

КЗ

Н066



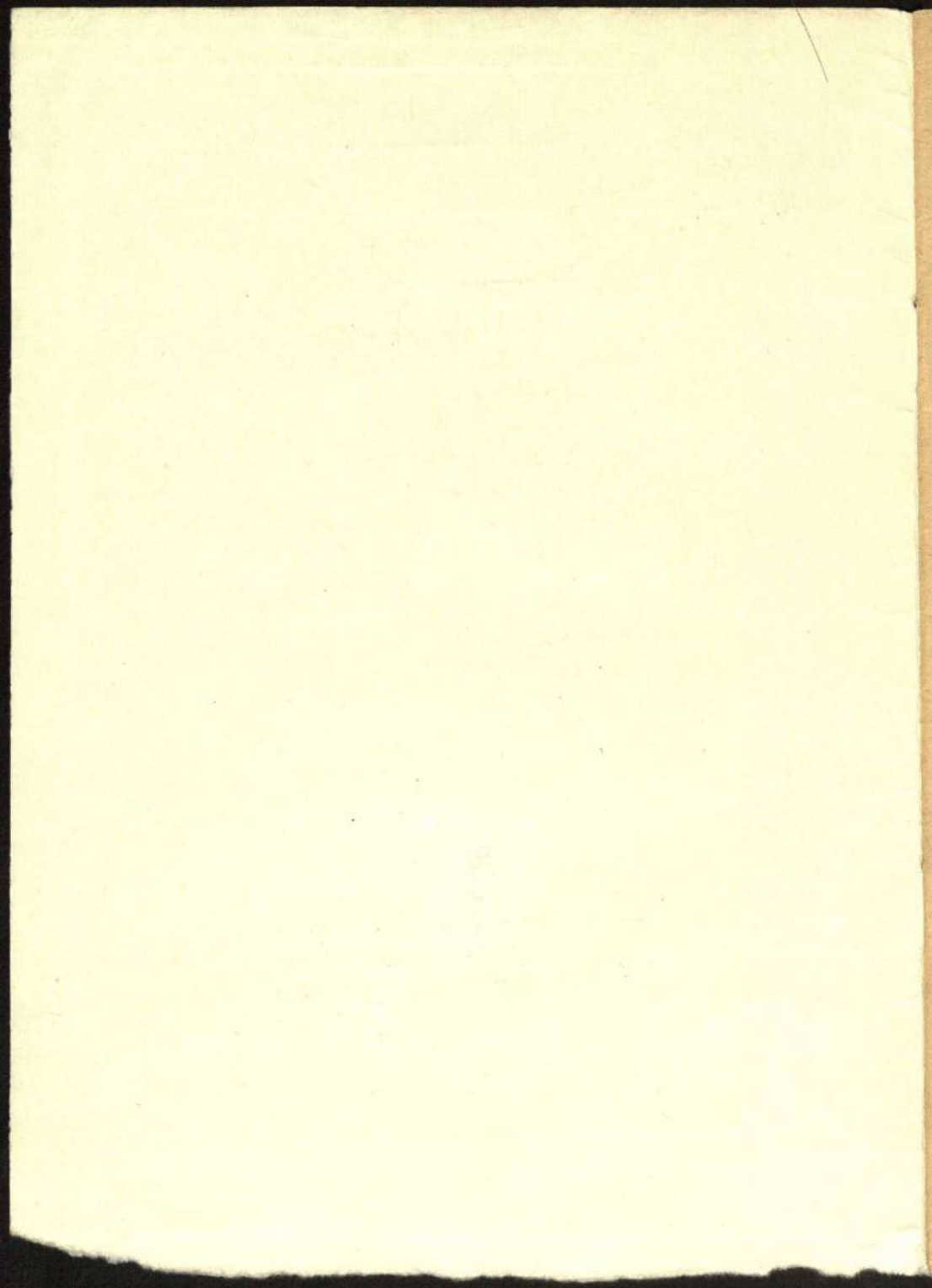
Г. А. ЮРГЕНСОН

СОЛНЕЧНЫЙ КАМЕНЬ ЗАБАЙКАЛЬЯ

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР
ЗАБАЙКАЛЬСКОГО ФИЛИАЛА
ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА СССР

0239684.

9 F
ФТОР
19



ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ ФИЛИАЛ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА СССР

КОМИТЕТ ПО ПРОПАГАНДЕ НАУЧНЫХ ЗНАНИЙ

Кандидат геолого-минералогических наук

Г. А. ЮРГЕНСОН

СОЛНЕЧНЫЙ КАМЕНЬ
ЗАБАЙКАЛЯ

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ СЕКТОР
ЗАБАЙКАЛЬСКОГО ФИЛИАЛА ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА СССР

Чита — 1971

K34 + 553.283

10-66

Эти материалы для всех, кто любит наш край. В них читатель узнает об уникальных свойствах минерала флюорита — одного из многочисленных богатств Забайкалья. Он узнает о трагической истории его изучения, о том как природа не хотела отдавать людям своей тайны и как человек, принося в жертву даже свою жизнь, сумел вырвать ее. Он узнает о вездесущем фторе, без коего немислима жизнь современного человечества. Кусок бетона и холодильники, самолет и возвращенное к жизни сердце, булка хлеба и атомная электростанция — все это хранит в себе следы созидания всеразрушающих атомов забайкальского флюорита.

Ответственный редактор
канд. геогр. наук А. И. Сизиков

СОДЕРЖАНИЕ

Еместо введения	3
Загадочный помощник металлурга и художника	3
Трагедии и победы	5
Фтор всеразрушающий	6
Фтор в земной коре	6
Враг становится верным другом	8
На смену углеводородам	13
Кровь холодильников	15
Вечный каучук	17
Забайкальская флюоритоносная провинция	17
Сегодня и завтра забайкальских флюоритовых рудников	19
Больше, чем в других странах	23
Что читать о флюорите	24

С. 2.39684

Читинская областная библиотека
Библиотека

Чит. обл. библиотека
Фонд
краеведения

Георгий Александрович Юргенсон

СОЛНЕЧНЫЙ КАМЕНЬ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Редактор К. Ф. Зелененко и В. В. Сизикова
Сдано в набор 23 ноября 1971 года. Подписано в печать
12 января 1972 года.

Формат бумаги 60×84 1/16. Объем 1.5 печ. л.
ФД — 02018. Заказ № 6724. Тираж 1500. Цена 10 коп.
Читинская областная типография Управления по печати,
672028, Чита, Анохина, 48.

«Фтор... таит в себе грандиозные возможности, вытекающие из своеобразных свойств его сложных соединений...»

Академик А. Е. Ферман

ВМЕСТО ВВЕДЕНИЯ

Богаты недра Забайкалья. Они хранят в себе громадное количество самых различных полезных ископаемых: серебра и золота, вольфрама и олова, железа и титана, ниобия и тантала, свинца и цинка, углей и строительных материалов. Это все обычные полезные ископаемые, применение которых в общем-то известно и особо говорить о них (за исключением тантала) не приходится, но далеко не все знают о том, что Забайкалье представляет собой совершенно необычную геологическую провинцию, богатую очень важным и очень своеобразным полезным ископаемым — флюоритом.

Флюорит — очень красивый минерал: цвета его варьируют от зеленых до черных через розовые, медово-желтые, красные, пурпуровые, синие. Когда геолог находит кристаллы флюорита, он долго не может оторвать от них глаз и размышляет, пытаясь понять его природу, те тайные, еще не познанные силы земных недр, которые сформировали это чудо именно в этом участке земной коры, а не в другом.

ЗАГАДОЧНЫЙ ПОМОЩНИК МЕТАЛЛУРГОВ И ХУДОЖНИКОВ

Впервые человек столкнулся с этим минералом, по-видимому, очень давно. Во всяком случае, первое упоминание о флюорите появилось в научном трактате Базилиуса Валентинуса в конце XV века. Уже тогда он был описан под названием «флюоре», что указывает на его способствование плавлению руд, длительное нахождение в жидком, текучем состоянии, ибо «флюоре» — это «теку». Великий Агрикола в «Диалоге о металлах», изданном в Базеле в 1529 году, назвал минерал словом флюс (немецкое флюссен — течь). В этом названии сказалась способность флюорита образовывать жидкие шлаки.

Металлурги древности, видимо, уже давно заметили удивительное свойство флюорита понижать температуру плавления

руды и способствовать получению высококачественных, чистых, лишенных вредных примесей металлов. Известное русское название минерала—плавиковый шпат или плавик также очень точно отражает существо его применения.

Примерно с 1670 года флюорит стал применяться художниками. Так, художник из Нюрнберга Шванхард придумал способ наносить рисунки на стекло с помощью смеси флюорита и серной кислоты. С тех пор и стали пользоваться этим минералом для травления стекла в силикатной промышленности. В 1725 г. было сделано очень крупное открытие в истории освоения флюорита. Именно тогда Паули, смешав азотную кислоту с плавиковым шпатом, получил жидкость для гравировки стекла, и это была первая в истории человечества плавиковая глина, как тепебрь говорят, фтористоводородная кислота. Краковские художники Вислянский, Вычулковский и Рушиц разработали способ получения фторофторов. Эта техника дшла до наших дней.

Применения флюорита и его особенности выявлялись вслепую, без знания его химического состава и поведения с различными химическими соединениями. Все попытки понять его сущность не приносили успехов.

Великолепный, сверкающий в лучах солнца и светящийся при нагревании в темноте нежно-голубыми и зелеными сполохами люминесценции, загадочный камень не давался в руки, упорно хранил свою тайну. И, казалось, лишь металлургия, стекольное и граверное искусство по стеклу да камнерезное ремесло было его уделом. Его способность образовывать великолепные прозрачные и полупрозрачные кристаллы и их друзы поражала воображение древних мыслителей и алхимиков средневековья. Его природные выделения уже сами по себе являли произведения искусства. Человек лишь облагораживал эти великие творения таинственной хозяйки недр. В Дершбуре, в Англии, добывались великолепные фиолетовые и зеленые флюориты, обработкой которых был занята целая промышленность. Отсюда во все концы расходились прекрасные изделия английских мастеров. Свидетельство совершенства их искусства — прекрасная ваза из фиолетового, разных оттенков, полированного флюорита с тонкой бронзовой отделкой. Этот шедевр хранится в Британском музее и оценивается во многие тысячи фунтов стерлингов.

В древности в домах римских патрициев урны и вазы из флюорита были свидетельством хорошего тона.

И в наше время великолепные штуфы пурпурного, голубо-

го, бледно-зеленого и других тонов флюорита, добываемого на месторождении в Мальмани, в Южно-Африканском союзе, используются как прекрасный декоративный материал.

ТРАГЕДИИ И ПОБЕДЫ

Завесу тайны минерала приоткрыл великий шведский ученый Шееле, когда в 1776 году установил, что серная кислота, действуя на флюорит, освобождает какую-то другую кислоту, содержащуюся в нем. Он назвал ее плавиковой и первый предположил существование нового элемента. Однако от идеи до получения его в чистом виде потребовалось более ста лет. Великие Хемфри Дэви и Ампер твердо верили, что плавиковая кислота есть соединение водорода и еще неизвестного элемента, которому они дали очень точное название фтор, что в переводе с греческого означает разрушительный, уничтожающий. Это название оказалось очень точным, очень символическим и отразило все существо фтора, как элемента совершенно непоседливого и очень агрессивного. Сам Дэви успел познакомиться с ним настолько близко, что чуть не поплатился за это жизнью. В 1813 г. он пытался выделить фтор из плавиковой кислоты электролизом, но необычная агрессивность плавиковой кислоты заставила его отказаться от этой затеи. Попытка получить фтор в чистом виде стала причиной несчастных случаев с ним и многими другими учеными. Члены Ирландской академии наук братья Георг и Томас Ноксы были первыми жертвами на пути исследования фтора. Томасу это стоило жизни, а Георг в течение трех лет лечился от полученных травм. Бельгийский профессор П. Луйе решил повторить и продолжить опыты братьев Нокс и тоже погиб. Француз из Нанси Джером Никле погиб мученической смертью в результате отравления фтором. Гей-Люссак и Дэви также получили тяжелые легочные заболевания в результате упорных исследований этого страшного элемента. Но жертвы бали не напрасны. Уже Эдмон Фреми (1814 — 1894), учитель знаменитого Анри Муассона (1852 — 1907), смог получить газ при электролизе фторидов кальция и других металлов. Но увь, это был еще не чистый фтор, а безводный фтористый водород. Но теперь уже химики твердо знали, что прекрасный и безобидный флюорит представляет собой фторид кальция — CaF_2 . И лишь в 1869 году, чуть более 100 лет тому назад, англичанин Георг Гор сумел, наконец, получить чистый фтор. Кстади, 1869 год для химии был великим годом—это было время, ознаменован-

ное великим открытием Д. И. Менделеевым периодического закона.

ФТОР ВСЕРАЗРУШАЮЩИЙ

Анри Муассон в 1886 году уже получил осязаемое количество фтора, и в 40-х годах нашего века было освоено промышленное получение этого важного элемента. Он действительно всемогущ, ибо даже струя воды горит в его атмосфере. В то же время его соединения с углеродом и другими элементами способны затухнуть любой силой пожара. Парадоксально, но это факт. Говоря о свойствах фтора, надо отметить, что это бледно-желтый газ, один литр его при 0°C и нормальном давлении весит 1,71 г. В жидком виде фтор имеет канареечно-желтый цвет, температура кипения его 187°C, а кристаллизации 218°C.

Фтор находится в VII группе таблицы Менделеева. Он один из самых маленьких атомов. Радиус атома его всего 0,64 ангстрема. В то же время у него наибольшая реакционная способность из всех элементов. Это связано с тем, что на внешнем электронном уровне у него семь электронов, и стремление его заполучить недостающий восьмой электрон настолько велико, что он присоединяется ко всем веществам за исключением азота и в какой-то мере кислорода, ибо он сам сильнейший окислитель, а если уж кислород в электрическом разряде и соединяется с фтором, то это горит уже не фтор, а кислород. Окисляется кислород, как это ни парадоксально! Даже химическая пустыня — благородные газы — и те подвластны фтору. Уже есть соединения с фтором и платиной чуждого всем ксенона и скрывавшегося длительное время криптона. Теперь известны даже соли ксеноновой кислоты, так называемые перксенаты, и другие соединения.

ФТОР В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В условиях земных недр атомы фтора очень подвижны, но вследствие своей чрезвычайной активности они не могут жить в одиночестве — это очень общительный, хотя и очень неприятный товарищ среди других элементов.

В различных геологических процессах он ведет себя по-разному. Если в горячих растворах и газах, отходящих из расплавленных глубин земли, его очень много и он здесь путешествует почти беспрепятственно, соединяясь то с одним, то с дру-

гим элементом, и не дает никому спокойно жить, то в условиях земной поверхности он почти не способен существовать в растворенном виде, тогда как его друзья по группе в таблице Менделеева — хлор, бром и иод — путешествуют здесь так же привольно, как и в глубинах земли.

В морской воде фтора очень мало в то время как 75 проц. хлора и 90 проц. иода, содержащихся в земной коре, сосредоточены в океанских водах.

Фтор и кальций — неразлучные друзья. Когда путешествуют вместе фтор, иод и хлор и встречаются на своем пути кальций, то фтор, как самый общительный из них, сразу же завязывает знакомство с ним. Попытка познакомиться с кальцием оказывается для него роковой — он уже не может с ним расстаться и образует химическое соединение CaF_2 , которое даже всемогущая вода не в состоянии растворить.

А хлор, иод и бром, если и соединяются с кальцием, то только на мгновение, и после общения с водой, эти вещества снова разрушаются и путешествуют дальше вместе до самого океана.

Так расходятся пути четырех друзей и создается новая неразлучная пара — кальций и фтор.

Фтор вездесущ и присутствует в очень большом числе природных химических соединений — минералов. Но главным из них является флюорит — фтористый кальций. Среди флюоритов выделяются разновидности. Ратовкитом называются бледно-фиолетово-синие мелкозернистые агрегаты и прослои в осадках древних морей, бывших на Украине, Подмоскowie и Иркутской области.

Пиросмарагдом еще наши далекие пращурь называли флюориты, люминесцирующие в отличие от других ярко-зеленым светом. Древние вообще зеленые минералы звали смарагдами или смарагдитами.

Фтор, кроме флюорита, входит в состав минерала криолита (соединение натрия, фтора и алюминия, крисс — лед по-гречески) и найден он только в Ильменском заповеднике на Урале и в Гренландии на месторождении Ивигтут.

Ледяной камень на ледяном острове — символично, не правда ли?

На криолите мы остановимся особо, так как именно этому соединению — Na_3AlF_6 — мы обязаны широким использованием фтора при производстве алюминия.

Среди природных соединений фтора большое значение имеет иттрофлюорит, названный так за содержание редкоземель-

ного и очень ценного металла — иттрия. Один из минералов фтора, найденный в Казахстане, а затем и в Забайкалье, назван гагаринитом в честь Ю. А. Гагарина.

Для многих минералов фтор — это добавка, которая делает их благородными. Вот, например, топаз. Без фтора он обыкновенный силикат алюминия, а как только природная лаборатория добавляет в него фтор, он приобретает блеск и становится очень красивым: то нежно-голубым (встречается на Урале и в Забайкалье — Шерловая Гора), то винно-желтым (в далекой Бразилии).

А если фтор добавить к обыкновенной слюде — флогопиту, ее ценнейшие свойства изолятора сохраняются даже при температурах около 1500°. А это очень важно, так как эта слюда стала незаменимой в электрических системах космических кораблей.

Ценность хибинских апатитов намного повышается от того, что в их составе вместо гидроксила в формуле $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ находится фтор. При переработке апатитов этот фтор улавливают и используют. А как — об этом дальше. Как видите, не зря фтор, все разрушающий, становится вездущим. Польза его видна всюду, особенно в тех отраслях промышленности, где производство веществ, материалов, машин, деталей машин без фтора немыслимо.

БРАГ СТАНОВИТСЯ ВЕРНЫМ ДРУГОМ

Наш забайкальский флюорит — лучший помощник металлургов. При мартеновском процессе получают шлаки, обладающие очень высокой вязкостью, плохой теплопроводностью: они плохо вытекают из ванны и усложняют процесс производства стали. Для разжижения шлака и понижения температуры плавления шихты достаточно добавить в нее всего два—четыре килограмма флюорита. Черной металлургии поставляют флюорит в виде брикетов или в кусках величиной не менее 5 мм.

При электродуговой сварке флюорит используется в условиях, аналогичных производству стали. Основой металлургического процесса при сварке, как и в сталеварении, остается взаимодействие между шлаком (сложным силикатом) и металлом. Шлак при сварке образуется из серого расплавленного покрытия электрода или из флюса, который применяется при автоматической сварке под флюсом.

Шлак, в состав которого входит флюорит, защищает металл от доступа воздуха, замедляет охлаждение при затвердевании

металла. Тем самым шлак обеспечивает хорошую спайку и шов при быстроте процесса, высокой прочности и необходимой структуры наплавленного металла.

При производстве цемента флюорит используется в качестве ускорителя при обжиге клинкера. Введение плавикового шпата в сырьевую смесь повышает производительность цементных печей в среднем на 10 проц. и снижает расход топлива на 5—7 проц.

Перед вами две лампочки — одна прозрачная, другая — матовая. Работать при свете прозрачной лампочки, пропускающей много красных лучей, вредно и глаза быстро устают, а вот матовая лампочка, стекло которой содержит тысячи мельчайших кристаллов флюорита и других соединений, дает мягкий ласковый свет. Здесь фтор — наш защитник. Как видите, и в стекловаренном деле не обходятся без фтора. Более того, в связи с тем, что флюорит используют в качестве ускорителя, варки стекла, а скорость стеклообразования имеет исключительно важное значение в производстве стекла, оно без этого вездесущего минерала немислимо. Небольшие добавки фтора не только увеличивают скорость стеклообразования, но и обесцвечивают, повышая прозрачность стекла в видимой и инфракрасной части спектра.

Мчится по рельсам поезд, везет из Забайкалья во все концы Союза добытый здесь флюорит. Рельсы лежат на шпалах. Вы знаете, что шпалы служат долго. А как вы думаете, кто защищает эту древесину от разрушительного действия всеоружающих бактерий? Опять же наш друг фтор вместе с кремнием и цинком.

А вы знаете, что, например, бетон надо защищать от разрушительного действия агрессивной среды? Оказывается, надо! И опять в роли защитника выступает фтор. Стены зданий и сооружений для этого покрывают кремнефтористым магнием.

Так фтор всеяднейший становится фтором всезащитающим — глаза, шпалы, бетон.

Прозрачные кристаллы плавикового шпата, которые часто называют оптическим флюоритом, обладают совершенно уникальным свойством: они пропускают инфракрасные и ультрафиолетовые лучи. В то же время флюорит обладает низким показателем преломления, малым рассеиванием света. Эти его свойства используются при изготовлении различной специальной оптической аппаратуры, а до самого недавнего времени из такого оптического флюорита делались линзы фотоаппаратов, которыми можно было фотографировать ночью. То есть они

могли быть использованы в разведывательных целях. Поскольку в настоящее время широкое развитие получила электроника, которая дала возможность изготовления своеобразных электронно-оптических систем, применение флюоритов в качестве объективов в таких фотоаппаратах уходит в прошлое, но использование его в самых различных оптических системах все еще достаточно велико. В связи с тем, что кристаллы бесцветного оптического флюорита — большая редкость, человек стремился получить их искусственно и уже в 1937 году Л. М. Шамовский во Всесоюзном институте минерального сырья сумел вырастить прекрасные кристаллы этого минерала, причем с заданными заранее свойствами. Он выращивается из расплава при температуре 1400° в высоковакуумных печах в специальных графитовых и молибденовых тиглях. А чтобы избежать окрашивания кристаллов, в исходный порошок добавляют фтористый кадмий.

Флюорит — исходное сырье для одной из основ современной химической промышленности: фтористоводородной кислоты. Она самая активная из всех кислот: уходит из стеклянных сосудов, разъедая на своем пути все. Ее можно хранить только в свинцовой, резиновой или полиэтиленовой посуде. Безводный фтористый водород хранят и перевозят в стальных бомбах. В промышленных масштабах фтористый водород научились получать лишь в 30-х годах нашего века. До этого же фтористоводородная кислота считалась редким, малодоступным и опасным веществом. Ныне она — чрезвычайно важный продукт, без которого немислима современная химическая промышленность.

Человек мудр и давно сумел не только укротить плавиковую кислоту, но и использовать ее алчность в своих целях. Возьмите в руки стакан. Он покрыт узорами. Эти узоры может вырисовать на стекле фтористоводородная кислота. Для этого стекло покрывают парафином и на нем вырезают узоры. Затем заливают эти узоры кислотой и оставляют на некоторое время. Горячей водой смывают парафин — рисунок готов.

Сказанное относится к младенчеству химии, когда люди еще боялись фтористоводородную кислоту. Сегодня — человек, овладевший великим опытом предков, уверенно и смело использует в созидательных целях это всеразрушающее вещество.

Как и старый Маргграф в 1764 году и великий Шееле

двенадцатью годами позже, фтористоводородную кислоту получают ныне воздействием на флюорит серной кислоты. И тогда, миллионы лет назад насытившийся электроном кальция и дремавший в вековом сне фтор, нехотя проснувшись, как Илья Муромец, напускается на щекочущую и обжигающую его серную кислоту, вырывается из объятий кальция, увлекая на пути своем водород и кремний. Так получается фтористый водород и четырехфтористый кремний. И с этого момента, запряженный разумной волей человека, начинает он созидательное дело.

Вот как оценивает роль фтористого водорода академик И. Л. Кнуляц: «Крупнейшим потребителем фтористоводородной кислоты является алюминиевая промышленность с ее крупнотоннажным производством фторида алюминия и искусственного криолита. За производством алюминия следует промышленность фторуглеродов, вырабатывающая многочисленные органические фториды, и нефтеперерабатывающая промышленность, где фтористый водород используют в качестве катализатора для получения высокосортного авиационного топлива. В последние годы выработка фтористого водорода непрерывно возрастает в связи с потребностями атомной энергетики». Таков лишь самый общий круг производств, где в основе лежит использование флюорита.

Какова же роль фтористого водорода при производстве алюминия? Дело в том, что температура плавления алюминиевых руд весьма высока и алюминий из его окислов можно освободить только, используя криолит Na_3AlF_6 , фтористый натрий NaF и фтористый алюминий AlF_3 . При электролитическом производстве алюминия криолит в расплавленном виде растворяет глинозем Al_2O_3 и уже после этого алюминий оседает на соответствующих электродах, помещенных в ванну. А фтористые алюминий и натрий поддерживают необходимый состав криолитового электролита, который по мере выделения натрия или алюминия «стареет». Алюминиевая промышленность—это, разумеется, не только автомобили, линии электропередач и сковородки. Это космические корабли и ракеты, вертолеты и скоростные современные самолеты. Алюминий ныне вошел в технику, промышленность, жизнь и быт каждого из нас. А совсем недавно, пятьдесят—шестьдесят лет назад, он был редок. И почти не умели получать его в чистом виде каких-нибудь столет назад.

Известно, что еще в середине прошлого века, до того как люди научились получать алюминий из бокситов при помощи

электролиза, этот металл был очень дорогим. Интересен такой пример. Когда Д. И. Менделеев в 1869 году открыл Периодический закон, то наградой ему за этот величайший научный подвиг был алюминиевый кубок. Не золотой, не палладиевый, не платиновый, а именно алюминиевый, так как получение его в те времена было сопряжено с очень большими трудностями и материальными затратами, и он считался драгоценным металлом.

Большое количество фтористоводородной кислоты идет для получения фторсодержащих продуктов. Ею очищают графит, на ее основе готовят борфтористоводородный электролит, без коего немислимо обслуживание деталей авиационных двигателей.

Фтористый аммоний NH_4F используют при разделении различных редчайших металлов, а фторбериллат натрия улучшает свойства авиационных магниевых сплавов. Научившись производить в громадных количествах алюминий, человек стал искать вещества, при помощи которых можно было бы сваривать алюминиевые детали, ибо на заклепках долго не прожить. И вот оказалось, что соединение самого легкого металла, лития и фтора способно решить эту сложную задачу, выступая в роли уже известных нам флюсов. Одновременно фтористый литий идет на изготовление лучших призм, применяемых в инфракрасных спектро스코пах, и этот же фтористый литий занимается тем, что просветляет оптику наших фотоаппаратов.

Соединение урана и фтора служит получению радиоактивного изотопа урана № 235, который первым из радиоактивных атомов встал на службу миру против войны. Изучается возможность регенерации ядерного горючего, иными словами, очистки урана от радиоактивных продуктов деления с помощью фторидов.

А фтор в соединении с серой является лучшим газообразным изолятором в высоковольтных установках. Без фторида вольфрама невозможна защита графитовых сопел реактивных двигателей. Я уже говорил о том, что фтор обладает самыми высокими свойствами окислителя. А раз он окислитель, то его, естественно, с успехом можно использовать при получении горючего для ракет и космических кораблей. Расчеты показывают, что двигатели, в которых окислителем топлива вместо кислорода будет фтор, намного экономичнее и дешевле применяемых сегодня. Уже теперь жидкий фтор применяют в качестве окислителя реактивного топлива. Здесь окислителем служит фтор, а горючим — водород и легкие металлы — бе-

риллий или литий. У таких двигателей развивается удельная тяга 450 кг×сек./кг.

НА СМЕНУ УГЛЕВОДОДАМ

О применении фтористого водорода и самого фтора, используемых в рамках обычной неорганической химии, можно было бы говорить бесконечно долго. Но в наше время, когда казалось бы тайны фтора открыты и когда химия фтора в значительной мере изучена, оказалось, что этот элемент открывает новую страницу в одном из важнейших разделов химии — в органической химии, т. е. появляется совершенно новая отрасль — химия фторуглеродов. Фторуглероды — соединения, в которых углерод соединен с фтором. Это соединения типа CF_4 и их различные производные. Характерно, что химия фторуглеродов — наука совершенно новая. Она начала развиваться лет 30 назад. И за эти 30 лет мы получили очень много совершенно новых химических материалов с совершенно необычными свойствами. И что самое важное, именно такими, каких добивались от современных конструкционных материалов. А они, эти материалы, должны быть прочными, легкими, негорящими, термостойкими, не поддающимися коррозии. Кончается время, когда известные человеку вещества искали и не могли найти себе применения. Теперь все чаще и чаще мы вынуждены создавать вещества и материалы с заранее заданными свойствами. И вот оказалось, что именно различные фторуглероды обладают этими уникальными свойствами.

Принципиальная возможность получения соединений фтора и углерода была показана еще Александром Порфирьевичем Бородиным (1833 — 1887), немцем Отто Руффом и Фредериком Свартом. В то время результаты их опытов были лишь плодами ученого любопытства и не преследовали никаких практических целей. Но когда во время второй мировой войны было установлено, что фторуглероды не поддаются агрессивной деятельности шестифтористого урана, а это было очень важным открытием при создании атомной бомбы, фторуглероды привлекли к себе очень пристальное внимание. Все исследования в области изучения способов получения и изучения свойств этих веществ стали засекречиваться и проводились в системе Манхеттенского проекта. Под таким девизом велись в США работы по созданию атомной бомбы. Сами фторуглероды получили название «вещество Джо» — по имени крупного исследователя Джона Саймона из Пенсильванского университета.

По данным академика И. Л. Кнунянца и профессора А. В. Фокина, в 1937 году было известно всего два фторуглерода — перфторметан CF_4 и перфторэтан C_2F_6 . Сегодня этих веществ многие тысячи и каждое из них характеризуется совершенно необычными свойствами. Одно из самых уникальных — фторопласт. Известный исследователь в области химии фтора Джон Саймонс как-то сказал, что «фторуглероды обладают сердцем алмаза и шкурой носорога». Это образное выражение имеет глубокий смысл. Во фторопласте углероды связаны между собой крепчайшей углеродной связью и окружены броней фтора. Если обычные пластмассы едва выдерживают температуру не более 150° , затем размягчаются и теряют все свои полезные свойства — диэлектрические, механические и другие, то фторопласты и пластмассы, изготовленные на основе фтора, не изменяют своих свойств при температуре, достигающей 300 — $350^\circ C$. Получение таких материалов во многом облегчило создание самолетов и вообще авиационной и ракетной техники. Фторопласты и пластмассы, получаемые на основе фторолефинов, используются для изготовления громадного количества деталей самолетов. Для того, чтобы сделать ТУ-104, необходимо использовать около 1000 наименований различных деталей, в состав которых входят фторуглероды.

Кабели с изоляцией из полиэтилена или каучука нормально работают только до $85^\circ C$, а провода во фторопластовых оболочках используются даже при 180 — 190 -градусной жаре, не требуя охлаждения. Знаменитые печатные схемы в современной электронной технике наносятся на блоки из фторопласта-4. Из него делают тонкие пленки, нити, волокна и ткнут тефлоновую ткань, которая и в огне не горит, и не электризуется, и в кислотах чувствует себя, как в родной стихии. Если же к этому добавить, что операции на сердце и аорте стали возможны лишь благодаря появлению протезов митрального и аортального клапанов сердца и кровеносных сосудов из того же фторопласта (об этом рассказано в великолепной книге «Мысли и сердце» прекрасного хирурга и человека Амосова), то станет ясно, что пределов применения этого чудо-вещества нет.

Фторопласт, наряду с прочими, обладает свойством, которое в науке называется адгезией, т. е. свойством неприлипания. Известно, что когда мы замешиваем тесто, оно, как правило, прилипает и к рукам, и к доске, на которой оно размешивается. Так вот, поскольку к фторопластам ничего не приклеивается, то основные детали машин в пищевой промыш-

ленности, перемешивающих, режущих, дозирующих тесто, различные кремы, вкусные пасты и прочие сладости выполняются из фторопласта. Сейчас для выпечки хлеба начинают использовать формы из фторопласта. Они живут вечно. Хлеб никуда не прилипает и у этого хлеба образуется очень аппетитная, красивая и вкусная корочка.

Кстати сказать, очень часто бывает необходимо создавать машины, работающие при очень низких температурах. Речь идет о космических кораблях, ракетах, вездеходах и механизмах, предназначенных для работы в Арктике и Антарктике. В этих условиях при температурах ниже 50°C обычные углеводородные смазки работают очень плохо: они становятся вязкими и затрудняют движение трущихся частей и механизмов вместо того, чтобы уменьшить трение. Если же использовать тонко нарезанные фторопласты, они обладают свойствами самых лучших смазок. При этом они не боятся ни воды, ни жары и ни холода» и практически являются вечными смазками. Служба этой смазки ограничивается только сроком службы самой машины. А многие из фторуглеродов (и фторопласт-4) тоже обладают совершенно уникальными свойствами, которые позволяют их сравнить с благородными металлами: на них не действуют никакие кислоты. Из них делают трубы, краны, резервуары, коммуникации и многое другое оборудование на химических предприятиях, где получают, перекачивают и хранят самые активные вещества.

КРОВЬ ХОЛОДИЛЬНИКОВ

По свидетельству академика И. Л. Кнуянца и профессора А. В. Фокина, «...в начале 30 годов было обнаружено, что различные производные таких соединений, как метан и этан, в которых все или почти все атомы водорода замещены атомами фтора и хлора, обладают свойствами идеальных хладагентов. С точки зрения промышленного использования основной интерес представляют соединения ряда метана, из которых фреон-12 составляет основную часть всей продукции. Исходными веществами для получения фреона служат четыреххлористый углерод, хлороформ и другие галогены углерода. В связи с применением фреонов в качестве хладагентов тщательно исследовались их физические, химические и особенно термодинамические свойства. Производство новых мощных холодильных установок для глубокого охлаждения, а также выпуск бытовых холодильников основаны на использовании фре-

онов. Эти соединения используются в качестве хладагентов во всех охладительных системах компрессорного типа. Следует отметить, что и создание установок для кондиционирования воздуха оказалось возможным только благодаря применению фреонов, потому что фреон — это своеобразные жидкости, бесцветные, низкокипящие и не имеющие никакого запаха. Они совершенно безвредны, не разлагаются и не вызывают коррозии. Химически они совершенно инертны и проявляют высокую термостойкость. Этот набор свойств очень уникален, своеобразен и позволяет использовать эти жидкости в самых различных областях человеческой деятельности, они, например, используются в качестве растворителя для ядохимикатов, в парфюмерной промышленности». А фреон-22, кроме того что используется в качестве низкотемпературного хладагента, употребляется также как исходное соединение в производстве тетрафторэтилена.

Все вы видели или держали в руках своеобразный флакончик, заполненный инсектицидами. Эти флакончики имеют сверху кнопку, при нажатии которой из них вырывается громадное количество аэрозолей. Дисперсионной средой в них является тот же самый фреон, потому что он, будучи совершенно безвредным, быстро испаряется и при испарении увлекает за собой тонко распыленные вещества, которыми необходимо обрабатывать виноградные сады, поля или помещения для уничтожения самых различных вредных насекомых. В последние годы фторуглероды начали использоваться в качестве теплоносителей или охлаждающих жидкостей. Обычно автомобильный двигатель внутреннего сгорания охлаждается водой. В моторах авиационных двигателей охлаждение получается за счет циркуляции воздуха.

Для охлаждения трансформаторов до сих пор использовались только нелетучие углеводородные масла, которые выполняли двойную роль: снимали тепло и являлись диэлектриками. Но этот способ охлаждения механизмов и электрооборудования обладает очень ограниченными возможностями. Это прежде всего относится ко многим приборам и агрегатам современной техники. В скоростных самолетах, ракетах дальнего следования и космических кораблях с большой продолжительностью полета необходимо строго ограничивать вес и размеры оборудования для создания систем охлаждения. Оказалось, что термодинамические и физические свойства фторуглеродов позволяют использовать именно их в качестве эффективных переносчиков тепла.

У И. Л. Кнуянца и А. В. Фокина находим, что «фторуглероды и фториды с температурой кипения 100 — 180°С используются в качестве трансформаторной жидкости. Здесь охлаждение достигается кипением без принудительного перемешивания. А размеры аппаратов при той же мощности в случае применения фторуглеродов уменьшаются в 4 и более раза. В больших мощных трансформаторах обмотка катушки постоянно орошается фторуглеродной жидкостью, которая испаряется с ее поверхности, отбирает тепло, а затем собирается в баках и, возвращаясь в резервуар, снова подается к форсункам для орошения». В этом случае мы получаем своего рода вечный охладитель, который циркулирует в замкнутом объеме, не меняя свойств и не изменяясь количественно.

ВЕЧНЫЙ КАУЧУК

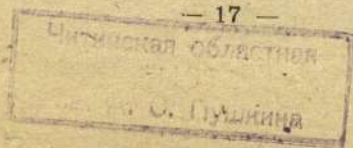
Замена хлора фтором в каучуке позволила получить такие каучуковые и резиновые изделия, которые служат в несколько раз дольше, чем до сих пор применявшиеся. Шоферы и заправщики автомобилей и самолетов знают, что под действием различных углеводородных соединений: бензина, керосина, солирки и т. д. — обычные резиновые шланги, изготовленные из обычного каучука, разрушаются, причем разрушаются по истечении недолгого времени. Шланги и трубы, изготовленные из каучука типа СКФ (что означает синтетический каучук фтористый), выдерживают воздействие всех вышеназванных горючесмазочных материалов.

* * *

Таким образом, использование фтора для получения самых различных фторорганических соединений получило очень и очень широкое распространение, а перспективы использования этих соединений очень заманчивы и позволяют надеяться, что мы со временем получим такие вещества, такие конструкционные материалы, которые заменят дорогостоящие металлы и позволят создавать такие машины и с такими свойствами, о которых мы сейчас боимся даже мечтать.

ЗБАЙКАЛЬСКАЯ ФЛЮОРИТОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ

Теперь, когда вы получили представление о том, насколько важен флюорит и основной элемент, который входит в его состав — фтор, мы имеем достаточно оснований перейти к рас-



C. 239684

смотрению самих флюоритовых месторождений Забайкалья. Следует еще раз повторить, что Забайкалье представляет собой уникальную флюоритоносную провинцию земного шара. Эта провинция за пределами Забайкалья простирается на восток-северо-восток в направлении к Приморью и на юге уходит в Монголию, Вьетнам, Тайланд и т. д. Вот такая большая флюоритоносная провинция известна в Евразии. А основная масса всех флюоритовых месторождений этой провинции и причем, следует отметить, главная масса месторождений, содержащих высококачественный флюорит, находится в Забайкалье. Месторождения эти были известны в общем-то давно, но пристальное внимание к ним было обращено только с начала нашего столетия. Они характеризуются обилием кристаллов флюорита, самых разнообразных по форме и по цвету.

Забайкальские месторождения флюорита в свое время посетил академик А. Е. Ферсман, который так описывает свое впечатление о их посещении: «Давно мечтал я посетить места Забайкалья, откуда посылали мне замечательные кристаллы топаза, редкого прекрасного минерала, содержащего фтор, кристаллы всех цветов и друзы разноцветного плавикового шпата, которые добывались для нужд промышленности. И вот, наконец, мы высадились из скорого поезда, шедшего на станцию Маньчжурия. У вокзала нас ожидала тройка лошадей, и мы покатали по дивным степям Южного Забайкалья, покрытым сплошным белым ковром прекрасных эдельвейсов. Чарующая картина все шире и шире раскрывалась перед нами по мере того, как мы поднимались на пологие вершины гор. Здесь в пустотах («занорышах») гранитных пегматитов мы увидели красивые октаэдры плавикового шпата. Но особенно нас поразила картина богатых месторождений этого минерала в одной небольшой долине. Здесь были уже не отдельные кристаллики, осевшие из горячих водных растворов охлажденных гранитов, а огромные скопления розового, фиолетового и белого плавикового шпата самых разнообразных оттенков, они сверкали и искрились на ярком маньчжурском солнце.

В горных разработках добывали этот ценный камень, чтобы отправить его через всю Сибирь на металлургические заводы Урала, Москвы и Ленинграда. И перед моими глазами возникла грандиозная картина газовых эманаций древних и глубоких гранитных расплавов. Из летучих соединений фтора образовались скопления плавикового шпата. В этих образованиях отразился один из этапов процесса медленного охлажде-

ния в земных глубинах гранитного массива, окруженного выделяющимися из него парами и газами».

СЕГОДНЯ И ЗАВТРА ЗАБАЙКАЛЬСКИХ ФЛЮОРИТОВЫХ РУДНИКОВ

Забайкалье представляет собой крупную флюоритовую провинцию. Эта провинция включает в себе половину разведанных запасов флюорита СССР. Основная масса всех месторождений находится на юго-востоке — в Приаргунье. Забайкалье по общим запасам этого минерала может быть сравнимо только с Приморским краем, но все богатые и высококачественные флюориты, используемые в металлургии, находятся у нас в Забайкалье. Запасы заключены в 19 крупных месторождениях, из которых эксплуатируются только 4: Солонечное, Усуглинское, Абагайтуйское и Калангутуйское. Все месторождения располагаются группами и эти группы имеют названия по главным месторождениям. Самая южная и самая известная группа — Абагайтуйская. Она объединяет Абагайтуйское, Ново-Бугутурское, Горинское и Семилетнее месторождения. Уже к 1971—1973 годам, вероятно, будут разведаны и новые — Шахтерское и Волдинское — месторождения. Это об Абагайтуйе писал А. Е. Ферсман. Уже в начале этого столетия отрабатывались его руды. Они сказочно красивы и богаты минералами. Жилы его содержат прекрасные самых разных оттенков кристаллы флюорита и кварца. А на глубоких горизонтах появляется хоть и вредный для флюоритовой руды, но все же очень необычный, единственный в своем роде, барит в кристаллах, похожих на перламутровые пуговицы. Сrostки этих «пуговиц» нередко образуют каменные цветы. Особой прелестью веет от медово-желтых масляно-прозрачных призматических баритов, нарастающих на белые корки фарфоровидного флюорита.

Друзы розоватого кальцита напоминают сказочные замки с остроконечными башнями и навевают мотивы Вальтера Скотта. Кто хоть раз видел эти великолепные творения подземных лабораторий, запомнит их навсегда. Множество самых разных образцов минералов и руд Абагайтуйа увидит посетитель музея Забайкальского научно-исследовательского института. Само Абагайтуйское месторождение уже почти отработано: запасов его едва хватит на 10 лет, но Шахтерское, Ново-Бугутурское, Семилетнее и другие месторождения-спутники

продлят жизнь рудника далеко за 2000 год, ибо общие запасы флюорита в них исчисляются несколькими миллионами тонн.

К северо-западу от Абагайтуя находится знаменитый Калангуй, до недавнего времени самый крупный флюоритовый рудник, уже много лет отработывающий громадное месторождение. Запасы его достигали 2,5 млн тонн цветного минерала. Но за 40 с лишним лет истощились кладовые, хранившие великолепные по красоте и формам полосчатые и округлые скорлуповатые агрегаты флюорита. Отдельные сферы и сферонды его достигали полуметра в диаметре. Внутри каждого такого шара, большого и маленького, всегда находится черный кусочек углистого сланца, вокруг которого и росли во все стороны кристаллы флюорита. Но при росте они мешали, сдавливая друг друга, и поэтому вместо кубов образовывались радиально-шестоватые сростки, непременно стремящиеся образовать шарик, так как только сфера при минимальной поверхности заключает в себе максимальный объем. А это для выполнения вездесущих законов термодинамики неременное условие. На глубоких горизонтах здесь, в отличие от Абагайтуя, появляется не барит, и кальцит, а пирит — минерал-полиген, образующийся в любых условиях, где только встречаются вместе в необходимых соотношениях сера и железо. Он также вреден для флюорита, но причудливые формы выделений его, совершенно оригинальные скрученные кристаллы — причина паломничества минералогов — молодых и старых, рядовых и маститых.

Запасов руды здесь осталось на 1—2 года, но геологи уже давно позаботились о будущем рудника и открыли в его окрестностях несколько новых месторождений (Жетковское, Оцелуйское, Девятая пятница, Степное, Видное), из которых одно только Жетковское включает в себе более миллиона тонн флюоритовой руды, т. е. оно почти равно Калангую. И здесь рудник обеспечен сырьем до 2000 года.

Самой древней, известной еще с первой половины восемнадцатого столетия, оказывается Газимурская группа месторождений, раскинувшаяся по правобережью древнего Газимура. Сюда относятся Солонечное, Брикачанское, Звериное, Кутешинское и многие другие месторождения.

Флюорит Солонечного месторождения с давних пор использовался на Кутомарском, Дучарском и Нерчинском заводах как флюс при выплавке свинца, цинка и других металлов. Следы прежних кустарных разработок видны до сего времени. Сейчас на месте старых выработок громадный карьер, по ко-

торому снуют самосвалы. Руды Солонечного месторождения особые: светлые, солнечные, особенно четко выделяется зеленый и фиолетовый флюорит на фоне белоснежного, чуть маслянистого кварца, а в лучах солнца он играет всеми цветами радуги.

Рудник обеспечен собственными запасами почти на 20 лет, а с учетом доразведки самого Солонечного месторождения и вводом в эксплуатацию соседнего Брикачанского можно жить и не тужить далеко за 2000 год.

Если теперь сесть в Газзаводе на самолет и, добравшись до Читы, вылететь на север, то первая посадка на пути в Тунгокочен будет в Усуглях. До 1958 года мало кто знал о них, разве только жители Тунгокоченского района да немногие в Чите. Теперь же с Усуглями всегда ассоциируется гордость нашей области — флюорит. После того как охотник Соболев нашел, а геолог Блинов закончил разведку гигантской жилы, стало ясно, что наша страна получила еще один уникум. Запасы средние, где-то около полутора миллионов тонн руды. Но какой руды! 75—95 проц. чистого флюорита и почти без вредных примесей. Такого мы еще не знали. Всего-то одна жила толщиной в несколько метров при длине более километра почти отвесно располагается в древних палеозойских гранитоидах, смятых и превращенных в гнейсы. Это месторождение дает в Союзе львиную долю металлургического кускового чистого флюорита. Усуглинский флюорит хотя и покупают все, в том числе Япония.

Вариации цветов на этом месторождении очень широкие, даже в одном сечении жилы можно найти переходы от темно-фиолетового через зеленый, серо-синий и темный благородный серо-зеленый до солнечно-золотистого. Многие кристаллы у основания темные и почти непрозрачные в лучах солнца кажутся каплями густого гречишного меда. Особенно сказочен блеск и сияние флюоритов при свете шахтерского фонаря под землей, в недрах, когда взрывом только оторваны куски минерала. Если в жилах Абагайтуя мы видели медово-желтые бариты, то здесь они только белые и зональные. Но в отличие от белых пуговиц и розочек Абагайтуя, в Усуглях мы находим почти исключительно ромбоэдрические кристаллы. Как и на Абагайтуе, эти формы — тоже своеобразие Усуглей. Подобные кристаллы барита встречаются не так часто. Усугли обеспечены запасами собственно усуглинского месторождения еще на 14 лет. Но рядом с ним открыто еще два месторождения, Улун-

туйское и Жипкошинское, запасы которых обеспечивают безбедную жизнь рудника до конца нашего века. Возможности открытия новых месторождений здесь далеко не исчерпаны. Эта зона флюоритовых месторождений и рудопроявлений протягивается на юг до верховьев Кручины, где еще в 1960 году было рекогносцировочно разведано своеобразное месторождение флюорита, а канавами прослежена целая флюоритонесная полоса длиной в несколько километров.

Нельзя не отметить, что трудами забайкальских геологов в самое недавнее время закончена разведка и подсчитаны запасы уникальной группы месторождений флюорита в районе Клички. Если раньше здесь добывался только свинец и цинк, то теперь к ним добавился флюорит. Причем флюорита там очень много — не менее 9 миллионов тонн. Это очень крупная, уникальная группа месторождений. Она представлена несколькими участками: Гарсонуйским, Олимпийским, Начирским, Нарынским, Даринским и другими. Разведанные запасы одного только Даринского участка составляют 10 проц. общих запасов флюорита Забайкалья. Флюорит этих месторождений очень красив. Там встречаются прекрасные, совершенно прозрачные медово-желтые его разновидности. А на Гарсонуйском участке были найдены громадные головы флюорита концентрически-зонального строения (из этих голов можно нарезать флюоритовые диски), которые, будучи — освещенными лучами солнца, кажутся таинственными и сказочными.

Вообще в Забайкалье известно несколько сотен рудопроявлений и мелких месторождений флюорита. Все они еще ждут своей оценки, того момента, когда появятся геологи пройдут канавы, шурфы, пробурят скважины и возвестят миру о том, что получено новое месторождение, что открыта еще одна, пусть небольшая, но важная тайна земных недр.

Я вам рассказал об основных, наиболее крупных месторождениях Забайкалья. Как видите, суммарные запасы их составляют довольно значительные цифры. Добыча этого минерала в Забайкалье составляет около 60 проц. добычи его в Советском Союзе, а металлургических сортов — все 90 проц. Таким образом, роль Забайкалья в добыче флюорита в масштабах нашей страны очень и очень велика. Можно отметить лишь, что в Средней Азии — Узбекистане и Таджикистане — до сих пор еще обрабатываются месторождения флюорита. Затем известны довольно крупные месторождения флюорита на Украине, но технология их обогащения, т. е. по-

лучения концентрата этого минерала, очень сложна и пока использование их для промышленных нужд представляет значительные трудности и не дает возможности полагать получение высокого экономического эффекта. Совсем недавно открыто Солнечное месторождение в Казахстане.

БОЛЬШЕ, ЧЕМ В ДРУГИХ СТРАНАХ

Для того, чтобы можно было более ярко представить себе роль Забайкалья в добыче флюорита в мировом масштабе, вернее, для того, чтобы показать, насколько важна наша флюоритоносная провинция, можно привести некоторые сведения о запасах флюорита в некоторых месторождениях зарубежных стран. Самыми крупными ресурсами по запасам флюорита обладают США, недра которых вместе с недрами Канады и Мексики заключают $\frac{2}{3}$ известных запасов флюоритовых руд капиталистического мира, но суммарные запасы эти едва превышают 13 млн тонн. А одна наша Гарсунуйская группа месторождений, как сказано ранее, обладает запасами порядка 9 млн тонн, т. е. более чем половиной всех запасов США.

В Европе наиболее крупные месторождения были известны в Великобритании. Но сейчас они достаточно серьезно отработаны, а об открытиях новых крупных месторождений сведений нет. Суммарные запасы Великобритании составляют порядка 1,5 млн тонн, причем это оценочные запасы, а не достоверные. Примерно в таком же положении Испания, Италия, Франция, ФРГ, запасы которых в пределах 1 млн тонн. Для сравнения опять же можно сказать, что такое месторождение, как Усугли, обладает запасами более миллиона тонн. Южная Америка характеризуется запасами около 200 тысяч тонн. Общие суммарные запасы флюорита в Африке достигают 1,5 млн тонн. Азия, кроме Советского Союза, характеризуется запасами также где-то около 2 млн тонн, в том числе такая крупная страна, как Индия, владеет всего несколькими сотнями тысяч тонн, а Япония, которая потребляет громадное количество флюорита, имеет собственных запасов не более чем 30 тысяч тонн. Весьма низкие запасы флюорита в Австралии. Здесь его по самым оптимистическим оценкам не более 100 тысяч тонн.

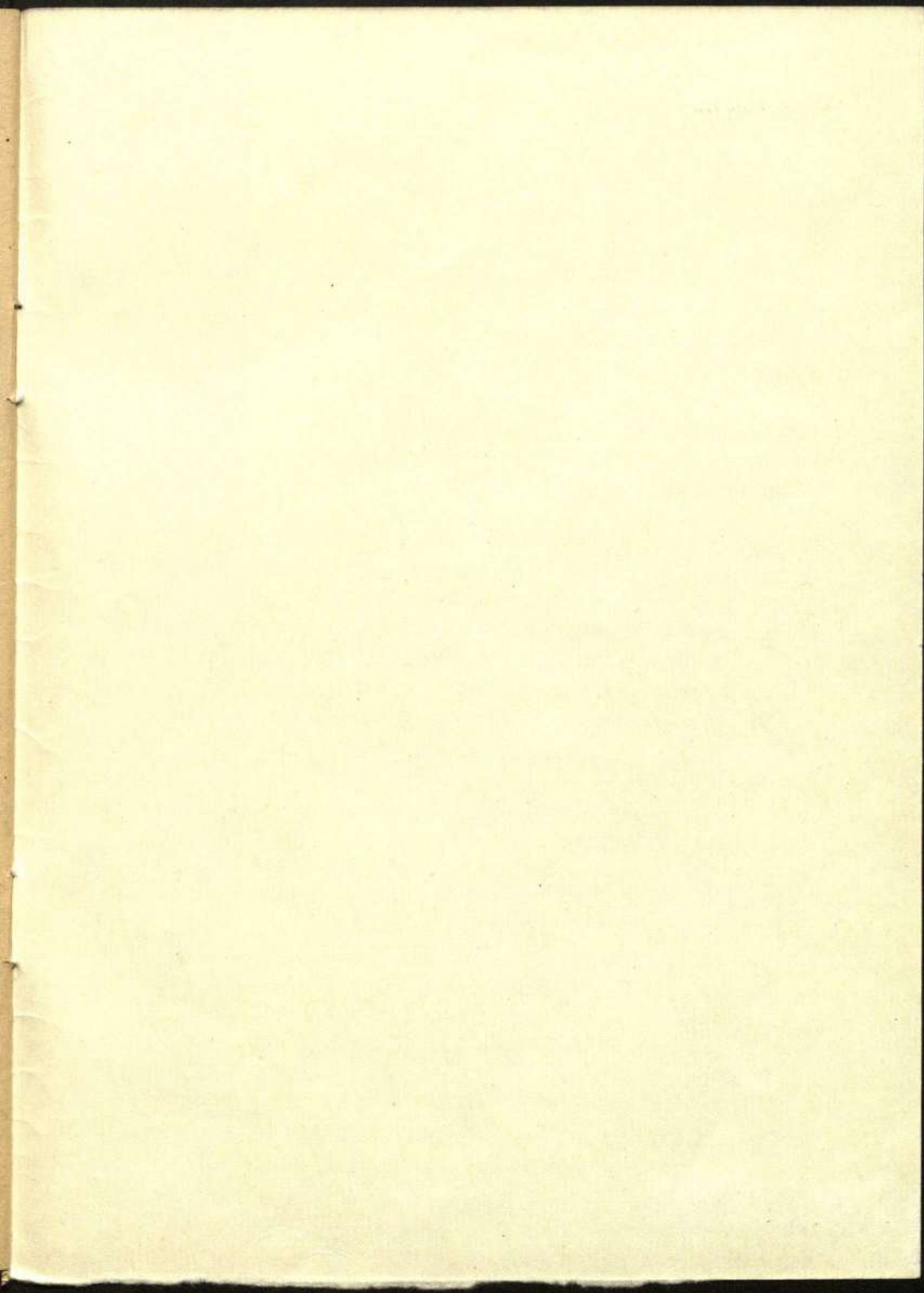
Таким образом, суммарные запасы флюорита всех капиталистических и развивающихся стран едва достигают 45 млн тонн флюорита. Это чуть больше ориентировочных за-

пасов флюорита у нас в Забайкалье. Как теперь ясно, развитие алюминиевой, химической, авиационной и других отраслей современной промышленности совершенно невозможно без использования флюорита. Например, очень большой интерес к сырьевым базам флюорита проявляют такие страны, как Япония, США, Австралия. В Австралии известны запасы бокситов порядка 2,5 млрд тонн. Естественно, для развития алюминиевой промышленности этой стране нужно громадное количество флюорита. И она проявляет вполне определенный интерес к нашим забайкальским плавиково-шпатовым кладовым.

Заканчивая, я хотел бы сказать следующее: Забайкалье представляет собой уникальный флюоритоносный район и отношение к этому минералу в свете сведений, которые я приводил о его промышленном использовании, должно быть самым рачительным. Во-первых, мы должны фиксировать любые находки этого минерала и сообщать о них геологам, во-вторых, мы должны вести строжайший режим экономии при его добыче, помня, что именно он составляет основную гордость нашего края.

ЧТО ЧИТАТЬ О ФЛЮОРИТЕ

1. А. Г. Бетехтин. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1951.
2. А. К. Ганин. Сырьевая база плавиковошпатовой промышленности Читинской области и перспективы ее развития. В кн. «Проблемы развития производительных сил Читинской области», вып. 1. Чита, 1968.
3. М. В. Дубовская. Фтор. В кн. «Минеральные ресурсы капиталистических стран». Госгеолтехиздат, 1959.
4. Н. С. Лаврович. Плавиковый шпат. Госгеолтехиздат, 1956.
5. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин. Мир фторуглеродов. Изд-во «Знание», 1968.
6. А. Е. Ферсман. Занимательная геохимия.
7. А. Е. Ферсман. Очерки по истории камня, т. II.



Цена 10 коп.