеяния и накопления можно широко использовать при изучении процессов калиевого метасоматоза и проведении картировочных работ на участках развития метасоматических образований.

Об успешном применении методов геохимических исследований при геологическом картировании в районах развития осадочных пород писали Н.М.Страхов [174], С.М.Катченков [76], А.Б.Ронов [161] и многие другие авторы. Была показана индикаторная роль отдельных элементов, в том числе фтора [92, 94, 55]. По фтору можно выделять маркирующие горизонты и проводить их картирование как по первичным, так и по вторичным ореолам рассеяния [55–65]. Это обусловлено тем, что закономерности изменения содержания фтора отражают либо стратиграфические особенности, либо литологические признаки осадочных образований.

При корреляции осадочных отложений и выделении маркирующих горизонтов целесообразно изучать закономерности распределения фтора в опорных геологических разрезах, в первую очередь по керну скважин, где породы менее подвержены гипергенным изменениям. При этом надеж-

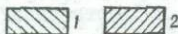
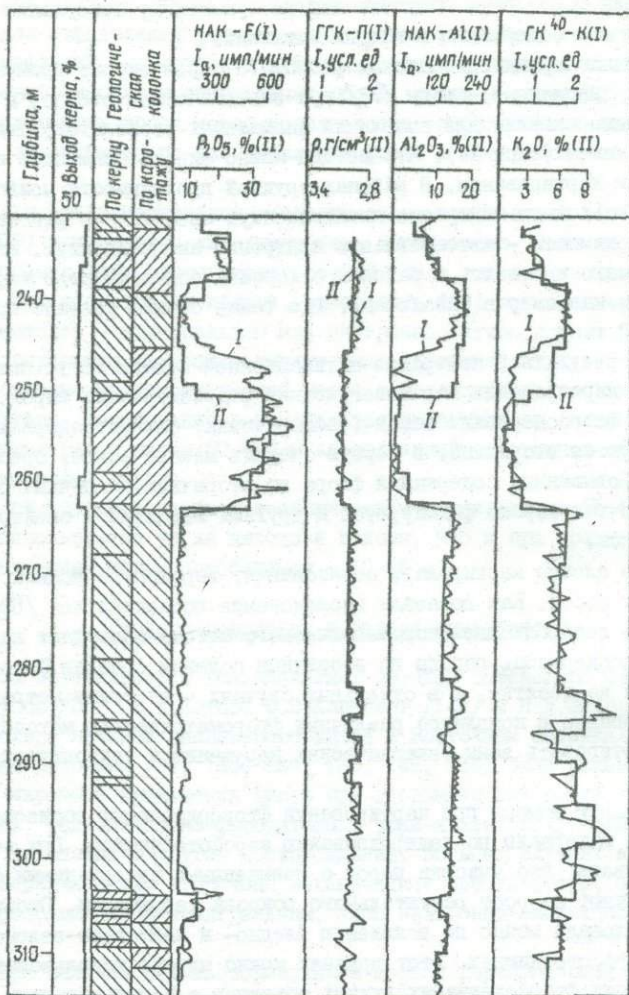


Рис. 44. Результаты ядерно-геофизического и геологического опробования по одной из скважин апатитового месторождения 1757:  
 1 - вмещающие породы, 2 - рудные тела

ная информация может быть получена как по суммарному содержанию фтора, так и по его содержанию в водных вытяжках.

В последнее время при поисках фторового сырья широко применяют нейтронно-активационные методы [75] при поверхностной съемке, а также при каротаже скважин для выявления аномальных горизонтов, связанных с оруденением (рис. 44). Эти методы можно широко применять и при геологическом картировании. В районах трудной проходимости можно использовать пешеходную нейтронно-активационную съемку, а в районах хорошей проходимости – автомобильную нейтронно-активационную. Их рациональнее всего применять в районах с хорошей обнаженностью картируемых пород, например в Казахстане, где такая съемка успешно применяется с 1968 г.

Хорошие результаты нейтронно-активационной съемки могут быть получены и при картировании кор выветривания фторсодержащих пород. При выветривании фторсодержащих пород (фосфоритовых, флюоритсодержащих и др.) образуются вторичные, в первую очередь механические, ореолы рассеяния. Повышенные содержания фтора во вторичных осадочных образованиях и почвах хорошо фиксируются и другими методами – спектральным, химическим.

Наиболее сложно картировать образования, перекрытые мощной толщей осадочных пород. Как показали исследования последних лет [58], использование десорбционно-фторометрического метода позволяет картировать фторсодержащие породы по вторичным солевым ореолам фтора при залегании на десятки, а в отдельных случаях – на сотни метров.

Использование в комплексе различных фторометрических методов позволяет картировать зоны тектонических нарушений и тектонической активизации.

Значительную помощь при картировании фторсодержащих горизонтов могут оказать материалы по дешифрированию аэрофотоснимков. При этом следует учитывать, что участки пород с повышенными содержаниями фтора активно влияют на рост растительного покрова территории. Оконтуривать их площади можно по появлению бледно- и желтовато-зеленой окраски на аэрофотоснимках. Этот признак можно широко использовать при картировании фторсодержащих рудных объектов с использованием аэрофотоматериалов, полученных в "лиственный" период. Примером может быть территория развития оплавленных песчаников верхнего протерозоя (Бахтынское рудное поле), хорошо картируемое по данным дешифрирования цветных аэрофотоснимков.

В зависимости от мощности перекрывающей осадочной толщи, т.е. глубины залегания картируемого объекта, целесообразно применять определенный вид фторометрического опробования [59].

При мелкомасштабном геологическом картировании (1:200000 и менее) для определения региональных границ различных стратиграфических подразделений, выделения структурных единиц, крупных тектонических нарушений, массивов интрузивных пород, крупных площадей развития фторсодержащих пород можно использовать гидрогеохимические исследования закономерности распределения фтора в поверхностных и подземных водах.

При среднемасштабном геологическом картировании (1:50000 - 1:25000) применяется литохимическое опробование. Если же картируемые образования либо вскрываются эрозией, либо выходят на дневную поверхность или расположены вблизи, определять фтор можно одним из экспрессных методов - спектральным или нейтронно-активационным. В случае более глубокого залегания картируемых отложений следует применять десорбционно-фторометрический метод с потенциометрическим определением фтора. Опробование рекомендуется проводить по балкам, водотокам и долинам рек с шагом 50-100 м из отложений однотипной ландшафтно-геохимической группы.

При крупномасштабном геологическом картировании (1:10000 и более) используются те же методы и приемы, что и при среднемасштабном с уменьшенным шагом опробования - 10-25 м.

#### Геолого-поисковые и разведочные работы

Об эффективности геохимических методов поисков по фтору писали Р.И.Дубов [53], П.А.Котов, О.И.Клифберг [108] и Я.Д.Федоренко [190] на примере поисков плавикового шпата в Восточном Забайкалье. Последующими работами [96, 168, 185, 160, 146, 194] была показана возможность широкого применения фтора при геохимических поисках уран-флюоритовых, редкометалльно-флюоритовых, уран-апатитовых, полиметаллических, никелевых и других месторождений. Во всех случаях использовались первичные или вторичные механические ореолы фтора; определения его проводили либо спектральным, либо нейтронно-активационными методами.

При наличии над месторождением мощной перекрывающей толщи осадочных отложений поиски по фтору не давали хороших результатов, так как суммарное содержание фтора в этих породах не отражало связи первичных и вторичных наложенных ореолов. Возможность эффективного использования при поисках месторождений наложенных ореолов фтора впервые была показана в работах [54, 45, 185].

На основании глубокого анализа закономерностей распределения фтора на оловорудных месторождениях Л.В.Барсуков и А.Г.Волосов [10]



разработали метод прогнозной оценки оловяносности минерализованных зон на глубину.

Автором [59] показаны широкие возможности использования фтора при поисках месторождений полезных ископаемых закрытого и перекрытого типа гидрохимическими и литогеохимическими методами. Особое значение эти методы приобретают при использовании их в комплексе.

#### Гидрогеохимические методы поисков по фтору

Изучение закономерностей распределения фтора в подземных и поверхностных водах ряда рудопроявлений и месторождений плавикового шпата Украины, а также экспериментальные исследования позволили несколько изменить традиционный гидрогеохимический метод поисков [185].

Гидрофторометрический метод поисков предложено использовать с предварительным термодинамическим анализом природной системы раствор - порода и определением степени насыщенности воды фтором с учетом температуры, давления, состава воды и ряда других факторов. Это позволяет определять природу различных гидрогеохимических аномалий фтора, проводить отбраковку ложных аномалий и выделять аномалии, связанные с рудными телами. Как показали исследования, природа гидрогеохимических аномалий фтора различна. Аномалии могут быть связаны с месторождениями и рудопроявлениями плавикового шпата или других фторсодержащих минеральных руд, глубинными разломами и зонами тектонических нарушений, артезианскими и термальными водами, зонами окисления многих рудных месторождений - олова, молибдена, вольфрама, ртути, никеля, меди.

Наиболее высокое обогащение подземных вод фтором происходит в результате привноса его глубинными растворами, поступающими к поверхности через зоны тектонических нарушений. В этом случае создаются ложные гидрогеохимические аномалии, не связанные с рудными телами. Значительные концентрации фтора фиксируются также в подземных водах, непосредственно контактирующих с рудопроявлениями плавикового шпата, фосфоритов, алмафторидов и других фторсодержащих пород и минералов. В таком случае гидрогеохимические аномалии могут быть прямым поисковым признаком.

Интенсивность и контрастность гидрогеохимических аномалий зависят от ряда причин. Однако миграция любого элемента, в том числе и фтора, в разбавленном водном растворе, каковым является слабоминерализованная природная вода, осуществляется при определенных термодинамических условиях. При этом фтор или его соединения могут вступать в химические реакции с другими элементами, находящимися в растворе, или

с твердым веществом (минералом, породой), что приводит к образованию нерастворимых соединений.

Методика расчета насыщенности природных вод фтором и определение направленности процесса в системе раствор - порода рассмотрены на примере изучения подземных вод ряда районов юго-запада Восточно-Европейской платформы.

Для изучения геохимии фтора в природных водах были проведены термодинамические расчеты, на основании которых определялась вероятность осаждения  $CaF_2$ , замещения флюорита кальцитом или гипсом. Расчет условий образования флюорита и замещение кальцита флюоритом приведены в работе [53].

В водных растворах электролитов выпадение в осадок флюорита возможно при условии, когда

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2 > \Pi P_{CaF_2},$$

где  $a_{Ca^{2+}}$  - активность иона кальция в растворе,  $a_{F^-}^2$  - активность иона фтора в растворе,  $\Pi P_{CaF_2}$  - произведение растворимости. Для кальцита и флюорита, а также для гипса и флюорита с общим катионом кальция в равновесии с водным раствором справедливы следующие уравнения:

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{F^-}^2 = \Pi P_{CaF_2} = 4 \cdot 10^{-11}, \quad (1)$$

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = \Pi P_{CaCO_3} = 6,7 \cdot 10^{-5}, \quad (2)$$

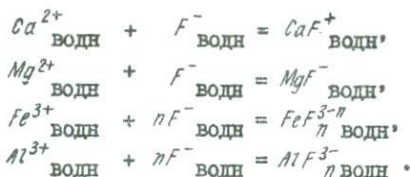
$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \Pi P_{CaSO_4} = 8,7 \cdot 10^{-9}. \quad (3)$$

Если  $\frac{a_{F^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}} > \frac{\Pi P_{CaF_2}}{\Pi P_{CaCO_3}}$  или  $\frac{a_{F^-}^2}{a_{SO_4^{2-}}} > \frac{\Pi P_{CaF_2}}{\Pi P_{CaSO_4}}$ , равновесие в системе будет сдвигаться в сторону образования флюорита, замещения им гипса и кальцита. При соблюдении неравенства  $\frac{a_{F^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}} < \frac{\Pi P_{CaF_2}}{\Pi P_{CaCO_3}}$  или  $\frac{a_{F^-}^2}{a_{SO_4^{2-}}} < \frac{\Pi P_{CaF_2}}{\Pi P_{CaSO_4}}$  происходит растворение флюорита и образование гипса или кальцита. Равновесное содержание фтора в системе раствор - порода может быть определено из уравнения (1)

$$a_{F^-} = \sqrt{\frac{\Pi P_{CaF_2}}{a_{Ca^{2+}}}}.$$

Следует отметить, что не весь кальций, определенный в результате химического анализа, реагирует с фтором, а только его часть, которая находится в виде свободного иона [55].

При растворении флюорита ионы могут ассоциировать друг с другом, образуя монофторидные комплексы [225]



В исследуемых водах встречаются низкие концентрации железа и алюминия, поэтому существенного значения соответствующие комплексы иметь не будут. Чтобы учесть процентное соотношение магния, который

Т а б л и ц а 15. Изобарно-изотермические потенциалы и константы нестойкости ионных соединений в растворах

Ион	$\Delta G$ (298, 15), Дж/моль	$K$ нест
$Mg^{2+}$	-455,56	
$MgOH^+$	-628,44	$2,296 \cdot 10^{-3}$
$MgF^+$	-737,72	$1,549 \cdot 10^{-2}$
$MgCO_3^0$	-1003,16	$4,102 \cdot 10^{-4}$
$MgSO_4^0$	-1212,62	$5,916 \cdot 10^{-3}$
$MgCl^+$	-592,18	$1,19 \cdot 10^{-1}$
$MgHCO_3^+$	-1049,42	$1,28 \cdot 10^{-2}$
$CaOH^+$	-717,45	$6,01 \cdot 10^{-2}$
$CaF^+$	-837,69	$1,69 \cdot 10^{-1}$
$CaCO_3^0$	-1099,62	$6,31 \cdot 10^{-4}$
$CaHCO_3^+$	-1145,25	$1,365 \cdot 10^{-1}$
$CaSO_4^0$	-1131,30	$2,630 \cdot 10^{-3}$
$CO_3^{2-}$	-528,25	
$F^-$	-280,18	
$OH^-$	-158,76	
$SO_4^{2-}$	-744,24	
$Cl^-$	-131,34	
$HCO_3^-$	-587,24	
$Ca^{2+}$	-553,07	

может находиться в виде комплексов  $MgOH^+$ ,  $MgF^+$ ,  $MgCO_3^0$ ,  $MgHCO_3^+$ ,  $MgCl^+$ ,  $MgSO_4^0$ , необходимо было рассчитать константы нестойкости этих комплексов (табл. 15) по данным  $\Delta G_{298}^0$  [142].

Магний с фтором образует сравнительно слабый комплекс  $MgF^+$ . Как показали эксперименты [225], его можно заметить лишь при активности магния  $10^{-3}$  М. При  $pH > 10$  образуется нерастворимый  $Mg(OH)_2$ . Содержание комплекса  $MgF^+$  не превышает в водах 1%. Магний в основном мигрирует в форме  $MgCO_3$ ,  $MgHCO_3$ ,  $MgSO_4$  и в виде свободного иона (табл. 16). Кальций также активно комплексируется со всеми перечисленными ионами, повышая растворимость флюорита. К сожалению, мы не имеем данных о наличии в водах органического вещества — гуминовых и фульвокислот, которые могут образовывать с кальцием

сложные комплексные соединения. По данным [114], сумма  $C_{орг}$  в этих водах достигает 10–25 мг/л, но состав не известен. Общая концентрация кальция в равновесном растворе в рассматриваемой системе выражается уравнением

$$\sum Ca = \{Ca\} + \{CaCO_3\} + \{CaSO_4\} + \{CaHCO_3\} + \{CaCl\} + \{CaF\} + \{CaOH\}.$$

Все эти комплексы обладают низкими константами устойчивости, как видно из таблиц, но при большой активности соответствующего аниона они могут связывать значительную часть имеющегося кальция. Если выразить концентрацию каждого комплекса через константы нестойкости, и преобразовав вышеприведенное уравнение, получим

$$\Sigma Ca = \{Ca\} \left[ I + \frac{\{CO_3\}}{K_{CaCO_3}} + \frac{\{Cl^-\}}{K_{CaCl}} + \dots \right].$$

Подставляя в это выражение термодинамические концентрации или активности ионов  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ , принимая суммарное количество кальция за 100 % (метод подстановок), получим

Т а б л и ц а 16. Среднее содержание комплексных соединений магния и кальция (%) в природных водах нижнесарматского горизонта Молдавии

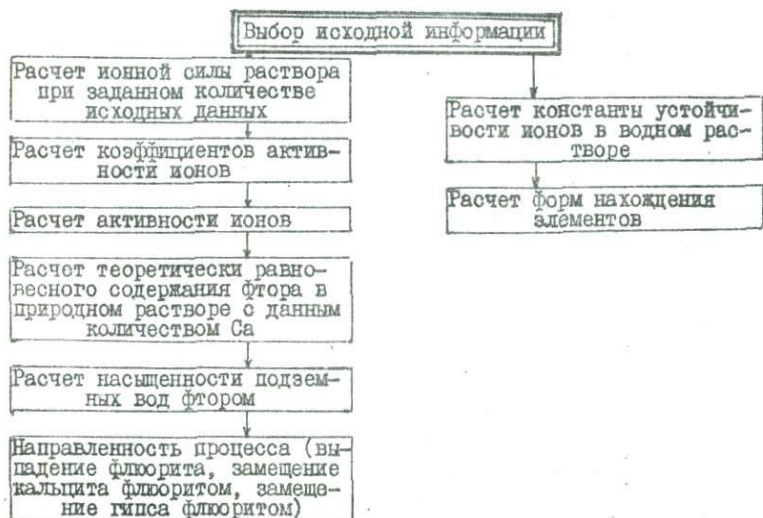
Комплексное соединение	Участок			
	Каменка	Комрат	Дрокия	Шолданешты
$Mg^{2+}$	27,2	23,4	35,3	60
$MgOH^+$	0,011	0,085	0,072	0,038
$MgF^+$	8,83	0,53	0,12	0,55
$MgCO_3^0$	43,1	40,0	8,6	0
$MgHCO_3^+$	14,6	23,2	27,2	32,8
$MgCl^+$	0,99	0	0,28	0,25
$MgSO_4^0$	5,31	12,9	28,5	6,1
Сумма Mg	100	100	100	100
$Ca^{2+}$	47,2	45,0	78,9	94,5
$CaOH^+$	0,0049	0,0042	0,00415	0,0062
$CaF^+$	0,20	0,014	0,0039	0,00471
$CaCO_3^0$	0,36	0,96	5,66	0
$CaHCO_3^+$	2,3	4,1	2,4	0,35
$CaCl^+$	1,2	0	0,46	0,21
$CaSO_4^0$	48,6	49,9	12,5	4,1
Сумма Ca	100	100	100	100

процентное соотношение комплексов кальция в воде (табл. 18). Коэффициенты активности присутствующих в системе лигандов, а также металлов были рассчитаны на основании уравнения Дебая - Хьюккеля в разбавленных растворах:

$$-\lg f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}},$$

где  $f_i$  - коэффициент активности;  $z_i$  - заряд иона,  $I$  - ионная сила

данного раствора;  $A, B$  – характеристические константы растворителя при данной температуре и давлении (в нашем случае при температуре  $25^{\circ}$  и давлении  $10$  Па). Величина  $A$  зависит от "эффективности диаметра" данного тела в растворе. Таким образом, рассчитав процент нахождения кальция в нашей системе в свободном состоянии и подставляя его в уравнение (6), находим теоретически ожидаемое содержание фтора ( $F_{\text{теор}}$ ). Принимая это содержание за  $100\%$ , находим, сколько процентов составляет фактическое содержание фтора ( $F_{\text{факт}}$ ). Зная активности  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ , а также произведения растворимости гипса, кальцита, флюорита, по неравенствам (4) и (5) можно определить условия равновесия в рассматриваемой системе. Методика расчетов показана на схеме расчета насыщенности природных вод фтором, направленности процесса и определения форм нахождения элементов в водах.



По результатам расчета (на машине ЕС-10-20) по специально разработанной программе нами были выделены некоторые области насыщенности природных вод фтором и направленности процесса. По предварительному расчету (табл. 17), на участке Каменка аномалии с насыщенностью больше  $100\%$  и направленностью процесса в сторону замещения кальцита флюоритом могут быть связаны с зоной тектонической активизации, где может происходить максимальный приток более высокоминерализованных глубинных вод.

Таким образом, термодинамический анализ разбавленных водных растворов (подземных вод) позволяет расшифровать не только сущность, но

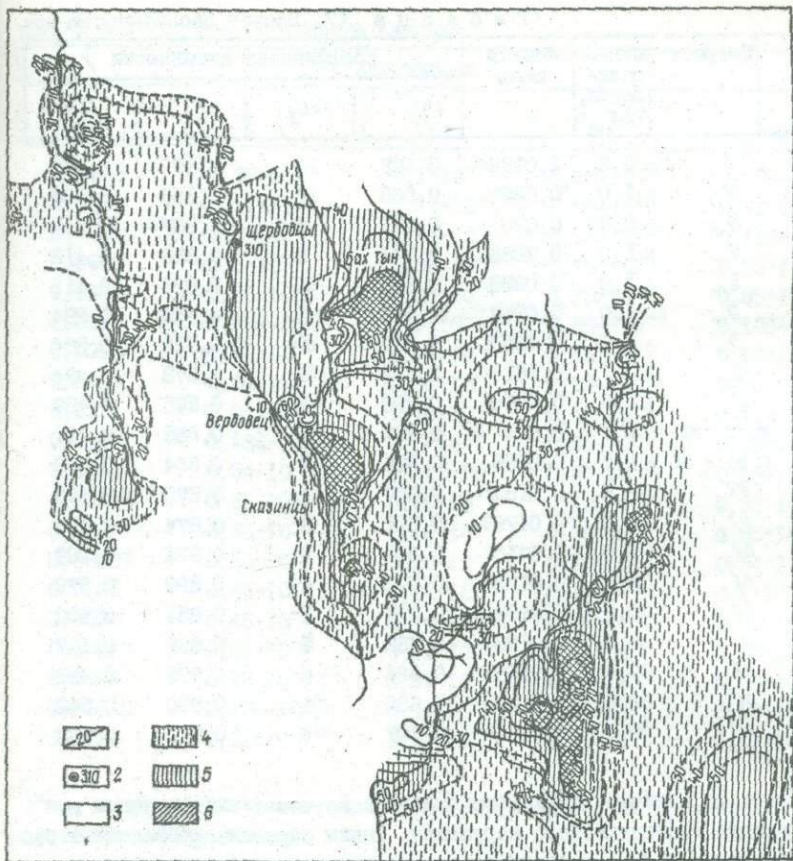


Рис. 45. Распределение фтора в подземных водах Бахтынского месторождения плавикового шпата:

и геохимическую направленность процесса: в одних случаях — растворение флюорита и переход фторид-ионов в раствор, в других — выпадение флюорита. Если установлено, что процесс направлен в сторону "выщелачивания", то аномальные содержания фтора будут непосредственно связаны с рудным телом и могут служить поисковым критерием на флюорит. Если же процесс направлен в сторону замещения флюорита кальцитом, то аномальные содержания фтора по сравнению с фоновым в воде будут

Т а б л и ц а 17. Расчет насыщенности при

Сква- жина	Возраст	Мине- ради- зация, г/л	Ионная сила	Коэффициент активности $\gamma$			
				$Ca^{2+}$	$HCO_3^-$	$F^-$	$SO_4^{2-}$
6р	$Q_{IV}$	0,6	0,0182	0,607	1	0,872	0,469
7р	$Q_{IV}$	1,0	0,025	0,568	1	0,855	0,400
7р	$Q_{IV}$	0,8	0,020	0,596	1	0,867	0,449
9р	$Q_{IV}$	1,0	0,0238	0,574	1	0,858	0,412
9р	$Q_{IV}$	1,0	0,0238	0,575	1	0,858	0,412
7н	$Q_{IV}$	1,0	0,0258	0,565	1	0,853	0,394
3н	$Q_{IV}$	1,0	0,0259	0,564	1	0,853	0,394
10н	$Q_{IV}$	0,7	0,161	0,622	1	0,878	0,494
15р	$Q_{IV}$	0,9	0,0210	0,590	1	0,865	0,439
2н	$N, os + st$	0,6	0,014	0,638	1	0,885	0,521
18р	$N, os + st$	1,3	0,0256	0,566	1	0,854	0,396
16р	$PR_3$	3,8	0,0182	0,607	1	0,872	0,469
3н	$PR_3$	2,4	0,0176	0,611	1	0,874	0,475
19р	$PR_3$	0,9	0,0416	0,506	1	0,824	0,289
17р	$PR_3$	0,5	0,0103	0,673	1	0,899	0,579
17р	$PR_3$	0,6	0,0154	0,627	1	0,881	0,502
2н	$PR_3$	0,8	0,0123	0,653	1	0,891	0,547
1н	$PR_3$	0,8	0,0158	0,624	1	0,879	0,498
8р	$PR_3$	0,6	0,0126	0,650	1	0,890	0,542
3р	$PR_3$	0,6	0,0075	0,707	1	0,912	0,632

указывать на наличие глубинного привноса и послужат признаком для определения тектонического нарушения. Таким образом, проведенные расчеты имеют не только теоретическое, но и прикладное значение.

Можно привести множество примеров, показывающих высокую эффективность применения гидрогеохимических поисков плавикового шпата и других полезных ископаемых по фтору. Характерным примером является Бахтинское месторождение плавикового шпата.

Флюоритовые рудопроявления в исследуемом районе приурочены к ольчедаевским и ямпольским полевошпат-кварцевым песчаникам, образовавшимся в результате метасоматического замещения кальцита и других минералов флюоритом. Известны и жильные проявления флюорита в породах кристаллического фундамента. Следует отметить, что содержания фтора в литологических разностях пород, перекрывающих ямпольские и ольчедаевские песчаники, приближаются к кларковым, за исключением

родных вод фтором на участке Каменка

Активность $a$				
$a_{HCO_3^-}$	$a_{F^-}$	$a_{H^+}$	$a_{CO_3^{2-}}$	$a_{SO_4^{2-}}$
0,0062	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \cdot 10^{-3}$
0,0132	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-77}$	$0,59 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$
$0,72 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-8}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	$0,115 \cdot 10^{-8}$
0,0082	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,63 \cdot 10^{-8}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	$0,82 \cdot 10^{-3}$
0,0082	$0,58 \cdot 10^{-4}$	$0,63 \cdot 10^{-8}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$
0,0065	$0,135 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,364 \cdot 10^{-4}$	$0,126 \cdot 10^{-2}$
0,0064	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$0,79 \cdot 10^{-8}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$
0,0669	$0,93 \cdot 10^{-4}$	$0,32 \cdot 10^{-8}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \cdot 10^{-3}$
0,007	$0,91 \cdot 10^{-5}$	$0,79 \cdot 10^{-8}$	$0,49 \cdot 10^{-4}$	$0,114 \cdot 10^{-2}$
0,0086	$0,186 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
0,0054	$0,34 \cdot 10^{-3}$	$0,112 \cdot 10^{-8}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$0,63 \cdot 10^{-3}$
0,00575	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-8}$	$0,128 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$
0,00687	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-8}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-3}$
0,00587	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-8}$	$0,13 \cdot 10^{-7}$	$0,54 \cdot 10^{-3}$
0,0051	$0,44 \cdot 10^{-4}$	$0,32 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$
0,0076	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$0,158 \cdot 10^{-7}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$
0,00082	$0,39 \cdot 10^{-3}$	$0,71 \cdot 10^{-8}$	$0,65 \cdot 10^{-5}$	$0,55 \cdot 10^{-3}$
0,0076	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$0,49 \cdot 10^{-9}$	$0,54 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$
0,00062	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$0,10 \cdot 10^{-8}$	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$
0,0074	$0,125 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-8}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$

зон, приуроченных к тектоническим нарушениям или проявлениям флюоритовой минерализации.

Здесь четко выделяются гидрогеохимические аномалии, приуроченные к площади развития рудопоявлений плагиоклового шпата, установлены поля с аномальными содержаниями фтора (рис. 45).

Гидрогеохимические аномалии по фтору фиксируются в районе сел Немерчи, Винож, Высший Ольчедаев в бассейне р.Лядава. На этих участках были отобраны пробы воды из смешанного верхнепротерозойского горизонта и вышележащих водоносных горизонтов. Водовмещающими породами являются песчано-алееритовые. По данным химических анализов, вода в основном слабоминерализованная, сухой остаток колеблется от 242 до 1106 мг/л. Связь между минерализацией и содержанием фтора не установлена. Исследуемые воды по химическому составу относятся в основном к гидрокарбонатным - кальциевым.



Окончание табл. 17

Сква- жина	Активность с учетом комплексно- образования $a_{Ca^{2+}}$	Теоретиче- ское со- держание $F$ , $n \cdot 10^{-3}$	Насыщен- ность при- родных вод, $F$ , %	$(a_{F^-})^2/a_{CO_3^{2-}}$	$(a_{F^-})^2/a_{SO_4^{2-}}$
6р	0,00099	0,201	12,5	$0,176 \cdot 10^{-4}$	$0,787 \cdot 10^{-6}$
7р	0,00106	0,194	5,67	$0,199 \cdot 10^{-5}$	$0,152 \cdot 10^{-6}$
7р	0,000019	1,425	4,91	$0,158 \cdot 10^{-4}$	$0,441 \cdot 10^{-5}$
9р	0,00123	0,1803	3,33	$0,503 \cdot 10^{-4}$	$0,445 \cdot 10^{-5}$
9р	0,00127	0,1772	34,1	$0,459 \cdot 10^{-4}$	$0,391 \cdot 10^{-5}$
7н	0,00144	0,1664	8,13	$0,498 \cdot 10^{-5}$	$0,144 \cdot 10^{-6}$
3н	0,00138	0,17	4,235	$0,115 \cdot 10^{-5}$	$0,391 \cdot 10^{-7}$
10н	0,00043	0,2886	32,0	$0,703 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-5}$
15р	0,000902	0,211	43,3	$0,168 \cdot 10^{-5}$	$0,725 \cdot 10^{-7}$
2н	0,000059	0,8234	20,0	$0,144 \cdot 10^{-3}$	$0,119 \cdot 10^{-3}$
18р	0,000045	0,947	35,0	$0,418 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$
16р	0,00025	0,4	145,0	$0,265 \cdot 10^{-2}$	$0,346 \cdot 10^{-3}$
3н	0,0001	0,6325	103,0	$0,176 \cdot 10^{-2}$	$0,776 \cdot 10^{-3}$
19р	0,000199	0,448	128,0	$0,258 \cdot 10^{-2}$	$0,632 \cdot 10^{-3}$
17р	0,00063	0,252	17,6	$0,21 \cdot 10^{-4}$	$0,189 \cdot 10^{-3}$
17р	0,000122	0,573	7,8	$0,735 \cdot 10^{-4}$	$0,416 \cdot 10^{-5}$
2н	0,000019	1,43	27,0	$0,24 \cdot 10^{-1}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$
1н	0,000012	0,182	13,8	$0,113 \cdot 10^{-3}$	$0,104 \cdot 10^{-3}$
8р	0,000029	1,175	11,4	$0,513 \cdot 10^{-4}$	$0,303 \cdot 10^{-4}$
3р	0,000026	1,241	10,0	$0,752 \cdot 10^{-6}$	$0,333 \cdot 10^{-6}$

В каждой пробе определялось суммарное содержание фтора и фторид-иона. Результаты анализа показали преобладание в исследуемых водах в основном фторид-иона. Результаты статистической обработки этих данных представлены в табл. 18.

Среднефоновые содержания микрокомпонентов в исследуемых водах по результатам спектрального анализа сухих остатков следующие:  $Va$  0,02;  $Zn$  0,015;  $Mn$  0,4;  $Ni$  0,016;  $Co$  0,001;  $Ti$  0,02;  $Zr$  0,016;  $Si$  0,003 %.

Корреляционный анализ не показал какой-либо связи фтора с химическим составом подземных вод. Корреляционная связь установлена только между  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$  ( $r = 0,826$ ). По данным термодинамического анализа, кальций в этих водах находится в основном в виде свободного иона  $Ca^{2+}$ , а магний образует комплексы с  $HCO_3^-$ . Среднее процентное содержание ионных соединений кальция и магния в водах таково:

$Ca^{2+}$  95,3;  $CaOH^+$  0,0027;  $CaF^+$  0,016;  $CaCO_3^0$  1,5;  $CaHCO_3^+$  2,0;  $CaCl^+$  0,70;  $CaSO_4^0$  0,41;  
 $Mg^{2+}$  67,4;  $MgOH^+$  0,003;  $MgF^+$  0,66;  $MgCO_3^0$  1,64;  $MgHCO_3^+$  22,6;  
 $MgCl^+$  0,79;  $MgSO_4^0$  6,8.

Расчет насыщенности природных вод фтором и направленности процесса (табл. 19) позволил установить, что насыщенность фтором 20 % и больше может быть связана с рудопроявлениями плавикового шпата.

Т а б л и ц а 18. Статистическая оценка параметров распределения химического состава подземных вод, мг/л

Параметр	pH	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$NH_4^+$
<i>M</i>	8,06	69,607	40,23	19,33	8,12	0,244
<i>S</i>	0,274	40,57	13,75	13,90	21,87	0,123
<i>v</i>	3,39	58,29	34,19	71,92	269,414	46,66
$\delta S$	0,046	6,76	2,29	2,31	3,64	0,021
<i>R</i>	0,88	18,16	18,77	97,07	1059	14,22
<i>M-3S</i>	7,23	-52,11	-1,03	-22,38	-57,50	-0,106
<i>M-2S</i>	7,512	-11,54	12,72	-8,47	-35,63	0,018
<i>M+2S</i>	8,607	150,75	67,74	47,14	51,87	0,51
<i>M+3S</i>	8,87	191,33	81,50	61,045	73,74	0,63

Параметр	$CO_3^{2-}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$	$O_2^-$	$F^-$
<i>M</i>	42,45	40,52	78,35	262,63	3,5	0,43
<i>S</i>	79,53	29,66	42,68	77,25	1,7	0,11
<i>v</i>	187,35	73,21	54,47	29,41	49,01	25,59
$\delta S$	13,25	4,94	7,11	12,87	0,28	0,019
<i>R</i>	186,48	26,93	18,80	7,07	6,21	6,75
<i>M-3S</i>	-196,14	48,48	-49,66	30,87	-1,64	0,101
<i>M-2S</i>	-116,61	18,81	-7,00	108,12	0,069	0,212
<i>M+2S</i>	201,51	99,86	163,71	417,148	6,93	0,658
<i>M+3S</i>	281,052	109,42	206,40	494,403	8,64	0,770

Пр и м е ч а н и е. *M* - среднее арифметическое, *S* - стандартное отклонение; *v* - коэффициент вариации;  $\delta S$  - ошибка среднего; *R* - критерий проверки статистического закона распределения.

Интересные данные получены по гидрогеохимическим поискам в районе Среднеднестровского рудопроявления плавикового шпата, территория которого находится в сложных гидрогеологических условиях. Она расположена в бассейне р.Днестр, где сток атмосферных осадков преобладает над инфильтрацией. Залегающие близко к дневной поверхности водоносные горизонты в значительной степени дренируются, а в местах значительного вреза долин притоков р.Днестр дренируются и наиболее глубокозалегающие водоносные горизонты, о чем свидетельствуют многочисленные выходы родников.

Т а б л и ц а 19. Расчет насыщенных

Минерализация, г/л	Ионная сила $\mu$	Коэффициент активности $\gamma$		Актив- ность $\text{HCO}_3^-$ , $n \cdot 10^{-2}$	Коэффи- циент актив- ности $\gamma$ $\text{SO}_4^{2-}$		
		$\text{Ca}^{2+}$	$F^-$			$F^-$ , $n \cdot 10^{-4}$	$\text{H}^+$ , $n \cdot 10^{-8}$
0,264	0,62	0,726	0,919	0,038	0,662	0,16	2,00
0,32	0,93	0,684	0,903	0,30	0,596	0,257	0,575
0,47	1,2	0,653	0,891	0,43	0,546	0,202	1,45
1,11	2,4	0,573	0,857	0,68	0,409	0,194	1,66
0,39	0,96	0,681	0,902	0,33	0,591	0,237	0,794
0,49	1,4	0,638	0,885	0,63	0,521	0,233	4,57
0,32	0,92	0,684	0,903	0,44	0,597	0,228	0,447
0,33	0,92	0,685	0,904	0,42	0,599	0,116	0,759
0,33	0,97	0,679	0,901	0,48	0,589	0,157	0,494
0,32	1,0	0,679	0,900	0,34	0,581	0,128	0,794
0,32	0,92	0,674	0,904	0,42	0,598	0,285	0,741
0,36	0,98	0,665	0,901	0,53	0,596	0,384	0,355
0,54	1,3	0,677	0,886	0,52	0,525	0,201	0,692
0,41	1,0	0,640	0,899	0,24	0,579	0,137	2,34
0,50	1,4	0,673	0,885	0,45	0,520	0,233	0,933
0,35	1,0	0,637	0,899	0,41	0,579	0,227	1,23
0,75	0,20	0,693	0,875	0,83	0,440	0,196	1,17
0,73	0,17	0,591	0,875	0,52	0,447	0,134	0,631
0,76	0,20	0,613	0,867	0,48	0,543	0,196	0,537

На основании исследований фтора в подземных водах Среднего Приднестровья установлены закономерности распределения его в водоносных комплексах мезо-кайнозоя и верхнего протерозоя. Фоновое содержание  $C_F = 20 \cdot 10^{-2}$ , нижний предел аномальных содержаний фтора  $C_F = 32 \cdot 10^{-2}$  мг/л.

Более высокое фоновое содержание характерно для водоносных комплексов верхнего протерозоя - палеозоя -  $C_F = 32 \cdot 10^{-2}$  мг/л. Нижний предел содержаний выделяемых аномалий  $C_F = 42 \cdot 10^{-2}$  мг/л. Аномальные поля имеют незначительные размеры и менее контрастны.

Содержание фтора в поверхностных водах 0,05-0,3 мг/л. Какой-либо закономерности в распределении его не установлено. В водах р.Днестр содержание его 0,05-0,2 мг/л. На отдельных участках устанавливается некоторое увеличение содержания фтора, обычно уменьшаясь вниз по течению до 0,1 мг/л, в редких случаях до 0,05 мг/л. Воды притоков р.Днестр имеют более высокие содержания фтора по сравнению с водами самого Днестра - 0,2-0,3 мг/л (р.Серет, р.Тула - с.Касперовцы). Максимальные содержания характерны для рек восточной части территории; где реки прорезают более древние силурийские и верхнепротеро-

## ности подземных вод фтором

Активность $a$			Рассчи- танная актив- ность $F$ , $n \cdot 10^{-3}$	Насыщен- ность природ- ных вод $F$ , %	$(a_{F-})^2$ $a_{CO_3^{2-}}$	$(a_{F-})^2$ $a_{SO_4^{2-}}$
$CO_3^{2-}$ , $n \cdot 10^{-3}$	$SO_4^{2-}$ , $n \cdot 10^{-3}$	$Ca^{2+}$ , $n \cdot 10^{-3}$ (с учетом комплексо- образования)				
0,010	0,238	0,855	0,216	7,38	2,39	0,107
0,292	0,387	0,089	0,212	12,1	0,226	0,170
0,167	0,328	1,3	0,175	11,5	0,244	0,124
0,229	0,559	2,8	0,118	16,4	0,164	0,067
0,233	0,431	0,88	0,213	11,2	0,242	0,131
0,772	0,516	1,6	0,154	15,2	0,703	0,105
0,552	0,353	0,445	0,300	7,61	0,0944	0,148
0,310	0,339	0,11	0,189	8,79	0,089	0,081
0,588	0,192	1,10	0,190	8,23	0,041	0,123
0,240	0,473	1,17	0,185	6,91	0,068	0,034
0,317	0,307	0,891	0,212	13,5	0,257	0,265
0,225	0,238	1,14	0,187	20,5	0,655	0,618
0,821	0,733	0,555	0,228	7,4	0,049	0,054
0,194	0,610	0,875	0,214	6,4	0,096	0,030
0,107	0,577	1,8	0,149	15,6	0,505	0,090
0,246	0,459	0,876	0,214	10,6	0,210	0,112
0,378	0,634	318	0,136	14,4	0,101	0,060
0,248	0,923	1,49	0,164	8,16	0,719	0,120
0,426	0,322	1,48	0,168	11,9	0,090	0,068

войские отложения. Однако, как показали исследования, фтор в поверхностных водах не может быть использован для поисковых целей.

Установлено, что при фоновой насыщенности ( $C_p = 14$ ) вододонных комплексов мезо-кайнозоя нижний предел аномальной насыщенности составляет 37 % ( $C_a = 37$ ). На основании этого на территории выделены участки с аномальной насыщенностью. Если сравнить характер насыщенности и закономерности распределения фтора в вододонных комплексах мезо-кайнозоя, то по абсолютным значениям фтора выделяется более значительное количество аномальных полей. Как показали расчеты, содержания фтора в водах ряда гидрогеохимических аномалий находятся в пределах фоновой насыщенности и никаким образом не могут представлять поискового значения.

Вододонные комплексы верхнего протерозоя - палеозоя объединяют в целом вододонные горизонты домезозойского возраста - силура, девона и верхнего протерозоя. Их насыщенность характеризует фактически близлежащий к поверхности вододонный горизонт. Фоновая насыщенность для вододонных комплексов  $\sim 15$  ( $C_p = 15$ ), а нижний предел аномальной насыщенности фтором  $C_a = 32$ .

На примере изучения закономерностей распределения фтора в подземных водах Среднего Приднестровья наиболее четко показана возможность применения гидрофторометрических методов при поисках флюорита.

Как показали исследования, подземные воды Среднего Приднестровья характеризуются содержаниями фтора от 0,1 до 5 мг/л (в среднем 0,4–0,5 мг/л). По степени насыщенности фтором почти все воды относятся к водам, недосыщенным фтором (максимальная насыщенность 70–90 %), исключение составляют воды верхнепротерозойского комплекса отдельных локальных участков (более 200 %).

Термодинамические условия равновесия показывают, что процесс в основном направлен в сторону выщелачивания фтора, а воды с максимальным значением отношения  $(F^-)^2/CO_3^{2-}$  могут быть связаны с участками возможного оруденения шпавикового штата.

#### Литогеохимические методы поисков по фтору

Эффективность использования фтора при литогеохимических поисках шпавикового штата по первичным и вторичным ореолам была доказана многими авторами. Поэтому детально останавливаться на этом вопросе не будем. Наиболее интересна возможность литогеохимических поисков по фтору скрытых глубокозалегавших месторождений по наложенным ореолам.

Результаты исследований по использованию различных геохимических методов поисков по фтору показали широкие возможности использования подвижных форм фтора, так называемой десорбционно-фторометрический метод поисков. Он заключается в отборе пробы из поверхностных отложений, получении водной вытяжки, определении в ней содержания фтора и составлении по полученным данным карты распределения фтора в водных вытяжках. Выделенные на карте аномальные участки могут быть связаны как с рудными телами, так и с зонами тектонических нарушений. В последнем случае фиксируются содержания фтора с ураганскими значениями (например, при фоне 0,4–0,5 содержание его до 3,5 мг/л и более), превышающими фоновые в 10–15 раз.

В случае поисков по солевым ореолам наибольшую связь с рудным телом будет иметь только фтор, адсорбированный породой. Величина адсорбции будет наиболее четко отражать концентрацию его в растворе, поступающем к дневной поверхности при капиллярном подъеме, диффузии и свободной фильтрации. Величина адсорбции породой зависит от концентрации фтора в растворе и его форм, температуры, давления, вещественного и гранулометрического состава породы, времени взаимодействия раствора с породой или кинетики процесса, а также ряда других факторов.

Как показали исследования пород различного состава, максимальное поступление фтора ( $C_1$ ) в водную вытяжку происходит в первые 10-15 мин, а равновесное состояние ( $C_2$ ) системы устанавливается через 1,5-2,5 ч. Быстрая потеря фтора характерна для адсорбированной формы, а равновесное количество обусловлено преимущественно растворением фторсодержащих минералов. Поэтому количество адсорбированного фтора условно можно определить как  $F = C_1 - C_2$ . Это будет наиболее информативная величина при поисках плавикового шпата по вторичным солевым ореолам рассеяния. Часто решение этой задачи затруднено, поскольку изотерма десорбции может иметь очень пологую форму и по ней практически невозможно установить время, которое будет отражать величину как ранее адсорбированного, так и равновесного фтора. Особенно это относится к гумусовому слою, содержащему значительное количество органики, образующей сложные комплексные формы. Эти формы очень затрудняют правильное понимание характера десорбции. Поэтому при десорбционно-фторометрическом методе поисков наиболее целесообразно проводить отбор проб из подпочвенного безгумусового слоя.

Так, если в ряде районов Полесья (Житомирская обл.) и некоторых районах Приазовья (Донецкая обл.) можно использовать как почвенный, так и подпочвенный горизонт, то в районах центральной части и западного склона Ущ (Киевская, Винницкая обл.) целесообразней использовать только подпочвенный.

Итак, при поисках плавикового шпата по вторичным солевым ореолам рассеяния необходимо в условиях конкретного геохимического ландшафта проводить предварительное кинетическое изучение процесса десорбции фтора для наиболее правильного определения времени водной вытяжки. Это также необходимо учитывать при геохимических поисках по вторичным ореолам рассеивания любых элементов.

При десорбционно-фторометрическом опробовании основными факторами, влияющими на условия образования вторичного наложенного ореола рассеяния фтора, будут глубина залегания источника поступления фтора (рудного объекта), а также наличие перекрывающих, экранирующих и водоносных горизонтов. Эти факторы обуславливают интенсивность связи первичных и вторичных наложенных ореолов фтора. Результативность применения метода рассмотрена на ряде конкретных примеров.

Бобринецкое рудопроявление флюорита расположено в районе г. Бобринец и приурочено к Кировоградско-Черкасской зоне разломов. В геологическом строении кристаллического фундамента принимают участие гранитоиды кировоградско-житомирского комплекса. Оруденение представлено серией жил субмеридионального простирания мощностью до 30 см. Участки дробления оплавления и интенсивности эпигенетического пре-

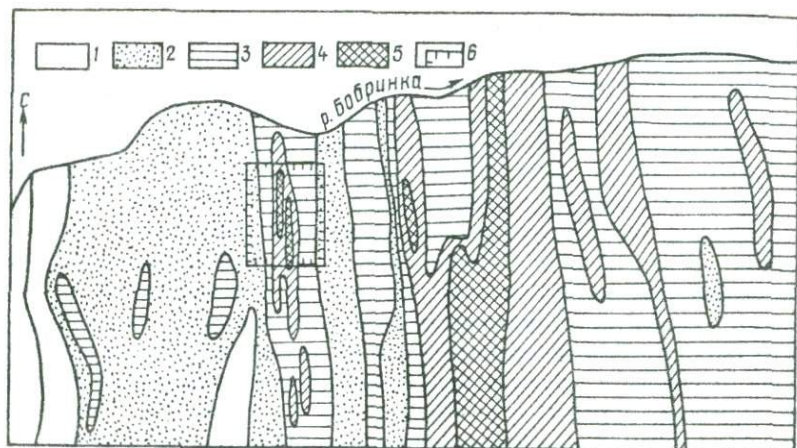


Рис. 46. Вторичные ореолы фтора Бобринецкого рудопроявления. Содержание фтора в водных вытяжках  $\mu\text{г}/\text{л}$ : 1 - < 20; 2 - 20-40; 3 - 40-60; 4 - 60-80; 5 - > 80; 6 - участок детализации

образования гранитоидов составляют несколько зон мощностью до 2-2,5 м. Рудные жилы сложены зонально окрашенным флюоритом.

Десорбционно-фторометрическое опробование проведено в центральной части оруденения по 12 профилям через 100 м с шагом опробования 20 м. В результате установлена серия субмеридиональных аномалий мощностью от 5-10 (западная зона) до 70-80 м (восточная зона) (рис. 46).

Определены широкие пределы колебаний содержания фтора в водных вытяжках почв - от 0,3 до 2,12 мг/л. Наиболее контрастные значения отмечены для подпочвенного горизонта с глубины 0,5-0,6 м, они увеличиваются почти в два раза по сравнению с гумусовым горизонтом.

Опытно-методические работы показали, что определение фтора в водной вытяжке по сравнению с вытяжками другого состава дает наиболее контрастные результаты. Максимальные содержания фтора характерны для пирофосфатной и аммиачной вытяжек (соответственно до 2,75 и 2,4 мг/л), а содержание фтора в водной вытяжке достигает 1,7-2,0 мг/л. Это значение наиболее достоверно фиксирует оруденение (рис. 47).

При проведении литогеохимических поисков по фтору необходимо учитывать влияние ландшафтного фактора. Это показано [59] на примере рудопроявлений плавикового шпата Дружба, Петрово-Гнучово, Чермалык и других.

Например, если на склоне водораздела на месторождении Дружба непосредственно над оруденением в водной вытяжке почвы содержание фто-

ра 0,95, то ниже по склону, в точке сочленения склона с террасовидным уступом, оно резко увеличивается до 1,07 мг/л; при этом образуется аномалия "делтавиального" типа. Ее формирование обусловлено сносом механических и других форм, обогащенных фтором, и активной сорбцией фтора на участке заливной террасы реки, где наблюдается резкое обогащение гумусом.

Опробование вдоль террасовидного уступа позволило выделить аномалию "сноса" с содержанием фтора 1,07 при фоне 0,35-0,40 мг/л.

Этот пример показывает, что при построении прогнозных фторометрических карт необходимо проводить либо опробование по однородным геоморфологическим элементам рельефа, либо обязательно учитывать ландшафтно-геохимический фактор.

Возможность применения десорбционно-фторометрического метода при поисках месторождений плавикового шпата, перекрытых толщей осадочных отложений мощностью до 50 м и более, рассмотрена на ряде примеров, описанных ранее [59]. Наиболее интересны результаты, полученные при поисках плавикового шпата на Бахтинском и Кочеровском рудопроявлениях.

Так, для Кочеровского рудопроявления, приуроченного к скарнам на контакте гранитов и легматитов с карбонатными породами (центральная часть Украинского щита), где интенсивно проявились процессы грейзенизации и метасоматоза, установлено несколько типов аномальных значений фтора.

При анализе аномальных содержаний фтора учитывался ландшафтно-

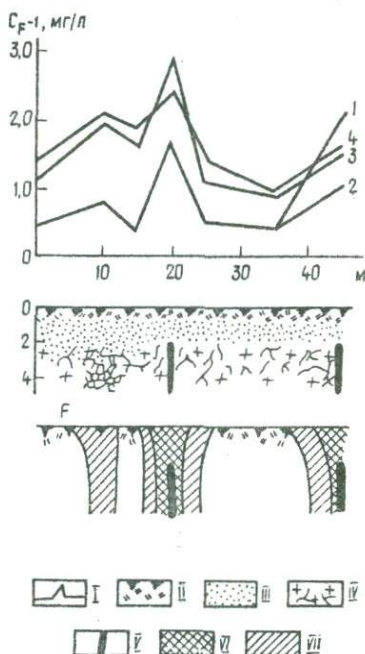


Рис. 47. Первичные и вторичные ореолы фтора в разрезе через оруделение плавикового шпата Бобринецкого рудопроявления;

Содержание фтора (I) в вытяжках почв: 1, 2 - водной (время вытяжки, мин: 1 - 10, 2 - 30), 3 - пирофосфатной, 4 - аммиачной; II - почвенно-растительный слой, III - песчано-суглинистые отложения, IV - выветрелные гранитоиды; V - жила плавикового шпата, VI - VII - первичные ореолы фтора в полях возрастающих концентраций



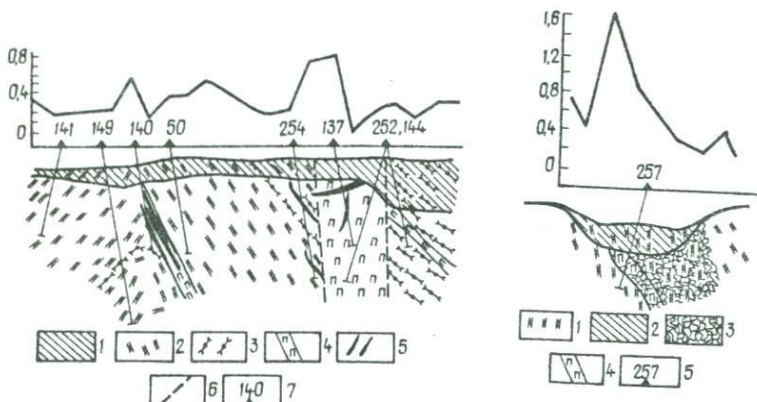


Рис. 48. Профиль десорбционно-фторометрического опробования почв (горизонт А) участка Кочеровского флюоритового оруденения /60/: 1 - осадочные породы мезо-кайнозой, 2 - мраморы, 3 - кальцифиры, 4 - пегматиты, 5 - флюоритовое оруденение, 6 - зоны тектонических нарушений, 7 - скважина и ее номер

Рис. 49. Вторичный ореол фтора в зоне тектонического нарушения Кочеровского рудопроявления флюорита:

1 - кальцифиры, 2 - кора выветривания кристаллических пород, 3 - зона интенсивного дробления, 4 - скарны флюорит-диопсидовые, 5 - структурная скважина

геохимический фактор: сравнение аналитических данных проводилось по пробам, отобраным в одинаковых условиях рельефа, принималась во внимание влажность почвы и воздуха. Все это позволило установить природу выявленных аномалий /60/.

Большинство высококонтрастных аномалий фтора (0,8-1,5 мг/л) трассируют шовные зоны разрывных нарушений, некоторые аномалии тяготеют к заболоченным участкам местности. Около 60 % аномалий фтора преимущественно средней контрастности (0,4-0,9 мг/л) интерпретированы как рудогенные и подверглись проверке бурением скважин.

Образование таких высококонтрастных аномалий объясняется активной миграцией фтора в сильно трещиноватых, ослабленных зонах тектонических нарушений. Рядом скважин в неизменном выветривании пород на участках таких зон выявлены скарны мощностью до 1,5 м с содержанием флюорита до 20-25 %. При проверке бурением среднеконтрастных аномалий фтора были выявлены диопсид-флюоритовые скарны мощностью 0,1-1,5 м и с содержанием флюорита от 10-15 до 56 %.

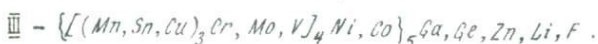
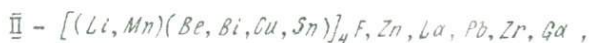
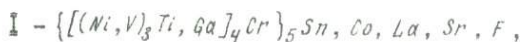
Высокая результативность применения десорбционно-фторометрического опробования в районе Кочеровской тектоно-метасоматической зоны

обусловлена высокой интенсивностью фторового метасоматоза и относительно незначительной мощностью осадочного чехла (30–60 м).

Результатами проведенных работ на Кочеровской зоне и других регионах подтверждены высокие чувствительность и глубинность применения десорбционно-фторометрического метода поисков. Его можно рекомендовать также как высокоэффективный полевой экспресс-метод. Фтор является одним из очень немногих прямых геохимических индикаторов и его можно рекомендовать для широкого применения при геологической съемке и поисковых работах на территории Украинского щита.

На примере Кочеровского рудопоявления изучена также возможность применения фторометрического метода поисков по первичным ореолам в комплексе с другими элементами, т.е. возможность применения мультипликативных и аддитивных коэффициентов. В результате обработки данных спектральных анализов на ЭММ установлено, что фтор находится в тесной корреляционной связи с  $Mn, Zn, Sn$  (рис. 48–49).

Анализ распределения элементов (метод многократной корреляции) в условно выделенных надрудной (I), рудной (II) и подрудной (III) зонах позволил выделить геохимические ассоциации элементов



Факторный анализ показал, что для рудной (II) зоны значимы два фактора: первый, возможно, отражает процесс щелочного метасоматоза, а второй – геохимическую специализацию флюорит-редкометалльного оруденения.

Сопоставление нагрузок по второму фактору позволило установить индикаторную связь с флюоритовым оруденением ассоциации (в убывающем значении)  $Mn - Zn - La$ . Это позволило рекомендовать при поисках флюорита по первичным ореолам рассеяния дополнительно ко фтору мультипликативные индикаторы  $F \cdot Mn \cdot Zn \cdot La$ . Проведенными исследованиями доказано, что наиболее тесная связь первичных и вторичных ореолов характерна для фтора и практически незначима для других элементов.

Интересные результаты применения геохимических методов по фтору получены на территории Бахтынского рудного поля, имеющего сложное геологическое строение. Рудопоявление здесь приурочено к полевошпат-кварцевым песчанкам верхнего протерозоя, залегающим непосредственно на породах кристаллического фундамента. Оплавленые песчаники образуют толщу мощностью до 10–15 м и перекрыты отложениями мезо-

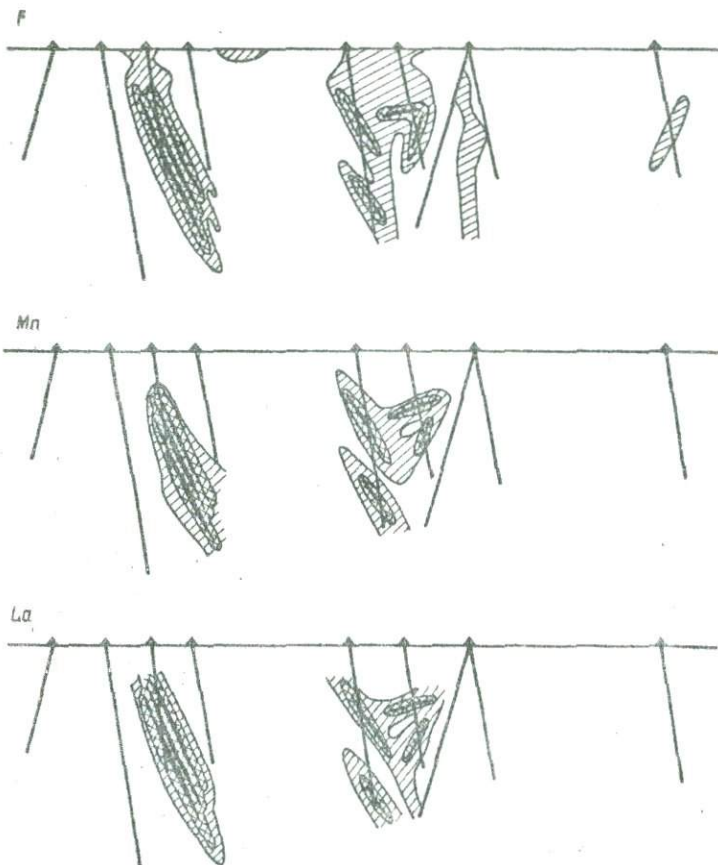
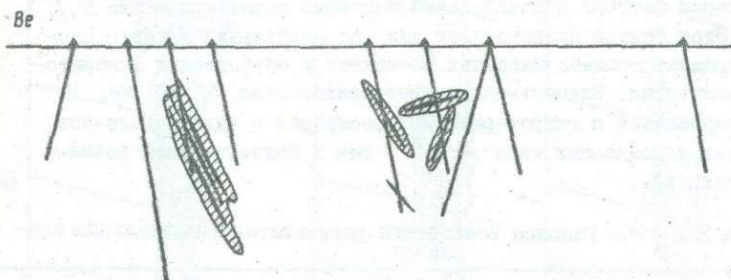
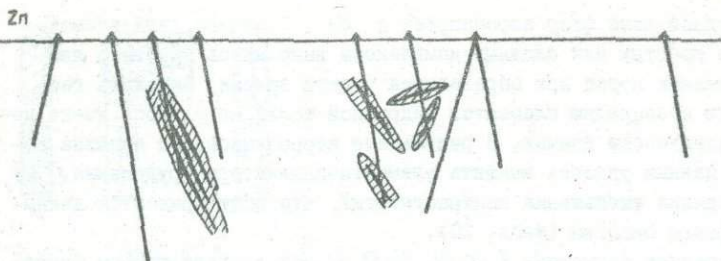


Рис. 50. Первичные ореолы  $F$ ,  $Mn$ ,  $La$ , а также  $Zn$ ,  $Be$  и Кочеровское оруденение

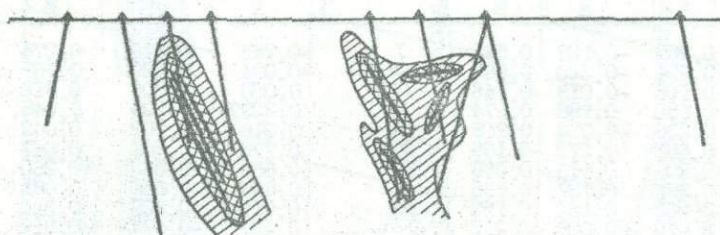
кайнозой мощностью до 100 м и более. В составе последних содержатся глинистые и песчано-глинистые прослои и горизонты, которые экранируют поступление глубинных растворов к поверхности.

Несмотря на это, установлена связь оруденения с литогеохимическими аномалиями фтора во вторичных средах рассеивания.

При анализе первичных и вторичных ореолов, наряду с фтором, обнаружен комплекс элементов-индикаторов. Обоснованная оценка геохимических ассоциаций этих элементов возможна при учете корреляций между содержаниями самих элементов, а также взаимоотношений каждой

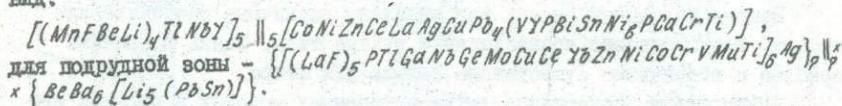


Mn · Zn · La



мультипликативного показателя  $Mn \cdot Zn \cdot La$  в разрезе через  
плавикового штата

пары химических элементов со всеми остальными. Результаты многократной корреляции позволили выделить геохимическую ассоциацию, в которую входит фтор. Для рудной зоны геохимическая формула имеет такой вид:



Рудная, подрудная и надрудная зоны были выделены по содержанию фтора, который определялся десорбционно-фторометрическим методом.

В рудной зоне фтор ассоциирует с *Mn*. Очевидно, эти элементы в виде простых или сложных комплексов вносились вместе с ним из нижележащих пород при образовании рудной залежи. Выделить геохимическую ассоциацию элементов надрудной толщи не удалось из-за непредставительности данных. В результате корреляционного анализа полученных данных удалось выявить элементы-индикаторы оруденения *F, Mn, Y* (в порядке уменьшения контрастности), что подтверждается данными факторного анализа (табл. 20).

Содержание элементов *Y, Cr, Co, Ni, Ge, Ga* обусловлено первым фактором. Во втором факторе положительные значения характерны для *Be, Li, Y, Mn* и *F*. Этот фактор представляет для нас наибольший интерес, поскольку отражает процесс миграции элементов и образования флюоритовой минерализации. Элементы-комплексобразователи *Be, Li, Mn, Y* могут переноситься в гидротермальных растворах в виде комплексов как простых моноядерных типа  $MeF_n^{-2}$ , так и более сложной полиядерной структуры.

Т а б л и ц а 20. Главные компоненты результатов спектральных анализов

Компонент	Фактор			Компонент	Фактор		
	I	II	III		I	II	III
<i>P</i>	0,267	-0,128	0,585	<i>Y</i>	-0,243	0,643	0,276
<i>Tl</i>	0,231	-0,223	0,662	<i>La</i>	-0,094	-0,220	0,767
<i>Pb</i>	0,108	-0,018	-0,146	<i>Ce</i>	0,038	-0,306	0,816
<i>Ga</i>	0,683	0,188	0,274	<i>Yb</i>	0,2277	0,209	0,045
<i>Nb</i>	0,236	-0,034	0,318	<i>Zn</i>	0,318	-0,102	0,062
<i>Ge</i>	0,685	0,272	-0,155	<i>Ni</i>	0,770	0,204	0,067
<i>Bi</i>	-0,303	0,116	0,018	<i>Co</i>	0,659	0,063	-0,260
<i>Be</i>	-0,297	0,737	0,195	<i>Cr</i>	0,807	0,050	0,081
<i>Mo</i>	0,263	0,180	0,157	<i>Mn</i>	0,019	0,626	0,313
<i>Sr</i>	0,070	-0,006	-0,212	<i>Ti</i>	0,427	-0,074	-0,012
<i>Li</i>	-0,296	0,734	0,053	<i>F</i>	-0,246	0,634	0,239
<i>Cu</i>	0,377	0,217	-0,158	Вкл	4,303	2,962	2,755
<i>Ag</i>	0,003	0,291	-0,066	Процент	22,94	15,790	14,688

Простейшие термодинамические расчеты системы *Me-F-OH* подтверждают возможность такого переноса в кислых средах. На основании полученной информации можно графически изобразить первичные ореолы элементов-индикаторов оруденения (рис. 51).

Вокруг изученных рудных тел выявлены первичные геохимические ореолы, несущественно превосходящие рудные тела. Связь первичных ореолов с вторичными существенна только для фтора.

Фиксируемые содержания лития в коренных породах и переход его во вторичные ореолы отмечаются только в зонах тектонических нарушений и могут быть дополнительным материалом при их картировании.

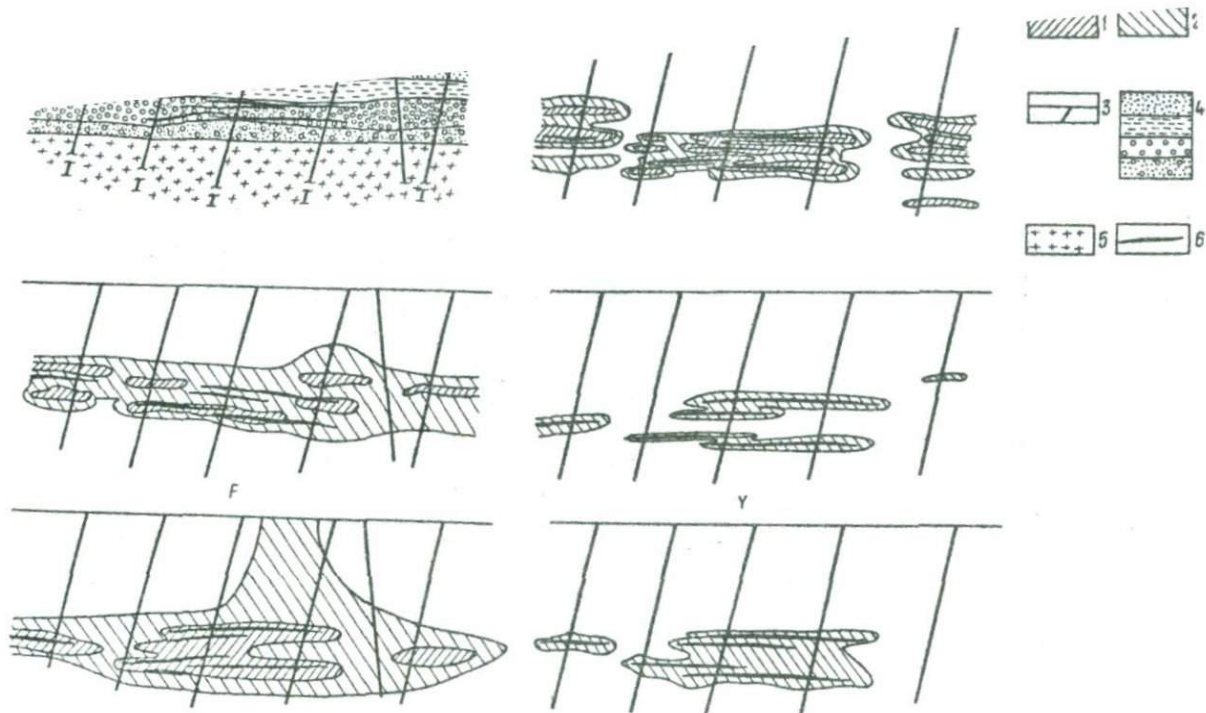


Рис. 51. Первичные и вторичные ореолы элементов в разрезе центральной части Бахтинского рудного поля:  
 1, 2 - поля возрастающих концентраций элементов, 3 - скважина, 4 - терригенные отложения верхнего протерозоя, 5 - кристаллические породы, 6 - рудные тела плавикового штата

Как показано на многочисленных примерах, фтор можно широко использовать при поисках месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых, а также при решении различных теоретических и прикладных задач.

Так как миграция фтора в природных растворах осуществляется в виде фторид-иона и его комплексных форм, устойчивость последних определяет закономерности распределения как фтора, так и других элементов-комплексобразователей в первичных и вторичных ореолах рассеяния.

Л.Н. Овчинников подчеркивал, что "... последовательность отложения металлов в ореолах совпадает с рядами устойчивости их комплексов" [147, с. 4]. Этим фактически и определяется взаимоотношение фтора с другими элементами. Поэтому если по ореолам его рассеяния невозможно однозначно интерпретировать их связь с рудопроявлением (месторождением), либо решать другие геологические задачи, то можно использовать как индикаторные показатели различные сочетания фтора с другими элементами.

Фтор занимает определенное место в геохимическом ряду зональности. Определяя ее значение, С.В. Григорян отмечал, что "наиболее важной в практическом и теоретическом отношении особенностью первичных ореолов является их зональность, которая выражается в пространственной дифференциации ореолов отдельных химических элементов" [44, с. 7].

Согласно устойчивости фторидных комплексов металлов, теоретически при их разрушении должна устанавливаться следующая зональность:

$Hg - Pb - Zn - Cu - Sn - Ga - Cr - Zr - Ca - Mg - Th - U - Be - La - Ce (Y, Sr)$ .

Однако направленность ее будет зависеть от pH раствора, несущего фторидные комплексы. Например, при формировании такой вертикальной зональности для флюоритовых жил из кислых растворов  $Hg - Pb$  будут характерны для подрудной зоны, в случае щелочных растворов - для надрудной, т.е. в значительной степени она будет определяться физико-химическими условиями формирования оруденения.

Такая генетическая зональность распределения элементов в первичных литохимических ореолах хорошо подтверждается распределением минералов в ряде рудопроявлений полиметаллически-флюоритовой формации докембрийских и кембрий-ордовикских отложений Приднестровья и рудопроявлениях других регионов.

При исследовании различных ореолов рассеяния фтора установлено, что фтор образует ореолы, значительно превышающие ореолы редких и рассеянных элементов.

В отдельных случаях устанавливается хорошо выраженная зональ-

ность распределения ореолов рассеяния. Это отмечено, например, для гранит-порфиров [46]: наибольший ореол образует  $F$  (более 1 км), затем  $\beta$  (0,5 км), затем  $S_n$  и  $W$  (менее 0,4 км).

Наиболее четкая геохимическая зональность характерна для первичных литохимических ореолов. Она зависит, прежде всего, от физико-химических условий миграции и концентрации элементов, состава раствора и взаимодействующих с ним пород, а также от ряда других факторов. Ведущую роль играет изменение pH раствора. Как указывает В.Л. Барсуков [9], даже небольшие изменения pH и  $Eh$  могут быть существенным фактором рудообразующего процесса.

Изучение литохимических ореолов рассеяния фтора и различных элементов на месторождениях плавленого шпата и других полезных ископаемых рудно-флюоритовых формаций позволило установить ряд типоморфных ассоциаций фтора с другими элементами. Тесная корреляционная связь устанавливается между ореолами  $F$  и  $S_n, W, Be, TR$ .

Как показали А.В. Коплюс, М.А. Зубов [101] на примере кальцит-кварц-флюоритовых жил, наряду со фтором прослеживаются наиболее контрастные ореолы  $Li, Mo, Ag, Pb, W, Ba$ .

Установлены также различные ассоциации фтора с другими элементами во вторичных литохимических ореолах:  $Hg, Li$  - на ртутных месторождениях [68];  $W, F$  - на молибденовых [239];  $Hg$  - на урановых, флюорит-баритовых [197] и других.

Н.П. Юшкин и др. [216] на примере Амдерминского месторождения отмечают, что, кроме первичных ореолов, вокруг флюоритоносных участков в поверхностных образованиях формируются вторичные геохимические ореолы  $Pb, Zn, F, Ba$ . Авторы предлагают для поисков использовать мультипликативный ореол  $Hg \cdot F / Pb \cdot Zn$ , который в надрудной части  $> 1,0$ , а в подрудной  $\sim 0,001$ .

Наряду с положительными мультипликативными ореолами при поисках флюорита рекомендуется использовать ореолы выноса - отрицательные мультипликативные ореолы  $Ti, Mn, Cr, V, Zr$  [101]. Эти элементы также являются хорошими генетическими индикаторами. Например, повышенное содержание  $Mn^{2+}$  во флюоритах - признак кислых условий среды образования, пониженное - щелочных.

Ассоциации химических элементов и фтора, а также их зональность можно использовать и при гидрогеохимическом методе поисков.

Т.А. Голева установила, что "минералого-геохимическая зональность солевых ореолов в зоне гипергенеза является результатом воздействия холодных поверхностных и подземных вод на вмещающие породы и имеет одинаковую геохимическую направленность с изменениями их солевого состава" [40, с. 116].



Водные потоки рассеяния фтора характерны для многих месторождений вольфрама, молибдена [40, 135, 197], редких земель, олова и многих других.

Изучение закономерностей распределения фтора и других элементов в первичных и вторичных ореолах рассеяния различных рудопоявлений позволило выделить индикаторные коэффициенты для поисков ассоциации и их степень связи с фтором (табл. 21).

При расшифровке вторичных положительных ореолов рассеяния фтора необходимо учитывать условия и особенности их формирования, морфологию аномалий, связь с другими элементами и др. Так, для апатитовых и фосфоритовых месторождений установлена тесная корреляционная связь фтора с фосфором ( $r > 0,75$ ), что позволяет при поисках использовать коэффициент  $F/P$ . Для бериллиевых и редкометалльных месторождений характерна хорошая корреляционная связь  $F$  с  $Be$ ,  $Y$ ,  $Li$ ,  $Pb$ ,  $Cs$  ( $r > 0,70$ ), для месторождений ртути - с  $Hg$  ( $r = 0,7-0,9$ ), для рудопоявлений молибден-урановой формации - с  $U$  и  $Mo$ , редкоземельных - с  $TR$ .

Т а б л и ц а 21. Элементы-индикаторы и индикаторные коэффициенты первичных литохимических ореолов месторождений рудно-флюоритовых формаций

Тип месторождения	Элемент и индикаторный коэффициент	Литературный источник
Свинцово-цинковое	$Hg \cdot F / Mo \cdot Ga$ , $Hg \cdot F / Mo \cdot Sn$ - от 0,01 до 1000 к центру оруденения	[136]
Редкометалльное	$F - Sn$ , $Rb$ - положительная корреляционная связь по породам и биотиту	[165]
Оловянное	$F - Sn$ - отрицательная корреляционная связь	[11]
"	$F$ , $Rb$ - положительные аномалии, $Ba$ , $Sr$ - отрицательные аномалии $F \cdot Li \cdot Rb / Ba \cdot Sr$	Данные автора
Вольфрамовое	$F$ , $As$ , $P$ - положительные аномалии	[77]
Бериллиевое	$F \cdot Li / Pb^2$	[81]
Танталовое	$F \cdot Ta \cdot Li \cdot Rb$	[81]
Медно-молибденовое	$F/Cs$	[172]
Бериллиевое	$F - Be$ , $Li$ , $Rb$ , $Cs$ , $Sn$ - положительная корреляционная связь $Nb$ , $Ta$ , $TR$ - слабая связь	Данные автора
Редкоземельные	$F - Li$ , $Be$ , $Sn$ , $Y$ , $Nb$ , $TR$ - положительная корреляционная связь	То же
Урановые	$Hg$	[197]

Если для большинства месторождений литохимические аномалии фтора носят локальный характер, то при оконтуривании массивов щелочных

пород или метасоматически сильно измененных, а также пластовых рудных полей они образуют крупные площадные аномалии.

Первичные ореолы фтора часто могут быть косвенными индикаторами для определения рудоносности гранитов. Например, для редкометалльных гранитов Центрального Казахстана и Монголии содержание фтора увеличивается до 3600–8500 при кларке 800 г/т [120]. Л.В.Таусон [182] установил, что высокие концентрации  $Sn$ ,  $W$ ,  $Nb$ ,  $Ta$  характерны только для гранитов с содержанием  $F$  не менее 2500–3000 г/т.

Для гранитоидов установлена высокая корреляционная связь фтора с  $Sn$  [165],  $S$ ,  $W$ ,  $Mo$ ,  $Nb$  [129],  $TR$  и др. Повышенные содержания фтора отмечены также в биотите и других темноцветных минералах рудоносных гранитов [165].

При определении рудоносности гранитоидов и интерпретации аномальных значений первичных и вторичных ореолов рассеяния и основных источников фтора Э.А.Жовинским предложено использовать коэффициент фтороносности пород. Он характеризует (в %) количество  $F$ , находящегося в неизоморфной форме, и определяется формулой

$$K_F = \frac{\Sigma F}{F_m \cdot 100},$$

где  $K_F$  – коэффициент фтороносности,  $\Sigma F$  – суммарное содержание фтора в породе,  $F_m$  – содержание фтора в породообразующих минералах (исключая фториды, апатит и аутигенные фторсодержащие).

Чем больше  $K_F$ , тем больше в породе содержится рудных неизоморфных форм фтора и тем больше интенсивность поступления фтора из фторсодержащих пород в область формирования солевого ореола.

Учет этого коэффициента позволяет правильнее проинтерпретировать наложенные солевые ореолы и определять возможную связь их с коренными породами, зонами разломов и тектонической активизации.

Особое значение при поисках месторождений различного типа имеет корреляционная связь ореолов рассеяния фтора с другими аниогенными элементами, в первую очередь с галогенами и их зональным распределением:  $F-Cl-Br-I$ . Локальным индикатором является  $F$ ;  $Cl$ ,  $Br$  и особенно  $I$  образуют ореолы широкого рассеяния, значительно превышающие размеры рудных тел. Так, вокруг медно-молибденовых месторождений [172]  $Cl$  образует более широкие ореолы, а  $F$  – локальные, связанные с зонами калиевого метасоматоза. На отдельных месторождениях  $I$  образует отрицательные аномалии.

Интерес представляет использование определенных индикаторных соотношений этих элементов: при поисках золота –  $F/Cl$ , при поисках нефти –  $F/I$  и другие.

При использовании флуориметрических методов целесообразно приме-

нять также комбинированные методы определения фтора. Например, при поисках бокситов - потенциметрический метод (определение с буфером и без буфера). Над месторождением бокситов в таком случае можно фиксировать отрицательные аномалии фтора (определения без буфера). Это объясняется тем, что значительное количество  $Al$  будет полностью комплексовать  $F$  в виде  $Al_nF_m$  и одновременно резко уменьшать содержание фторид-иона.

Применение потенциметрических методов определения фтора, а также других элементов при десорбционно-геохимическом опробовании позволит эффективнее проводить поисковые работы на различные виды полезных ископаемых. Для различных типов месторождений можно рекомендовать использовать определения следующих элементов: полиметаллических (сульфидных) -  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ; бериллиевых -  $F^-$ ,  $Li^+$ ; оловянных -  $F^-$ ; никелевых -  $Ni^{2+}-F^-$ ,  $B$ ,  $Cd^{2+}$ ; апатитовых, фосфоритовых -  $F^-$ ,  $Sr^{2+}$ ; газовых, нефтяных -  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ; месторождений полезных ископаемых, связанных с зонами калиевого метасоматоза, -  $F^-$ ,  $K^+$ ; месторождений, связанных с зонами альбитизации, -  $F^-$ ,  $Na^+$  и другие.

#### Фтор - индикатор зон тектонических нарушений и тектонической активизации

"Анализ размещения флюоритовых месторождений в крупных структурных элементах земной коры показывает, что большинство их связано с развитием так называемых областей автономной тектоно-магматической активизации, в пределах которых они обычно приурочены к зонам крупных, долгоживущих тектонических нарушений" [208, с. 41].

Рудоконтролирующая роль разломов в размещении плавикового шпата показана в работах Г.Г.Трушкина, А.А.Яккина, А.Т.Соловьева, А.Д.Щеглова, К.Б.Булнаева и других исследователей. Характер размещения крупнейших месторождений плавикового шпата в Советском Союзе, США, Мексике, Италии, Монголии, ГДР позволил установить, что наиболее благоприятными в геолого-структурном плане являются тектонические узлы - зоны пересечения разломов различного простирания. Примером могут быть флюоритовые месторождения Центральной и Восточной Монголии, расположенные в узлах пересечения разломов широтного и диагонального направления, ряд месторождений Забайкалья, а также рудопроявления Украины - Подольи, Приазовья и других регионов.

Флюоритообразование связано также со всеми эпохами тектоно-магматической активизации. Примеров тому много. Флюоритовая минерализация Покрово-Киреевского месторождения синхронна с заключительными

стадиями позднегерцинского магматизма второго этапа тектоно-магматической активизации региона. Это же касается еще ряда рудопоявлений Приазовья [122]. Связь с эпохами тектоно-магматической активизации характерна практически для всех рудопоявлений и месторождений плавикового шпата.

Эндеогенные месторождения ранней и поздней стадий активизации имеют близкий набор элементов-индикаторов:  $W, Pb, Zn, U, Au, Ag, Cu, F, Mn, Ba$  и  $Sr$ . Фтор среди них наиболее характерен [208, 209].

Для эпох тектоно-магматической активизации характерны такие рудно-флюоритовые гидротермальные формации: настуран-флюорит-сульфидная и настуран-флюоритовая, магматическая флюорит-молибден-урановая. Согласно В.В. Науменко [141], в отдельных благоприятных в структурном отношении участках (зонах поперечных разломов, узлах их пересечения) наиболее четко фиксируется проявление средне- и высокотемпературной гидротермальной деятельности, с которой связана не только флюоритовая и сульфидная минерализация, но и золотая, ртутная. Об этом свидетельствуют данные [188], согласно которым эпигенетические преобразования осадочных пород Подольи происходили в четыре периода: 720-700, 650-600, 510-455, 325-223 млн лет, т.е. в рифее, венде, кембрии - ордовике и карбоне - триасе. Главными факторами преобразования пород в кембрии - ордовике и карбоне - триасе, кроме действия метаморфизованных подземных вод, были процессы вулканизма. А образование рудопоявлений флюорита, барита и сульфидов полиметаллов происходило в условиях тектоно-магматической активизации.

В зонах разломов платформенного чехла западного склона Украинского щита установлены процессы мезозойской активизации. В них известны пропилитизация докембрийских базальтов (290-180 млн лет назад), гидротермальная минерализация, представленная ассоциацией кварц - кальцит - флюорит - барит - сульфиды свинца, цинка, меди, железа и ртути (180-172 млн лет) [207].

На Украинском щите процессы тектоно-магматической активизации [141] происходили в широком возрастном диапазоне. Они выразились в формировании нижнепротерозойских щелочных метасоматитов и карбонатов, апатит-магнетитовой, оливин- и флогопит-apatитовой минерализации, а также среднепротерозойских гранитов рапакиви и анартозитов с минерализацией флюорита в парагенезисе с  $Sr, W, Mo, Zn, Ni, Co, Ti, Fe$ .

На юго-западной окраине Украинского щита в Подольи позднепротерозойская активизация (венд) связана с вулканическими процессами и формированием производных трапшовой формации с барит-флюоритовым и флюорит-полиметаллическим оруденением.

Таким образом, установление связи флюоритового оруденения с основными эпохами тектонско-магматической активизации с характерной для них геохимической специализацией, а также приуроченность оруденения к зонам тектонических нарушений и особенно к тектоническим узлам могут служить основными критериями при прогнозировании и поисках месторождений плавикового шпата и других полезных ископаемых.

Особый интерес в этом плане "представляют геохимические признаки разломов в перекрывающих рыхлых отложениях. По таким слабопроявленным разломам часто осуществляется миграция восходящих подземных вод, возникают геохимические барьеры и аномалии" [155, с. 29]. Аномалии могут быть различного характера. Наиболее контрастными индикаторами зон тектонических нарушений являются гидрогеохимические аномалии из-за их связи с участками максимального притока глубинных высокоминерализованных подземных вод.

Можно привести множество примеров [89] хорошей гидродинамической связи водоносных горизонтов верхних структурно-тектонических зон с глубинными по зонам тектонических нарушений. Этим можно объяснить приуроченность ряда гидрохимических аномалий вдоль таких региональных тектонических нарушений. Это позволило, например, Н.А.Солодову, Л.С.Балашову и А.А.Кременецкому [171] использовать аномальные концентрации рубидия и цезия для диагностики "глубинной раскрытости структур".

Степень "раскрытости" тектонических нарушений в значительной мере определяется активизацией разломов и особенно неотектоническими процессами, создавшими условия, благоприятные для "проницаемости" разломов и увеличения гидродинамической связи водоносных горизонтов различных геолого-структурных этажей осадочной толщи. В результате происходят локальные изменения физико-химических особенностей и минерального состава подземных вод. Наиболее индикаторными являются аниогенные элементы, и прежде всего фтор и его соединения.

Увеличение концентрации фтора с глубиной установлено для различных геологических структур [54], но максимальные его содержания обычно характерны для "трещинно-жильных (особенно термальных) вод массивов кристаллических пород" [113]. Поэтому в зонах тектонических нарушений аномальные содержания фтора в подземных водах будут обусловлены не изменением их минерального состава [156], а возможным поступлением глубинных вод с резко отличным минеральным составом и содержанием фтора.

В зонах тектонических нарушений благодаря увеличению скорости движения подземных вод происходит дополнительное поступление фтора в

раствор из контактирующих с водами пород. Этот факт подтвержден экспериментально: при однотипном составе породы, минерала при опыте с перемешиванием системы содержание фтора в растворе было на 30-50 % выше, чем без перемешивания. Например, для флюоритизированных песчаников Бахтынского месторождения содержание фторид-иона в водных вытяжках составляло 3,8 и 2,4 мг/л.

Кроме того, при проведении эксперимента установлена значительная роль гранулометрического состава или степени дробленности породы на характер "выщелачивания" фтора. Увеличение активной поверхности породы (сорбционно-десорбционной) резко повышает содержание фтора в водной вытяжке. Поэтому зоны дробления и катаклаза, естественно, будут способствовать выносу фтора из породы в подземные воды.

Гидрогеохимические аномалии фтора имеют различное происхождение. Они могут быть связаны с месторождениями фторсодержащих минеральных руд, глубинными разломами и зонами тектонических нарушений, артезианскими и термальными водами, зонами окисления многих рудных месторождений (молибденовых, вольфрамовых, медных, ртутных). Часто гидрохимические аномалии бывают слепыми, так как перекрыты верхними экранами и не всегда отражаются в зонах тектонических нарушений. Наиболее хорошо они фиксируются в районах интенсивного развития неотектонических процессов (например, участки сел Бахтыя, Сказинцы, Щербовцы в Приднестровье и многие другие).

Возможность использования гидрогеохимических исследований при поисках рудопроявлений, контролируемых зонами тектонических нарушений, рассмотрена на ряде примеров Восточного Приазовья, являющегося своеобразной фтороносной провинцией. В ряде случаев интерпретация выявленных аномальных значений фтора затруднена из-за влияния других факторов, среди которых ведущими являются литологический состав пород, гидродинамические и гидрохимические особенности контактирующих с породами вод.

Несмотря на то, что регион Восточного Приазовья, как уже указывалось, является своеобразной фтороносной провинцией, в нем выявлено лишь одно крупное месторождение (Покрово-Киреевское) и многочисленные рудопроявления флюорита гидротермально-метасоматического типа в карбонатных образованиях, а жильного типа - в аллювиальных. Наиболее изучены гидрогеохимические особенности подземных вод Покрово-Киреевского месторождения. Здесь выявлены гидрохимические аномалии с редкометалльным комплексом элементов и содержанием фтора до 2-3 при минимально аномальном значении 1,8-2,0 мг/л [175].

Наиболее высокие содержания фтора характерны для зон тектонических нарушений и тектонической активизации. В них создаются локальные

участки областей пониженного давления – наиболее благоприятные для привноса фтора с глубин водами различного происхождения. Это впервые было показано на примере Подольского Приднестровья [185].

Такая же картина приуроченности аномальных значений фтора к зонам тектонических нарушений установлена для ряда районов Восточного Приазовья, где под воздействием эндогенных и экзогенных процессов формировались подземные воды от гидрокарбонатного кальциевого до хлоридного, натриевого состава с минерализацией 0,2–10,3 г/л, pH 6,4–9,4 [177].

При проведении работ на плавиковый шпат Приазовской ГРЭ были изучены гидрогеохимические особенности подземных вод основных рудопроявлений Восточного Приазовья. Статистическая обработка результатов химических анализов подземных вод, проведенная по пяти участкам (Войковском, Балка Водяна, Вишневое, Покрово-Киреевское, рудник Западный), показала, что местный гидрохимический фон по фтору составляет 1,21 мг/л. Корреляционно-регрессионный анализ не показал существенной связи фтора с каким-либо компонентом подземных вод карбонатной толщи. Тесная корреляционная связь наблюдается между  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  ( $r = 0,727$ ),  $Mg^{2+}$  и  $Cl^-$  ( $r = 0,815$ ),  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  ( $r = 0,667$ ).

Для расшифровки полученных аномалий были проведены термодинамические расчеты [54], на основании которых определялась активность фтора для данных физико-химических условий системы раствор – порода, насыщенность им подземных вод, вероятность его осаждения, замещения флюоритом – калыцита или гипса.

Наиболее характерен в этом плане Войковский участок. По нему имеется наиболее полная информация, позволяющая выполнить такой расчет на машине ЕС 40-31 (табл. 22).

При расчетах степени насыщенности подземных вод фтором учитывался эффект комплексобразования ведущих ионов в рассматриваемой системе. Чтобы учесть процентное соотношение катионов (в данном случае кальция, который может находиться в исследуемых водах в виде комплексов  $CaOH^+$ ,  $CaF^+$ ;  $CaCO_3^0$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $CaCl^+$ ,  $CaSO_4^0$ ), необходимо рассчитать константы нестойкости (K) соответствующих комплексов по данным изобарно-изотермических потенциалов [142].

Общую концентрацию кальция в равновесном растворе в рассматриваемой нами системе можно выразить так:

$$\Sigma Ca = [Ca] \left( 1 + \frac{[CO_3^{2-}]}{K_{CaCO_3^0}} + \frac{[Cl^-]}{K_{CaCl^+}} + \frac{[HCO_3^-]}{K_{CaHCO_3^+}} + \frac{[SO_4^{2-}]}{K_{CaSO_4^0}} + \frac{[F^-]}{K_{CaF^+}} + \frac{[OH^-]}{K_{CaOH^+}} \right).$$

Подставляя в это выражение термодинамические концентрации, или активности ионов, и принимая суммарное количество кальция за 100 %, получим соотношение комплексов кальция в воде (%):  $Ca^{2+}$  27,9;  $CaOH^+$  0,001;  $CaF^+$  0,006;  $CaCO_3^0$  0,0001;  $CaHCO_3^+$  1,16;  $CaCl^+$  0,61;  $CaSO_4^0$  70,4. Соответственные расчеты были проведены и для магния:  $Mg^{2+}$  46,2;  $MgOH^+$   $6 \cdot 10^{-4}$ ;  $MgF^+$  0,74;  $MgCO_3^0$  0,0001;  $MgHCO_3^+$  20,6;  $MgCl^+$  1,38;  $MgSO_4^0$  31,1.

Несмотря на то что эти комплексы обладают низкими константами устойчивости, при высокой активности соответствующего аниона они могут связывать значительную часть кальция.

В исследуемых водах активность свободного иона кальция (эффективная концентрация) составляет в среднем 30 % его действительной концентрации, по расчетным данным коэффициент активности этого иона низкий, что подтверждает возможность нахождения кальция в других формах.

Фтор в исследуемых водах переносится преимущественно в виде фторид-ионов, так как концентрации железа и алюминия, которые могут образовывать с фтором наиболее прочные комплексы, — незначительны, а

Т а б л и ц а 22. Расчетные гидрогеохимические параметры подземных вод Войковского участка

Скважина	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$\gamma_{F^-}$	$I, n \cdot 10^{-1}$	$a_{Ca^{2+}}$	$a_{F^-}$		$\lambda_{F^-}, \%$	$\frac{a_{F^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}}, n \cdot 10^{-3}$	$\frac{a_{F^-}^2}{a_{SO_4^{2-}}}, n \cdot 10^{-5}$
					фактическая	расчетная			
6	0,45	0,85	0,478	0,180	1,50	1,49	101	3,02	15,2
0	0,46	0,81	0,446	0,154	1,51	1,61	93,6	3,12	10,1
10	0,55	0,80	0,647	0,277	0,92	1,20	76,5	8,9	3,6
1	0,40	0,83	0,971	0,438	0,724	0,95	75,5	0,240	1,79
2	0,47	0,79	0,494	0,259	0,856	1,24	68,8	0,403	2,89
11	0,46	0,83	0,525	0,250	0,724	1,26	57,2	0,648	2,23
12	0,44	0,85	0,509	0,199	0,724	1,42	51,2	0,8033	2,06
14	0,43	0,81	1,74	0,402	0,454	0,99	45,5	0,185	1,560
3	0,40	0,78	0,986	0,338	0,482	1,09	44,3	0,331	0,841
4	0,44	0,82	0,671	0,341	0,458	1,08	42,3	0,146	1,00
16	0,45	0,88	0,601	0,273	0,463	1,21	38,2	0,338	0,884
13	0,52	0,83	0,597	0,261	0,463	1,24	37,4	0,503	0,835
7	0,48	0,85	1,9	0,193	0,444	1,44	31,2	0,063	2,4
8	0,44	0,83	0,528	0,288	0,340	1,18	28,9	0,149	4,8
5	0,50	0,82	0,425	0,222	0,346	1,34	25,8	0,224	0,538

Примечание.  $\gamma$  — коэффициент активности,  $I$  — ионная сила раствора,  $a_{Ca^{2+}}$  — активность кальция с учетом комплексообразования,  $a_{F^-}$  — активность фтора,  $\lambda_{F^-}$  — насыщенность природных вод фтором,  $\frac{a_{F^-}^2}{a_{CO_3^{2-}}}$  — показатели направленности процесса.



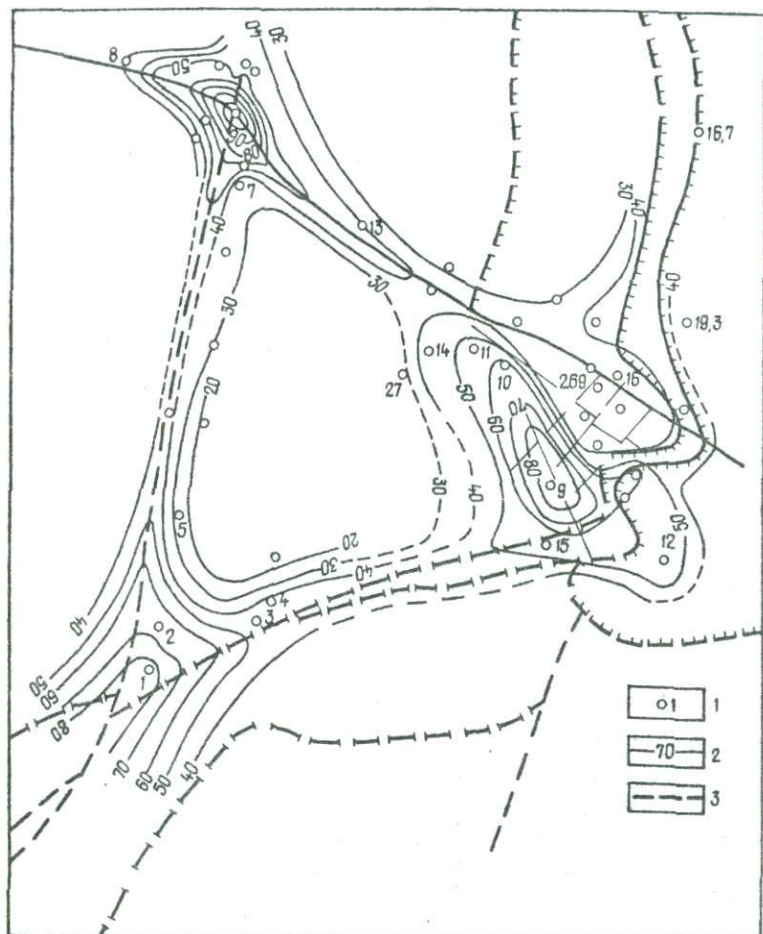


Рис. 52. Насыщенность подземных вод фтором на Войковском участке: 1 - номера скважин, 2 - изолинии насыщенности, 3 - тектонические нарушения

комплексы  $CaF^+$ ,  $MgF^+$  в данных водах, как показали расчеты, не имеют существенного значения.

Согласно проведенным расчетам, подземные воды Войковского участка характеризуются широкими пределами степени насыщенности фтором - от 30 до 100 %. Причины тому различны.

Максимальные значения степени насыщенности (60-100%) характер-

ны для зон тектонических нарушений и особенно для тектонических узлов (зон пересечения разнонаправленных тектонических нарушений) (рис. 52), минимальные (30–40 %) обычно обусловлены наличием фторитового оруденения при значительном удалении от зоны тектонического нарушения. В случае приуроченности оруденения к зоне тектонического нарушения степень насыщенности вод фтором будет зависеть от многочисленных факторов, например, от временного неравновесного состояния системы раствор – порода за счет привноса фтора из области с резко отличными физико-химическими условиями среды. Такое временное нарушение условий равновесия в значительной степени обусловлено гидродинамическими факторами, в первую очередь скоростью инфильтрации капиллярного потока, диффузии. Поэтому для участков, несколько удаленных от зон тектонических нарушений, значения насыщенности будут занижены по сравнению с участками, находящимися вблизи таковых.

Дополнительным фактором при разбавке аномальных содержаний фтора, кроме насыщенности, является направленность процесса, определяемая коэффициентом. В случае приуроченности аномалии к зоне тектонического нарушения значение этого коэффициента приближается к величине равновесного состояния системы.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод об индикаторной роли фтора при гидрогеохимических методах поисков плавикового шпата и других фторитовых формаций.

Зональное распределение фтора в гидрохимическом профиле и приуроченность аномальных вод к районам омоложения выявленных зон тектонических нарушений – Подольской, Ровенской, Заречанско-Гусятинской – доказывают, что аномалии фтора обусловлены водообменом растворов глубинных гидрохимических зон с приповерхностными водами.

Для разбавки гидрогеохимических аномалий фтора и выявления аномалий, связанных с зонами тектонических нарушений, разработана специальная методика. Она состоит в термодинамическом расчете условий равновесия природной системы раствор – порода и определении степени насыщенности подземных вод фтором. С помощью этой методики можно определять аномалии, связанные с зонами тектонических нарушений и тектоническими узлами, где происходит максимальная разгрузка подземных высокоминерализованных вод глубинного формирования.

Так, по гидрогеохимическим данным, а также в совокупности с данными, полученными другими методами исследования, была выделена Подольская тектоническая зона. В ней аномальные содержания фтора составили 20 мг/л. По гидрогеохимическим аномалиям установлено также положение Заречанско-Гусятинского разлома.

Изучение гидрогеохимии фтора с применением термодинамического

анализа природной системы раствор — природа позволило выявить разломы в районах городов Могилев-Подольский, Гусятин, Сатанов, сел Каменка, Сороки, Калинесты. Установлена также возможность трассирования тектонических нарушений и зон тектонической активизации по материалам литогеохимического опробования.

Литогеохимические аномалии фтора имеют преимущественно эндогенную природу и отражают тектоническую активизацию территории. В этот период фтор поступает с вулканическими газами главным образом в виде  $Hf$  и осаждается непосредственно в районе тектонического нарушения, образуя фториды типа виллиомита, или сорбируется различными минеральными видами. В этом случае аномалии имеют контрастный характер и отражают зону тектонического нарушения. Значительная часть фтора поступает с пирокластическим материалом. Образующиеся при этом литологические аномалии несколько расплывчаты, а значительные площади их формирования обусловлены геологическими, геоморфологическими, климатическими и другими факторами. Такой же расплывчатый характер имеют литологические аномалии в районах развития фосфоритовых образований, горизонтальных прослоев монтмориллонитовых глин и полей развития слюдястых пород. Исключения составляют приуроченные к зонам тектонических нарушений рудопроявления флюорита и аллофторидов.

Наиболее широкие перспективы открываются в использовании десорбционно-фторометрического метода трассирования тектонических нарушений и зон тектонической активизации. Опытные работы, проведенные в Приазовье, Подолии (Украина), Сибири, Молдавии, показали высокую эффективность метода при трассировании зон тектонических нарушений. Примером может быть зона пересечения тектонических нарушений в районе с. Кобыльня (Молдавия), где в результате десорбционно-фторометрического опробования почвенных образований выявлена контрастная фторовая аномалия. Здесь при фоновом содержании фтора в водной вытяжке из почв подгумусового горизонта 0,2–0,3 мг/л содержание фтора над зоной тектонического нарушения составляет 1,0–2,4, т.е. увеличивается в 5–10 раз. Образование аномалий фтора, приуроченных к зоне тектонического нарушения, рассмотрено на примере одной из рудных зон западной части Украинского щита [60]. Достоверность тектонических нарушений, выявленных фторометрическими методами, часто хорошо подтверждается результатами других исследований. Так, гидро- и литогеохимические аномалии фтора, по которым трассируются основные тектонические нарушения на территории Украины и Молдавии в районе Среднего Приднестровья, хорошо совпадают с аномалиями гелия, выявленными И.Н. Яницким [217] по результатам гелиевой съемки.

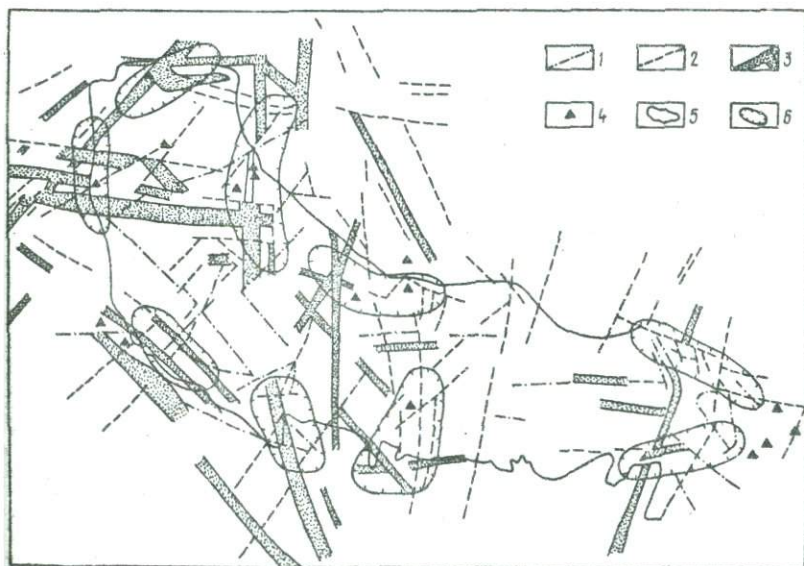


Рис. 53. Тектоническая схема с элементами прогноза на поиски флюорита.

Линии тектонических нарушений: 1 - достоверные; 2 - предполагаемые; 3 - зоны разломов и повышенной трещиноватости; 4 - рудопроявления флюорита; 5 - условная граница Украинского щита; 6 - площади, перспективные для проведения фторометрических поисков флюорита [59]

При выделении зон тектонических нарушений хорошая корреляционная связь установлена для фтора и лития. В большинстве случаев гидрогеохимические аномалии фтора хорошо совпадают с повышенными содержаниями в водах лития. На Подольи, например, фтороносные воды, приуроченные к зонам тектонических нарушений, характеризуются увеличением содержания  $Li_2O$  при фоне 0,03 мг/л.

Так как аномалии фтора, приуроченные к зонам тектонических нарушений, фиксируют участки максимальной трещиноватости пород и наибольшего притока глубинных высокоминерализованных подземных вод, их можно широко использовать при поисках месторождений минеральных вод. Примером может быть открытие автором минеральных вод "Збручанка" (типа "Нафтуса") в районе г.Сатанов, а также ряда источников минеральных вод (села Правдовка, Браиловка) в районе Подольской тектонической зоны.

Комплексное использование фторометрических методов при изучении закономерностей распределения фтора на территории Украинского щита и прилегающих регионов, а также геолого-структурные, литофациальные, металлогенические и другие данные позволили выделить девять рудных узлов, перспективных для поисков флюорита, а также ряда полезных ископаемых рудно-флюоритовых формаций (рис. 53).

### Фтор и охрана окружающей среды

Охрана и улучшение окружающей среды являются постоянной заботой партии и правительства.

В настоящее время формируются совершенно новые биогеохимические провинции благодаря геохимической деятельности человека — техногенеза. Меняется баланс всех химических элементов с различной степенью интенсивности. Ноосфера интенсивно воздействует на биосферу и, как отмечается в работе [31], это воздействие заключается в возрастающем количестве механически извлекаемого материала литосферы, который в четыре раза превышает массу материала, сносимую водами в океан в процессе денудации суши; в массовом потреблении продуктов фотосинтеза, что способствует увеличению содержания в атмосфере и гидросфере углекислого газа и уменьшению количества свободного кислорода, рассеяния энергии Земли; образованию веществ, которые ранее не существовали в биосфере; освоении космического околосолнечного пространства.

Понимание геохимических процессов, протекающих в биосфере, геохимических закономерностей миграции, концентрации и рассеяния химических элементов в горных породах, продуктах выветривания, почвах, растительности, в подземных и поверхностных водах определенного ландшафта дает возможность рационально использовать природные ресурсы. Это имеет важное значение для решения многих хозяйственных задач: повышения плодородия почв, правильного размещения сельскохозяйственных угодий; разработки проектов различных мелiorативных мероприятий, борьбы с недостатком и избытком в почвах микроэлементов; поисков и разведки полезных ископаемых; установления геохимических и биогеохимических провинций и т.д.

Большой теоретический и практический интерес для охраны окружающей среды, в частности в современных условиях, имеют геохимические особенности распределения и поведения редких элементов в биокосных системах, которые входят в такую сложную систему, как биосфера в целом.

Важными факторами рассеяния и концентрации химических элементов в биосфере, как отмечает К.И.Лукашев [124], являются разрушение пород в процессе выветривания; реакции гидrolитического разложения, обменного вытеснения и замещения; реакции окисления и восстановления; взаимодействие растворов между собой, а также с твердыми телами и газами; коллоидные процессы, перемещение зольей, коагуляция и сорбция; капиллярное передвижение воды и испарение растворов; жизнедеятельность организмов и биохимические процессы; механическое перераспределение вещества в коре выветривания силой тяжести, водой и ветром; радиоактивные и энергетические процессы.

Опубликовано большое количество работ А.И.Перельмана, К.И.Лукашева, В.А.Ковды, С.Р.Крайнова и других авторов, в которых рассмотрены миграция и аккумуляция отдельных элементов в биосфере, их круговорот в геологическом и биологическом циклах, а также роль в охране окружающей среды.

Особое значение имеет изучение геохимического поведения элементов в конкретных биогеохимических провинциях, где сочетаются биогенная, физико-химическая и механическая миграция. В этой связи необходимо отметить работы [125, 127], где авторы рассматривают закономерности миграции, концентрации химических элементов в биогеохимических провинциях с помощью сопряженного геохимического анализа поведения элементов в биокосной системе высшего порядка [154] - т.е. в природном ландшафте.

Существует закономерная связь между распределением и миграцией химических элементов в ландшафте - горных породах, почвах, растительности, поверхностных и грунтовых водах. Это имеет большое значение в комплексе медико-географических оценок территории. Для этих целей используются ландшафтно-геохимические карты, и такой опыт имеется в СССР [50]. Ландшафтно-геохимические особенности территорий оказывают влияние на живые организмы, поэтому их воздействие также необходимо принимать во внимание при решении проблемы охраны окружающей среды. Рассматривая роль такого реакционноспособного элемента, как фтор, следует учитывать его физико-химическое поведение в биокосных системах различного уровня и в связи с этим - его влияние на окружающую среду.

В природных ландшафтах встречаются все формы миграции фтора - газообразная, водная, биогенная. Каждый геохимический ландшафт характеризуется своими содержаниями фтора. По особенностям геохимии фтора А.И.Перельман [152] выделяет три группы ландшафтов: 1) гумидные - на породах с кларковыми содержаниями фтора, 2) аридные - на аналогич-

Т а б л и ц а 23. Содержание фтора в грунтовых водах, по С.Р.Крайнову [111]

Район	Ландшафт	Содержание фтора, мг/л
Зона грунтовых вод выщелачивания		
Памир, Базардаринский хребет	Высокогорный	0,2
Тянь-Шань		
Гиссарский хребет	"	0,2
Туркестанский хребет	"	0,2
Чаткальский хребет	Горно-луговой	0,2
Хребет Нура-Тау	"	Не обн. -
Кольский п-ов		0,2
Ловозерский массив	Тундровый	0,2
Хибинский массив	"	0,2
Урал, Вишневые горы	Горно-лесной	0,4
Западное Забайкалье	Горно-таежный	0,4-0,6
Приморье	"	0,2-0,5
Якутия	Таежно-мерзлотный	0,2
Амурская обл.	Горно-таежный	0,2
Закарпатье	Горный	0,02-0,15
Восточный Казахстан,	"	до 0,17
Горно-Алтайская область	"	0,1-0,85
Зона грунтовых вод континентального засоления		
Тянь-Шань		
Моголтау	Сухостепной	0,3-0,6
Зирабулакский хребет	"	до 0,8
Кзылкум, Алтын-Тау	Пустынный	2,5
Казахстан, солянокупольная структура	Сухостепной	1
Узбекистан, низменные районы	"	0,1-2,0
Казахстан	"	0,2-5,0

ных породах, 3) вулканические и ландшафты на породах, сильно обогащенных фтором (на фосфоритах, нефелиновых сиенитах, участках развития флюоритовых месторождений). Рассмотрим первых два.

В гумидных ландшафтах отмечается энергичная водная миграция фтора. В речных водах полесских ландшафтов Украины содержится более  $1,3 \cdot 10^{-4}$  г/л фтора, в грунтовых  $2 \cdot 10^{-4}$  [137].

В аридных ландшафтах содержание фтора больше, чем в гумидных, как в речных водах, так и в почвенных отложениях. Вулканические ландшафты характеризуются наиболее высокими его содержаниями [152]. В табл. 23 приводятся данные о закономерностях распределения фтора в грунтовых водах зон выщелачивания и континентального засоления. В последних содержание фтора выше, чем в зонах выщелачивания. Для вод высокогорных, тундровых, таежных, горно-таежных ландшафтов характерны низкие содержания фтора, а сухостепные и пустынные ландшафты отличаются высокими содержаниями его.

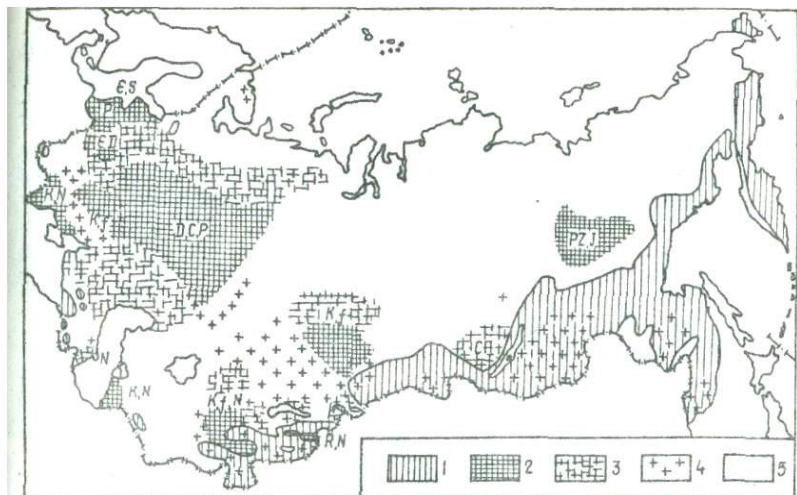


Рис. 54. Распространение фтороносных вод на территории Советского Союза [35].

Области с высокой вероятностью обнаружения таких типов фтороносных вод: 1 - азотных и углекислых трещинно-жильных (особенно термальных) в структурах альпийской системы в зонах тектонической активизации; 2 - пластовых в пределах платформ, краевых прогибов и межгорных впадин (указан возраст пород, в которых могут быть обнаружены фтороносные воды); 3 - то же, по предположению на основании геохимических и гидрогеохимических предпосылок; 4 - грунтовых и пластовых в пределах гидрогеологических массивов и наложенных на них впадин - малых артезианских бассейнов; 5 - фтороносные воды отсутствуют или достоверные региональные данные о них неизвестны

В водах фтороносных провинций содержания фтора повышены, так как сказывается влияние пород, обогащенных фтором. Например, содержания фтора в поверхностных водах этих провинций повышаются до 0,5-0,7 мг/л (при обычном содержании 0,2-0,3 мг/л), а в подземных водах они достигают 2 мг/л.

Обобщающие данные [35] по распределению фтора в водах Советского Союза (рис. 54) свидетельствуют, что концентрация его находится в пределах 0,01-13 мг/л. Имеются республики, в которых довольно значительное количество источников содержит фтора более 1,5 мг/л. Для них важна проблема ликвидации очагов эндемического флюороза.

При обосновании предельно допустимой концентрации какого-либо элемента в воде необходимо располагать данными о влиянии его на здоровье населения. Р.Д.Габович [35] предложил нормировать не только



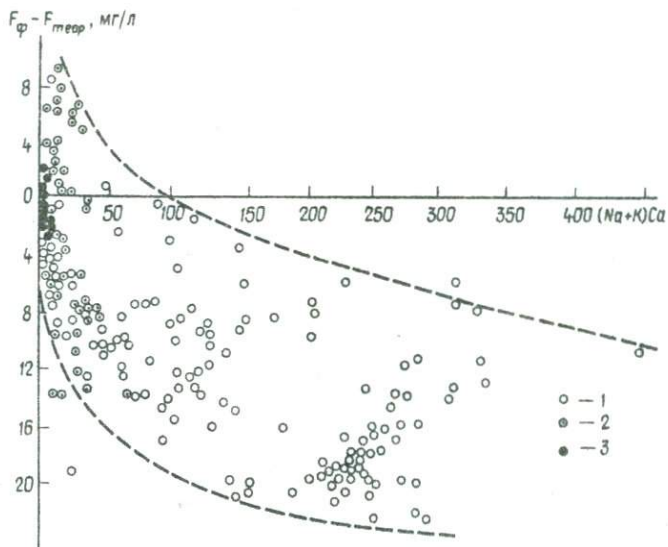


Рис. 55. Дефицит насыщения различных типов подземных вод фтором в зависимости от отношения  $(Na + K) / Ca$  в этих водах [111].

Тип подземных вод: 1 - пластовые, гидрогеологических структур Молдавии, 2 - азотные термальное, зон тектонической активизации (Тянь-Шань, Памир, Забайкалье, Дальний Восток), 3 - пластовые, Московского артезианского бассейна

предельно допустимую, но оптимальную и минимальную концентрацию фтора в питьевой воде:

до 0,3 мг/л - очень низкая концентрация, пораженность кариесом при употреблении такой воды в два-четыре раза больше, чем при употреблении воды с оптимальной концентрацией фтора;

0,3-0,7 мг/л - низкая концентрация, при употреблении такой воды поражаемость кариесом зубов в 1,2-2 раза больше, чем при употреблении воды с оптимальной концентрацией фтора;

0,7-1,1 мг/л - оптимальная концентрация фтора, пораженность населения кариесом зубов приближается к минимальной;

1,1-1,5 мг/л - повышенная концентрация фтора, но с разрешением санитарных органов - допустима при отсутствии других источников водоснабжения, заболеваемость населения кариесом зубов минимальна;

1,5-2 мг/л - концентрация, выше предельно допустимой, до 30-40 % населения поражено флюорозом зубов;

2-6 мг/л - высокая концентрация, пораженность населения кариесом зубов больше минимальной, 30-90 % населения поражено флюорозом;

6-15 мг/л - очень высокая концентрация, пораженность населения кариесом зубов значительно больше минимальной, 90-100 % населения поражено флюорозом зубов с преобладанием тяжелых форм.

жание фтора в подземных водах зависит от их химического со-  
 : показали исследования [111], дефицит насыщения вод фтором  
 : с ростом отношения  $(Na + K) / Ca$  в подземных водах.

показано соотношение теоретического (исходя из  $PP_{CaF_2} =$

ца 24. Поступление фтора в организм взрослого человека  
 сти от водопотребления, концентрации его в питьевой воде  
 и различного содержания в пище (по данным [35])

цен- ация воде, /л	Поступление					
	с выпи- ваемой водой, мг/сут	с водой, мг/кг массы тела	с пищей, мг/сут	с пищей, мг/кг массы тела	общее, мг/сут	общее, мг/кг массы тела
,1	0,1	0,001	0,5	0,007	0,6	0,008
,1	0,1	0,001	0,8	0,011	0,9	0,001
,1	0,1	0,001	1,2	0,017	1,3	0,018
,1	0,2	0,003	0,5	0,007	0,7	0,010
,1	0,2	0,003	0,8	0,011	1,0	0,014
,1	0,2	0,003	1,2	0,017	1,4	0,020
,1	0,6	0,009	0,5	0,007	1,1	0,016
,1	0,6	0,009	0,8	0,011	1,4	0,020
,1	0,6	0,009	1,2	0,017	1,8	0,026
,0	1,0	0,014	1,1	0,016	2,1	0,030
,0	1,0	0,014	1,4	0,020	2,4	0,034
,0	1,0	0,014	1,8	0,026	2,8	0,040
,0	2,0	0,029	1,1	0,016	3,1	0,044
,0	2,0	0,029	1,4	0,020	3,4	0,048
,0	2,0	0,029	1,8	0,026	3,8	0,054
,0	6,0	0,086	1,1	0,016	7,1	0,100*
,0	6,0	0,086	1,4	0,020	7,4	0,106**
,0	6,0	0,086	1,8	0,026	7,8	0,110**
,5	1,5	0,021	1,4	0,020	2,9	0,041
,5	1,5	0,021	1,7	0,024	3,2	0,045
,5	1,5	0,021	2,1	0,030	3,6	0,051
,5	2,0	0,042	1,4	0,020	2,9	0,062
,5	3,0	0,042	1,7	0,024	3,2	0,066
,5	3,0	0,042	2,1	0,030	3,6	0,072
,5	9,0	0,130	1,4	0,024	2,9	0,150**
,5	9,0	0,130	1,7	0,024	3,2	0,154**
,5	9,0	0,130	2,1	0,030	3,6	0,160**
,0	4,0	0,057	2,4	0,044	6,4	0,090
,0	8,0	0,110	2,4	0,044	11,2	0,160**
,0	24,0	0,340	2,4	0,044	27,2	0,380**
,0	10,0	0,140	6,8	0,097	16,8	0,240**
,0	20,0	0,280	6,8	0,097	26,8	0,390**
,0	60,0	0,840	6,8	0,097	66,8	0,950***

ювия, при которых возможна легкая степень (I и II) поражения  
 зубов.

ювия, при которых возможны выраженные поражения флюорозом  
 (IV степень), а при 10-20-летнем употреблении воды - флюо-  
 га.

герализованный флюороз с выраженным поражением внутренних  
 кроме твердых тканей.

$= 4 \cdot 10^{-11}$ ) и фактического содержания фтора в различных фторсодержащих водах.

Способность фтора образовывать комплексные соединения с  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и мигрировать в водах в виде комплексных соединений типа  $MeF^+$ , а также более сложной структуры необходимо учитывать при санитарно-гигиенической оценке биогеохимических провинций фтороносных подземных вод с вероятностью поражения населения флюорозом, так как в биохимических реакциях может участвовать не весь активный фтор, а только часть, не связанная в комплексные соединения. Изучая в течение многих лет геохимию фтора, С.Р. Крайнов и Н.Т. Петрова [113] пришли к выводу, что наиболее активны в биогеохимическом отношении гидрокарбонатно-натриевые бескальциевые воды, содержащие фтор в виде простого аниона  $F^-$ . Способность фтороносных вод вызывать эндемический флюороз возрастает с ростом отношений  $F/Ca$ . Отсюда следует вывод, что биогеохимическая активность фтороносных вод и влияние их на здоровье человека зависят от физико-химических особенностей природных вод, состояния фтора в этих водах.

Концентрация фтора в потребляемой воде влияет на организм человека при употреблении им пищевых продуктов, а это в ряде случаев и усиливает токсическое или противокарлезное действие фтора в питьевой воде (табл. 24).

Изучение геохимического поведения фтора в природной воде имеет большое значение при решении медико-гигиенической проблемы фторирования воды.

Необходимо отметить большое значение геохимического поведения фтора в такой биосферной системе, как почва, что связано с правильным использованием почв.

Загрязнение природной среды различными соединениями фтора оказывает неблагоприятное воздействие на растительный и животный мир, приводит к изменению физико-химических свойств почв. Кроме естественных источников, основное поступление фтора в почвенные отложения происходит за счет работы предприятий по производству алюминия, стекла, суперфосфата, а также за счет внесения фосфорных удобрений. Данные работы [233] свидетельствуют, что внесение фосфатных удобрений в течение 15 лет привело к повышению содержания фтора на 22 %.

Наиболее сильное поглощение фтористых соединений происходит на кислых почвах ( $pH \sim 4,5$ ). Изменения содержания фтора в почвах, используемых под сельскохозяйственные работы, непосредственно связано с содержанием фтора в пищевых продуктах. В нормальных условиях листья растений содержат [199], 1-1,5 мг фтора на 1 кг зеленой массы;

в траве содержится 4-6 мг фтора: в зерне обычно 0,2-7, в соломе 2-7, в свекле 0,2-0,7 мг.

Например, внесение суперфосфата в почву [150] сказалось на повышении содержания его в листьях сахарной свеклы на 57 %.

Экспериментально изучалось [231] влияние внесения  $NaF$ ,  $KF$ ,  $Na_2AlF_6$  на вымывание из почв таких ценных компонентов, как  $Ca^{орг}$ ,  $Al$  и  $Fe$ . При увеличении концентрации  $F^-$  в почвенном растворе с 0 до 50 мг/л концентрация  $Al^{3+}$  в фильтрате возросла с 0,2 до 26 мг/мл. Также было установлено, что вымывание  $Al$  и  $Fe$  из кислых почв выше, чем из карбонатных.

При внесении фтора в почву содержание водорастворимого органического вещества увеличивается, что может происходить в результате перехода нерастворимых гуматов кальция и магния в легкорастворимые гуматы натрия под действием фтора. Показано [140], что при малых концентрациях фтора основным процессом, контролирующим его поведение в почвах, является адсорбция. Величина ее определяется реакцией среды и уменьшается с ростом pH.

При высоких концентрациях поглощение фтора уменьшается, однако усиливается разрушение твердой составляющей почвы вследствие вымывания из почв органического вещества и металлов (рис. 56). С уменьшением pH емкость поглощения почв по отношению к фториду увеличивается. Воздействие фторидов на твердую составляющую почвы определяется типом почв.

Загрязнение атмосферы фтором в районах промышленных городов показал Р.Д. Габович [36]. Дождевые воды в районе г. Киев содержали 0,05-0,198 мг/л фтора, а в пробах дождевой воды, отобранной на расстоянии 15-25 км от города, - 0,03-0,07.

Большое научное и практическое значение имеет экологогеохимическое направление в изучении биогеохимических провинций, разработан-

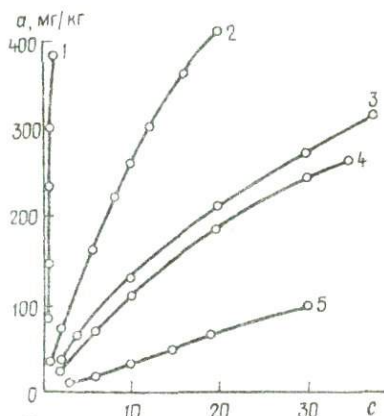


Рис. 56. Адсорбция фтор-иона из растворов фторида натрия, калия и аммония ( $C_{F^-}$  <math>< 100</math> мг/л) [140]: 1 — краснозем, 2 — чернозем обыкновенный, 3 — дерново-подзолистая почва, 4 — чернозем карбонатный, 5 — серозем

ное в нашей стране В.В.Ковальским. Содержание многих микроэлементов в почвенных отложениях очень влияет на жизнедеятельность живых организмов [83-85]. И немалая роль в этом принадлежит такому активному элементу, как фтор.

Комплексное изучение физико-химического поведения фтора в био-геохимических провинциях имеет важное значение для сельского хозяйства, биологии и медицины, в разработке мероприятий по удобрению почв, решения проблем эндемических заболеваний и, естественно, для выделения комплекса ландшафтно-поисковых признаков, которые необходимо учитывать при геологическом картировании поисковых и геолого-разведочных работ.

1. Актанов М.Т. Распределение бора и фтора в гранитоидах некоторых слоборудных районов Южного Тянь-Шаня (юго-восточная Киргизия) // Геохимия. - 1976. - № 1. - С. 132-136.
2. Алемаскина Г.А., Човных Н.Т. Изучение реакций комплексообразования между ионами фтора и алюминия в растворах амперометрическим методом // III Всесоюз. симпозиум по химии неорганических фторидов. - Одесса, 1972. - С. 20-22.
3. Алимарин И.П., Павлючая Ф.И. О выделении редкоземельных элементов в виде оксалатов и фторидов // Редкоземельные элементы. - М.: Изд-во АН СССР, 1956. - С. 162-168.
4. Альмухамедов А.И., Петров Л.Д. Фтор, бор и бериллий в траппах Сибирской платформы // Геохимия. - 1978. - № 7. - С. 979-988.
5. Бабко А.К. Связь между прочностью фторидных комплексов и положением центральных атомов в периодической системе // Журн. неорганической химии. - 1959. - № 4, вып. 5. - С. 1067-1069.
6. Бабко А.К., Клейнер К.Е. Железофторидные комплексы в растворе // Журн. общ. химии. - 1947. - № 17, вып. 7. - С. 1259-1268.
7. Базаров Л.Ш., Добрецова И.Л., Дуупов С.Ш. Характер распределения фтора вокруг камерного пегматита в гранитах // Докл. АН СССР. - 1964. - № 157, № 5. - С. 1135-1138.
8. Бандуркин Г.А. О поведении редкоземельных элементов во фторсодержащих средах // Геохимия. - 1961. - № 2. - С. 176-185.
9. Барсуков В.Л. Развитие теории рудообразования как основная предпосылка дальнейшего прогресса прикладной геохимии // Геохимия. - 1982. - № 5. - С. 1059-1071.
10. Барсуков В.Л., Волосов А.Г. Геохимический метод прогноза оруденения на глубину и обнаружение слепых рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях // Геохимия. - 1967. - № 11. - С. 1370-1380.
11. Барсуков В.Л., Григорян С.В., Овчинников Л.Н. Геохимические методы поисков рудных месторождений. - М.: Наука, 1981. - 318 с.
12. Бартон П.Б. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре // Проблемы эндогенных месторождений. - М.: Изд-во иностр. лит. 1961. - С. 358-386.
13. Басков Е.А., Суриков С.Н., Зуев А.В. и др. Основные черты распространения металлов в термальных водах складчатых областей СССР // Гидрогеохимия основных гидрогеологических структур СССР. - Л.: Недра, 1978. - С. 57-67.
14. Башарина Л.А. Эксталяция базальтовых и андезитовых лав камчатских вулканов // Современный вулканизм. - М.: Наука, 1966. - С. 139-152.
15. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. - М.: Мир, 1973. - 360 с.
16. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1976. - 248 с.
17. Борзунов В.М. Плазиковый шпат. Методические указания по производству геологоразведочных работ на неметаллические полезные ископаемые. - М.: Недра, 1979. - 67 с.
18. Браунлоу А.Х. Геохимия. - М.: Недра, 1984. - 463 с.

19. Брусилковский С.А. О миграционных формах элементов в природных водах // Гидрохим. материалы. - 1963. - 35. - С. 3-16.
20. Брусилковский С.А., Дворов В.И. Некоторые черты геохимии фтора в термальных и других типах природных вод // Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. - М.: Наука, 1967. - С. 298-307.
21. Буксер Е.С., Горный Т.Я., Ивантшин М.И., Кульская О.А. Материалы по геохимии скандия. - Киев: Изд-во АН УССР, 1955. - 210 с.
22. Буслаев Д.А. Константы нестойкости комплексов фторидов циркония // Журн. неорган. химии. - 1962. - 7, вып. 5. - С. 1204-1206.
23. Бушляков И.Н., Вилисов В.А. Фтор и хлор в биотитах из гранитоидов Урала // Ежегодник, 1972. - Свердловск: Урал. науч. центр, 1973. - С. 76-78.
24. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. - М.: Изд-во иностр. лит., 1961. - 345 с.
25. Варшал Г.М., Кашеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов в связи с миграцией загрязняющих веществ в объектах внешней среды // Органическая геохимия и поисковая геохимия. - М.: Наука, 1982. - С. 202-212.
26. Васильев В.П. Влияние температуры и pH на равновесие в растворах фторидных комплексов // Материалы III Всесоюз. симпози. по химии неорганических фторидов. - Одесса, 1972. - С. 135-136.
27. Вернадский В.И. К вопросу о химическом составе почв // Почвоведение. - 1913. - № 2. - С. 1-21.
28. Виноградов А.П. Фтор в природе // Санитария и гигиена. - 1937. - № 3. - 35 с.
29. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 238 с.
30. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555-571.
31. Войткевич Г.В. Геохимия ландшафтов при поисках месторождений и охране окружающей среды // Тез. докл. - Ростов н/Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1982. - С. 7-8.
32. Ворошилов Ю.И. Геохимия фтора в водах карбона московского артезианского бассейна. - М.: Недра, 1972. - 95 с.
33. Габович Р.Д. Фтор в питьевых водах и пятнистая эмаль зубов // Гигиена и санитария. - 1950. - № 8. - С. 13-17.
34. Габович Р.Д. Фтор и его гигиеническое значение. - М.: Медгиз, 1957. - 251 с.
35. Габович Р.Д., Минх А.А. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. - М.: Медицина, 1979. - 200 с.
36. Габович Р.Д., Овруцкий Г.Д. Фтор в стоматологии и гигиене. - Казань: Изд-во Каз. мед. ин-та, 1969. - 512 с.
37. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир, 1968. - 368 с.
38. Гельфер Е.А. Гидрохимические факторы, определяющие различное содержание фтора в природных водах // Гидрохим. материалы. - 1965. - № 11. - С. 68-73.
39. Герасимовский В.И. К геохимии фтора в нефелиновых сиенитах // Геохимия. - 1963. - № 3. - С. 237-244.
40. Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. - М.: Недра, 1977. - 216 с.
41. Гольдберг Э.Д. Геохимия моря // Геохимия литогенеза. - М.: Изд-во иностр. лит., 1963. - 459 с.
42. Гольдшмидт В.М. Сборник статей по геохимии редких элементов. - М.; Л.: ГОНТИ, 1938. - 244 с.
43. Грабежев А.И., Выгорова В.Т. Поведение фтора при кристаллизации гранитов в связи с обоснованием критериев специализации гранитов // Геохимия. - 1979. - № 1. - С. 35-48.

44. Григорян С.В. Зональность первичных ореолов - основа прогнозирования слепого и слабопродированного эндогенного оруденения// Геохимические методы при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. - Владивосток, 1975. - С. 7-8.
45. Григорян С.В., Чернышев В.Г., Бровчук И.Ф. и др. Использование геохимических ореолов фтора в связи с поисками глубокозалегавших руд гидротермального типа// Литохимические методы при поисках эндогенных месторождений. - М.: ИМПРЭ, 1980. - С. 3-10.
46. Гудобин Г.М. Первичные ореолы рудных районов. - Новосибирск: Наука, 1980. - 128 с.
47. Данилова В.В. О распространении фтора в породах, водах, почвах и организмах// Тр. биохим. лаб. АН СССР. - 1949. - № 9. - С. 17-24.
48. Добровольский Е.В., Жовинский Э.Я., Островская Г.П. Кинетическое изучение растворения флюорита в воде и водных растворах солей// Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1981. - № 6. - С. 3-6.
49. Добровольский Е.В., Лялько В.И. Динамика формирования фторидной составляющей химического состава подземных вод: модель влияния кинетических и фильтрационных факторов// Геохимия. - 1983. - № 7. - С. 1060-1065.
50. Добровольский Е.В., Сукач В.С. Кинетика псевдоморфного замещения кальцита флюоритов // Геол. журн. - 1977. - 37, вып. 2. - С. 91-98.
51. Добровольский В.В., Цветкова Г.А. Ландшафтно-геохимические карты для медико-географической оценки территории // Тез. докл. Геохимия ландшафтов при поисках месторождений полезных ископаемых и охране окружающей среды. - Ростов н/Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1982. - С. 8-9.
52. Дмитриченко А.С. Заболеваемость кариесом зубов и содержание микроэлементов в водосточниках// Стоматология. - 1964. - № 5. - С. 10-13.
53. Дубов Р.И. Результаты опытных металлотрических работ в Забайкалье// Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. - М.: Госнаучтехиздат, 1957. - С. 214-220.
54. Емельянов В.С., Евстигкин А.И. Атомная энергия. - М.: Атомиздат, 1956. - Т. 4. - 359 с.
55. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. - Киев: Наук. думка, 1979. - 200 с.
56. Жовинский Э.Я. Геохимические - фторометрические методы поисков плавикового шпата// Флюорит Украины. - Киев: Наук. думка, 1981. - С. 55-65.
57. Жовинский Э.Я. Значение механизма десорбции фтора при геохимических поисках плавикового шпата// Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1983. - № 1. - С. 6-9.
58. Жовинский Э.Я. Петрография и постседиментационные изменения докембрийских осадочных пород Подольского Приднестровья// Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. - Киев, 1969. - 32 с.
59. Жовинский Э.Я. Фторометрические методы поисков. - Киев: Наук. думка, 1985. - 161 с.
60. Жовинский Э.Я., Довгань Р.Н., Мельничук Э.В., Павлюк В.Н. Фтор-геохимический индикатор поисков флюоритового и редкометального оруденения в западной части Ущ// Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1984. - № 2. - С. 16-19.
61. Жовинский Э.Я., Карпенко А.А. Зависимость степени гидратации биотитов от скорости выноса фтора// Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1975. - № 9. - С. 780-782.
62. Жовинский Э.Я., Маничев В.С. Геохимия фтора флишевой формации палеогена Восточных Украинских Карпат// Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1979. - № 3. - С. 166-168.
63. Жовинский Э.Я., Новикова Л.Б., Зульфигаров О.С. и др. Миграция фтора в природных водах в присутствии органического вещества// Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1984. - № 7. - С. 6-9.



64. Жовинский Э.Я., Стасив В.П. Закономерности распределения фтора в конcretionных образованиях угленосных формаций карбона Львовско-Волынского бассейна // Геохимия осадочных пород и прогнозов полезных ископаемых. - Киев: Наук. думка, 1976. - С. 55-56.
65. Жовинский Э.Я., Стасив В.П. Условия накопления фтора в осадочных породах карбона Львовско-Волынского бассейна // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1979. - № 4. - С. 253-256.
66. Заболотная Н.П. Месторождения бериллия // Рудные месторождения СССР. - М.: Недра, 1974. Т.3. - С.303-348.
67. Затвордина В.Н., Савинскова Е.И. // Изв. вузов и хим. технология. - 1981. - 24, № 9. - С. 1067-1069.
68. Захаров Е.П., Кирилкина С.И. Фтор и литий - элементы индикаторы при поисках глубокозалегающих рудных месторождений по вторичным литохимическим ореолам рассеяния // Докл. АН СССР. - 1982. - 265, № 1. - С. 177-180.
69. Иванова А.А. Флюоритовые месторождения Восточного Забайкалья (условия формирования и закономерности размещения). - М.: Недра, 1974. - 208 с.
70. Икрами Д.Д., Парамзин А.С., Пирматова А.М., Гамбург Н.Ш. Растворимость фторидов щелочноземельных металлов в растворах // при 10° 20, 30° С // Журн. неорганической химии. - 1971. - 16, вып. 10. - С. 2775-2778.
71. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор. Химия и применение. - М.: Мир, 1982. - 276 с.
72. Иткина Е.С. К геохимии фтора в осадочных породах // Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 57-64.
73. Казаков А.В. Фторапатитовая система равновесия в условиях образования осадочных пород // Тр. Ин-та геол. наук АН УССР. Сер. геол. - 1950. - Вып. 114, № 40. - С. 1-22.
74. Казаков А.В., Соколова Е.П. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система) // Там же. - С. 22-64.
75. Камышев Б.С. Ядерно-геофизические методы при поисках, разведке и разработке фторсодержащего сырья. - М.: Недра, 1985. - 193 с.
76. Катченко С.М. Опыт корреляции геологических разрезов по данным спектрального анализа // Геол. сб. - 1953. - № II/У. - С. 58-61.
77. Кашо-Эррейя Ф., Пруз Д.П. Использование металлоидов (мышьяка, фтора, фтора) как поисковых признаков скарново-вольфрамовых месторождений в Пиренеях // Геохимические поиски. - М.: Мир, 1973. - С. 60-64.
78. Кирюкин В.К., Крайнов С.Р., Пантелеев В.М., Швец В.М. Влияние органических веществ на миграцию химических элементов в подземных водах и его геохимические последствия // Органическая геохимия вод и поисковая геохимия. - М.: Наука, 1982. - С. 65-71.
79. Клейнер К.Е. Алюминий - фторидные комплексы в растворе // Журн. орган. химии. - 1950. - 20, № 10. - С. 1747-1759.
80. Климентов П.П., Пыхачев Г.Б. Динамика подземных вод. - М.: Госнаучтехиздат, 1961. - 515 с.
81. Клевев О.С. Методические особенности поисков некоторых типов редкометалльных месторождений по первичным ореолам // Методы прикладной геохимии, Иркутск, 1981. - Ч. 1. - С. 212-213.
82. Книжников В.А. О взаимосвязи между содержанием фтора в воде, флюорозом и карнесом // Гигиена и санитария. - 1955. - 10, № 13. - С. 58-63.
83. Ковальский В.В. Геохимическая экология и ее рациональное направление // ДАН СССР. Сер. биол. - 1963. - № 6. - С. 45-55.
84. Ковальский В.В. Некоторые задачи геохимической экологии // Очерки современной геохимии и аналитической химии. - М.: Наука, 1972. - С. 450-453.
85. Ковальский В.В., Петрунина Н.С. Геохимическая экология и эволюционная изменчивость растений // Проблемы геохимии. - М.: Наука, 1965. - С. 45-58.

86. Ковда В.А. Основы учения о почвах. - М.: Наука, 1973. - Т. 1. - 447 с.
87. Котарко Л.Н. Геохимия фтора в щелочных породах на примере Ловозерского массива// Геохимия, - 1964. - № 2. - С. 419 - 427.
88. Котарко Л.Н., Крыман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. - М.: Наука, 1981. - 126 с.
89. Козлова Э.В., Рыловников В.М. Фтор в подземных водах и породах Молдавии// Вестн. Ленингр. ун-та. - 1969. - № 18. - С. 72-75.
90. Козлова Э.В., Сарсянц Н.А., Петраков Е.В. К вопросу об условиях формирования фторсодержащих вод Молдавского артезианского бассейна// Вестн. Ленингр. ун-та. - 1972. - № 12. - С. 69-72.
91. Колосов И.В. Гуминовые кислоты как многоцентровые высокомолекулярные комплексообразователи, равновесие в системе Са - гуминовые кислоты// Почвоведение. - 1982. - № 4. - С. 42-47.
92. Комаров П.В. К геохимии фтора// Геохимия, минералогия, петрография. - М.: ВИНТИ, 1969. - С. 5-25.
93. Комаров П.В. О геохимической специализации рудообразующих магматогенных растворов в отношении минерализаторов (хлора, фтора и бора) // Геология руд. месторождений. - 1963. - № 6. - С. 51-64.
94. Комаров П.В. Поиски оруденения по петрогенным элементам, фтору и сере. - М.: Наука, 1978. - 145 с.
95. Комаров В.С., Лопаткина А.П., Андреев А.Г. и др. Региональные гидрогеохимические поиски по речной сети// Геохимические методы поисков рудных месторождений. - Новосибирск: Наука, 1981. - Ч. 1. - С. 146-154.
96. Комаров П.В., Нактинас Е.М. Фтор, хлор и бор как элементы-индикаторы при геохимических поисках// Геология руд. месторождений. - 1965. - № 3. - С. 65-73.
97. Комиссарова Л.Н. О состоянии ионов скандия в водных растворах// Журн. неорган. химии. - 1981. - 25, вып. 1. - С. 145-151.
98. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Нестерова Л.Н., Пущкина Г.Я., Чураев В.Ф. Гидроксофториды некоторых элементов III группы периодической системы// Тез. докл. IV Всесоюз. симпоз. по химии неорган. фторидов. - Душанбе, 1975. - С. 45-46.
99. Копейкин В.А., Лебедева В.К., Минова Н.П. Алюминий в подземных водах бокситовых отложений среднего Тимана// Кора выветривания и бокситы. - Аля-Ата, 1981. - С. 167-168.
100. Коллус А.В., Зубов М.А. Выделение, изучение и практическое использование отрицательных первичных ореолов скрытого флюоритового оруденения// Геохимия. - 1980. - № 12. - С. 1859-1869.
101. Коллус А.В., Зубов М.А. Первичные геохимические ореолы скрытого кальцит-кварц-флюоритового жильного оруденения и некоторые вопросы их практического использования // Геохимия. - 1984. - № 3. - С. 403-412.
102. Коллус А.В., Коротаев В.В. Количественное распределение некоторых элементов-примесей в флюорите в зависимости от его генезиса// Новые данные о типоморфизме минералов. - М.: Наука, 1980. - С. 145-148.
103. Коллус А.В., Пузанов М.С., Зубов М.А., Туманов В.З. Первичные мультипликативные ореолы скрытого флюоритового оруденения// Сов. геология. - 1973. - № 10. - С. 108-121.
104. Кошнев-Дворников В.С. Интрузивы гранитной формации малых глубин, поведение в их породах элементов - примесей и критерии генетических связей рудообразования с ними// Тр. II Всесоюз. петрогр. совещ. Магматизм и связь с ним полез. ископаемых. - М.: Госгеолтехиздат, 1960. - С. 101-107.
105. Корренс К.У. Геохимия галогенов// Физика и химия земли. - М.: Изд-во иностран. лит. 1958. - С. 239-307.
106. Корренс В.К. К геохимии фтора и хлора// Новости зарубежн. геологии. - 1959. - Вып. 15. - С. 79-96.
107. Косалс Я.А., Сухоруков Ф.В. Распределение бериллия, бора, лития и фтора в некоторых гранитных массивах горного Алтая// Геология

- и геохимия рудных месторождений Сибири. - Новосибирск, 1965. - С. 116-131.
108. Котов П.А., Климберг О.И. К вопросу методики поисков жильных флюоритовых месторождений // Изв. вузов. Сер. геология и разведка. - 1962. - № 12. - С. 94-99.
  109. Крайнов С.Р. О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород // Геохимия. - 1965. - № 11. - С. 1335-1345.
  110. Крайнов С.Р. Об уникальном содержании фтора в подземных водах Лавозерского массива и влиянии фтора на миграцию в них кремнезема // Докл. АН СССР. - 1967. - 174, № 2. - С. 455-458.
  111. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. - М.: Недра, 1973. - 259 с.
  112. Крайнов С.Р., Кирьхин В.К., Василькова И.В. и др. Состояние фтора в подземных водах с околонейтральной и щелочной реакцией // Геохимия. - 1978. - № 1. - С. 102-110.
  113. Крайнов С.Р., Петрова Н.Г. Фтороносные подземные воды (в связи с проблемами водоснабжения) // Сов. геология. - 1976. - № 9. - С. 113-120.
  114. Крайнов С.Р., Петрова Н.Г., Ровман Г.П. и др. Геологические условия формирования фтороносных вод Молдавии // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1978. - № 7. - С. 139-153.
  115. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Шваров Ю.В. и др. Гидродинамические условия приложения машинного моделирования физико-химических взаимодействий в системе вода - порода для прогнозирования гидрогеохимических явлений (на примере изучения системы  $CaF_2$  - растворы различного химического состава) // Геохимия. - 1980. - № 5. - С. 645-659.
  116. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. - М.: Недра, 1980. - 286 с.
  117. Красильщикова О.А., Тарашан А.Н., Платонов А.Н. Центры окраски и люминесценции флюорита как геохимические и генетические индикаторы // Осадочные породы и руды. - Киев: Наук. думка, 1980. - С. 85-93.
  118. Кривовичев В.Г., Крылова Л.Я. Особенности распределения фтора в минералах и породах апобазитовых редкощелочнометалльных метасоматитов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. - 1983. - 112, № 5. - С. 527-534.
  119. Кудряков В.Я., Смирнов М.В., Шмакин В.Ю. Константы устойчивости и состав фторидных комплексов тория в хлоридных расплавах // Тез. докл. V Всесоюз. симпози. по химии неорганич. фторидов. - Днепрпетровск, 1978. - 145 с.
  120. Кузьмин М.И., Коваленко В.И., Легейдо В.А. Геохимическая специфика и история редких элементов при становлении массивов литий-фтористых редкометалльных гранитов Монголии // Ежегодник по работам 1969. - Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1970. - С. 80-84.
  121. Кумок В.Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 1977. - 229 с.
  122. Лазаренко Е.К., Панов В.С., Груба В.И. Минералогия Донецкого бассейна. - Киев: Наук. думка, 1975. - Ч. 1. - 254 с.
  123. Лисицын Н.К. О формах нахождения урана в подземных водах и условия его осаждения с  $CO_2$  // Геохимия. - 1962. - № 9. - С. 955-968.
  124. Лукашев К.И. Геохимические процессы миграции и концентрации элементов в биосфере. - Минск: Изд-во Белорус ун-та, 1957. - 219 с.
  125. Лукашев К.И. Очерки по геохимии гипергенеза. - Минск: Изд-во АН БССР, 1963. - 238 с.
  126. Лукашев К.И., Кузнецов В.И., Лукашев В.К. Геохимическое изучение земной коры. - М.: Наука, 1977. - 381 с.
  127. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия ландшафтов. - Минск: Выш. шк., 1972. - 259 с.

- Язько В.И., Добровольский Б.В. Применение динамических моделей массопереноса в подземных водах для гидрогеохимических поисков на примере поисков флюорита // Кинетика и динамика геохимических процессов. - 1976. - Вып. 2. - С. 92-101.
- Якович В.В. Факторы рудогенерирующей способности гранитоидов. - М.: Наука, 1983. - 256 с.
- Яйструк П.Н. Изменение электродиаграммы при хроническом воздействии различных концентраций фтора питьевой воды на организм животных // Вопр. сердечно-сосудистой патологии. - 1963. - № 25. - С. 83-87.
- Ялинин С.Д. Растворимость плавикового шпата ( $CaF_2$ ) в растворах  $NaCl$  и  $HCl$  при гидротермальных условиях // Геохимия. - 1976. - № 2. - С. 223-228.
- Ялинин С.Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. - М.: Наука, 1979. - 112 с.
- Яров И.Н., Беляева В.К., Ермаков А.Н., Дубов Ю.Н. Электронный парамагнитный резонанс в неорганической химии // Журн. неорган. химии. - 1969. - Т. 14, № 2. - С. 2640-2659.
- Яцура С., Кокубун Н. Исследования в области фтора. - Изд-во Толай, 1972, с. 44.
- Итроданов А.И., Погребняк Ю.Ф., Толочко В.В. Содержание хлора фтора в маломинерализованных природных водах и их рудопоисковое значение // Геология и геофизика. - 1983. - № 3. - С. 82-87.
- Итроданский В.Ф., Бабичков И.Л., Имлев Р.Р. и др. Геохимическая зональность оруденения свинцово-цинковых месторождений екелийского рудного поля // Геохимические методы поисков глубоозалегающих рудных месторождений. - Новосибирск: Наука, 1980. - С. 182-187.
- Ицкевич Б.Ф. Геохимические ландшафты Украинского щита. - Киев: аук. думка, 1971. - 174 с.
- Ицкевич Б.Ф., Сушик Ю.Я., Ермоленко В.И. и др. Бериллий в зоне гипергенеза. - Киев: Наук. думка, 1977. - 166 с.
- Иосеев С.В. Фтор в питьевой воде // Гигиена и санитария. - 1939. - № 5. - С. 9-18.
- Иршина Т.Н., Фанаскова Т.П. Изменение свойств почв под влиянием фтора // Почвоведение. - 1985. - № 2. - С. 21-26.
- Исаенко В.В. Эндогенное оруденение в эпохи тектоно-магматической активизации Европы. - Киев: Наук. думка, 1982. - 216 с.
- Исаев Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. - 239 с.
- Исаев Г.Б., Никитин А.А., Наумов В.Б. Гидротермальный вевелит из флюоритовых жил Забайкалья и условия его генезиса // Геохимия. - 1971. - № 2. - С. 180-185.
- Искрасов И.Я., Куц А.Ф., Маркова В.В. Растворимость флюорита в воде и растворах  $NaCl$  при 150-500°C // Очерки физико-химической петрологии. - 1978. - Вып. 7. - С. 210-215.
- Исачиков В.А. Использование корреляционного анализа при интерпретации фторометрических аномалий // Геохимия. - 1967. - № 7. - С. 870-874.
- Исачиков В.А. Изучение альбит-мусковитовых гранитов, содержащих минералы фтора, лития, олова, бериллия, ниобия, тантала и других редких элементов (месторождения Монтора и Эшассьер, Франция) // Геология и геохимия рудных месторождений. - М.: Мир, 1971. - С. 78-90.
- Иванчиков Л.Н. Механизм и условия образования первичных геохимических ореолов // Геохимические методы при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. - Владивосток: ДВНЦ. - 1975. - С. 4-6.
- Иванчикова Л.С. Пузанова, - М.: Недра, 1972. - 240 с.
- Иванов Б.С. Флюорит в Донецком бассейне. - Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1965. - 99 с.

150. Пашова В.Т. Накопление фтора в почве, сельскохозяйственных растениях при длительном применении суперфосфата// Интенсификация сельскохозяйственного производства и проблемы защиты окружающей среды. - М.: Наука, 1980. - С. 84-90.
151. Перельман А.И. Геохимия эпитгенетических процессов. - М.: Недра, 1968. - 332 с.
152. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. - М.: Недра, 1972. - 288 с.
153. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. - М.: Высш. шк., 1975. - 342 с.
154. Перельман А.И. Геохимия. - М.: Высш. шк., 1979. - 423 с.
155. Перельман А.И. Геохимические барьеры и поиски рудных месторождений// Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. - 1982. - 4, № 1. - С. 26-29.
156. Петраков Е.В. Геохимия фтора в водах Молдавского артезианского бассейна// Автореф. дис. ...канд. геол.-минерал. наук. - Л., 1973. - 28 с.
157. Петров Л.Л., Волынец О.Н., Леонова Л.Л. и др. Некоторые закономерности распределения фтора в вулканических породах Камчатки и Курил // Магмообразование и его отражение в вулканических процессах. - М.: Наука, 1977. - С. 140-148.
158. Пешков В.В. Изучение комплекссообразования во фторидных системах с участием жестких кислот: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. 1974. - 28 с.
159. Полетаева Л.Б. Основные закономерности миграции фтора в подземных водах Забайкалья: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. - Иркутск, 1973. - 24 с.
160. Рабинович Ю.И. Фтор как индикатор сульфидного никелевого оруденения в ультраосновных породах Печенги// Геохимия. - 1973. - № 5. - С. 778-781.
161. Ронов А.Б. Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ Русской платформы// Типы доломитовых пород и их генезис. - 1956. - С. 89 (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 4).
162. Ронов А.Б., Гирич Ю.П., Ерышкина А.И. и др. Геохимия фтора в осадочном цикле// Геохимия. - 1974. - № 11. - С. 1587-1612.
163. Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Новая модель химического строения земной коры// Геохимия. - 1976. - № 12. - С. 1763-1794.
164. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. - М.: Мир, 1965. - 350 с.
165. Руб М.Г. Гранитоиды Приханкайского района и основные черты их металлогенности. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 359 с.
166. Рыженко Б.Н. Основные закономерности процесса электролитической диссоциации неорганического вещества и оценка форм переноса химических элементов в гидротермальных растворах: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук, М., 1974. - 48 с.
167. Самаркин Г.И., Самаркина Е.Я. Биотиты в гранитоидах главного гранитоидного пояса Южного Урала// Геохимия. - 1973. - № 8. - С. 1189-1196.
168. Сафронов Н.И., Лапш М.А., Мещеряков С.С. Научные основы поисков глубокозалегающих месторождений// Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих рудных месторождений. - М.: Наука, 1970. - С. 37-78.
169. Серебрякова М.Б. Опыт применения физико-химических методов для экспериментального определения форм нахождения урана в подземных водах// Геохимия. - 1964. - № 9. - С. 926-936.
170. Смирнов А.А., Щербakov А.В. Методические указания по интерпретации и проверке радиогеохимических аномалий с целью поисков урановых месторождений. - М.: Госгеолтехиздат, 1957. - 35 с.
171. Солдов Н.А., Балахов Л.С., Кременецкий А.А. Геохимия лития, рубидия и цезия. - М.: Недра, 1980. - 233 с.
172. Сотников В.И., Берзина А.П. Ореолы хлора и фтора в рудных полях медно-молибденовых месторождений и их поисковое значение // Методы прикладной геохимии. - Иркутск, 1981, Ч. 1. - С. 208-209.

173. Ставров О.Д., Знаменский Е.Г. Распределение редких щелочей и элементов-минерализаторов (В, F) в гранитоидах Калдинского массива (Восточный Казахстан) // Геохимия. - 1961. - № 12. - С. 1108-1114.
174. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. - М.: Госгеолтехиздат, 1960. - Т. I. - 420. - Т. II. - 540 с.
175. Стрёмовский А.М. Геологические результаты поисков плавикового шпата в Восточном Приазовье, меры по повышению их эффективности и качества // Осадочные породы и руды. - Киев: Наук. думка, 1980. - С. 34-35.
176. Стульчилов В.О., Жовинский Э.Я., Илювайская С.В. Распределение фтора в докембрийских осадочно-вулканогенных формациях Верхнеднепровской синклинали // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1983. - № 8. - С. 27-29.
177. Суярко А.В., Суярко В.Г. Роль структурно-тектонических факторов в формировании химического состава подземных вод Донбасса // Проблемы региональной гидрогеологии. - Л.: ВСГЕИ, 1979. - С. 108-111.
178. Танаишев И.В., Дейгман Э.Н. Система  $FeF_3 - NaF - H_2O$  и  $Fe_2 - KF - H_2O$  // Завод. лаб. - 1945. - № 9. - С. 736-767.
179. Танаишев И.В., Дейгман Э.Н. О свойствах оксифторида урана в растворах // Радиохимия. - 1961. - № 6. - С. 145-157.
180. Танаишев И.В., Лу Чжао Да. О комплексных фторидах тория // Тез. УИ совещ. по химии комплексных соединений. - М.: Изд-во АН СССР, 1956. - С. 75-76.
181. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. - Киев: Наук. думка, 1975. - 350 с.
182. Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. - М.: Наука, 1977. - 280 с.
183. Таусон Л.В. Теория геохимических полей и геохимические поиски месторождений полезных ископаемых // Проблемы прикладной геохимии. - Новосибирск: Наука, 1983. - С. 5-18.
184. Тихомирова Н.Н., Самарев К.И. Исследование азотсодержащих комплексов меди методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. структур. химии. - 1963. - Т. 4, № 2. - С. 224-250.
185. Ткачук Л.Г., Жовинский Э.Я. Эпигенетические процессы и образования некоторых месторождений полезных ископаемых Подольского Приднестровья // Геол. журн. - 1970. - № 5. - С. 14-27.
186. Ткачук Л.Г., Жовинский Э.Я. Петрография домезозойских осадочных пород Подолья. - Киев: Наук. думка, 1972. - 134 с.
187. Ткачук Л.Г., Жовинский Э.Я. Определение продолжительности эпигенетического преобразования пород по содержанию фтора в слюдах // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1977. - № 3. - С. 217-220.
188. Ткачук Л.Г., Жовинский Э.Я., Зайдис Б.Б. Геологические периоды эпигенетического преобразования домезозойских пород юго-западной части Восточно-Европейской платформы // Докл. АН УССР. - 1973. - 5, № 3. - С. 222-225.
189. Ткачук Л.Г., Жовинский Э.Я., Сонкин Л.С. Определение продолжительности каолинизации по содержанию фтора в гидрослюдах на примере Велюгадоминейского месторождения // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1980. - 180, № 7. - С. 40-43.
190. Федоренко Я.Д. Отбор и обработка проб при фторометрической съемке в Восточном Забайкалье // Зап. Лен. горн. ин-та. - М.: Госгеолтехиздат, 1963. - С. 114-118.
191. Федоренко Я.Д. Фторометрическая съемка при поисках месторождений плавикового шпата в условиях Восточного Забайкалья: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. - Л., 1964. - 20 с.
192. Ферсман А.Е. Избранные труды. - М.: Изд-во АН СССР, 1933. - Т. 1. 362 с.
193. Ферсман А.Е. Геохимия. - М.: Изд-во АН СССР, 1939. - Т. 4. - 588 с.

194. Фильмонова Л.Г. Геохимия фтора в зоне гипергенеза областей многолетней мерзлоты. - М.: Наука, 1977. - 152 с.
195. Флюорит (ресурсы, закономерности образования и размещения). / Отв. ред. В.П.Петров. - М.: Наука, 1976. - 288 с.
196. Флюорит Украины (критерии поисков) / Отв. ред. Л.Г.Ткачук. - Киев: Наук. думка, 1981. - 140 с.
197. Фридрих Г.Х., Плогер У.Л. Геохимические поиски баритовых и флюоритовых месторождений // Геохимические поиски. - М.: Мир, 1973. - С. 71-76.
198. Хализова В.А., Бебешко Г.И., Полупанова Л.И., Алексеева В.А. Изучение устойчивости фторидных комплексов некоторых металлов в условиях гидролиза с целью определения фтора в минеральном сырье сложного состава // Журн. аналит. химии. - 1979. - 34, вып. 3. - С. 501-506.
199. Халитов А.Х., Родин В.И. О необходимости исключения фтора из состава минеральных удобрений // Интенсификация сельскохозяйственного производства и проблема защиты окружающей среды. - М.: Наука, 1980. - С. 91-97.
200. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. - М.: Мир, 1983. - 360 с.
201. Цанко В.В. Гигиеническая оценка воды Бучакского водоносного горизонта // Врачеб. дело. - 1957. - № 12. - С. 1323-1325.
202. Черкинский С.Н., Заславская Е.М., Михайловская М.Н., Кованская М.Г. Содержание фтора в источниках водоснабжения РСФСР // Гидрохим. материалы. - 1953. - 21. - С. 19-23.
203. Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // Докл. АН СССР. - 1976. - 229, № 5. - С. 1224-1225.
204. Ширинкин Н.Г., Рябин В.А., Бердышева Н.А. Физико-химические исследования перенасыщенных растворов фторида алюминия // Тез. докл. V Всесоюз. симпоз. по хим. неорг. фторидов. - Днепропетровск, 1973. - 298 с.
205. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. - М.: Наука, 1972. - 228 с.
206. Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С. Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. - М.: Наука, 1969. - 102 с.
207. Шумлянский В.А., Анисимова В.А., Уралова В.А. и др. О древнекембрийской активизации и металлогении западного склона Украинского щита // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1978. - № 3. - С. 231-235.
208. Шеглов А.Д. Металлогения областей автономной активизации. - М.: Недра, 1968. - 180 с.
209. Шеглов А.Д. Флюоритовые месторождения и тектоника // Минеральные месторождения. - М.: Наука, 1972. - С. 150-157.
210. Щербань И.П. К вопросу о некоторых возможных формах переноса кремния в водных растворах и об условиях образования кремнезема // Докл. АН УССР. - 1967. - 177, № 5. - С. 1200-1203.
211. Щербань И.П. К вопросу об условиях образования флюорита в ассоциации с кремнеземом // Докл. АН СССР. - 1968. - 178, № 1. - С. 209-211.
212. Щербань И.П. Термодинамические и экспериментальные данные о процессе образования кварц-флюоритовых гидротермальных месторождений // Материалы по генет. и эксперим. минералогии. - Новосибирск: Наука, 1972. - Т. 7. - С. 136-141.
213. Щербина В.В. Особенности геохимии скандия и его месторождений. - М., 1960. - 30 с.
214. Щербина В.В. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов в зависимости от положения элементов в периодической системе // Геохимия. - 1963. - № 3. - С. 721-723.
215. Юрк Ю.Д., Гуров Е.П., Гурова Е.П. Особенности минералогии фтора Украинского кристаллического щита. - Киев: Наук. думка, 1973. - 183 с.

216. Юшкин Н.П., Ромашкин Ю.Н., Маркова Т.А. Уральско-Новоземельская флюоритоносная провинция. - Л.: Наука, 1982. - 220 с.
217. Янцковский И.Н. Геллеванская сьемка. - М.: Недра, 1979. - 95 с.
218. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. - М.: Наука, 1959. - 250 с.
219. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Щека В.Н. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. - Киев: Наук. думка, 1966. - 259 с.
220. Allmann R., Koritnig S. Fluorine. Handbook of geochemistry. - N.-Y.: 1972. - P.273.
221. Barth T.F.W., Braun B. Fluorine in the Oslo petrographic province. Skrifter Norske videnskaps/Akad. Oslo. 1. Mat. Naturvid. Kl. - 1945. - S. N 5. - P. 145-200.
222. Barth T.F.W. On the geochemical cycle of fluorine // J. Geol. - 1947, 55, N 420. - P. 420-426.
223. Bewers J.M. North Atlantic fluoride profiles // Deep-Sea Res. - 1971, N 18. - P. 237.
224. Bredemanu C. Biochemie und Physiologie des Fluors. - Berlin: Academic Verlag, 1956.
225. Cadek J., Malkovsky M. Transport of fluorine in natural waters and precipitation of fluotite at low temperatures // Acta Univ. Carolinae. Geologica. - 1966. - N 4. - P. 251-270.
226. Correns C.W. Geochemistry of the halogens // Phys. and Chem. of the Earth. - 1956. - 1. - P. 181-233.
227. Correns C.W. Über die Geochemie des Fluors und Chlors // Neues Jahrb. Mineral. Abh. - 1957. - Bd. 91. - S. 239-256.
228. Godinko M.M. Geoquímica do fluor no plutonito do caramulo // Mem. e notic. Publ. Mus. e Lab. miner., e geol. Univ. Coimbra. - 1983. - N 96. - P. 131-157.
229. Kokubu N. Fluorine in rocks // Mem. Fac. Kyushu Univ., Ser. - 1956. - N 3.
230. Koritnig S. Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor // Geochim. et Cosmochim. Acta. - 1951. - 1, N 89. - P. 22-35.
231. Polonski J., Fluhler H., Blaser P. Fluoride-induced mobilization and leaching of organic matter, iron, aluminum // J. Environ. Qual. - 1982, 11, N 3. - P. 452-456.
232. Prince A.L., Baer F.E. e.a. Fluorine: its toxicity to plants and its control in soil // Soil Sci. - 1947. - N 67. - P. 135-138.
233. Richardson C.K., Hollance H.D. The solubility of fluorite in hydrothermal solution and experimental study // Geochim. et cosmochim. acta. - 1979. - 43, N 8. - P. 1313-1325.
234. Sheferd E.S. Note on the fluorine content of rocks and ocean-bottom samples // Amer. J. Sci. - 1941. - 238, N 2. - P. 117-125.
235. Stability Constants of Metal-Ion Complexes Supplement to the memory of Lars Gunnar Sillen. - London: Chameleon press, 1970. - 400 p.
236. Structural characterization of aquatic humic material / L. Wentta, F. Russel, J. Christman Donald Johnson // J. Environ. Sci. - 1982. - N 16. - P. 403-410.
237. Strübel G. Quantitative Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit von Fluorspat // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. - 1965. - Hf. 3. - S. 83.
238. Thomas J.A., Galey J.T. Exploration and geology of the Mt Emmons molybdenite deposits, Gunnison County, Colorado // Econ. Geol. - 1982. - N 77. - P. 1085-1104.
239. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Bull. Geol. Soc. Amer. - 1961. - N 72. - P. 128-181.



Химические и физические методы определения фтора

При изучении закономерностей распределения фтора в природных объектах - минералах, горных породах, водах, воздухе, растительных и животных остатках - применяются различные физические и химические методы исследований. Их разрешающая способность, точность, чувствительность и экспрессность определяют целесообразность использования при проведении тех или иных геологических исследований (табл. 1).

Наибольшей экспрессностью обладают нейтронно-активационный и спектральный методы. Однако исследованиями последних лет показана возможность экспрессного и эффективного использования потенциометрического метода по определению подвижных форм фтора в природных водах, а также получаемых при водной десорбции из минералов и горных пород.

Химическое определение фтора. Определения фтора в породах, природных водах проводятся фторометрическими методами. Из них применяются косвенный метод, основанный на разрушении комплексного соединения тория с арсеназо- $\bar{I}$ , и прямой, основанный на образовании смешанно-лигандного комплекса ализаринкомплексона (АК) - лантан (или церий) - фтор АК - La - F или АК - Ce - F. Чувствительность определения фторид-иона с применением комплекса тория с арсеназо достаточно высокая (0,02 мкг/мл) и не уступает чувствительности прямого метода с ализаринкомплексонам. То, что развитие окраски при введении реагентов в анализируемый раствор происходит мгновенно и оптическая плотность исследуемых растворов не меняется в течение нескольких суток, благоприятствует проведению серийных анализов. Однако определению фтора этим методом мешает ряд элементов: образующие окрашенные соединения с арсеназо при pH = 2 ( $Fe^{3+}$ , Al, Zn, Ti,  $U^{6+}$ , W, редкоземельные элементы); связывающие в комплексные соединения фтор (Al, Ti, Zn); анионы, при взаимодействии которых с фтором образуются труднорастворимые или комплексные соединения - фосфаты, сульфаты.

Интенсивность окраски комплекса тория с арсеназо снижается в присутствии большого количества солей, в том числе солей щелочных металлов, которые влияют на "ионную силу" раствора.

Отгонка фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты устраняет отрицательное влияние мешающих ионов и позволяет получать наиболее точные результаты. Но определение фтора тогда становится очень трудоемким.

Мешающие определению примеси можно устранить гидролитическим методом — осаждением гидратов полуторных оксидов и кремнекислоты в водной вытяжке после содового оплавления с аммиаком при добавлении железа для одновременного удаления анионов фосфорной кислоты. Однако этим методом результаты получаются менее точные.

Т а б л и ц а 1. Наиболее рациональное использование методов определения фтора

Вид работ	Спектральный	Химический (фотометрический)	Нейтронно-активационный	Потенциометрический	Хромотографический
Поисковые по ореолам					
первичным	+	+	+	+	
вторичным					
механические	+	+	+	+	
ослевные					+
наложенные (смешанные)					
Геологосъемочные					
в открытых районах	+	+	+	+	
в закрытых районах					+
Геологоразведочные					
выделение рудных горизонтов	+	+	+	+	
Минералого-геохимические исследования					
минералов		+	+	+	+
газово-жидких включений		+		+	+

Для перевода пород в растворимое состояние берут для анализа навеску предварительно сплавляют с  $KNaCO_3$  или смесью  $KNaCO_3$  +  $ZnO$  в случае использования отгонки фтора из породы с большим содержанием кремнекислоты. Применение  $KNaCO_3$  вместо соды объясняется уменьшением температуры плавления смеси в муфеле и уменьшением потерь фтора при разложении навески.

Для уменьшения влияния фоновых загрязнений (что характерно для лаборатории, где для анализов часто требуется плавиковая кислота при разложении пород) дистиллированная вода и отогнанные растворы всегда должны быть плотно закрытыми для уменьшения контакта с воздушной средой. Для увеличения чувствительности метода, что особенно важно при определении малых количеств фтора, вместо кювет с базовой длиной 20,0 мм желательно пользоваться кюветами с базовой длиной 30,0 мм.

Увеличение в связи с этим крутизны калибровочной кривой в 1,5 раза увеличивает чувствительность метода в 1,5 раза (возрастает градиент оптической плотности на единицу концентрации фтора). Незначительным уменьшением точности определения оптической плотности (0,05 %) в области 0,8–0,6 можно пренебречь.

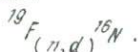
Преимущество прямого ализаринкомплексного метода заключается в лучшей избирательности определения, более быстром установлении равновесия и меньшей ошибке холостого опыта. Поэтому этот метод рекомендован научным советом по аналитическим методам при ВИМСе как более надежный и более точный.

Фотометрический метод определения основан на реакции образования тройного комплекса ализаринкомплексон – церий – фтор (AK – Ce – F) или ализаринкомплексон – лантан – фтор (AK – La – F). Красная окраска ализаринкомплексона церия (AK – Ce) и лантана (AK – La) в присутствии фтора переходит в синюю. Реакция образования тройного комплекса протекает в водной и водно-ацетоновой среде. Максимальная оптическая плотность получается в растворе с 20 % ацетона. Необходимо учитывать, что на образование комплекса влияют железо II и III, кобальт, никель, медь, цинк, которые увеличивают оптическую плотность, а также ванадий, алюминий, молибден, бериллий, которые уменьшают ее.

Отделение фтора от мешающих элементов проводится соосаждением этих элементов при pH 8,7–9,7 с основным карбонатом двухвалентного железа. Это позволяет определять содержания фтора от 0,005 до 12 %.

Нейтронно-активационный метод. Фтор в образцах горных пород определяется методом нейтронной активации на быстрых нейтронах кюрий-бериллиевого источника. Метод экспрессный, по чувствительности не уступает химическому, но проигрывает последнему в точности. Производительность метода по крайней мере на порядок выше, а стоимость в пять раз меньше стоимости химических анализов. При нейтронно-активационном методе основные операции полностью автоматизированы; этот метод легко применим в полевых условиях, его можно использовать при разведке месторождений флюорита.

Сущность метода заключается в следующем. Если изотоп (стабильный или нестабильный) поместить в поток нейтронов (заряженных частиц  $\gamma$ -квантов), то в результате ядерных реакций между ядром этого изотопа и элементарными частицами, бомбардирующими ядро, получается новый изотоп – и новая частица:



Если ядро нестабильно, т.е. испытывает склонность к радиоактивному распаду, то оно будет излучать  $\beta$ -частицы и  $\gamma$ -кванты, или

просто  $\beta$ -кванты в случае изомерного перехода, или только  $\beta$ -частицы. По энергетическому составу излучения и периоду полураспада можно определить изотоп — продукт реакции. Если известно, какими частицами облучался исследуемый образец, то можно с уверенностью сказать, какое ядро служило исходным продуктом. По интенсивности излучения определяется количество искомого элемента в образце.

Чувствительность анализа для образцов весом 10 г составляет 0,05 %, точность  $\pm 5$  %.

Электрохимический потенциометрический метод определения фтора. Определение этим методом основано на том, что электродный потенциал пропорционален концентрации фторид-ионов в растворе. В качестве индикаторного берется фторселективный электрод, выполненный на основе фторселективной мембраны. Потенциал такого электрода зависит от активности фторид-ионов в растворе, и в первом приближении эту зависимость можно выразить уравнением Нернста

$$E_x = E_0 - 0,059 \lg C_F - ,$$

где  $E_x$  — измеряемый потенциал,  $E_0$  — потенциал в выбранном стандартном состоянии,  $C_F$  — концентрация ионов фтора в растворе, г/л. Мешающее влияние ионов водорода и элементов, связывающих фтор в прочные комплексные соединения, устраняется нейтрализацией растворов до pH = 7–8. Влияние кальция устраняется введением в раствор перед нейтрализацией трилона Б (0,2 М).

Измерение потенциала проводится на установке, собранной из потенциометра ЭПН-09 и магнитной мешалки ММ-3. Во фторошластовый стакан последовательно заливается стандартные растворы фтора с концентрацией  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  моль/л, опускаются в него электроды и проба ставится на магнитную мешалку. Включается схема, и значение потенциала снимается с потенциометра после того, как установится его постоянное значение во времени. По полученным результатам строится калибровочный график в координатах  $E_{mv} - \lg C_F$ . Затем таким же образом измеряется значение потенциала в исследуемом растворе (после того, как установится постоянное значение потенциала). По калибровочному графику определяется  $\lg C_F$ , а затем вычисляется  $C_F$  в исследуемом растворе. Время единичного определения 10–15 мин.

Электрохимический потенциометрический метод широко применяется при определении фтора в водах, водных вытяжках и дает хорошую сходимость с данными химического анализа (см. ГОСТ 4386–81 "Вода питьевая"). Несколько худшая сходимость установлена для пород, что объясняется влиянием ряда мешающих ионов.

Спектральный анализ. Для определения фтора в порошковой пробе породы пробы сжигается с добавлением кальция либо в саму пробу, либо

в электрод. Определение содержания фтора проводится по интенсивности молекулярного спектра  $CaF^+$  по полосе  $529 \cdot 10^{-10}$  м, зафиксированного на фотопластинку. Чувствительность анализа составляет 0,03–0,05 % фтора.

Для этого метода также требуется специальная подготовка пробы.

Метод хроматографии. Определение фтора методом бумажной пиковой хроматографии с люминесцентным окончанием основано на способности фторид-иона гасить люминесценцию комплекса алюминия с кверцетином за счет образования более прочного соединения алюминия с фтором. Метод может использоваться при микроопределениях фторид-иона в пробах (0,15–1,20 мкг), например при определении содержаний фтора в газовой-жидких включениях минералов. Относительная ошибка не превышает 2,5 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Константы нестойкости мономерных фторидкомплексов и гидроксокомплексов металлов, согласованные со значениями их изобарно-изотермических потенциалов образования

Ион	Диссоциация комплекса	$\Delta G_{298}$ Дж/моль комплекса	Константа нестойкости	
			ступенчатая, $K^{-1}$	суммарная, $K_{\text{нест}}$
$AlF_2^{2+}$	$AlF_2^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + F^-$	-812,86	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$
$AlF_2^+$	$AlF_2^+ \rightleftharpoons AlF_2^{2+} + F^-$	-1124,65	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-13}$
$AlF_3^0$	$AlF_3^0 \rightleftharpoons AlF_2^+ + F^-$	-1425,67	$8,83 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-17}$
$AlF_4^-$	$AlF_4^- \rightleftharpoons AlF_3^0 + F^-$	-1721,77	$5,62 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-19}$
$AlF_5^{2-}$	$AlF_5^{2-} \rightleftharpoons AlF_4^- + F^-$	-2006,40	$4,48 \cdot 10^{-2}$	$5,42 \cdot 10^{-21}$
$AlF_6^{3-}$	$AlF_6^{3-} \rightleftharpoons AlF_5^{2-} + F^-$	-2288,96	$3,14 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-21}$
$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + (OH)^-$	-791,10	$9,5 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-10}$
$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_2^+ \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + (OH)^-$	-906,5	$2,27 \cdot 10^{-9}$	$2,156 \cdot 10^{-18}$
$Al(OH)_3^0$	$Al(OH)_3^0 \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + (OH)^-$	-1709,99	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$1,59 \cdot 10^{-27}$
$Al(OH)_4^-$	$Al(OH)_4^- \rightleftharpoons Al(OH)_3^0 + (OH)^-$	-1304,16	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$5,072 \cdot 10^{-34}$
$BeF^+$	$BeF^+ \rightleftharpoons Be^{2+} + F^-$	-695,85	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
$BeF_2^0$	$BeF_2^0 \rightleftharpoons BeF^+ + F^-$	-998,55	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-10}$
$BeF_3^-$	$BeF_3^- \rightleftharpoons BeF_2^0 + F^-$	-1294,56	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-13}$
$BeF_4^{2-}$	$BeF_4^{2-} \rightleftharpoons BeF_3^- + F^-$	-1587,63	$5,62 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-15}$
$BeOH^+$	$BeOH^+ \rightleftharpoons Be^{2+} + (OH)^-$	-591,51	$5,88 \cdot 10^{-10}$	$5,88 \cdot 10^{-10}$
$Be(OH)_2^0$	$Be(OH)_2^0 \rightleftharpoons Be(OH)^+ + (OH)^-$	-793,86	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$7,23 \cdot 10^{-18}$
$Be(OH)_3^-$	$Be(OH)_3^- \rightleftharpoons Be(OH)_2^0 + (OH)^-$	-960,03	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-19}$
$ZrF_3^{3+}$	$ZrF_3^{3+} \rightleftharpoons Zr^{4+} + F^-$	-855,78	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$
$ZrF_2^{2+}$	$ZrF_2^{2+} \rightleftharpoons ZrF_3^{3+} + F^-$	-1178,58	$3,44 \cdot 10^{-8}$	$4,40 \cdot 10^{-17}$
$ZrF_3^+$	$ZrF_3^+ \rightleftharpoons ZrF_2^{2+} + F^-$	-1492,17	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-23}$
$ZrF_4^0$	$ZrF_4^0 \rightleftharpoons ZrF_3^+ + F^-$	-1800,74	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$6,63 \cdot 10^{-28}$
$ZrF_5^-$	$ZrF_5^- \rightleftharpoons ZrF_4^0 + F^-$	-2107,63	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-32}$
$ZrF_6^{2-}$	$ZrF_6^{2-} \rightleftharpoons ZrF_5^- + F^-$	-2410,76	$9,61 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-36}$
$Zr(OH)^{3+}$	$Zr(OH)^{3+} \rightleftharpoons Zr^{4+} + (OH)^-$	-762,42	$8,99 \cdot 10^{-15}$	$8,99 \cdot 10^{-15}$
$Zr(OH)_2^{2+}$	$Zr(OH)_2^{2+} \rightleftharpoons Zr(OH)^{3+} + (OH)^-$	-998,13	$1,91 \cdot 10^{-14}$	$1,71 \cdot 10^{-28}$
$Zr(OH)_3^+$	$Zr(OH)_3^+ \rightleftharpoons Zr(OH)_2^{2+} + (OH)^-$	-1233,01	$2,69 \cdot 10^{-14}$	$4,59 \cdot 10^{-42}$
$Zr(OH)_4^0$	$Zr(OH)_4^0 \rightleftharpoons Zr(OH)_3^+ + (OH)^-$	-1465,79	$6,29 \cdot 10^{-14}$	$2,87 \cdot 10^{-55}$
$YF^{2+}$	$YF^{2+} \rightleftharpoons Y^{3+} + F^-$	-994,78	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Продолжение приложения 2

Ион	Диссоциация комплекса	$\Delta G$ 298'	Константа неустойкости	
			Дж/моль комплекса	ступенчатая, $K^{-1}$
$YF_2^+$	$YF_2^+ \rightleftharpoons YF^{2+} + F^-$	-1296,23	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-9}$
$YF_3^0$	$YF_3^0 \rightleftharpoons YF_2^+ + F^-$	-1596,84	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$7,44 \cdot 10^{-13}$
$Y(OH)^{2+}$	$Y(OH)^{2+} \rightleftharpoons Y^{3+} + (OH)^-$	-872,53	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$
$ScF_2^{2+}$	$ScF_2^{2+} \rightleftharpoons Sc^{3+} + F^-$	-922,35	$8,017 \cdot 10^{-8}$	$8,017 \cdot 10^{-8}$
$ScF_2^+$	$ScF_2^+ \rightleftharpoons ScF_2^{2+} + F^-$	-1235,52	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-13}$
$ScF_3^0$	$ScF_3^0 \rightleftharpoons ScF_2^+ + F^-$	-1541,16	$3,49 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^{-18}$
$ScF_4^-$	$ScF_4^- \rightleftharpoons ScF_3^0 + F^-$	-1837,59	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$6,07 \cdot 10^{-22}$
$Sc(OH)^{2+}$	$Sc(OH)^{2+} \rightleftharpoons Sc^{3+} + (OH)^-$	-812,66	$4,064 \cdot 10^{-4}$	$4,064 \cdot 10^{-10}$
$UF_3^+$	$UF_3^+ \rightleftharpoons UF_4^+ + F^-$	-913,98	$2,66 \cdot 10^{-15}$	$2,66 \cdot 10^{-15}$
$UF_2^{2+}$	$UF_2^{2+} \rightleftharpoons UF_3^+ + F^-$	-1224,22	$545 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-20}$
$UF_3^+$	$UF_3^+ \rightleftharpoons UF_2^{2+} + F^-$	-1523,60	$5,79 \cdot 10^{-5}$	$8,38 \cdot 10^{-25}$
$UF_4^0$	$UF_4^0 \rightleftharpoons UF_3^+ + F^-$	-1832,98	$5,79 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-29}$
$UF_5^-$	$UF_5^- \rightleftharpoons UF_4^0 + F^-$	-2122,28	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-30}$
$UF_6^{2-}$	$UF_6^{2-} \rightleftharpoons UF_5^- + F^-$	-2415,78	$4,667 \cdot 10^{-3}$	$5,693 \cdot 10^{-33}$
$U(OH)^{3+}$	$U(OH)^{3+} \rightleftharpoons U^{4+} + F^-$	-789,69	$1,621 \cdot 10^{-14}$	$1,621 \cdot 10^{-14}$
$UO_2F^+$	$UO_2F^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + F^-$	-1270,35	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$1,184 \cdot 10^{-5}$
$UO_2F_2^0$	$UO_2F_2^0 \rightleftharpoons UO_2F^+ + F^-$	-1575,49	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$5,03 \cdot 10^{-10}$
$UO_2F_3^-$	$UO_2F_3^- \rightleftharpoons UO_2F_2^0 + F^-$	-1870,66	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-12}$
$UO_2F_4^{2-}$	$UO_2F_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2F_3^- + F^-$	-2158,29	$4,92 \cdot 10^{-2}$	$5,85 \cdot 10^{-14}$
$UO_2(OH)^+$	$UO_2(OH)^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + (OH)^-$	-1169,91	$1,44 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-9}$
$UO_2(OH)_2^0$	$UO_2(OH)_2^0 \rightleftharpoons UO_2(OH)^+ + (OH)^-$	-1365,72	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$2,73 \cdot 10^{-16}$
$UO_2(OH)_3^-$	$UO_2(OH)_3^- \rightleftharpoons UO_2(OH)_2^0 + (OH)^-$	-1539,27	$1,455 \cdot 10^{-3}$	$3,972 \cdot 10^{-19}$
$UO_2(OH)_4^{2-}$	$UO_2(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2(OH)_3^- + (OH)^-$	-1695,65	1,738	$6,903 \cdot 10^{-19}$
$GaF_2^+$	$GaF_2^+ \rightleftharpoons Ga^{3+} + F^-$	-477,71	$6,50 \cdot 10^{-7}$	$6,50 \cdot 10^{-7}$
$GaF_2^+$	$GaF_2^+ \rightleftharpoons GaF^{2+} + F^-$	-783,76	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-11}$
$GaF_3^0$	$GaF_3^0 \rightleftharpoons GaF_2^+ + F^-$	-1079,77	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-14}$
$Ga(OH)^{2+}$	$Ga(OH)^{2+} \rightleftharpoons Ga^{3+} + (OH)^-$	-383,51	$6,38 \cdot 10^{-12}$	$6,38 \cdot 10^{-12}$
$Ga(OH)_2^+$	$Ga(OH)_2^+ \rightleftharpoons Ga(OH)^{2+} + (OH)^-$	-600,80	$3,22 \cdot 10^{-11}$	$2,05 \cdot 10^{-22}$
$Ga(OH)_3^0$	$Ga(OH)_3^0 \rightleftharpoons Ga(OH)_2^+ + (OH)^-$	-815,16	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$2,15 \cdot 10^{-32}$
$Ga(OH)_4^-$	$Ga(OH)_4^- \rightleftharpoons Ga(OH)_3^0 + (OH)^-$	-1013,62	$6,42 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-39}$
$Ga(OH)_5^{2-}$	$Ga(OH)_5^{2-} \rightleftharpoons Ga(OH)_4^- + (OH)^-$	-1191,98	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-43}$
$Ga(OH)_6^{3-}$	$Ga(OH)_6^{3-} \rightleftharpoons Ga(OH)_5^{2-} + (OH)^-$	-1362,80	$4,43 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-45}$
$ThF_3^+$	$ThF_3^+ \rightleftharpoons Th^{4+} + F^-$	-1045,44	$6,76 \cdot 10^{-8}$	$6,76 \cdot 10^{-8}$
$Th_2^{2+}$	$Th_2^{2+} \rightleftharpoons Th_2^{3+} + F^-$	-1357,78	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-13}$
$Th_3^+$	$Th_3^+ \rightleftharpoons Th_2^{2+} + F^-$	-1666,76	$9,03 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-18}$

Окончание приложения 2

Ион	Диссоциация комплекса	$\Delta G$ 298, Дж/моль комплекса	Константа нестойкости	
			ступенчатая, $K^{-1}$	суммарная $K_{\text{нест}}$
$Th(OH)^{3+}$	$Th(OH)_1^{3+} \rightleftharpoons Th^{4+} + (OH)^-$	-939,52	$7,51 \cdot 10^{-11}$	$7,51 \cdot 10^{-11}$
$Th(OH)_2^{2+}$	$Th(OH)_2^{2+} \rightleftharpoons Th(OH)_1^{3+} + (OH)^-$	-1152,63	$1,74 \cdot 10^{-10}$	$1,306 \cdot 10^{-20}$
$Th(OH)_3^+$	$Th(OH)_3^+ \rightleftharpoons Th(OH)_2^{2+} + (OH)^-$	-1354,43	$1,667 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-26}$
$InF_2^{2+}$	$InF_2^{2+} \rightleftharpoons In^{3+} + F^-$	-404,44	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$
$In(OH)^{2+}$	$In(OH)^{2+} \rightleftharpoons In^{3+} + (OH)^-$	-314,85	$3,82 \cdot 10^{-11}$	$3,82 \cdot 10^{-11}$
$In(OH)_2^+$	$In(OH)_2^+ \rightleftharpoons In(OH)^{2+} + (OH)^-$	-527,95	$1,74 \cdot 10^{-10}$	$6,67 \cdot 10^{-21}$
$In(OH)_3^0$	$In(OH)_3^0 \rightleftharpoons In(OH)_2^+ + (OH)^-$	-736,03	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$8,23 \cdot 10^{-30}$
$In(OH)_4^-$	$In(OH)_4^- \rightleftharpoons In(OH)_3^0 + (OH)^-$	-921,09	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-34}$
$MgF^+$	$MgF^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + F^-$	-746,08	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
$MgOH^+$	$MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + (OH)^-$	-628,02	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$
$TlF^0$	$TlF^0 \rightleftharpoons Tl^+ + F^-$	-313,21	0,79	0,79
$Tl(OH)^0$	$Tl(OH)^0 \rightleftharpoons Tl^+ + (OH)^-$	-194,64	0,15	0,15
$PbF^+$	$PbF^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + F^-$	-311,92	$5,22 \cdot 10^{-2}$	$5,22 \cdot 10^{-2}$
$PbF_2^0$	$PbF_2^0 \rightleftharpoons PbF^+ + F^-$	-597,86	$9,68 \cdot 10^{-2}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$
$PbF_3^-$	$PbF_3^- \rightleftharpoons PbF_2^0 + F^-$	-884,67	$6,93 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$
$Pb(OH)^+$	$Pb(OH)^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + (OH)^-$	-226,51	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$
$Pb(OH)_2^0$	$Pb(OH)_2^0 \rightleftharpoons Pb(OH)^+ + (OH)^-$	-401,09	$9,70 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-11}$
$Pb(OH)_3^-$	$Pb(OH)_3^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2^0 + (OH)^-$	-576,12	$8,20 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-14}$
$SnF^+$	$SnF^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + F^-$	-334,95	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
$Sn(OH)^+$	$Sn(OH)^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + (OH)^-$	-252,46	$1,26 \cdot 10^{-12}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
$Sn(OH)_2^0$	$Sn(OH)_2^0 \rightleftharpoons Sn(OH)^+ + (OH)^-$	-463,89	$3,42 \cdot 10^{-10}$	$4,31 \cdot 10^{-22}$
$Sn(OH)_3^-$	$Sn(OH)_3^- \rightleftharpoons Sn(OH)_2^0 + (OH)^-$	-646,86	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-26}$
$ZnF^+$	$ZnF^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + F^-$	-434,67	$5,49 \cdot 10^{-2}$	$5,49 \cdot 10^{-2}$
$ZnOH^+$	$ZnOH^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + (OH)^-$	-333,47	$9,57 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-6}$
$Zn(OH)_2^0$	$Zn(OH)_2^0 \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + (OH)^-$	-535,74	$1,38 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-13}$
$Zn(OH)_3^-$	$Zn(OH)_3^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2^0 + (OH)^-$	-705,18	$7,74 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-15}$
$Zn(OH)_4^{2-}$	$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + (OH)^-$	-871,86	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-17}$
$FeF^{2+}$	$FeF^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + F^-$	-332,56	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$
$Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OH)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + (OH)^-$	-242,83	$1,47 \cdot 10^{-12}$	$1,47 \cdot 10^{-12}$
$Fe(OH)_2^+$	$Fe(OH)_2^+ \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + (OH)^-$	-453,93	$3,92 \cdot 10^{-10}$	$5,76 \cdot 10^{-22}$
$Fe(OH)_3^0$	$Fe(OH)_3^0 \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + (OH)^-$	-677,84	$2,24 \cdot 10^{-12}$	$1,29 \cdot 10^{-33}$
$Fe(OH)_4^-$	$Fe(OH)_4^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3^0 + (OH)^-$	-844,48	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-35}$



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Минералы, содержащие фтор

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
<b>Хлориды</b>			
Видоит	$Pb_2AgCl_3FOH$	3,26 (2,86)	-
Матлокит	$PbFCl$	7,26 (7,26)	7,11 7,25
<b>Сложные оксиды и гидроксиды</b>			
Бетафит	$(Ca, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2(O, OH, F)_7$	(21,26)	0,34- 8,45
Микролит	$(Ca, Na, U)_{2-m}(TaNb, Ti)_2O_8(OH, F)_{1-n}$	3,52	Сд.- 2,38
Пирохлор	$NaCaNb_2O_8(OH, F)$	5,22 (5,22)	Сд.- 4,10
Ромеит	$(Ca, Na, Fe, Mn)_2Sb_2O_8(O, OH, F)$	4,73 (4,26)	0-5,63
Смирновскит	$(Th, Ca, Ce)[(R, Si)(O, OH, F)_4] (?)$	-	5,02
Ферсмит	$(Ca, Ce)(Nb, Ti, Fe, Al)_2(O, OH, F)_8$	(36,08)	1,87
<b>Сульфаты</b>			
Гейлит	$Na_3[(F, Cl)/SO_4]$	8,22 (10,32)	7,90
Когаркоит	$Na_2[SO_4]NaF$	10,33 (10,32)	-
Сульфоборит	$Mg_3[OH/F/SO_4][B(OH)_4]_2$	(5,24)	-
Сульфогалит	$Na_2[F/Cl](SO_4)_2$	4,94 (4,94)	4,71- 4,95
Шайрерит	$Na_3[(F, Cl)/SO_4]$	8,22 (10,32)	-
<b>Карбонаты</b>			
Бастнезит	$Ce[F/CO_3]$	8,54 (8,67)	6,23- 9,94
Доверит	$CaY[F/(CO_3)_2]$	7,09 (7,09)	2,87
Кетнерит	$CaBi[OF/CO_3]$	5,52 (5,52)	-

Продолжение приложения 3

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Кордильит	$BaCe_2 [F_2 / (CO_3)_3]$	5,99 (5,98)	4,87
Паризит	$CaCe_2 [F_2 / (CO_3)_3]$	7,07 (7,06)	6,56 6,82
Рентгенит	$Ca_2Ce_3 [F_3 / (CO_3)_5]$	6,65 (6,65)	
Синхизит	$CaCe [F (CO_3)_2]$	6,12 (5,95)	5,04 5,82
Торбастнезит	$(Th, Ca, Th)_2 [F (CO_3)] 3H_2O$	-	6,87
Хуанхит	$CaBa [F / (CO_3)_2]$	4,56 (4,56)	4,00
Шрёклингит	$NaCa_3 [UO_2 / F / SO_4 / (CO_3)_3] 10H_2O$	2,14 (2,24)	-
Фосфаты, арсенаты			
Аделит	$CaMg [(OH, F) / AsO_4]$	(8,18)	1,44
Алюодит	$Na_4 (Mn, Fe)_{15} (F, OH)_4 (PO_4)_{10}$	(3,9)	-
Амблигонит	$LiAl_6 [(F, OH) / PO_4]$	12,85 (12,85)	0,57- 11,71
Аптит	$Ca_2 [(PO_4)_3 / (OH, F, Cl)]$	(3,77)	-
Баббефит	$BaBe [F / PO_4]$	(7,3)	7,27
Бертоссаят	$(Li, Na)_2 (Ca, Fe, Mn) Al_4 [(OH, F) / (PO_4)]_4$	(11,8)	-
Вавельит	$Al_6 [F, (OH)_6 / (PO_4)_4] 9H_2O$	(13,94)	-
Вагнерит	$Mg_2 [PO_4 / F]$	(11,68) (11,68)	4,78- 11,68
Вьюрненит	$MnBe [(OH, F) / PO_4]$	(10,63)	-
Гердерит	$CaBe [PO_4 / (F, OH)]$	11,65	Следы
Графит	$(Na, Ca, Mn)_5 (Al, Mn)_2 [(OH, F)_4 / (PO_4)_5]$	(11,65) (7,68)	11,65 Следы
Дурангит	$NaAl [F / AsO_4]$	9,14 (9,14)	7,67 9,14
Исохит	$CaMg [F / PO_4]$	10,65 (10,65)	9,86
Лакруаит	$Na_4 (Ca, Mn)_2 Al_3 [(PO_4)_3 / (F, OH)_5]$	(21,56)	6,53
Минимит	$KAl_2 [(OH, F) / (PO_4)_2] 4H_2O$	(5,07)	-
Монтебразит	$(Li, Na) Al [(OH, F) / PO_4]$	(12,85) (12,18)	0,57- 5,45
Моринит	$Ca_2 NaAl_2 [(F, OH)_5 / (PO_4)_2] 2H_2O$	(12,26) (19,87)	7,75 13,02
Натромонтбразит	$(Na, Li) Al [(OH, F) / PO_4]$	12,85 (12,18)	5,63
Натрофосфат	$Na_5 H [PO_4]_2 F_{17} H_2O$	(2,9)	0,42
Ришельит	$Ca_3 Fe_{10}^{3+} [(OH, F)_3 / (PO_4)_2]_4 nH_2O (?)$	-	0,91- 1,76

Продолжение приложения 3

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Саркопсид	$(Fe^{2+}, Mn, Ca, Mg)_7 [F_2 / (PO_4)_4]$	(21,59)	4,35- 4,77
Свабид	$Ca_5 [F / (AsO_4)_3]$	2,99 (2,99)	1,41- 2,80
Спидиозит	$Ca_6 [F / PO_4]$	(9,77)	-
Стронциоапатит	$Str_2 Ca_2 [F / (PO_4)_3]$	(2,94)	1,67
Тилазит	$CaMg [F / AsO_4]$	(8,55)	8,55
Триплит	$(Mn^{2+}, Fe^{2+})_2 [PO_4 / (F)]$	8,45 (8,45)	6,02 9,09
Ферморит	$(Ca, Sr)_2 [(F, OH) / (P, As)O_4]$	(4,17)	0,83
Флюеллит	$Al_2 [(F, OH)_3 / (PO_4)] \cdot 7H_2O$	13,78 (17,16)	14,62- 16,00
Фторапатит	$Ca_5 [PO_4]_3 F$	3,8 (3,77)	1,25
Швабит	$(Ca, Pb)_5 [(AsO_4, PO_4)_3 / (F, Cl, OH)]$	(1,92)	1,41- 2,99
Элестадит	$Ca_5 [(SiO_4, SO_4, PO_4)_3 / (Cl, F, OH)]$	(5,07)	0,57- 0,61
<b>Бораты</b>			
Берборит	$Be_2 [(OH, F) / BO_3] \cdot H_2O (?)$	(16,69)	-
Иогедолит	$Ca_3 Na_2 Al_4 [(F, OH) / BO_3]_5$	12,21 (14,32)	12,21
Ноцерит	$Mg_3 [F_3 / BO_3]$	(30,20)	-
Флюоборит	$Mg [BO_3 / (F, OH)_3]$	30,19 (30,20)	9,30- 20,94
<b>Силикаты</b>			
Актинолит	$Ca_2 (Mg, Fe^{2+})_5 [(OH, F) / (Si_4 O_{11})_2]$	(4,24)	-
Аллеганит	$2Mn_2 [SiO_4] Mn (F, OH)_2$	(9,39)	0,30
Апомобритолит	$(Ca, Al, Ce, La, Y, Fe)_5 [(F, OH) / (SiO_4, PO_4, AlO_4)_3]$	(2,69)	1,66
Апофиллит	$KCa_4 [F / (Si_4 O_{10})_2] \cdot 8H_2O$	2,09 (2,09)	0-2,21
Арфведсонит	$Na_2, 5 Ca_{0,5} (Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Al)_6 [(OH, F)_2 / (Si_{1,5} Al_{0,5})]$	(4,24)	-
Астрофиллит	$(K, Na, Ca) (Fe, Mn)_4 (Ti, Zr) [OH, F / Si_2 O_7]_2$	(4,58)	0,19- 1,63
Баритолампрофиллит	$(Ba, Sr)_2 (Na, K)_2 (Ti, Fe^{3+}) (Fe, Mn) TiO_2 \cdot x [(Si, Al)_4 O_{12} / (O, OH, F)_4]$	(8,44)	1,60

Продолжение приложения 3

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Биотит	$K(Mg, Fe)_3[(OH, F)_2 / AlSi_3O_{10}]$	(8,11)	Сл. - 4,23
Бульфонтейнит	$Ca_2[F/SiO_3OH]H_2O$	(9,04) (9,04)	8,63- 8,81
Везувиян	$Ca_{10}Al_4(Mg, Fe)_2[(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2 / (OH, F)_4]$	(5,20)	Сл. - 3,22
Валерит	$Ca_2Na(Zr, Nb)[Si_2O_7 / (O, F)_2]$	(4,78) (9,47)	1,60- 2,98
Гастингсит	$NaCa_2(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})[(OH, F)_2 / Al_2Si_6O_{22}]$	4,78 (4,14)	1,20 5,83
Гваринит	$NaCa_2Zr[F/O/Si_2O_7]$	(4,78)	1,28
Гялотекит	$(Dz, Ca, Ba)_4B[Si_6O_{17}(F, OH)]$	(1,93)	1,99
Гиорддалит	$NaCa_2Zr[Si_2O_7]O(F, OH)$	(4,78)	1,28- 6,74
Гумит	$Mg_3[(OH, F)_2 / SiO_4]_3$	4,72 (12,66)	2,77- 5,43
Джонструит	$(Ca, Na, Ce)_3(Al, Ti)(F, OH)Si_2O_8$	(4,28)	-
Зуннит	$Al_{12}[AlO_4 / (OH, F)]_{18}Cl / Si_3O_{16}]$	5,61 (28,77)	0,4- 12,50
Иннезит	$Na_2MgTi_2[Ti_2(Si_2O_7)_3]Ba_4SO_4(OH, F)_2$	(2,65)	0,40
Кальциевый рингит	$(Ca, Na, Sr, TR)_2(Ti, Nb, Zr, Fe)[Si_2O_7 / (OH, F)_2]$	-	5,50- 9,16
Канасит	$(Na, K)_5Ca_4[(OH, F)_3 / (SiO_3)_{25}]$	(5,41)	-
Кариоцерит	$(Tr, Ca, Th)_{10}(Fe, Ta)_2(Si, Al, P)_5O_{23}(OH, F)_{12} \cdot 2,5 H_2O (?)$	-	3,15- 6,57
Катофорит	$Na_2CaFe_9^{2+}(Fe^{3+}Al)(OH, F)_2AlSi_9O_{22}$	0,14 (3,94)	-
Клиногумит	$Mg_3[(OH, F)_2 / (SiO_4)_4]$	3,05 (10,89)	0,06- 5,04
Комбит	$Na_4Ca_3[Si_6O_{10}(OH, F)_2]$	(5,63)	1,87
Косматит	$Ca_3MgAl_2Si_2Al_2O_{10}(OH, F)_8$	(24,49)	1,14
Кузлетский	$(K, Na)_3(Mn, Fe)_7Ti_2Si_4O_{44}(O, OH, F)_7$	(10,09)	1,00- 1,22
Куспидин	$Ca_4[(F, OH)_2 / Si_2O_7]_2$	(10,37)	5,74- 10,05
Лампрофиллит	$Na_5Sr_2Ti_3[(O, OH, F/Si_2O_7)_2]$	(9,50)	0,46- 1,83
Лейкофан	$NaCa[BeSi_2O_6F]$	5,83 (7,81)	-
Лейцит	$Na_2[F/AlSi_5O_{12}]$	(4,48)	4,93- 6,77
Лепидолит	$K_2(Li, Al)_{3-6}[Si_{6-7}Al_{2-1}O_{20}](OH, F)_4$	(9,52)	0,62- 9,19
Лепидомелан	$KFe[(OH, F)_2 / AlSi_3O_{10}]$	(9,40)	-

Продолжение приложения 3

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Ловенит	$(Na, Ca, Mn)_3 Zr [(F, OH)_2 / Si_2 O_7]$	(9,15)	1,55-4,76
Меланоцерит	$Na_4 Ca_{16} Co_3 Zr_6 [F_2 (BO_3)_3 / (SiO_4)_2] (?)$	(7,10)	1,92-6,30
Мелинофан	$(Ca, Na)_2 (Be, Al) [Si_2 O_6 F]$	4,87 (7,53)	2,30-6,03
Могбасит	$KBa (Al, Sc) (Mg, Fe^{2+})_6 [F_2 / Si_6 O_{20}]$	(3,88)	5,5
Мозандрит	$(Ca, Na, Y)_3 (Ti, Zr, Ce) [(OH, O, F)_2 (Si_2 O_7)]$	(8,42)	2,06
Муллит	$Al_2 [O_3 (O, OH, F) / Si_3 AlO_6]$	(2,92)	-
Мусковит	$KAl_2 [(OH, F) / Al_2 Si_3 O_{10}]$	(9,44)	(0,15)
Нарсарсуцит	$Na_2 (Ti, Fe) [(OH, O, F) / Si_4 O_{10}]$	(4,88)	0,71
Нно филлит	$(K, Na)_3 (Fe, Mn)_7 (Nb, Ti)_2 [(Si, Al)_4 O_{12}]_2^x$ $x(O, OH, F)_7$	(9,79)	0,46
Нюкалит	$Ca_3 (Nb, Ca, Mg)_4 [(O, F)_2 / Si_2 O_7]$	(7,09)	0,16-1,70
Парагонит	$NaAl_2 [(OH, F)_2 / AlSi_3 O_{10}]$	(9,84)	-
Паргасит	$NaCa_2 [Mg_4 (Al, Fe^{3+}) [(OH, F)_2 / Al_2 Si_6 O_{22}]]$	(4,45)	1,90
Полилитионит	$Al_2 Al [(F, OH)_2 Si_4 O_{10}] (?)$	9,72 (9,74)	-
Рибекит	$Na_2 Fe_3^{2+} Fe_3^{3+} [(OH, F) / Si_4 O_{11}]_2$	(2,02)	0,20
Ринколит	$(Na, Ca, Ce)_3 Ti [(F, OH, O)_2 / Si_2 O_7]$	(8,31)	6,38
Рихтерит	$Na_2 Ca (Mg, Fe^{2+}, Mn, Fe^{3+}, Al)_5 [(OH, F) / Si_4 O_{11}]_2$	(4,14)	0,92
Роговая обманка обыкновенная	$(Ca, Na, K)_{2-3} (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_5 [(OH, F) / (Si, Al)_2 Si_6 O_{22}]$	(4,29)	-
Роговая обманка базальтическая	$Ca_2 (Na, K)_{0,5-1,0} (Mg, Fe^{2+})_{3-4} (Fe^{3+}, Al)_{2-1}^x$ $x[(O, OH, F)_2 / Al_2 Si_6 O_{22}]$	(4,37)	-
Розенбушит	$(Ca, Na)_5 Zr (Ti, Nb, Mn) [Si_2 O_7] [F, O]_2$	(3,44)	4,16-7,00
Роуландит	$Y_4 Fe [Si_2 O_7]_2 F_2$	4,83 (4,84)	3,81-3,87
Сейдозерит	$Na_4 Mn Ti (Zr, Ti)_2 [O / (F, OH) / Si_2 O_7]_2$	(5,13)	3,56-3,75
Семеновит	$(Na, TR)_{11} (O, OH, F)_{13} [Fe, Be, Si_{13}] + 0,5H_2O$	-	4,5
Сонолит	$4Mn_2 [SiO_4] Mn (F, OH)_2$	(6,08)	0,21-0,30

Окончание приложения 3

Минерал	Формула	Содержание фтора, %	
		теоретическое	экспериментальное
Спенсит	$(Th, Ca)_3(Al, Fe)B_3(Si, Al_3)(O, OH, F)_{15} \cdot x n H_2O$	-	0,44- 2,47
Сянхуалит	$Li_2Ca_3Be_3[SiO_4]F_2$	7,99 (13,05)	7,27- 7,81
Тайниолит	$KLiMg_2[F_2/Si_4O_{10}]$	9,38 (9,38)	5,36- 8,7
Тёрнебомит	$(Ce, La, Na, Pr)_3(F, OH)Si_2O_8$	(3,03)	
Топаз	$Al_2[F_2/SiO_4]$	17,6 (20,65)	12,40- 20,43
Тремолит	$Ca_2Mg_5[(OH, F)_2/Si_4O_{11}]_2$	(4,65)	-
Турит	$(Ca, Na, Th)_3(Th, Ca)[(O, F)_2Si_2O_7]$	-	6,80
Турмалин	$Na(Mg, Fe, Mn, Li, Al)_3Al_6(BO_3)_3(OH, F)_4[Si_6O_{18}]$	(7,64)	Сл. - 1,5
Ферроактинолит	$Ca_2Fe_5^{2+}[(OH, F)_2/Si_4O_{11}]_2$	(3,9)	-
Феррогастингоит	$NaCa_2Fe_4^{2+}(Al, Fe^{3+})[(OH, F)/AlSi_3O_{11}]_2$	(3,88)	1,20
Ферсманит	$Na_4Ca_2Th_4[(O, OH, F)_5/Si_4O_4]_3(?)$	(19,19)	2,53- 4,70
Флогопит	$KMg_3[(F, OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	9,02 (9,02)	0,05 6,74
Холмквистит	$Li_2(Mg, Fe^{2+})_5(Al, Fe^{3+})_2[(OH, F)/Si_4O_{11}]_2$	(4,57)	0,91
Хондродит	$2Mg_2[SiO_4]Mg(F, OH)_2$	4,39 (15,10)	4,0 8,51
Цезийкуплетскит	$(Cs, Na, K)_3(Mn, Fe)_2(Th, Nb)_2[Si_4O_{12}](O, OH, F)_7$	(11,46)	1,26
Цеофиллит	$Ca_4[F_2/(OH)_2/Si_3O_8] \cdot 2H_2O$	7,99 (7,91)	7,99- 9,48
Циннвальдит	$KLiFe^{2+}Al[(F, OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	8,66 (8,67)	1,43 8,32
Эденит	$(Na, K)Ca_2(Mg, Fe^{2+})_3[(OH, F)_2/AlSi_4O_{22}]$	(4,11)	

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
ГЛАВА 1. ИЗУЧЕННОСТЬ ГЕОХИМИИ ФТОРА . . . . .	4
ГЛАВА 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА . . . . .	11
Фтор в горных породах . . . . .	14
Фтор в биосфере . . . . .	15
Фтор в почвах . . . . .	16
Фтор в гидросфере . . . . .	18
Фтор в осадочных породах . . . . .	19
Фтор в атмосфере . . . . .	21
Фтор в живом веществе . . . . .	21
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФТОРА . . . . .	23
Физико-химический анализ состояния фтора в водных растворах . . . . .	26
Влияние органического вещества на геохимическое поведение фтора . . . . .	46
Растворимость . . . . .	51
Сорбция и десорбция фтора . . . . .	58
ГЛАВА 4. ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ ФТОРА . . . . .	72
Стратиграфическая корреляция и фациальный анализ . . . . .	72
Этапы литогенеза . . . . .	77
Геологическое картирование . . . . .	82
Геолого-поисковые и разведочные работы . . . . .	87
Гидрогеохимические методы поисков по фтору . . . . .	88
Литогеохимические методы поисков по фтору . . . . .	100
Фтор - индикатор зон тектонических нарушений и тектонической активизации . . . . .	114
Фтор и охрана окружающей среды . . . . .	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	133
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 . . . . .	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 . . . . .	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 . . . . .	152

Монография

Эдуард Яковлевич Жовинский  
Ирина Владимировна Кураева

ГЕОХИМИЯ ФТОРА  
(прикладное значение)

Утверждено к печати ученым советом  
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор Л.К.Медникова  
Обложка художника С.В.Назарова  
Художественный редактор И.П.Савицкая  
Технический редактор Т.К.Валицкая  
Корректоры Т.А.Обора, Е.И.Мазниченко, В.И.Гломозда

ИБ № 8212

---

Подп. в печ. 15.06.87. БФ 25591. Формат 60x84/16. Бум. офс. № 1.  
Офс. печ. Усл. печ. л. 9,30. Усл. кр.-отт. 9,65. Уч.-изд. л. 9,92.  
Тираж 500 экз. Заказ 7-457. Цена 1 р. 60 к.

---

Оригинал-макет подготовлен в издательстве "Наукова думка". 252601  
Киев 4, ул. Репина, 3.  
Киевская книжная типография научной книги, 252004 Киев 4, ул. Репина, 4.



В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКОВА ДУМКА" В 1987 г. ВЫЙДЕТ В СВЕТ КНИГА:

Павлишин В.И., Кшикин Н.П., Попов В.А. Онтогенический метод в минералогии. - 20 л.: 3 р. 90 к.

В монографии рассматривается сущность онтогенического метода, отражающего естественно-исторический подход к изучению объектов минералогии. Излагается общая методика и практические приемы онтогенических исследований, техника препарирования образцов, методика обработки результатов наблюдений. Обсуждаются пути использования онтогенической информации для решения минералогических проблем, повышения эффективности поисковых и разведочных работ, совершенствования технологических процессов переработки минерального сырья.

Для минералогов - научных и инженерно-технических работников, преподавателей и студентов.

Предварительные заказы на эту книгу принимают магазины книготоргов, потребительской кооперации, "Книга - почтой" и "Академкнига". Просим пользоваться услугами магазина издательства "Наукова думка" (252001 Киев 1, ул. Кирова, 4), а также магазинов - опорных пунктов издательства: "Дома книги" (340048 Донецк 48, ул. Артема, 147а) "Книжного мира" (310003 Харьков 3, пл. Советской Украины, 2/2), магазина научно-технической книги № 19 (290006 Львов 6, пл. Рынок, 10), магазина "Техническая книга" (270001 Одесса 1, ул. Ленина, 17) Магазины в Киеве и Львове высылают книги иногородним заказчикам наложенным платежом.

Ір. 60 к.

5060

НАУКОВА ДУМКА