

3. Сопоставление изотерм сорбции паров природными сорбентами и катализаторами позволило ввести понятие об эффективном объеме, который удается количественно связать с сорбционной способностью их. Для очистки нефте- и маслопродуктов эта зависимость линейная. Таким образом, активность природных сорбентов зависит от состава, структуры и генезиса их, т. е. от эффективной поверхности сорбентов и катализаторов, доступной атомам и ионам реагирующих веществ, при определенных условиях температуры и давления.

ЛИТЕРАТУРА

- Дубинин М. М. и Чмуров К. В. Физ.-хим. основы противогазного дела, Воен.-хим. акад., 1939.
 Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радужкевич Л. В., ЖФХ, 24, 11, 1351, 1947.
 Дубинин М. М. и Заверина Е. Д. ЖФХ, 23, 1129, 1949.
 Дубинин М. М. и Зуев А. Г. ДАН СССР, 69, 209, 1949.
 Киселев А. Б. и Микос Н. Н. ЖФХ, 22, 9, 1143, 1948.
 Киселев А. В. Вестн. МГУ, II, III—132, 1949 и др.
 Брунауэр С. Адсорбция паров и газов твердыми телами, М., 1948.
 Быков В. Т. и Куадже М. И. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 5, 1951, Быков В. Т. ДАН СССР, 1951, т. XXIX, № 4, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 6, 1951.
 Brunauer S., Emmett P., Teller E. J. Am. chem. Soc., 60, 309, 1939.

Н. Г. СУМИН

МАТЕРИАЛЫ К ГЕОХИМИИ БОРАТОВ

Настоящая статья освещает результаты исследования чистоты химического состава боратов путем спектрального анализа.

Бор является одним из весьма рассеянных химических элементов. Содержание его в земной коре выражается в тысячных долях процента, и большие скопления борных минералов вообще сравнительно редки.

Геохимическое положение бора в земной коре весьма специфично. Первичные природные соединения его связаны только с остаточной кристаллизацией в форме сложных боро-алюмосиликатов железа, магния, марганца, кальция и др. (турмалин, людвицит, данбурит, аксинит и некоторые др).

Наибольшие концентрации бора в земной коре связаны в основном с группой вторичных минералов, называемых боратами, образовавшихся из химических осадков; однако первоисточник бора в растворах для многих месторождений пока остается недостаточно ясным.

Современные представления о миграции бора из первичных пород в зону гипергенеза, изложенные во многих работах различных исследователей—А. Е. Ферсмана (1937), Г. Берга (1937), Гольдшмидта (1938) и др., сводятся в общем к следующему.

Породы и первичные минералы, содержащие бор, на поверхности подвергаются выветриванию, и при этом образуются сравнительно легко растворимые щелочные и известково-борнокислые соли. В механических осадочных породах не происходит концентрации бора, и они его почти не

содержат. Концентрируется бор в случае выветривания только в зоне седimentации вместе с другими солеобразующими элементами.

Несмотря на минералогическое разнообразие, все бораты, судя по типу и характеристике месторождений, являются вторичными образованиями, и морфология месторождений их обычно такова: или они сингенетичны с вмещающими породами, или представляют гидрoхимические осадки замкнутого бассейна.

Часто исследователи пытаются связывать с вулканической эксталяцией борной кислоты и последующим переотложением ее в борных озерах генезис крупных, наиболее известных промышленных месторождений водных боратов Калифорнии, Чили и Малой Азии. Геологические условия некоторых месторождений, связанные с наличием вулканогенных свит, как бы подтверждают эту точку зрения на первичное происхождение бора. Однако имеются и такие, довольно крупные, месторождения боратов, как Индерские в Казахской ССР, где нет пока никаких указаний на наличие вблизи месторождений тех или иных признаков проявления вулканизма. Тем не менее совершенно ясно, что месторождения боратов как в первом, так и во втором случае явно вторичного образования. Несомненно также и то, что месторождения боратов можно рассматривать как гидрoхимические осадки замкнутого бассейна с повышенной минерализацией, сингенетичные с вмещающими их породами.

Бораты, представляя собой вторичные образования, обычно связаны с породами, различными как по химическому составу, так и по возрасту. Наличие элементов-примесей в их составе, не входящих в формулу боратов, иногда может указать (по комплексу элементов) на историю накопления бора в этих месторождениях. Задавшись этой целью, мы подвергли массовому спектрохимическому исследованию все образцы минералов из класса боратов, хранящиеся в Минералогическом музее АН СССР, и часть образцов боратов, полученных из музея Горного института в Ленинграде (табл. I).

Результаты спектрального анализа представлены в табл. I четырьмя колонками, в которых размещены обнаруженные элементы по степени интенсивности: сильные, средние, слабые и следы, причем элементы со звездочками обозначают чрезвычайную интенсивность, плюс — выше, минус — ниже той интенсивности, которая обозначена в графе.

Во избежание загрязнения механическими примесями других минералов те минералы, которые подлежали анализу, тщательно отбирали под лупой. В таблице часто указываются анализы нескольких образцов одного и того же минерала, но из различных месторождений или имеющих внешнее отличие в окраске и т. п.

Определения в анализах приводятся полностью, включая бор, который в основном во всех боратах показывает линии чрезвычайной интенсивности.

При сравнении перечня элементов, дающих сильные линии, с формулой минерала можно убедиться, что чистые разности боратов встречаются редко. В большинстве случаев они содержат примеси некоторых элементов или представлены смесью двух или нескольких минералов. Последнее особенно характерно для минералов, которые представлены не явно кристаллическими разновидностями, а плотными землистыми массами (например, ашарит, углекисл. пандермит и др.).

Наибольший интерес представляют аналитические данные, расположенные в двух колонках: сильные и средние линии. Элементы, находящиеся в первой колонке, в большинстве своем входят в формулу минерала, но есть и такие элементы, которые в формуле не отражены. Так, например, кремний и кальций в суссексите, кальций — в родичите, железо — в бораците,

Результаты спектраль

№ по каталогу Минералогического музея и Музея Гор- ного института	Наименование минерала	Формула	Сильные линии
А. Безводные			
38399	Суссексит	HMn	*B, *Mn, Mg, Zn, Ca, Si
4973	Суссексит		
12689	Людвигит	$(MgFe)_2 Fe [BO_3] O_2$	*B, +Mg, +Fe
26798	Людвигит		*B, *Mg
407/1	Пинакиолит	$(MgMn)_2 Mn [BO_3] O_2$	*B, +Mg, +Mn
28283	Флюоборит	$Mg_3 [BO_3] (F, OH)_3$	*B, +Mg, Fe
40854	Еремеевит	$Al [BO_3]_3$	*B, Mg, Al
3233	Родицит	$K NaLi_4 Al_4 Be_3 B_{10} O_{27}$	*B, Be, Al, Ca
3245	Родицит		*B, *Be, Al
36210	Родицит		*B, *Be, Al
26813	Говлит	$H_5 Ca_2 SiB_5 O_{14}$	*B, *Mg, +Ca, Si
26810	Говлит		*B, Ca, Si
26814	Говлит		*B, Si
10333	Гамбергит	$Be_2(OH) [BO_3]$	*B, *Be
10333	Гамбергит		*B, *Be
19301	Борацит	$Mg_6 [B_{14} O_{26}] Cl_2$	*B, *Mg
10354	Борацит		*B, *Mg
27390	Борацит		*B, *Mg, Fe
18921	Борацит		*B, *Mg, Na
32537	Борацит		*B, *Mg, Fe
26817	Борацит		*B, *Mg, Fe
415/1	Лагонит (зеленый)	$B(OH)_3 + n FeO \cdot OH$	
415/1	Лагонит (белый)		
37164	Ашарит	$MgHBO_3$	*B, *Mg, Si, Ca
37163	Ашарит (плотный)		*B, *Mg, Si
35676	Ашарит (плотный)		
21294	Бакерит	$8CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$	*B, +Ca
21294	Бакерит		*B, +Ca, Fe
422/2	Лардереллит	$(NH_4)_2 B_{10} O_{16} \cdot 5H_2O ?$	*B
420/2	Колеманит	$Ca_2 B_6 O_{11} \cdot 5H_2O$	*B, +Ca
3063	Колеманит		*B, +Ca
10613	Колеманит		*B, +Ca
35544	Колеманит		*B, +Ca
419/3	Пандермит (прицеит)	$Ca_4 B_{10} O_{19} \cdot 7H_2O ?$	*B, +Ca
34430	Пандермит		*B, +Ca
37166	Пандермит		*B, +Ca, Mg
Б. Водные			

Таблица I

ного анализа

Средние линии	Слабые линии	Следы	Название месторождения
бораты			
	Ti, Fe, Al, Sr	Pb	США, Франклин
Mn	-Ti, Si		»
+Mn, Zn	Si, -Al, -Ca	Pb, Zn, Al, -Ca	Венгрия
+Fe, Si, Ca	-Ti, +Ba, +Al, Sb, -Na, Pb, Zn, Cu	Cu, Fe	Венгрия
		Ag, Be	Швеция, Talbaruvan
Si, Al, Sn	Mn, Be, Ga, -Zn, -Cu	-Ca	Norberg
Fe, Si	Mn, -Be, Ga	Ca	То же
Mn, +K, Ti	Fe, -Sn, Na, -Si	Cu, Mg	Забайкалье, гора Соктуй
-Mn, -Si	Fe, +Sn, +Na, Ga, Mg, -Ca, -Pb	Ti, Sr	Африка, Мадагаскар
Mn	-Fe, Sn, -Na, Ga, Mg, Zr, -Pb, Si	Ca	»
	-Ti, +Mn, -Sr, +Al, Fe	-Cu	Урал, дер. Мурзинка
			Канада, Nava Sevtio
			Newport
	Ti, -Mn, -Sr, Cu	-Pb, Ge	Канада, Winkwarth
+Ti	Sr, Al, Mg	Zr	Канада, Brookville
Ti	Si	-Al, Mg, Fe, -Ca	Африка, Мадагаскар
Si	+Al, +Mg, Fe, -Ca, -Mn		»
	Mn, Ca, Si	-Cu, Fe	Германия, Ганновер,
			Lüneburg
		Cu, Al	То же
+Fe, Mn, Ca, Si, Ti	Mn, Si, Sn, -Pb	Cu -Al, Zr	То же
Ca, Ti	-Ca	Cu -Al, Si	Германия, Саксония,
+Fe, Mn, Ti			Berlepsch
		Cu	Германия, Bernburg
-Mn		Cu, Ti, Si, Na	Германия, Саксония,
-Mn	+Ca, -Be		Stassfurt
бораты			
			Италия
			»
+Fe	Ti, Al		Казахская ССР,
			оз. Индер
+Fe	Ti, Al, Ca, -Cu, -Mn	Na	То же
			То же
Fe, Ti, Si	Mg, Zr, -Mn	Sr, Al	США, Калифорния
+Si, +Mg, Sr, -Al	-Mn		»
Si, Mg, Na	+Ca, Al, Fe, -Mn	Cu	Италия
Mg	Fe, Al, Si, -W, -Cu, Sr	Mn	США, Калифорния
Ti	-Fe, -Mg, -Si, Zr	Sr, -Al	»
	Mg, -Si, Sr		США, Колорадо
+Sr, Ti	-Fe, Mg, -Si		Казахская ССР,
			оз. Индер
Mg	Sr		США, Калифорния
	Mg, Si, -Mn, -Fe, -Al, -Cu, Sr		Турция
Ti	Si	Fe, Zr	Казахская ССР,
			оз. Индер

№ по каталогу Минералогического музея и Музея Горного Института	Наименование минерала	Формула	Сильные линии
37168	Иньоит	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	Б. Водные (продол *B, *Ca
42543	Иньоит		*B, Ca
423/1	Калиборит (гейнтцит)	$\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	*B, *Mg
31125	Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	*B, *Na
13525	Бура		*B, +Na
35364	Бура		*B, *Na
37306	Бура		*B, *Na
34810	Кернит	$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	*B, +Na
26766	Улексит	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	*B, +Na, +Ca
33508	Улексит		
14675	Улексит	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	*B, Na, +Ca
37165	Улексит		*B, +Na, +Ca
417/1	Гайезинит (улексит)		*B, Na, Ca, Mg
418/1	Боронатрокальцит (улексит)		*B, +Na, +Ca, Mg
35545	Гидроборацит	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	*B, *Mg, +Ca
37160	Гидроборацит		*B, *Mg, +Ca
421/1	Гидроборацит		*B, *Mg, +Ca, Al, W
40026	Пробертит	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	+B, +Na, +Ca, Mg, Si
41763	Пробертит		*B, +Ca

кальций и кремний — в апарите и т. д. Эти минералы не являются монокристаллами, и наличие в них линий элементов, не входящих в формулы, мы склонны отнести за счет механических примесей из вмещающих пород.

Наряду с элементами, входящими в формулу, в боратах содержится ряд других элементов-примесей. Их количество иногда столь незначительно, что обнаружить их можно только путем спектрального анализа.

Из элементов, дающих средние и слабые линии, наибольший интерес представляют Ca, Mg, Mn, Al, Fe, Ti, Si, Sr. Присутствие их отмечено почти во всех боратах и может быть объяснено уже не случайной примесью, а, очевидно, геохимической характерностью их для борных минералов. Эта группа элементов, в которую входит и бор, является, по В. И. Вернадскому, циклической или органогенной и составляет значительную часть земной коры. Именно наличие этих элементов создает условия для образования устойчивых на поверхности земли соединений мигрирующего комплексного борокислородного аниона.

Элементы Ca и Mg, присутствующие в большей или меньшей степени почти во всех боратах, повидимому, обеспечивают осаждение труднорастворимых кальциевых и магниевых солей борных кислот.

Элементы Al, Si, Fe и отчасти Mn, присутствующие в боратах, являются

Таблица I (окончание)

Средние линии	Слабые линии	Следы	Название месторождения
бораты женше) Ti	Fe, Si, -Mg, -Na, Sr	Al, Zr	Казахская ССР, оз. Индер
Fe, -Mg	Si	Sr, Al, -Cu	То же
Fe	+Ca, -Si, Al, -Na, -Cu	Mn	Германия
Ti	Ca, -Mg, Si	Fe, Al	Китай, Тибет
	+Ca, +Mg, Si, -Fe, +Al	Mn, -Cu	» »
Ti	Ca, K, Si, -Fe	Al, Mg, Zr	США, Калифорния
Ti, Ca	Mg, Si, -Fe, Zr	Al, Mn, -Cu, Sr	Крым УССР
Ti	-Ca, -Mg, Si, Fe	-Al, Be	США, Калифорния
Mg, Ti, Fe, +Sr	Mn, Zn, Si	Al	США, Канада Крым УССР, Бумалакская сопка
+Mg, Al, +Si	-Sr, Mn, Fe	Ti	Южная Америка, Перу
Mg, Ti, Si	-Sr Mn, Fe, -Zr	Al	Казахская ССР, оз. Индер
+Al, Si	-Sr, -Mn, +Fe, -Cu	Ti, Ba	Южная Америка, Перу
+Al, Si	-Sr, -Mn, Fe, Cu, -Pb	-Ti	Южная Америка, Перу
Fe, Ti, Si		-Sr, Al	Казахская ССР, оз. Индер
+Fe, Ti, +Si	Al	Sr	То же
+Si, +Pb, Sr	+Fe, +Mn, -Cu	Ag, Ti	Кавказ
Ti, Sr	-Mn	Fe, -Al	США, Калифорния
Mg	Sr, Fe, Si, -Ba	-Mn, Al -Cu	» »

составными частями каолининовой группы минералов. Они всюду находятся в изобилии, часто образуя главную часть осадочных пород, поэтому присутствие их в боратах в виде примеси вполне закономерно. Однако необходимо отметить, что, несмотря на исключительную чистоту некоторых боратов (гидроборацита, иньюита, колеманита и др.), встречающихся в прозрачных монокристаллах, в них все же спектрально обнаруживаются Al, Si, Fe, Mn и другие элементы, которые, вероятно, входят в бораты (хотя и в незначительном количестве) в форме оксигруппы.

Необходимо еще остановиться на весьма характерном для боратов повышенном содержании титана (табл. I).

Наличие титана в боратах, в типичных минералах гипергенной зоны, представляет большой интерес, поскольку существует еще полная неясность в химическом и минералогическом характере титановых соединений, присутствующих в осадочных породах, глинах и т. п.

По данным работ А. Ф. Фиолетовой (1927), Б. Б. Польшова (1934), И. И. Гинзбурга (1951), Гинзбурга и Рукавишниковой и других исследователей, титан имеет широкое распространение в глинах, и возможность его накопления в гипергенном цикле не вызывает сомнения.

Обращает на себя внимание вследствие сильного отклонения от нормального химического состава гидроборацит с Кавказа (см. табл. I),

который, помимо входящих в него элементов В, Mg и Ca, показывает разной интенсивности линии Al и W, а также металлических элементов— Pb, Fe, Mn, Ag и Ti.

Суммируя изложенный выше материал и данные, помещенные в таблице, можно сделать следующие выводы.

1. Бораты являются типичными минералами гипергенной зоны. Осадителями бора, кроме Mg, Ca, Fe, могут служить, очевидно, также Ti, Al и Si.

2. Закономерное и постоянное присутствие титана в боратах обязано не только первичной парагенетической ассоциации его с бором, но также, видимо, исключительно широкой распространенности титана в зоне гипергенеза вследствие его рассеяния.

3. Первоисточником для бора, по видимому, служат вулканические эггалации, что же касается титана, то он также является весьма обычным для эффузивных породообразующих темноцветных минералов типа авгита и роговой обманки.

Наличие сравнительно малых количеств титана в боратах может быть объяснено слабым выветриванием вулканических пород и главным образом стойкостью титансодержащих минералов на поверхности по сравнению с соединениями бора, обладающими, видимо, более значительной растворимостью.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность д-ру физ. наук С. А. Боровику за выполненные им спектральные анализы боратов и за ценные указания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Берг Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых. ОНТИ, 1937.
 Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, ОНТИ, 1937.
 Гинзбург И. И. и Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд. АН СССР, 1951.
 Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. ОНТИ, 1938.
 Полюнов Б. Б. Кора выветривания, т. I. Изд. АН СССР, 1934.
 Ферсман А. Е. Геохимия, т. II, стр. 319 и т. IV, стр. 49—55, ОНТИ, 1937.
 Фиолетова А. Ф. О содержании титана, ванадия, циркония в глинах. Минер. сырье., № 12, 1927.

Г. И. ТАРНОВСКИЙ

ПОЛИХРОМНЫЕ ТУРМАЛИНЫ ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ БОРЩОВОЧНОГО КРЯЖА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Крупные кристаллы черного турмалина (шерла) в пегматитовых жилах встречаются довольно часто. Исключительно редко в пегматитах встречаются крупные, хорошо ограненные кристаллы полихромных турмалинов.

В 1949 г. в занорыше одной из пегматитовых жил нами был обнаружен кристалл полихромного турмалина длиной 17 см и весом около 1 кг¹. Поперечник кристалла в нижней части равен 3 см, в верхней, наиболее

¹ Кристалл ныне хранится в Минералогическом музее АН СССР.