

УДК 550.42

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-5-26-31

РАСТВОРИМОСТЬ CaF_2 В МОРСКОЙ ВОДЕ НОРМАЛЬНОЙ И ПОВЫШЕННОЙ СОЛЕНОСТИ (В СВЯЗИ С ГЕНЕЗИСОМ ФЛЮОРИТА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ)

Алла Витальевна Савенко¹✉, Виталий Савельевич Савенко²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; alla_savenko@rambler.ru✉

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vitaly_savenko@rambler.ru

Аннотация. Экспериментально изучена растворимость кристаллического и осажденного фторида кальция в морской воде и рассолах первых стадий ее испарительного концентрирования (до начала садки гипса и галита). Установлено, что во всем изученном диапазоне солености морская вода и ее дериваты сильно недосыщены по фториду кальция, что исключает его самопроизвольное осаждение в усыхающих изолированных морских бассейнах. Необходимым условием образования осадочного флюорита служит поступление в усыхающие морские бассейны значительных количеств растворенного фтора из внешних источников, которыми могут быть речной сток, вулканические эманации и гидротермальные растворы.

Ключевые слова: фторид кальция, морская вода, морские рассолы, растворимость, генезис

Для цитирования: Савенко А.В., Савенко В.С. Растворимость CaF_2 в морской воде нормальной и повышенной солености (в связи с генезисом флюорита в осадочных породах) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 5. С. 26–31.

THE SOLUBILITY OF CaF_2 IN SEAWATER OF NORMAL AND INCREASED SALINITY (ASSOCIATED WITH GENESIS OF FLUORITE IN SEDIMENTARY ROCKS)

Alla V. Savenko¹✉, Vitaliy S. Savenko²

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; alla_savenko@rambler.ru✉

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vitaly_savenko@rambler.ru

Abstract. The solubility of crystalline and precipitated calcium fluoride in seawater and brines of the first stages of its evaporative concentration (before the beginning of gypsum and halite setting) was experimentally studied. It was established that in the entire studied range of salinity, seawater and its derivatives are strongly undersaturated by the calcium fluoride, which excludes its spontaneous precipitation in drying isolated sea basins. A necessary condition for the formation of sedimentary fluorite is the entry into the drying sea basins of significant amounts of dissolved fluorine from external sources, which can be river runoff, volcanic emanations, and hydrothermal solutions.

Keywords: calcium fluoride, seawater, sea brines, solubility, genesis

For citation: Savenko A.V., Savenko V.S. The solubility of CaF_2 in seawater of normal and increased salinity (associated with genesis of fluorite in sedimentary rocks). *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 5: 26–31. (In Russ.).

Введение. Флюорит, встречающийся в разных типах осадочных пород, наиболее распространен в отложениях, образовавшихся в условиях аридного климата на ранних стадиях осолонения эпиконтинентальных морских бассейнов или бессточных озерных систем. К таким породам относятся доломиты, доломитизированные известняки и мергели, гипсы и гипсоносные отложения разного литологического состава [Бушинский, 1936; Пустовалов, 1937; Казаков, Соколова, 1950; Волкова, 1953; Ферсман, 1953; Ходак, 1956; Абрамович, Нечаев, 1960; Кореневский, 1970; Фролов, 1993; Холдов, 2006]. При этом первичный сингенетичный флюорит определенно приурочен к начальным этапам осолонения бассейнов осадконакопления, когда отлагаются карбонатные и гипсоносные

осадки [Батурин, 1938; Абрамович, Нечаев, 1960; Cook et al., 1985] при величине минерализации (солености) вод 40–150 г/л [Страхов, Борнеман-Старынкевич, 1946].

В проблеме генезиса осадочного флюорита важная роль отводится выяснению концентрации фтора в водах бассейнов осадконакопления, обеспечивающей возможность появления в осадках сингенетичной фторидной минерализации. Авторы разных гипотез осадочного флюоритообразования, как правило, ограничиваются только указанием процессов, способных, по их мнению, повысить концентрацию фтора до уровня, достаточного для осаждения CaF_2 . Предполагается, что одним из таких процессов может быть испарение морской воды в условиях аридного климата, сопровождающееся

дополнительным поступлением фтора с водами речных притоков [Бушинский, 1936; Пустовалов, 1937; Казаков, Соколова, 1950], а другим — поступление мобильного фтора в составе продуктов вулканизма [Карпинский, 1915; Ферсман, 1953; Юдович и др., 1975; Юдович, Кетрис, 2011]. При этом равновесная с CaF_2 концентрация фтора в морской воде повышенной солености определялась, насколько нам известно, в единственной работе, выполненной более 70 лет назад [Казаков, Соколова, 1950]. Для уточнения условий образования осадочного флюорита авторами было выполнено экспериментальное определение растворимости CaF_2 в морской воде нормальной и повышенной солености на первых, карбонатно-гипсовых стадиях эвaporитового процесса, когда по данным геологических наблюдений происходит отложение основных количеств этого минерала.

Методика экспериментов. Были проведены четыре серии экспериментов. В первой серии изучали растворимость кристаллического CaF_2 (природного гидротермального флюорита из Забайкалья) в разбавленных растворах $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ с целью определения произведения растворимости твердой фазы, использованной в дальнейших опытах. Навески по 0,8 г флюорита, растертого в агатовой ступке до состояния «пудры» с размером частиц <50 мкм, помещали в пластиковые емкости и добавляли туда по 80 мл разбавленных растворов $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ с постоянной ионной силой и переменной концентрацией растворенного кальция (табл. 1).

Во второй серии экспериментов изучали растворимость кристаллического флюорита в искусственной морской воде нормальной и повышенной солености (35–158 г/л), приготовленной в соответствии с данными о соотношении компонентов основного солевого состава в природной морской воде [Попов и др., 1979], но без добавления бикарбонатов (NaHCO_3), чтобы исключить возможность протекания побочной реакции образования CaCO_3 , которая может влиять на концентрацию растворенного кальция и, следовательно, на растворимость флюорита. Поскольку при $\text{pH}=4,5\text{--}11$ растворимость CaF_2 не зависит от кислотности среды, исключение

из состава морской воды NaHCO_3 принципиального значения не имело.

В третьей серии изучали растворимость CaF_2 , осажденного из морской воды нормальной и повышенной солености (35–158 г/л). При приготовлении морской воды разной солености навески солей первоначально растворяли в меньшем объеме (200 мл при необходимом объеме 250 мл/л) и во все модельные растворы дополнительно вносили 0,25 mM CaCl_2 . Далее к 200 мл полученных растворов добавляли по 50 мл 0,01 M NaF , в результате чего дополнительные количества CaCl_2 расходовались на образование CaF_2 , а концентрация растворенного кальция снижалась до величин, соответствующих содержанию в морской воде данной солености.

Наконец, в четвертой серии экспериментов изучали растворимость природного кристаллического флюорита в рассолах еще большей минерализации. Согласно данным М.Г. Валяшко [1962] об изменении состава морской воды в процессе испарительного сгущения, были приготовлены два основных рассола, один из которых соответствовал началу садки гипса (158 г/л), а другой — началу садки галита (345 г/л). Путем смешения этих рассолов в разных пропорциях были приготовлены промежуточные рассолы с минерализацией 203, 251 и 297 г/л.

Опыты проводили при комнатной температуре 23 ± 1 °С. Суспензии в течение 3 недель ежедневно по 7 ч перемешивали на шейкере (постоянство концентрации растворенного фтора в экспериментах с кристаллическим флюоритом достигалось через несколько суток), и после отстаивания отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,22 мкм. В фильтрате определяли концентрацию фтора методом прямой потенциометрии с использованием фторидного ионоселективного электрода «Элит-221» в присутствии ацетатного солевого буфера [Савенко, 1986]; содержание кальция, других главных катионов, хлоридов и сульфатов методом капиллярного электрофореза при разбавлении высокоминерализованных растворов 1:100–1:500 [Комарова, Каменцев, 2006]; величину щелочности $\text{Alk} \approx \text{HCO}_3^-$ объемным ацидиметрическим методом. Погрешность измерений не превышала $\pm 3\%$.

Таблица 1

Растворимость природного кристаллического CaF_2 (флюорита) в разбавленных растворах $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ при температуре 23 ± 1 °С

Навеска CaF_2 , г	Объем, мл			Ионная сила I	$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$	γ_{F^-}	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}}$ мM	$[\text{F}^-]_{\text{sat}}$		$L_{\text{CaF}_2}^0 \times 10^{-11}$
	H_2O	1,06 M CaCl_2	3,2 M KCl					мM	мг/л	
0,8	78	0	2,0	0,08	0,462	0,824	0,36	0,749	14,23	6,34
0,8	78	0,4	1,6	0,08	0,462	0,824	5,58	0,188	3,57	6,19
0,8	78	0,8	1,2	0,08	0,462	0,824	10,88	0,135	2,57	6,23
0,8	78	1,2	0,8	0,08	0,462	0,824	16,13	0,112	2,13	6,35
0,8	78	1,6	0,4	0,08	0,462	0,824	21,68	0,096	1,82	6,27
0,8	78	2,0	0	0,08	0,462	0,824	26,90	0,086	1,63	6,25
								Среднее	6,27±0,08	

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты определения растворимости кристаллического CaF_2 в разбавленных растворах $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ приведены в табл. 1. В соответствии со сведениями о константах устойчивости фторидных комплексов в водных растворах [Smith, Martell, 1976; Лурье, 1989], в условиях экспериментов явлениями комплексообразования можно пренебречь, и при нахождении термодинамического произведения растворимости $L_{\text{CaF}_2}^0$ допустимо ограничиться учетом коэффициентов активности свободных ионов кальция и фтора (γ_i):

$$L_{\text{CaF}_2}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}(\text{sat})} a_{\text{F}^-(\text{sat})}^2 = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} [\text{F}^-]_{\text{sat}}^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^-}^2,$$

где a_i и $[i]$ — активность и общая молярная концентрация растворенного компонента i ; подстрочный индекс «sat» обозначает принадлежность к раствору, насыщенному по фториду кальция. Значения коэффициентов активности свободных ионов рассчитывались по полуэмпирическому уравнению Дэвиса [Робинсон, Стокс, 1963]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1z_i^2 I,$$

где z_i — заряд иона i ; I — ионная сила раствора; A — постоянная величина, равная 0,5115 при 25 °C. Экспериментальная оценка термодинамического произведения растворимости природного кристаллического CaF_2 составила $(6,27 \pm 0,08) \cdot 10^{-11}$, что удовлетворительно согласуется со справочными данными $(2,6\text{--}4,0) \cdot 10^{-11}$ [Smith, Martell, 1976; Кумок и др., 1983; Лурье, 1989]. Таким образом, использованную в опытах твердую фазу можно считать вполне референтной.

В процессе старения растворимость свежесажденных фаз, как известно, уменьшается вследствие увеличения степени раскристаллизованности осадка. Кинетические эксперименты показали (табл. 2), что со временем происходит быстрое снижение растворимости осажденного из морской воды CaF_2 и примерно через 2 недели концентрация растворенного фтора становится близкой к постоянной. Поэтому при трехнедельной продолжительности опытов по изучению растворимости осажденного CaF_2 в морской воде нормальной и повышенной солености эффектами старения можно пренебречь.

Таблица 2

Кинетика растворимости осажденного CaF_2 в морской воде с соленостью 35‰

Время, сут.	0,25	1	2	6	15	35
$[\text{F}^-]_{\text{sat}}$, мг/л	68,0	59,9	47,9	39,9	33,6	31,0

Возможность осаждения твердых фаз количественно характеризуется величиной степени насыщения раствора, которая определяется как отношение наблюдаемого произведения активностей

растворенных компонентов в степенях стехиометрических коэффициентов для данной твердой фазы к аналогичному произведению активностей в состоянии насыщения по этой твердой фазе (обозначено индексом «sat»). Поскольку растворение CaF_2 в морской воде почти не изменяет концентрацию ионов кальция и значения общих коэффициентов активности растворенных компонентов ($\bar{\gamma}_i$), степень насыщения по флюориту Ω_{CaF_2} с хорошим приближением равна квадрату отношения концентрации фтора в исследуемом растворе и в равновесии с CaF_2 :

$$\Omega_{\text{CaF}_2} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}(\text{sat})} a_{\text{F}^-(\text{sat})}^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \bar{\gamma}_{\text{Ca}^{2+}} \bar{\gamma}_{\text{F}^-}^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} [\text{F}^-]_{\text{sat}}^2 \bar{\gamma}_{\text{Ca}^{2+}(\text{sat})} \bar{\gamma}_{\text{F}^-(\text{sat})}^2} \approx \left(\frac{[\text{F}^-]}{[\text{F}^-]_{\text{sat}}} \right)^2. \quad (1)$$

Для нахождения степени насыщения с использованием экспериментально определенных значений $[\text{F}^-]_{\text{sat}}$ необходимо установить фактическую концентрацию фтора в водах (рапе) осолоняющихся бассейнов. К сожалению, для изолированных бассейнов, в которых происходит сгущение морской воды нормального (океанического) состава, такие данные в настоящее время практически отсутствуют. Поэтому принимая во внимание, что в процессе испарительного концентрирования хлориды остаются в растворе до начала садки галита, по величине отношения F/Cl в исходной морской воде можно определить концентрацию растворенных фторидов при заданной концентрации хлора:

$$[\text{F}^-]_{\text{br}} = \frac{[\text{F}^-]_{\text{sw}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{sw}}} [\text{Cl}^-]_{\text{br}} = k_{\text{F}/\text{Cl}} [\text{Cl}^-]_{\text{br}}, \quad (2)$$

где индексы «sw» и «br» обозначают принадлежность к исходной морской воде и рапе (морской воде, сконцентрированной в процессе испарения), $[\text{F}^-]_{\text{sw}}/[\text{Cl}^-]_{\text{sw}} = k_{\text{F}/\text{Cl}} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ — отношение концентраций фтора и хлора в исходной морской воде нормальной солености. Рассчитанная таким способом концентрация растворенного фтора является максимальной, так как некоторая, скорее всего, незначительная его часть может соосаждаться с автохтонными хемогенными фазами — карбонатом кальция и гипсом. С учетом вышеизложенного, из (1) и (2) следует выражение для максимальной степени насыщения рапы относительно CaF_2 :

$$\Omega_{\text{CaF}_2}^{\text{max}} = \left(\frac{k_{\text{F}/\text{Cl}} [\text{Cl}^-]_{\text{br}}}{[\text{F}^-]_{\text{sat}}} \right)^2 = 4,50 \cdot 10^{-9} \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{br}}}{[\text{F}^-]_{\text{sat}}} \right)^2.$$

По данным предыдущих экспериментальных работ [Казаков, Соколова, 1950; Савенко, 1983], растворимость CaF_2 в морской воде возрастает при повышении температуры. При этом природная морская вода, содержащая 1,3 мг F/l , сильно недо-

Таблица 3

Концентрация фтора в морской воде с соленостью 35‰ в равновесии с CaF_2

Температура, °C	$[\text{F}^-]_{\text{sat}}$, мг/л	Ω_{CaF_2}	Ссылка
0	7,0	0,034	[Казаков, Соколова, 1950]
15	12,0	0,012	«
20	13,5 [*] –15,1 ^{**} , 23,4–29,4 ^{***}	0,0074–0,0093 0,0020–0,0031	[Савенко, 1983]

Примечания. * Фторид кальция, реактив «х.ч.»; ** природный гидротермальный флюорит; *** фторид кальция, осажденный из морской воды.

сыщена по фториду кальция: для начала осаждения CaF_2 необходимо увеличение содержания фтора в морской воде примерно в 20 раз, для сохранения кристаллического CaF_2 — в 10 раз (табл. 3).

Наши эксперименты (табл. 4; 5) подтвердили сильное недосыщение морской воды относительно CaF_2 и показали, что концентрация фтора в равновесии с осажденным фторидом кальция значительно превышает таковую в равновесии с кристаллической фазой (рис. 1). Во всем изученном диапазоне минерализации сохраняется условие $\Omega_{\text{CaF}_2}^{\text{max}} << 1$. Увеличение минерализации морской воды до значения, при котором начинается садка гипса, приводит к относительно небольшому возрастанию степени насыщения. В рассолах, формирующихся на протяжении стадии садки гипса (до начала садки галита), дальнейший рост равновесной с CaF_2 концентрации фтора при увеличении минерализации сопровождается снижением степени насыщения по CaF_2 (рис. 2).

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют утверждать, что в усыхающих изолированных морских бассейнах на первых, карбонатно-гипсовых стадиях осолонения водная

Таблица 4

Растворимость CaF_2 в морской воде нормальной и повышенной солености (до садки гипса)

Минерализация M , г/л	$[\text{F}^-]_{\text{sat}}$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Na}^+]$	$[\text{K}^+]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$\Omega_{\text{CaF}_2}^{\text{max}}$
	мг/л							
Природный кристаллический CaF_2 (флюорит)								
35,72	7,40	19830	2710	11030	409	1330	412	0,032
39,56	7,19	21970	3060	12140	461	1460	470	0,042
71,43	8,87	39660	5420	22050	818	2660	824	0,090
79,12	8,68	43940	6110	24280	923	2930	939	0,115
107,17	10,1	59490	8140	33080	1230	3990	1240	0,155
118,66	11,0	65910	9160	36410	1380	4390	1410	0,163
158,22	14,0	87880	12220	48550	1840	5850	1880	0,178
Осажденный CaF_2								
39,56	18,3	21970	3060	12140	461	1460	470	0,006
79,12	21,0	43940	6110	24280	923	2930	939	0,020
118,66	27,3	65910	9160	36410	1380	4390	1410	0,026
158,22	41,7	87880	12220	48550	1840	5850	1880	0,020

среда постоянно находится в состоянии сильного недосыщения по CaF_2 . Это означает невозможность образования в данных условиях осадочного флюорита, что противоречит геологическим наблюдениям, согласно которым основная его масса приурочена именно к карбонатным и гипсонасыщенным отложениям. Для устранения указанного противоречия необходимо допустить поступление в усыхающие бассейны значительных количеств растворенного фтора из внешних источников. Такими источниками могут быть приток речных вод [Бушинский, 1936; Пустовалов, 1937; Казаков, Соколова, 1950], поступление вулканических эманаций и гидротермальных растворов [Карпинский, 1915; Ферсман, 1953; Юдович и др., 1975; Юдович, Кетрис, 2011] и, возможно,

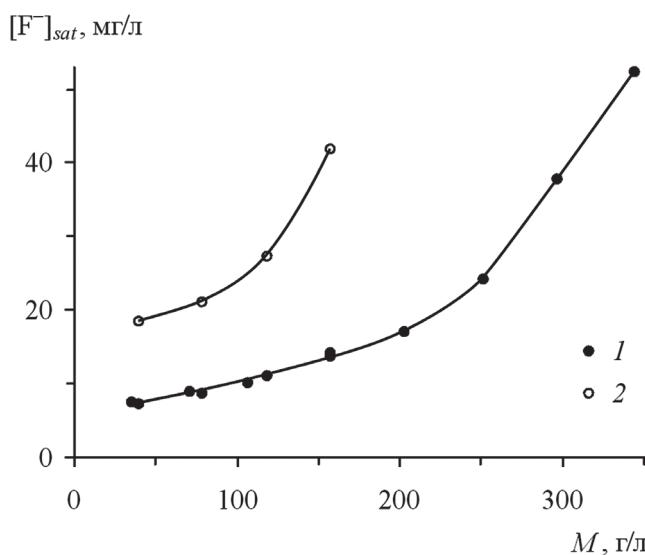


Рис. 1. Зависимость равновесной с CaF_2 концентрации фтора от минерализации рапы: 1 — природный кристаллический CaF_2 (флюорит), 2 — осажденный CaF_2

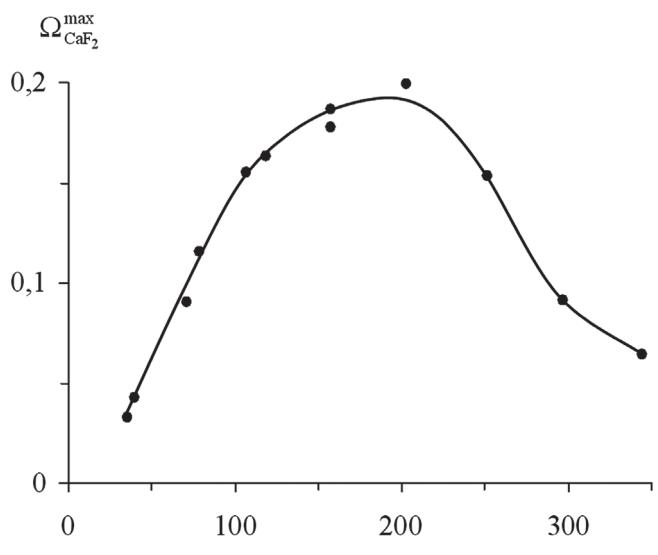


Рис. 2. Зависимость степени насыщения по CaF_2 от минерализации рапы

Таблица 5

Растворимость кристаллического CaF_2 (флюорита)
в морской воде повышенной солености
(садка гипса до садки галита)

Минерализация M , г/л	$[\text{F}^-]_{\text{sat}}$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Na}^+]$	$[\text{K}^+]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$\Omega_{\text{CaF}_2}^{\text{max}}$
	мг/л							
158,06	13,6 13,8	88220	12360	47560	1490	7140	1290	0,187
202,68	17,0 17,1	113350	15340	61440	1910	9630	1010	0,199
251,37	24,0 24,4	141240	18690	76340	2310	12090	699	0,153
296,77	36,8 38,5	168890	21200	89360	2760	14250	307	0,091
344,48	49,8 54,6	196480	24360	103740	3220	16480	198	0,064

Примечание. * В числителе — опыты при отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 50, в знаменателе — при 1 : 20.

другие процессы. Выявление источников фтора при формировании отложений осадочного флюорита представляет сложную самостоятельную задачу, однако полученные экспериментальные данные позволяют приблизенно оценить соотношение масс фтора морской воды и внешних источников в эвапоритовых бассейнах для ранних стадий осолонения, предшествующих выпадению галита.

Если в осолоняющемся морском бассейне происходит отложение флюорита, содержание фтора в рапе должно соответствовать равновесной с этим минералом концентрации $[\text{F}^-]_{\text{sat}}$. В то же время максимальное количество фтора, которое могло накопиться в рапе в результате испарения собственно морской воды ($[\text{F}^-]_{\text{br}}$), согласно (2), равно $k_{\text{F}/\text{Cl}}[\text{Cl}^-]_{\text{br}}$. По разности этих величин можно определить вклад дополнительных внешних источников фтора

$$\Delta[\text{F}^-] = [\text{F}^-]_{\text{sat}} - k_{\text{F}/\text{Cl}}[\text{Cl}^-]_{\text{br}}$$

откуда получим их долю в общем количестве этого элемента:

$$\beta_{\text{F}^-} = 1 - \frac{k_{\text{F}/\text{Cl}}[\text{Cl}^-]_{\text{br}}}{[\text{F}^-]_{\text{sat}}}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамович Ю.М., Нечаев Ю.А. Аутигенный флюорит в кунгурских отложениях Пермского Приуралья // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135, № 2. С. 114–115.
2. Батурина В.П. Флюорит в кунгурских известняках и доломитах Урало-Эмбинской области // Докл. АН СССР. 1938. Т. 19, № 6–7. С. 503–506.
3. Бушинский Г.И. К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 5. С. 775–793.
4. Валянико М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962.
5. Волкова Л.П. Флюорит в верхнепермских отложениях Башкирии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1953. № 6. С. 117.
6. Казаков А.В., Соколова Е.И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система) // Тр. Института геологических наук. Вып. 114. (№ 40). Геол. сер. М., 1950. С. 22–64.
7. Карпинский А.П. О происхождении накоплений плавикового шпата в отложениях московского яруса каменноугольной системы и о некоторых других геологических явлениях // Изв. Императорской Академии наук. VI сер. 1915. Т. 9. Вып. 15. С. 1539–1558.

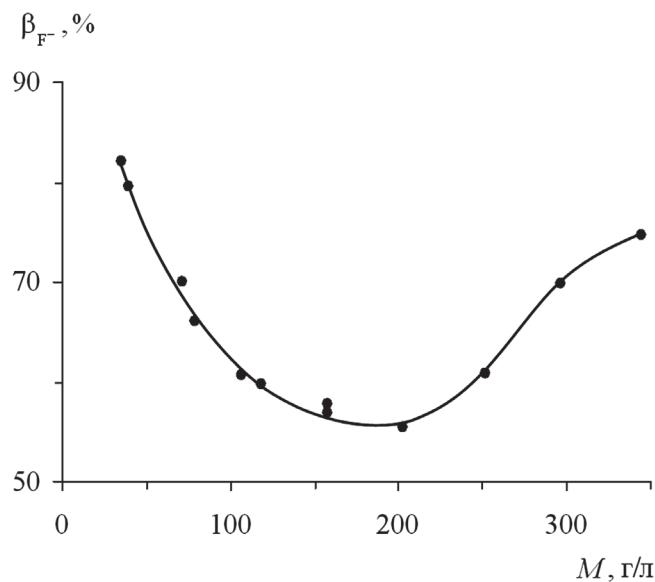


Рис. 3. Вклад внешних источников фтора, необходимый для образования хемогенного CaF_2 в осолоняющихся морских бассейнах с разной минерализацией рапы

По результатам экспериментов, во всем изученном диапазоне солености рассолов доля внешних источников фтора превышает долю морской воды, причем наибольший вклад последней (40–45%) характерен для минерализации рапы 120–240 г/л (рис. 3). Геологические наблюдения [Бушинский, 1936; Пустовалов, 1937; Казаков, Соколова, 1950] не противоречат этому выводу.

Заключение. Природная морская вода и растворы ее испарительного концентрирования до стадии начала садки галита сильно недосыщены по фториду кальция, что исключает его самопроизвольное осаждение в усыхающих изолированных морских бассейнах. Образование осадочного флюорита может происходить в усыхающих морских бассейнах, открытых для поступления дополнительных количеств фтора из внешних источников, которыми могут быть речной сток, вулканические эманации и гидротермальные растворы. На первых стадиях осолонения морских эвапоритовых бассейнов (до начала садки галита) поступление фтора из внешних источников превышает вклад, связанный с морской водой. Вклад фтора морской воды имеет максимальное значение (40–45%) при минерализации рапы 120–240 г/л.

8. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». СПб.: Веда, 2006.
9. Кореневский М.В. Флюорит в галогенных формациях и вмещающих их толщах // Геология и оценка флюоритовых месторождений Казахстана. Алма-Ата, 1970. С. 40–48.
10. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведение растворимости. Новосибирск: Наука СО, 1983.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
12. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода: Справочное руководство. М.: Наука, 1979.
13. Пустовалов Л.В. Ратовкит Верхнего Поволжья. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1937.
14. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
15. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. 1983. № 12. С. 1791–1795.
16. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеоиздат, 1986.
17. Страхов Н.М., Борнеман-Старынкевич И.Д. О стронции, боре и броме в породах нижнепермской галогенной толщи Башкирского Приуралья // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 262–274.
18. Ферсман А.Е. Геохимия России (1922) // Ферсман А.Е. Избр. труды. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 9–210.
19. Фролов В.Т. Литология. Кн. 2. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993.
20. Ходак Ю.А. О флюорите из нижнекембрийских пород Алданского района Якутской АССР // Докл. АН СССР. 1956. Т. 106, № 3. С. 533–536.
21. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006.
22. Юдович Я.Э., Иванова Т.Н., Черных В.А. К геохимии фтора в карбонатных породах (на примере толщи карбона западного склона Северного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 1975. № 4. С. 91–99.
23. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011.
24. Cook D.J., Randazzo A.F., Sprinkle C.L. Authigenic fluorite in dolomitic rocks of the Floridan aquifer // Geology. 1985. Vol. 13, № 6. P. 390–391.
25. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. Vol. 4. Inorganic complexes. N.Y.: Plenum Press, 1976.

Статья поступила в редакцию 02.05.2023,
одобрена после рецензирования 12.06.2023,
принята к публикации 22.09.2023