

РАСТВОРИМОСТЬ CaF_2 В МОРСКОЙ ВОДЕ И ПОРОВЫХ РАСТВОРАХ ОСАДКОВ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

С.В.Голубев, А.В.Савенко

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет, Москва.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-65495) и научной программы «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (проект «Физико-химическое моделирование процессов низкотемпературного минералообразования в системе $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/hydroterm13

Несмотря на скудность сведений о наличии флюорита в фосфоритах осадочного морского происхождения его содержания могут достигать весьма заметных количеств – 2-3% [Красильникова и др., 1961]. В результате проведенных исследований удалось проследить накопление фтора до высоких концентраций в фосфатном материале, распространенном в осадках районов высокой биологической продуктивности, в Тихом океане – на шельфе Южной Америки, в Атлантическом – у берегов Юго-Западной Африки [Шишкина, 1972; Батулин, 1978], однако, условия, при которых становится возможным образование CaF_2 , остаются во многом неопределенными.

Среднее содержание фтора в иловых водах океана составляет 2.7 мг/л, что в два раза выше его концентрации в морской воде. В поровых водах осадков высокопродуктивных районов океана концентрации фтора могут достигать величин 8-11 мг/л [Шишкина и др., 1972].

Растворимость CaF_2 определяется не только валовыми концентрациями фтора и кальция, но и содержанием магния за счет его комплексообразования с фтором. Концентрации кальция и магния в поровых растворах морских осадков могут варьировать в широких пределах, изменяя тем самым степень насыщенности растворов относительно CaF_2 . Целью настоящего исследования явилось экспериментальное изучение растворимости CaF_2 в растворах, имитирующих морскую воду и поровые растворы осадков морей и океанов.

В экспериментах по изучению растворимости CaF_2 использовалась искусственная 35 ‰ морская вода с различным содержанием кальция и магния. Убыль содержания каждого из данных компонентов компенсировалась введением эквивалентного количества хлористого натрия для поддержания постоянства ионной силы раствора. Растворы с твердой фазой фторида кальция тщательно перемешивались, длительность эксперимента составила 6 месяцев.

После фильтрации проб через двойные фильтры «синяя лента» производилось определение концентраций растворенных фторида, кальция и магния согласно стандартным методикам: фторид-ион определялся потенциометрически (общее количество растворенного фтора определялось методом добавок), кальций и магний –

титрованием. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

№	[ΣF], мкМ	[ΣMg], мМ	[ΣCa], мМ
1	89.5	0	39.75
2	107.9	6.40	33.40
3	139.2	15.10	23.85
4	184.4	23.60	15.70
5	277.2	31.10	7.75
6	726.8	37.35	0.95
7	194.9	0	10.43
8	236.8	12.55	8.15
9	314.9	23.95	6.05
10	430.3	35.35	4.30
11	598.5	45.75	2.40
12	969.9	57.23	0.90

Суммарное содержание растворенного фтора можно представить следующим образом:

$$[\Sigma F] = [F^-] + [CaF^+] + [MgF^+] = [F^-] \{1 + K_{CaF^+} [Ca^{2+}] + K_{MgF^+} [Mg^{2+}]\},$$

где K_{CaF^+} и K_{MgF^+} – константы устойчивости фторидных комплексов кальция и магния.

Вводя в данное уравнение произведение растворимости CaF_2 ($L_{CaF_2} = [Ca^{2+}][F^-]^2$), получаем:

$$[\Sigma F][Ca^{2+}]^{0.5} = L_{CaF_2}^{0.5} \{1 + K_{CaF^+} [Ca^{2+}] + K_{MgF^+} [Mg^{2+}]\}, \quad (1)$$

а при постоянстве суммарного содержания кальция и магния:

$$[\Sigma F][Ca^{2+}]^{0.5} = L_{CaF_2}^{0.5} \{1 + K_{CaF^+} [Me^{2+}] + K_{MgF^+} (1 - K_{CaF^+}) [Mg^{2+}]\}, \quad (2)$$

где $[Me^{2+}] = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$.

Уравнения (1) и (2) легко привести к линейному виду $y = a + b \cdot x$, где для уравнения (1):

$$y = [\Sigma F][Ca^{2+}]^{0.5} / (1 + K_{CaF^+} [Ca^{2+}]);$$

$$a = L_{CaF_2}^{0.5}; \quad x = [Mg^{2+}] / (1 + K_{CaF^+} [Ca^{2+}]);$$

$$b = K_{MgF^+} L_{CaF_2}^{0.5},$$

$$\text{а для уравнения (2): } y = [\Sigma F][Ca^{2+}]^{0.5};$$

$$a = L_{CaF_2}^{0.5} (1 + K_{CaF^+} [Me^{2+}]); \quad x = [Mg^{2+}];$$

$$b = K_{MgF^+} (1 - K_{CaF^+}).$$

Графики зависимостей $y \cdot 10^{-5} = a + b \cdot x \cdot 10^{-3}$ по уравнениям (1) и (2) согласно полученным экспериментальным данным приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Согласно полученным зависимостям $L_{CaF_2} = 2.90 \cdot 10^{-10}$. Пересчет на нулевую ионную силу позволяет получить термодинамическое произведение растворимости CaF_2 : $L^0 = 3.05 \cdot 10^{-11}$, ($pL^0 = 10.52$), что соответствует справочным данным ($pL^0 = 10.40$ [Лурье, 1971]). Исходя из полу-

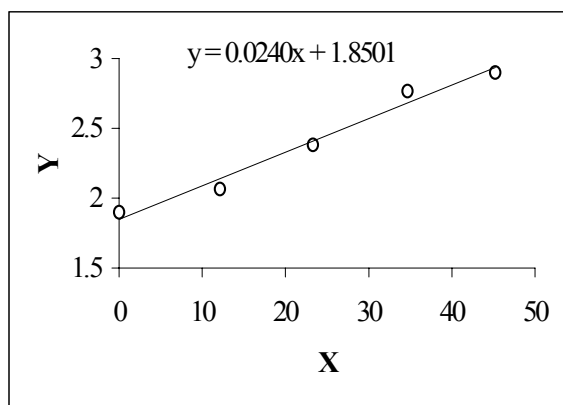


Рис. 1.

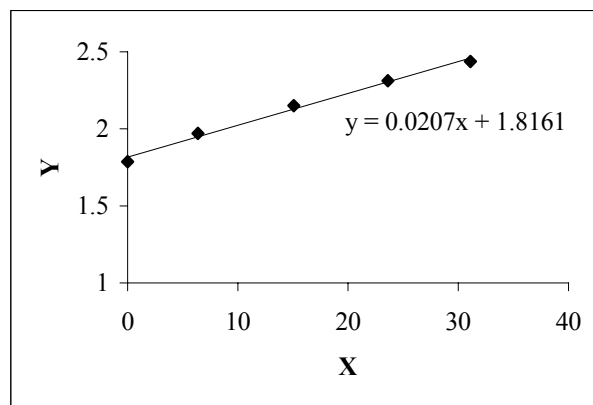


Рис. 2

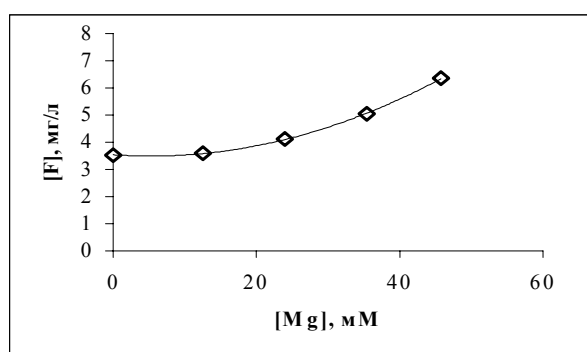


Рис. 3

ченной величины произведения растворимости по полученным экспериментальным данным нами был построен график зависимости равновесной концентрации фтора для морской воды от содержания магния (рис. 3).

Как видно из рис. 3, растворимость CaF_2 при полном удалении магния из морской воды снижается более чем в 1.5 раза. При этом поровые воды осадков высокопродуктивных зон океана, содержащие до 8-11 мг F/л, могут быть пересыщенными относительно CaF_2 при содержании магния, обычном для морской воды (53 mM).

В результате метаморфизации погребенной морской воды в морских осадках может осуществляться частичное или полное извлечение магния из морской воды в результате образования силикатов магния и доломита, сопровождающееся увеличением концентрации кальция в несколько раз [Initial reports of the deep sea drilling project, 1978, 1979, 1980, 1981]. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что образование CaF_2 может идти не только в осадках высокопродуктивных районах океанов, к которым приурочены зоны осадочного фосфоритообразования, но и при более низких концентрациях растворенного фто-

ра в результате перераспределения кальция и магния между морскими осадками и поровыми растворами.

1. Красильникова Н.А., Шмелькова Ю.Ф., Гуревич Б.Г., Оболенская Г.А. Прогнозная оценка фосфоритонности районов Сибири и Дальнего Востока. Сов. Геология, №9, 1950.
2. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972, 228 с.
3. Батурин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978, 231 с.
4. Шишкина О.В., Батурин Г.Н., Быкова В.С. Фтор в осадках и иловых водах высокопродуктивных зон океана. Геохимия, 1972, № 8.
5. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., 1971, 375 с.
6. Initial reports of the deep sea drilling project, vol. XLI, 1978, p. 907-914.
7. Initial reports of the deep sea drilling project, vol. XLVIII, 1979, p. 297-304.
8. Initial reports of the deep sea drilling project, vol. XL, 1980, p. 691-693.
9. Initial reports of the deep sea drilling project, vol. LIX, 1981, p. 365.