

Т Р У Д Ы
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Вып. 114. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 40). 1950

А. В. Казаков. Фторapatитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород.— А. В. Казаков и Е. И. Соколова. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система).— Л. И. Горбунова. Глаукониты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы



А. В. К А З А К О В

**ФТОРАПАТИТОВАЯ СИСТЕМА РАВНОВЕСИЙ
В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД¹****ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы фтор в осадочных породах и природных водах привлекает к себе все большее и большее внимание. Возрастает общий интерес к химии и геохимии фтора. Это вызывается как прикладными, так и теоретическими предпосылками. Санитария и гигиена ставят одной из своих задач очистку питьевых вод от избытка в них фтор-иона как вредного для человеческого организма.² В зоотехнике для кормления животных стал вводиться прием использования обесфторенного фосфата кальция («кормовой преципитат»).

В фосфатной промышленности стал применяться термический процесс обесфторивания фосфоритов путем замещения в апатитовой решетке фтор-иона на гидроксильную группу (получение гидроксилapatита, хорошо усвояемого растениями).

В самые последние годы стало широко применяться фторирование органических соединений, с целью получения негорючих и нерастворимых в обычных растворителях пластмасс, особо прочных красителей и т. д.

Интерес к фтору возник в почвоведении и сельском хозяйстве (борьба с вредителями). В области литологии осадочных пород фтор оказался интересным индикатором на фосфатные и бесфосфатные фации. Наконец, в области метаморфических пород (гипотермы, пнеуматолиз и т. п.) фтор является важным минералообразующим элементом и довольно легко изоморфно замещает гидроксильные группы.

Все это побудило нас провести ряд экспериментальных работ, позволивших уточнить поведение фтор-иона в осадочных породах — пути его миграции, рассеяния, концентрации и минералообразования.

¹ Соредактор этой статьи — доктор химических наук А. Г. Бергман.

² В самое последнее время доказано, что для человеческого организма вреден не только избыток фтора в питьевой воде (при содержании более 2 мг/л фтора развивается порча зубов — пятнистость эмали), но и его недостаток.

Установлено, что оптимальное содержание фтора в питьевой воде должно быть около 1.1 мг/л. С этой целью в питьевую воду с недостатком фтора (пример озера Мичиган и др.) с 1945 г. стали вводить фтор в форме фтористого патра (города Ньюберри, Оттава и др.), для доведения до 1.1 мг/л F.

В экспериментальной работе по фторапатитовой системе равновесий и изоморфизму гидроксил-фтор-иона ближайшее участие принимала Г. А. Маркова, руководившая аналитической частью работ.

В экспериментальной работе по флюоритовым системам непосредственное участие принимали сотрудники лаборатории синтеза минералов осадочных пород ИГН АН СССР Е. И. Соколова и А. З. Вайнштейн.

Общее руководство работой, обработка экспериментальных материалов и составление настоящего отчета выполнено А. В. Казаковым.

І. ГЕОХИМИЯ ФТОРА

1. Кларки фтора и фосфора

История фтора, попадающего в морские бассейны, связана, с одной стороны, со стоком речных вод, с другой — с выносом фтористых соединений из земных глубин при вулканических процессах.¹ Миграция фтор-иона с речным стоком теснейшим образом связана с фосфором (фосфат-ион), в силу чего мы и даем в табл. 1 некоторые интересующие нас кларки фосфора и фтора.²

Выводы

Биологические объекты (растения, животные), являющиеся обычно концентраторами фосфора, избегают накопления в своих органах фтора. Особенно это относится к некоторым морским водорослям (лугамни), которые в этом отношении можно назвать биологическими фильтрами. Этим объясняется и тот факт, что минеральная часть жила костного вещества в основном состоит из гидроксилapatита. Лишь по смерти животного его костный скелет начинает подвергаться фторзащите.

Значительный литолого-фациальный и геохимический интерес представляет так называемый «фтор-фосфорный коэффициент» пород и природных вод: $\frac{\% F}{\% P_2O_5}$. Для земной коры в целом, по Кларку (1920) и Бергу (1932), этот коэффициент в среднем равен:

$$\frac{2.65 \cdot 10^{-2} \% F}{1.2 \cdot 10^{-2} \% P_2O_5} = 0.096,$$

т. е. почти совпадает с фтор-фосфорным коэффициентом фторапатита (0.0893).

Близок к этим цифрам и фтор-фосфорный коэффициент для почв (в среднем от 0.055 до 0.11). Это на первый взгляд парадоксальное положение с малой величиной фтор-фосфорного коэффициента для почв объясняется

¹ Это относится и к фтористым соединениям вулканического происхождения, так или иначе поступающим в морские бассейны.

² Весовое процентное содержание фтора в ядрах буровой скважины окрестностей г. Казани (осадки C_3, P_1 и P_2) в среднем таково:

	%	Среднее из:	
Доломиты	0.025	10 обр.	} В. В. Данилова, 1949
Известняки	0.023	9 »	
Ангидриты	0.014	7 »	
Гипсы	0.012	5 »	
Глинистые сланцы	0.010	—	

Кларки фосфора и фтора

№ п/п		% P	% F	$100 \times \frac{\% F}{\% P_2O_5}$	Автор, год
I. Биологические объекты					
1	Морские водоросли (<i>Lithothamnium</i>)	до $2.0 \cdot 10^{-1}$	$x \cdot 10^{-8}$	ок. 0.0000	В % от живого веса; Виноградов, 1932
Крестоцветные					
2	Резьба	$8 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.027	
3	Капуста	$7 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.032	
Бобовые					
4	Чечевица	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.320	
5	Фасоль	$x \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.904	
6	Кость, кератин (живых организмов)	—	—	от 2.202 до 0.904	
II. Почвы *					
7	Почвы	$8.0 \cdot 10^{-2}$	от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}$	от 5.5 до 16.4	Ферсман, 1933, 253 Виноградов, 1945
III. Земная кора					
	Земная кора (атмосфера, гидросфера, литосфера до глуб. 16 км)	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$ $2.6 \cdot 10^{-2}$ $8.0 \cdot 10^{-2}$	9.64	Clarke, 1920 Ферсман, 1932 Вернадский, 1925—1930
IV. Кристаллические породы					
9	Базальты	$2.0 \cdot 10^{-1}$	—	—	Clarke, 1920
10	Граниты	$1.0 \cdot 10^{-1}$	—	—	
11	Перидотиты	$6.1 \cdot 10^{-2}$	—	—	
12	Кристаллические породы в целом	$1.3 \cdot 10^{-1}$	—	—	Ферсман, 1933, 282
13	Гранитные пегматиты	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	79.0	
V. Осадочные породы **					
14	Глины, сланцы	$7.4 \cdot 10^{-2}$	—	—	Clarke, 1920
15	Песчаники	$3.5 \cdot 10^{-2}$	—	—	
16	Известняки	$1.7 \cdot 10^{-2}$	—	—	
17	Осадочные породы в целом	$6.5 \cdot 10^{-2}$	—	—	
VI. Воды					
18	Речные воды	$x \cdot 10^{-6}$	ок. $2.0 \cdot 10^{-5}$	ок. 200	Виноградов, 1938
19	Морская вода нормальной солености	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	870	
20	Реликтовые бассейны *	—	—	до 3300	

* Среднее содержание фтора в почвах СССР (среднее из 46 образцов) $2 \cdot 10^{-2}\%$ (Виноградов Данилова, 1948).

** Увеличение концентрации фтор-иона в воде усыхающих бассейнов и связанное с этим повышение валового содержания фтора в донных осадках, естественно, имеет место и для пресноводных континентальных бассейнов. Так, в 1947 г. Э. С. Залманзон определила содержание фтора в донных осадках в западной половине оз. Балхаш в $4.2 \cdot 10^{-1}\%$, а в осолоненной восточной части этого озера в $9.8 \cdot 10^{-2}\%$.

известно идущим гидролизом фторапатита почв, вследствие дренажа атмосферными водами. В соответствии с нашими экспериментальными исследованиями (см. ниже) в этом процессе фторапатит, рассеянный в почвах, частично отщепляет фтор-ион в дренажные воды, замещая его на гидроксил-ион; фтор уходит в речной сток.

Для гранитных пегматитов, обычно обогащенных флюоритом и другими фторсодержащими минералами, этот коэффициент значительно повышается, по А. Е. Ферсману (1933) — до 0.79.

Для речных вод фтор-фосфорный коэффициент еще более повышается, достигая средних значений около 2.0 и более.

В воде океана фтор-фосфорный коэффициент достигает уже значений

$$\frac{1.0 \cdot 10^{-4} \% F}{5.0 \cdot 10^{-6} \% P \cdot 2.29} = 8.70.$$

В реликтовых морских бассейнах этот коэффициент доходит до еще больших величин.

2. Фторсодержащие минералы

В табл. 2 сведены 34 известных фторсодержащих минерала. Из рассмотрения этой таблицы несколько возникает ряд выводов.

а) Подавляющее большинство (26) фторсодержащих минералов генетически связано с процессами типа пневматолита и гипотерм, в которых фтор-ион изоморфно замещает гидроксил-ион.

б) Лишь 6 минералов генетически связаны с магмой.

в) Четыре минерала непосредственно связаны с вулканогенными процессами.

г) Лишь 2 минерала (флюорит и фторапатит) генетически приурочены к морским осадкам нормальной солености и ранней стадии осолонения, а 3 минерала — к процессам поздней стадии галогенеза (соленые озера и реликтовые усыхающие бассейны): флюоборит, шайерит и сульфогалит.

В настоящей работе мы сосредоточим наше внимание главным образом на миграции фтор-иона в морских осадках.

II. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРАПАТИТА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

3. Система $CaO-P_2O_5-HF-H_2O$

В в е д е н и е

Настоящая работа по исследованию четырехкомпонентной системы $CaO - P_2O_5 - HF - H_2O$ представляет собою естественное продолжение и развитие нашей предыдущей работы по трехкомпонентной системе $CaO - P_2O_5 - H_2O$ (Казаков, 1937) введенным новым компонентом — фтор-иона. Как и следовало теоретически ожидать, в этой усложненной системе получены три новые донные фазы:

флюорит	CaF_2 ;
фторапатит	$Ca_5(PO_4)_3F$;
фтор-гидроксилапатит	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$.

Каждой из этих новых фаз естественно соответствуют свои поля кристаллизации и устойчивости.

Таблица 2

Природные фторсодержащие минералы

№ п/п	Минерал и его формула	Система	Оптический показатель	Уд. вес	Условия образования
I. Алумосиликаты					
а) Гр. слюды литиевые					
1	Лепидолит $KLiAl_2Si_3O_{10}(OH,F)_2$	Моноклин.	$Nm = 1.553$	2.8—3.3	Магмы, пневматолит (пегматитовые жилы, метаморфические породы)
б) Гр. слюды Mg—Fe					
2	Флогопит $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$		—	2.75—2.97	Гранит, гнейс
3	Биотит $K(Mg,Fe^{\cdot\cdot})_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$		Ng от 1.630 до 1.677 Np от 1.580 до 1.623		
4	Лепидомелан $KFe^{\cdot\cdot}Fe^{\cdot\cdot\cdot}Si_3O_{10}(OH,F)_2$	Моноклин.	Ng 1.733 Np 1.615		
5	Цинвальдит $K_2Li_2(Mg,Fe^{\cdot\cdot})_2(Al,Fe^{\cdot\cdot\cdot})_4Si_6O_{20}(OH,F)_4$	Моноклин.	—	2.9—3.1	
в) Гр. топаза и граната					
6	Топаз $Al_2SiO_4(OH,F)_2$	Ромбич.	—	Глубинный пневматолит 375—575°C	
7	Везувитан $(SiO_4)_5Al_2Al(OH,F)(Ca,Mg,Fe)_6$		—		
II. Магнезиальные фтор-ортосиликаты гр. хондродита					
8	Норбергит $Mg_2SiO_4Mg(F,OH)_2$	Ромбич.	Ng = 1.590 Np = 1.563	3.1—3.2	Пневматолит в доломитовых известняках и лавах
9	Хондродит $2Mg_2SiO_4Mg(F,OH)_2$	Моноклин.	Ng = 1.62—1.64 Np = 1.59—1.60	3.1—3.2	
10	Гумит $3Mg_2SiO_4Mg(F,OH)_2$	Ромбич.	Nm = 1.57—1.63	3.1—3.2	
11	Клиногумит $4Mg_2SiO_4Mg(F,OH)_2$	Моноклин.	Nm = 1.64—1.67	3.1—3.2	

№ п/п	Минерал и его формула	Система	Оптический показатель	Уд. вес	Условия образования
III. Фосфаты					
а) Гр. апатита					
12	Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	Гексагон.	$E = 1.630$ $W = 1.633$	3.2	Магмы, пневматолиты, термы; осадочные породы
б) Гр. вагнерита					
13	Вагнерит $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$	Моноклин.	$Ng = 1.582$ $Np = 1.569$	3.07—3.14	Метаморфические породы, жилы
14	Триплит $\text{R}'_3\text{P}_2\text{O}_8\text{R}(\text{OH}, \text{F})_2$, где $\text{R} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg}$	Моноклин.	1.65—1.68	3.44—3.8	
в) Гр. алюмофосфатов — гр. амблигонита					
15	Амблигонит $\text{AlPO}_4(\text{Li}, \text{Na})\text{F}$	Триклин.	—	3.05—3.11	В гранитах совместно с лепидолитом Пневматолит (с топазом, бериллом)
16	Гердерит $(\text{Ca}, \text{Be})_2\text{PO}_4(\text{F}, \text{OH})$	Ромбич. или моноклин.	—	3	
17	Вавеллит $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_5\text{H}_2\text{O}$	Ромбич.	—	2.3—2.5	
IV. Фториды простые					
а) Гр. флюорита и селлаита					
18	Флюорит CaF_2	Кубич.	1.434	3.01—3.25	Гидротермы, вулканогенный, осадочный Включение в полевых шпатах, Колорадо
19	Селлаит MgF_2	Тетрагон.	$W = 1.378$ $E = 1.390$	2.97—3.15	
20	Тизонит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di})\text{F}_3$	Тетрагон.	—	6.10	
б) Гр. оксифторидов					
21	Ноцерит $2(\text{Ca}, \text{Mg})\text{F}_2(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$	Гексагон.	$W = 1.509$ $E = 1.485$	2.96	Вулканический туф близ Неаполя Пегматиты
22	Флюоцерит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di}, \text{V})_2\text{OF}_4$	Гексагон.	—	5.7—5.9	

№ п/п	Минерал и его формула	Система	Оптический показатель	Уд. вес	Условия образования
		в) Гидраты			
23	Флюеллит $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ромбич.	1.490	2.17	Пневматолит, свм. с SnO_2
	V. Фториды комплексные				
	Гр. криолита (безводные)				
24	Криолит $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	Моноклин.	$\text{Ng} = 1.340$ $\text{Np} = 1.338$	2.95—3.00	Пневматолит, жилы в гнейсах, гранитах
25	Хиолит $2\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (или $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$)	Тетрагон.	$\text{W} = 1.349$ $\text{E} = 1.342$	2.84—2.90	
26	Прозонит $\text{Ca}(\text{F},\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{F},\text{OH})_3$	Моноклин.	$\text{Ng} = 1.510$ $\text{Np} = 1.501$	2.88	Совместно с криолитом Выветривание криолита Совместно с криолитом
27	Геарксутит $\text{CaF}_2 \cdot \text{Al}(\text{F},\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклин.	1.454	2.75	
28	Пахнолит $\text{NaF} \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклин.	1.413	2.98	
29	Ральегонит $(\text{Na}_2\text{Mg})\text{F}_2 \cdot 3\text{Al}(\text{F},\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кубич.	1.43	2.55	
30	Кридит $2\text{CaF}_2 \cdot 2\text{Al}(\text{F},\text{OH})_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклин.	1.46—1.49	2.71	
	VI. Кремнефториды				
31	Хиратит $2\text{KF} \cdot \text{SiF}_4$	Кубич.	—	—	Пневматолит, фумароллы
	VII. Фторгалогениды				
32	Флюоборит $3\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$	Гексагон.	—	2.89	Озерные соли, Калифорния
33	Шайерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}(\text{F}, \text{Cl})$	Тригон.	—	2.612	
34	Сульфогалит $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaF}$	Кубич.	—	2.69	

№ опыта	Реактивы					Заданные соотношения		Скорость кристаллизации, мг/л P ₂ O ₅ в час	Выдержка в сутках	Равновесная жидкая фаза, мг/л			
	Концентрации, мг/л			Пульпа Т:Ж		CaO:P ₂ O ₅	мг/л			CaO	P ₂ O ₅	F	рН
	CaO	P ₂ O ₅	F	л	г/л								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
107	—	—	0	—	—	1.06:1	—	6.9	16	50.4	103.0	0	6.37
49/II	548	1437	0	10	—	1:1	—	2	36	39.3	81.5	0	6.58
48/II	548	1437	0	10	—	1:1	—	28	22	31.4	69.8	0	6.54
227/II	548	1437	0	—	—	1:1	—	4	17	32.0	56.0	0	6.58
28/II	548	1437	0	—	—	1:1	—	Быстрое смешение	58	32.0	48	0	6.35
51/II	548	1437	0	—	—	1.2:1	—	0.4	68	31.4	43.4	0	6.86
134	—	2000	20	10	—	—	—	8	30	20	9.0	0.14	7.08
76	1294	1443	43	10	0-2.34	1.04:1	10	5.7	32	16	9.4	0.62	7.10
108	—	—	—	—	—	0.97:1	—	6.1	15	12	5.0	0	7.20
135	—	2000	10	—	—	—	—	8	7	13.4	3.70	0.10	7.30
132	—	2000	100	—	—	—	—	—	75	14.0	3.35	0.94	7.15
133	—	2000	50	—	—	—	—	8	60	11.5	3.15	0.25	7.10
42/II	—	—	—	5	—	1.40:1	—	4	18	11.2	3.7	0	6.97
109	—	—	—	—	—	0.93:1	—	6	12	9.6	3.0	0	7.30
131	—	2000	1000	—	—	—	—	50	—	9.0	0.82	15.4	7.40
137	—	2000	1	—	—	—	—	8	30	7.0	0.30	0.04	7.5
74	1165	1374	52	10	0-1.55	1.34:1	10	5.5	44	8.0	0.050	0.45	7.90
77	1165	1374	52	10	0-1.62	1.20:1	10	5.5	33	6.6	0.080	0.60	8.00
80	914	1258	2000	9	0-0.23	—	10	3.1	18	14.1	0.090	6.0	8.11
147	—	2000	300	—	—	—	—	—	8	15.6	0.10	15.7	7.85
148	—	2000	350	—	—	—	—	—	8	17.4	0.10	14.6	8.05
120	1200	2000	286	2	—	1:1	—	—	12	17.9	0.04	8.7	7.80
136	—	2000	5	—	—	—	—	8	20	20.0	0.20	0.08	7.6
103	641	1416	2000	9	—	1.51:1	10	3.13	18	20.0	0.08	6.50	8.5
153	—	2000	250	—	—	—	—	—	30	22.3	0.072	15.0	8.1
152	—	2000	500	—	—	—	—	—	20	24.0	0.07	16.6	8.60
150	—	2000	300	—	—	—	—	—	20	25.5	0.06	16.1	8.15
106	640	1416	2000	9	0-0.168	1.52:1	20	3.15	32	27.0	0.080	6.8	8.30

H₂O при 25°C

Д о н н ы е ф а з ы									
Х и м и ч е с к и й с о с т а в									Формулы
% CaO	% P ₂ O ₅	% F	% не- раств. оста- ток	П.п.п. 900° 160°	Σ	ΣΣ	%CaO %P ₂ O ₅	%F %P ₂ O ₅ × 100	
15	16	17	18	19	20	21	22	23	
47.30	40.95	0	0.58	10.95	99.80	99.80	1.154	0	Ca ₃ P ₂ O ₈ ·H ₂ O + + CaHPO ₄ ·2H ₂ O
45.0	47.63	0	0	8.35	100.98	100.98	0.945	0	То же
49.69	43.58	0	0	6.05	99.32	99.32	1.140	0	Ca ₃ P ₂ O ₈ ·H ₂ O
49.18	43.23	0	0	7.31		100.48	1.138	0	»
—	—	—	—	—	—	—	—	0	»
46.67	42.53	0		10.59	99.79	99.72	1.097	0	»
51.17	41.77	0.56	0.08	6.32	99.90	99.67	1.204	1.34	
51.51	39.23	1.31	0.07	8.01	100.18	99.63	1.265	3.34	Ca ₃ P ₂ O ₈ ·H ₂ O + CaF ₂
49.72	44.52	0	0.52	6.05	100.81	100.81	1.117	0	Ca ₃ P ₂ O ₈ ·H ₂ O
52.39	39.62	0.25	0.16	7.74	99.96	99.86	1.314	0.63	Ca ₅ (PO ₄) ₃ ·(F, OH)
51.34	39.29	1.92	0	7.39	99.92	99.12	1.235	4.89	»
51.30	40.65	0.95	0	6.48	99.38	—	—	2.33	»
52.94	40.52	0	0	5.82	99.28	—	1.306	0	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
51.40	41.06	0	0.31	7.10	99.87	100.17	1.254	0	»
50.23	33.92	10.61	0	8.98	103.74	99.29	—	32.5	[Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
52.51	39.63	0.05	0	7.48	99.67	—	—	0.13	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, OH)
52.15	38.16	1.20	0.08	8.25	99.84	—	—	3.14	»
51.82	36.01	1.64	0.16	10.28	99.91	—	—	4.55	»
49.81	33.92	3.00	0	14.07	100.80	—	—	8.85	Бликий к Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
50.03	36.08	4.50	0	10.69	101.30	99.41	—	12.5	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
50.57	37.21	5.50	0	8.36	101.64	99.25	—	14.8	»
50.35	37.52	3.51	0	9.15	100.53	—	—	9.30	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
53.54	39.24	0.15	0.12	7.13	100.17	—	—	0.39	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, OH)
53.31	32.87	3.00	0.47	11.13	100.78	99.52	—	9.12	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
51.35	37.16	5.85	0.02	7.98	102.36	99.90	—	15.7	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
49.28	29.33	9.52	0	14.57	102.70	98.69	—	32.5	»
50.30	35.77	5.98	0	9.74	101.79	99.79	—	16.7	»
50.85	35.89	3.10	0.36	10.73	100.93	99.86	1.275	8.60	Бликий к Ca ₅ (PO ₄) ₃ F

№ опыта	Реактивы					Заданные соотношения		Скорость кристаллизации, мг/л P ₂ O ₅ в час	Выдержка в сутках	Равновесная жидкая фаза, мг/л			
	Концентрации, мг/л			Пульпа Т : Ж		CaO : P ₂ O ₅	мг/л			CaO	P ₂ O ₅	F	рН
	CaO	P ₂ O ₅	F	л	г/л								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
149	—	2000	500	—	—	—	—	—	30	30.0	0.08	14.8	8.20
151	—	2000	350	—	—	—	—	—	30	35.6	—	16.0	8.30
161	—	2000	200	—	—	—	—	—	20	39.2	0.036	7.5	8.20
102	906	1657	2000	9	0—0.087	2.24:1	10	0.74	18	43.6	0.050	6.8	9.00
101	727	1258	2000	9	0—0.034	3.88:1	10	0.27	24	44.4	0.040	7.3	9.16
43/II	—	—	—	10	—	1.80:1	—	4.0	27	44.8	0.015	0	9.24
154	—	2000	250	—	—	—	—	—	30	49.0	0.040	15.4	8.71
155	—	2000	400	—	—	—	—	—	40	50.0	—	13.61	8.67
143*	—	—	—	4	—	—	—	—	9	51.2	0.030	16.5	8.5
144	—	—	—	2	—	—	—	—	18	—	—	14.7	8.12
141	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62.4	0.015	14.5	8.75
130	1200	2000	400	4	—	—	—	8	30	66.7	0.020	15.0	8.62
52/II	—	—	—	—	—	1.40:1	—	—	37	73.1	0.031	—	9.02
156	2000	1000	—	—	—	—	—	—	30	73.6	0.052	13.5	8.80
105	906	1657	—	—	0—0.304	2.24:1	20	0.73	7	83	0.045	12.1	9.50
118	—	—	—	—	—	5:1	40	—	12	106.4	0.040	13.0	9.58
104	727	1258	2000	9	0—0.055	3.92:1	20	0.28	7	107	0.013	13.4	9.60
110	1000	2000	2000	10	0—0.170	5:1	10	4	16	118	0.020	12.0	9.7
45/II	—	—	—	10	—	2.20:1	—	4	38	139.7	0.011	—	10.5
113	1000	2000	2000	9	0—0.173	5:1	20	4.4	22	347	0.010	6.3	—
183	—	5000	750	10	—	2.2:1	—	50	10	591	—	6.0	—
185	—	5000	1250	—	—	—	—	50	10	566	0.040	5.80	—
182	—	5000	625	—	—	—	—	50	7	553	0.045	6.1	—
184	—	5000	875	—	—	—	—	50	10	644	—	6.0	—
181	—	5000	500	—	—	—	—	50	7	662	—	6.2	—
112	1000	2000	2000	8	0—0.024	100:1	10	1	117	720	0.010	4.7	—
116	—	—	—	—	—	—	—	5	20	1210	<0.05	0	>11.0
111*	—	—	—	10	—	—	—	—	—	1212	0.005	—	—
115*	—	—	—	10	0.55	—	—	—	7	1244	0.002	2.5	—
119	—	—	—	10	—	—	—	—	25	1199	0.001	2.4	>11.0
										1210	0	0	

* Принято по литературным данным для 25°C и проверено.

Донные фазы									
Химический состав									Формулы
% CaO	% P ₂ O ₅	% F	% не-раств. остаток	П.п.п. 900° 100°	Σ	ΣΣ	% CaO % P ₂ O ₅	% F % P ₂ O ₅ × 100	
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
50.83	33.57	8.10	0	10.03	102.53	99.13	—	24.1	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
50.47	32.01	5.88	0	13.10	101.46	98.00	—	18.4	»
52.43	34.59	3.24	0	9.01	99.27	98.89	—	9.36	} Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
51.00	29.88	2.70	0.06	17.27	100.91	99.78	—	9.03	
48.84	28.58	—	0.51	19.68	—	—	—	—	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
58.06	40.20	0	—	5.78	99.04	99.04	—	—	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
51.36	33.22	5.88	0.03	11.38	101.87	99.40	—	17.7	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
55.40	28.40	10.60	0.05	10.54	103.99	99.53	—	37.3	»
—	—	—	—	—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	—	—	—	—	»
52.05	35.33	6.68	—	7.83	101.89	99.09	—	—	»
54.07	40.07	0	—	5.54	99.68	99.68	—	—	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
52.20	23.06	15.0	0.03	10.51	105.80	99.59	—	65.0	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
53.69	30.83	4.03	0.44	12.73	101.72	100.03	1.549	13.1	»
52.68	25.96	4.38	0.11	18.65	101.78	99.94	—	16.8	»
51.74	25.83	5.25	0.53	18.69	102.04	99.83	—	20.3	»
53.28	27.24	4.73	0	14.72	—	—	—	17.3	»
53.23	40.08	0	—	5.98	99.29	99.29	—	0	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
53.44	29.15	2.87	0.61	14.69	100.76	99.56	—	9.86	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
53.14	32.38	3.28	0.01	12.12	100.93	99.55	—	10.13	»
52.85	28.32	3.70	1.07	14.50	100.44	99.89	—	13.07	»
52.44	28.27	2.42	0.71	16.07	99.91	98.75	—	8.55	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)
52.66	27.90	3.27	1.00	15.37	100.20	98.83	—	11.72	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂
52.83	32.03	3.70	0.36	12.12	101.04	99.49	—	11.6	»
—	—	—	—	—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH + Ca(OH) ₂
—	—	—	—	—	—	—	—	—	} Тройная точка Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + + CaF ₂ + Ca(OH) ₂
—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ca(OH) ₂

В методическом отношении эта работа оказалась более сложной, чем изучение трехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Прежде всего следует отметить ряд возникших аналитических трудностей, определяемых малым количеством P_2O_5 , CaO , отчасти F .

В крайних щелочных полях системы равновесная концентрация P_2O_5 спускается до ничтожных величин порядка 0.005—0.001 мг/л P_2O_5 . Для получения надежных цифр в этих случаях, даже при применении хорошего колориметрического метода Цинсадзе, с использованием электрофотоколориметра, приходилось прибегать к упарке до 5—6 л равновесного раствора; это в свою очередь заставляло оперировать с большими реакционными сосудами (парафинированные сосуды до 5—10 л емкости), во избежание загрязнений вести работу с масляными или ртутными затворами на мешалках, по возможности в стерильных условиях, на биде-стиллате; получаемые при упарке сухие остатки перед определением P_2O_5 обрабатывать перекисью водорода, и т. д.

Фтор определялся по Пенфильду (с отгоном) с последующим титрованием азотсислым торием.

При малых концентрациях CaO (менее 5 мг/л) ставились контрольные определения по нефелометрическому методу.

Для достижения более окристаллизованных осадков и равновесного состояния системы, длительность 1-й фазы процесса (смешение реактивов) бралась от 30 до 50 часов; 2-я фаза процесса — спад остаточного пересыщения («выдержка» каждого опыта) была от 1 до 2 месяцев, при систематическом контроле жидкой фазы на pH и P_2O_5 . Кроме того, сами опыты велись по двум методам, при которых наступление равновесия изучалось с двух сторон — со стороны растворения и со стороны кристаллизации. Здесь уместно отметить, что последний метод более надежен, так как в ультраразведенных растворах процесс растворения нередко затухает еще задолго до наступления равновесия. Нами применялся главным образом метод медленной кристаллизации, со скоростью большей частью около 5 мг/л P_2O_5 за 1 час.

Реактивами служили:

- а) известковая вода — $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- б) ортофосфорная кислота — $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{aq}$;
- в) источником фтора — большей частью NaF .

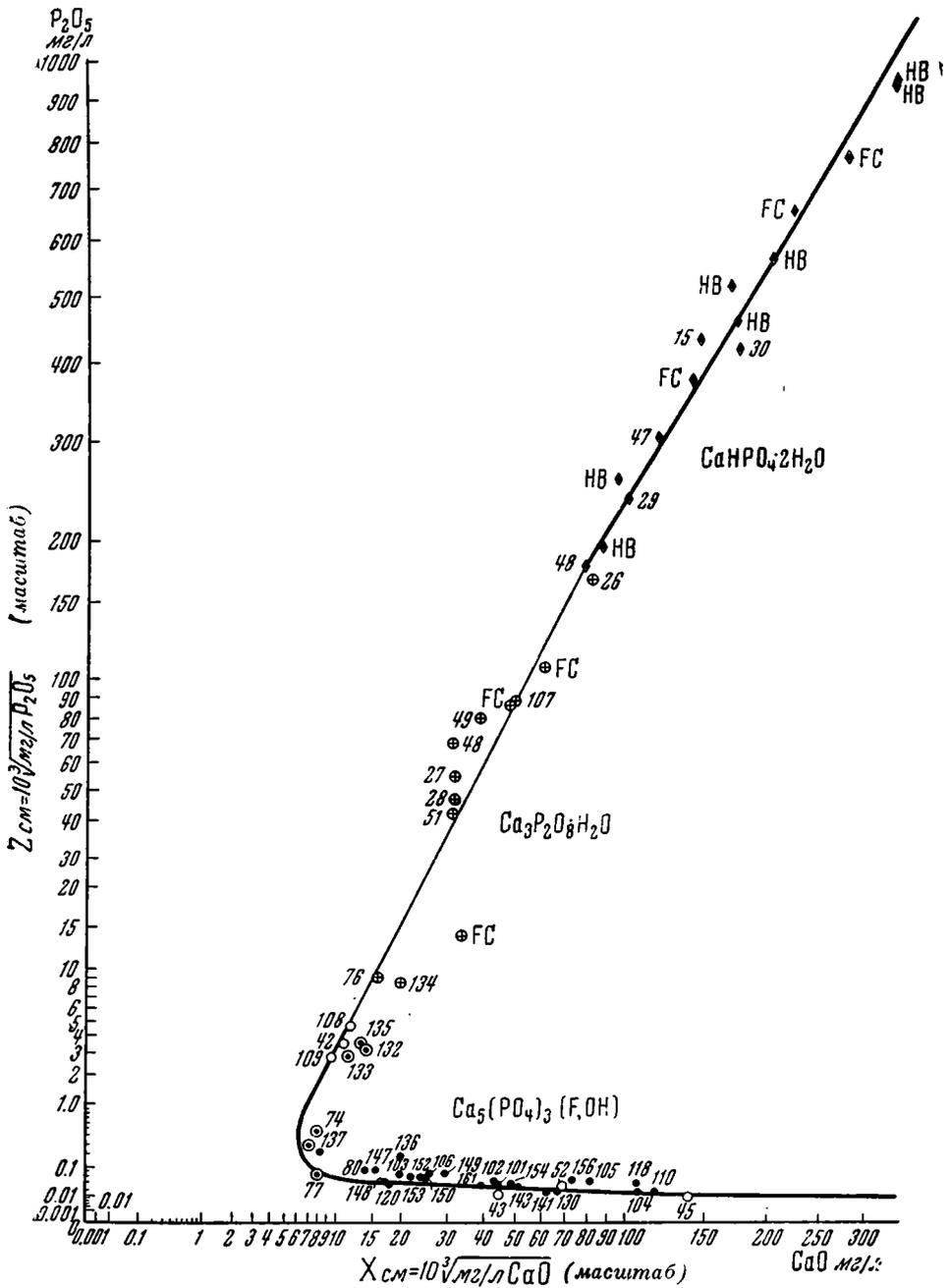
Способ смешения реактивов

В большинстве случаев растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 вливались одновременно из бюреток (или через автоматические дозаторы) в сосуд с мешалкой, с определенной заданной скоростью. Для лучшего формирования (окристаллизованности) донных фаз обычно применялась медленная кристаллизация, со скоростью порядка 5 мг/л P_2O_5 в час. Фтор (в форме NaF или HF) обычно вводился совместно с H_3PO_4 .

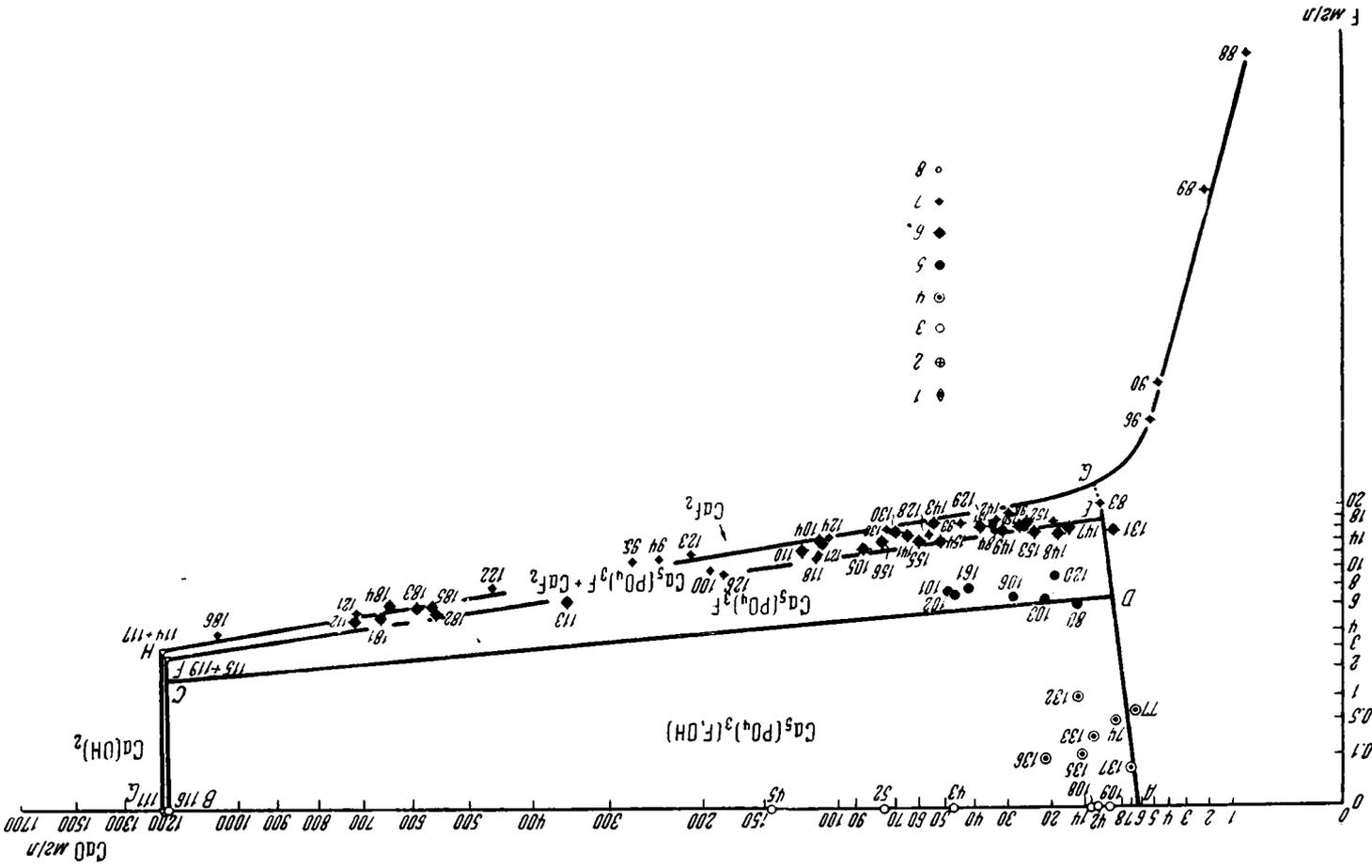
Смешение реактивов (1-я фаза реакции) продолжалось обычно от 24 до 100 часов; 2-я фаза реакции (выдержка системы до равновесия) — большей частью около 1 месяца.

Донные фазы контролировались обычными методами химического анализа и кристаллооптики; в ряде случаев осадки изучались методами рентгеноструктурного анализа и термографии.

Изученная нами система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ имеет значение не только в области интерпретации геохимии фтора в осадочных породах, генезисе осадочного фторапатита и флюорита, но и в вопросах агрохимии, физиологии фосфатного питания растений, химии почвы; увлечение учением о «поглощающем комплексе» в почвоведении в ряде случаев привело



Фиг. 1. Система равновесий $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в нейтральных и щелочных полях. Ортогональная проекция на координатную плоскость $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ mg/l . Условные обозначения те же, что и для фиг. 2.



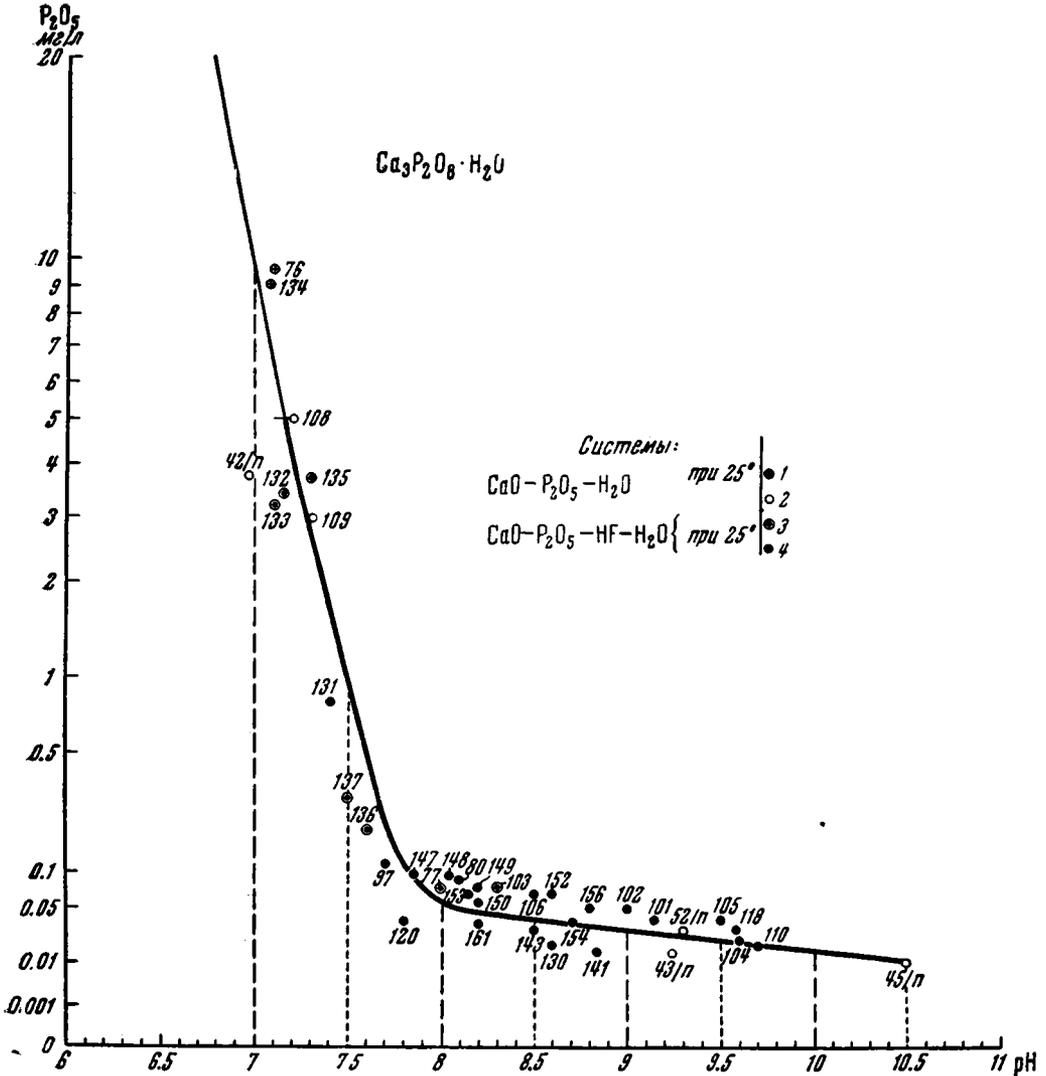
Система CaO — HF — H₂O при 25°C

№ опыта	Реактивы			Заданная стехеометр. норма в % CaO	Скорость кристаллизации, мг/л CaF ₂ в час	Выдержка в сутках	Равновесная жидкая фаза, мг/л			Т:К г/л	Донная фаза		
	Концентрация, г/л		Способ смешения				CaO	F	pH		% CaO	% F	Сумма
	CaO	F											
86	527	1143	Ca(OH)→HF	7.4	433—32	30	0.30	718.8	2.26	0.316	51.45	48.82	100.27
85	1054	1000	»	17.8	14.6	37	0.30	522.2	2.34	0.224	—	—	—
87	527	889	»	21.2	43—32	30	0.30	458.4	2.34	0.233	—	—	—
88	527	691	»	36.5	—	30	0.40	310.8	2.45	—	—	—	—
89	527	538	»	56.2	—	30	2.0	170.2	2.61	—	—	—	—
90	527	418	»	83.4	—	30	4.8	58.4	2.91	—	—	—	—
96	—	1000	HF → Ca(OH) ₂	100	Быстрое смешон.	30	5.4	42.0	3.21	—	—	—	—
83	1054	1000	Ca(OH) ₂ — HF	100	939—420	39	10.7	20.0	5.57	—	—	—	—
98	1294	1000	HF — Ca(OH) ₂	105	79—36	30	28.0	18.4	8.70	Есть дебаэграмма			—
84	1054	1000	»	100	2000—880	37	31.4	15.0	8.51	—	—	—	—
142 *		[CaF ₂]				17	31.3	17.4	8.60	0.315	—	—	—
129 *	20	5.0	Ca(OH) ₂ + HF + CaF ₂	—	—	1	32.2	16.0	8.27	—	—	—	—
99	914	1000	Ca(OH) ₂ — HF	125	—	25	41.6	16.3	9.05	0.122	—	—	—
128 *	43	3.1	Ca(OH) ₂ + HF + CaF ₂	—	—	3	53.2	14.5	8.86	1.261	—	—	—
138	1200			147	80	22	71.2	15.4	8.87	0.106	—	—	—
124	1258	5183	HF — Ca(OH) ₂	—	12	9	102	14.0	—	0.066	—	—	—
127 *	100	2	Ca(OH) ₂ + HF + CaF ₂	—	—	3	109	11.0	—	—	—	—	—
126 *	170	1.3	»	—	—	2	178	9.0	—	0.489	—	—	—
100	1294	1000	Ca(OH) ₂ — HF	>100	—	24	190	9.5	—	—	—	—	—
123	1258	5183	HF — Ca(OH) ₂	—	—	9	206	11.5	—	—	51.19	48.50	99.69
94	527	153	Ca(OH) ₂ — HF	280	—	30	238	11.0	9.99	0.426	—	—	—
95	527	119	»	370	—	30	267	10.7	—	0.264	—	—	—
122	1258	5183	HF — Ca(OH) ₂	—	—	11	456	7.8	—	—	—	—	—
121	1258	5183	»	—	—	12	711	5.3	—	1.0	Двойная точка Ca(OH) ₂ + CaF ₂		—
186 *			CaF ₂	—	—	—	1038	4.0	—	—	—	—	—
114 *	[Ca(OH) ₂]	[CaF ₂]				14	1212	2.6	>11	—	—	—	—
117	[Ca(OH) ₂]	[CaF ₂ + HF]			160	30	1213	3.0	>11	—	Ca(OH) ₂ *	—	—
Среднее из №№ 114 + 117	принято						1213	2.8	>11	—	—	—	—

* Растворимость Ca(OH)₂ при 25°C принята за 1200 мг/л CaO.

к затуманиванию вопроса и незаслуженно отдалило применение к почвенным процессам учения о фазовых равновесиях в полях низких концентраций.

Результаты опытов сведены в табл. 3 (59 номеров опытов) и табл. 4 (27 номеров опыта). Материал в обеих таблицах расположен в направлении от слабокислых полей к крайним щелочным.



Фиг. 3. Система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ в координатах $\text{pH} - \text{P}_2\text{O}_5$ при 25° С.

1 — трикальций-фосфат; 2 — гидроксиллапатит; 3 — фтор-гидроксиллапатит; 4 — фторлапатит.

Всего проведено и обработано 86 номеров длительных опытов, охватывающих поля в широком диапазоне значений pH от 6 до 12, равновесных концентраций от 103 до 0.001 мг/л P_2O_5 и от 0 до 790 мг/л F .

После расфилтровки равновесных систем вышеуказанных опытов было проведено 231 количественное определение CaO , P_2O_5 , F в жидких фазах и 349 количественных аналитических определений в твердых фазах, не считая текущих контрольных определений в процессе ведения самих опытов.

На фиг. 1 отображена ортогональная проекция трехмерной модели данной системы на вертикальную плоскость координат CaO и P₂O₅. На фиг. 2 — то же на горизонтальную плоскость координат CaO и F. На фиг. 3 отображена система в плоскости координат рН и P₂O₅.

4. Характеристика твердых фаз системы и поля их устойчивости

В системе CaO — P₂O₅ — HF — H₂O (изотерма 25°) в полях низких концентраций P₂O₅ найдено 7 донных фаз, из которых фтор-гидроксил-апатит является фазой переменного состава (см. табл. 5).

Таблица 5

Донные фазы системы CaO—P₂O₅—HF—H₂O (изотерма 25°) и поля их устойчивости

№ п/п	Донные фазы	Точки диаграммы	Поля устойчивости			
			Состав равновесий жидкой фазы, мг/л			
			CaO	P ₂ O ₅	F	рН
1	Дифосфат водный (брушит) CaHPO ₄ ·2H ₂ O	—	≥40	≥82	—	≤6.5
2	Трехкальциевый фосфат Ca ₃ P ₂ O ₈ ·H ₂ O	—	от 40 до 12	от 82 до 5	—	от 6.5 до 7.1
3	Гидроксил-апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	от 108 до 137 (фиг. 3)	12—6 6—1200	от 5 до 0.30 от 0.30 до 0.001 То же	—	≥7.1
4	Фтор-гидроксил-апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	от AD до BC (фиг. 2)	12—6 6—1200	То же	от 0 до 9 (точка D)	≥7.1
5	Фторапатит нормальный Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	от DE до CF (точка D)	от 9 до 1210 (точка C)	»	от 1.5 (точка C) до 17 (точка E)	≥7.1
6	Флюорит CaF ₂	от G до H	То же	»	от 2.5 (точка F) до 16—18	—
7	Гидрат окиси кальция Ca(OH) ₂ Переходные точки	111	1212	0	0	—
8	Ca ₃ P ₂ O ₈ ·H ₂ O + Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, OH) точка оп.	108	12	5	—	7.1
9	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH + Ca(OH) ₂	Точка B (оп. 116)	1210	0.005	0	—
10	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + CaF ₂ + Ca(OH) ₂	Точка F (оп. 115—119)	1200	0.001	2.5	—
11	CaF ₂ + Ca(OH) ₂	Точка H (оп. 114—117)	1213	0	2.8—3.0	—

5. Изоморфизм фтор-гидроксил-ионов в апатитовой решетке

Введение компонента фтор-иона в систему CaO — P₂O₅ — H₂O значительно изменяет ее облик в щелочных полях и состав донных осадков, так как фтор-ион начинает входить в кристаллическую решетку гидроксил-апатита, образуя прежде всего обширное поле изоморфных смесей (фтор-гидроксил-апатита) (см. фиг. 2, поле ABCD).

При большем увеличении концентрации фтора в равновесных жидких фазах, до содержания 1—7 мг/л (1 мг/л F в крайних правых щелочных полях, 7 мг/л F — в почти нейтральных, левых на фиг. 2), содержание фтора в донных осадках увеличивается, достигая нормальных осадков фторапатита, с отношением $\frac{\%F}{\%P_2O_5} \cdot 100 = 8.93$ (поле CDEF, фиг. 2).

Степень фторизации гидроксилapatита в зависимости от концентрации F и CaO в равновесных растворах ($t = 25^{\circ} \text{C}$)

(Кривая I на фиг. 4, для $\text{pH} = 8.0 \pm 0.5$)

№ опыта	Ж				Т						
	мг/л				% F	% P_2O_5	% F % $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 100^*$	% фторизации $\frac{100 \cdot K}{8.93}$	Коэффициент меж- дуфазного распре- деления % F в твердой фазе	% F в жидкой фазе	
	pH	CaO	P_2O_5	F							
137	7.50	7.0	0.30	0.04	0.05	39.63	0.13	0.56	12500	Осадки $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ (F, OH) гидроксил- фторапатита	
136	7.60	20.0	0.20	0.08	0.15	39.24	0.39	4.37	18750		
135	7.30	13.4	3.70	0.10	0.25	39.62	0.63	7.05	25000		
133	7.10	11.5	3.15	0.25	0.95	40.65	2.33	26.1	38000		
74	7.90	8.0	0.050	0.45	1.20	38.16	3.14	35.2	26680		
77	8.00	6.6	0.080	0.60	1.64	36.01	4.55	51.0	27330		
132	7.15	14.0	3.35	0.94	1.92	39.29	4.89	54.7	20430		
80	8.11	14.1	0.090	6.0	3.00	33.92	8.85	99.1	5000	Осадки, близ- кие к нор- мальному $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ фторапатиту	
103	8.5	20.0	0.080	6.5	3.00	32.87	9.12	102.1	4616		
120	7.80	17.9	0.040	8.7	3.51	37.52	9.30	104.1	4035		
106	8.30	27.0	0.080	6.8	3.10	35.89	8.60	96.3	4559		
161	8.20	39.2	0.036	7.5	3.24	34.59	9.36	104.8	4320		
102	9.0	43.6	0.050	6.8	2.70	29.88	9.03	101.2	4000		
101	9.16	44.4	0.040	7.3	—	28.58	—	—	—		
147	7.85	15.6	0.10	15.7	4.50	36.08	12.5	—	—	Двухфазные осадки $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} +$ $+\text{CaF}_2$	
148	8.05	17.4	0.10	14.6	5.50	37.21	14.8	—	—		
153	—	22.3	0.072	15.0	5.85	37.16	15.7	—	—		

и т. д. (№ 150, 154, 130, 149, 152, 131)

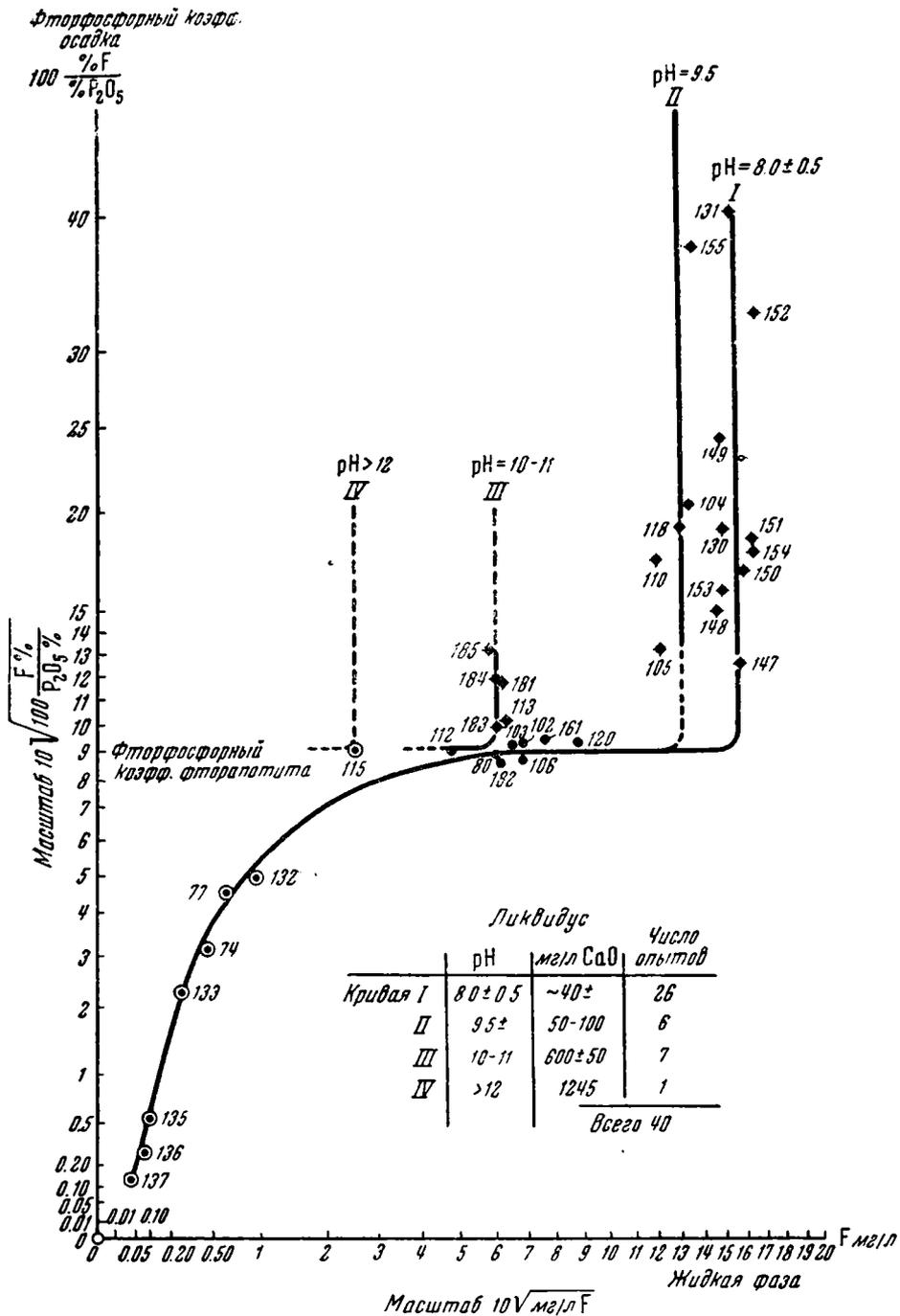
* Величину $\frac{\% \text{F}}{\% \text{P}_2\text{O}_5}$ мы в дальнейшем будем называть «фторфосфорным коэффициентом».

Дальнейшее увеличение содержания фтора в системе вначале не вызывает образования новых донных фаз, пока равновесная жидкая фаза не достигнет концентраций фтор-иона в крайних щелочных полях до 2.5 мг/л и в крайних левых нейтральных полях до 17 мг/л F (линия EF, фиг. 2). С этого момента в донные фазы наряду с фторапатитом начинает садиться флюорит, образуя поле EFHG двойных осадков $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{CaF}_2$.

Наконец, при дальнейшем увеличении фтор-иона в ликвидусе и уменьшении P_2O_5 образуется узкое поле осадков одного флюорита (линия GH, фиг. 2).

Для более углубленного выяснения закономерностей процесса фторизации гидроксилapatита нами в табл. 6 и на фиг. 4 сведен экспериментальный материал по коэффициентам фторизации, междуфазному распределению фтора и двойным точкам $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{CaF}_2$ для опытов в полях с $\text{pH} = 8.0 \pm 0.5$; $9.5 \pm$ и 10, при соответственных концентрациях в 40, 50—100 и 600 мг/л CaO и переменных значениях фтора в ликвидусе.

Принцип построения фиг. 4 следующий. На абсциссе откладывается равновесное содержание фтор-иона в растворе, в миллиграммах фтора на



Ф и г. 4. Диаграмма изоморфизма гидроксил-фтор-ионов в решетке апатита (изотерма 25°).

литр (масштаб абсциссы $10 \sqrt{\text{мг/л F}}$). На ординате — соответствующее процентное содержание фтора в донных фазах, выраженное в форме относительного к $\% \text{P}_2\text{O}_5$ коэффициента $\frac{\% \text{F}}{\% \text{P}_2\text{O}_5}$. Этот коэффициент K для нормального фторапатита равен $\frac{3.77 \% \text{F}}{42.22 \% \text{P}_2\text{O}_5} = 0.0893$. Масштаб для ординатных значений фиг. 4 взят как $10 \sqrt{100 \cdot K}$ или $10 \sqrt{100 \frac{\% \text{F}}{\% \text{P}_2\text{O}_5}}$

Анализ кривой междуфазного распределения фтора в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что по мере увеличения содержания фтор-иона в растворах системы очень быстро возрастает его содержание в донной фазе. Кривая изоморфного замещения гидроксил-иона на фтор имеет вид гиперболы (кривая I, фиг. 4).

При достижении 100%-й фторизации кривая осадков нормального фторапатита переходит в отрезок прямой, идущей параллельно оси абсцисс, пока содержание фтора в растворе не достигнет некоторой предельной величины, при которой уже начинается садка флюорита CaF_2 . С этого момента дальнейшее введение в систему фтор-иона уже не повышает равновесной концентрации фтора в растворе и весь его избыток выпадает в форме CaF_2 , образуя двухфазный осадок $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{CaF}_2$. Этот переходный момент на диаграмме отображается резким переломом кривой распределения фтора и переходом ее в вертикальную прямую.

Здесь же уместно привести некоторые данные из работ профессора Д. П. Григорьева (1935 и др.) по синтезу магнезиально-железистых слюд, гидроксильная группа которых способна нацело замещаться F. Приводим крайние изоморфные ряды синтетически изученных слюд этого типа:

Флогопит	$\left\{ \begin{array}{l} \text{от } \text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \\ \text{до } \text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2 \end{array} \right.$
Биотит (расчет по Морзевичу)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{от } \text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \\ \text{до } \text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2 \end{array} \right.$
Лепидомелан	$\text{KFe}^{++}_3\text{Fe}^{++}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$

Д. П. Григорьев (1935) правильно отмечает: «в искусственных слюдах фтор должен занимать места гидроксильной группы, что на самом деле и подтверждается рентгенографическими исследованиями...» (стр. 350).

6. Геолого-генетическая интерпретация фторапатитовой системы

В морских бассейнах нормальной солености широко развит процесс фиксации фтора — садка фторапатита в области фосфатных шельфов, каковой процесс детально рассмотрен в опубликованной работе А. В. Казакова (1939). Этот процесс фосфоритообразования и является первым этапом выделения фтора в цикле развития морского литогенеза.

Среднее содержание фосфора и фтора в природных водах приведено в табл. 7.

Представляет интерес конкретизировать процесс садки фторапатита и фиксации им фтора в виде среднего годового баланса, исходя из тоннажа и солевой массы годового речного стока. Приведем средние цифры.

Годовое испарение со всей поверхности гидросферы	428 000 км ³ (Книпович, 1938)
Среднее годовое количество осадков над сушей	106 822 »
Годовой сток речных вод в моря и океан	26 700 »

Ежегодный вынос в растворе речными водами в мировой океан:	
P_2O_5	около 1 млн. т
F	» 5.3 » »

**Среднее содержание фосфора и фтора в природных водах
(Виноградов, 1938)**

	P ₂ O ₅		F	
	Кларк % P	мг/л P ₂ O ₅	Кларк % F	мг/л F
	А. Морская вода (мировой океан)			
Мировой океан . . .	5.0·10 ⁻⁶	0.114	1.0·10 ⁻⁴	1.0
	Б. Речные воды			
р. Волга	—	—	—	0.10—0.12
р. Днепр	—	—	—	0.16—0.17
р. Дон	—	—	—	0.30
Среднее . . .	—	0.04	—	0.20

Исходя из предпосылки установившегося за геологическое время подвижного равновесия солевого состава и солевой массы мирового океана (В. И. Вернадский и др.), следует считать, что в среднем ежегодно из водной массы мирового океана осаждается, в той или иной степени концентрации и дисперсности, по соответствующим «фосфатным шельфам» вся эта масса фосфора, т. е. около 4 млн. т фосфоритов, принимая условно для них содержание 25% P₂O₅.

При данной хемоседиментации фосфоритов ими захватывается, для насыщения фтором апатитовой решетки фосфатного вещества фосфоритов, около 90 тыс. т фтора, что, однако, составляет лишь около 1.7% его годового выноса речными водами.

Таким образом, большая часть избыточного фтора концентрируется в мировом океане до среднего содержания 1 мг/л. Дальнейшее повышение концентрации фтора лимитируется удалением из мирового океана фтора в обстановке реликтовых бассейнов, в форме главным образом флюорита, что напоминает в этом отношении судьбу других галоидов — хлора, брома.

А. В. КАЗАКОВ и Е. И. СОКОЛОВА

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛЮОРИТА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ
(ФЛЮОРИТОВАЯ СИСТЕМА)¹****I. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОСАДОЧНОГО
ФЛЮОРИТА****I-й этап геологических исследований
(1809—1925 гг.)**

В развитии исследований по генезису осадочного флюорита ярко выделяются несколько этапов. Первый этап относится к периоду 1809—1925 гг. и может быть охарактеризован решительным преобладанием генетических гипотез биолитного направления (К. Андре, Я. В. Самойлов, А. Е. Ферсман), а также исканиями связи с магматическими, фумарольными и гидротермальными процессами (А. П. Карпинский, Б. П. Кротов, А. Кноп и др.).

Флюорит в осадочных породах впервые был найден и описан в береговой обнаженности р. Ратовки около г. Вереи Московской обл. Г. Фишером фон-Вальдгеймом, который впервые и дал ему название «ратовкит». Как теперь известно, этот рыхлый землистый минерал приурочен к осадкам каширского горизонта среднего карбона (C_2^K). В 1948 г. полевые наблюдения были повторены проф. Рулье; химические анализы были выполнены и уточнены Р. Германом.

В 1841 г. И. Лагузен опубликовал новые находки ратовкита в верхнем Поволжье, на территории Старицкого и Зубцовского районов. Ратовкит оказался здесь приуроченным к тому же каширскому горизонту.

Английский геолог В. Макки (Maskie, 1901), исследуя триасовые галогенные осадки Англии и Германии, нашел в них обильные скопления флюорита и приписал ему типичное осадочное галогенное происхождение в результате усыхания реликтовых бассейнов.

Спустя почти полвека после работы Рулье и Лагузена, среди русских геологов и литологов вновь возникает интерес к флюориту в осадочных породах. Так, по инициативе А. Е. Ферсмана, в 1912—1914 гг. были организованы специальные геологические работы по изучению флюоритов верхнего Поволжья (Сергеев, 1912, 1914). Однако генезис ратовкита остался совершенно невыясненным.

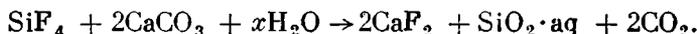
¹ Соредактор этой статьи — доктор химических наук А. Г. Бергман.

В 1915 г. опубликовывает свою работу о подмосковном ратовките А. П. Карпинский, пришедший к выводу о генетической связи ратовкита с глубинными интрузиями магмы (эманация фтора). Около этого же времени проф. Я. В. Самойлов (1910, 1915) выдвигает свою биолитную теорию образования осадочного флюорита (фиксация фтора и фосфора скелетами организмов).

В 1916 г. месторождения ратовкита верхнего Поволжья обследовал акад. А. Е. Ферсман совместно с В. И. Крыжановским и Л. А. Куликом. В результате этих работ А. Е. Ферсман приходит к генетической концепции компромиссного характера, стремящейся как бы примирить противоречивые взгляды А. С. Сергеева, А. П. Карпинского («Эманация фтористых соединений» в связи с процессами «тектонического, магматического и гидротермального характера, которые шли по периферии Московского моря» — Ферсман, 1922, стр. 152) и Я. В. Самойлова (биолитное происхождение фосфоритов как первичной формы фтористых соединений, с последующим выносом из них фтора и фиксации его в форме ратовкита).

В дальнейшем из нашей работы будет видна вся необоснованность этих генетических представлений. По существу к этому впоследствии приходит и сам А. Е. Ферсман, который в своей работе 1934 г. пишет: «В сущности, природа образования так называемого ратовкита осталась далеко не выясненной».

В 1917 г. выпускает в свет свою работу Б. П. Кротов, который связывает генезис ратовкита (Южный Урал, правый берег р. Лаклы, при впадении ее в р. Ай, известняки C_1) с ювенильными водами, содержащими SiF_4 , — схема реакции:



Впоследствии Б. П. Кротов (1928) отказался от этой генетической схемы и стал на позицию гипотезы осадочного образования ратовкита в реликтовых засоленных бассейнах.

2-й этап геологических исследований (1926—1945 гг.)

Второй этап развития геолого-литологических работ по осадочному флюориту характеризуется уже резким преобладанием гипотез осадочного происхождения ратовкита и уточнением фациальных условий (галогенные фации) — А. П. Иванов (1926), Б. П. Кротов (1928), Л. В. Пустовалов (1937), Г. И. Бушинский (1936), В. П. Батурия (1938), Л. М. Миропольский (1939, 1941) и др.

А. П. Иванов в своей сводной геолого-стратиграфической работе по подмосковному карбону отмечает приуроченные к каширскому горизонту (C_{II}^2) многочисленные находения ратовкита в бассейне р. Верхней Воми (б. Тверская губ.). А. П. Иванов, как опытный геолог-полевик, один из первых русских исследователей приходит к выводу об осадочном генезисе ратовкита — «с обнаружением бесцветного фторсодержащего минерала в C_2 вопрос о генезисе ратовкита теряет свою загадочность и должен быть рассматриваем как один из частных случаев вторичного отложения минералов за счет соединений, уже заключающихся в осадочных толщах» (Иванов, 1926, стр. 139).

Следует также отметить ценную работу Б. П. Кротова (1928), который описывает верхнепермские флюориты в парагенетической ассоциации

с гипсоносными доломитами и приходит к выводу о вероятном хемогенном происхождении флюоритов из упаривающейся морской воды.

В том же 1928 г. И. И. Гинзбург публикует заметку о нахождении флюорита среди известняков западной окраины Донбасса.

В 1936 г. вышли работы Н. С. Зайцева и Г. И. Бушинского, впервые описавших новые находки флюорита в Озерском районе, в обнажениях по р. Оке, приуроченных к каширскому горизонту среднего карбона. Флюорит находится здесь в форме караваев (линз) флюоритового красного песчаника. Геологически и литологически эти красноцветные осадки были еще в 1929 г. изучены и описаны В. С. Яблоковым, характеризующим их как полимиктовые, с большим количеством полевых шпатов, текстурно-косослоистые. Г. И. Бушинский не дает для озерских флюоритов никакой генетической гипотезы — «условия концентрации фтора здесь неясны». В 1936 г. Н. А. Успенским обнаружен флюорит в гипсово-целестиновом месторождении в Касляинском районе Челябинской области, среди пермских отложений. Флюорит встречен в форме включений в сингенетических целестиновых конкрециях.

В том же 1936 г. опубликована работа Я. Я. Яржемского, обнаружившего флюорит в доломитизированных участках мощной подсолевой толщи среднего кембрия Приангарья (Сибирь).

В следующем 1937 г. выходит из печати содержательная работа Л. В. Пустовалова о ратовките верхнего Поволжья, содержащая результаты полевых наблюдений автора и литологических исследований. В этой же работе приводится и материал геолога Е. А. Молдавской (работавшей по ратовкиту и в последующие годы). Автор приходит к выводу о цикличности осадков каширского горизонта верхнего Поволжья и приуроченности максимальной первичной концентрации флюорита к верхним доломитовым осадкам каждого цикла; эти мельчайшие кристаллики флюорита сингенетичны вмещающей породе и представляют первичный химический осадок засоленного бассейна.

Более крупные кристаллы флюорита большей частью вторичны, образовались за счет перекристаллизации высокодисперсных сингенетических кристалликов флюорита верхних частей каждого осадочного цикла.

Особенно ценной является подмеченная Л. В. Пустоваловым цикличность осадконакопления и закономерности корреляции содержания фтора и фосфора в осадках («ножницы фтора и фосфора»). В начале каждого цикла осадки содержат относительно много фосфора и очень мало фтора, в конце — очень мало фосфора и много фтора. К сожалению, эти интересные взаимоотношения фтора и фосфора теоретически не были должным образом уяснены и истолкованы.

Около этого же времени Л. В. Пустоваловым с сотрудниками обнаружен флюорит среди доломитовых пород верхней перми района Стерлитамака и Оренбургской степи.

В том же 1937 г. В. П. Батурич находит в районе соляного купола по р. Эмбе флюорит в нерастворимых остатках кунгурских известняков и доломитов Урало-Эмбенской области, а в 1938 и 1940 гг. Е. Н. Егорова (ВСЕГЕИ) устанавливает в этой же области повышенное содержание фтора (от 0.6 до 1.4%). При этом флюорит концентрируется главным образом в тяжелой фракции, совместно с целестином (80.3%). Источником фтора автор считает морскую воду.

Повышенные концентрации фтора обнаружены в последние годы Ю. В. Морачевским в нерастворимых остатках некоторых калийных солей.

В последнее время эти работы углубил М. Г. Валяшко (Всесоюзный

научно-исследовательский институт геолургии), указывая на следующее распределение (концентрации) фтора в соляной толще Индер:

Галит	0.001—0.0001% F
Сильвинит	б. ч. 0.02—0.03% F на валовую соль
В кепроке — вторичные конкреции флюорита	
В боратах: а) ашарит — до 1% и даже до 10%F	
б) кальциевые бораты — 0.0X% F	

Общие геологические выводы по осадочным флюоритам

Вышеприведенный обзор геологической литературы по флюориту дает уже возможность ближе подойти как к реставрации гидрохимических условий генезиса осадочного флюорита, так и к характеру пространственного распределения соответственных фаций. Резюмируем эти выводы.

В 1939 и 1941 гг. Л. М. Миропольский сообщает о нахождении флюорита в казанских ($P_{kaz}^{2.2}$) ангидритах района Чебоксар, в кунгурских ($P_{k}^1 F$) доломитах низовьев р. Камы, в артипских (P_{art}^1) гипсоносных доломитах и в верхнекаменноугольных (C_3) гипсоносных доломитах бассейна р. Камы, главным образом по кернам буровых. Флюорит встречен в парагенезе с целестином и халцедоном.

Л. М. Миропольский правильно относит флюорит осадочных пород к хемогенным образованиям галогенных фаций, выпадающим из морской воды повышенной концентрации.

В 1940 г. М. С. Шведовым сообщается о нахождении кристалликов флюорита в подмосковном карбоне в кернах Московской и Двинской структурных скважин.

В. П. Флоренский (1941) обнаруживает флюорит в кунгурской галогенной толще Гуймазинского нефтяного месторождения. Максимальная его концентрация наблюдается в прослоях доломитов, подстилающих ангидрито-доломитовую толщу. Размер зерен флюорита большей частью 0.1—0.3 мм, $N_m = 1.435 + 0.002$.

В. П. Маслов (1945), исследовавший в 1944 г. осадки среднего карбона окрестностей Ржева и Старицы, определенно подчеркивает парагенетическую связь флюорита, развитого в осадках каширского горизонта, с гипсом (как вторичным, так и первичным), а также с доломитом и опал-халцедоном.

Несколько особняком стоит недавно вышедшая содержательная работа А. Н. Чуракова (1947), который, придерживаясь позиций А. П. Карпинского и В. И. Вернадского, высказывается за непосредственную генетическую связь осадочного флюорита с вулканогенно-фумарольными процессами, связанными «с щелочными фторсодержащими породами, окаймляющими Русскую плиту». Мы не отрицаем, конечно, важной роли вулканогенно-фумарольных процессов как мощных источников выноса хлора и фтора на их путях сноса в мировой океан. В нашей работе мы преследовали иную цель. Солевой состав мирового океана определяется установившимся за геологическое время подвижным балансовым равновесием, дающим в среднем содержание фтора в морской воде нормальной солености около 1 мг/л. Этот солевой состав мирового океана весьма выдержан и практически не изменяется для всего земного шара ни по горизонтали, ни по вертикали. Таким образом, не задаваясь вопросом о происхождении солевого состава воды мирового океана, в частности вопросом об источниках фтора, мы ставили перед собой более узкую задачу — возможна ли садка флюорита в морских бассейнах, при каких геолого-литологических условиях этот процесс протекает и где его место в солнечной диаграмме испарения.

1. Осадочные флюориты не приурочены к какому-либо определенному хронологическому этапу развития земли и не связаны с какой-либо палеобиологической спецификой развития органической жизни. Осадочные флюориты констатированы в осадках от кембрия до нижнего мела включительно (см. табл. 1).

Таблица 1

Месторождения осадочного флюорита, его парагенезис, фации

Геологический возраст	Местонахождение	Парагенезис, фации	Автор и год работы
Cg ₁ Валажжиг	а) Нижний мел Альпы	Доломиты	Andrée, 1909
	б) Юра Швейцария	Доломиты и доломитизир. известняки; цемент красноцветных конгломератов; конкреции барита	Duparc, 1898
J ₁ Нижний лояс	в) Триас Англия, Германия	Песчаники (цемент); совместно с баритом галогенные фации	Maskie, 1901
T	г) Пермь Чекосары	Ангидриты с доломитом	Миропольский, 1941
P ₂ ^{kaz.} P ₂	Бельгия, окр. Льеж	Гипсоносные доломиты	Кротов, 1928
P ₁ ^k	Урало-Эмбелская обл.	Красно-бурые известковистые сланцы	Батурин, 1938
P ₁ ^k	То же	Соляные купола	Егорова, 1938
P ₁ ^k	Басс. средней Камы	Калийные соли, бораты	Егорова, 1938
G ₁ ^{art} + P ₁ ^k P ₁	То же	Во всех галогенных осадках	Миропольский, 1941
	д) Карбон	Гипсоносные доломиты	Миропольский, 1941
C ₃	Урал	Известняки	Зайцев, 1883
C ₃	Басс. средней Камы	»	Миропольский, 1941
C ₂	Урал, р. Зиган, Сакмарского р-на	Примазки по трещинам доломитизир. известняков	Крестовников, 1936 (устное сообщение)
C ₂ ^{pod}	Подмосковный бассейн	Известняки	—
C ₂	Верхнее Поволжье—Ржев, Старица, Зубцов	{ Известняки, доломиты, доломитизированные палыгорскит	{ Лагузен, 1871 Пустовалов, 1937
C ₁ ^k	Зубцов, Ржев	Известняки, доломитизированные	Маслов, 1945; Бушинский, 1936
C ₁ ^k	Верея	Палыгорскит, доломитизированные известняки	Сергеев, 1912
C ₂ ^k	Озерки на р. Оке	Красный флюоритовый песчаник	Зайцев, 1936; Бушинский, 1936
C ₂ ^k	Окско-Цнинский вал	Доломитовая фация	Трофимов, Калмыков
C ₂	Донбасс, Еленовские карьеры	По трещинам известняков	Орловский, 1934; Гинабург, 1928

Геологический возраст	Местонахождение	Парагенезис, фации	Автор и год работы
C ₁	Урал	В трещинах и пустотах известняков	Кротов, 1917
C ₁ C ₁	» Англия, зап. Кумберланд	Известняки, бокситы Флюорит, песчаники красные, барит	Смолянинов, 1928 Lewis, 1931
	е) Девон		
D ₃ ¹	Урал	Известняки битуминозные верхн. гориз. домашика, по трещинам	Крестовников, 1936 (устное сообщение)
D	Англия, Кардифф	Красный флюоритовый песчаник, барит	Heard a. Davies, 1924
	ж) Силур		
S ₂	США, Охайо, Онтарио	Гипсовосные доломиты, целестин Галогенная фация реликтового бассейна	Morrison, 1935

2. Бросается в глаза приуроченность флюорита к галогенным фациям реликтовых бассейнов — доломиты и доломитизированные известняки, гипсы, красноцветные породы, ангидриты, калийно-магниевые соли, целестин. Отчетливо выражен антагонизм фосфора и фтора (фосфатные фации исключают образование флюорита и обратно).

3. Верхневолжские и окские флюориты каширского горизонта располагаются вдоль юго-западной окраины каширского мелководного, периодически засоляющегося бассейна (Ржев, Старица, Верея, Озерки-Кашира, Окско-Цнинский вал — к северу от линии Касимов — Елатьма).

К северу и северо-востоку от этой полосы, в сторону депрессии оси подмосковной синеклизы, усиленно шли процессы галогенеза (гипс, ангидрид, галит, реже флюорит).

К югу и юго-западу, ближе к береговой линии, имело место значительное опреснение бассейна; здесь отмечались большей частью обломочные органогенные известняки и береговые бесфлюоритные песчано-глинистые осадки.

Осадочный флюорит, наряду с предложенным нами методом определения «фторфосфорного коэффициента», является чувствительным новым минеральным индикатором на галогенные фации. Сравнительно малая растворимость флюорита (при чувствительной реакции на F[']) позволяет решать вопросы о приуроченности к галогенным фациям и таких осадков, которые не содержат видимых минеральных реликтов галогенеза (гипсов, ангидрита, NaCl), или вследствие позднейшего выщелачивания, или усиленного приноса в засоленный бассейн терригенного материала (гипсы, мергели — большей частью пестроцветные).

Если с позиций геолого-полевых наблюдений условия образования флюорита и стали более ясными, то детали как самого процесса выпадения флюорита, так и характера его парагенеза с остальными продуктами галогенеза, его положение в «солнечной диаграмме» испарения морской воды, взаимосвязь с фосфором и другими фторидами, а также геохимическая история фтора в коре выветривания — до сего времени остаются еще во многом туманными.

Этим вопросам посвящена дальнейшая наша работа.

Для уточнения условий образования флюорита в осадочных породах нами были поставлены систематические лабораторные исследования по системам равновесий флюорита (как донной фазы) в различных растворах. Определены изотермы (0—10—20 и 100° С) растворимости кристаллического CaF_2 в химически чистой H_2O , водных растворах различных концентраций CaSO_4 , NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 (основные компоненты морской воды) и в самой морской воде различных стадий концентраций (упарки) — от нормальной солености до 15-кратного по объему испарения (поле садки ангидрита).

II. РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРИДОВ (ОБЩАЯ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА)

Прежде чем излагать результаты наших экспериментальных работ по флюоритовым системам равновесий, интересно дать общий конспективный сравнительный очерк по растворимости фторидов.

Этому вопросу посвящены работы 44 авторов (см. табл. 2).

Приводимый цифровой и литературный материал классифицирован нами по 4 основным группам фторидов:

- I. Простые фториды металлов и металлоидов различной валентности.
- II. Комплексные соединения фторидов (типа криолита и др.).
- III. Кремнефториды — тип K_2SiF_6 (хиратит).
- IV. Титанофториды.

Сюда не входят многие фторсодержащие минералы (см. табл. 2), так как никаких данных по их растворимости в литературе не имеется.

Существенные уточнения по растворимости NaF и KF даны в новых работах И. В. Танагаева с сотрудниками, которыми были изучены системы $\text{NaF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$.

Из выводов отметим следующее:

а) установлено наличие в донных фазах двойных солей типа $\text{NaF} \cdot \text{HF}$, $\text{KF} \cdot \text{HF}$, $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$, $\text{KF} \cdot 4\text{HF}$, $\text{KF} \cdot 5\text{HF}$;

б) в присутствии HF растворимости NaF и KF сильно падают (влияние одноименного иона и комплексообразование) и их минимальные растворимости отвечают фигуративным точкам систем:

Фторид	Изотерма, t° С	% фторида	% HF	Донная фаза	Системы
NaF	0	0.32	15.30	} NaF·HF	} NaF—HF—H ₂ O
	20	1.46	12.60		
	40	2.58	10.94		
KF	0	9.86	64.13	} KF·4HF	} KF—HF—H ₂ O
	20	17.45	64.12		
	40	26.25	60.54		

С повышением валентности электроположительный характер металлов уменьшается, в соответствии с этим усиливается гидролиз их солей в водных растворах. Это относится и ко всем трехвалентным металлам (III группы). Тем более это относится к фторидам (соли слабой кислоты), для которых гидролиз заходит весьма далеко — до образования основных

Сводная таблица растворимости фторидов

Фторид	t° C	Растворимость в H ₂ O			%	HF	Автор и год работы	Примечание
		MF		F				
		%	г/л	мг/л				
Фториды металлов MF — группы Ia								
LiF	18	0.26	2.7	—	—	Mylius, 1897 Carter, 1928 Fredenhagen u. Cadenbach, 1930 Fajans, 1931		
	25	—	1.51	1110	—			
	?	—	2.60	—	—			
	25	0.132	—	—	—			
NaF	15	3.85	—	—	—	Fremy, 1856 Mylius, 1897 Ditte, 1896 Clarke, 1919 Carter, 1928 Fajans, 1931 Campbell a. Campbell, 1939	Система NaF—HF— —H ₂ O	
	18	4.22	—	—	—			
	21	4.04	—	—	—			
	25	4.03	—	—	—			
	25	—	40.54	18340	—			
	25	4.03	—	—	—			
	25	—	37.70	—	—			
NaF·HF	0	0.32*	—	—	15.30	Тананаев, 1938, 1941	»	
	20	1.46*	—	—	12.60	То же		
	40	2.58*	—	—	10.94	»		
KF	18	48.0	—	—	—	Mylius, 1897 Ditte, 1896 Fredenhagen u. Cadenbach, 1930	Метод электро- проводности. Система KF—KCl— —H ₂ O	
	21	49.1	—	—	—			
	?	—	380	—	—			
KF·2H ₂ O	25	—	495	—	—	Campbell a. Campbell, 1939	»	
3KF·4HF	0	9.86**	—	—	64.13	Тананаев, 1938, 1941		
	20	17.45**	—	—	64.12	То же		
	40	26.25**	—	—	60.54	»		
RbF·H ₂ O CsF	18	75.06	—	—	—	Lannung, 1934 » 1934		
	18	85.36	—	—	—			

* Минимальные растворимости NaF в системе NaF—HF—H₂O.** Минимальные растворимости KF в системе KF—HF—H₂O.

Фторид	t° C	Растворимость в H ₂ O			% HF	Автор и год работы	Примечание
		MF + MF ₂		F			
		%	г/л	мг/л			

Фториды металлов группы Ib одновалентных тяжелых металлов*

AgF	15	57.5	—	—	—	Gore, 1870	
-----	----	------	---	---	---	------------	--

Фториды металлов группы IIa

MgF ₂	}	0.3	9.04·10 ⁻³	0.0904	—	—	Kohlrausch, 1909	
		18	8.74·10 ⁻³	0.0874	—	—	Kohlrausch, 1909	
		27	8.41·10 ⁻³	0.0841	—	—	Kohlrausch, 1909	
		25	—	0.130	80	—	Carter, 1928	
CaF ₂ крист.	}	0.05	1.31·10 ⁻³	—	6.37	—	Kohlrausch, 1909	Косвенный метод электропроводности водных растворов
		16.08	1.48·10 ⁻³	—	7.20	—	Kohlrausch, 1909	
		18.00	1.50·10 ⁻³	—	7.30	—	Kohlrausch, 1909	
		26.59	1.60·10 ⁻³	—	7.79	—	Kohlrausch, 1909	
		40.00	1.67·10 ⁻³	—	8.13	—	Kohlrausch, 1909	
CaF ₂ коллоидн. синт.	}	17.47	1.62·10 ⁻³	—	—	—	Kohlrausch, 1909	
		18.80	1.63·10 ⁻³	—	—	—	Kohlrausch, 1909	
		26.11	1.72·10 ⁻³	—	—	—	Kohlrausch, 1909	
CaF ₂ кальцинированный 800°	}	18.00	1.80·10 ⁻³	0.018	—	—	Auméras, 1927	Среднее из 3 опытов
		18	1.51·10 ⁻³	0.0151	7.40	—	Mougnaud, 1931	
CaF ₂ свежеосажденный 100°	}	31	1.83·10 ⁻³	0.0183	8.91	—	» 1931	Среднее из 4 опытов
		206— —210 (автоклав)	2.96·10 ⁻³	0.0296	14.41	—	Thugutt, 1936	
SrF ₂	}	0.26	1.135·10 ⁻²	0.1135	—	—	Kohlrausch, 1909	
		17.38	1.171·10 ⁻²	0.1171	—	—	Kohlrausch, 1909	
		18.00	1.173·10 ⁻²	0.1173	—	—	Kohlrausch, 1909	

* В отношении растворимости галоидных солей этих элементов имеет место интересная закономерность: их растворимость растет с уменьшением атомного веса галоида; фториды как раз обладают максимальной растворимостью, что уже одно предопределяет их отсутствие как минералов в осадочных породах.

Фторид	t° C	Растворимость в H ₂ O			% HF	Автор и год работы	Примечание
		MF ₂		F			
		%	г/л	мг/л			
BaF ₂	17.2	—	1.603	—	—	Kohlrausch, 1909 Kohlrausch, 1909 Carter, 1930	Следует учесть работу И. В. Тананаева и С. Н. Чрелашвили «О растворимости CaF ₂ , MgF ₂ , BaF ₂ и SrF ₂ »
	18	—	1.605	—	—		
	25	—	1.21	260	—		

Фториды металлов группы IIb и другие двухвалентные металлы

ZnF ₂	20	—	16.0	—	—	Kohlrausch, 1909 Carter, 1928 Kurtenacker, 1933	Тв. фаза ZnF ₂ ·4H ₂ O
	25	—	15.46	3280	—		
	20	—	16.2	—	—		
CdF ₂	25	ок. 4.3	43.6	—	—	Jaeger, 1901 Carter, 1928 Kurtenacker, 1933 Kurtenacker, 1933	
	25	—	6.22	1570	—		
	20	—	40.6	—	—		
	25	—	43.5	—	—		
HgF ₂	—	—	—	—	—	—	Заметный гидролиз
CuF ₂	25	0.075	0.750	280	—	Carter, 1928 Kurtenacker, 1933	Система CuF ₂ —HF— —H ₂ O
	20	—	—	—	—		
MnF ₂	25	1.860	1.860	760	—	Carter, 1928	
CoF ₂	20	—	13.3	—	—	Costachescu, 1911 Carter, 1928 Kurtenacker, 1933	Система CoF ₂ —H ₂ O
	25	—	14.15	5540	—		
	20	—	13.60	—	—		
NiF ₂	25	—	40.30	15840	—	Carter, 1928 Kurtenacker, 1933 Kurtenacker, 1933	Тв. фаза NiF ₂ —4H ₂ O
	10	2.49	—	—	—		
	20	2.50	—	—	—		

Фторид	t° C	Растворимость в H ₂ O			% KF	Автор и год работы	Примечание
		MF		F			
		%	г/л	мг/л			
Фториды трехвалентных металлов							
Fe ^{III} F ₃ *	25	2.30	—	—	0.52	Тананаев и Дейчман, 1945, 1946	Твердая фаза FeF ₃ ·H ₂ O + FeF ₃ ·2KF·H ₂ O 4FeF ₃ ·11KF·12H ₂ O
	25	0.005	—	—	2.89		
	Fe ^{III} F ₃	25	0.001	—	—	4.00	
AlF ₃	25	—	—	3790	5.59	Carter, 1928 Тананаев и Абилов, 1942; Тананаев и Лельчук, 1947	
	25	—	—	—	—		
MnF ₂	25	—	1.860	—	—	Carter, 1928	

* Минимальная растворимость в системе (выборочно) FeF₃-KF-H₂O.

солей и даже свободных гидроокисей металла. Наиболее устойчив к гидролизу Mn^{III}F₃. Нагревание способствует гидролизу.

С этой точки зрения вышеприведенные цифры растворимости фторидов Fe^{III} и Al (Картер) требуют серьезного уточнения. Так, например, из работ И. В. Тананаева и Э. Дейчман (1945) видно, что растворимость Fe^{III}F₃ в химически чистой H₂O при 25° достигает 560%, в то время как в присутствии 1% NaF падает до 0.0004% (4 мг/л FeF₃), ввиду образования комплексной труднорастворимой соли 2FeF₃·5NaF и влияния избытка одноименного фтор-иона (NaF).

В системе FeF₃ — KF — H₂O при 25° C имеем, например, следующие равновесные точки (выборочно):

% FeF ₃	% KF	Донная фаза
2.30	0.52	FeF ₃ ·3H ₂ O + 2KF·FeF ₃ ·H ₂ O 11KF·4FeF ₃ ·12H ₂ O
0.005	2.89	
0.001	4.00	

Близкие к этому соотношения имеют место для AlF₃ (Тананаев и Лельчук, 1947).

Фториды металлов группы IV. Галоидные соединения четырехвалентных металлов в водных растворах еще более неустойчивы, чем соли металлов группы III. Их синтез обычно ведется сухим путем. Исключение представляют элементы нижних периодов (VI, VII), с высоким атомным весом, например свинец (VI период, порядковый номер 82). Растворимость фторида свинца PbF₄ при разных температурах такова:

t° C	% PbF ₂	г/л PbF ₂	мг/л F	Автор и год работ
9	5.98·10 ⁻²	ок. 0.598	—	Kohlrausch, 1909
18	6.41·10 ⁻²	—	—	» 1909
26.6	6.91·10 ⁻²	—	—	» 1909
25	—	0.66	100	Carter, 1928

Фториды металлов групп V — VIII очень мало изучены.

1. Комплексные соединения фторидов

Фториды и вообще галогиды металлов III, IV и более высоких групп обладают развитой способностью к образованию разнообразных комплексных соединений, из которых в первую очередь отметим соединения типа: $xMF \cdot RF_3$, где R = Al, Fe⁺⁺⁺, Cr; M = Na, K; x = 3, 2 или 1.

Такое строение имеет природный минерал криолит и ряд других минералов этой группы.

В воде эти соединения мало растворимы и, повидимому, частично гидролизуются.

Приведем имеющиеся литературные данные.

Фторид	t° C	%	г/л	Автор и год работы
Li ₃ AlF ₆	20	1.070	—	Weinland u. Köppen, 1899; Carter, 1928
Na ₃ AlF ₆ (криолит)	—	0.411	—	Treadwell a. Köhl, 1926
	20	0.285	151	Тананаев, 1939
K ₃ AlF ₆	20	1.580	—	Тананаев, 1932
Ca ₃ (AlF ₆) ₂	—	Легко растворим	—	»
5NaF·2Fe ⁺⁺⁺ F ₃	—	—	—	Тананаев и Дейчман, 1945

Следует еще раз подчеркнуть, что вышеуказанные цифры растворимости фторидов относятся к химически чистой H₂O (как растворителю).

В случае наличия в системе одноименных ионов растворимость солей может сильно изменяться. Так, для криолита в 1947 г. опубликована экспериментальная работа И. В. Тананаева и Ю. Л. Лельчук по системе AlF₃ — NaF — H₂O при 25° C, по которой равновесная растворимость AlF₃ в этой системе отвечает следующим величинам (выборочные фигуративные точки):¹

% AlF ₃	% NaF	Донная фаза	Примечание
—	0	—	«Выдержка» систем от 8 до 12 часов при непрерывном перемешивании
0.5284	0.060	11NaF·4AlF ₃ (криолит)	
0.00088*	0.880		
0.0011	1.276		
—	1.381	11NaF·4AlF ₃ + 3NaF·AlF ₃	
—	1.381	Поле 3NaF·AlF ₃	

* Соответствует около 8.8 мг/л AlF₃.

¹ См. ранее опубликованную расчетно-теоретическую работу по этой системе И. В. Тананаева и Ш. Талипова (1939).

Анализируя образцы кристаллов природного гренландского криолита и синтетического, авторы приписывают криолиту формулу $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$, а не обычно принимаемую $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Подобное утверждение, основанное на чисто балансово-аналитических расчетах по F, представляется нам во всяком случае преждевременным.

Если учесть выявленную и подчеркнутую нами закономерность высоко-развитого изоморфизма фтор-иона и гидроксил-иона в природных минералах (ср. фиг. 4), с одной стороны, и только что опубликованную работу Ковлея и Скотта (Cowley a. Scott, 1948) о развитой способности фтористого алюминия к образованию основных фторидов алюминия — типа $\text{AlF}(\text{OH})_2$ и $\text{AlF}_2(\text{OH})$ — с другой стороны, брутто-формула криолита $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ может быть с вероятностью сбалансирована в формулу $12\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot \text{AlF}_2(\text{OH})$ или $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_2(\text{OH})$.

В осадочных породах эти соединения неустойчивы; минералы группы криолита приурочены к зонам пневматолитизации.

2. Соли фтористоводородных четырехвалентных металлов

Для полноты обзора представляют известный интерес соли фтористоводородных кислот четырехвалентных металлов, из которых наиболее распространенной и изученной является группа H_2MF_6 , где Me = Si, Ti, Zr и др., а водород замещен металлами I и II групп.

Кремнефториды щелочей безводны, наименьшей растворимостью обладает K-соль. Растворимость кремнефтористых металлов II группы убывает от легких металлов к тяжелым; минимальную растворимость в воде имеет кремнефторид Ba.

Фторид	t° C	%	г/л	Автор и год работы
Na_2SiF_6	0		4.350	Carter, 1930
»	20		7.330	» 1930
K_2SiF_6	0		0.770	» 1930
Хиратит	16		1.320	» 1930
CaSiF_6	—		105.8	Carter, 1930
BaSiF_6	0		0.150	» 1930
»	16		0.190	» 1930
»	25		0.250	» 1930
CuSiF_6	20	59.08 + 0.11		Wortington, 1931
ZnSiF_6	20	49.94 + 0.23		
MgSiF_6	20	37.94 + 0.29		

По титанофторидам определения растворимости произведены в 1931—1932 гг. Гинзбергом:

Фторид	t° C	% фторида	Автор и год работы
Li ₂ TiF ₆	20—22	480	Ginsberg, 1931
Na ₂ TiF ₆	—	65+5	» 1931
K ₂ TiF ₆	—	12+1	» 1932
Rb ₂ TiF ₆	—	8+1	» 1931
Cs ₂ TiF ₆	20—22	25+1	» 1931—1932

Как видно из таблицы, титанофториды более растворимы, чем соответствующие кремнефториды, и поэтому для наших целей представляют мало интереса (не встречаются как минералы в осадочных породах).

Выводы

Из всех исследованных фторидов минимальной растворимостью в воде обладает CaF₂ (флюорит).

Фториды остальных металлов и металлоидов обладают значительно большей растворимостью, что и объясняет универсальность концентрации фтора в осадочных породах, преимущественно в форме двух минералов (фторапатит и флюорит).

Из фторсодержащих минералов среди осадочных пород известны следующие немногие виды:

№ п/п	Минералы	Фаши		
		Морские		Континентальные (соленые озера)
		норм. соленые	засоленные	
1	Апатит	+	—	—
2	Флюорит CaF ₂	—	+	—
3	Селлаит MgF ₂	—	+?	—
4	Шайерит	Гр. сульфатогалондов	—	+
5	Сульфогалит		—	—
6	Флюоборит		—	+?

III. РАСТВОРИМОСТЬ ФЛЮОРИТА В ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ВОДЕ — ПОЛИТЕРМА

1. Характеристика и подготовка флюорита

Для опытов был взят чистый крупнокристаллический флюорит из коллекции Минералогического института АН СССР из района Таджикской ССР. Измельченный в агатовой ступке и просеянный сквозь сито в 0.25 мм, флюорит в количестве 100 г обрабатывался в стакане соляной кислотой (4 мл HCl 37.23% доводилось до 100 мл H₂O) при тщательном перемешивании, отстаивался 1/2 часа, и затем раствор над осадком сливался. Операция повторялась два раза, после чего осадок CaF₂ промывался

декантацией дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl^- (проба AgNO_3); затем осадок высушивался в сушильном шкафу при 30°C . Промытый и высушенный CaF_2 отвешивался по 10 г CaF_2 в бутылки и заливался дистиллированной водой в количестве 200 мл. Во всех опытах $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 20$. Бутылки ставились в термостат на болтушку (для более быстрого достижения равновесия); время от времени брались пробы жидкой фазы, которые и анализировались на содержание фтора.

Во всех наших опытах фтор в растворах определялся колориметрически, циркон — ализариновым методом Бер-Томпсона и Тейлора, в ряде случаев с предварительной отгонкой фтора по Виллард-Винтеру.

2. Сравнительная растворимость щелочноземельных фторидов

По данному вопросу в литературе имеется вообще сравнительно ограниченное число работ. Приводим главнейшие из них, применительно, главным образом, к интересующему нас объекту — флюориту.

А. Растворимость

В табл. 3 приводим цифры работ Кольрауша (Kohlrausch, 1909) и Кемпбелла (Campbell а. Campbell, 1939) по растворимости флюорита.

Таблица 3

Растворимость фторидов в химически чистой воде
(сравнительная таблица)

Фторид	% сод. F	t° C	Концентрация фтор-ида, мг/л	Концентрация фториона, мг/л	Автор и год работы	Метод
CaF_2 прир.	48.67	18	15.0	7.3	Кольрауш, 1908	Электропроводность
» синт.	48.67	18.8	16.3	—	» 1908	»
MgF_2	60.98	18	87.4	53.3	» 1908	»
SrF_2	—	—	—	—	—	—
BaF_2	17.98	25	1910	343.4	Кемпбелл, 1939	Хим. анализ
NaF	45.24	25	37 700	—	» 1939	» »
KF	—	25	495 000	—	» 1939	» »

Из табл. 3 видно, что в ряду щелочных и щелочноземельных фторидов минимальной растворимостью обладает CaF_2 ; фториды магния, стронция и бария обладают гораздо большей растворимостью, вследствие чего обычно и не встречаются в осадочных толщах.

Б. Фактор температуры

Зависимость растворимости фторидов от температуры изучена в работе Кольрауша (Kohlrausch, 1909) для CaF_2 и MgF_2 , частично польским минералогом Тугуттом и в 1944 г. экспериментально изучена нами. Результаты сведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что растворимость CaF_2 заметно растет с повышением температуры; зависимость практически прямолинейна:

$$\left. \begin{array}{l} \pm 0.190 \text{ мг/л } \text{CaF}_2 \text{ на } \pm 1^\circ \text{C} \\ \text{или } \pm 0.092 \text{ » } \text{F} \text{ » } \text{ » } \end{array} \right\} \text{ для интервала } 0 - 26^\circ \text{C}$$

Растворимость CaF_2 и MgF_2 в химически чистой воде (в мг/л) как функция температур

t° C	CaF ₂ кристалл.		CaF ₂ синт.	MgF ₂	Автор и год работы
	CaF ₂	F	F	F	
0.05	13.1	6.37	—	90.4	Кольрауш, 1909 » 1909 » 1909 » 1909 » 1909 » 1909 » 1909 » 1909
16.1	14.8	7.20	—	—	
17.5	—	—	16.2	—	
18.0	15.0	7.3	—	87.4	
18.8	—	—	16.3	—	
26.1	—	—	17.2	—	
26.6	16.0	7.79	—	—	
27.0	—	—	—	84.1	
40.0	16.7	8.13	—	—	
100	—	30.0	—	—	Казакон
206—210	29.6	14.41	—	—	Thugutt, 1936

Для высокотемпературных гидротерм растворимость CaF_2 может удваиваться (Тугутт).

Весьма любопытно, что в отличие от флюорита растворимость MgF_2 по мере повышения температуры заметно снижается.

В работах Омера (Auméras, 1927) и Муньо (Mougnaud, 1931) приведены цифры растворимости CaF_2 в H_2O , близкие к данным Кольрауша (см. табл. 5).

Таблица 5

Растворимость CaF_2 в химически чистой воде
(сводка литературных данных)

Автор и год работы	Растворимость			Примечание
	t° C	CaF ₂ мг/л	F мг/л	
Кольрауш, 1893	18	14	6.82	} Осажденный «желатинозный» CaF_2 } Измельченный флюорит (минерал)
» 1908	17.5	16.2	7.88	
» 1908	18.8	16.3	7.93	
» 1908	26.1	17.2	8.37	
» 1908	0.05	13.1	—	
» 1908	16.1	14.8	—	
» 1908	18.0	15.0	—	
» 1908	26.6	16.0	—	
» 1908	40.0	16.7	—	
Омера, 1927	25	18	8.77	} Свежеосажденный } По методу растворения } По методу кристаллизации
Муньо, 1931	18	18.3	8.91	
Иенсен, 1937	—	14.3	7.20	
» 1937	—	16.4	7.98	

Интересной для нас работой является опубликованная в 1947 г. работа Иенсен, в которой автор вполне правильно дает две цифры растворимости—

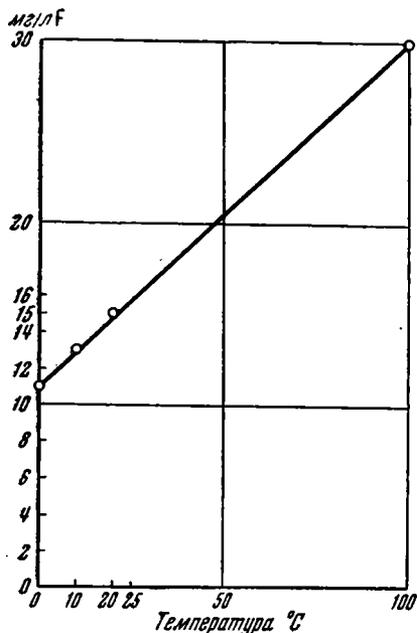
одну по «методу растворения», другую — по «методу кристаллизации» из пересыщенного раствора [смешение водных растворов HF и $\text{Ca}(\text{OH})_2$] (см. табл. 5). Само определение концентрации равновесных растворов ведется им по методу электропроводности. В этих опытах крупность частиц осажденного CaF_2 была порядка 1—2 микрона.

3. Политерма растворимости кристаллического CaF_2 в химически чистой воде

Нами поставлены опыты растворимости природного CaF_2 в химически чистой воде при температурах 0, 10, 20 и 100° С. В опыте № 5 и 6 особо учтено влияние прибавки порошкообразного CaCO_3 . Продолжительность выстаивания опытных сосудов доходила до 130 суток.

Результаты сведены в табл. 6 и фиг. 1.

Наши опыты дают растворимость флюорита в химически чистой воде от 11 мг/л F при 0° до 15 мг/л F при 20° и 30 мг/л F при 100° С. Цифры, определенные Кольраушем косвенным методом по электропроводности, почти вдвое занижены.



Фиг. 1. Растворимость кристаллического CaF_2 в химически чистой воде при температурах от 0 до 100° С.

4. Опыты определения растворимости аморфного осажденного CaF_2

В литературе имеется ряд работ, указывающих на большую растворимость высокодисперсного CaF_2 (осажденного, аморфного) по сравнению с кристаллическим природным флюоритом.

Патерна и Маццучелли (Paterna et Mazzuchelli, 1904) указывают, что растворимость гидрозольных и гидрогельных частиц относится как 2.2 : 1, если соотношение их радиусов = 1 : 10.

Кольрауш (Kolhrausch, 1909) также отмечает это явление:

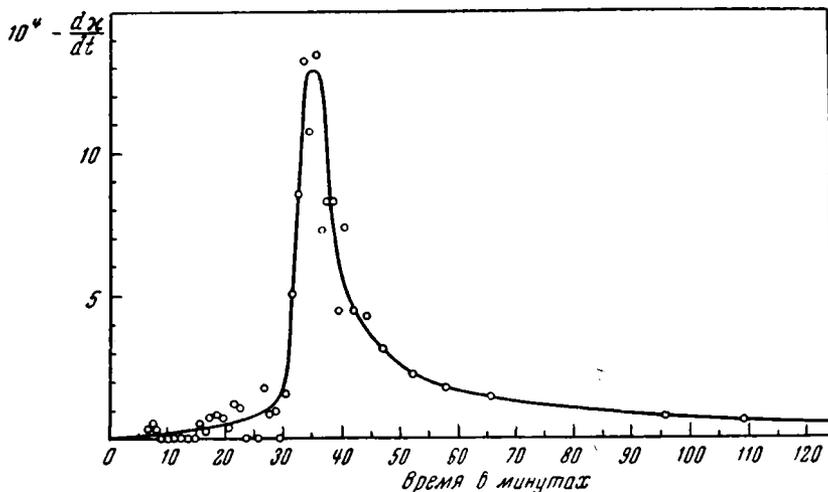
t° С	% CaF_2	
	Кристаллический	Синтет. коллоидальный
18	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$
26.5	$1.60 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$

Наши попытки определить растворимость имевшегося в нашем распоряжении препарата высокодисперсного осажденного CaF_2 не увенчались успехом, так как данная система $\text{H}_2\text{O} - \text{CaF}_2$ давала устойчивый не фильтрующийся гидрозоль.

Растворимость кристаллического флюорита в химически чистой воде при $t^{\circ} = 0-10-20-100^{\circ} \text{C}$ (А. В. Казаков и Е. И. Соколова). Измельчение — 0.20 мм, $T : Ж = 1 : 20$

Продолжительность опыта в сутках	Опыт 1 $t^{\circ} = 0^{\circ} \text{C}$	Опыт 2 $t^{\circ} = 10^{\circ} \text{C}$	Опыт 3 $t^{\circ} = 20^{\circ} \text{C}$	Опыт 4 $t^{\circ} = 100^{\circ} \text{C}$	
	F' мг/л	F' мг/л	F' мг/л	Продолж. кипячения	F' мг/л
10	10	9	—	30 мин.	20
20	11	9	12	1 час	27
30	12	9	—	2 часа	27
40	12	—	16	4 часа	30
50	—	13	16	6 часов	30
60	—	11	16		
70	—	12	—		
90	—	—	15		
100	—	13	—		
125	—	13	—		
140	—	13	—		
4 часа (кипячение)	—	—	—		
Среднее равновесие	11	13	15		30
Соотв. кол. СаО * (расчетно)	16.2	19.2	22.1		44.2

* Для 25°C расчетно: 15.9 мг/л F и соответственно 23.5 мг/л СаО.



Фиг. 2. Кинетика кристаллизации CaF_2 из пересыщенных растворов (по Towborg-Jensen, 1937).

IV. ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ ФЛЮОРИТА

В литературе имеется значительное количество работ о влиянии кальциевых солей на растворимость CaF_2 . Изучались главным образом хлориды кальция; весьма мало данных имеется о роли гипса и нет указаний

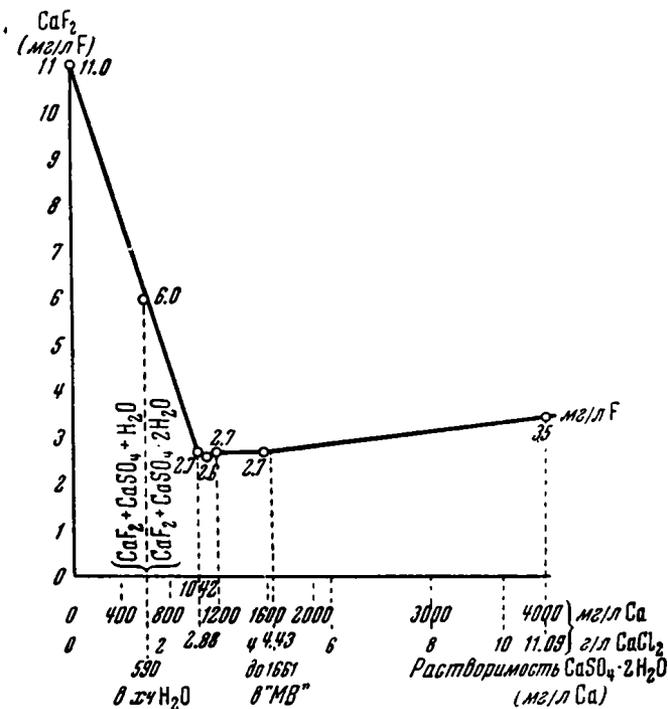
на роль бикарбоната кальция. Вызываемое кальциевыми солями снижение растворимости флюорита отображает известный общий закон о влиянии одноименных ионов.

1. Влияние CaCl_2 на растворимость флюорита

Наиболее ранние данные о влиянии CaCl_2 на снижение растворимости CaF_2 имеются в описании классического метода Розе весового определения фтора в форме CaF_2 .

Патерно и Маццучелли (Paterno et Mazzuchelli, 1904) указывают на аналогичное влияние CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Динвидди (Dinwiddie, 1916) рекомендует при анализе растворов на фтор осаждать F-ионы посредством порошка гипса.



Фиг. 3. Влияние кальциевых солей на растворимость CaF_2 : система $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (по Treadwell а. Köhl, 1926).

Тредвелл и Коль (Treadwell а. Köhl, 1926) впервые опубликовывают цифры растворимости CaF_2 в водных растворах CaCl_2 (см. табл. 7 и фиг. 3).

Минимальная растворимость CaF_2 отвечает C г-моль/л = 0.027, что соответствует $0.027 \times 40.08 = 1.0822$ г/л Ca^{++} (или 1.515 г/л CaO).

Карриер и Руанэ (Carrière et Rouanet, 1929) в своей работе сообщают о методике весового определения фтора в форме CaF_2 в присутствии CaCl_2 при температуре кипения; при этом концентрация CaCl_2 в осаждаемой системе при рецептуре авторов равна 6.937 г/л CaCl_2 , или 3.505 г/л CaO (против рекомендуемой Тредвеллом оптимальной концентрации 1.515 г/л CaO).

Растворимость CaF_2 в водных растворах CaCl_2 (Treadwell а. Köhl, 1926)

Пересчеты А. В. Казакова

Ca ^{..} в С моль/л	0.00026	0.026	0.028	0.030	0.040	0.100
$\frac{F_0'}{F'}$	1	4.1	4.2	4.1	4.1	3.2
мг/л Ca ^{..} мг/л CaO	10.4 14.56	1042 1459	1122 1571	1202 1683	1603 2244	4008 —
мг/л Ca ^{..} (в форме CaCl_2)	0	1040	1120	1200	1600	4005
мг/л F'	11.0	2.68	2.62	2.68	2.68	3.44
г/л CaCl_2	0	2.88	3.10	3.32	4.43	11.09

Примечание. С моль/л — избыток (пересыщение) Ca^{..} ионов в г-моль/л (за счет прибавки CaCl_2); F_0' — концентрация ионов в растворе CaF_2 в химически чистой H_2O ; F' — концентрация ионов в растворе CaF_2 в присутствии CaCl_2 .

2. Влияние $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и HF на растворимость флюорита (система $\text{CaO}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$, изотерма 25° С)

Экспериментальных работ по системе равновесий $\text{CaO} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ в литературе не имеется. Изучались лишь отдельные фрагменты этой системы; кроме определения растворимости CaF_2 в H_2O (см. выше, стр. 20), имеется также указание о том, что в присутствии HF растворимость CaF_2 сильно понижается, доходя до величин менее чем 0.01% CaF_2 ; однако каких-либо других цифр авторы не приводят.

В 1937 и 1939 гг. А. В. Казаков изучает систему $\text{CaO} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25° С, а в 1949 г. фторапатитовую систему. Результаты (27 опытов) сведены на фиг. 4 настоящей работы и фиг. 2 работы А. В. Казакова «Фторапатитовая система равновесий...», помещенной в данном выпуске (см. стр. 14).

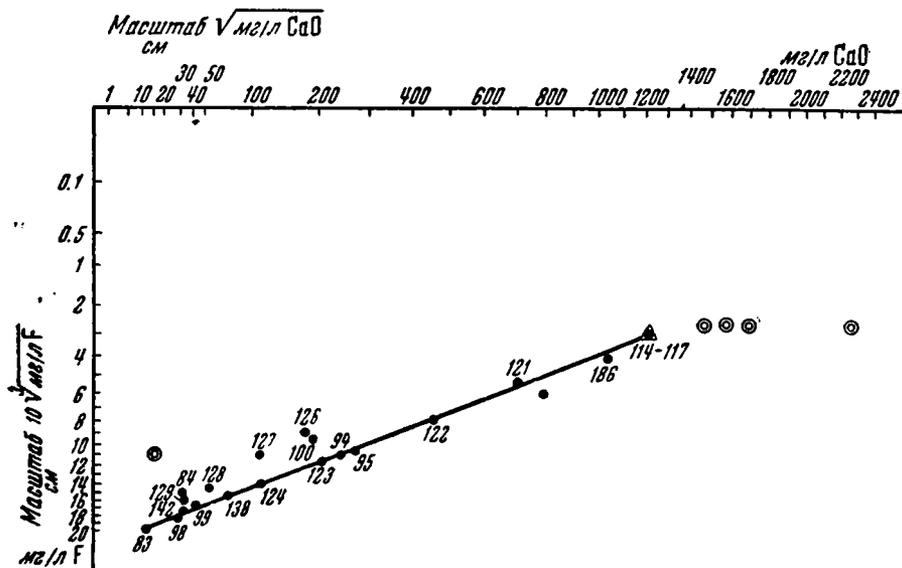
Микротекстура донного осадка CaF_2

Донными осадками в изученном нами отрезке системы $\text{CaO} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ являются две фазы: CaF_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Микроструктура этого осажденного CaF_2 (при 25° С) весьма любопытна.

На основании работы А. В. Казакова и Е. И. Соколовой (1949) порядок смешения реактивов [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HF}$], в отличие от системы с P_2O_5 , не оказал заметного влияния на микротекстуру осадка CaF_2 . Это обстоятельство мы ставим в связь с тремя особенностями процесса кристаллизации CaF_2 в нашей системе: а) растянутый латентный период кристаллизации — ср. фиг. 2; б) слабо развитые адсорбционные свойства (см. ниже) по отношению к ионам Ca и F; в) отсутствие в системе какого-либо другого фторида, кроме CaF_2 .

Что же касается заданной скорости кристаллизации, то последняя, как и следовало ожидать, оказывала заметное влияние на степень дисперсности CaF_2 , что видно из следующей ориентировочной таблички:

№ опыта	Заданная скорость кристаллизации (25° С) мг/л CaF_2 в 1 час	Размер зерен осадка CaF_2 м	Седиментация и способность к расфилтровке
85	14.6	1—2	Хорошо оседает и дает четкую, резкую дебаеграмму Коллоидальный, не оседает
98	79—36	1—2	
84	800—2000	0.5	



Фиг. 4. Влияние кальцевых солей на растворимость CaF_2 : системы $\text{CaF}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С и $\text{CaF}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С.

Второй специфически характерной чертой осадков CaF_2 в системе $\text{CaO} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ является полное отсутствие агрегации отдельных зерен, что резко отличает его от осадков фосфата кальция.

3. Влияние гипса и кальцита на растворимость флюорита

В 1945 г. нами изучалась система $\text{CaF}_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Результаты исследований показали, что присутствие гипса снижает растворимость флюорита. Опыты были поставлены одновременно как по методу растворения, так и по методу кристаллизации CaF_2 . В последнем случае система $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ подвергалась пересыщению (предварительное 2-часовое кипячение с доведением содержания F до 30 мг/л), после чего засыпался гипс. В обоих случаях были получены вполне сравнимые результаты (табл. 8): в опытах с растворением 6 мг/л F, а в опытах с кристаллизацией 8 мг/л F, в то время как растворимость флюорита в химически чистой H_2O без гипса давала 12—15 мг/л F. Минимальная растворимость флюорита (6 мг/л F) соответствует насыщенному раствору гипса.

Растворимость CaF_2 в насыщенном растворе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T:Ж = 1:20$, $t^\circ = 10^\circ \text{C}$)
(А. В. Казаков и Е. И. Соколова, 1949)

Продолжительность опытов в сутках	pH	мг/л F	Продолжительность опытов в сутках	t° C	pH	мг/л F	
Опыт № 5 (метод растворения CaF_2)			Опыт № 6 (метод кристаллизации CaF_2)				
9	6.77	6	Предварит. 2-час. кипяч. CaF_2 в H_2O	100	6.93	25	
12	6.77	6		7	10	6.93	8
18	6.77	6		13	10	7.36	—
25	6.77	5		21	10	7.36	—
30	6.77	7		35	13	—	7
64	6.77	6		50	14	7.36	8
66	6.77	6		—	—	—	—
Среднее	—	6	Среднее . . .	—	—	8	

Далее нами изучалось совместное влияние гипса и кальцита, с одной стороны (опыт № 7), и гипса, кальцита и CO_2 (опыт № 8) — с другой. Оба опыта велись по методу кристаллизации. В опыте № 9 в систему $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ пропускалась в течение 9 часов CO_2 ; pH системы был равен 6.71.

Подщелачивание системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по индикатору фенолфталеин доводилось до pH 8.20 и поддерживалось на этой величине — см. табл. 9 и фиг. 4.

Таблица 9

Влияние гипса и кальцита (опыт № 7) и гипса, кальцита и $+\text{CO}_2$ (опыт № 8) на растворимость CaF_2 в химически чистой H_2O
(ИГН АН СССР, 1945)

Продолжительность опыта	T: Ж	t° C	pH	F мг/л	Продолжительность опыта	T: Ж	t° C	pH	F мг/л
Опыт № 7					Опыт № 8				
2 часа	1:20	100	6.77	25	2 часа	1:20	100	6.77	25
7 суток	1:20	10	8.20	12	12 суток	1:20	10	7.60	10
13 »	1:20	10	7.94	12	20 »	1:20	10	7.94	10
21 »	1:20	10	8.20	12	35 »	1:20	13	8.20	6
35 »	1:20	13	—	8.5	50 »	1:20	14	7.94	6
50 »	1:20	14	7.36	8	—	—	—	—	—

Опыты № 7 и 8 также обнаруживают пониженную растворимость флюорита в присутствии гипса и кальцита в донной фазе (влияние одноименного иона кальция).

4. Общие выводы

1. Кальциевые соли (CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) снижают растворимость CaF_2 в воде, в полном согласии с правилом влияния одноименных ионов.

2. В первом приближении растворимость CaF_2 падает пропорционально увеличению в составе катионов кальция — см. фиг. 4.

3. Минимальные, экспериментально полученные цифры растворимости CaF_2 в водных растворах кальциевых солей:

Таблица 10

Растворимость CaF_2 в водных растворах кальциевых солей

Соли	Концентрации CaO , мг/л,	$t^\circ \text{C}$	Растворимость CaF_2 , мг/л	Метод определения	Автор и год
CaCl_2	1456 — 2240		2.68		Treadwell a. Köhl, 1926
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	711	25	5.3	Метод кристаллизации	Казаков, 1937
	1211.7	25	2.6		
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	Насыщ. раствор гипса	10	6.0	Метод растворимости и кристаллизации	Казаков и Соколова, 1949

* По данным П. П. Будникова (1933), растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в химически чистой воде такова:

Температура	0°	18°	24°	32°	38°	41°	90°	Примечание
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.41	2.59	2.65	2.69	2.72	2.69	2.22	Пересчеты на ионы и окислы А. В. Казакова
мг/л Ca	561.0	603.0	—	—	—	—	—	
мг/л CaO	784.7	843.3	862.8	875.8	885.6	—	—	
мг/л SO_4''	1344.2	1444.7	—	—	—	—	—	

V. ВЛИЯНИЕ НАТРОВЫХ СОЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ ФЛЮОРИТА

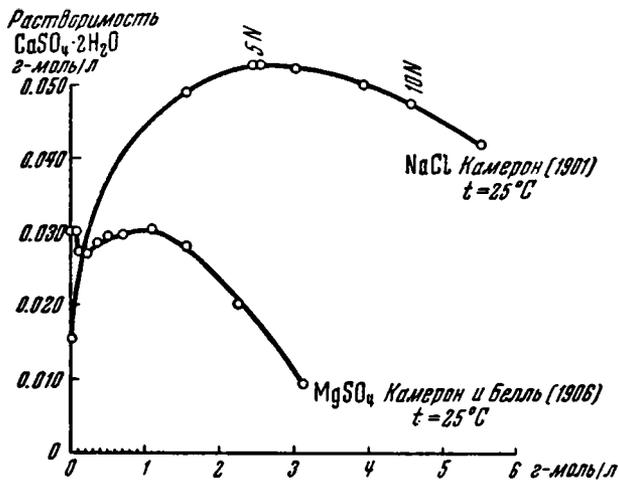
Влияние натровых солей на растворимость флюорита гораздо сложнее, чем солей кальция, где основным фактором является влияние одноименного катиона кальция. Для наших целей, естественно, главный интерес представляют хлорид и сульфат натрия, как основные преобладающие формы щелочных солей в природных водах.

1. Система $\text{CaF}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

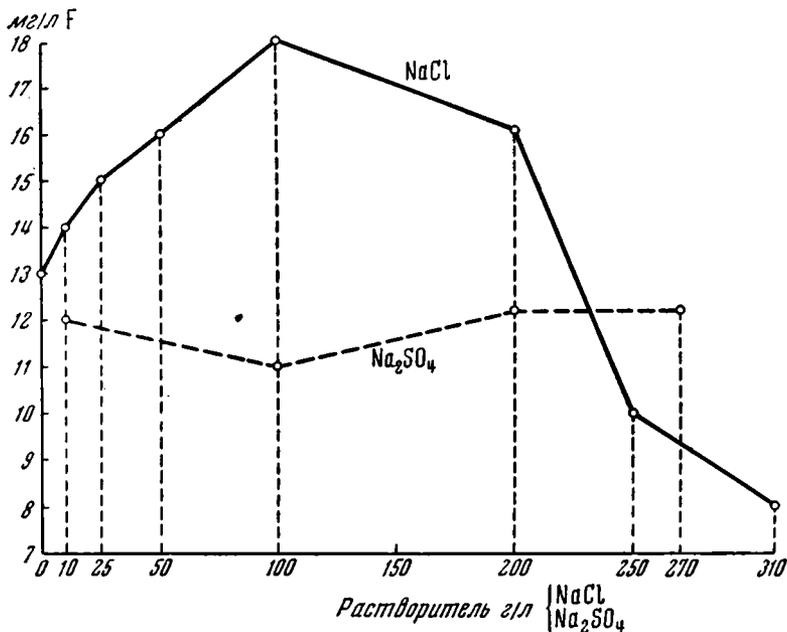
Прямых работ по изучению влияния водных растворов NaCl на растворимость CaF_2 в литературе не имеется. Косвенный интерес представляют все же работы Камерона (Cameron, 1901), Орлова (1902) и Вант-Гоффа по системе $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, а также работа Камерона и Белля (Cameron a. Bell, 1906) по системе $\text{CaSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (фиг. 5).

Введение в систему NaCl вначале повышает растворимость гипса. При концентрации 2.5 моль/л NaCl (или 146.1 г/л NaCl) наступает

максимальная растворимость сульфата кальция (в 3.5 раза выше его растворимости в чистой воде); при дальнейшем увеличении концентрации NaCl растворимость сульфата кальция понижается.



Фиг. 5. Влияние натровых солей на растворимость CaF_2 : влияние NaCl и MgSO_4 на растворимость гипса.



Фиг. 6. Влияние натровых солей на растворимость CaF_2 : система $\text{CaF}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 10°C и система $\text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 14°C .

Нами изучалась растворимость CaF_2 в водных растворах NaCl различной концентрации — от 10 до 300 г/л NaCl, при температуре около 10°C (табл. 11), причем было также обнаружено, что с увеличением концентрации NaCl растворимость флюорита постепенно увеличивается (фиг. 6) и достигает максимума (около 18 мг/л F) при содержании 100 г/л NaCl.

Дальнейшее увеличение концентрации NaCl приводит к снижению растворимости флюорита, доходящей до 8 мг/л F в поле насыщения галитом.

Т а б л и ц а 11

Влияние NaCl на растворимость флюорита.
Т : Ж = 1 : 20; t° = 10°С; рН = 7.0 ± 0.10

№ опыта	Продолжительность опыта в сутках	Равновесные концентрации	
		NaCl	CaF ₂
		г/л	мг/л F
1	2	3	4
—	30	0	13
9	—	10	14
10	70	25	15
11	120	50	16
11—К*	60	50	16
12	38	100	18
14	70	200	16
14—К*	99	200	17
15	50	250	10
16	36	300	8

* Опыты по методу кристаллизации CaF₂ из пересыщенных (предварительный нагрев системы до 100°С) растворов.

Количество мг/л F определялось во всех опытах отгоном, с последующим циркон-ализариновым методом колориметрии.

2. Система CaF₂—Na₂SO₄—H₂O

В отличие от NaCl, сульфат натрия не оказывает заметного влияния на растворимость CaF₂. Поставленные нами 5 опытов с концентрациями водных растворов 10—25—100—200 и 270 г/л Na₂SO₄ при температуре 14°С дали величину растворимости кристаллического CaF₂, почти не отличающуюся от растворимости в химически чистой H₂O (см. табл. 12 и фиг. 6). Опыты велись по методу растворения при непрерывном механическом взбалтывании.

Т а б л и ц а 12

Влияние Na₂SO₄ на растворимость флюорита.
Т : Ж = 1 : 20; t° = 14°С; рН = 7.0 ± 0.1

№ опыта	Продолжительность опыта в сутках	Равновесные концентрации	
		Na ₂ SO ₄	CaF ₂
		г/л	мг/л F
17	15	10	13
18	30	25	12
19	39	100	11
20	40	200	12
21	39	270	12

VI. СИСТЕМА $\text{CaF}_2\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Нам осталось изучить влияние на растворимость флюорита четвертого из основных компонентов морской воды — MgSO_4 . В литературе по этому вопросу не имеется никаких прямых указаний. Поставленные нами систематические опыты (табл. 13 и фиг. 7) обнаружили весьма любопытную

Таблица 13

Влияние MgSO_4 на растворимость флюорита *

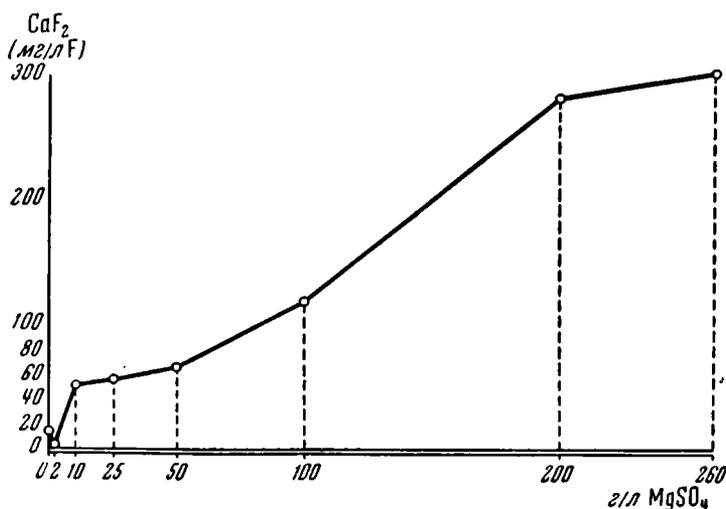
Т : Ж = 1 : 20; $t^\circ = 14^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.0 \pm 0.10$

(А. В. Казаков и Е. И. Соколова, 1949)

№ опыта	Продолжительность опыта в сутках	Равновесные концентрации	
		MgSO_4	CaF_2
		г/л	мг/л
22	90	2	3
23	83	10	50
24	70	25	55
25	8	50	66
26	45	100	110
27	50	200	280
28	78	260	300

* Все равновесные пробы расфильтровывались через мембранные фильтры № 2.

и неожиданную закономерность — резко растворяющую способность сульфата магния по отношению к флюориту при концентрациях раствора ≥ 10 г/л MgSO_4 и весьма незначительную растворимость флюорита в растворах малых концентраций (около 2 г/л MgSO_4).



Фиг. 7. Влияние MgSO_4 на растворимость CaF_2 при 14°C .

Исходя из общих соображений о свойствах магниезных солей и их способности к комплексообразованию, резкое повышение растворимости CaF_2 в системе $\text{CaF}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и в данном случае следует объяснять процессом комплексообразования (по крайней мере в растворе) и, может быть, частичной обменной реакцией $\text{CaF}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgF}_2 + \text{CaSO}_4$, с образованием более растворимого MgF_2 .

Исследование этого вопроса хотя и выходит за рамки нашей темы, но актуально и с геохимической точки зрения и является очередной темой общей химии.

Уместно здесь отметить, что в проводимой нами работе по магнезито-доломитовой системе природа и механизм образования щелочного резерва в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ на фоне компонентов морской воды также не могут быть с достаточной полнотой выяснены без учета магниезного комплексообразования (ряд основных карбонатов магния и т. д.). В одной из последних работ Бертона (Berton, 1947) отмечаются, например, такие комплексы, как $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т. д.

ВИ. ВЛИЯНИЕ СЛАБЫХ (ОРГАНИЧЕСКИХ) КИСЛОТ И АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ ФЛЮОРИТА

Прежде чем перейти к рассмотрению растворимости флюорита в морской воде, приведем имеющийся в литературе небольшой материал по растворимости CaF_2 в некоторых органических кислотах и аммонийных солях.

Растворимость флюорита в водных растворах уксусной кислоты была детально изучена Дюпарком (Duparc, 1925) и Мунью (Mougnaud, 1931) (см. табл. 14, фиг. 8 и 9).

Таблица 14
Растворимость CaF_2 в уксусной кислоте
(в г/л)

t° C	0.5	1	2
	30 г/л CH_3COOH	60 г/л CH_3COOH	120 г/л CH_3COOH
40	0.153	0.175	0.192
60	0.178	0.203	0.229
80	0.206	0.237	0.267
100	0.229	0.264	0.300

При данной постоянной температуре с повышением концентрации растворителя растворимость флюорита возрастает. Так, растворимость его в уксусной кислоте при 20° C составляет:

Концентрация CH_3COOH . . .	0.083 N	0.166 N	0.333 N	0.833 N	1.66 N
Растворимость CaF_2 в г/л . . .	0.0308	0.0383	0.0407	0.0498	0.0586

Обе работы согласно указывают на повышение растворимости CaF_2 с повышением концентрации и температуры уксусной кислоты.

Влияние на растворимость CaF_2 водных растворов углекислоты

В литературе не имеется систематических работ по данному вопросу.

В нашей работе мы пользовались рецептурой С. В. Бруевича (табл. 15).

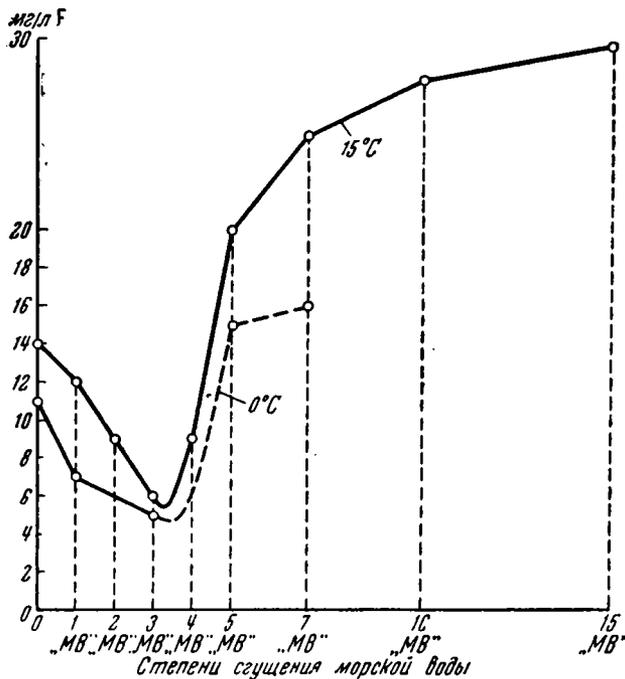
Таблица 15

Состав морской воды нормальной солености (по рецепту С. В. Бруевича)

(в расчете на безводные соли)

Наименование солей	Содержание, г/л	Расчет по окислам	
		Наименование солей	мг/л
NaCl	27.021	MgO	2183
NaBr	0.085	CaO	587
KCl	0.739		
MgCl ₂	2.493		
CaCl ₂	1.163	CO ₂	108
NaHCO ₃	0.206	Cl	19241
MgSO ₄	3.368	SO ₃	2240
Средний уд. вес	1.028		

Соли NaCl, NaBr, KCl, NaHCO₃ отвешивались и вносились в сухом виде. Наоборот, соли MgCl₂, CaCl₂, ввиду их гигроскопичности, и MgSO₄·xH₂O, ввиду склонности обезвоживаться в сухом воздухе, вносились в форме растворов, по расчету.



Фиг. 10. Растворимость флюорита в морской воде различной солености.

Для предотвращения выпадения гипса соли вносились в сборный сосуд в том порядке, какой указан в таблице.

Результаты опытов по исследованию растворимости CaF₂ в морской воде нормальной солености сведены в развернутых табл. 16 и 17 (фиг. 10).

Таблица 16

Растворимость кристаллического CaF_2 в морской воде нормальной солености (1 «МВ») при $t^\circ = 0^\circ\text{C}$

(принято среднее равновесное 7.0)

Продолжительность опыта в сутках	Т : Ж	pH	Анализ жидкой фазы, мг/л F
1	1 : 20	7.94	4.5
22	1 : 20	—	6.0
28	1 : 20	—	6.0
34	1 : 20	—	6.5
37	1 : 20	—	7.5
47	1 : 20	—	7.0

Таблица 17

Растворимость кристаллического CaF_2 в морской воде нормальной солености при 15°C

Условия опыта: Т : Ж = 1 : 20;
 $t^\circ = 15^\circ\text{C}$ (принято среднее равновесное 12)

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
10	6	—
30	7	8.30
40	6	8.08
50	14	—
60	12	—
68	11	7.94
78	11	—
100	11	7.94
110	13	8.08
125	12	—

Из этих опытов растворимость CaF_2 в морской воде нормальной солености следует принять:

для $t^\circ = 0^\circ$ 7 мг/л F
» $t^\circ = 15^\circ$ 12 » F,

т. е. хотя и заметно меньшей, чем в химически-чистой воде, но тем не менее в 7—12 раз выше фактического содержания фтора в воде мирового океана (около 1 мг/л F).

Таким образом, вода мирового океана еще далека от степени насыщения флюоритом и садка флюорита как в пресных континентальных водах, так и из морских бассейнов нормальной солености невозможна.

IX. ФЛЮОРИТ В СИСТЕМЕ МОРСКОЙ ВОДЫ ПОВЫШЕННОЙ СОЛЕННОСТИ

1. Испарение в замкнутых бассейнах (тип «закрытых систем»; принцип «солнечной диаграммы»)

При переходе к природным системам засоленных морских бассейнов вопрос флюоритного равновесия значительно усложняется. Следует прежде всего различать закрытые (без доступа пресных вод) и открытые системы (с притоком пресных вод); системы с удалением (в природе — с перекрытием илами) выпадающих солевых осадков и без удаления донных фаз, т. е. не исключают их последующий метаморфизм. С точки зрения температурного фактора системы могут быть изотермические и политермические (с переменной температурой испарения бассейна) и т. д.

Разберем более простой случай испаряющихся замкнутых бассейнов. Этот тип процесса испарения морской воды, сопровождающегося соответственным выделением солей, хорошо разобран в классических работах Узилио (1849) для воды Средиземного моря, Вант-Гоффа (1897—1905), Н. С. Курнакова и В. И. Николаева (1932).

Из вышеизложенных наших экспериментальных материалов видно, что главнейшими факторами, влияющими на величину растворимости CaF_2 в морских солевых растворах, являются следующие.

а) Концентрация катиона Ca (как одноменного с флюоритом иона), резко снижающего растворимость флюорита; сюда относятся гипс, бикарбонат кальция, хлористый кальций.

Поэтому для нас представляет интерес сумма всех катионов кальция растворов при испарении морской воды, выраженная в мг/л CaO (см. фиг. 4).

б) Концентрация MgSO_4 (в г/л), который снижает растворимость флюорита при малых концентрациях и резко повышает ее при концентрациях больше 2 г/л MgSO_4 (фиг. 7).

в) Заметное повышение растворимости флюорита дает NaCl , до концентрации 100 г/л NaCl (фиг. 6).

г) Сульфат натрия ведет себя индифферентно (фиг. 6).

д) Низкая температура снижает, повышенная — увеличивает растворимость CaF_2 .

Из опытов Узиглио видно, что максимальная равновесная концентрация кальциевых солей при испарении (40°C) средиземноморской воды имеет место при 4-кратном испарении (2.448 г/л CaO), после чего, начиная с 5-кратного сгущения по объему, начинается садка гипса и усиленная садка кальцита, и система переходит в область, менее выгодную для возможности садки флюорита.

Таблица 18

Растворимость кристаллического флюорита в морских водах двухкратного сгущения по объему (2 «МВ»)

Условия опыта: $T : Ж = 1 : 20$;
 $t^\circ = 15^\circ \text{C}$

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
Взбалтывание 3 раза в день		
10	8	—
20	9	—
30	9	8.41
40	9	8.08
50	9	—
60	12	—
100	12	8.08
110	12	8.08
155	10	8.30
170	8	8.20
210	10	8.20
240	10	8.10
Среднее	9	8.10 ± 0.10

Опыт с непрерывным механическим взбалтыванием

3	10	—
10	10	—

Таблица 19

Растворимость кристаллического флюорита в морской воде трехкратного сгущения по объему (3 «МВ»)

$T : Ж = 1 : 20$; $t^\circ = 15^\circ \text{C}$

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
Взбалтывание 3 раза в день		
10	5	8.20
20	7	—
30	5	8.20
40	7	—
57	7	8.20
77	7	8.08
110	5	—
125	6	8.10
155	7	—
260	7	8.10
Среднее	6	—

Опыт непрерывного взбалтывания

3	5	—
30	6	—

Опыт при $t^\circ = 0^\circ \text{C}$; ежедневное взбалтывание

6	5	8.1
21	6	8.1

Несколько иную картину мы видим в опытах Вант-Гоффа (1897—1905) для изотермического испарения морской воды при более низкой температуре — в 25° С. Начало выпадения гипса и NaCl отодвигается при этом дальше, в сторону более концентрированных растворов.

В наших опытах приготовление сгущенной морской воды, начало выпадения незначительного количества гипса и кальция отвечало 7-кратному по объему испарению. Лишь для растворов 10-кратного и особенно 15-кратного по объему испарения наблюдалась уже значительная садка гипса в смеси с кальцитом.

В табл. 18—28 и на фиг. 10 сведен наш экспериментальный материал по растворимости флюорита в морских водах различной степени сгущения.

Таблица 20

Растворимость кристаллического флюорита в морских водах четырехкратного сгущения (4 «МВ»)

T : Ж = 1 : 20; t° = 15°С

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
Взбалтывание 3 раза в сутки		
23	8	8.20
37	10	8.08
62	10	8.15
92	10	8.10
122	10	8.10
165	8	8.20
230	9	—
Опыт непрерывного взбалтывания		
3	13	—
10	11	—

Таблица 21

Растворимость флюорита в морских водах пятикратного сгущения по объему (5 «МВ»)

T : Ж = 1 : 20; t° = 15°С

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH	Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
Опыт непрерывного взбалтывания			Взбалтывание 3 раза в день		
32	14	8.00	12	17	8.0
			20	16	—
			96	16	—
			Опыт при 0°С		
			32	15	8.0
			43	15	8.0
135	18	—	Контрольный опыт с отгоном фтора при непрерывном взбалтывании в термостате (15°С)		
195	16	—			
			—	20	—
			—	18	—

Дополнением к вышеуказанным опытам растворимости флюорита в морской воде может служить проведенная нами серия опытов с добавкой к морской воде порошка гипса (опыты при 10° С). Как и следовало

Таблица 22

Растворимость флюорита в морских водах семигратного сгущения по объему (7 «МВ»)

T : Ж = 1 : 20; t° = 15°C

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
Непрерывное взбалтывание		
25	20	8.14
76	30	—
92	25	—
Среднее . . .	25	—
То же при 0°C		
25	11	8.0
36	15	—
50	16	—

Таблица 24

Растворимость флюорита в морских водах пятнадцатигратного сгущения по объему (15 «МВ»)

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
16	30	8.10
26	30	8.10
43	36	8.10
65	30	8.10
Среднее . . .	30	—

Таблица 23

Растворимость флюорита в морских водах десятигратного сгущения по объему (10 «МВ»)

T : Ж = 1 : 20; t° = 15°C

Продолжительность опыта в сутках	мг/л F	pH
Взбалтывание 2 раза в день		
16	30	—
26	30	—
43	25	—
65	24	—
Среднее . . .	28	—

Таблица 25

Растворимость флюорита в морских водах различной концентрации

Степень сгущения морской воды по объему	pH	Равновесная концентрация, мг/л F	
		t°=0°C	15°C
0 (х.-ч. H ₂ O)	7.0	11	14
1 «МВ»	8.0	7	12
2 »	8.10	—	9
3 »	8.10	5	5-6
4 »	8.10	—	9
5 »	8.0	15	20
6 »	—	—	24
7 »	—	16	25
10 »	7.90	—	28
15 »	8.0	—	30

Таблица 26

Влияние гипса на растворимость CaF₂ в морской воде различной концентрации

Условия опытов: T : Ж = 1 : 20; t° = 10°C;
pH = 8.10 ± 0.10

Продолжительность опыта в сутках	Концентрация морской воды	Равновесная концентрация, мг/л F
Непрерывное взбалтывание		
41	1 «МВ»	9
41	2 »	8
41	3 »	6-7
41	5 »	7

ожидать, добавка гипса еще более снижает растворимость флюорита в морской воде первых стадий сгущения (см. табл. 26) до 5-кратного сгущения включительно.

Таким образом, по мере концентрации (испарения) морской воды на сцену выступают противоположно действующие факторы: увеличение катионов кальция (главным образом гипса) снижает, а увеличение концентрации NaCl (до определенного предела) и, главным образом, $MgSO_4$ — увеличивает растворимость флюорита. Равнодействующая этих противоположно направленных факторов приводит к тому, что в закрытых бассейнах минимальная растворимость флюорита соответствует этапу 3—4-кратного сгущения по объему морской воды, при котором, при низких температурах, достигается предел насыщения флюоритом.

После начала садки гипса и снижения концентрации в растворе одноименных с флюоритом катионов кальция растворимость флюорита начинает быстро увеличиваться (см. фиг. 10), и садка флюорита прекращается.

2. Испарение в открытых реликтовых бассейнах

Нам остается еще вкратце рассмотреть закономерности равновесия флюорита для открытых испаряющихся бассейнов, с притоком пресных (речных) вод. Вообще говоря, эти случаи эволюции реликтовых бассейнов наиболее распространены в природе, так как строго замкнутые бассейны являются скорее исключением.

Совершенно очевидно, что в этом случае новым фактором, накладывающимся на рассмотренную выше обстановку сгущения морской воды по классическому типу «солнечной диаграммы», является добавочный процесс испарения притекающих собственно пресных (речных) вод, каковые и необходимо в общих чертах рассмотреть.

Несмотря на известное разнообразие солевого спектра речных вод, зависящего в первую очередь от почвенно-климатических условий речного бассейна и от пород, которые размывает река, все же в мировом аспекте мы имеем средние годовые цифры, каковые и сведены Кларком и другими исследователями (табл. 27).

Из табл. 29 отчетливо видно, что для достижения ионной концентрации воды океана речная вода должна подвергнуться весьма сильному сгущению.

	Cl	Na	Mg	SO_4	K	Ca
Коефф. сгущения:						
Океанич. вода	1835	509	198	119	34	10.4
Речные воды						

Следует, однако, отметить, что катионы K и Mg усиленно поглощаются водными алюмо-феррисиликатами при их хемоседиментации и процессах диагенеза донных илов (главным образом при образовании гидрослюд) и выходят из солевого баланса.

Это относится и к кальцию, главная масса которого, приносимая в океан речными водами в основной форме бикарбоната, выпадает из морской воды в виде кальцита.

В значительной степени это относится и к SO_4 , который в морских бассейнах выпадает в форме гипса и ангидрита на ранних этапах «солнечной диаграммы» испарения.

С этой точки зрения более надежными являются коэффициенты сгущения по таким «более инертным» к минералообразованию и биогенной фиксации ионам, как Na, Cl и, повидимому, Br.

Средний главнейший солевой состав речных и морских вод (в % от суммы ионов)

№ п/п		Cl	SO ₄	HCO ₃ , CO ₃	Ca	Mg	K	Na	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	SiO ₂	Br	Сумма	Сухой остаток 110°C	Автор и год
1	Речные воды	5.68	12.14	35.15	20.39	3.41	2.12	5.79	2.75	11.67	—	100.0		Clarke, 1920
2	Океан	55.29	7.69	0.21	1.20	3.72	1.11	30.59	—	—	0.188			

То же в мг/л (избранные примеры)

3	р. Волга	2.5	5.0	113.5	39.7	9.6	—	—	0.18 Fe	—			159.4	Драчев, 1941
4	р. Миссисипи	1.6	18	188	40	14	10							
5	р. Миссури	12	104	178	52	16	37.5							Кларк
6	Средиземное море	20737	2887	138	425	1347	141	5902	—	—	42.3			
	Среднее для речных вод	11.3	24.3	70.3	40.8	6.8	4.2	11.6						

То же в %-экв.

7	Речные воды	5.01	7.90	36.64	32.22	8.77	9.01		—	—		99.55		Пересчеты В. Сулина, 1935
8	Океан	45.22	4.62	0.16	1.77	8.92	39.31		—	—		100.0		

Если мы проследим за изменением среднего химического состава речных вод при их испарении (см. табл. 30), то увидим, что для достижения концентрации Mg-иона, равной его концентрации в морской воде нормальной солености, необходимо минимум 200-кратное сгущение речных вод по объему; в этом случае концентрация фтора была бы $200 \times 0.2 = 40$ мг/л F. Если же взять морскую воду 4-кратного сгущения (4 «МВ»), при которой, согласно фиг. 10, растворимость флюорита наименьшая, то соответствующий коэффициент концентрации для речных вод должен был бы быть равен 800 и содержание фтора поднялось бы до $800 \times 0.2 = 160$ мг/л F, т. е. далеко выходило бы за пределы его растворимости для этих условий (4—6 мг/л F). При этих расчетах, согласно вышесказанному, условно не принята во внимание фиксация магния при хемоседиментации гидрослюды, следовательно реальные коэффициенты сгущения речных вод должны быть еще выше, приближаясь, по видимому, к хлорному коэффициенту.

Таким образом, в усыхающих открытых реликтовых бассейнах, лагунах, с притоком пресных вод, условия для садки флюорита еще более благоприятны; в этой обстановке флюорит должен выпадать совместно с кальцитом в области, близкой к садке гипса.

Т а б л и ц а 28

Изменение среднего химического состава речных вод при упарке

мг/л

Степень концентрации по объему	Cl	SO ₄	CO ₃	Ca	Mg	K	Na	F	Примечание
1	11.3	24.3	70.3	40.8	6.8	4.2	11.6	0.2	Сухой остаток при 110°C=200 (усл.) *
10	113	243	703	408	68	42	116	2	
100	1130	2430	—	4080	680	420	1160	20	Садка CaSO ₄ , CaCO ₃
200	2260	—	—	—	1380	840	2320	40	
800	9040	—	—	—	5520	3360	9 280	160	

* Средний сухой остаток целиком принят за 200 мг/л; в соответствии с этим пересчитаны цифры Кларка.

Х. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА

1. Из 34 известных фторсодержащих минералов лишь 6 минералов встречаются в термодинамических условиях осадочных пород, из них 4 приурочены к озерным галогенным осадкам поздней стадии галогенеза, являясь редкими минералами, и лишь 2 — к морским осадкам.

Остальное большинство фторсодержащих минералов образуется в термодинамических условиях повышенной температуры и давления (гидротермы, пневматолит, магмы, вулканогенные процессы и т. п.).

2. Вышеуказанные два фторсодержащих минерала, приуроченные к морским осадкам, представляют собой ф т о р и т (редко фторгидроксилатит) и ф л ю о р и т, область образования которых заходит также в термодинамические условия высоких температур и давлений (магмы, гипотермы, жильные месторождения и т. п.), что характеризует высокую устойчивость их кристаллической решетки.

Приведенные выше экспериментальные данные по фторапатито-флюоритовым системам равновесий, содержание фтора в природных водах, а также геолого-литологический анализ условий нахождения осадочного флюорита и фторапатита позволяют значительно уточнить условия образования и устойчивости апатита и флюорита в различного типа осадочных бассейнах.

1. Пресноводные бассейны

3. В пресноводных бассейнах обычное содержание фтора в воде в среднем составляет около 0.2—0.5 мг/л, а величина растворимости флюорита соответствует:

11 мг/л по F для 0° C
15 » » F » 20° C

При этих условиях возможность садки флюорита естественно исключается.

4. По условиям ничтожной концентрации в пресных водах фосфат-иона и сравнительно низкому pH исключается и возможность садки гидроксилapatита с обычной фиксацией при этом из воды фтор-иона.

5. Однако в этих условиях все же возможно частичное извлечение фтор-иона из пресных вод путем флюоризации костного вещества (гидроксилapatит) погибших животных. Нами экспериментально доказано, что коэффициент фторизации гидроксилapatита костного вещества (замена OH' на F) при содержании в пресной воде 0.5 мг/л F достигает 35—40%; при содержании в воде 1 мг/л F 55—60%. Для жестких вод (повышенное содержание Ca) коэффициенты фторизации гидроксилapatита еще выше.

2. Морские бассейны нормальной солености

6. Соли морской воды оказывают различное влияние на растворимость флюорита. Для выяснения этого вопроса была изучена растворимость CaF_2 в водных растворах ряда чистых солей.

а) С о л и к а л ь ц и я (сульфаты, хлориды и др.), имеющие в растворах однозначный с флюоритом катион Ca, п о н и ж а ю т растворимость флюорита.

В насыщенном водном растворе гипса растворимость флюорита падает до 6 мг/л F; в водных растворах CaCl_2 понижение еще большее — до 2.6 мг/л F.

б) С о л и м а г н и я, наоборот, резко п о в ы ш а ю т растворимость флюорита. Так, например, при содержании 10 г/л MgSO_4 растворимость флюорита (15° C) повышается до 50 мг/л F, при 100 г/л MgSO_4 — до 110 мг/л F, при 260 г/л MgSO_4 — до 300 мг/л F.

в) NaCl в нейтральных растворах с концентрацией до 100 г/л повышает растворимость флюорита (до 18 мг/л F); в растворах более концентрированных кривая растворимости флюорита резко падает (до 8 мг/л F).

г) Водные растворы Na_2SO_4 не влияют на растворимость флюорита.

7. Поставленные нами прямые опыты по растворимости флюорита в океанической воде нормальной солености дали 12 мг/л F для 15° C и 7 мг/л F для 0° C, т. е. в 10 раз выше фактического содержания F в воде океана (в среднем 4 мг/л F).

Таким образом, возможность садки флюорита в морских бассейнах нормальной солености совершенно исключается.

8. В морских бассейнах нормальной солености широко идет другой процесс фиксации фтора — садка фторапатита в области фосфатных

шельфов, каковой процесс детально рассмотрен нами в специальной работе.

9. Содержание F в океанической воде в десятки раз выше содержания фосфора:

P ₂ O ₅ для зоны фотосинтеза	0.01—0.05 мг/л
P ₂ O ₅ » » глубин 300—400 м	до 0.30 »
F в среднем для всех зон океана	1.0—1.2 »

Подобные соотношения могут иметь место лишь для случая нехватки хемоседиментирующихся масс фосфата кальция (апатитовой решетки), и с этой точки зрения вышеуказанные количества фтора в океанической воде следует рассматривать как остаточные (избыточные) после полного насыщения фтором до нормального фторапатита выпадающих фосфатных осадков (фосфоритов).

3. Реликтовые морские бассейны с повышенной соленостью

А. Тип закрытых бассейнов (принцип солнечной диаграммы)

10. По мере концентрации (испарения) морской воды, наряду с увеличением абсолютной концентрации F в водной массе, на сцену выступает целый ряд противоположно действующих на растворимость флюорита факторов (ср. п. 6).

11. С момента достижения 3—4-кратного по объему испарения морской воды, растворимость флюорита падает до 4—5 мг/л F, и кривая раствора пересекает луч концентрации фтора морской воды, т. е. среда становится насыщенной по флюориту.

12. Однако этот первый интервал возможной садки флюорита в реликтовых и закрытых морских бассейнах узок, так как уже с началом садки гипса концентрация катиона Ca⁺⁺ уменьшается, а растворяющее действие на флюорит солей NaCl и MgSO₄ увеличивается, и водная система усыхающего засоленного бассейна становится снова ненасыщенной по отношению к флюориту. В природной обстановке ранее выпавший флюорит обычно предохраняется от растворения выпадающими голоцелитами.

Б. Тип открытых реликтовых усыхающих бассейнов с притоком пресных вод

13. Тип открытых реликтовых усыхающих морских бассейнов, с подтоком пресных вод обладает гораздо большими возможностями садки флюорита в процессе усыхания бассейна, что в первую очередь вытекает из резко повышенного содержания в речных водах фтора по отношению к общей массе солей, по сравнению с океанической водой. Солевой состав речных вод в 280 раз богаче по фтору, по сравнению с солевым составом морской воды:

$$\begin{aligned} \text{для речных вод} & \dots \dots \dots \frac{0.2 \text{ мг/л F}}{200 \text{ мг/л}} = 1 \cdot 10^{-3} \\ \text{для океанических вод} & \dots \dots \dots \frac{1.0 \text{ мг/л F}}{35000 \text{ мг/л}} = 2.8 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Например, для достижения, путем испарения среднего состава речных вод, концентрации по Mg-иону, равной концентрации его в морской воде нормальной солености, необходимо минимум 200-кратное сгущение речной воды по объему, а это привело бы к содержанию фтор-иона $200 \times 0.2 \text{ мг/л F} = 40 \text{ мг/л F}$, что намного превышает растворимость флюорита.

В. Бассейны последней стадии галогенеза (этапы садки калийных солей и боратов)

14. По мере дальнейшего усыхания морских бассейнов и перехода их в стадию садки калийных солей (и первичных боратов) наступает последний этап садки флюорита из эвтонической рапы.

Таким образом, возможные процессы садки фторидов в зоне осадко-накопления сводятся к следующему (табл. 29).

Таблица 29

Фациальные условия осаждения фторапатита, флюорита и фторизации костного вещества

№ п/п	Бассейны	Процессы			
		Флюоризация костного вещества	Садка фосфоритов (фторапатит)	Садка флюорита CaF_2	
1	Пресноводные	+	Нет	Нет	
2	Морские нормальной солености	++	+ осадки по шельфам бассейнов фосфатных формаций	»	
3	Морские реликтовые бассейны ранней стадии осолонения (закрытого и открытого типов)	+		Нет	+ 1-й ранний этап 3—4-кратной концентрации морской воды до начала садки гипса
4	То же, в стадии садки ангидрита и галита	+		»	Нет
5	Эвтоническая рапа морских усыхающих бассейнов	?	»	+ 2-й этап—в области садки калийных солей и боратов (из эвтонической рапы)	

4. Фторфосфорный коэффициент как индикатор фаций

15. Исходя из изложенных выводов геолого-генетического порядка, следует признать за осадочным флюоритом роль чувствительного индикатора фаций морских бассейнов раннего этапа их засолонения (до садки гипса и ангидрита).

Для этой цели может служить «фторфосфорный коэффициент», $\frac{\%F}{\%P_2O_5}$, равный для нормального фторапатита 0.0893. Фактические значения величины фторфосфорного коэффициента для платформенных фосфоритов СССР обычно колеблются в пределах 0.10—0.12, т. е. фосфориты содержат несколько больше фтора, чем требуется по формуле нормального фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, и всегда содержат высокодисперсный свободный CaCO_3 . Это обстоятельство связано, повидимому, с широко развитым свойством малорастворимых осадков при их кристаллогенезисе к захвату небольших количеств соседних трудно растворимых соединений — мало еще физико-химически изученными явлениями «соосаждения» и образования аномальных смешанных кристаллов. Учитывая это обстоятельство, мы предлагаем величину фторфосфорного коэф-

фициента осадочной породы, равную 0.15—0.20, считать уже за достоверное указание наличия садки флюорита и, следовательно, относить такую осадочную породу к засоленному осадочному бассейну ранней («догипсовой») стадии осолонения.

С этой точки зрения осадочный флюорит является типичным минеральным индикатором галогенных фаций; в ряде спорных случаев определения флюорита и валовые анализы на F и P_2O_5 могут дать объективные указания на фацциальную обстановку образования исследуемых осадочных пород.

Л И Т Е Р А Т У Р А¹

1. Общая геохимия фтора

- Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1932.
- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохим. лаб. Акад. Наук СССР, 1935, 3.
- Виноградов А. П. Фтор в природе. Санитария и гигиена, 1937, № 3.
- Виноградов А. П. Геохимия и биохимия. Успехи хим., 1938, 7, вып. 5, 645—686.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. Успехи хим., 1944, 13, вып. 1.
- Виноградов А. П. К химическому познанию биосферы. Почвоведение, 1945, № 7, 348—353.
- Виноградов А. П. и Данилова В. В. Фтор в почвах СССР. Докл. Акад. Наук СССР, 1948, 59, № 7.
- Виноградов А. П., Данилова В. В. и Селиванов Л. С. Содержание фтора в воде рек Союза. Докл. Акад. Наук СССР, 1937, 14, № 6.
- Вознесенский С. А. Химия фтора. ОНТИ, 1937, 1—168.
- Габович Р. Д. Фтор в питьевых водах Украины и его гигиеническое значение. Сообщение I. Гидрохим. мат., 1949, 16.
- Данилова В. В. К геохимии рассеянного фтора. Тр. Биогеохим. лаб. Акад. Наук СССР, 1944, 7.
- Данилова В. В. О распространении фтора в породах, водах, почвах и организмах. Тр. Биогеохим. лаб. Акад. Наук СССР, 1949, 9.
- Егорова Е. Н. О фторе в боратах и борных рудах Индерского района. Зап. Мин. общ., 1940, № 4, 458.
- Казakov А. В. Фосфатные фации. Тр. Научно-иссл. инст. удобр. и инсектофунг., 1939, вып. 145.
- Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод. М.—Л., 1938.
- Меняйлов А. А., Данилова В. В. и Индиченко Л. Н. Хром и фтор в вулканических продуктах. Зап. Мин. общ., 1947, 76, № 2.
- Моисеев С. В. Фтор в питьевой воде. Л., 1937, 108.
- Татеева Н. В. Геохимия бора и фтора. Природа, 1943, № 6.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 1—2. Госхимтехиздат, 1933—1934.
- Clarke F. W. The data of Geochemistry. 4 ed., 1920.
- Mitchell H. H. a. Ma yoric E. Fluorine in soils, plants and animals. Soil Sci., 1945, 60, No 1, 81—90.
- Robinson W. O. a. Ed jington C. Fluorine in soils. Soil Sci., 1946, 61, No 5, 341—353.
- Shepherd E. S. Note on the Fluorite content in the Rocks. Amer. Journ. Sci., 1941, No 2, 17.

2. Системы равновесий фтор-иона. Растворимость

- Григорьев Д. П. О роли фтористых, хлористых и вольфрамовокислых соединений при искусственном получении магнезиальных слюд. Зап. Мин. общ., 1935, № 2, 347—353.
- Казakov А. В. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. Тр. Научно-иссл. инст. удобр. и инсектофунг., 1937, вып. 139.
- Казakov А. В. Фосфатные фации. Тр. Научно-иссл. инст. удобр. и инсектофунг., 1939, вып. 145.

¹ Главнейшая литература по гидроксил-фторопатиту осадочных пород (фосфориты) приведена в работах А. В. Казакова (1937, 1939).

- К а з а к о в А. В. Фторapatитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 114
- М о и с е е в С. В. Очистка питьевой воды от фтора. Санитария и гигиена, 1938, № 3, 27—28.
- Т а н а н а е в И. В. О тройной системе KF — HF — H₂O. Журн. прикл. хим., 1938, 11, № 2, 214—222.
- Т а н а н а е в И. В. (1). О растворимости и ледяном поле в тройной системе KF — HF — H₂O. Изв. Сектора физ.-хим. анал., 1941, 16, 369—372.
- Т а н а н а е в И. В. (2). О растворимости и ледяном поле в тройных системах NaF — HF — H₂O и Na₂O — H₂F₂ — H₂O. Журн. общ. хим., 1941, 11, вып. 4, 267—275.
- Т а н а н а е в И. В. и А б и л о в С. Г. О растворимости и комплексобразовании AlF₃. Журн. прикл. хим., 1942, 15, № 1.
- Т а н а н а е в И. В. и Д е й ч м а н Э. Н. Системы FeF₃—NaF—H₂O и FeF₃—KF — H₂O. Заводск. лаб., 1945, № 9, 763; Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим., 1946, № 4, 373; Журн. прикл. хим., 1946, 19, 1018.
- Т а н а н а е в И. В. и Л е л ь ч у к Ю. Л. Система AlF₃ — NaF — H₂O при 25°C. Журн. аналит. хим., 1947, 2, вып. 2.
- Т а н а н а е в И. В. и Т а л и п о в Ш. Теоретическо-расчетная растворимость AlF₃ в системе AlF₃ — NaCl — NaF — H₂O.
- Т а н а н а е в И. В. и Ч р е л а ш в и л и С. Н. О растворимости CaF₂, MgF₂, BaF₂, SrF₂. Журн. прикл. хим.
- A u s t e r g a s M. Journ. Chim. phys., 1927, 24, 548—571.
- B e r t o n A. Об основных солях азотнокислого магния. Bull. Soc. chim. France, 1947, 289—296.
- S a m p b e l l A. N. a. S a m p b e l l A. J. Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 241.
- C a r t e r B. N. Solubilities of some Inorganic Fluorides in Water at 25°C. Ind. Eng. Chem., 1928, 20, 1195.
- C o w l e y J. H. a. S c o t t T. R. Basic Fluorides of Aluminium. Journ. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 105—109.
- D u p a r c L., W e n g e r P. a. G r a s G. Helv. Chim. Acta, 1925, 8, 280—294.
- F r e d e n h a g e n K. u. C a d e n b a c h G. Löslichkeit und Leitfähigkeiten anorganischer und organischer Verbindungen in HF. Zs. phys. Chem., 1930, 146, 245.
- K e l l e y J. B. a. M i d l e y A. R. Phosphata fixation — an exchange of phosphate and hydroxylian. Soil Sci., 1943, 55, 167—176.
- K o h l r a u s c h F. Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18°. Zs. Phys. Chem., 1904, 50, H. 2, 355—356.
- K o h l r a u s c h F. О растворимости CaF₂. Zs. Phys. Chem., 1909, 64, 121—169.
- M a c I n t i r e W. H. a. H a m m o n d J. W. Removal of fluorides from natural waters by calcium phosphates. Ind. Eng. Chem., 1938, 30, 160—162.
- M e r w e P. K. Entfernen von Fluor aus Trinkwässern. Nature, 1939, 144, 668.
- P a t e r n o e t M a z z u c h e l l i. Gazz. chimica Italiana, 1904, 34, 1; 1920, 50, 232.
- T h u g u t t S. J. Arch. Mineral. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, 1936, 12, 187—192.
- T o w b o r g - J e n s e n A. Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen. Zs. phys. Chem., A., 1937, 180, 93—116.
- T r e a d w e l l W. D. a. K ö h l. Helv. Chem. Acta, 1925, 8, 500; 1926, 9, 470.
- W e i n l a n d u. K ö p p e n. Zs. anorg. Chem., 1899, 22, 266.

3. Геологическая литература по флюориту в осадочных породах

- А н т р о п о в А. Р. Плавиковый шпат Центральной России. Тр. Ком. сырья, 1916, вып. 1, 42—46.
- А н т р о п о в А. Р. и А к е р м а н Э. А. Продолжение химико-технического исследования плавикового шпата Центральной России. Тр. Ком. сырья, 1916, вып. 3, 52—62.
- Б а т у р и н В. П. Флюорит в кунгурских известняках и доломитах Урало-Эмбиинской области. Докл. Акад. Наук СССР, 1938, 19, № 6—7.
- Б у ш и н с к и й Г. И. К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1936, № 5.
- Г и н з б у р г И. И. Вестник Геол. ком., 1928, № 7.
- Д а н и л о в а В. В. К геохимии рассеянного фтора. Тр. Биогеохим. лаб. Акад. Наук СССР, 1944, 7.
- З а й ц е в Н. С. Флюоритовые красноцветные песчаники подмосковного карбона. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1936, № 2—3.
- И в а н о в А. П. Средне- и верхнекаменноугольные отложения Московской губ. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1926, 35, № 1—2.

- Карпинский А. П. О происхождении накопления плавикового шпата в отложениях московского яруса каменноугольной системы. Изв. Акад. Наук, 1915.
- Кротов Б. П. О месторождении флюорита близ д. Лаклы. Прилож. к протоколу засед. Общ. ест. при Каз. унив., 1917, № 335.
- Кротов Б. П. О месторождении флюорита и его генезисе. Зап. Мин. общ., 1928, вып. 2.
- Маслов В. П. Литологические черты среднего карбона районов городов Ржева и Старицы. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1945, № 3.
- Миропольский Л. М. Флюорит в кунгурских отложениях Татарии. Докл. Акад. Наук СССР, 1939, 25, № 6.
- Миропольский Л. М. О флюорите и флюоритсодержащих породах в пермских и верхнекаменноугольных отложениях Татарии и Чувашии. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1941, № 2, 56—62.
- Орловский В. Г. Флюорит в нижнекарбонных известняках Донбасса. Мин. сырье, 1934, № 8.
- Пустовалов Л. В. Ратовкит Верхнего Поволжья. Тр. Ломоносов. инст. Акад. Наук СССР, 1937.
- Рулъе К. Ф. О ратовките. Моск. ведом., 1848, № 144, 1346.
- Самойлов Я. В. К минералогии фосфоритовых месторождений. Тр. Ком. по исслед. фосфоритов, 1910, 2, вып. 2, 131—150.
- Сергеев А. С. О находке ратовкита под Москвой. Изв. Акад. Наук, 1912, 6.
- Сергеев А. С. Поиски ратовкита в отложениях каменноугольной системы Подмосковского края. Тр. Геол. и мин. музея Акад. Наук, 1914, вып. 4.
- Успенский Н. А. Целестин и флюорит в пермских отложениях восточного склона Урала. Тр. Ломоносов. инст. Акад. Наук СССР, 1936, вып. 7.
- Ферсман А. Е. Несколько слов о месторождении ратовкита Центральной России. Тр. Ком. сырья, 1916, вып. 1.
- Фишер Г. Выписка из письма проф. Фишера о ратовките. Технолог. журн., 1810, 7, 121.
- Флоренский В. П. Флюорит в нижнепермских отложениях Башкирской АССР. Докл. Акад. Наук СССР, 1941, 31, № 3.
- Чураков А. Н. Русская платформа и окаймляющие ее щелочные породы. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1947, № 1.
- Щуровский Г. История геологии Московского бассейна. Изв. Общ. любит. ест., 1866, вып. 1.
- Яхонтов Н. П. Ратовкит. Мин. сырье, 1926, № 4.
- Andrée K. Über einige Vorkommen von Flusspath in Sedimenten. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 1909, 28, 535.
- Duranc L. et Mrazek L. Mem. Soc. Phys. Geneve, 1898, 33.
- Fischer de Waldheim G. Notice sur la Ratovkite. Mem. Soc. Natur. Mosc., 1812, 8, 303.
- Heard A. a. Davies R. Quart. Journ. Geol. Soc., 1924, 30.
- Lewis H. P. Geol. Mag., 1931.
- Mackie W. Report of the Brit. Assoc. for the Advancement of Science. London, 1901.
- Marrison R. V. Amer. Min., 1935, 20, 1.

4. Методы анализа фтора

- Данилова В. В. Методы определения малых количеств фтора. Тр. Биогеохим. лаб. Акад. Наук СССР, 1944, 7.
- Маркова Г. А. К методико определения фтора в присутствии аморфной кремнекислоты. Заводск. лаб., 1937, № 7.
- Ощерович Р. Е. Фотоколориметрическое определение фтора с алюминием. Заводск. лаб., 1938, 7, № 8—9.
- Тананаев И. В. (1). Новый метод определения фтора в апатитах, фосфоритах и суперфосфате. Журн. прикл. хим., 1932, 5, № 6—7.
- Тананаев И. В. (2). Объемно-аналитическое определение CaF_2 . Журн. прикл. хим., 1932, № 3—4.
- Тананаев И. В. и Савченко Г. С. Дробное качественное и количественное определение фтора. Журн. прикл. хим., 1934, 7, № 1—2.
- Voer J. H. u. Basart J. Eine schnelle massanalytischen Bestimmung des Fluors. Zs. anorg. Chem., 1926, 152, 213.
- Carrière E. et Rouanet. Dosage du fluor à l'état de fluorine de calcium. C. R., 1929, 180, 1281—1282.
- Dinwiddie J. G. Determination of Fluorine in soluble Fluorides. Amer. Journ. Sci., 1916, 42, 464.
- Ford R. L. Routine method for the estimation of fluorides in natural waters. Journ. South. Afric. Chem. Inst., 1940, 23, 47.

- G o r d e r e y P. R. a. S c h r e w s b u r y C. L. Determination of fluorine in minerals and bones. Journ. Assoc. agric. chemists, 1945, 28, No 2, 335—338.
- H a r m s J. u. J a n d e r G. Die Bestimmung des Fluors bis herab zu kleinsten Mengen auf konduktometrischen Wege. Elektr. angew. phys. Chem., 1936, 42, 315.
- K ö h l. Bestimmung des Fluors. Dissert. Beitr. Zs. anal. Chem., 1926.
- M o u g n a u d P. Sur le dosage du fluor. C. R., 1931, 192, 1733.
- O k á ě A. О применении флюоресценции в количественном анализе. Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie, 1938, 10, 177—181.
- S c h r i v a s t a v a H. The decomposition and discharge potentials of fluorides in aqueous solution. Proc. Indian Acad. Sci, 1941, A, 14, 535.
- S c h o r s t e i n H. Die konduktometrische Verfolgung der Reaktionen des Fluorions und ihre Anwendung auf Bodenkundliche Probleme. Bodenkunde u. Pflanzenernäh. rung, 1937, 3, 89—107.
-

Л. И. ГОРБУНОВА

**ГЛАУКОНИТЫ ЮРСКИХ И НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ****ВВЕДЕНИЕ**

Широкое региональное распространение глауконита как породообразующего минерала, приуроченность его к осадкам разного геологического возраста, многостороннее и возрастающее значение его в народном хозяйстве привлекают к нему внимание многих ученых разных специальностей—минералогов, почвоведов, технологов, обогатителей, физико-химиков.

Несмотря, однако, на весьма значительное количество работ, посвященных глаукониту, минералогическая природа его до сих пор остается во многом неясной.

Большинство работ по глаукониту относится преимущественно к систематике минерала и к техническому исследованию того или иного практически важного его свойства (адсорбционная способность, красительные свойства и пр.) или к изучению его состава.

Задачей выполненной нами работы являлось химико-минералогическое изучение свойств глауконитов в их связи с фаціальными особенностями содержащих глауконит отложений определенного геологического возраста.

Сравнительное изучение глауконитов разных фаций впервые было произведено на примере Подмосковского бассейна, в результате чего были установлены следующие фаціальные типы интересующего нас минерала.

Тип I — глауконит песчаной фации верхней части шельфа, обычно связанный с мелководными фосфоритными фациями (пример — португальские (Prt. v.) осадки Подмосковского бассейна), обладающий темно-зеленым цветом, крупнозернистый, с повышенным уд. весом, с относительно высоким средним показателем преломления, повышенным содержанием окисного железа и калия, сравнительно небольшой емкостью поглощения.

Тип II — глауконит более глубоководной фации алевроитовых глин (пример — алевроитовые глины кимериджа (Km. s.) и верхнего оксфорда (Oxf. s.) д. Игнатьево Московской обл.). Этот глауконит обладает менее насыщенным желто-зеленым цветом, более мелкозернист, с относительно пониженным уд. весом, сравнительно более низким показателем преломления, пониженным содержанием окисного железа и калия, повышенным содержанием свободного кремнезема.

Тип III — глауконит, генетически связанный с фациями карбонатных монтмориллонитовых глин пелитового типа (пример — верхнеоксфордские осадки с. Новоселки на р. Оке, Рязанской обл. и с. Ундоры Ульяновской обл.). Этот тип глауконита обладает весьма слабой зеленовато-желтой окраской («бесцветный»), еще более мелкозернист, с относительно резко пониженным уд. весом, малым средним показателем преломления, весьма пониженным содержанием окисного железа и малым содержанием калия, с еще более повышенным содержанием свободного кремнезема, с максимальной (сравнительно) емкостью поглощения. Характерен закономерный парагенез «бесцветного» глауконита с монтмориллонитом. Данный тип глауконита до сих пор оставался в литературе неизвестным и неизученным.

Экспериментальные исследования «бесцветного» глауконита, выделенного из породы в чистом виде, производились путем сравнения его свойств со свойствами зеленых глауконитов обычного типа, более известных и изученных. Работа проводилась в период с 1944 по 1947 г. попутно с общими литологическими исследованиями мезозойских осадков Русской платформы.

Руководителем и инициатором данной темы был проф. А. В. Казаков, который впервые и обнаружил в шлифах переход интенсивно зеленого глауконита мелководных фаций в «бесцветный» глауконит более глубоководных фаций Подмосковной котловины.

І. ИЗ ИСТОРИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛАУКОНИТА

Глауконит стал известен минералогам как самостоятельный минерал с 1828 г. по работе Кеферштейна, который назвал его глауконитом (от греческого слова глаукос — синеvато-зеленый).

Начиная с конца прошлого столетия в литературе появляется ряд работ по изучению как современного глауконита, так и ископаемого: К. Д. Глинка (1896), П. П. Пилипенко (1926—1935, 1940); И. Я. Микей (1936) и мн. др. Работы посвящены, главным образом, минералогии глауконита и его генезису. Установленные в процессе исследований факты послужили основанием для создания различных гипотез о происхождении глауконита. Так, нахождение глауконита в раковинках корненожек дало повод объяснять его происхождение жизнедеятельностью организмов (органогенная гипотеза). Наблюдаемая связь глауконита с терригенными осадками в морях привела к предположению, что глауконит образовался в результате диагенеза осадков морского дна (гипотеза образования глауконита путем гальмиролиза). Более поздние работы по глаукониту указывают на его происхождение путем осаждения из морских растворов.

Ниже приводится весьма краткая сводка взглядов некоторых исследователей на происхождение глауконита.

Первая, самая ранняя гипотеза об органогенном образовании глауконита ныне оставлена. В настоящее время фигурируют два главнейших мнения о происхождении глауконита: путем гальмиролиза и хемогенной седиментации. Последнее предположение находит признание все большего числа исследователей.

До 1914 г. изучалась минералогическая природа глауконита и не затрагивались вопросы практического его применения. С первой мировой войны 1914 г. глауконитом начинают интересоваться с практической стороны (применение в качестве зеленой защитной краски, калийного удобрения). В период 1918—1926 гг. интерес к глаукониту падает, но затем снова пробуждается и продолжает возрастать с нарастающей силой в связи с увеличивающимися требованиями народного хозяйства.

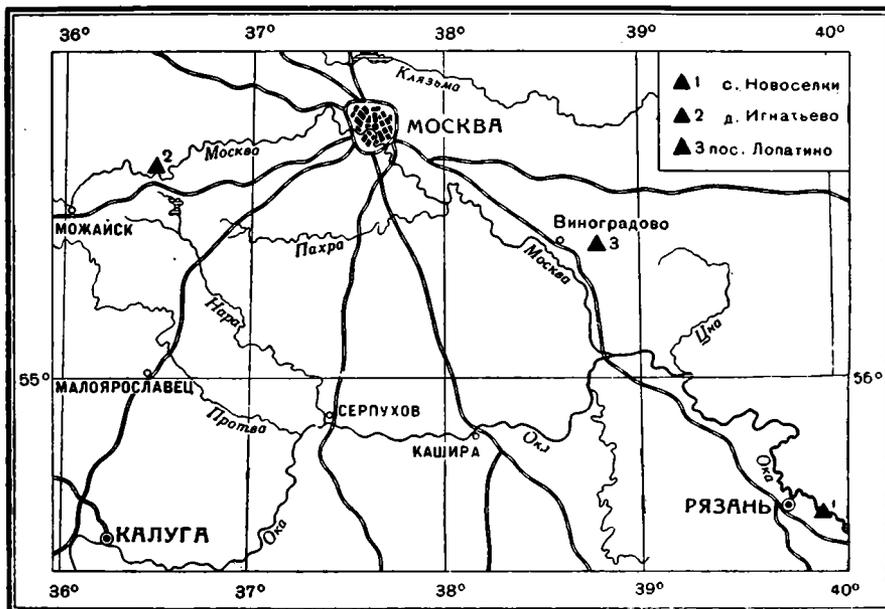
Исследователи	Год опубликования работы	Гипотезы о происхождении глауконита
		I. Связь происхождения глауконита с жизнедеятельностью организмов
Л. В. Колле А. Д. Архангельский В. И. Вернадский	1906 1912 1934	Образование глауконита в раковинах в результате неорганических и органических процессов превращения ила, заполнившего пустоты раковинок Биохимический процесс разрушения каолинового ядра глин, калиевых полевых шпатов и слюд на морском и океаническом дне, на глубинах; не превышающих 2 км
		II. Генетическая связь с терригенными осадками. Гальмиролиз
М. А. Кайэ К. Д. Гляпка А. Е. Ферсман Е. Галлиер	1892 1896 1913 1935	Глауконит образовался в результате диагенеза железо-магнезиальных силикатов Гальмиролиз авгитов, содержащих глинозем, «может быть роговых обманок» Обменные реакции между полевыми шпатами и железосодержащими метасиликатами Замещение биотита глауконитом в бухте Монтерей в Калифорнии Гальмиролиз биотита: вынос Al, Mg, Fe ⁺⁺⁺ частичный переход Fe ⁺⁺ в Fe ⁺⁺⁺ , обогащение SiO ₂ . Указанные процессы могут происходить при медленном накоплении терригенного материала
И. Я. Микей	1936	Диагенез донного ила; при этом глинозем удаляется и замещается железом; калий и кремний поглощаются из морской воды
		III. Хемогенная седиментация из морских растворов
Л. В. Пустовалов А. Хаддинг, А. В. Казаков	1933 1932	Осаждение из морской воды коллоидальных алюмоферри-силикатов в условиях колебания окислительно-восстановительного потенциала, с конечным формированием в илу донного осадка

Особенно большим стимулом к исследованию глауконита явилось внедрение его в промышленность в качестве смягчителя жестких вод. Ставятся специальные работы по изучению катионного обмена глауконита, пептизации, регенерации, обогащения, кинетике растворения, в результате которых был опубликован ряд статей: А. Е. Рыковска и Н. П. Населенко (1932, 1938), ЦНИГРИ — по регенерации глауконита и его свойствам как смягчителя; А. Д. Желонкина (1938), ВТИ — пептизируемость глауконита в зависимости от его текстуры; А. В. Казакова и Е. Н. Исакова (1940), НИУИФ — по кинетике растворения глауконита кислотами; Е. А. Матеровой (1945) — по обмену катионов на глауконите; Л. Н. Формозовой (1949), ИГН АН СССР — по водоумягчительным свойствам глауконитовых песков Кызыл-сая и др.

Следует отметить сводную работу по глаукониту В. С. Малышевой (1930). Большая работа в этом направлении была также проведена А. В. Казаковым. Этими авторами сведены разрозненные материалы по глаукониту за предыдущие годы. Довольно подробные сведения по минералогии и генезису глауконита (сводка) приведены Л. В. Пустоваловым в книге «Петрография осадочных пород» (1940).

II. ОБРАЗЦЫ ГЛАУКОНИТОВ, ВЗЯТЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для нашей работы по сравнительному изучению глауконитов разных фаций прежде всего было необходимо правильно подобрать соответствующие образцы осадочных пород. Эти образцы были подобраны автором в связи с проводимыми Институтом геологических наук Акад. Наук СССР и Государственным институтом горно-химического сырья (ГИГХС) под общим руководством и при участии А. В. Казакова литологическими исследованиями мезозойских (верхняя юра, нижний мел) осадков центральных частей Русской платформы. Огромный материал, собранный за ряд лет, позволил установить парагенезис фаций и относительную глубоководность осадков мезозоя указанного района и в соответствии с этим подобрать типичные образцы пород для подробных минералогических исследований глауконита.



Фиг. 1. Пункты взятия образцов глауконитовых пород.

Во всех без исключения изученных нами морских глауконитовых породах глауконит образовался хемогенным путем на месте. Зерна глауконита значительно (в 1.5—3 раза) крупнее зерен кварца, из чего можно заключить, что они сформировались как микроконкреции в донных осадках в фазу раннего диагенеза и не участвовали совместно с терригенными минералами (кварцем) в процессах гидродинамической дифференциации.

Образцы и литологические пробы морских осадочных пород разных фаций взяты нами из трех опорных пунктов (фиг. 1).

1. Село Новоселки на р. Оке, Рязанская обл.

Пункт выхода прекрасно сохранившихся осадков верхней юры (келловей, оксфорд, портланд) и нижнего мела. Здесь были взяты образцы пород, содержащие глауконит двух крайних типов: 1) мелководный — насы-

ценно-зеленого цвета, из песчаных осадков рязанского и портландского горизонтов и 2) глубоководный — почти бесцветный, из карбонатных глин верхнего оксфорда, состоящих на 70% из глауконита. На фиг. 2 дана стратиграфическая колонка от нижнего оксфорда до аквилона включительно, с указанием точек взятия образцов. Колонка типична по низкому положению палеорельефа.

Ниже приводится описание пород, взятых для исследования.

Рязанский (Rjas.) кварцево-глауконитовый песчаник, содержащий темный оливково-зеленый глауконит (тип I, см. фиг. 3). Мощность слоя 0.45 м (обр. 307).

Минеральный состав породы
 Глауконит 35% — размер зерен до 0.5 мм, преобладает 0.25 мм
 Карбонатный цемент 50%
 Кварц 10% — преобладает размер зерен 0.25 — 0.10 мм
 Пелит 3.5% — размер зерен меньше 0.01 мм
 Пирит 1.5%

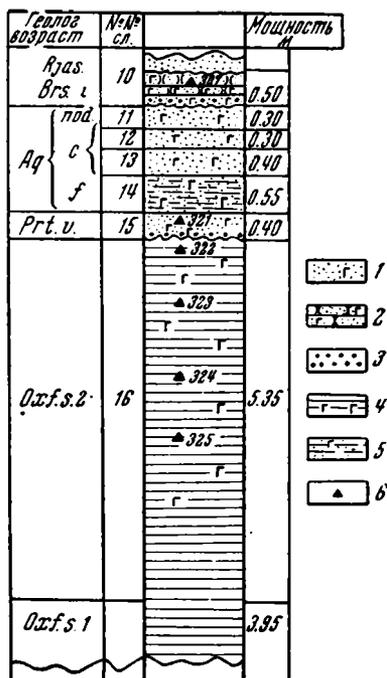
Портландский (Prt. v.) кварцево-глауконитовый глинистый песок темнозеленого цвета, содержащий темнозеленый глауконит (тип I), изредка встречаются стяжения пирита. Мощность слоя 0.40 м (обр. 321).

Минеральный состав породы
 (фиг. 4)
 Глауконит 46% — размер зерен до 1.0 мм, преобладает около 0.25 мм
 Кварц 16% — размер зерен около 0.10 мм
 Слюда (мусковит) 2%
 Пелит 36% — размер зерен меньше 0.01 мм

Верхний оксфорд (Oxf. s.) — глина черная, карбонатная (анализ обр. 325 показал 16.61% CaCO₃). Содержание P₂O₅, по анализам четырех образцов (№ 322—325), не превышает 0.10%. Основная масса породы (до 70%) состоит из бледного зеленовато-желтого («бесцветного») глауконита (тип III). В толще глины изредка рассеяны конкреции фосфорита и имеется значительное количество серного колчедана — конкреции, мелкие зерна, порошковидные налеты. Присутствие большого количества органического вещества придает глине черную окраску. Мощность глины Oxf. s. = 5.35 м. Обр. 322, 323, 324, 325 взяты: первый на 0.07 м ниже контакта портланда с верхним оксфордом (Prt. v.), остальные через 1.0 м один ниже другого. Указанные образцы сходны между собой по составу, структуре и текстуре породы.

Минеральный состав породы (фиг. 5)
 Глауконит около 70% — размер зерен меньше 0.15 мм, максимальный 0.25 мм
 Кварц около 20% — размер зерен меньше 0.05 мм

Масштаб
 50 0 50 100 150 200 см



Фиг. 2. Точки взятия образцов глауконитовых пород из обнажения с. Новоселки Рязанской обл. на р. Оке.
 1 — глауконитовый песок; 2 — глауконитовый песчаник; 3 — гальки; 4 — глауконитовая глина; 5 — глинистый глауконитовый алеврит; 6 — точка взятия образца.

Кроме этих основных компонентов присутствуют: карбонат, слюды, цеолит, полевой шпат, монтмориллонит, пирит.

Разрез у с. Новоселки ценен как классический пример, на котором можно изучить глауконит сравнительно глубоководных пород — нижней половины шельфа. Верхний оксфорд, как мы видим, представлен в основном хемогенным осадком — слабо пигментированным глауконитом. Кроме того, мощно развитая толща верхнего оксфорда дает возможность проследить характер содержащегося в ней глауконита и на различной глубине.

2. Дер. Игнатьево на р. Москве, Московская обл.

На фиг. 6 приведена стратиграфическая колонка мезозойских осадков у д. Игнатьево, с указанием литологических проб глауконитовых пород, взятых для исследования. Колонка типична по высоте по отношению палеорельефа, сравнительной мелководности осадков, сокращенной мощности и наличию осадков верхнего кимериджа.

В колонке оксфорд-кимеридж можно проследить полную гамму переходов от бледнозеленовато-желтого («бесцветного») глауконита к интенсивнозеленому.

Отсюда взяты следующие образцы.

Верхний кимеридж (Кш. s), представленный глинистым алевритом зеленовато-серого цвета, содержащим глауконит с различной интенсивностью окраски — от зеленовато-желтого до интенсивнозеленого. Преобладает глауконит насыщенной пигментации. Порода содержит 0.02% P_2O_5 .

Литологическая проба № 332 (бороздка на полную мощность — 0.5 м).

Минеральный состав породы

(фиг. 7)

Глауконит	35%	— размер зерен до 0.25 мм, преобладает 0.15—0.05 мм
Кварц	25%	— размер зерен около 0.05 мм и меньше
Слюда (мусковит)	2%	
Пелит	37%	— размер зерен меньше 0.01 мм
Органический материал	1%	

Верхний оксфорд (Oxf. s.) — алевритовая глина, черная, слюдистая, содержит глауконит бледнозеленовато-желтый, в подчиненном количестве присутствует более насыщенно пигментированный желто-зеленый глауконит. Содержание в глине $CaCO_3 = 0.96\%$, $P_2O_5 = 0.41—0.43\%$.

Из этого слоя взяты литологические пробы № 339 и 340 непосредственно одна под другой (бороздки по 0.50 м по мощности от контакта с нижним кимериджем).

Минеральный состав породы

(фиг. 8)

Глауконит	20%	— зерна величиной до 0.5 мм, «бесцветные» до 0.15 мм
Кварц	18%	— размер зерен до 0.05 мм
Слюда	4%	
Пелит	57%	— размер зерен меньше 0.01 мм; в состав его входят: глауконит (преобладает), кварц, слюды, полевой шпат, цеолит, монтмориллонит
Органическое вещество	1%	



Ф и г. 3. Rjas. Кварцевоглауконитовый песча-
ник. Новоселки Рязанской обл., обр. 307×46,
ник. || .

Г — глауконит; К — кварц; Ф — цемент.



Ф и г. 4. Rrt. v. Кварцево-глауконитовый песок.
Новоселки Рязанской обл., обр. 321.× 46, ник. || .

Г — глауконит.



Ф и г. 5. Охл. с. Глауконитовая глина. Новоселки Рязанской обл., обр. 323. $\times 46$, пик. ||.

Г — глауконит; К — кварц.

Разрез у д. Игнатьево ценен в том отношении, что здесь имеется глауконит переходного типа, который содержится не только в кимеридже, но и в верхнем оксфорде. По сравнению с верхнеоксфордскими осадками с. Новоселки (обр. 322—325) верхнеоксфордские осадки д. Игнатьево имеют меньшую мощность, развиты на более высоких отметках палеорельефа и более грубозернисты. Таким образом мы имеем для сравнения однообразные осадки разных глубин одного палеобассейна.

3. Пос. Лопатино, Московская обл.

Образец глауконитового темнозеленого глинистого песка (№ 353) взят из портландского (Prt. v.) горизонта. Здесь глауконит добывается и идет на изготовление «непермутита».

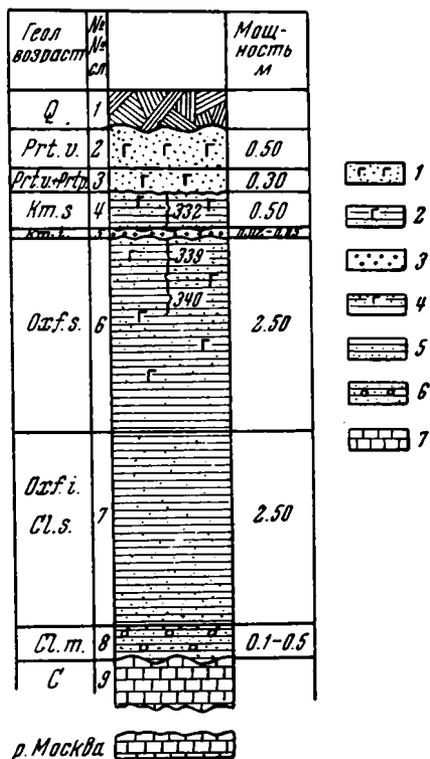
Лопатинский портланд взят нами для сравнения с портландом с. Новоселки. Так же как и для верхнего оксфорда, мы имеем здесь однообразные осадки разных глубин одного палеобассейна.

Минеральный состав породы

(фиг. 9)

Глауконит	50%	— размер зерен до 0.7 мм, обычно 0.25—0.10 мм
Кварц	38%	— размер зерен преимущественно 0.25—0.10 мм
Слюда	2%	
Пелит	10%	
Органическое вещество	следы	

Масштаб
50 0 50 100 150 200 см



Фиг. 6. Колонка обнажения против д. Игнатьево Рузского района. Правый берег р. Москвы.

1 — песок кварцево-глауконитовый; 2 — глинистый алеврит с глауконитом; 3 — гальки; 4 — глина алевритовая с глауконитом; 5 — глина песчаная; 6 — глина железисто-оолитовая; 7 — известняк.

В табл. 1 приводится granulометрическая характеристика исследованных глауконитовых пород (анализы проводились в геохимической лаборатории ГИГХС).

Табл. 1 дает картину, вполне отвечающую представлениям об условиях осадконакопления пород соответствующих пунктов. Например, верхний оксфорд (Oxf. s.) д. Игнатьево более мелководный, чем верхний оксфорд Новоселок; кимеридж (Km. s.) — глинистый алеврит, переходный от песчаной к глинистой фации; портланд (Prt. v.) пос. Лопатино более мелководный по сравнению с Prt. v. Новоселок (в общем тот и другой — песчаные мелководные фации).

Гранулометрический анализ глауконитовых пород по кварцу
(метод А. В. Казакова) *

Возраст глауконита	Место взятия образца	Процент фракций (в мм) в нерастворимом остатке					№ образца
		1.0—0.5	0.5—0.25	0.25—0.10	0.10—0.05	0.05—0.01	
Rjas.	Новоселки . . .	0.0	27.2	66.2	2.3	4.3	307
Prt. v.	» . . .	0.0	0.0	54.6	27.6	17.8	321
Prt. v.	Лопатино . . .	0.0	0.0	85.9	10.4	3.7	353
Km. s.	Игнатьево . . .	0.8	0.8	4.1	41.8	52.5	332
Oxf. s.	» . . .	0.0	0.0	0.0	5.5	94.5	339
Oxf. s.	» . . .	0.0	0.0	0.0	5.3	94.7	340
Oxf. s.	Новоселки . . .	0.0	0.0	0.0	0.3	99.7	322
Oxf. s.	» . . .	0.0	0.0	0.0	0.4	99.6	323
Oxf. s.	» . . .	0.0	0.0	0.0	1.0	99.0	324

* Хемогенные минералы осадка (глауконит, железистые и фосфатные минералы, пирит и др.) в целом растворяются царской водкой; производится гранулометрический анализ лишь наиболее устойчивого кластического материала породы, представленного в данном случае преимущественно кварцем.

III. ВЫДЕЛЕНИЕ ГЛАУКОНИТОВЫХ ЗЕРЕН ИЗ ПОРОДЫ

Глауконит в изученных породах присутствует в виде хорошо оформленных агрегатных зерен. В португальских песках и кимериджском глинистом алевролите зерна глауконита находятся в свободном виде в смеси с другими составными компонентами породы — кварцем, глинистым веществом и слюдой. В рязанском песчанике глауконит сцементирован карбонатом. В верхнеоксфордских глинах зерна глауконита крепко срастаются с глинистым минералом, сцементированным карбонатами и органическим веществом.

Для сравнительного изучения глауконитов разных фаций необходимо было выделить из осадочных пород чистые фракции глауконита. При исследовании разных пород применялась дифференцированная методика выделения из них глауконита.

Прежде всего мы освобождали глауконитовую породу от карбонатного цемента путем осторожной обработки образца на холоду слабой соляной кислотой (обычно 5%) в течение 15—20 мин. После отмывки кислоты и растворимых солей образцы подвергались дробному механическому анализу путем отмучивания мелких фракций и последующего сухого рассева крупных. Выделялись фракции: 0.5—0.25; 0.25—0.10; 0.10—0.05; 0.05—0.01; меньше 0.01 мм. При этом оказалось, что крупные фракции, обычно 0.25—0.10 и 0.10—0.05 мм, отличались повышенным содержанием глауконита — от 50 до 98% (вследствие большей крупности глауконитовых зерен по сравнению с кварцевыми).

Однако эти глауконитовые фракции, с которыми главным образом и производилась вся дальнейшая работа, требовали дополнительного обогащения, так как содержали еще довольно большое количество примесей кварца, органического вещества, пирита и др.

Фракции зеленого глауконита очищались с помощью электромагнита.

Фракции, полученные из верхнеоксфордских глин, требовали прежде всего удаления из них органического цемента, мешающего освобождению зерен глауконита от примесей. По аналогии с почвоведческой методикой, мы прибегали к обработке этих глауконитовых фракций перекисью водорода (30%); при этом окислялся и пирит. Диспергированный после обработки H_2O_2 материал вновь подвергался отмучиванию. Производилось вторичное гранулометрическое разделение на указанные выше фракции, причем выделялись значительно более крупные зерна глауконита, освобожденные от пелита. Таким образом удавалось получить концентраты, содержащие около 92% глауконита, но еще с остатками посторонних примесей, как то: кварца — от 0.0 до 4.5%, слюды — от 0.3 до 3.2%, лимонита — от 0 до 0.8%.

Полученный материал подвергался затем повторной (двух-трехкратной) электромагнитной сепарации, в результате чего глауконит полностью очищался от примесей кварца и слюд; получались концентраты с содержанием глауконита до 99%.

Последним этапом многоступенчатой физико-химической очистки глауконита было фракционирование в тяжелой жидкости (Туле), после чего получался достаточно чистый глауконит.

В процессе выделения чистых зерен глауконита выяснилось, что удельный вес глауконитов даже в одном образце и в одной гранулометрической фракции сильно колеблется, что несомненно связано с широкой изменчивостью состава глауконита. Однако в каждом образце можно выделить фракцию определенного удельного веса, резко в нем преобладающую (70—90%), являющуюся характерной для данного образца (табл. 2).

Таблица 2

Разделение концентратов зернистых глауконитов различного возраста и фаций по уд. весу

Возраст глауконита	Место выятия образца	Исходный класс, мм	Процент фракции Туле						№ образца
			меньше 2.6	2.6—2.7	2.7—2.8	2.8—2.9	2.9—3.0	>3.0	
Rjas.	Новоселки . .	0.25—0.10	—	0.6	11.9	74.0	11.8	0.7	307
Prt. v	Лопатино . .	0.25—0.10	0.8	8.4	47.9	32.3	7.7	2.6	353
Prt. v.	Новоселки . .	0.25—0.10	0.6	14.9	33.4	31.3	17.4	—	321
Oxf. s.	Игнатьево . .	0.10—0.05	—	46.3	41.9	2.8	1.7	2.2	339
Oxf. s.	Новоселки . .	0.10—0.05	96.9	1.0	9.9	—	—	—	323

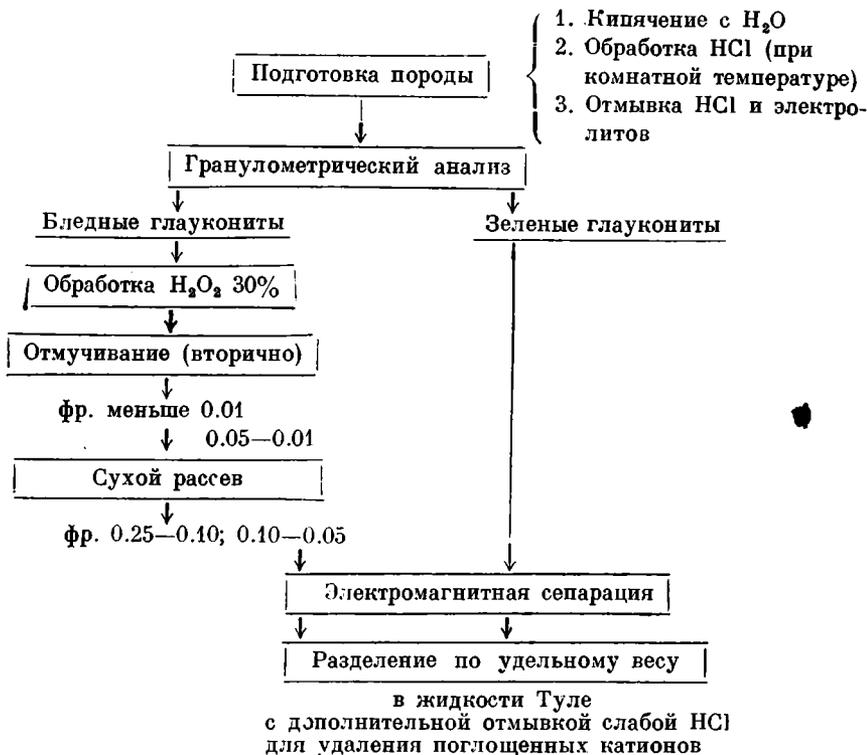
Примечания. 1. Разделение в делительной воронке. В последних стадиях отмывки фракций глауконита от жидкости Туле применялась слабая HCl (около 1%) для вытеснения поглощенных ионов.

2. Материал в таблице расположен в порядке возрастания относительной глубоководности (вверху более мелководные, внизу более глубоководные глаукониты).

3. Наиболее характерные показатели подчеркнуты как в этой, так и в последующих таблицах.

В процессе работы по выделению глауконита из пород выяснилось также, что верхнеоксфордские глины, взятые для исследования (с. Новоселки), примерно на 70% состоят из «бесцветного» глауконита. Подобный тип осадочных хомогенных образований не описан в литературе.

Ход выделения глауконита из пород и его очистки можно изобразить в виде схемы:



IV. МИНЕРАЛОГИЯ ГЛАУКОНИТА

1. Микроскопическое описание глауконитовых зерен в проходящем и отраженном свете

А. Тип I, интенсивнозеленые глаукониты фации песков

Prt. v. с. Новоселки Рязанской обл.— обр. 321.

Prt. v. пос. Лопатино Московской обл.— обр. 353.

Глауконит интенсивнозеленый, в отраженном свете зерна почти черные, с глянцевой бугристой поверхностью. Некоторые зерна одеты скорлупкой мутного зеленовато-желтого цвета, которая может отделяться от зерна. Иногда на расколе зерна обнаруживается текстура, выражающаяся чередованием более светлых зон с более темными — до черных. Количество центров достигает 2—3. Многие зерна трещиноваты.

Структура агрегатно-тонкозернистая, обуславливающая хорошо выраженную агрегатную поляризацию.

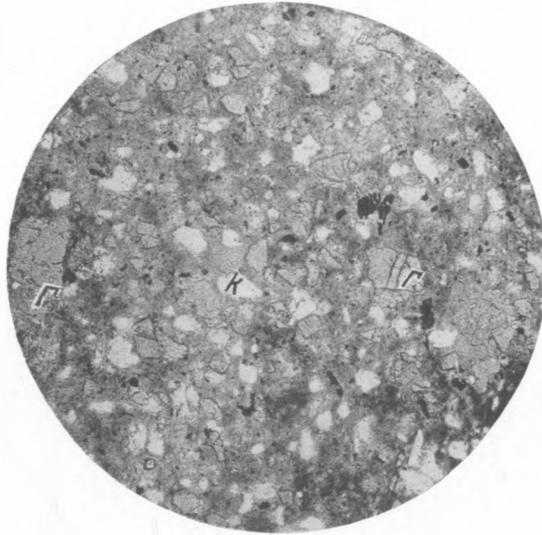
Средний показатель преломления (N_{cp}) большинства зерен близок к 1.59.

Иногда в зернах глауконита можно наблюдать включения мельчайших частиц органического вещества, кварца, слюд, пирита.

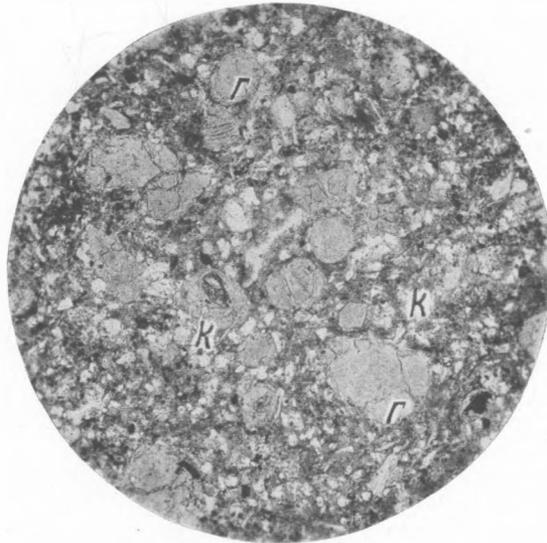
Rjas. с. Новоселки, Рязанской обл.— обр. 307.

В отраженном и проходящем свете — аналог портландских глауконитов с. Новоселки и пос. Лопатино.

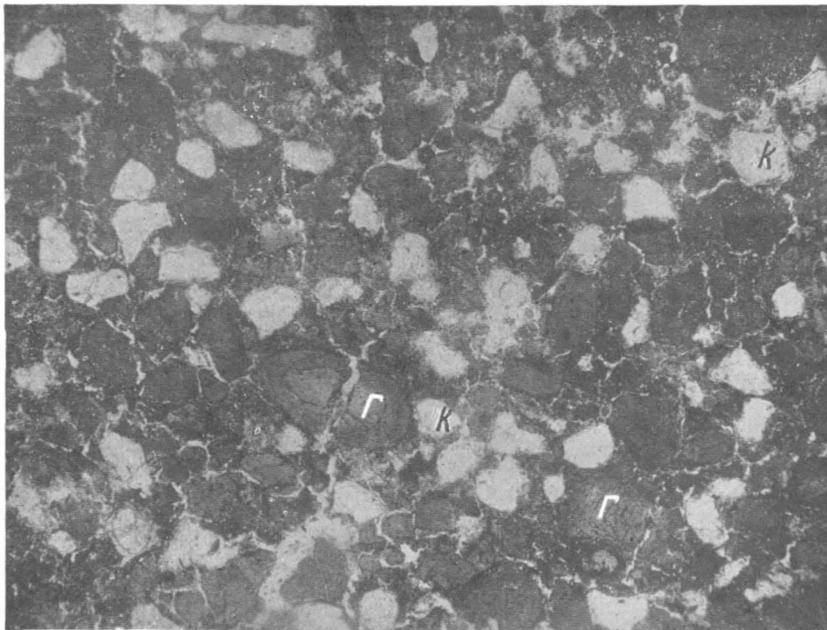
Средний показатель преломления (N_{cp}) большинства зерен близок к 1.59.



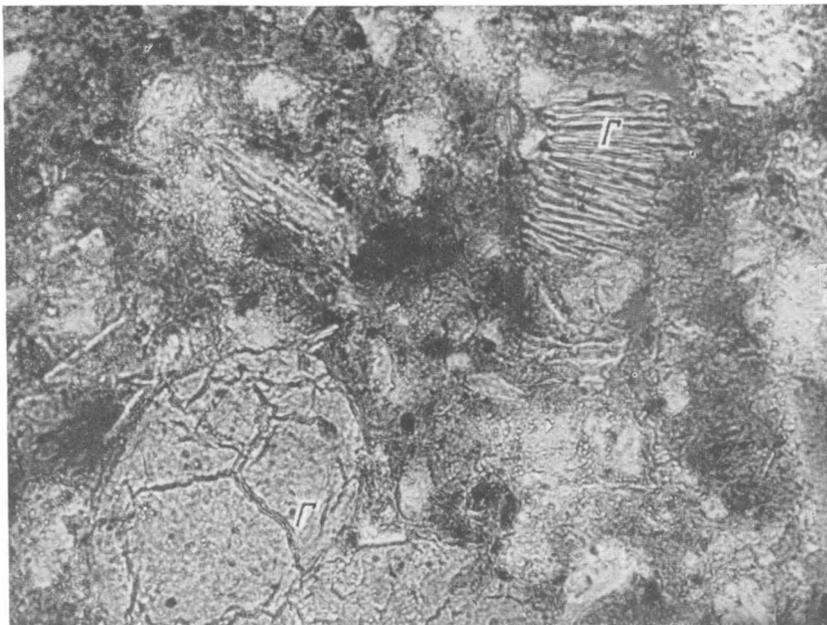
Ф и г. 7. Км. s. Глауконитовый пелитовый алеврит. Игнатьево Московской обл., обр. 332. $\times 46$, ник. \parallel
Г — глауконит; К — кварц.



Ф и г. 8. Охf. s. Глауконитовая алевритовая глина. Игнатьево Московской обл., обр. 340. $\times 46$, ник. \parallel .
Г — глауконит, к — кварц;



Фиг. 9. Ppt. v. Глауконовый песок. Лопатино Московской обл.,
обр. 353. $\times 46$, ник. \parallel .
Г — глауконит; К — кварц.



Фиг. 10. Oxf. s. Глауконит пластинчато-спайной структуры (Г).
Игнатьево Московской обл., обр. 340. $\times 240$, ник. \parallel .

Б. Тип II, бледнозеленые глаукониты фаций юрских алевроитовых глин

Км. с. д. Игнатьево, Московской обл.— обр. 332.

Зерна глауконита преимущественно желто-зеленые, различной степени насыщенности цвета, с постепенными переходами к бледнозеленовато-желтым (типа верхнеоксфордского глауконита Новоселок). Преобладает глауконит насыщенной пигментации.

Форма зерен неправильная, со сглаженными углами, редко округлая; для бледнозеленовато-желтых зерен глауконита характерна шарообразная форма. Такие зерна встречаются в породе в малом количестве. Изредка в зернах глауконита удается видеть тончайшие включения органического вещества, кварца, слюды.

Структура микроагрегатно-зернистая. Микроагрегатная поляризация хорошо выражена.

Средний показатель преломления ($N_{ср.}$) колеблется преимущественно в интервале 1.56—1.59. Нередко встречаются расслоенные пластинчатые зерна (пластинчато-спайной структуры). Такие пластинчатые агрегаты поддаются более подробному оптическому исследованию. В них можно наблюдать плеохроизм от темнозеленого до светлого зеленовато-желтого цвета, схема абсорбции: $N_g > N_p$. Показатель преломления по N_g близок к 1.590, по N_p — к 1.571, двупреломление около 0.019. Удлинение кристаллов, как правило, положительное, угасание прямое.

Oxf. с. д. Игнатьево, Московской обл.— обр. 339, 340.

Глауконит бледнозеленый, значительно светлее описанных выше (Prt., Rjas., Км.), можно наблюдать непрерывный переход к почти бесцветному зеленовато-желтому глаукониту.

Форма зерен обычно неправильно-округлая.

Структура тонкоагрегатно-зернистая, обуславливающая агрегатную поляризацию зерен.

Средний показатель преломления ($N_{ср.}$) большинства зерен 1.56—1.58.

Нередко в зернах при большом увеличении можно видеть включения тонкодисперсного органического вещества, кварца, слюды.

Для данных образцов глауконита характерно наличие значительного количества зерен пластинчато-спайной структуры. Такие зерна расслоены на тонкие пластинки, которые часто слегка расходятся в виде веера или гармошки. В наиболее крупных зернах не наблюдалось такой структуры, она свойственна сравнительно мелким зернам. В «бесцветных» зернах глауконита пластинчато-спайная структура также не наблюдалась.

В случае, когда расслоенные зерна совершенно распадаются на отдельные пластинки (фиг. 10), последние легко можно принять за слюды.

Оптические свойства пластинчатых зерен следующие: плеохроизм от зеленого до бледножелтого, схема абсорбции $N_g > N_p$, прямое угасание, удлинение кристаллов положительное, показатели преломления близки по N_g к 1.591, по N_p — к 1.571, двупреломление около 0.020.

В. Тип III, «бесцветный» глауконит фаций карбонатных монтмориллонитовых глин оксфордского возраста

Oxf. с. с. Новоселки — обр. 322, 323, 324, 325.

Глауконит почти бесцветный — слабозеленовато-желтый. В самом верхнем образце 322 (взятом на 0.07 м ниже контакта портланда с оксфордом, см. фиг. 2), в отличие от остальных образцов, взятых с большей глубины, встречаются зерна глауконита, более интенсивно окрашенные —

до бледного желтовато-зеленого цвета типа оксфордского глауконита д. Игнатъеро. Такие зерна глауконита обычно крупнее, чем «бесцветные», и достигают размера 0.5 мм, тогда как «бесцветные» обычно не бывают крупнее 0.15 мм.

По форме зерна (крупные фракции) данного типа глауконита бывают двух видов: 1) шарообразные, величиной большей частью 0.10 мм, и 2) линзообразно-сплюснутые, длиной обычно до 0.15 мм.

Сплюснутые зерна глауконита значительно преобладают.

Структура всех зерен глауконита микроагрегатно-зернистая, весьма тонкая.

Поляризация шарообразных зерен чрезвычайно слабая по сравнению с линзообразно-сплюснутыми, которые обладают весьма хорошо выраженной агрегатной поляризацией. Максимальное просветление и максимальное угасание сплюснутых зерен, благодаря одинаковой ориентировке их в породе, происходит в поле зрения шлифа одновременно.

Средний показатель преломления ($N_{ср.}$) для всех зерен колеблется преимущественно в интервале 1.53—1.56. При оптическом исследовании сплюснутых зерен наблюдается: прямое угасание, удлинение кристаллов положительное, показатели преломления по N_g 1.546—1.570, по N_p 1.528—1.552, двупреломление около 0.018.

В зернах глауконита иногда можно видеть включения тонкодисперсного органического вещества, пирита, кварца и др.

2. Исследование продуктов обработки глауконитовых зерен кислотой и щелочью

Очищенные от примесей глауконитовые зерна подвергались обработке сначала концентрированной соляной кислотой при кипячении в течение 5 часов, затем 10%-ным раствором углекислого натрия при кипячении в течение 1 часа. Полученный «нерастворимый остаток» изучался под микроскопом.

Выделившийся после разложения глауконита бесцветный кремнегель, описанный П. П. Пилипенко (1935) как кремневый «скелет» глауконита, сохраняет форму глауконитовых зерен. В основной неполяризующей массе некоторых зерен в ничтожном количестве встречаются мельчайшие поляризующие включения (зерна, пластинки, иголки), просвечивающие сквозь пористую массу кремнегеля. В продуктах разложения верхнеоксфордских глауконитов, кроме того, присутствует тонкодисперсное органическое вещество (не окисляющееся перекисью водорода), придающее зернам кремнегеля сероватую окраску.

Показатель преломления воздушно-сухих зерен кремнегеля при нашем определении равнялся 1.461 (температура 18° С).

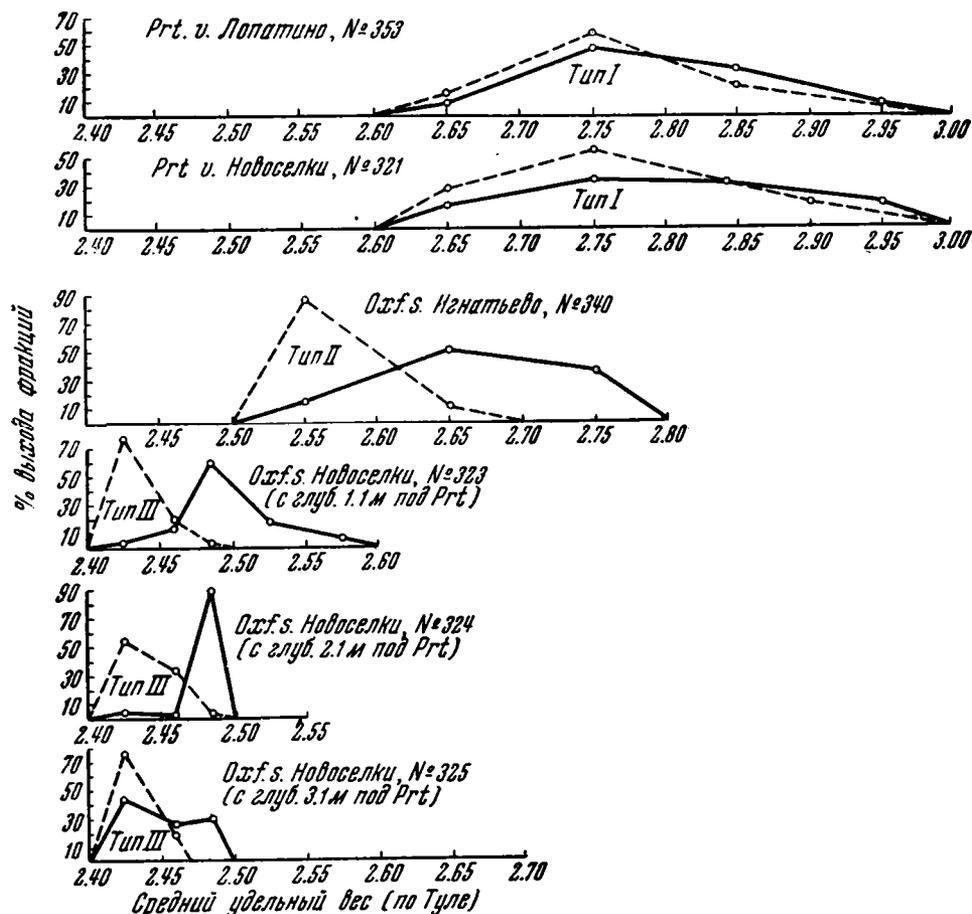
Далее, зерна кремневого геля растворялись, как сказано выше, в 10%-ном растворе углекислого натрия, из них освобождались присутствующие в ничтожном количестве нерастворимые остатки: 1) кремнезем — бесцветные сероватые и серовато-буроватые мельчайшие круглые зернышки и их агрегаты, не поляризующие или слабо агрегатно поляризующие; показатель преломления их колеблется в интервале 1.541—1.542 (немного меньше, чем у кварца); 2) кварц — мельчайшие зернышки; 3) слюда — бесцветные мелкие иголки и пластинки.

В верхнеоксфордских бесцветных глауконитах, кроме того, присутствуют высокодисперсное органическое вещество и монтмориллонит (ничтожное количество) — бесцветные пластинки и чешуйчатые агрегаты с неправильными очертаниями, низкой интерференционной окраской; с средним показателем преломления около 1.549—1.541.

Перечисленные минералы являются в основном механическими примесями, захваченными из окружающей среды при коагуляции коллоидов в начальных стадиях образования глауконитов. Эти механически захваченные примеси составляют весьма ничтожную долю глауконитовых зерен, но обнаруживаются не только оптически, но и термически (монтмориллонит) и рентгенографическими (опал, монтмориллонит) анализами.

3. Удельный вес глауконитов

Разделению по удельному весу в жидкости Туле подвергались глаукониты как неизмельченных фракций, так и измельченные (растертые тщательно в агатовой ступке до 0.01 мм). Результаты приведены в табл. 3 и 4 и на фиг. 11.



Фиг. 11. Распределение по удельному весу глауконитов разных типов неизмельченных и после измельчения.

Сплошные кривые — неизмельченные зерна; пунктирные — после измельчения (до 0.01 мм).

Из приведенного в табл. 3 и 4 материала следует:

1. Глаукониты разных типов (фаций) резко различаются между собой по удельному весу.

Темнозеленые глаукониты (тип I) имеют наибольший сравнительно уд. вес. Преобладает фракция уд. веса 2.75—2.90.

Распределение (в %) по уд. весу неизмельченных зерен глауконита

Уд. вес	I тип			II тип			III тип										
	Темнозеленые мелководные глаукониты			Желтовато-зеленые глаукониты (переходный тип)			«Бесцветные» глаукониты глубоководные										
	0.25 — 0.10 мм			0.10—0.5 мм		0.25—0.10 мм	0.15 — 0.10 мм										
	Rjas.	Prt. v.	Prt. v.	Km. s.	Oxf. s.	Oxf. s.	Oxf. s.										
	Новоселки	Лопатино	Новоселки	Игнатьево			Новоселки										
	307	353	321	332 *	339	340 *	323 *	324 *	325 *								
—2.40	}	}	}	}	}	}	0.4	0.3	0.4								
2.40—2.45							0	0.8	0.6	0.7	1.0	2.8	5.1	48.6			
2.45—2.47												13.6	3.4	25.8			
2.47—2.50	58.7	90.0	30.0														
2.50—2.55	}	}	}	}	}	}	17.7	} 1.2	} 0.2								
2.55—2.60							6.8										
2.60—2.65							}			}	}	}	}	}	—	—	
2.65—2.70	0.6	8.4	14.9	18.1	46.8	49.6		—	—								
2.70—2.73								23.1	28.9						—	—	
2.73—2.75							11.9	47.9	38.4	28.0	41.9	6.0	—	—			
2.75—2.80	}	}	}	}	}	}	}	}	}								
2.80—2.85										74.0	82.6	31.3	16.0	2.8	Сл.	—	—
2.85—2.90																11.8	7.7
2.90—3.00	1.7	2.6	2.4	2.2	—	—											
+3.00																	
Всего . . .	100	100	100	100	100	100	100	100									

* Разделение на центрифуге.

Распределение (в %) по уд. весу тонкоизмельченных (до 0.01 мм) зерен глаукоцитов разных типов *

Уд. вес	I тип		II тип	III тип			
	0.25 — 0.10 мм			0.15 — 0.10 мм			
	Prt. v.	Prt. v.	Oxfl. s.	Oxfl. s.			
	Лопатино	Новоселки	Игнатьево	Новоселки			
	353	321	340	323	324	325	
—2.40	}	}	}	Сл.	Сл.	0.9	
2.40—2.45				75.8	55.1	75.6	
2.45—2.47				20.0	33.9	18.9	
2.47—2.50				2.8	4.2	0.9	
2.50—2.55				—	—	—	
2.55—2.60				—	—	—	
2.60—2.65				—	1.4	6.8	3.7
2.65—2.70				15.4	27.1	—	—
2.70—2.73				18.0	17.0	—	—
2.73—2.75				11.5	10.2	—	—
2.75—2.80	28.2	27.2	}	—	—	—	
2.80—2.85	11.5	—		—	—	—	
2.85—2.90	9.0	—		—	—	—	
2.90—3.00	—	17.0		—	—	—	
+3.00	5.1	—	—	—	—		
Всего . . .	100	100	100	100	100	100	

* Разделение на центрифуге.]

Желто-зеленые глаукоциты (тип II) характеризуются преобладанием фракции уд. веса 2.6—2.8.

«Бесцветные» глаукоциты (тип III) — наиболее легкие, преобладающая масса их имеет уд. вес 2.4—2.55 (см. фиг. 11).

2. Удельный вес глаукоцитов даже в одном образце и в одной гранулометрической фракции сильно колеблется. В каждом образце можно все-таки выделить фракцию определенного уд. веса, резко преобладающую (70—90%). Более легкие фракции имеют более слабую окраску (бледные), по сравнению с тяжелыми фракциями, в одном и том же образце.

3. При центрифугировании в жидкости Туле тонко измельченных зерен происходит их дальнейшее разделение по удельному весу.

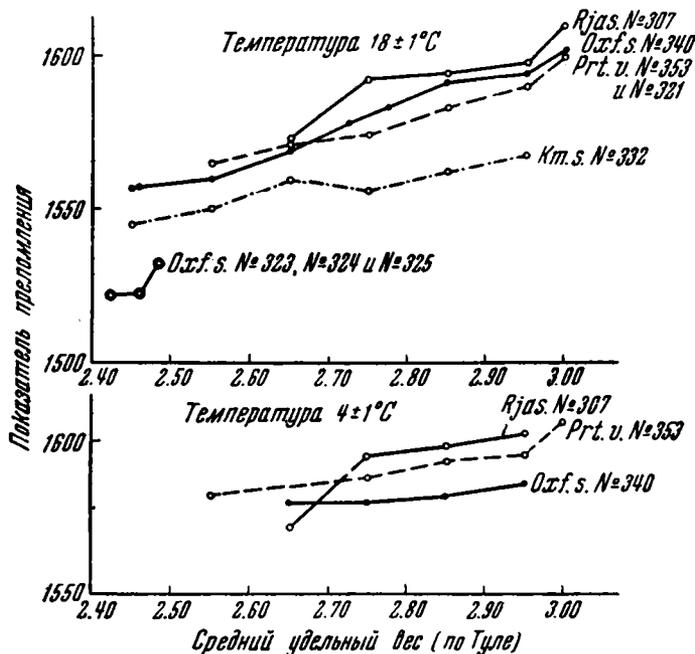
4. Сравнение показателей преломления глаукоцитов различного удельного веса

Для фракций удельного веса (Туле) неизмельченных зерен глаукоцита вышеуказанных типов определились средние показатели преломления ($N_{ср.}$). Определения производились иммерсионным методом с применением светофильтров.

Поскольку фракции Туле глаукоцитов представляют собой неоднородный по удельному весу материал (в известных интервалах), столь же неоднородными они оказываются и оптически. Вследствие этого пришлось устанавливать не одну определенную константу, как это обычно принято для других минералов, а определять наиболее характерные (преобладающие) средние показатели преломления для каждой данной фракции.

Результаты определений показателей преломления глаукоцитов различного удельного веса приведены в табл. 5 и 6 и на фиг. 12.

Наблюдается, в общем, увеличение показателей преломления с повышением удельного веса глаукоцитов. Это видно не только при сравнении разных типов глаукоцитов, но также в одном и том же образце при сравнении разных фракций удельного веса (см. фиг. 12). Наряду с этим увеличивается и процент содержания Fe_2O_3 от более легких к более тяжелым глаукоцитам, но уменьшается содержание свободного кремнезема.



Фиг. 12. Показатели преломления ($N_{ср.}$) неизмельченных глаукоцитовых зерен разных типов (различного удельного веса).

В процессе работы выяснилось, что показатели преломления глаукоцитов меняются в зависимости от влажности и температуры воздуха. Влияние влажности особенно сказывается на зеленовато-желтом глаукоците (Oxf. s., тип III), обладающем наиболее высокой сорбционной влаге-емкостью. Показатели преломления глаукоцитов заметно понижаются с увеличением влажности воздуха. Таким образом, при установлении оптических свойств глаукоцитов необходимо учитывать внешние условия (температуру и влажность).

Насколько изменяются показатели преломления глаукоцитов при изменении влажности воздуха, показывает, например, результат следующего опыта.

Два образца глаукоцитов двух крайних типов — темнозеленый (Prt. v., Новоселки, обр. 321) и зеленовато-желтый (Oxf. s., Новоселки, обр. 324) выдерживались над парами воды в эксикаторе (температура около 18°) около 1 часа, затем определялись средние показатели преломления ($N_{ср.}$). Эти же зерна были высушены спиртом и для них снова определялись показатели. Были получены, примерно, такие цифры: зеленый глаукоцит, сухой $N_{ср.} = 1.57$; влажный $N_{ср.} = 1.56$. «Бесцветный» глаукоцит, сухой $N_{ср.} = 1.55$; влажный $N_{ср.} = 1.53$. Таким образом, показатели преломления

Средние показатели преломления неизмельченных глауконитовых зерен разных типов (различного уд. веса). Температура $18 \pm 1^\circ \text{C}^*$

Типы глауконитов	Возраст	Место взятия образца	Уд. вес (Туле)	Средние показатели преломления ($n_{\text{ср.}}$)	% фракции	% Fe_2O_3 в абс.-сухой навеске	№ образца	Класс, мм
I темно-зеленые	Rjas.	Новоселки	2.6—2.7	1.567—1.571	0.6	—	307	0.25—0.10
			2.7—2.8	1.590—1.594	11.9	16.33		
			2.8—2.9	1.590—1.594	74.0	21.53		
			2.9—3.0	1.592—1.600	11.8	23.74		
		+3.0	1.610—1.612	1.7	—			
	Prt. v.	Новоселки	—2.6	1.559—1.562	0.6	—	321	0.25—0.10
			2.6—2.7	1.571—1.574	14.9	18.62		
			2.7—2.8	1.579—1.582	33.4	12.37		
			2.8—2.9	1.582—1.590	31.3	21.18		
2.9—3.0			1.594—1.599	17.4	24.34			
	+3.0	1.599—1.603	2.4	—				
Prt. v.	Лопатино	2.5—2.6	1.567—1.571	0.8	—	353	0.25—0.10	
		2.6—2.7	1.567—1.571	8.4	17.62			
		2.7—2.8	1.567—1.571	47.9	19.6			
		2.8—2.9	1.579—1.584	32.6	22.25			
		2.9—3.0	1.584—1.594	7.7	—			
			+3.0	1.599—1.603	2.6			—
II желто-зеленые	Km. s	Игнатьево	—2.5	1.542—1.549	—	—	332	0.10—0.05
			2.5—2.6	1.549—1.552	32.9	—		
			2.6—2.7	1.560—1.562	—	—		
			2.7—2.8	1.554—1.558	51.1	—		
			2.8—2.9	1.559—1.566	—	—		
			2.9—3.0	1.566—1.571	16.0	—		
	Oxf. s.	Игнатьево	2.7—2.8	1.567—1.571	41.9	—	339	0.10—0.05
			2.8—2.9	1.574—1.579	2.8	—		
			2.9—3.0	1.582—1.588	1.7	—		
		+3.0	1.590—1.599	2.2	—			
	Oxf. s.	Игнатьево	—2.5	1.555—1.560	1.0	—	340	
			2.5—2.6	1.557—1.562	14.5	—		
2.6—2.7			1.566—1.574	49.6	19.04			
2.70—2.75			1.576—1.581	28.9	20.91			
2.75—2.80			1.582—1.584	6.0	—			
2.8—2.9			1.588—1.594	—	—			
2.9—3.0			1.600—1.603	сл.	—			
			+3.0	1.601—1.603	—	—		
III зелено-вато-желтые	Oxf. s.	Новоселки	2.47—2.50	1.531—1.539	58.7	8.07	323	0.15—0.10
			2.47—2.50	1.531—1.539	90.0	—	324	
			2.40—2.45	1.524—1.529	43.6	10.44	325	
			2.45—2.47	1.524—1.529	25.8	10.50		
			2.47—2.50	1.531—1.539	30.0	—		

* Анализы производились в Институте геологических наук АН СССР.

Средние показатели преломления неизмельченных глауконитовых зерен разных типов (различного уд. веса). Температура $4 \pm 1^\circ\text{C}$

Типы глауконитов	Возраст	Место взятия образца	Уд. вес (Туле)	Средние показатели преломления ($N_{\text{ср.}}$)	% фракции	№ образца	Класс, мм
I темно-зеленые	Rjas.	Новоселки	2.6—2.7	1.5690—1.5745	0.6	307	0.25—0.10
			2.7—2.8	1.5922—1.5970	11.9		
			2.8—2.9	1.5922—1.5970	74.0		
			2.9—3.0	1.5998—1.6040	11.8		
	Prt. v.	Лопатино	2.5—2.6	1.5792—1.5848	0.8	353	0.25—0.10
			2.7—2.8	1.5792—1.5970	47.9		
			2.8—2.9	1.5922—1.5970	32.6		
			2.9—3.0	1.5922—1.5983	7.7		
		>3.0	1.5988—1.6129	2.6			
II желто-зеленые	Km. s.	Игнатьево	2.7—2.8	1.5922—1.5970	51.1	332	0.10—0.05
			2.9—3.0	1.5848—1.5922	—		
			>3.0	1.5922—1.5970	—		
	Oxf. s.	Игнатьево	2.6—2.7	1.5762—1.6040	46.3	339	0.10—0.05
			2.7—2.8	1.5762—1.6040	41.9		
			2.8—2.9	1.5762—1.6040	2.8		
			2.9—3.0	1.6040—1.6140	1.7		
			>3.0	1.6129—1.6140	2.2		
	Oxf. s.	Игнатьево	2.6—2.7	1.5762—1.5848	49.6	340	0.25—0.10
2.7—2.8			1.5762—1.5848	34.9			
2.8—2.9			1.5792—1.5848				
2.9—3.0			1.5792—1.5922	сл.			
		>3.0	1.6240—1.6270				

глауконитов меняются в зависимости от влажности воздуха до одной-двух единиц второго знака.

При более низкой температуре (до 4°C) определения показателей преломления дали более высокие цифры.

5. Химические анализы глауконитов

В литературе известно значительное количество подробных химических анализов; некоторые из них сведены в работах К. Д. Глинка (1896), П. П. Пилипенко (1926—1935), В. С. Малышевой (1930) и др.

Химические анализы глауконита указывают на значительные колебания валового состава этого минерала: от почти безжелезистых, богатых алюминием разновидей до почти не содержащих алюминия, сильно железистых разновидей. Количество общего кремнезема также колеблется в больших пределах (см. табл. 7 и 8). Такая невыдержанность состава глауконитов приводит к тому, что различные исследователи дают совершенно разные формулы глауконита и относят его к разным группам в систематике минералов.

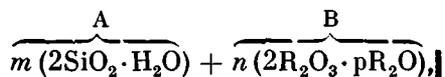
П. А. Земятченский (1895) склонен относить глауконит к цеолитам по его способности легко отдавать воду и затем вновь поглощать ее. К. Д. Глинка (1896) отмечает невыдержанность не только химического состава глауконитов, но также и цвета современного глауконита, взятого

из разных глубин морского дна. Такое непостоянство свойств минерала К. Д. Глинка объясняет процессами разложения глауконита при его выветривании.

А. Е. Ферсман (1913) считает глауконит солью алюмоферрикремневой кислоты и принимает формулу: $RO \cdot R_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$, где RO — K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO ; R_2O_3 — Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

В. И. Вернадский (1934) относит глауконит к хлоритам особого строения, определяя химическую природу глауконита как «...богатые водой соли Mg , K , F^{--} , реже Na , которые отвечают хлоритовым кислотам ангидритов $Fe_2Si_4O_{11}$...» и $Fe_2Si_6O_{15}$ (соответственно $Al_2Si_4O_{11}$ и $Al_2Si_6O_{15}$).

П. П. Пилипенко (1926, 1935) нашел, что глауконит разлагается с выделением кремневого скелета типа опала. Это привело исследователя к выводу, что глауконит состоит из кремневого аморфного скелета «губчато ячеистой, реже волокнистой структуры» (комплекс А), в промежутках которого расположен мелкочешуйчатый зеленоватый минерал (комплекс В) — собственно глауконит. Сравнение химических анализов глауконита разных месторождений (своих и собранных из литературы) привело П. П. Пилипенко к заключению, что глауконит имеет неопределенный химический состав, который может быть выражен формулой:



где R^{--} — Fe^{--} , Al ; pR_2 — Ca , Mg , Fe^{--} , K_2 , Na_2 , Li_2 , H_2 .

Количественные отношения между m и n неопределенны, а отношения R_2O_3 и R_2O колеблются около 1 : 1.1; 1 : 1.5 и 1 : 2.

А. В. Казаков характеризует глауконит также как двухфазную систему: 1) кремнегель типа опала и 2) зеленый пигмент кремнегеля — алюмоферрисиликат K , Mg , FeO (собственно глауконит).

Л. В. Пустовалов (1940) считает глауконит алюмоферрисиликатом переменного состава и подчеркивает его метаколлоидную природу.

В настоящей работе, как мы видели выше, подтверждается метаколлоидная природа глауконитов. Переменный состав глауконитов объясняется разными геохимическими условиями среды, в которых минерал образовался; к определенным фаціальным условиям приурочен определенный по составу тип глауконита.

Глауконит, согласно исследованиям И. Я. Микея (1936), И. В. Грюнера (Grüner, 1935) и др., мы относим к типу гидрослюд.

Полные химические анализы очищенных глауконитов разных типов приведены в табл. 7 (см. также фиг. 13).

По данным химических анализов отчетливо выступают следующие закономерности.

1. Валовое содержание кремнезема в очищенных глауконитовых зернах закономерно возрастает от темнозеленого глауконита (тип I) — приблизительно 46—48% к «бесцветному» глаукониту (тип III) — около 59%. Однако рациональные анализы глауконита показали, что SiO_2 присутствует в глауконитовых зернах в двух фазах:

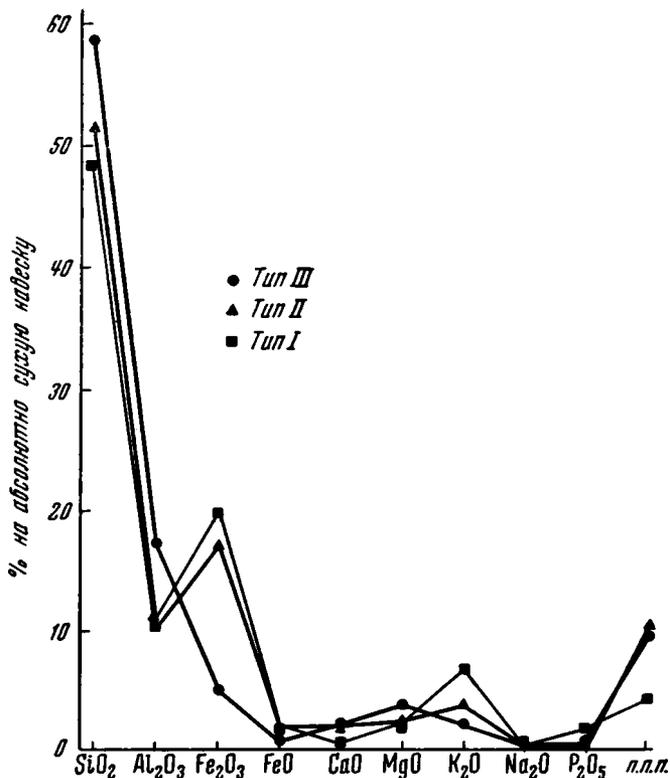
а) собственно в алюмоферрисиликате (глауконит), в химически связанном виде входит в кристаллическую решетку минерала;

б) в свободном виде в форме мелких зерен кварца и опал-халцедона.

Содержание химически связанной SiO_2 остается практически постоянным для всех типов глауконита, содержание же свободного кремнезема повышается от более мелководных глауконитов к относительно

более глубоководным, достигая в наиболее глубоководных глауконитах 18%.

2. Соотношение между Al_2O_3 и Fe_2O_3 довольно резко меняется от одного типа глауконита к другому. Для I типа, темнозеленых мелководных глауконитов, молекулярные соотношения $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$, для III, более глубоководного типа глауконитов, процент Fe_2O_3 резко уменьшается и коррелятив молекулярных соотношений $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ уменьшается до 0.3. Сумма же коррелятивов молекулярных соотношений R_2O_3 практически постоянна для всех типов глауконитов.



Ф и г. 13. Химический состав различных типов глауконитов.

Тип III — зеленовато-желтые глаукониты Охл. в. Новоселки, № 324. Тип II — желто-зеленые глаукониты Охл. в. Игнатьево, № 340. Тип I — темнозеленые глаукониты Прт. в. Новоселки, № 321.

Таким образом, по мере перехода от мелководного глауконита к глубоководному происходит изоморфное замещение в кристаллической решетке глауконита Fe_2O_3 на Al_2O_3 .

3. Особенно четко выявляется устойчивость коррелятива химически связанной SiO_2 к сумме полуторных, который для всех типов глауконита близок к 3.

В большинстве известных из литературы анализов глауконита (Микей, 1936; Рабинович и Ренгартен, 1949, и др.), высокое содержание кремнезема и высокое значение отношения $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ (больше 3) следует объяснять присутствием свободного SiO_2 как генетически закономерного компонента.

4. Содержание щелочей закономерно понижается от мелководных $\frac{(K, Na)_2O}{R_2O_3} = 0.311$ к глубокоководному типу $\left(\frac{(K, Na)_2O}{R_2O_3} = 0.140\right)$. Наоборот, коррелятив $\frac{(Mg, Fe^{''})O}{R_2O_3}$ закономерно возрастает от I типа $\frac{(Mg, Fe^{''})O}{R_2O_3} = 0.38$ к глубокоководному типу $\frac{(Mg, Fe^{''})O}{R_2O_3} = 0.46$. Сумма же K, Na, Mg, Fe^{''} по отношению к полуторным окислам довольно устойчива. Молекулярный коррелятив

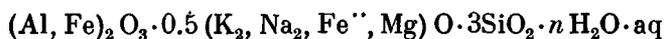
$$\frac{K_2, Na_2, Mg, Fe^{''}}{R_2O_3} = 0.69 - 0.60.$$

K, Na, Mg, Fe^{''} следует считать конструктивными элементами кристаллической решетки.¹

5. Вопрос о формах связи Са, имеющегося во всех анализах в небольших количествах, остается пока открытым.

6. Что касается содержания конституционной H₂O, то этот вопрос также остается пока открытым.

Исходя из указанного выше, формула глауконита может быть принята приближенно в следующем виде:



Указанные характерные черты глауконитов разных типов отображают непрерывный ряд хемогенных образований, в которых трехвалентное железо изоморфно замещается алюминием. В своем развитии глауконит захватывает несколько фациальных областей осадконакопления в море.

В зависимости от глубины и удаленности от берега донных илов бассейна и связанной с этим концентрации в иловой воде образующих компонентов (Al, Fe, K, Si и др.), формируется тот или иной тип глауконита. Иными словами, как химический состав глауконита, так и другие его свойства зависят от геохимических особенностей той среды, в которой он образовался.

Относительно глубокоководный «бесцветный» глауконит отображает среду своего формирования, обедненную железом (удаленность от береговой линии, захват железа пиритом и марказитом в илах, обогащенных органическим веществом). В этих условиях полуторных окислов было уже недостаточно для связи кремнезема и последний осаждался в свободном виде как примесь опал-халцедона к глаукониту. Увеличение количества SiO₂ и Al₂O₃ и уменьшение содержания железа (хромофор) обусловили значительно меньшую цветность «глубоководного» глауконита.

6. Емкость поглощения глауконитов

Емкость поглощения глауконитов изучается многими исследователями с целью выяснения пригодности глауконита того или иного месторождения для смягчения жестких вод.

Нас этот вопрос интересовал с минералогической точки зрения: для каких фациальных типов глауконитов характерна большая или меньшая емкость поглощения при одинаковых условиях анализа.

¹ Перед анализами включения пирита в глауконитовых зернах были удалены перекисью водорода.

Полные химические анализы очищенных

Возраст	Место взятия образца	Класс, мм	Франции	SiO ₂			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO
				химич. связанный	свободный ¹	всего					
I тип — темнозеленые											
Rjas.	Новоселки	0.25—0.10	2.8—2.9	42.91	2.89	45.80	11.15	20.19	2.14	1.47	3.15
Prt. v.	»	0.25—0.10	2.7—2.8	45.90	2.34	48.24	10.75	19.72	2.02	0.60	2.20
Prt. v.	»	0.10—0.05	Эл.-магн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Prt. v.	Лопатино	0.25—0.10	2.7—2.8	44.13	4.63	48.76	10.87	20.10	1.82	0.38	2.09
II тип — бледнозеленые											
Km. s.	д. Игнатьево	0.10—0.05	2.7—2.8	—	—	48.27	10.82	17.19	2.00	0.69	3.18
Oxf. s.	»	0.25—0.10	2.7—2.8	40.99	10.43	51.42	10.32	17.06	1.96	1.90	2.35
III тип — зеленовато-жел											
Oxf. s.	с. Новоселки	0.15—0.10	—	41.47	17.62	59.09	12.78	8.97	2.00	1.36	2.71
Oxf. s.	»	0.15—0.10	—	43.90	14.75	58.65	17.23	4.97	0.70	1.98	3.17
Oxf. s.	»	0.15—0.10	—	41.43	17.87	59.30	19.50	5.88	1.16	1.55	3.27

Среднее из 8 полных анали

¹ Анализы Института геологических наук АН СССР.

² Анализы ГИГХС.

³ В сумму не входит.

глауконитов различного возраста и фаций

K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₂	П. п. п.	H ₂ O* 100°C	сумма	Коррелятивы молекулярных соотношений				№ образца	Лаборатория, где выполнен анализ	
									SiO ₂ химич. связ.: R ₁ O ₂	SiO ₂ общ.: R ₂ O ₂	K, Na ₂ O: R ₃ O ₂	Mg, Fe ⁺⁺ : R ₄ O ₂			
(песчаная фация)															
6.17 ¹	0.42 ¹	0.01	1.43	Сл.	0.12	7.20	4.80	99.25	3.04	3.24	0.306	0.460	307	Моск. Гос. геол. упр. То же Инст. геол. наук АН СССР Моск. Гос. геол. упр.	
6.55 ¹	0.32 ¹	0.01	1.17	»	0.10	8.52	5.19	100.20	3.34	3.52	0.259	0.359	321		
5.12	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	321		
7.57	0.35	0.01	1.24	Сл.	0.10	5.67 ²	5.44	98.96	3.15	3.50	0.369	0.330	353		
Среднее . . .									3.18	3.42	0.311	0.383			
												0.694			
(фация алевритовых глин)															
5.48	0.30	Сл.	Сл.	0.16	—	9.80 ²	6.09	98.89	—	3.77	0.257	0.502	332	Гос. инст. горно-химич. сырья То же	
3.73	0.28	»	»	Нет	0.51	10.42	8.31	99.95	3.33	4.11	0.212	0.343	340		
Среднее . . .									3.33	3.94	0.234	0.422			
												0.656			
тые (глубоководные)															
2.22 ¹	0.17 ¹	Сл.	Нет	0.83	Нет	9.60	10.08	99.73	3.81	4.75	0.149	0.524	323	» Инст. геол. наук АН СССР Гос. инст. горно-химич. сырья	
2.07	0.35	0.27	0.52	0.98	—	9.67	9.71	100.56	3.65	4.88	0.140	0.440	324		
2.52 ¹	0.22 ¹	—	—	—	0.50	5.82	9.27	99.72	3.08	4.34	0.132	0.427	325		
Среднее . . .									3.51	4.66	0.140	0.463			
												0.603			

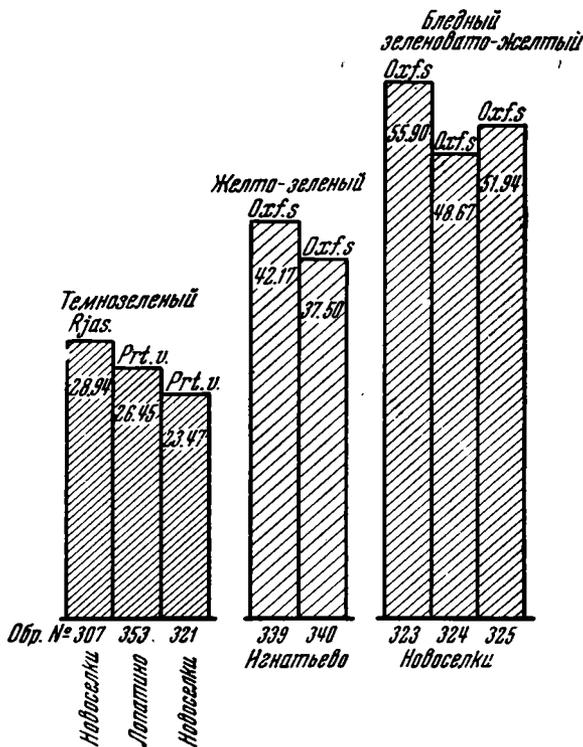
зов SiO₂ (хим. связ.): R₂O₂ = 3.23

Сводная таблица анализов глаукоцитов

Компоненты	К. Д. Глинка, 1896				П. П. Пилипенко, 1935			Галлиер, 1935	Грюнер, 1935	Харвей, 1943	С. Д. Рабинович и Н. В. Ренгартен, 1944	
	Насоново, Смоленской губ., из мелового песка, уд. вес 2.798 (Туле)	Урал, из эоценового песчаника, уд. вес 2.790	Трактемиров, Киевской обл., из третичных песков, уд. вес 2.675	Казово, Калужской обл., из рыхлого песчаника, уд. вес 2.400	Егорьевск, Московской обл., анвилонский ярус	Гора Дурман, из рыхлого мергеля сантонского яруса	Гора Лысяя, у г. Саратов, из таких же слюс, что и гора Дурман		Глаукоцит № 1		Урал, Ново-Лялинский район, из Лобвинской скважины, палеоген	
											Проба 1	Проба 3
SiO ₂	49.75	49.53	51.00	41.01	44.46	48.80	49.39	51.90	48.66	49.4	45.33	50.31
Al ₂ O ₃	7.82	5.84	9.93	22.19	10.52	7.86	6.10	1.52	8.46	10.2	7.07	10.58
Fe ₂ O ₃	22.26	20.05	18.69	18.49	20.19	18.00	18.33	27.98	18.80	18.0	16.36	15.65
FeO	2.36	5.95	1.97	2.06	1.45	2.43	2.02	1.26	3.98	3.1	9.58	4.89
MgO	3.25	2.92	3.85	0.68	2.31	1.77	3.74	4.67	3.56	3.5	3.39	3.65
CaO	—	0.56	0.87	1.96	0.95	4.95	1.59	0.89	0.62	0.6	1.38	1.60
K ₂ O	9.01	9.32	7.66	5.74	4.85	5.55	4.98	4.90	8.31	5.1	5.69	4.09
Na ₂ O	0.30	0.46	0.35	0.38	1.38	1.33	1.53	0.53	Нет	1.4	—	—
Li ₂ O	—	—	—	—	0.19	0.10	0.17	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	Сл.	Сл.	0.38	—	—	1.12	0.96
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0.11	0.42	0.23	0.11	—	—	—	0.14
H ₂ O ^{110°}	(3.58)	(3.45)	(3.65)	(7.77)	6.57	3.53	6.47	—	1.94	—	—	—
H ₂ O при высокой температуре . .	5.16	4.91	5.83	7.88	6.55	4.90	5.95	6.15	4.62	—	—	—
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.33	8.60
Органическое вещество	—	—	—	—	Есть	0.12	Есть	—	—	—	—	—
Сумма	99.91	99.54	100.15	100.41	99.53	99.73	100.30	99.91 (без TiO ₂)	98.95 +CO ₂ 0.13=99.08	—	100.25	100.47

Определение емкости поглощения исследуемых глауконитов производилось нами по методу Бобко — Аскинази (вытеснение поглощенного комплекса ионов $1.0 N$ раствором хлористого бария — насыщение барием, отмывка избытка хлористого бария дистиллированной водой и последующее вытеснение бария $0.1 N$ соляной кислотой). Водная суспензия (отношение твердой фазы к жидкой равно 1 : 10) глауконитов, насыщенных барием, в среднем имела рН = 5.8 ± 0.2 .

Результаты анализов приведены в табл. 9 и на фиг. 14. Расчеты произведены на воздушно-сухую навеску и выражены в миллиэквивалентах на 100 г вещества, а также в процентах Ва и СаО к навеске чистого глауконита.



Фиг. 14. Емкость поглощения глауконитов кл. 0.10—0.05 мм разного возраста и фаций (в мл-экв.).

По данным табл. 9 совершенно отчетливо выявляется повышение емкости поглощения от темнозеленых глауконитов (тип I) к слабо окрашенным зеленовато-желтым («бесцветным») глауконитам (тип III). Глаукониты переходного типа (тип II) занимают промежуточное положение между указанными крайними типами.

Тип I, темнозеленые	0.70 ± 0.10% СаО
» II, желто-зеленые	1.11
» III, зеленовато-желтые («бесцветные»)	1.49

Ясно видно также некоторое уменьшение емкости поглощения для глауконитов всех типов с увеличением крупности их классов.

Увеличение емкости поглощения для глубоководных (зеленовато-желтых) глауконитовых зерен может быть объяснено увеличением пористости зерен и появлением новой фазы — монтмориллонита, обладающего весьма высокой сорбционно-обменной способностью, равной 80—100 миллиэквивалентам (Антипов-Каратаев и Седлецкий, 1943).

Емкость поглощения разных типов глауконита
(расчет на воздушно-сухую навеску)

Типы глаукоцитов	Возраст	Место взятия образца	Емкость поглощения			Класс, мм	% глауконита в классе	% H ₂ O 100°	№ образца	Уд. вес
			в милли-эквивалентах	в % Ва	в % СаО					
I темно-зеленые («мелководные»)	Rjas.	Новоселки	28.94	1.99	0.81	0.10—0.05	99.0	5.0	307	—
	Prt. v.	Лопатино	26.45	1.82	0.74	0.10—0.05	99.0	5.0	353	—
	Prt. v.	Новоселки	23.47	1.61	0.66	0.10—0.05	68.6	5.2	321	—
	Prt. v.	Лопатино	24.74	1.70	0.69	0.25—0.10	100	6.7	353	—
	Prt. v.	Новоселки	21.54	1.48	0.60	0.25—0.10	100	6.1	321	—
Среднее для типа			25.0	1.72	0.70					2.8
II желто-зеленые (переходные)	Oxf. s.	Игнатьево	42.17	2.89	1.18	0.10—0.05	99.0	8.0	339	—
	Oxf. s.	»	37.50	2.57	1.05	0.10—0.05	99.0	8.3	340	—
	Среднее для типа			39.8	2.78	1.11				
III зеленовато-желтые («глубоководные»)	Oxf. s.	Новоселки	55.90	3.84	1.57	0.10—0.05	98.9	8.2	323	—
	Oxf. s.	»	48.67	3.34	1.36	0.10—0.05	98.5	5.3	324	—
	Oxf. s.	»	51.94	3.66	1.49	0.10—0.05	98.2	9.3	325	—
	Oxf. s.	»	50.30	3.45	1.41	0.05—0.01	94.4	6.7	324	—
	Oxf. s.	»	57.10	3.92	1.60	0.05—0.01	95.5	10.5	325	—
Среднее для типа			52.8	3.64	1.49					2.4—2.5

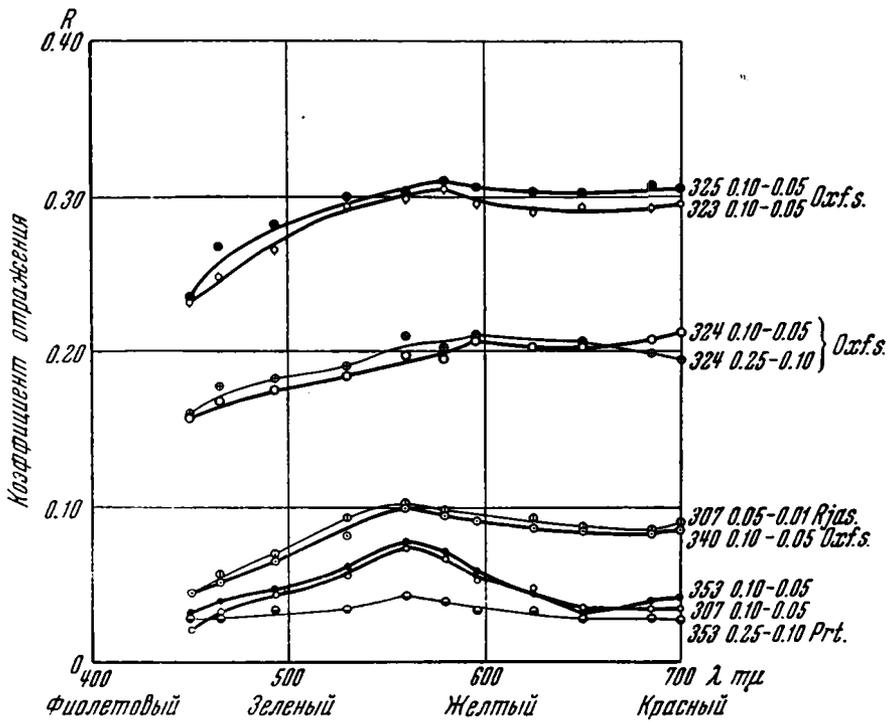
7. Цветометрия глаукоцитов

Цвет глауконита — первое, на что было обращено внимание при сравнительном изучении глаукоцитов разных фаций. Исследования показали, что цвет минерала закономерно и плавно меняется от одного фациального типа глауконита к другому, так же как закономерно и согласованно меняются другие его физические и химические свойства.

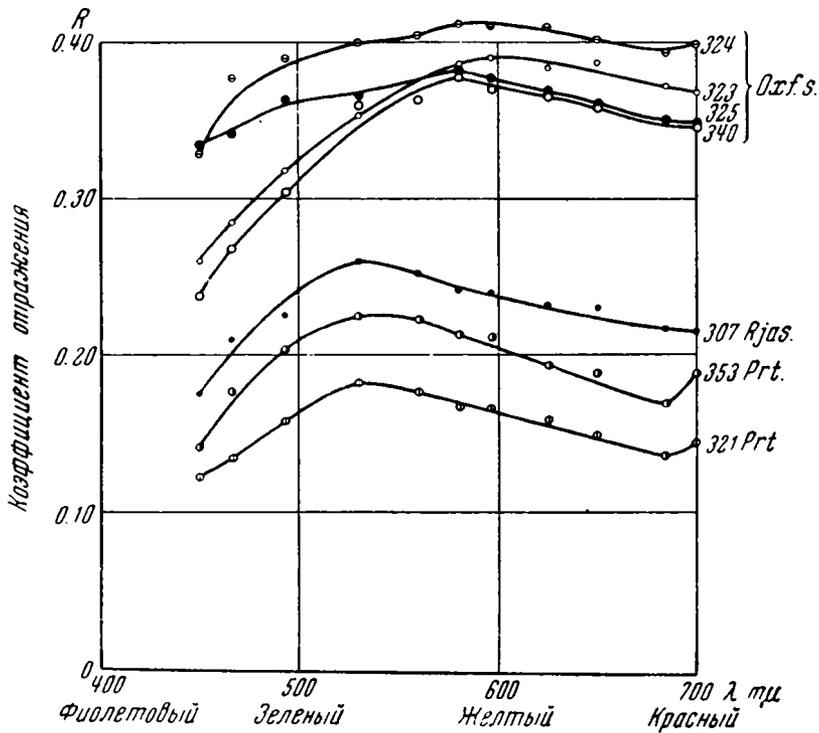
Из приведенного выше материала совершенно ясно, что цвет глауконита является важнейшим его физико-химическим признаком, отражающим химический состав, удельный вес, показатель преломления; таким образом уже по одному цвету глауконита можно до некоторой степени судить об указанных свойствах этого минерала (см. сводную табл. 17, стр. 101).

Ввиду важности этого вопроса, мы не ограничились визуальным определением цветности глаукоцитов, а произвели объективное измерение его спектральной отражательной способности на спектрофотометре Пульфриха с помощью набора монохроматических светофильтров.

Фотометрическому исследованию были подвергнуты глаукоциты указанных типов, как в виде неизмельченных зерен (определенной крупности), так и измельченных (до 0.01 мм) для характеристики цветности «черты» глаукоцитов. Кривые отражения исследованных образцов глаукоцитов представлены на фиг. 15 и 16. По оси абсцисс отложены длины волн спектра



Фиг. 15. Кривые отражения глауконитов в зернах. (Измерения в отраженном свете на спектрофотометре Пульфриха со светофильтрами).



Фиг. 16. Кривые отражения измельченных глауконитов (около 0.01 мм). (Измерения в отраженном свете на спектрофотометре Пульфриха со светофильтрами).

— $\lambda m \mu$, по оси ординат — коэффициент отражения R , характеризующий оптическую плотность вещества ($R = \frac{J}{J_0} = \frac{\text{количество отраженного света}}{\text{количество падающего света}}$ при $R = 1$ — полное отражение света).

Из диаграммы 15 и 16 четко выявляется следующее.

1. Общее пониженное отражение насыщенно-зеленых глаукоцитов (Prt., Rjas.) — низкое положение кривых (минерал темный) и общее сравнительно повышенное отражение зеленовато-желтых глаукоцитов (Oxf. s., Новоселки) — высокое положение кривых (минерал светлый).

Значительно меньшая цветность «глубоководных» глаукоцитов (тип III — Oxf. s.) объясняется, по показаниям химического и рентгеноскопического анализов, присутствием значительного количества тонкой примеси свободного кремнезема, вследствие чего степень пигментации осадка собственным глаукоцитовым веществом здесь снижается. Уменьшение цветности, как мы указывали выше, связано также с уменьшением содержания железа и увеличением содержания алюминия (см. анализы, табл. 7).

2. Смещение пика оптической плотности «глубоководных» глаукоцитов (Oxf. s.) вправо, к желтой части спектра, а «мелководных» (Prt. v.) глаукоцитов — к зеленой части спектра объясняется различным абсолютным и относительным содержанием хромофора Fe^{+++} и Fe^{++} (см. табл. 10). В зеленовато-желтых глаукоцитах намечается тенденция относительно большего содержания хромофора закисного железа.

Таблица 10

Содержание окисного и закисного железа в исследуемых глаукоцитах

Тип	Возраст	Цвет глаукоцитов	% в абс.-сух. навеске		$\frac{FeO}{Fe_2O_3}$	Место взятия образца	№ образца
			Fe_2O_3	FeO			
I	Rjas.	Насыщенно-зеленые	20.19	2.14	0.106	Новоселки	307
	Prt. v.	То же	19.72	2.02	0.103	»	321
	Prt. v.	»	20.10	1.82	0.091	Лопатино	353
II	Oxf. s.	Желто-зеленые	17.06	1.96	0.115	Игнатьево	340
III	Oxf. s.	Бледнозелено-вато-желтые	8.97	2.0	0.224	Новоселки	323
	Oxf. s.	То же	4.97	0.70	0.141	»	324
	Oxf. s.	»	5.88	1.16	0.197	»	325

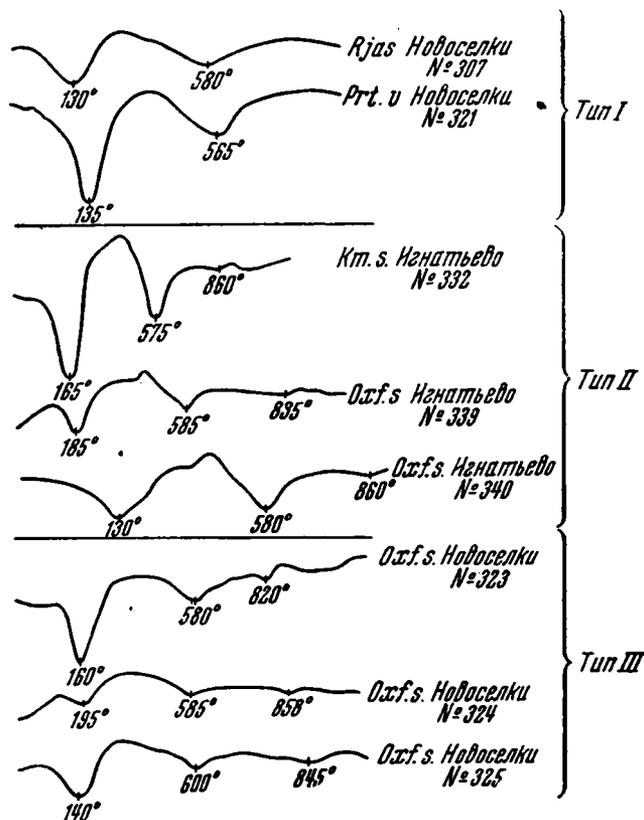
8. Термограммы глаукоцитов

Термическому анализу были подвергнуты те же образцы глаукоцитов разных типов (табл. 11 и фиг. 17).

Наряду с глаукоцитами исследовались также образцы исходных пород, из которых были выделены глаукоциты (фиг. 18). Мы провели эти исследования, чтобы выяснить, насколько сходны термограммы глаукоцит-содержащих пород с термограммами выделенных из них концентратов глаукоцитов, т. е. в какой степени проявляется глаукоцит в валовом термическом анализе данных пород.

Кривые нагревания получались дифференциальным методом на саморегистрирующем пирометре Н. С. Курякова.

При внимательном просмотре термограмм всех исследованных нами глауконитов и их сравнении с термограммами глауконитов других авторов видно их весьма большое сходство между собой. Это указывает на общность минералогической природы разных фациальных типов глауконита, что подтверждается также рентгенограммами. Вместе с тем наблюдается и некоторая разница в термограммах насыщенно-зеленых глауконитов (Prt. v., Rjas.), с одной стороны, и желто-зеленых и «бесцветных» (Oxf. s., Km. s.) — с другой.



Ф и г. 17. Термограммы глауконитов разных фациальных типов.

Тип I — темнозеленые (фацция песков). Тип II — желтозеленые (фацция алевритовых глин). Тип III — зеленовато-желтые (фацция карбонатных глин).

Первый эндотермический эффект, зафиксированный на термограммах первым глубоким изгибом кривой вниз, вызван потерей минералом гигроскопической воды. Пик кривой приходится на интервал от 130 до 195° С.

Второй эндотермический эффект, зафиксированный вторым, менее глубоким изгибом кривой термограммы вниз, связан главным образом с выделением из минерала конституционной (химически связанной) H_2O и нарушением кристаллической решетки. Пик при 565—610° С.

Для глауконитов переходного типа (Km. s., Oxf. s., Игнатьево — обр. 332, 339, 340) и особенно для глауконитов «бесцветных», относительно глубоководных (Oxf. s., Новоселки — обр. 323, 324, 325), на кривых

Температуры эндотермических остановок на кривых нагревания
глаукоцитов разных типов

Типы глаукоци- тов	Возраст	Место взятия образца	Температура в °С (скорость нагрева 5° в мин.)			№ об- разца
			1	2	3	
			Пик	Начало — пик	Начало — пик, слабо выражено	
I Темнозеленые % $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}=1.832$ (K,Na) ₂ O=6.35%	Rjas. Prt. v. Prt. v.	Новоселки . . .	130	540—580	Нет	307
		» . . .	135	420—565	»	321
		Лопатино . . .	165	435—610	»	353
		Среднее для типа I	143	465—585	—	—
II Желто-зеленые % $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}=1.619$ (K,Na) ₂ O=4.90%	Km. s. Oxf. s. Oxf. s.	Игнатьево . . .	165	480—575	790—860	332
		» . . .	185	480—585	800—835	339
		» . . .	130	520—580	860	340
		Среднее для типа II	160	493—580	795—851	—
III Зеленовато-жел- тые % $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}=0.400$ (K,Na) ₂ O=2.52%	Oxf. s. Oxf. s.	Новоселки . . .	160	460—580	775—820	323
		» . . .	195	480—585	790—858	324
		Среднее для типа III	177	470—582	782—839	—
		Среднее для всех типов .	160	476—582	788—845	—

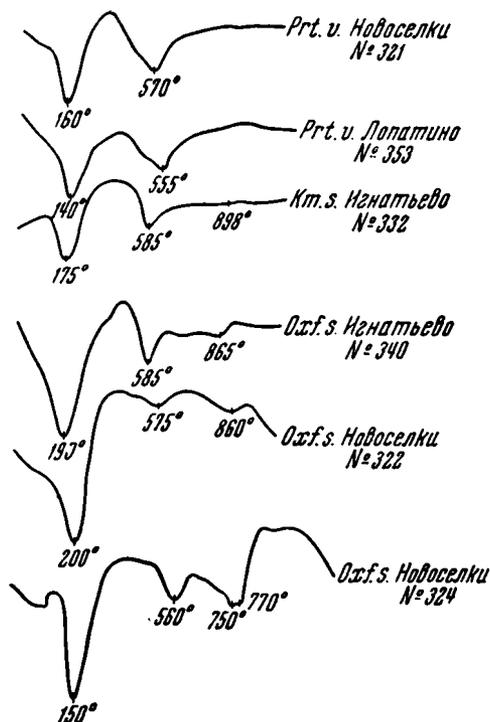
Таблица 12

Термограммы монтмориллонитов
(по данным академика Д. С. Белянкина, 1938)

Индивидуальные названия	Месторождение	Температура в °С (скорость нагрева 6° в мин.)		
		1	2	3
		Выделение адсорбц. H ₂ O, пик	Выделение хим.-связанн. H ₂ O, нача- ло — пик	Разрушение решетки монтморил- лонита, на- чало — пик
Асканит № 1	Аскана, Грузия	135	612—640	805—850
» № 2	» »	185	630—667	820—842
Бентонитовая глина	Кировабад, Азербай- джан	127	600—635	790—818
Кил	Курцы, Крым	130	640	779—826
Бейделит	Кобулет, Грузия	110	610—643	755—826
	Среднее	137	613—645	790—732

термограмм характерен третий высокотемпературный эндотермический эффект в интервале 820—860° С. Проявляется он слабо, часто еле заметно, но повторяется довольно стойко во всех термограммах указанных образцов (см. фиг. 17); выражен небольшим пологим изгибом кривой вниз, часто переходящим без перерыва в небольшое поднятие кривой; больше всего похож на эффект превращения монтмориллонита. Последний присутствует в данных глауконитах в малом количестве, о чем свидетельствуют оптические, химические и рентгенографические анализы.

Термограммы глауконитсодержащих пород (фиг. 18) повторяют соответствующие термограммы чистого глауконита (одних и тех же образцов). Наблюдаемый на термограммах глин плавный и незначительный подъем



Фиг. 18. Термограммы глауконитсодержащих пород.

участка кривой между первым и вторым эндотермическим эффектами вызван сгоранием органических веществ, содержащихся в данных глинах. На термограмме обр. 324 зафиксирован эндотермический эффект диссоциации карбонатов (температура 750—770° С).

В табл. 11 дается сводка температур эндотермических эффектов на кривых нагревания исследованных нами глауконитов.

Для сравнения приводим температуры эндотермических эффектов на кривых нагревания монтмориллонитов (табл. 12).

9. Дебаграммы глауконитов

Рентгеновскому анализу были подвергнуты образцы всех исследованных нами типов глауконита. Исследования проводились в лаборатории Всесоюзного института минерального сырья по методу Дебая. Съемка производилась в камерах диаметром около 57.3 мм с железным

I тип — темнозеленый глаукоцит					II тип — желто-зеленый глаукоцит					III тип — зеленовато-желтый глаукоцит									
Новоселки, обр. 307					Новоселки, обр. 321					Игнатьево, обр. 340					Новоселки, обр. 323				
% $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3} = 1.810$ (K,Na),O=6.59%					% $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3} = 1.834$ (K,Na),O=6.87%					% $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3} = 1.643$ (K,Na),O=4.01%					% $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3} = 0.702$ (K,Na),O=2.39%				
i	d	Глаукоцит	Кварц	Монтмориллонит	i	d	Глаукоцит	Кварц	Монтмориллонит	i	d	Глаукоцит	Кварц	Монтмориллонит	i	d	Глаукоцит	Кварц	Монтмориллонит
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	9.99	+	—	—	2	9.98	+	—	—	0.5	10.460	—	—	—	5	13.85	—	—	+
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	7.305	+	—	(+)	7 ^{1/2}	7.00	—	—	(+)
1	4.901	+	—	—	1	4.827	(+)	—	—	0.5	4.902	+	—	—	—	—	—	—	—
4	4.433	+	—	—	2	4.511	+	—	—	5	4.547	+	—	—	5	4.481	+	—	(+)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4.220	+	—	—	2	4.222	—	+	(+)
1	4.069	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	3.600	+	—	—	—	—	—	—	—	1	3.702	+	—	—	1	3.688	+	—	—
4	3.301	+	—	—	2	3.324	+	—	—	7	3.335	+	+	—	7	3.323	+	+	(+)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3.233*	+	+	—
0.5	3.031	+	—	—	—	—	—	—	—	0.5	2.987	—	—	—	—	—	—	—	—
0.5	2.836	+	—	—	0.5	2.856	+	—	—	2	2.840	+	—	—	1	2.803	(+)	—	(?)
8	2.576	+	—	—	4	2.586	+	—	—	5	2.589	+	—	—	5	2.575	+	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2.450	(?)	—	—	—	—	—	—	—
5	2.887	+	—	—	3	2.405	+	—	—	1	2.400	+	—	—	1	2.450	(?)	—	(?)
0.5	2.240	+	—	—	0.5	2.250	+	—	—	2	2.400	+	—	—	2	2.380	+	—	—
1	2.135	(+)	—	—	1/2	2.141	+	—	—	1	2.247	+	—	—	1	2.212	+	—	—
1	1.982	+	—	—	—	—	—	—	—	1	2.120	—	+	—	3	2.122	—	+	—
0.5	1.830	(+?)	—	—	0.5	1.823	(+?)	—	—	1	1.973	+	—	—	1	1.982	+	—	—
0.5	1.697	+	—	—	1	1.708	+	—	—	2	1.810	(+?)	+	—	3	1.806	(+?)	+	—
4	1.652	+	—	—	3	1.658	+	—	—	3	1.697	+	+	—	1	1.701	+	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1.659	+	—	—	4	1.644	+	+	(+?)
10	1.507	+	—	—	5	1.508	+	—	—	2	1.533	(+)	+	—	3	1.533	(+)	+	—
1	1.440	+	—	—	—	—	—	—	—	5	1.497	+	—	(+?)	5	1.495	+	+	(+?)
0.5	1.370	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1.302	+	—	—	3	1.310	+	—	—	2	1.371	+	—	—	4	1.369	—	+	—
1	1.278	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.325	+	—	—
2	1.250	+	—	—	1	1.258	+	—	—	—	—	—	—	—	—	1.292	+	+	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1.246	(+)	+	—	1	1.243	(+)	+	—

* Характерные линии дебаграммы в этой и последующих таблицах подчеркнуты.

нефильтрованным излучением. Расстояния между линиями дебаеграмм измерялись линейкой с точностью 0.2—0.3 мм, исправления вносились по снимкам NaCl.

Результаты измерения рентгеновских снимков наших образцов глауконитов приведены в табл. 13; опубликованные в литературе стандарты глауконитов и монтмориллонитов приведены в табл. 14 и 15.

Образцы глауконитов типа I (Prt. v., Rjas.) дали мономинеральные дебаеграммы глауконита.

Образцы глауконитов II и III типов (Oxf. s.) дали дебаеграммы смеси глауконита, кварца, монтмориллонита.

Появление на дебаеграммах глауконита типа II и, особенно, III линий кварца четко подтверждает указанную нами выше закономерность (на основании рациональных химических анализов, см. табл. 7) — присутствие в зернах «бесцветного» глауконита высокодисперсного хемогенного опал-халцедона.

Дебаеграмма глубоководного глауконита карбонатных глин с Новоселки обнаруживает, кроме линий глауконита и кварца, также и линию высокого индекса (равного 13.85), которую с некоторой долей вероятности можно отнести к монтмориллониту. На присутствие монтмориллонита (до 40%) в саратовских глауконитах указывают в своей работе И. Н. Антипов-Каратаев и И. Д. Седлецкий (1943). На присутствие монтмориллонита в палеогеновых глауконитах Чанчыр-таш указывает С. М. Юсупова (1946).

Таблица 14

Глаукониты
(стандартные дебаеграммы)
Fe — излучение

П. П. Пилипенко, 1926		Грюнер, 1935		С. М. Юсупова, 1946	
d	i	d	i	d	i
12.3	Сильная *	—	—	14.98 *	Оч. слабая
9.90	»	9.99	2	9.98	»
8.30	Средняя?	—	—	—	—
4.90	Сильная **	4.96	0.5	4.94	Средняя
4.50	Оч. сильная	4.43	3	4.48	Сильная
3.65	Сильная	3.63	1	—	—
—	—	—	—	3.35	Слабая
3.35	Сильная	3.31	2	3.29	Сл. сильная
3.08	Слабая	3.08	1	3.05	Средняя
2.89	»	2.83	1	—	—
—	—	2.66	0.5	—	—
2.60	Оч. сильная	2.57	4	2.60	Оч. сильная
2.42	Ср. сильная	2.39	3	2.40	Слабая
2.29	Слабая	2.25	0.5	2.27	Оч. слабая
2.16	»	2.14	1	—	—
2.06	»	1.96	1	1.95	Слабая
(1.84)	»	1.70	0.5	—	—
—	—	1.65	2	1.60	Сильная
—	—	1.51	4	1.50	Оч. сильная
1.43	Слабая	1.495	0.5	—	—
1.37	Оч. слабая	1.34	1	1.39	Средняя
1.32	Средняя	1.30	1	1.31	Сильная
—	—	1.25	1	1.26	Средняя
1.15	Оч. слабая	1.20	0.5	1.18	Сильная
1.06	»	—	—	1.01	Слабая
—	—	—	—	0.94	»

* Монтмориллонит.

** Серицит (?).

Монтмориллонит *
(стандартные дебаграммы)

Нагельшмидт,				Гендрик и Фрай		Керр		Энгельгардт -			
d	i	d	i	d	i	d	i	d	i	d	i
—	—	—	—	—	—	—	—	15.0	8	15.2	Сильная
7.18	4	—	—	—	—	—	—	—	—	7.36	Слабая
5.06	8	5.05	8	—	—	—	—	—	—	5.05	»
4.46	10	4.45	10	4.498	Сильная	4.49	—	4.45	3	4.32	Средняя
4.25	2	4.26	2	—	—	4.05	—	—	—	—	—
—	—	3.74	2	—	—	—	—	—	—	—	—
3.57	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	3.34	2	—	—	—	—	—	—	—	—
3.05	6	3.03	10	3.064	Оч. слабая	—	—	—	—	3.13	Оч. слабая
—	—	—	—	—	—	—	—	2.81?	?	—	—
2.536	10	2.534	10	2.551	Оч. сильная	2.48	—	2.535	2	—	—
2.34	4	2.34	2	2.478	Оч. слабая	—	—	2.43	?	—	—
—	—	2.24	2	—	—	—	—	2.228	0.5	2.205	Средняя
2.18	2	2.16	2	—	—	—	—	—	—	2.197	Оч. слабая
—	—	—	—	—	—	—	—	1.851	0.5	—	—
1.698	6	1.689	6	1.685	Слабая	1.67	—	1.688	1	—	—
1.648	6	1.652	6	—	—	—	—	1.643	1	1.661	Слабая
1.490	10	1.489	10	1.491	Оч. сильная	1.47	—	1.494	3	1.470	Средняя
—	—	—	—	—	—	—	—	1.415	0.5	—	—
1.285	6	1.283	6	1.286	Ср. слабая	1.29	—	1.285	1	1.273	Слабая
1.239	6	1.239	6	1.238	»	1.25	—	1.241	0.5	1.225	»
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.110	Оч. слабая
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.021	»
0.972	4	0.974	4	—	—	—	—	—	—	0.966	Слабая
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.862	»

* Из работы И. Д. Седлецкого (1941).

Присутствие небольших количеств монтмориллонита в наших образцах зеленовато-желтых глауконитов фаций карбонатных глин подтверждается термическими и оптическими исследованиями.

10. Спектральный анализ глауконитов

В табл. 16 приведены результаты качественного спектрального анализа глауконитов разных типов. Данные таблицы показывают примерное содержание элементов в различных образцах глауконита (в процентах). Из таблицы исключены элементы, количество которых в составе глауконита определено химическими анализами.

Спектральным анализом в составе наших образцов глауконитов обнаружено 23 элемента. Отсутствие лития, возможно, чисто случайно, так как в приводимых П. П. Пилипенко 32 спектроскопических анализах глауконитов литий везде обнаруживается. По указанию этих авторов, «Na и Li являются спектроскопически постоянными компонентами ряда Li, Na, K, Rb».

В табл. 16 обращает на себя внимание то обстоятельство, что «бесцветный» глауконит (тип III), в отличие от двух других типов, содержит Pb, Sn, Ag, Zr, Ba и сравнительно повышенное количество V, Cu, Zn.

Качественные спектроскопические анализы глаукоцитов

Элементы	Тип I, темновеленые			Тип II, желто-зеленые (переходные)			Тип III, зеленовато-желтые («бесцветные»)		
	Rjas.	Prt. v.	Prt. v	Km. s.	Oxf. s.	Oxf. s.	Oxf. s.	Oxf. s.	Oxf. s.
	Новоселки		Лопатино	Игнатъево			Новоселки		
	307	321	353	332	339	340	323	324	325
Be	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.001—0.003	0.001—0.003	0.005
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	0.01	—0.001	—0.001
Sn	—	—	—	—	—	—	0.01	0.005	—
Cu	0.0005	0.001	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.01	0.01	0.01
Ag	—	—	—	—	—	—	0.0001	0.00 n	—
Zn	0.00 n	0.00 n	0.00 n	0.00 n	0.00 n	0.00 n	0.10	0.01	0.01
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	0.01	0.01	0.01	0.005	—	—	0.01	0.01	0.01
Ni	0.005	0.005	0.001—0.003	0.005	0.001—0.003	0.001—0.003	0.01	0.005	0.005
Zr	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	0.01
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	—
In	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ge	—	—	—	—	—	—	—	—	—
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ga	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0.10	0.10	0.005	0.01	0.005	0.005	0.01	0.01	0.01
V	0.005	0.001—0.003	0.005	0.005	0.001—0.003	0.005	0.10	0.01	0.01
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	—	—	—	—	—	0.10	0.10	0.10	0.10
Sr	0.0 n	0.01	—	0.01	—	0.0 n	—	—	—

У. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Данные сравнительных исследований глауконитов верхней юры и мела Подмосковного бассейна позволяют сделать следующие выводы.

1. Глауконит, как типичный зеленый минерал осадочных пород, изучался многочисленными исследователями. Все они приходили к выводу о невыдержанности и резкой изменчивости его свойств и химического состава. Различные исследователи давали и совершенно различные общие формулы данного минерала с большими колебаниями коррелятивов

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3} \text{ (от 5 до 2) и т. д.}$$

2. Минералогическое исследование глауконита было нами увязано с характеристикой фациальных особенностей глауконитсодержащих осадков. Это обстоятельство позволило установить различные петрографические типы глауконитов в соответствии с фациальными особенностями их нахождения и образования.

3. На примере мезозойских осадков центральной части Русской платформы мы условно выделяем три достаточно ясно очерченных типа глауконитов.

Тип I — глауконит песчаной фаши верхней части шельфа (пример — портландские осадки Подмосковного бассейна), темнозеленый, крупнозернистый, с повышенным удельным весом (2.7—2.9), сравнительно высоким средним показателем преломления (1.59), повышенным содержанием окисного железа (20% Fe_2O_3) и калия (6—7% K_2O), малым содержанием свободного SiO_2 (3%).

Тип II — глауконит более глубоководной фаши алевритовых глин (пример — алевритовые глины кимериджа и верхнего оксфорда д. Игнатьево, Московской обл.). Этот глауконит, более мелкозернистый, характеризуется менее насыщенным желто-зеленым цветом, пониженным удельным весом (2.6—2.8), более низким средним показателем преломления (1.57), пониженным содержанием окисного железа (17% Fe_2O_3), меньшим содержанием калия (4—5% K_2O), повышенным содержанием свободной SiO_2 (10%).

Тип III — относительно глубоководный глауконит, генетически связанный с фашиями карбонатных монтмориллонитовых глин пелитового типа (пример — оксфордские осадки с. Новоселки, Рязанской обл.). Этот тип глауконита обладает весьма слабой зеленовато-желтой окраской («бесцветный»), еще более мелкозернист, с резко пониженным удельным весом (2.4—2.5), с малым средним показателем преломления (1.54), с весьма пониженным содержанием окисного железа (5—8% Fe_2O_3) и калия (2—2.5% K_2O), с еще более повышенным содержанием свободной SiO_2 (15—18%), с максимальной (сравнительно) емкостью поглощения. Характерен закономерный парагенезис «бесцветного» глауконита с монтмориллонитом.

4. Указанные три (условных) типа глауконита были прослежены на значительной территории Русской платформы — от Ульяновска и Сызрани до Калуги по широте и от Кинешмы до Орла по меридиану.

Детальные минералогические исследования ряда образцов глауконита трех указанных типов позволили установить их многофазную микротекстуру.

По мере перехода от мелководного глауконита к глубоководному (тип III) закономерно увеличивается примесь к собственно глаукониту свободного кремнезема (высокодисперсный кварц и хемогенный опал-

Основные показатели свойств глауконитов разных фациальных типов

Свойства	I тип, относитель- но мелко- водный	II тип, переход- ный	III тип, относитель- но глубоко- водный	Примечание	
Цвет	Темнозеле- ный	Желто- зеленый	Зеленовато- желтый	Наиболее харак- терный	
Крупность (мм)	0.25—0.10	0.15—0.05	0.15—0.01	Наибольшая фракция	
Удельный вес	2.82	2.72	2.50	То же	
Показатели преломления ($n_{ср.}$)	1.59	1.57	1.54	Наибольшая фракция уд. веса	
Емкость поглощения (мл.-экв.)	25.0	39.8	52.8	Среднее из 5 ана- лизом для I и III типов и сред- нее из 2 ана- лизом для II типа	
SiO ₂ хим.-связ. (%)	44.31	40.99	42.26	Среднее из 3 ана- лизом для I и III типов	
SiO ₂ хим.-своб. (%)	3.28	10.43	16.74	То же	
Fe ₂ O ₃ (%)	20.00	17.12	6.60	Среднее из 3 ана- лизом для каж- дого типа	
Al ₂ O ₃ (%)	10.92	10.57	16.50	То же	
FeO (%)	1.99	1.98	1.29	То же	
K ₂ O	6.35	4.65	2.27	То же	
Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ (%)	1.83	1.56	0.43	»	
Молекуляр- ные соот- ношения	$\frac{\text{SiO}_2 \text{ хим.-связ.}}{\text{R}_2\text{O}_3}$	3.18	3.33	3.51	»
	$\frac{(\text{K, Na})_2\text{O}}{\text{R}_2\text{O}_3}$	0.31	0.23	0.14	»
	$\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{(\text{Fe, Mg})\text{O}}$	0.38	0.42	0.46	»
	$\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{R}_2\text{O}_3}$				»

халцедон) — до 18% от навески. Проведенные на основании рационального химического анализа расчеты на химически связанный кремнезем показывают четко выраженную устойчивость молекулярного соотношения

$$\frac{\text{SiO}_2 \text{ хим.-связ.}}{\text{R}_2\text{O}_3} \cong 3 \text{ для всех исследованных типов глауконита.}$$

Характерные показатели для исследуемых глауконитов приведены в табл. 17.

5. Описанные выше характерные черты глауконитов разных типов отображают в сущности непрерывный ряд хемогенных образований, в которых трехвалентное железо изоморфно замещается алюминием. «Бесцветный» глауконит отображает среду своего формирования, обедненную железом (удаленность от береговой линии, захват железа пиритом и марказитом в илах, обогащенных органическим веществом). В этих условиях полуторных окислов было уже недостаточно для связи кремнезема и последний осаждался в свободном виде, как примесь опал-халцедона к глаукониту.

6. Глаукониты всех указанных типов дают идентичную дебаеграмму, с тем лишь отличием, что для глубоководного глауконита, избытка свободного SiO₂·aq, появляются линии кварца, а также линия высокого

индекса — 13, которая может указывать на присутствие монтмориллонита.

7. Подсчеты процентного весового содержания глауконита в исследованных породах показали, что в песчано-алевритовых верхнеюрских осадках Подмосковского бассейна содержится около 40% глауконитов (Km, Prt, Aq), а в глинистых осадках до 70% глауконитового вещества (Oxf. s.). Это обстоятельство заставляет рассматривать формирование юрских глин Подмосковского бассейна и Поволжья в основном как процесс химического осаждения из коллоидно-ионных растворов морской воды, а не как простое механическое осаждение терригенного сноса.

Во всех без исключения изученных нами пробах глауконитовых пород морского образования резко выявляется гранулометрическая неоднородность глауконита и кварца.

Во всех случаях зерна глауконита значительно (в 1.5—3 раза) крупнее зерен кварца. Это позволяет сделать заключение, что глауконитовые зерна не участвовали совместно с кварцем в гидродинамической морской сортировке терригенного сноса, а формировались главным образом в иловом осадке, как микроконкреции из коллоидного материала. Отсюда становится понятным и «захват» растущими глауконитовыми зернами кварца, опал-халцедона, органического вещества, пирита и других минеральных компонентов донного осадка.

8. Настоящие исследования выдвигают глауконит как типичный минеральный индикатор фаций, который может указывать на геохимические условия образования тех или иных глауконитсодержащих осадков, а следовательно и на вероятный минеральный парагенезис с другими хемогенными образованиями.

В заключение отметим, что в исследованных нами породах ассоциация глауконита с опалом и монтмориллонитом имеет первичный характер. Опал, привносимый иногда в породу щелочными растворами, о чем сообщает в своей работе П. Н. Чирвинский (1913), здесь отсутствует. Образцы песчаных и глинистых глауконитовых пород, взятые нами для исследования, были совершенно свежи, и под микроскопом не обнаруживалось даже незначительного побурения от выветривания. «Бесцветный» глауконит к тому же был заключен в глинах, сцементированных карбонатом кальция и органическими веществами и содержащих, кроме того, значительное количество тонкозернистого пирита.

Монтмориллонит в рассмотренных нами глауконитовых глинах является, так же как и опал, сингенетичным глаукониту. Кроме ранее приведенных данных, это подтверждается и тем, что в одновозрастных осадках прослежено изменение состава этих глин от преимущественно глауконитовых (с. Новоселки, Рязанской обл.) к преимущественно монтмориллонитовым с подчиненным количеством «бесцветного» глауконита (с. Ундоры, Ульяновской обл.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Архангельский А. Д. Верхнемеловые отложения юго-востока Европейской России. *Мат. для геол. России*, 1912, 25.
- Антипов-Каратаев И. Н. и Седелцкий И. Д. О составе коллоидно-дисперсных материалов и обменной способности глауконита Саратова. *Докл. Акад. Наук СССР*, нов. сер., 1943, 33, № 3.
- Белянкин Д. С. и Иванова В. П. К вопросу об отношении к возвышенным температурам монтмориллонита. *Докл. АН СССР*, 1938, 18, № 4—5.
- Вернадский В. И. *Очерки геохимии*. Горгеолиздат, 1934.
- Глинка К. Д. *Глауконит, его происхождение, химический состав и характер выветривания*. СПб., 1896.

- Желонкин А. Д. Текстура глауконитов и их пептизируемость. Геохимия, сб. 4. Л.—М., 1938.
- Земятченский П. А. Некоторые замечания о глауконите. Тр. СПб. общ. ест., отд. геол. и мин., 1895, 23.
- Казачков А. В. и Исаков Е. Н. Глауконит Егорьевского месторождения фосфоритов. Зап. Мин. общ., 1940, 2 сер., вып. 1.
- Малышева В. С. Глауконит и глауконитовые породы Европейской части СССР. С доп. Выржиковского Н. Р., Костылевой Е. Е. и Попова Г. В. Мат. КЕПС Акад. Наук СССР, 1930, № 81.
- Мпкей И. Я. К вопросу о химической природе и строении глауконита. Сб., посв. акад. В. И. Вернадскому, т. 2. Изд. Акад. Наук СССР, М.—Л., 1936.
- Матерова Е. А. Обмен катионов на глауконите. Учен. зап. Лен. гос. унив., 1945, сер. хим., вып. 7, № 79.
- Пилипенко П. П. Глауконит с горы Лысой у Саратова. Учен. зап. Саратов. гос. унив., 1926, 5, вып. 2.
- Пилипенко П. П. Литий в глауконитах. Мин. сырье, 1927, № 7—8.
- Пилипенко П. П. О совместном нахождении лития и бора в глауконите. Учен. зап. Саратов. гос. унив., 1934, 12, вып. 1.
- Пилипенко П. П. К вопросу о структуре и химическом составе глауконита. Бюлл. Моск. общ. исп. прир., 1935, 13, вып. 1.
- Пилипенко П. П. и Лизунов Н. В. Спектроскопическое исследование состава глауконитов. Тр. Моск. геол.-разв. инст. им. Орджоникидзе, 1940, 20.
- Пустановалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. Пробл. сов. геол., 1933, № 1, 57—80.
- Пустановалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1 и 2. 1940.
- Рабинович С. Д. и Ренгартен Н. В. Материалы по геологии и минералогии глауконитовых месторождений Ново-Лялинского района. Зап. Мин. общ., 1944, № 1.
- Рыковсков А. Е. и Населенко Н. П. Глауконит как смягчитель жестких вод. Гос. научно-техн. геол.-разв. изд., Л.—М., 1932.
- Рыковсков А. Е. и Населенко Н. П. Исследование процесса регенерации глауконита. Геохимия, сб. Л.—М., 1938.
- Седлецкий И. Д. Рентгенографические таблицы для определения коллоидных минералов почв. Изд. Акад. Наук СССР, 1941.
- Ферсман А. Е. Материалы к исследованию и систематике водных магниезильных силикатов. Тр. Геол. музея Акад. Наук СССР, 1913, 7, вып. 6.
- Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-сай. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 112, геол. сер. (№ 88).
- Фирвинский П. Н. Геологическое строение правобережной полосы по р. Сейму. Зап. Киевск. общ. ест., 1913, 23, вып. 1.
- Юсупова С. М. К характеристике глауконита. Почвоведение, 1946, № 3.
- Sauveux M. L. Notes sur la glauconite. Ann. Soc. géol. de Nord, 1892, 20.
- Collet L. W. et Lee G. W. Sur la composition chimique de la glauconite. C. R. Acad. Sci. Paris, 1906, 142.
- Gollhier E. W. Glauconite genesis. Bull. Geol. Soc. Amer., 1935, 46.
- Gruner J. W. The structural relationship of glauconite and mica. Amer. Min., 1935, 20, 10.
- Hadding A. Glauconite and glauconitic rocks. The pre-quaternary sedimentary rocks of Sweden. 1932.
- Harvey C. O. Some notes on the calculation of molecular formula for glauconite. Geol. Surv. a. Museum London S. W. Z. Amer. Min., 1943, N° 9, 10.

