

А. Ф. ГОРБОВ

ГЕОХИМИЯ

БОРА



НЕДРА

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ГАЛУРГИИ

А. Ф. ГОРБОВ

ГЕОХИМИЯ БОРА

6871



ЛЕНИНГРАД
«НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1976



Горбов А. Ф. Геохимия бора. Л., «Недра», 1976. 207 с. (М-во химической промышленности СССР. Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т галургии).

В работе обобщается большой фактический материал по геохимии бора, накопленный за последние 20 лет как в нашей стране, так и за рубежом. На основании всестороннего анализа соответствующим образом подобранных и классифицированных данных в работе раскрываются особенности геохимической истории бора в земной коре на всех этапах ее развития, от магматических процессов до гипергенных, и выясняются пути миграции и процессы концентрации бора в природе. Этот анализ позволил научно обоснованно подойти к решению генетических связей различных типов борных месторождений с геологическими процессами, протекающими в области астеносферы и в земной коре.

Книга представляет интерес для геохимиков, минералогов, петрографов и геологов, связанных с поисками и разведкой борных месторождений.

Табл. 44, ил. 13, список лит. 625 назв.

В свободном виде бор в природе не встречается. Однако борные минералы на земной поверхности распространены довольно широко, и не удивительно, что некоторые из них оказались в поле зрения человека и с незапамятных времен нашли практическое применение. Одним из таких природных борных соединений, известных с глубокой древности и до сих пор сохранивших прикладное значение, является бура, с которой исторически связано открытие и происхождение названия химического элемента бора. Этот борный минерал упоминается под латинским названием «вогах» уже в трудах первых арабских химиков VIII—IX вв. В то время бура находила применение главным образом в кузнечном деле и при паянии драгоценных металлов, а также в приготовлении керамических глазурей и в качестве антисептика в медицине. Можно полагать, что благодаря своим специфическим свойствам бура издавна приобрела значение коммерческого продукта и уже в глубокой древности стала предметом добычи и сбыта.

Мы не знаем точно, когда впервые были обнаружены и стали разрабатываться месторождения буры, но первыми ее источниками, по всей вероятности, были внутренние районы Тибета. Именно отсюда еще в XIII в. буру впервые ввозят в Европу, и до XIX в. единственным поставщиком буры в европейские страны является только Тибет [235, 533]. На протяжении многих веков Тибет оставался монопольным поставщиком буры на внешний рынок, пока в других странах не были открыты свои источники борного сырья. Однако этому предшествовали многие годы исследований тибетской буры, которые были предприняты лишь в начале XVIII в. и спустя столетие привели к открытию химического элемента бора. Отметим важнейшие этапы в истории изучения бора, в истории открытия и эксплуатации борных месторождений.

В 1702 г. парижский химик Гомберг, нагревая буру с серной кислотой, впервые выделил из нее свободную борную кислоту, которая долгое время скрывалась под неточным названием *sal sedativum* (болеутоляющее средство, нашедшее применение

в медицине). В 1747—1748 гг. Т. Барон, изучая состав буры, впервые синтезировал ее и доказал, что *sal sedativum* Гомберга является борнокислой солью натрия. Лишь в 1787 г. с введением в употребление первой систематической химической номенклатуры, разработанной А. Лавуазье с сотрудниками, *sal sedativum* стали называть борной кислотой.

В опубликованном вскоре после этого «Элементарном курсе химии» А. Лавуазье впервые, пожалуй, совершенно определенно высказал догадку о существовании неизвестного химического элемента, при окислении дающего борную кислоту, и в своей классификации отнес его к неметаллам, поместив в один ряд с серой, фосфором и углеродом. Первые же попытки выделить этот элемент в свободном виде были предприняты в начале XIX в. Они подтвердили догадку А. Лавуазье, но понадобилось еще столетие напряженной работы, пока добились получения чистого элемента и установили его физические свойства.

В конце XIX в. французский химик и металлург Г. Муассан [462] признал, что наиболее подходящим методом получения бора является восстановление борного ангидрида магнием, хотя последний сильно загрязняет образующиеся продукты. Он разработал довольно эффективный магний-термический метод получения аморфного бора, которым иногда пользуются и сейчас, применяя большой избыток окиси бора, с тем чтобы избавиться от значительной примеси магния. Однако и указанным методом не удавалось получить продукт с содержанием более 85% бора, так как вместо удаляемого магния в продукты восстановления вводились другие примеси, природу которых Г. Муассан не установил.

В 1909 г. Е. Вейнтрауб [607], проверив все ранее применявшиеся методы, установил, что прямым восстановлением окиси бора или других борных соединений металлами выделить бор в свободном виде невозможно. Тщательно проведенными исследованиями он убедительно показал, что вследствие большой реакционной способности, в особенности при высокой температуре, бор легко вступает во взаимодействие с атмосферой, материалом аппаратуры и металлами-восстановителями, образуя смеси, состоящие главным образом из низших окислов бора и боридов металлов с примесью карбидов и нитридов бора, которые и описывались ранее в качестве различных форм элементарного бора. В поисках новых путей решения поставленной задачи при восстановлении хлорида бора водородом в электрической дуге Е. Вейнтрауб впервые получил элементарный бор почти идеальной чистоты и описал некоторые его свойства.

С открытием и получением бора в свободном виде появилась возможность непосредственного изучения не только физических, но и химических его свойств. Уже начиная с первых опытов металлотермического восстановления борной кислоты проводились исследования по взаимодействию получаемого продукта

с различными химическими элементами, и прежде всего с кислородом, галогенами, азотом, серой, фосфором, водородом, а также с водой, ангидридами и кислотами. Так, в 1808 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар, проверяя обратную реакцию полученного ими бора в борную кислоту, установили, что для этого требуется много кислорода и что промежуточной фазой является окись бора. В том же году Г. Дэви разработал метод получения трехфтористого бора сплавлением борной кислоты с плавиковым шпатом. В 1809 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар нагреванием плавикового шпата со стекловатой борной кислотой кроме трехфтористого бора впервые получили газообразную борофтористоводородную кислоту. И. Берцелиус в 1819 г. приписывал борному ангидриду формулу сначала BO_2 , затем BO_3 , но уже в 1821 г. А. Авогадро по плотности пара трехфтористого бора рассчитал формулу борного ангидрида, соответствующую составу B_2O_3 . В 1842 г. Бальмен получил соединение бора с азотом, а в 1858 г. А. Сент-Клер Девиль и Ф. Вёлер, изучая взаимодействие сероводорода с аморфным бором, получили трисульфид бора B_2S_3 . В 1860 г. было установлено, что окись бора вследствие малой летучести при высоких температурах вытесняет угольную, азотную и даже частично серную кислоты из их солей. В первой таблице химических элементов, составленной Д. И. Менделеевым в 1869 г., бор с атомной массой 11 находит свое место между бериллием и углеродом в одной группе с алюминием. Наконец, в 1906 г. в восьмом издании «Основ химии» Д. И. Менделеева мы находим уже стоящую на современном уровне характеристику бора как химического элемента, свойства которого закономерно связываются с его положением в периодической системе.

Таким образом, если в начале XVIII в. из буры была выделена борная кислота, а к началу XIX в. можно было лишь догадываться о существовании неизвестного кислотообразующего химического элемента, то с XIX в. связаны открытие и познание свойств этого нового элемента, вошедшего в науку под названием бор, а также его промышленное освоение.

В истории вовлечения бора и его соединений в сферу хозяйственной деятельности человека очень большую роль сыграло то обстоятельство, что открытие этого элемента и познание его свойств совпало с эпохой бурного развития капитализма. На смену стихийному использованию в кустарном производстве некоторых природных соединений бора пришло точное знание свойств самого элемента. Это создавало возможности быстрого внедрения научных открытий в производство, стимулировало поиски новых путей применения бора и его соединений в различных отраслях быстро развивающейся промышленности. И действительно, именно с этой эпохой связано зарождение и развитие собственно борной промышленности. В XIX в. спрос на борное сырье растет с необычайной быстротой, и уже во второй его половине поиски борных месторождений охватывают континент

за континентом и временами приобретают поистине характер «золотой горячки» [594]. Борное сырье является, пожалуй, единственным из неметаллических полезных ископаемых, производство которого за всю историю существования борной промышленности не испытало депрессий и спадов и до сих пор неуклонно возрастает.

В настоящее время бор играет очень большую роль в развитии многих отраслей промышленности и в сельском хозяйстве и по праву входит в число важнейших химических элементов, используемых человеком в своей практической деятельности. Насчитывается уже более сотни различных производств, в которых находят применение бор и его соединения, и нет возможности всех их перечислить. Наиболее важными потребителями борного сырья являются стекольная и керамическая промышленность, сельское хозяйство и металлургия. Они поглощают примерно три четверти всего объема добываемых борных руд. Остальная часть борного сырья используется в абразивной, целлюлозно-бумажной, кожевенной, пищевой промышленности, в медицине, в химических производствах и т. д. Потребление бора расширяется с каждым годом, открываются новые области применения различных его соединений и в соответствии с этим быстро возрастает спрос промышленности на борное сырье. В обеспечении этих постоянно растущих потребностей важное место принадлежит поискам и своевременной подготовке разведанных запасов борных руд, что составляет одну из главных задач геологических исследований. Для научно обоснованного направления и эффективности указанных исследований особое значение приобретает знание условий образования и закономерностей размещения различных генетических типов борных месторождений, их связи с определенными структурно-фациальными зонами и этапами развития земной коры, иными словами, необходимо знание геохимической истории бора. Именно этим и обусловлен неослабевающий интерес к геохимии бора, который проявляется в последние годы как в нашей стране, так и за рубежом.

История изучения геохимии бора насчитывает всего четыре десятка лет. Она открывается появлением замечательной сводки В. Куница [415], в которой со всей полнотой рассматриваются особенности поведения бора в природных процессах с качественной стороны, на основании анализа условий образования различных форм проявления борной минерализации в земной коре. Эмпирическое обобщение имевшегося фактического материала позволило автору установить основные факторы, определяющие образование и последовательность отложения различных по составу борных минералов, и вплотную подойти к пониманию роли магматизма в мобилизации и миграции бора. В. М. Гольдшмидт и К. Петерс [353] положили начало изучению поведения бора в природе с количественной стороны и впервые

установили характерные особенности его распределения в различных геологических образованиях. Результаты их исследований получили должную оценку академика А. Е. Ферсмана и были положены в основу геохимической характеристики бора [232].

Все эти исследования заложили основы наших знаний геохимии бора и в значительной мере определили все последующее развитие научной мысли. Углубление наших знаний и дальше развивалось в основном двумя путями, намеченными В. Куницей и В. М. Гольдшмидтом. При этом за рубежом главным направлением явились новые, более точные исследования распределения бора в различных образованиях земной коры и применение их результатов к решению некоторых геологических проблем, а в нашей стране особенно важное значение приобрели исследования условий образования и закономерностей размещения различных генетических типов борных месторождений, а также разработка методов их поисков.

К настоящему времени по геохимии бора накоплен большой фактический материал и имеется обширная литература. Однако металлогения бора намечена лишь в самых общих чертах. Дело в том, что специальных исследований в этом направлении не производилось, а имеющиеся данные в существующих металлогенических обобщениях не анализировались. Поэтому до настоящего времени среди исследователей нет единства взглядов на геохимическую историю бора, а отсюда и на происхождение различных генетических типов борных месторождений. К решению генетических проблем различные исследователи подходят с разных позиций, часто не анализируя новых геохимических данных или интерпретируя их в рамках старых идей. Особенно большие разногласия существуют в понимании роли магматизма в мобилизации и миграции бора в земной коре, которая различными исследователями трактуется по-разному.

Существующие ныне разногласия в немалой степени порождаются тем, что для борной минерализации в земной коре характерны многообразие форм проявления и разнообразие условий образования. В самом деле, в форме различных минералов бор фиксируется почти на всех этапах геологического цикла, от процессов магматических до гипергенных, и образует промышленные концентрации как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Все это говорит о сложности путей миграции и процессов концентрации бора в природе, познание которых невозможно без всестороннего рассмотрения его поведения в геологических процессах и требует широких обобщений имеющихся данных на основе общих принципов регионального металлогенического анализа. Такое обобщение представляет не только научный, но и большой практический интерес. Только всесторонний анализ геохимической истории атома бора в сложных процессах развития земной коры может привести к пониманию условий образования и закономерностей размещения различных генетических

типов борных месторождений и тем самым дать в руки геологов научно обоснованный метод их поисков.

Изложенные выше соображения побудили нас приступить к обобщению накопленного материала и на основании его анализа попытаться раскрыть геохимическую историю бора в земной коре во всей ее сложности и многообразии. Мы исходили из завета академика А. Е. Фермана, который считал составление монографий по геохимии отдельных элементов менделеевской таблицы одной из важнейших «теоретических и практических задач советских химиков и геохимиков». Основываясь на опыте предшествующих исследований, попытаемся проследить поведение бора на всем протяжении развития Земли, начиная с процессов дифференциации ее вещества на оболочки и кончая геохимическими циклами развития вещества земной коры.

СВОЙСТВА
БОРА

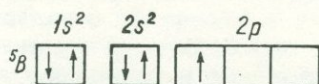
Бор — один из интереснейших химических элементов земной коры. Дефицитный по распространенности, литофильный по распределению, он по своим свойствам не имеет аналогов среди других элементов и ни с одним из них не входит в изоморфные смеси. Пути миграции и процессы концентрации бора в природе своеобразны и оригинальны. Выявление особенностей поведения этого элемента в геологических процессах, в истории развития земной коры и составляет одну из важнейших задач геохимии.

Свойства бора как химического элемента закономерно вытекают из его положения в периодической системе Д. И. Менделеева. Бор имеет порядковый, или атомный, номер 5 и является первым элементом третьей группы. Ближайшие соседи бора: типичные амфотерные элементы — бериллий и алюминий и типичные неметаллы — углерод и кремний. Поэтому у бора определенно намечаются неметаллические свойства, свойства типичного кислотообразующего элемента.

В природе бор представлен механической смесью двух стабильных изотопов с массовыми числами 10 и 11 [261], количественными соотношениями которых и определяется его эмпирическая атомная масса. Ядра изотопов бора построены из пяти протонов и пяти (^{10}B) или шести (^{11}B) нейтронов. Среднее отношение изотопов $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ для бора земной коры по последним данным [279, 543] близко к 4,05, что соответствует относительным количествам ^{11}B — 80,2 и ^{10}B — 19,8%.

Свойства бора как химического элемента определяются строением электронных оболочек в структуре атома, и прежде всего прочностью связи валентных электронов с ядром. Атомы третьей группы элементов характеризуются началом заполнения во внешней оболочке p -уровня, так что все они в незаполненном внешнем слое содержат по два спаренных s -электрона и по одному холостому p -электрону. Атом бора имеет простое устройство электронных оболочек. Положительный заряд ядра этого атома, равный числу входящих в него протонов, компенсируется пятью электронами, которые размещаются в соответствии с главными энергетическими уровнями в двух группах или слоях,

К и L. Электронная конфигурация атома бора в основном состоянии наглядно может быть представлена графически следующей схемой:



Важнейшей характеристикой состояния электронов в структуре атомов являются потенциалы ионизации. По своей физической сущности потенциалы служат мерой прочности связи электронов с ядром атома, и поэтому величины ионизации изменяются в строгом соответствии с изменениями энергетических уровней, занимаемых электронами. Как известно, энергии связи электронов скачкообразно понижаются при переходах от одного электронного слоя к другому, т. е. при переходах на энергетические уровни, отличающиеся главным квантовым числом. Аналогичные, но менее значительные понижения прочности связи электронов происходят также в пределах каждого слоя при переходах от одного типа электронной оболочки к другому (в порядке от *s*-оболочки к *p*-, *d*-, *f*-оболочкам), т. е. при переходах электронов на энергетические уровни, отличающиеся побочным квантовым числом. В пределах же каждой оболочки по мере заполнения их электронами с повышением порядкового номера элемента потенциалы ионизации быстро возрастают. Общие закономерности изменений потенциалов ионизации совершенно определенно показывают, что их величины являются сложной функцией изменений заряда ядра и типа орбиталей, занимаемых электронами. Указанными закономерностями объясняются и особенности изменений потенциалов ионизации каждого химического элемента в отдельности.

Для бора, равно как и для всех его аналогов, резкое увеличение потенциалов ионизации отмечается при переходе от третьего электрона к четвертому, которые находятся на уровнях, отличающихся главным квантовым числом. Причем, если в атоме бора этот скачок в потенциалах ионизации происходит между электронами, заселяющими 2*s*-оболочку внешнего слоя и 1*s*-оболочку внутреннего слоя, то в атоме алюминия это происходит между электронами, заселяющими 3*s*- и 2*p*-оболочки соседних слоев, а в атомах галлия, индия и таллия — между электронами, заселяющими *ns*- и (*n*—1) *d*-оболочки.

Прочность связи электронов в пределах каждого слоя понижается при переходе от одного типа электронной оболочки к другому. В результате первый потенциал ионизации атома бора, который связан с отрывом 2*p*¹-электрона, оказывается меньше, чем у предшествующего ему бериллия (2*s*²), а второй потенциал, связанный с отрывом 2*s*²-электрона, уже превышает соответствующий потенциал ионизации углерода, относящийся к отрыву 2*p*¹-электрона. Аналогичные соотношения потенциалов

ионизации характерны и для валентных оболочек атомов всех других элементов III группы [78]. Значение рассматриваемых констант в химии и геохимии бора можно выяснить путем сравнительного анализа изменений потенциалов ионизации элементов III группы (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Энергия ионизации электронов у элементов III группы, эв (по [296])

Степень ионизации	⁵ B		¹³ Al		³¹ Ga		⁴⁹ In		⁸¹ Tl	
$IM \rightarrow M^+ + e$	$2p^1$	8,28	$3p^1$	5,94	$4p^1$	5,97	$5p^1$	5,76	$6p^1$	6,08
$II M^+ \rightarrow M^{2+} + e$	$2s^2$	24,99	$3s^2$	18,85	$4s^2$	20,39	$5s^2$	18,76	$6s^2$	20,29
$III M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$	$2s^1$	37,70	$3s^1$	28,35	$4s^1$	30,66	$5s^1$	27,85	$6s^1$	29,63
Сумма I + II + III	70,97		53,14		57,02		52,37		56,00	
$M^{3+} \rightarrow M^{4+} + e$	$1s^2$	258,0	$2p^6$	119,6	$3d^{10}$	64,30	$4d^{10}$	57,8	$5d^{10}$	48,50

Как видно из приведенных в таблице величин, все элементы третьей группы, за исключением бора, характеризуются в общем сравнительно небольшими различиями в потенциалах ионизации и только бор отличается заметно резким их увеличением. Причины этого можно видеть в тесной зависимости потенциалов ионизации от зарядов ядра и размеров атомов или ионов этих элементов. Взаимосвязь указанных параметров весьма наглядно выражается графически. На рис. 1 построены кривые изменения потенциалов ионизации валентной оболочки и радиусов атомов и ионов элементов III группы [596]. Из анализа этих графиков выясняются очень важные закономерности.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что радиусы атомов и ионов элементов III группы относительно зарядов их ядра, как видно из соответствующих кривых, изменяются неравномерно, но вполне закономерно. Сначала, от бора к алюминию, они быстро возрастают, затем кривая их изменения довольно резко выполаживается и почти прямолинейно понижается от индия к таллию. Отклонение от этой общей закономерности представляет лишь галлий, имеющий по сравнению с соседними элементами заметно меньшие против ожидаемых радиусы атома и ионов. Это характерное «сжатие» атомного размера галлия связано, очевидно, с удлинением четвертого периода и обусловлено заполнением электронами в атомах предшествующих ему десяти элементов внутренней *d*-оболочки. Таким образом, по своему существу оно аналогично давно известному уже лантанидному сокращению шестого периода [231], которое обусловлено заполнением электронами еще более глубокой *f*-оболочки.

Изменения потенциалов ионизации, как показывают соответствующие кривые на рис. 1, происходят в обратной зависимости

от изменений радиусов атомов и ионов рассматриваемой группы элементов. Сначала, от бора к алюминию, они быстро падают, а далее, от алюминия к таллию, они не только не уменьшаются, но даже несколько возрастают у последнего. Такая четко выраженная антибатная зависимость потенциалов ионизации от изменений радиусов атома и ионов, конечно, находится в соответствии с законом Кулона. Резкое понижение значений потенциалов ионизации от бора к алюминию обусловлено значительным

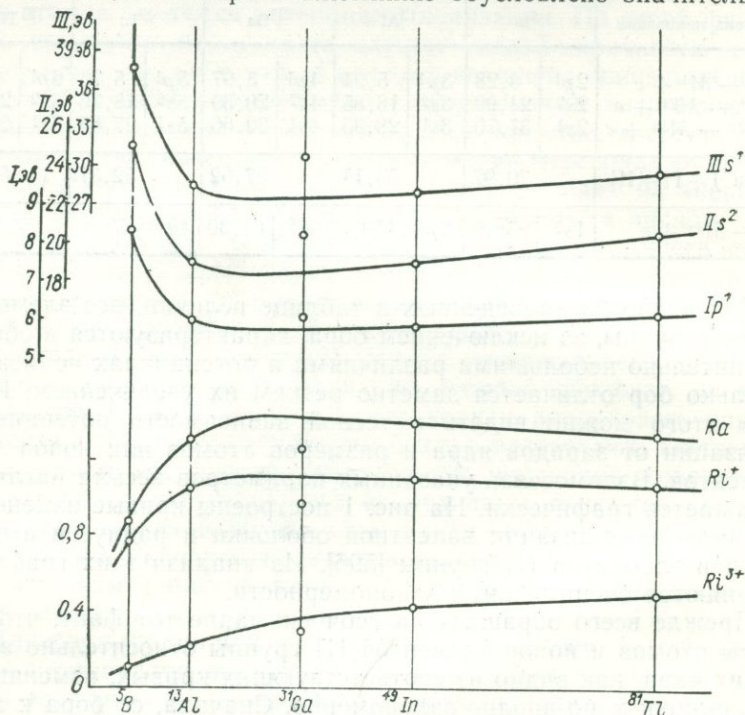


Рис. 1. Зависимость потенциалов ионизации элементов III группы от радиусов атомов R_a и ионов R_i .

возрастанием радиусов ионов при сравнительно небольшом увеличении заряда ядра, а некоторое возрастание их к концу группы обусловлено уже сильным возрастанием заряда ядра при некотором уменьшении радиусов. Отклонение от общего хода изменений и в данном случае представляет галлий, имеющий по сравнению с соседними элементами более высокие значения потенциалов ионизации, что находится в соответствии с отмеченными выше отклонениями размеров его атома и ионов, т. е. не противоречит закону Кулона.

Рассмотренные выше изменения потенциалов ионизации и их зависимость от размеров атомов в известной мере находят отражение и в отклонениях химических свойств элементов III группы.

Можно отметить, например, что более характерное в геохимии галлия проявление низшей валентности, приближающее его к щелочным элементам I группы [164, 203], обусловлено сравнительно большими размерами его атома, при которых, очевидно, легче образуется гетерополярная связь за счет одного неспаренного и вместе с тем наименее прочно связанного $6p^1$ -электрона. Точно так же более кислые, чем у алюминия, амфотерные свойства галлия в какой-то мере можно связывать с его несколько меньшими размерами и соответственно более высокими потенциалами ионизации.

Атом бора обладает наименьшими размерами и наиболее высокими потенциалами ионизации и тем самым коренным образом отличается от других элементов III группы. Очевидно, вследствие значительной прочности связи валентных электронов в атоме бора ионный тип химической связи для его соединений не характерен. Как в физическом, так и в химическом отношении бор проявляет свойства, присущие неметаллам, и в соединениях с кислородом или фтором выступает как типичный комплексобразователь, или кислотообразующий элемент. Во всех этих соединениях бора обнаруживаются прочные гомеополярные или координационные связи. Характерно, что даже при взаимодействии с крепкой серной кислотой, являющейся сильным окислителем, бор образует не сернокислую соль, как другие элементы III группы, а комплексную кислоту состава $H[B(HSO_4)_4]$ [338], в которой центральный атом бора тетраэдрически связан с четырьмя ионами $[HSO_4]^-$.

Таким образом, прочность связи валентных электронов в атоме, которая характеризуется потенциалами ионизации элементов, находит определенное отражение в характере образуемых ими химических связей, главным образом в степени их полярности, и тем самым влияет на химические свойства. Однако действительные причины различия в химических свойствах элементов значительно сложнее. Эти различия определяются не только различной прочностью связи валентных электронов, но и валентными возможностями атомов в образовании тех или иных типов химической связи. Поэтому для понимания отмеченных выше отличительных особенностей бора очень важно знать природу химической связи в его соединениях и механизм ее образования. Коснемся кратко этой стороны вопроса.

Согласно квантовомеханическим представлениям, для образования химической связи между нейтральными атомами необходимо наличие в каждом из них неспаренных электронов, притом с противоположной ориентацией спинов, или свободной орбитали, способной принять два спаренных электрона. В этом смысле валентность химического элемента соответствует числу образуемых им химических связей, которое зависит от энергетического состояния атома и определяется строением его внешнего электронного слоя.

В основном состоянии во внешнем слое атома бора находятся два спаренных электрона, заполняющих $2s$ -уровень, и один неспаренный (холостой) электрон, занимающий одну из орбиталей $2p$ -уровня. Таким образом, в основном состоянии бор является одновалентным, что находит, очевидно, проявление в молекулах моногидрида (BH) или моногалогенидов бора [203], образующихся при высоких температурах. Однако при нормальных условиях в химии и геохимии бора обычно приходится иметь дело с проявлениями двух основных его валентных состояний: трехвалентного, когда в образовании химической связи участвуют все три электрона внешнего слоя, и четырехвалентного, когда в образовании химической связи вовлекаются еще и свободные орбитали $2p$ -оболочки [247].

Трехвалентное состояние атом бора приобретает в результате распаривания $2s^2$ -электронов. Оказывается, что для перевода одного из спаренных s -электронов на соседний p -уровень требуется затрата энергии всего 82 ккал/г · атом [164], что значительно меньше энергии, необходимой для отрыва одного электрона (190,3 ккал). В результате такого возбуждения атом бора содержит три неспаренных электрона с конфигурацией sp^2 , которые вследствие гибридизации атомных орбиталей образуют три равноценные связи, по силе действия более прочные, чем свойственно исходным электронам. Вследствие взаимного отталкивания электронов эти связи располагаются в одной плоскости под углами 120° , причем затрата энергии на возбуждение окупается появлением двух дополнительных связей [226]. Такие направленные преимущественно гомеополлярные или ковалентные связи sp^2 -гибридизации находят проявление в молекулярных соединениях бора, типа BF_3 , BCl_3 , BO_3H_3 , в сложных соединениях типа $(B_2O_3)^{4-}$, $(B_3O_6)^{3-}$, $(BO_2)_n^-$ и т. д., а также в большом числе разнообразных борорганических соединений [133].

Следует подчеркнуть, однако, что в охарактеризованном выше трехвалентном состоянии бор образует соединения, координационно ненасыщенные. Это обусловлено тем, что при гибридизации типа sp^2 используются не все валентные возможности атома бора. В пределах его валентной оболочки имеется еще одна свободная $2p$ -орбиталь, которая может принять неподделенную электронную пару и образовать четвертую химическую связь донорно-акцепторного типа [247]. При осуществлении этой связи в результате гибридизации атомных орбиталей в атоме бора появляются четыре равноценные связи (sp^3), которые располагаются тетраэдрически, т. е. указанным путем атом бора проявляет максимально возможную валентность, равную четырем. Рассматриваемый случай образования химических связей проявляется в характерных для бора комплексных соединениях типа $(BF_4)^-$, $[B(OH)_4]^-$, в многоядерных борнокислых полианионах боратов [78], а также в многочисленных борорганических соединениях с группами присоединения [133].

Таким образом, число и тип химических связей, образуемых бором при взаимодействии с другими элементами, определяются строением его валентных оболочек и зависят от валентного состояния атома бора. При этом прочность связи валентных электронов, являясь функцией заряда ядра и размеров атома, т. е. его энергетических уровней, в очень большой степени влияет на характер химических связей, главным образом на степень их полярности, и обуславливает тем самым важнейшие геохимические черты и кристаллохимические особенности бора. Эти представления о природе химической связи позволяют лучше понять характерные особенности физических и химических свойств бора.

В соответствии с занимаемым в периодической системе местом бор отличается рядом характерных особенностей. В этом можно убедиться из сопоставления основных физических свойств элементов III группы, которые приводятся в табл. 2. Анализ помещенных в таблице данных показывает, что бор, самый легкий элемент III группы, имеет наименьшие атомную массу и радиус атома, но в то же время исключительно высокие твердость и температуры плавления и кипения. Ход изменения указанных констант элементов, которые, в сущности, отражают прочности их атомных решеток [231], находится в обратной зависимости от изменения размеров их атомов, в чем нетрудно заметить глубокую зависимость свойств элементов от потенциалов их ионизации. Непосредственное сравнение кривых изменения, например, температур плавления и первых потенциалов ионизации (рис. 2) показывает их прямую связь. Прочность химических связей, возникающих между атомами рассматриваемых элементов, в какой-то мере пропорциональна энергии связи валентных электронов с ядром атома.

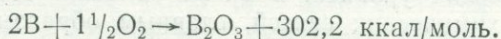
ТАБЛИЦА 2
Физические свойства элементов III группы

Показатели	^5B	^{13}Al	^{31}Ga	^{49}In	^{81}Tl
Атомная масса	10,811	26,9815	69,72	114,82	204,37
Плотность, г/см ³	2,33	2,70	5,907	7,31	11,85
Атомный объем, А ³	4,64	9,99	11,8	15,7	17,25
Радиус атома, А	0,86 *	1,43	1,39	1,66	1,71
Твердость	9,3	2,9	1,5	1,2	1,2
Температура, °С:					
плавления	2180 *	660	29,85	156,2	302,5
кипения	3660 *	2348	2244	2050	1472

* По данным Дж. Бовера [279].

От прочности атомной решетки бора, т. е. от прочности химических сил связи, зависит, очевидно, и отношение бора к химическим процессам. При обычных условиях бор оказывается

вполне устойчивым, в химическом смысле инертным как по отношению к воздуху, так и к воде и только при высоких температурах вступает с ними во взаимодействие. Так, при нагревании на воздухе бор воспламеняется лишь при температуре 700°C и сгорает с выделением большого количества тепла по реакции



При температуре красного каления бор вступает во взаимодействие с водяным паром, образуя борный ангидрид с вытеснением водорода. При высоких температурах бор активно вступает во взаимодействие с P_2O_5 , CO_2 , SiO_2 , а также и с окислами

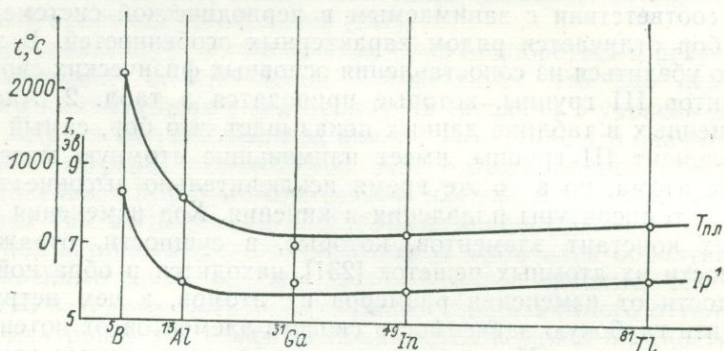
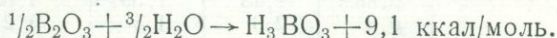


Рис. 2. Зависимость температур плавления $T_{пл}$ элементов III группы от потенциалов ионизации I_p .

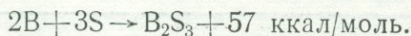
металлов, отнимая от них кислород, образует борный ангидрид и высвобождает соответствующий элемент.

Бор не растворяется в кислотах, не являющихся окислителями, а в последних он медленно окисляется до образования ортоборной кислоты.

Борный ангидрид имеет свойства энергичного соединения, неустойчивого при обычных условиях. Так, он обладает гигроскопичностью и активно поглощает влагу из атмосферы. В воде он растворим и при взаимодействии с ней образует ортоборную кислоту с выделением большого количества тепла:

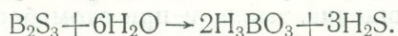


При прокаливании бора в парах серы образуется сульфид бора, причем соединение бора с серой также сопровождается выделением значительного количества тепла:



Как видно из данного уравнения, реакция соединения бора с серой сопровождается выделением много меньшего количества тепла, чем при соединении его с кислородом, и этим обуслов-

лена неустойчивость сульфида бора в природных условиях. В атмосфере кислорода, например, он сгорает с образованием борного ангидрида и сернистого газа, а водой легко разлагается с образованием ортоборной кислоты и сероводорода по схеме



Данный процесс показывает, что в природных условиях сернистые соединения бора существовать не могут и этим обусловлены, в частности, необычность бора среди халькофильных элементов и сульфидных руд, его отсутствие в составе железных метеоритов.

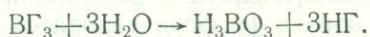
С азотом бор соединяется лишь при очень высоких температурах (более 1200°C), при этом образуется очень тугоплавкий нитрид бора BN , который по физическим свойствам весьма сходен с графитом. Это обусловлено тем, что нитрид бора кристаллизуется в сходном с графитом структурном типе, образуя аналогичные бесконечные слои из гексагональных колец, в узлах которых вместо углерода попеременно размещены атомы бора и азота, с сохранением основных параметров решетки графита. Указанная аналогия простирается и дальше. При высоких температуре и давлении была получена также кубическая модификация нитрида бора, кристаллизующаяся в структурном типе алмаза. На этом свойстве данной пары элементов основано замещение углерода в бензоле C_6H_6 и сохранение его физических свойств в новом продукте — боразоле $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$.

При нагревании бора с галогенами сравнительно легко образуются соответствующие галогениды бора, причем реакция между ними сопровождается выделением большого количества тепла. Изменения теплот образования галогенидов бора в сопоставлении с межатомными расстояниями можно видеть из следующего сравнительного ряда:

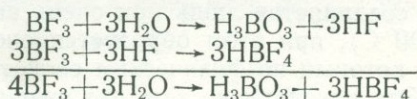
	BF_3	BCl_3	BBr_3
Межатомное расстояние В—Г, Å . . .	1,30	1,73	1,87
Теплота образования, ккал/моль . . .	265,4	94,5	44,6

Из приведенных величин видно, что теплота образования, а следовательно, и прочность связи бора с галогенами возрастают с уменьшением межатомного расстояния. Особенно большой прочностью связи характеризуется соединение бора с фтором, чем должно быть обусловлены как сравнительно большая устойчивость этого соединения, так и известная роль его в геохимии бора, особенно в связи с процессами магматизма и эманиционной дифференциации.

Все галогениды бора хорошо растворимы в воде, но при взаимодействии с ней они подвергаются гидролизу с образованием ортоборной кислоты и соответствующей галогенокислоты по общей схеме



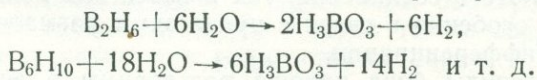
Течение этой реакции, как и в случае с сульфидом бора, обусловлено, очевидно, более высокой, чем с галогенами, энергией связи бора с кислородом. Несколько сложнее протекает гидролиз фтористого бора, очень энергично соединяющегося с водой при поглощении тепла, и при этом бор проявляет высшую валентность (4), образуя продукты присоединения с HF, а также и с ее солями [164]. Поэтому гидролиз фтористого бора в водном растворе протекает не полностью, причем сопровождается образованием промежуточного соединения — борофтористоводородной кислоты HBF_4 — соответственно такой последовательности реакций взаимодействия:



Исследованиями установлено, что гидролиз фтористого бора в воде в интервале его концентраций от $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0,07$ до $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0,3$ сопровождается выпадением из раствора ортоборной кислоты.

Борофтористоводородная кислота очень сильная. Большинство ее солей, или фтороборатов, хорошо растворимы в воде, чем и объясняется, очевидно, исключительная редкость нахождения их в природе. Следует отметить также тот факт, что, хотя комплексный анион $(\text{BF}_4)^-$ довольно устойчив в воде, растворы фтороборатов щелочных металлов дают кислую реакцию, которая указывает на их гидролиз. Это еще раз свидетельствует о неустойчивости фтороборатов в естественных условиях.

С водородом бор непосредственно не соединяется и в геохимии бора эти соединения роли не играют. О возможной роли этих соединений в космохимии бора пока ничего не известно. На практике борводороды получают действием кислот на бориды металлов, в частности на борид магния Mg_3B_2 . Получаемые таким путем различные борводороды, или бораны, по своим физическим и химическим свойствам более всего имеют сходство с соответствующими им по составу кремневодородами (силанами), только еще менее устойчивы, чем последние. Так, получаемая в лаборатории смесь борводородов уже на воздухе самовоспламеняется и сгорает с образованием окиси бора и воды. Водой все борводороды разлагаются с выделением водорода и образованием ортоборной кислоты по примерным схемам:



Заслуживает внимания своеобразное двойное соединение B_2O_3 с P_2O_5 , или борофосфороксид BPO_4 , которое образуется при сплавлении ортоборной кислоты с фосфорной кислотой. В этом соединении атомы бора и фосфора находятся в четверной коор-

динации с кислородом и образуют каркасную решетку, имеющую структурный тип кристобалита, в котором места кремния поочередно занимают атомы бора и фосфора. Эта пара элементов по отношению к кремнию (как бор и азот по отношению к углероду) интересна тем, что она встречается в некоторых природных фосфоборатах (люнебургит, симанит), имеющих формальное сходство с соответствующими по составу силикатами.

Таковы в общих чертах основные свойства бора, которые проявляются при его взаимодействии с другими элементами. Для того чтобы выяснить отличие свойств бора от других элементов и объяснить их причины, следует произвести сравнительный анализ свойств соответствующих соединений элементов III группы. С этой целью рассмотрим наиболее хорошо изученные свойства их кислородных и галогенных соединений.

Все элементы III группы при соединении с кислородом образуют высшие окислы типа R_2O_3 . Однако свойства этих окислов весьма различны. Так, окись бора может существовать в аморфном (стеклообразном) и кристаллическом состояниях. Наиболее обычная стеклообразная форма окиси бора плавится в вязкую жидкость при $557^\circ C$, но при атмосферном давлении кристаллизации не поддается. Именно эта форма окиси бора, как уже отмечалось, проявляет свойства энергичного кислотного ангидрита, который взаимодействует с водой с выделением тепла и образованием ортоборной кислоты. При высоких давлениях и температурах стекловатая окись бора легко переходит в кристаллическое состояние. Известны две кристаллические формы окиси бора: гексагональная (тригональная) B_2O_3 I, образующаяся при сравнительно низких давлениях, и орторомбическая B_2O_3 II, образующаяся при высоких давлениях (более 20 кбар). В первой кристаллической структуре все атомы бора находятся в тройной координации и каркасная решетка ее строится из бесконечных цепей, составленных из пироборатовых групп B_2O_5 . Во второй кристаллической структуре все атомы бора находятся в четверной координации и каркасная решетка ее строится из тетраэдров BO_4 , связанных углами таким образом, что три атома кислорода каждого тетраэдра координируются с тремя атомами бора, а один — только с двумя. Температура плавления кристаллических форм окиси бора точно не установлена, но известно, что для B_2O_3 I (плотность $2,56 \text{ г/см}^3$) она лежит в пределах $455\text{—}475^\circ C$, а для B_2O_3 II (плотность $3,11 \text{ г/см}^3$) она несколько выше, но не превышает $520^\circ C$.

Окись алюминия, напротив, нерастворима не только в воде, но и в кислотах, плавится лишь при температуре $2040^\circ C$, причем кристаллическая ее форма, корунд, плавится при $2700^\circ C$ и обладает твердостью, уступающей лишь алмазу. Окислы остальных элементов III группы, так же как и окись алюминия, практически нерастворимы в воде, однако растворимы в кислотах, причем их растворимость в последних увеличивается от

галлия к таллию. Это свидетельствует об ослаблении прочности связи их с кислородом, что подтверждается также тем, что окись галлия плавится без разложения при температуре 1740°C , а окислы индия и таллия, не плавясь, при нагревании начинают разлагаться с выделением кислорода.

Свойства гидратов окислов элементов III группы общего типа $\text{R}(\text{OH})_3$ также весьма различны. Так, гидрат окиси бора, который образуется при непосредственном взаимодействии окиси бора с водой, сравнительно хорошо растворим в воде, причем эта растворимость вследствие большой отрицательной температуры растворения очень сильно возрастает с повышением температуры. В водном растворе гидрат окиси бора диссоциирует по кислотному типу, чем определяется истинная природа бора как типичного кислотообразующего элемента, гидрат окиси которого в сущности представляет собой ортоборную кислоту H_3BO_3 . Кислотные свойства этого соединения обусловлены сравнительно малыми размерами атома бора, высоким зарядом и характером валентного состояния. В ортоборной кислоте находит проявление трехвалентное состояние электронной оболочки атома бора, который на основании гибридизации sp^2 образует три прочные ковалентные связи с тремя атомами кислорода, а каждый из них вторым неподеленным электроном — аналогичную связь с атомом водорода.

Гидраты окислов остальных элементов III группы ввиду нерастворимости их окислов в воде получают только при разложении других солей этих элементов и представляют собой образования коллоидального типа. Они практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. В то же время все гидраты окислов этих элементов, кроме $\text{Tl}(\text{OH})_3$, проявляющего свойства основания, растворимы в сильных щелочах, т. е. имеют ясно выраженный амфотерный характер. Только $\text{Ga}(\text{OH})_3$ по сравнению с гидратами окислов Al и In обладает более кислыми свойствами, что обусловлено несколько более высокими по сравнению с теми же элементами потенциалами ионизации галлия. Во всех рассмотренных соединениях атомы Al , Ga , In и Tl образуют октаэдры $\text{R}(\text{OH})_6$, которые связаны друг с другом или ребрами (Al , Ga), образуя слои, или вершинами (In , Tl), образуя каркас. По современным представлениям в октаэдрической координации с кислородом атомы Al , Ga , In и Tl образуют шесть равноценных связей, которые возникают на основании гибридизации d^2sp^3 [247].

Не менее значительные различия между бором и другими элементами III группы обнаруживаются также и в свойствах образуемых ими соединений с галогенами. Так, среди галогенидов бора BF_3 является газообразным, BCl_3 и BBr_3 — жидкими, BJ_3 — твердым веществом, но с довольно низкой температурой плавления ($+43^{\circ}\text{C}$). Галогенные соединения остальных элементов III группы — твердые вещества, причем фториды по своим

свойствам значительно отличаются от других галогенидов этих элементов. Например, фториды алюминия, галлия и индия практически нерастворимы в воде, другие их галогениды в воде легко растворимы и в растворе подвергаются гидролизу, причем степень гидролиза возрастает от алюминия к таллию.

Различия физических свойств галогенидов элементов III группы наглядно могут быть представлены графически. На рис. 3 приводятся кривые изменения температур их плавления. Как видно из графиков, галогениды индия характеризуются самыми

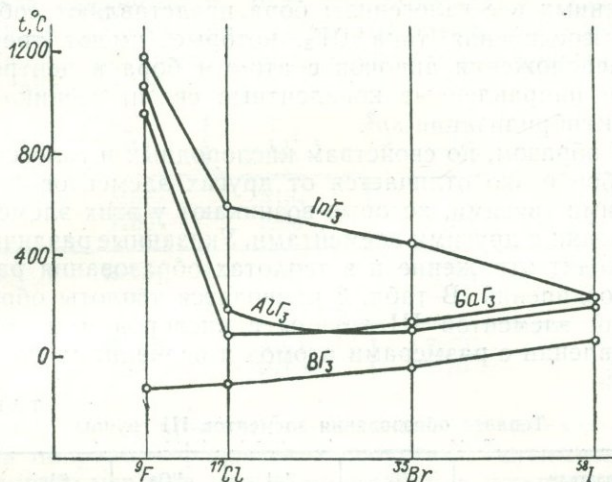


Рис. 3. Температура плавления галогидных соединений элементов III группы.

высокими температурами плавления, причем их изменения происходят аналогично изменениям температур плавления галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов: они неравномерно понижаются с увеличением атомного номера галогена. В противоположность этому галогениды бора отличаются самыми низкими температурами плавления, причем их изменения совершаются аналогично изменениям температур плавления галогенидов неметаллов, а именно: они равномерно повышаются с увеличением атомного номера галогена. Иначе ведут себя галогениды амфотерных элементов, алюминия и галлия. Фториды этих элементов отличаются очень высокими температурами плавления, но другие их галогениды плавятся при сравнительно невысоких температурах, а их изменения происходят аналогично изменениям температур плавления галогенидов бора.

Рассмотренные выше различия температур плавления галогенидов элементов III группы объясняются различиями их кристаллических структур, которые обусловлены различиями в проявлении химических сил связи. Галогениды индия, а также

фториды алюминия и галлия образуют каркасные решетки, в которых атомы металлов занимают октаэдрические позиции, т. е. образуют с окружающими анионами шесть равноценных связей, возникающих на основании гибридизации d^2sp^3 [247]. Другие галогениды алюминия и галлия известны в форме димерных молекул типа R_2G_6 , в которых атомы металлов находятся в тетраэдрическом окружении анионов, т. е. атомы металлов с галогенами здесь образуют всего четыре химические связи, возникающие на основании гибридизации sp^3 [247]. В отличие от рассмотренных все галогениды бора представляют собой молекулярные соединения типа BG_3 , которые имеют треугольную форму расположения анионов с атомом бора в центре, где он имеет три направленные ковалентные связи, возникающие на основании гибридизации sp^2 .

Таким образом, по свойствам кислородных и галогенных соединений бор резко отличается от других элементов III группы химическими связями, которые возникают у этих элементов при их соединении с другими элементами. Указанные различия в свойствах находят отражение и в теплотах образования рассматриваемых соединений. В табл. 3 приводятся теплоты образования соединений элементов III группы с кислородом и галогенами в сопоставлении с размерами атомов и величинами потенциалов ионизации.

Теплота образования элементов III группы

ТАБЛИЦА 3

Показатели	5B	^{13}Al	^{31}Ga	^{49}In	^{81}Tl
Радиус атома, А	0,86	1,43	1,39	1,66	1,71
Потенциал ионизации I , эв	8,28	5,94	5,97	5,76	6,08
Теплота образования, ккал/моль:					
R_2O_3	302,2	400,4	258	221,9	120
RF_3	265,4	311,0	—	—	—
RCl_3	94,5	166,2	125,4	128,4	83,9
$RBBr_3$	44,6	125,8	92,4	96,5	59,0
RI_3	—	75,2	51,2	55,0	—

Как видно из таблицы, изменения теплот образования как окислов, так и галогенидов элементов III группы в общем находятся в обратной зависимости от изменения радиусов их атомов или в прямой зависимости от изменения потенциалов ионизации. Однако характерное отклонение от этого общего правила обнаруживается у соединений бора, теплоты образования которых не увеличиваются, как следовало бы ожидать, а напротив, заметно уменьшаются. Таким образом, если при образовании простого вещества из однородных атомов, как ранее было показано, прочность химических связей в атомной решетке изме-

няется в общем пропорционально изменению потенциалов ионизации, то при соединении их с атомами других элементов эта пропорциональность неожиданно нарушается при переходе от алюминия к бору. В основе данного явления, несомненно, лежат те же причины, которыми определяются резкие отличия бора по физическим и химическим свойствам от других элементов III группы.

Рассмотренные закономерности и их причины особенно отчетливо выявляются из сравнительного анализа изменений свойств галогенидов элементов по отдельным периодам. Для примера возьмем фториды и хлориды некоторых элементов второго и третьего периодов, которые характеризуются следующими температурами плавления, °C:

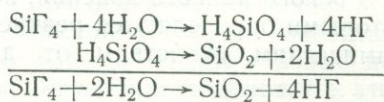
LiF 842	BeF ₂ 543	BF ₃ -127,1	CF ₄ -187	NF ₃ -209
NaF 995	MgF ₂ 1250	AlF ₃ 1290	SiF ₄ -90	PF ₃ -152
LiCl 606	BeCl ₂ 405	BCl ₃ -107	CCl ₄ -24	NCI ₃ -27
NaCl 800	MgCl ₂ 718	AlCl ₃ 192,6	SiCl ₄ -70	PCl ₃ -94

Как показывают приведенные данные, при движении по рядам слева направо в физических свойствах галогенидов у элементов второго периода между бериллием и бором, а у элементов третьего периода между алюминием и кремнием происходят внезапные изменения. В основе этих резких изменений лежат качественные изменения характера химических связей, о которых говорилось ранее. Это как раз и подтверждают кристаллические структуры галогенидов приведенных выше рядов. Слева находятся соединения, кристаллизующиеся в координационных решетках с ионным типом связи между ее узлами, справа — соединения молекулярные, с ковалентным типом связи внутри комплекса. Среди них только хлористый алюминий представлен димерными молекулами, в которых атомы алюминия проявляют валентность, равную четырем, на основании гибридизации sp^3 , и этим объясняется заметное по сравнению с хлоридами других металлов снижение температуры его плавления.

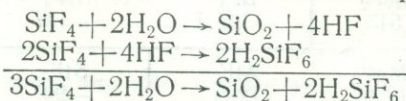
Из рассмотренного ряда особенно отчетливо выступает принадлежность бора к неметаллам, и этим собственно обусловлено поразительное сходство в свойствах некоторых соединений бора и такого неметалла, как кремний. Особенно сходны свойства галогенидов этих элементов, на сравнительном анализе которых следует кратко остановиться.

Среди галогенных соединений кремния, как и среди галогенидов бора, SiF₄ является газообразным, SiCl₄ и SiBr₄ — жидкими,

а SiJ_4 — твердым веществами. Аналогично галогенидам бора все галогениды кремния растворимы в воде и в растворе они так же подвергаются энергично протекающему гидролизу по общей схеме:



Как и в случае с фтористым бором, несколько сложнее протекает гидролиз фтористого кремния, который образует продукты присоединения с HF [164]. Вследствие этого гидролиз фтористого кремния протекает не полностью и при этом сопровождается образованием нового соединения — кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 — соответственно реакциям



Образующаяся в результате этой реакции кремнефтористоводородная кислота аналогично борфтористоводородной проявляет свойства очень сильной кислоты, большинство солей которой хорошо растворимо в воде. Характерно, что в продуктах возгонов на Везувии совместно с фтороборатами, ферручитом и авогадритом находятся также аналогичные производные и кремнефтористоводородной кислоты: фторосиликаты малладрит Na_2SiF_6 и гиератит K_2SiF_6 .

Сравнение главнейших физических свойств галогенидов бора и кремния (рис. 4) показывает удивительную аналогию в ходе их изменения. Эта аналогия обусловлена молекулярной формой рассматриваемых соединений, координационное число в которых равно числу прочных ковалентных связей центральных атомов, возникающих на основании sp^2 и sp^3 -гибридизации соответственно.

Указанным характером химических связей обусловлено, очевидно, также известное сходство в поведении кислородных соединений бора и кремния. Это сходство проявляется, в частности, в их склонности в присутствии воды давать ортокислоты $\text{H}_3(\text{BO}_3)$ и $\text{H}_4(\text{SiO}_4)$, представляющие собой молекулярные формы соединений, и в удивительной способности последних к полимеризации, которая обусловлена возможностью атомов кислорода своими направленными силами связи одновременно участвовать в соединении двух групп BO_3 или SiO_4 , чтобы образовать различного рода димеры, полимеры, бесконечные цепи или листы, наконец, трехмерные каркасные постройки из тех же полимерных групп. Эта склонность борной кислоты к комплексообразованию и полимеризации является характерным ее свойством и находит проявление в многообразии форм борных соединений и минералов.

Таковы в общих чертах характерные свойства бора как химического элемента, которые определяются строением и свойствами его атома. Типичный неметалл, бор образует наиболее устойчивые соединения с кислородом, и собственно вся геохимическая история бора в земной коре связана с его кислородными соединениями. Они фиксируются на всех этапах геологического цикла, от образований магматических до гипергенных, и лишь

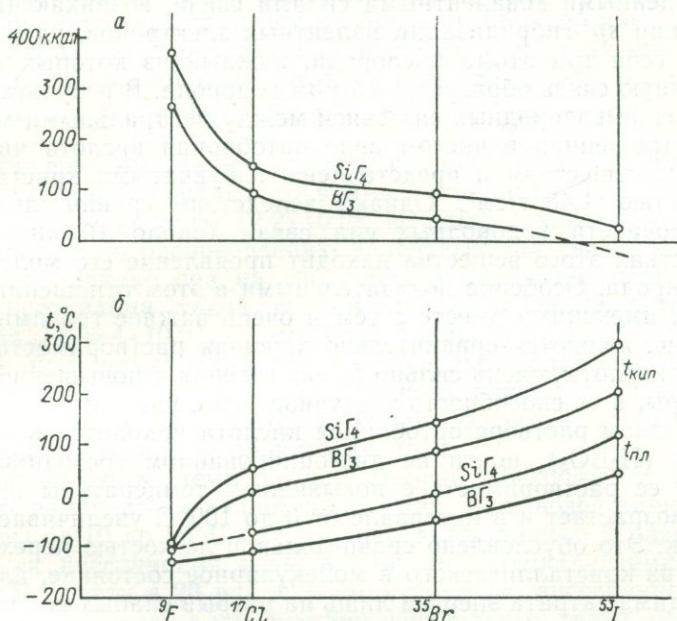


Рис. 4. Свойства галогенидов бора и кремния.

а — теплота образования, б — температура кипения и плавления.

в специфических гипогенных условиях некоторую роль, вероятно, играют соединения бора с фтором, о чем свидетельствуют сублиматы фтороборатов, сопровождающие иногда вулканические явления [288]. Типичный комплексообразователь, бор с крупными анионами (F, OH) образует в основном соединения молекулярного типа, что обуславливает его склонность к миграции и рассеиванию, его связь с гидросферой и поверхностными образованиями земной коры. В присутствии воды при обычных условиях одним из важнейших молекулярных соединений бора, к которому ведут все рассмотренные выше процессы, является ортоборная кислота. Это соединение в геохимии бора играет исключительно важную роль как главная форма его миграции, с одной стороны, и как исходная фаза различных форм его концентрации — с другой. Поэтому, чтобы составить некоторое представление о поведении бора в различных условиях земной коры и выявить

возможные формы его концентрации в зависимости от изменений термодинамических и физико-химических условий, необходимо хотя бы вкратце рассмотреть уже достаточно хорошо изученные свойства и условия существования ортоборной кислоты.

Ортоборная кислота представляет собой молекулярную форму соединения бора с кислородом. В этом соединении атом бора направленными ковалентными силами связи, возникающими на основании sp^2 -гибридизации валентных электронов, удерживает вокруг себя три атома кислорода, каждый из которых вторую возможную связь образует с атомом водорода. В результате осуществления водородных сил связи между нейтральными молекулами выделенная в чистом виде ортоборная кислота является твердым веществом и представлена чешуйчатыми кристаллами плотностью $1,48 \text{ г/см}^3$. Однако вследствие сравнительно малой прочности водородных сил связи (около 10 ккал/моль) в свойствах этого вещества находит проявление его молекулярная природа. Особенно показательными в этом отношении свойствами, имеющими вместе с тем и очень важное геохимическое значение, являются сравнительно хорошая растворимость ортоборной кислоты, очень сильно возрастающая с повышением температуры, и ее способность улетучиваться с парами воды.

В водном растворе ортоборная кислота находится в молекулярном (H_3BO_3), почти не диссоциированном состоянии [403], причем ее растворимость с повышением температуры прогрессивно возрастает и в интервале от 0 до 100°C увеличивается на порядок. Это обусловлено сравнительной легкостью перехода ее в воде из кристаллического в молекулярное состояние, для чего необходима затрата энергии лишь на разрыв слабых водородных сил, которые связывают молекулы в кристалле. Растворимостью и стабильностью молекул борной кислоты объясняется постоянное присутствие бора в различных типах природных вод, его тесная связь с гидросферой.

Нахождением в водном растворе в молекулярном состоянии объясняется и такое хорошо известное свойство ортоборной кислоты, как ее способность улетучиваться с парами воды. Эта особенность ортоборной кислоты, уже давно обратившая на себя внимание [531, 572], была предметом специальных исследований для выяснения зависимости степени ее летучести от температуры, концентрации и скорости испарения раствора [220, 395], и собственно данным ее свойством объясняется постоянное присутствие бора как в высокотемпературных вулканических эксгаляциях, в парах фумарол и сольфатар [274, 460, 470], так и в атмосферных осадках [366, 468].

Исследования физического состояния ортоборной кислоты в водном растворе вскрыли ряд существенных особенностей ее поведения, которые связаны со свойствами атома бора и процессами гидратации. Мы не будем останавливаться здесь на

истории этого вопроса, которая с достаточной полнотой изложена в работе П. Кемпа [403]. Отметим лишь главные моменты.

В молекуле $H_3(BO_3)$ силы связи каждого атома кислорода делятся поровну между центральным атомом бора и внешним атомом водорода. Атомы кислорода между ними сохраняют свойственный им ковалентный угол связи. Указанное распределение валентных сил свидетельствует о большой прочности и ковалентной по характеру связи водорода с радикалом $(BO_3)^{3-}$, что и обуславливает прежде всего свойства ортоборной кислоты как очень слабой. Это подтверждается также весьма низкими константами ее диссоциации, которые при $18^\circ C$ [203] составляют

$$K_1=7,3 \cdot 10^{-10}; \quad K_2=1,8 \cdot 10^{-13}; \quad K_3=2 \cdot 10^{-14}.$$

Из приведенных величин видно, что первая степень диссоциации ортоборной кислоты сравнима с константой диссоциации ортокремневой кислоты ($2,2 \cdot 10^{-10}$, по [203]), аналогичной с ортоборной как по распределению валентных сил связи, так и по свойствам. Однако она на три порядка ниже, чем первая степень диссоциации такой сравнительно слабой кислоты, как угольная ($K_1=4 \cdot 10^{-7}$). Этими свойствами и объясняются, в частности, как легкий гидролиз борнокислых солей при растворении в воде [167], так и замещение их карбонатами в гипергенных условиях [77], которые сопровождаются вытеснением в раствор свободной ортоборной кислоты.

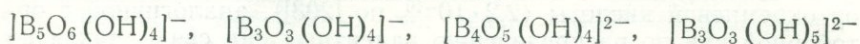
С повышением температуры степень диссоциации борной кислоты изменяется сравнительно мало. При возрастании температуры от 10 до $50^\circ C$ она увеличивается лишь в 2 раза [491], тогда как диссоциация воды в том же интервале температур возрастает почти в 20 раз. Однако степень ее диссоциации значительно возрастает в присутствии нейтральных солей, особенно таких, катионы которых сильно гидратируются [403]. Было установлено также, что константы диссоциации ортоборной кислоты в отличие от констант других кислот сильно возрастают с повышением ее концентрации в водном растворе. Указанное явление многие исследователи справедливо связывали с комплексобразованием, к пониманию механизма которого на основании изучения электропроводности близко подошел Дж. Тигезен [578].

Однако научно обоснованные представления о процессах комплексобразования стали развиваться лишь после того, как исследованиями инфракрасных спектров было доказано образование в водном растворе ортоборной кислоты мономерных комплексных ионов $[B(OH)_4]^-$ [560]. Основываясь на этих данных, П. Кемп [403] полагает, что диссоциация ортоборной кислоты в разбавленном растворе должна быть представлена в виде



т. е. она имеет характер гидролиза, сопровождающегося переводом атома бора в координационно насыщенное состояние.

Более полную ясность в проблему комплексообразования ортоборной кислоты в водном растворе внесли исследования Н. Ингри с сотрудниками [386—388], показавшие, что формы и степень комплексообразования находятся в зависимости от концентрации борной кислоты и водородных ионов в растворе. В частности, было установлено, что в кислых растворах при $pH < 5$ бор представлен главным образом в виде $H_3(BO_3)$, а в щелочных растворах с $pH > 12,5$ — в виде комплексных ионов $[B(OH)_4]^-$. В промежуточном ряду значений pH при концентрациях ортоборной кислоты менее $0,025 M$ в растворе устанавливается наличие смеси $H_3(BO_3)$ и $[B(OH)_4]^-$, а при концентрациях более $0,025 M$ отмечается появление и различных многоядерных комплексов. Среди последних в зависимости от концентрации и величины pH был установлен следующий ряд борнокислых комплексных ионов или полианионов:



Все эти полианионы были установлены также в кристаллических структурах соответствующих по составу боратов, поэтому результаты рассмотренных выше исследований приобретают важное значение для понимания процессов, происходящих в водных растворах при взаимодействии борной кислоты с различными химическими элементами в зависимости от изменений соотношения их концентраций и связанных с ними величин pH .

Было установлено, что в водном растворе ортоборная кислота ведет себя совершенно так же, как и трифторид бора, т. е. является кислотой типа Леви (Lewis), принимающей электронную пару, а не отдающей протон, и в этом все ее своеобразие. Именно этим объясняется склонность ортоборной кислоты к комплексообразованию и полимеризации, а также тот факт, что при обычных условиях из водных растворов не осаждаются не только нормальные, но и кислые соли ортоборной кислоты. Вследствие большой прочности связи водорода с радикалом $(BO_3)^{3-}$ при обычных условиях в водном растворе металлы оказываются не в состоянии вытеснить его из молекулы ортоборной кислоты, и поэтому взаимодействие их, ведущее к образованию различных по составу твердых фаз, носит более сложный характер.

Детальные исследования системы $B_2O_3-H_2O$ [411] позволили получить диаграмму растворимости (рис. 5). При растворении окиси бора в воде единственной твердой фазой при насыщении является ортоборная кислота. Кривая ее растворимости равномерно поднимается от криогидратной точки при $-0,76^\circ C$ до пологого максимума при метастабильной точке ее плавления при $170,9^\circ C$ и продолжается дальше, опускаясь к метастабильной эвтектике для H_3BO_3 и $\gamma-NBO_2$. Никаких промежуточных твердых фаз между ними не образуется.

Следующей твердой фазой рассматриваемой системы является метаборная кислота, которая кристаллизуется в трех последовательно сменяющих друг друга модификациях. Растворимости последних представляются тремя почти параллельными кривыми с пологими максимумами на линии, соответствующей теоретическому составу HBO_2 .

Кривая растворимости стабильной $\alpha\text{-HBO}_2$, как видно из диаграммы (рис. 5), пересекает кривую растворимости H_3BO_3

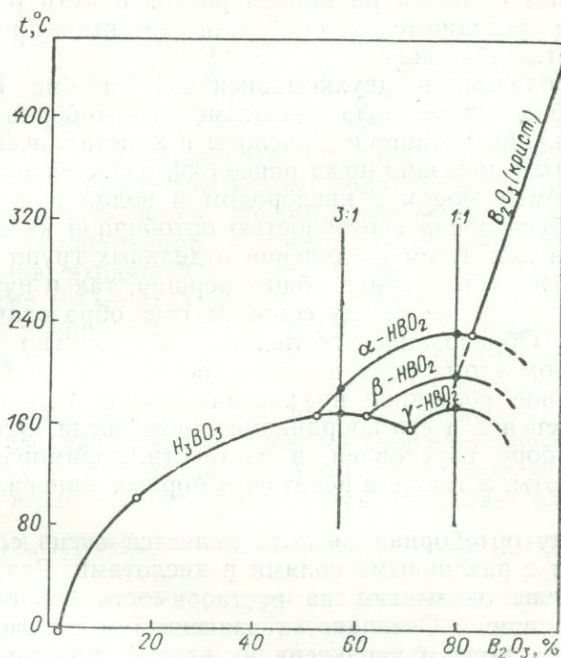


Рис. 5. Диаграмма растворимости системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$, по [410].

в точке при 169°C , в которой ортоборная кислота должна разлагаться на метаборную кислоту и раствор равновесного с ней состава. Однако реакция протекает чрезвычайно медленно, и поэтому ожидаемая стабильная модификация метаборной кислоты здесь не успевает образоваться и кривая растворимости H_3BO_3 продолжается в уже метастабильной для нее области вплоть до конечной точки, где H_3BO_3 теряет воду и переходит в метастабильную ромбическую модификацию метаборной кислоты $\gamma\text{-HBO}_2$. При дальнейшем нагревании $\gamma\text{-HBO}_2$ медленно изменяется в моноклинную $\beta\text{-HBO}_2$ и только при продолжительном нагревании в автоклаве последняя переходит в стабильную кубическую модификацию метаборной кислоты $\alpha\text{-HBO}_2$. Кривые растворимости $\beta\text{-HBO}_2$ и $\gamma\text{-HBO}_2$ пересекают кривую растворимости

H_3BO_3 при их метастабильных эвтектиках соответственно с температурами 169,6 и 158,5°С.

Последняя твердая фаза в рассматриваемой системе — кристаллическая форма окиси бора — начинает появляться только в растворах, содержащих в твердой фазе стабильную модификацию метаборной кислоты $\alpha\text{-HBO}_2$. Кривая растворимости кристаллической B_2O_3 простирается от точки ее плавления при 450°С до пересечения ее с кривой растворимости $\alpha\text{-HBO}_2$ при 235°С и далее с точкой на кривой растворимости $\beta\text{-HBO}_2$ при 200°С. Обе указанные здесь точки эвтектические, причем вторая — метастабильная.

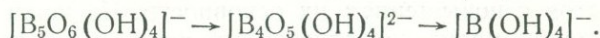
Таким образом, в двухкомпонентной системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ в твердой фазе кроме льда имеют место ортоборная кислота, три модификации метаборной кислоты и кристаллическая окись бора. Как было показано нами ранее [78], разнообразие твердых фаз, образуемых бором с кислородом и водой при различных условиях, обусловлено способностью ортоборной кислоты к полимеризации как путем соединения отдельных групп BO_3 в полимеры за счет образования общих вершин, так и путем соединения этих полимеров между собой за счет образования общих тетраэдров. Образование последних обусловлено характерным свойством атома бора в зависимости от условий изменять свое валентное состояние в кристаллической решетке, с чем связано изменение и его координационного числа. Этим свойством атома бора обусловлен, в частности, полиморфизм метаборной кислоты, а также и некоторых борных минералов класса боратов.

Поскольку ортоборная кислота является очень слабой, она не реагирует с различными солями и кислотами. Разные по составу вещества оказывают на растворимость борной кислоты различное влияние. Очевидно, в зависимости от свойств этих веществ в растворе и характера их воздействия на состояние борной кислоты, склонной к комплексообразованию, одни из них повышают ее растворимость, другие, напротив, понижают. Присутствие в растворе каких-либо солей или других веществ, не реагирующих с борной кислотой, может в значительной мере сдвигать равновесные состояния системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ в ту или другую сторону, не изменяя их существа, и в этом их важное значение.

Иное влияние на поведение бора в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ оказывает введение в нее свободных оснований, которые в силу своих энергетических свойств активно взаимодействуют с борной кислотой и в результате ее полимеризации образуют различные по составу борнокислые соединения. Выяснение механизма этого взаимодействия, а также условий образования и устойчивости различных твердых фаз представляет большой интерес для решения генетических проблем. Однако это самостоятельная тема, требующая специального рассмотрения. Здесь мы лишь кратко

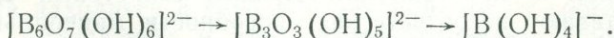
резюмируем основные положения, полученные на основании изучения борнокислых систем.

В системе $B_2O_3-H_2O$ под воздействием ионов любых металлов первой группы образуется однотипный ряд последовательно сменяющих друг друга борнокислых полианионов. При обычных условиях главную последовательность последних с возрастанием в растворе соотношения $R_2O : B_2O_3$ составляет ряд



При повышении температуры каждый из этих полианионов подвергается полимеризации с образованием соответствующих цепей, листов и каркасных решеток, а также полианионов метастабильных фаз типа $[B_5O_6(OH)_5]^{2-}$ или $[B_6O_7(OH)_6]^{2-} \rightarrow [B_6O_9(OH)_2]^{2-}$. Важно подчеркнуть при этом, что отрицательный заряд каждого борнокислого полианиона, за исключением последнего, определяется числом атомов бора, находящихся в четверной координации, и соответствует числу ионов щелочных металлов, входящих в кристаллическую решетку.

В системе $B_2O_3-H_2O$ под воздействием ионов любых металлов второй группы образуется также однотипный ряд последовательно сменяющих друг друга борнокислых полианионов, только в кислой области отличающихся по форме от полианионов, образующихся с участием ионов щелочных металлов. При обычных условиях главную последовательность преобразований борнокислых полианионов с повышением относительной концентрации в растворе основания здесь составляет ряд



При повышении температуры все эти типы полианионов подвергаются полимеризации с образованием цепей, листов и каркасных решеток, а затем и плоских пироборатовых или ортоборатовых анионов типа $(B_2O_5)^{4-}$, $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ и $(BO_3)^{3-}$.

В качестве одной из общих закономерностей, свойственных борнокислым системам, следует отметить, что в кислой области, начиная с невысокой относительной концентрации основания в растворе, образование боратов происходит путем перевода части атомов бора в многоядерном боро-кислородном полианионе в координационно насыщенное состояние. По мере повышения относительной концентрации основания в растворе возрастает и относительное число атомов бора в четверной координации в новых боро-кислородных полианионах вплоть до перевода всех атомов бора в координационно насыщенное состояние. Это соответствует щелочной области всех борнокислых систем, где образуются гидроксилбораты с дискретными комплексными ионами $[B(OH)_4]^-$ или различными формами их полимеризации. В условиях высокой относительной концентрации основания в растворе и обычно при высоких или повышенных температурах

образование боратов происходит обычно путем вытеснения водорода из координационно ненасыщенных форм соединений бора.

Другая важная закономерность — постепенное понижение абсолютной концентрации окиси бора в растворе при образовании твердых фаз по мере повышения относительной концентрации основания в системе, что обусловлено понижением растворимости боратов с повышением их основности. Частным выражением этой закономерности является тот факт, что основные бораты встречаются в природе чаще, чем кислые, для образования которых требуются более высокие концентрации бора в минералообразующих растворах.

Таким образом, изучение борнокислых систем приводит к выводу о том, что образование различных типов борнокислых полианионов обусловлено соотношением концентраций исходных компонентов в растворе, характером и свойствами катионов и температурой. Для природных систем немаловажное значение очевидно, имеют также давление, состав и общая концентрация солей в минералообразующих растворах. Все это делает состав и строение борнокислых соединений чрезвычайно чувствительными к изменениям состояния системы и условий среды их образования. Следовательно, способность борной кислоты к полимеризации и зависимость степени последней от состояния системы являются главными причинами многообразия форм борнокислых соединений.

Все рассмотренные особенности поведения бора, связанные в основном с кристаллохимическими свойствами его атома, обуславливают несоответствие способности минеральной индивидуализации бора общей распространенности его в земной коре, на которое в свое время обратил внимание П. П. Пилипенко [192]. В самом деле, при сравнительно невысокой концентрации бора в земной коре он образует большое число разнообразных по составу и строению борных минералов. Большую часть составляют соединения, в которых бор играет роль ведущего элемента, и в минералогической систематике они выделяются в самостоятельный класс боратов. Кроме них в классе силикатов известно много боросиликатов и алюмоборосиликатов, в составе которых бор является одним из ведущих элементов, определяющих специфические особенности этих минералов. Изучение минералогии бора имеет существенное значение в познании форм и процессов его концентрации в природе, в различных физико-химических и термодинамических условиях, на разных стадиях геологического цикла.

**МИНЕРАЛОГИЯ
БОРА**

В результате детальных минералогических исследований боратовых месторождений, бороносных галогенных формаций, а также проявлений борной минерализации в различного типа контактово-метасоматических образованиях минералогия бора к настоящему времени уже достаточно хорошо изучена. За последнее десятилетие ежегодно открывалось 2—4 новых вида борных минералов, и ныне в классе боратов насчитывается 107, а вместе с боросиликатами 145 борных минералов.

В нашу задачу не входит описание всех этих минералов, так как имеются довольно полные сводки. Ограничимся лишь общим перечнем минеральных видов (табл. 4). Все борные минералы по своим особенностям делятся на два основных класса: бораты и боросиликаты. В основу классификации минералов класса боратов положена установленная в предыдущем обзоре последовательность изменения в строении борнокислых полианионов, поскольку она находится в глубокой зависимости от состава растворов и температуры и тем самым отражает условия их образования. Особое место среди борных минералов отводится специфическим по составу и условиям образования боросиликатам, лишь немногие из которых тесно связаны с экзогенными боратами.

БОРАТЫ

Этот большой класс борных минералов составляют природные борные соединения, в которых бор в качестве катиона-комплексообразователя играет роль главного, ведущего элемента. Они представлены главным образом кислородными соединениями бора, образующими комплексные анионы и полианионы разнообразных формы и состава. Из всех известных в природе борных минералов лишь два представлены некислородными соединениями: фторобораты натрия и калия, ферручит и авогадрит, которые выделяются в специфических условиях среди вулканических сублиматов, но в структурном отношении они являются аналогами гидроксилборатов. Таким образом, в этих минералах бор выступает в роли комплексообразователя, образующего не фториды, а комплексные ионы типа

Минералы бора

Минерал	Структурная формула
БОРАТЫ	
<i>I. Гидроокислы</i>	
Группа сассолина	
Сассолин	$H_3[BO_3]$
Метаборит	$H[BO_2]$
<i>II. Ортобораты</i>	
Группа котоита	
Котоит	$Mg_3[BO_3]_2$
Джимбоит	$Mn_3[BO_3]_2$
Норденшельдит	$CaSn[BO_3]_2$
Группа флюоборита	
Уайтменит	$Mg_5[BO_3 O (OH)_5] \cdot nH_2O$
Ноцерит	$Mg_3[BO_3]F_3$
Флюоборит	$Mg_3[BO_3](OH, F)_3$
Визерит	$Mn_3[BO_3](OH, Cl)_3$
Берборит	$Be_2[BO_3](OH, F) \cdot H_2O$
Гамбергит	$Be_2[BO_3](OH, F)$
Еремеевит	$Al_6[BO_3]_5(OH)_3$
Группа людвигита	
Магнезиолюдвигит	$Mg_2Fe^{3+}[BO_3 O_2]$
Людвигит	$(Mg, Fe)_2Fe^{3+}[BO_3 O_2]$
Вонсенит	$(Fe, Mg)_2Fe^{3+}[BO_3 O_2]$
Алюмолюдвигит	$(Mg, Fe)_2(Fe^{3+}, Al)[BO_3 O_2]$
Гулсит	$(Fe, Mg)_2(Fe^{3+}, Sn, Mg)[BO_3 O_2]$
Азопронт	$(Mg, Fe)_2(Fe^{3+}, Ti, Mg)[BO_3 O_2]$
Пинакиолит	$(Mg, Mn)_2Mn^{3+}[BO_3 O_2]$
Ортопинакиолит	$(Mg, Mn)_2Mn^{3+}[BO_3 O_2]$
Варвикит	$Mg_3Ti[(BO_3)_2 O_2]$
Группа сахаита	
Сахаит	$Ca_3Mg[(BO_3)_2 CO_3] \cdot H_2O$
Годфруант	$Mn_3Ca_4[(BO_3)_3 CO_3 O_3]$
<i>III. Пиробораты</i>	
Группа суанита	
Суанит	$Mg_2[B_2O_5]$
Мангансуанит	$Mn_2[B_2O_5]$
Курчатовит	$CaMg[B_2O_5]$
Группа ашарита	
Ашарит	$Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$
Магнезиосуссексит	$(Mg, Mn)_2(OH)[B_2O_4(OH)]$
Суссексит	$Mn_2(OH)[B_2O_4(OH)]$
Сибирскит	$Ca_2(OH)[B_2O_4(OH)]$

Минерал	Структурная формула
<i>IV. Монобораты</i>	
Группа сингалита	
Сингалит Бехиерит	$MgAl [BO_4]$ $(Ta, Nb)[BO_4]$
<i>V. Фторобораты</i>	
Авогадрит Ферручит	$(K, Cs) [BF_4]$ $Na [BF_4]$
<i>VI. Гидроксилбораты</i>	
Группа фроловита	
Фроловит Ольшанскит Пентагидроборит Пинноит Нифонтовит Уралборит Вимсит Коржинскит	$Ca [B(OH)_4]_2$ $Ca_3 [B(OH)_4]_4 (OH)_2$ $Ca [B_2O(OH)_6] \cdot 2H_2O$ $Mg [B_2O(OH)_6]$ $Ca_3 [B_3O_3(OH)_6] \cdot 2H_2O$ $Ca_2 [B_4O_4(OH)_8]$ $Ca [B_2O_2(OH)_4]$ $Ca [B_2O_3(OH)_2]$
Группа типлеита	
Типлеит Бандилит	$Na_2 [B(OH)_4] Cl$ $Cu [B(OH)_4] Cl$
Группа сульфоборита	
Люнебургит Сульфоборит Симанцит Канит	$Mg_3 [B(OH)_4]_2 [PO_3(OH)]_2 \cdot 3H_2O$ $Mg_3 [B(OH)_4]_2 [SO_4(OH)F]$ $Mn_3 [B(OH)_4] [PO_4(OH)_2]$ $Ca_2 [B(OH)_4] [AsO_4]$
Группа боркарита	
Карбоборит Боркарит	$MgCa_2 [B(OH)_4]_2 [CO_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ $MgCa_4 [B_4O_6(OH)_6] [CO_3]_2$
<i>VII. Кольцевые трибораты</i>	
Группа инниота	
Инниот Мейергофферит Колеманит Фабианит	$Ca [B_3O_3(OH)_5] \cdot 4H_2O$ $Ca [B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$ $Ca [B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$ $Ca [B_3O_5(OH)]$
Группа индерита	
Индерит Курнаковит Хунчжаоит	$Mg [B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$ $Mg [B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$ $Mg [B_3O_3(OH)_5] \cdot B(OH)_3 \cdot 5H_2O$
Группа гидроборацита	
Индерборит Гидроборацит	$CaMg [B_3O_3(OH)_5]_2 \cdot 6H_2O$ $CaMg [B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$

Минерал	Структурная формула
<i>VIII. Кольцевые тетрабораты</i>	
Группа стронциоборита	
Гидрохлорборит Уордсмитит Стронциоборит	$\left \begin{array}{l} \text{Ca}_2 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4] (\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \\ \text{MgCa}_5 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4]_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \\ \text{CaMg}_2\text{Sr}_3 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4]_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Группа буры	
Бура Тинкалкониит Ровент	$\left \begin{array}{l} \text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ca}_2\text{Mn}_2 [\text{B}_4\text{O}_7 (\text{OH})_2] (\text{OH})_4 \end{array} \right.$
Группа кернита	
Кернит Галургит Кальциборит	$\left \begin{array}{l} \text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_6 (\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Mg}_2 [\text{B}_4\text{O}_6 (\text{OH})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ca}_2 [\text{B}_4\text{O}_8] \end{array} \right.$
<i>IX. Кольцевые пентабораты</i>	
Группа сборжита	
Сборжит Сантит Аммонниоборит Лардереллит	$\left \begin{array}{l} \text{Na} [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{K} [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ (\text{NH}_4)_3 [\text{B}_{15}\text{O}_{20} (\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_4 [\text{B}_5\text{O}_7 (\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Группа экуррита	
Экуррит Бирингучит	$\left \begin{array}{l} \text{Na}_2 [\text{B}_5\text{O}_7 (\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Na}_4 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Группа витчита	
Говерит Витчит p-Витчит	$\left \begin{array}{l} \text{Ca} [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})] \cdot \text{B} (\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Sr}_2 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})]_2 \cdot \text{B} (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{Sr}_2 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})]_2 \cdot \text{B} (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Группа улексита	
Улексит Пробертит	$\left \begin{array}{l} \text{NaCa} [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ \text{NaCa} [\text{B}_5\text{O}_7 (\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Группа пандермита	
Терчит Пандермит	$\left \begin{array}{l} \text{Ca}_2 [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_7] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ca}_2 [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_7] \end{array} \right.$
Группа хильгардита	
Хильгардит Парахильгардит Стронциохильгардит Хейдорнит	$\left \begin{array}{l} \text{Ca}_2 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})_2] \text{Cl} \\ \text{Ca}_2 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})_2] \text{Cl} \\ (\text{Ca}, \text{Sr})_2 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})_2] \text{Cl} \\ \text{Na}_2\text{Ca}_3 [\text{B}_5\text{O}_8 (\text{OH})_2] [\text{SO}_4]_2 \text{Cl} \end{array} \right.$
<i>X. Гексабораты</i>	
Группа калиборита	
Калиборит	$\left \text{HKMg}_2 [\text{B}_6\text{O}_8 (\text{OH})_5]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right.$

Минерал	Структурная формула
Группа макалистерита	
Макалистерит	$Mg_2 [B_6O_7 (OH)_6]_2 \cdot 9H_2O$
Ривадавит	$Na_6Mg [B_6O_7 (OH)_6]_4 \cdot 10H_2O$
Аксаит	$Mg [B_6O_7 (OH)_6] \cdot 2H_2O$
Ноублит	$Ca [B_6O_9 (OH)_2] \cdot 3H_2O$
Танеллит	$Sr [B_6O_9 (OH)_2] \cdot 3H_2O$
Амегинит	$Na_2 [B_6O_9 (OH)_2] \cdot 3H_2O$
Волковскит	$(Ca, Sr) [B_6O_9 (OH)_2] \cdot 2H_2O$
Теруггит	$Ca_4Mg [B_6O_7 (OH)_6] [AsO_4] \cdot 14H_2O$
Группа джинорита	
Джинорит	$Ca_2 [B_{14}O_{20} (OH)_6] \cdot 5H_2O$
Стронциоджинорит	$(Ca, Sr)_2 [B_{14}O_{20} (OH)_6] \cdot 5H_2O$
XI. Каркасные бораты	
Группа борациита	
Борациит	$Mg_3 [B_7O_{13}] Cl$
Стаффуртит	$(Mg, Fe)_3 [B_7O_{13}] Cl$
Гайсенит	$(Fe, Mg)_3 [B_7O_{13}] Cl$
Эрикаит	$(Fe, Mg, Mn)_3 [B_7O_{13}] Cl$
Конголит	$Fe_3 [B_7O_{13}] Cl$
Чемберсит	$Mn_3 [B_7O_{13}] Cl$
Группа родицита	
Родицит	$CsBe_4Al_4B_{11}O_{26} (OH)_2$
Иохачидолит	$CaAl [B_3O_7]$
Сатимолит	$KNa_2Al_4B_6O_{15}Cl_3 \cdot 13H_2O$
XII. Сложные бораты	
Преображенскит	$Mg_3H [B_{11}O_{16} (OH)_8]$
Брайчит	$(Ca, Na)_6 TR_2H_2B_{20}O_{40} \cdot 5H_2O$
БОРОСИЛИКАТЫ	
I. Простые боросиликаты	
Говлит	$Ca_2 [B_5SiO_9 (OH)_5]$
Гаррельсит	$NaBa_3 [B_7Si_2O_{16} (OH)_4]$
Бакерит	$Ca_8 [B_5Si_6O_{29} (OH)_{12}]$
Датолит	$Ca [BSiO_4 (OH)]$
Данбурит	$Ca [B_2Si_2O_8]$
Гомилит	$FeCa_2 [B_2Si_2O_{10}]$
Стилвеллит	$(Ca, La) [BSiO_5]$
Эрдманит	$CaFeYBe [BSi_2O_{10}]$
Сирлезит	$Na [BSi_2O_5 (OH)_2]$
Ридмёрджнерит	$Na [BSi_3O_8]$
Тяньшанит	$Na_2BaMnTi [B_2Si_6O_{20}]$
Лейкосфенит	$Na_8Ba_2Ti_4O_4 [B_4Si_{20}O_{56}]$
Гиалотекит	$(Pb, Ca, Ba)_4 [BSi_6O_{17} (OH, F)]$
Таджикит	$(Ti, Al, Fe) Ca_3TR_2 [B_4Si_4O_{22}]$
Каппеленит	$Ba_3Y_6 [B_6Si_3O_{26} (OH)_2]$
Гелландит	$Ca_3TR_4 [B_4Si_6O_{24} (OH)_6]$
Спенсит	$Ca_2TR_4 [B_4Si_6O_{24} (OH, F)_4 \cdot nH_2O]$
Тритомит	$(Ca, Ce, La, Th)_3 [B_2Si_2O_8] (OH, F)_8$

Минерал	Структурная формула
Меланоцерит	$(\text{Ce, Y, La, Ca})_5 (\text{Si, B, P})_3 (\text{O, OH, F})_{13}$
Карноцерит	$(\text{Ce, La, Th, Ca})_5 (\text{Si, B, P})_3 (\text{O, OH, F})_{13}$
Харкерит	$(\text{Ca, Mg})_{21} \text{Al} [\text{B}_6\text{Si}_3\text{O}_{30}] (\text{CO}_3)_6 (\text{OH, Cl})_3$
Дюмортьерит	$(\text{Al, Fe})_7 [\text{BO}_3]_3 [\text{SiO}_4 \text{O}]_3$
Серендит	$\text{Ca}_4 (\text{Mg, Fe})_6 (\text{Al, Fe})_9 [\text{BO}_3]_3 [\text{SiO}_4 \text{O}]_6$
Грандидьерит	$(\text{Mg, Fe}) (\text{Al, Fe})_3 [\text{BO}_3]_3 [\text{SiO}_4 \text{O}_2]$
Аксинит	$\text{Ca}_4 (\text{Mg, Fe, Mn})_2 \text{Al}_4 [\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$
Магнезиоаксинит	$\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Al}_4 [\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$
Ферроаксинит	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_4 [\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$
Манганаксинит	$\text{Ca}_4\text{Mn}_2\text{Al}_4 [\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$
Тинзенит	$\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Al}_4 [\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]$
<i>II. Сложные алюмоборосиликаты</i>	
Турмалин	$(\text{Na, Ca}) (\text{Mg, Fe, Mn})_3 \text{Al}_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH, F})_4$
Дравит	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH, F})_4$
Шерлит	$\text{NaFe}_3\text{Al}_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH, F})_4$
Бюргерит	$\text{NaFe}_3^{3+} \text{Al}_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] \text{O}_3 (\text{OH, F})$
Тсглаизит	$\text{NaMn}_3\text{Al}_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH, F})_4$
Эльбаит	$\text{Na} (\text{Li, Al})_3 \text{Al}_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH, F})_4$
Увит	$\text{CaMg}_3 (\text{Al}_5\text{Mg})_6 [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}] (\text{OH, F})_4$
Корнерупин	{ $(\text{Mg, Fe})_3 \text{Al}_6 [(\text{Al, B})_2 \text{SiO}_{10} \text{Si}_2\text{O}_7 \text{O}_4]$ $(\text{Mg, Fe})_4 \text{Al}_5 [(\text{Al, B})_2 \text{SiO}_{10} \text{Si}_2\text{O}_7 \text{O}_3 (\text{OH})]$
Манандонит	$\text{LiAl}_4 [(\text{Al, B})_2 \text{Si}_2\text{O}_{10} (\text{OH})_7]$
Вилонит	$\text{Ca}_{10} (\text{Mg, Fe})_2 \text{Al}_4 [(\text{B, Si})_2\text{O}_7]_2 [(\text{SiO}_4)_5 (\text{OH})_4]$
Пейнит	$\text{Ca}_4\text{Al}_{20} [(\text{B, Si})_2 \text{O}_7 (\text{OH}) \text{O}_{30}]$

$(\text{BF}_4)^-$, и поэтому они должны относиться к классу боратов, а не к фторидам, как это ошибочно принято в курсах минералогии.

Сравнительно небольшую группу составляют минералы, представляющие собой смешанные соединения, в кристаллическую решетку которых в качестве равноправных с борнокислыми входят дополнительные комплексные анионы: $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{AsO}_4)^{3-}$ или нейтральные молекулы H_3BO_3 . Мы классифицируем их по составу и строению борнокислого полианиона и выделяем в самостоятельные группы. То же самое следует сказать и о боратах, содержащих в качестве дополнительных анионов F^- , Cl^- и $(\text{OH})^-$.

Наиболее важными солеобразующими катионами в составе боратов являются Mg, Ca, Sr, Na и Mn, с которыми связано почти все многообразие известных ныне минеральных форм. Эти металлы участвуют в строении 94 минеральных видов класса боратов и лишь 13 борных минералов являются солями других металлов.

Одним из существенных генетических и структурных признаков боратов является присутствие в их составе связанной воды или ионов H^+ и $(\text{OH})^-$. По содержанию связанной воды бораты делятся на водные и безводные. Известно 47 водных и 60 без-

водных борных минералов. Среди тех и других имеются кислые, нормальные и основные. Для боратов характерны две формы вхождения групп (ОН) в кристаллическую решетку: в качестве дополнительного аниона, и в этом случае они могут частично или полностью замещаться ионами Cl^- или F^- , и в качестве составной части структуры борнокислых полианионов. Эта особенность, свойственная только боратам, накладывает особый отпечаток на их состав. Так, из 47 водных боратов 38 являются нормальными кристаллогидратами, 7 основными и 2 кислыми, причем 41 минерал содержит группы (ОН) в структуре борнокислых полианионов. Из 60 безводных боратов 42 являются нормальными, 15 основными и 3 кислыми, причем лишь 24 содержат группы (ОН) в структуре борнокислых полианионов. Среди водных боратов имеются также кристаллогидраты, которые отличаются друг от друга только содержанием связанной воды. К ним относятся такие хорошо известные ряды минералов, как бура—тинкалконит, иниоит—мейергофферит, улексит—пробертит, макалистерит—аксаит и некоторые другие.

Однако наиболее существенные кристаллохимические различия в составе борных минералов класса боратов связаны с многообразием форм борнокислых анионов. В кристаллической решетке боратов установлено 15 основных структурных типов борнокислых анионов и насчитывается 22 различных вида их полимеризации. Сводка всех известных форм борнокислых полианионов представлена в табл. 5. В кристаллической решетке боратов встречаются всевозможные формы анионов: островные (мономерные, полимерные, кольцевые), цепные, листовые и каркасные. По частоте встречаемости в боратах они распределяются следующим образом: островные — 73, цепные — 12, листовые — 12, каркасные — 10. Дополнительные анионы чаще всего встречаются в сочетании с островными борнокислыми анионами, а также с каркасными в группе борацита.

Таким образом, все многообразие минералогии бора создают сочетания различных солеобразующих катионов и форм борнокислых полианионов, изменения содержания связанной воды и вхождение в решетку боратов различных видов дополнительных анионов.

Основными факторами, определяющими образование различных по составу и строению борных минералов, как было показано ранее, являются состав системы, относительная концентрация исходных компонентов в растворе и температура. Однако главным фактором, определяющим границы стабильного существования и, следовательно, возможные парагенетические ассоциации борных минералов, является температура. Представление о температурных границах стабильного существования некоторых боратов можно получить из данных, приведенных в табл. 6. Общие закономерности изменения состава и

Структурные типы борнокислых полианионов и виды их полимеризации в кристаллической решетке боратов

Структурный тип	Вид полимеризации					
	Мономерный	Полимерный	Кольцевой	Цепной	Листовой	Каркасный
Ортоборатовый	$[\text{BO}_3]^{3-}$	$[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ $[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]^{3-}$				
Моноборатовый	$[\text{BO}_4]^{5-}$ $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$		$[\text{BO}_3]_n^{3n-}$		$[\text{BO}_2]_n^{n-}$
Триборатовый			$[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]^{4-}$ $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6]^{6-}$ $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$	$[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]_n^{2n-}$ $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_n^{2n-}$	$[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]_n^{2n-}$ $[\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})]_n^{2n-}$	
Тетраборатовый			$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]^{2n-}$ $[\text{B}_4\text{O}_8]_n^{4n-}$		
Пентаборатовый: одноосновный		$[\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8]^{3-}$	$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]_n^{n-}$		
двухосновный			$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_5]^{2-}$	$[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3]_n^{2n-}$	$[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_n^{2n-}$	
трехосновный			$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]^{3-}$	$[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4]_n^{3n-}$		
четырёхосновный			$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_7]^{4-}$			
Гексаборатовый			$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$	$[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_4]^{2n-}$ $[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5]_n^{3n-}$	$[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]_n^{2n-}$	
Калиборитовый						$[\text{B}_7\text{O}_{13}]_n^{5n-}$
Борацитовый						
Преображенскитовый		$[\text{B}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_8]^{7-}$				
Джиноритовый					$[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6]_n^{4n-}$	

структуры боратов в зависимости от температуры наглядно проявляются в графическом изображении последовательности их выделения, представленном на рис. 6.

ТАБЛИЦА 6

Температурные границы стабильного существования некоторых боратов

Минерал	Структурная формула	Температурные границы, °С	
		Нижняя	Верхняя
Иниоит	$\text{Ca} [\text{B}_3\text{O}_3 (\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0	27,5
Хунчжаоит	$\text{Mg} [\text{B}_3\text{O}_3 (\text{OH})_5] \cdot \text{B} (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0	27,5
Индерит	$\text{Mg} [\text{B}_3\text{O}_3 (\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0	43,0
Бура	$\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	60,8
Улексит	$\text{NaCa} [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0	68
Макалистерит	$\text{Mg}_2 [\text{B}_6\text{O}_7 (\text{OH})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0	80
Сассолин	H_3BO_3	0	170,9
Сборжит	$\text{Na} [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2	100
Люнебургит	$\text{Mg}_3 [\text{B} (\text{OH})_4]_2 [\text{PO}_3 (\text{OH})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20	100
Пинноит	$\text{Mg} [\text{B}_2\text{O} (\text{OH})_6]$	43	150
Мейергофферит	$\text{Ca} [\text{B}_3\text{O}_3 (\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	48	70
Кернит	$\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_6 (\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58,5	115
Тинкалконит	$\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5 (\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60,8	160
Пробертит	$\text{NaCa} (\text{B}_5\text{O}_7 (\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	68	260
Колеманит	$\text{Ca} [\text{B}_3\text{O}_4 (\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	70	175
Джинорит	$\text{Ca}_2 [\text{B}_{14}\text{O}_{20} (\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80	250
Пандермит	$\text{Ca}_2 [\text{B}_5\text{O}_6 (\text{OH})_7]$	100	265
Аксаит	$\text{Mg} (\text{B}_6\text{O}_7 (\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125	170
Галургит	$\text{Mg}_2 [\text{B}_4\text{O}_6 (\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	150	235
Ашарит	$\text{Mg}_2 [\text{B}_2\text{O}_4 (\text{OH})] (\text{OH})$	150	460
Метаборит	HBO_2	169	236
Фабинанит	$\text{Ca} [\text{B}_3\text{O}_5 (\text{OH})]$	175	475
Борацит	$\text{Mg}_3 [\text{B}_7\text{O}_{13}] \text{Cl}$	280	575
Гамбергит	$\text{Be}_2 [\text{BO}_3] (\text{OH}, \text{F})$	260	>600
Котоит	$\text{Mg}_3 [\text{BO}_3]_2$	275	635
Флюоборит	$\text{Mg}_3 [\text{BO}_3] (\text{OH}, \text{F})_3$	400	750
Еремеевит	$\text{Al}_6 [\text{BO}_3]_5 (\text{OH})_3$	450	>700
Суанит	$\text{Mg}_2 [\text{B}_2\text{O}_5]$	460	925

По структурным типам боратов, последовательно появляющихся с повышением температуры, на этом графике можно отметить три основных температурных интервала: низкотемпературный (0—50), промежуточный (50—250) и высокотемпературный (>250°С). Намеченные интервалы имеют определенное генетическое значение: в низкотемпературной области выделяются только водные бораты, кристаллогидраты, для которых характерны наиболее высокие содержания связанной воды и нахождение в кристаллической решетке только островных форм борнокислых анионов. Для этих минералов свойственны также довольно узкие температурные границы стабильного существования, что обусловлено сравнительной легкостью отдачи кристаллизационной воды с повышением температуры. Насчиты-

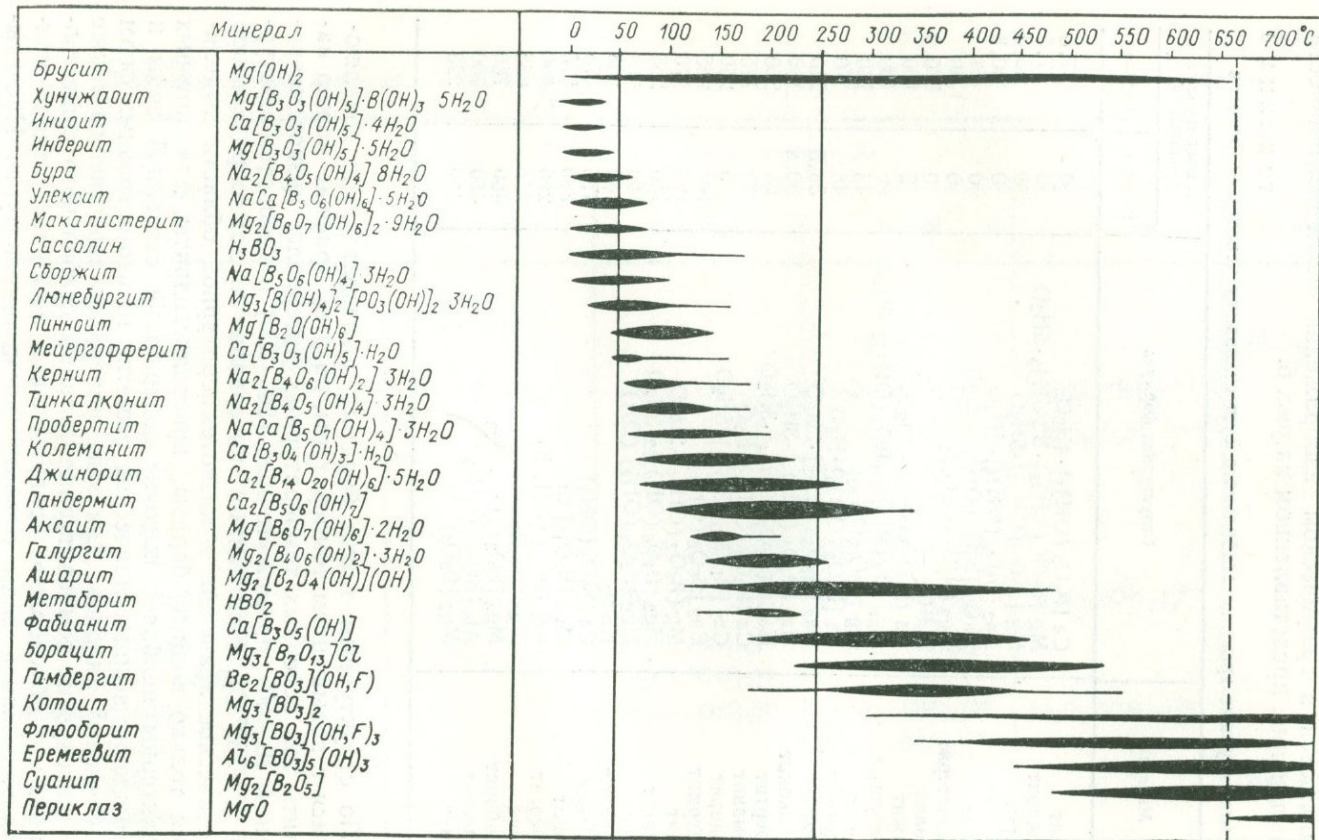


Рис. 6. Последовательность выделения и температурные условия существования некоторых боратов.

ваются лишь 15 боратов, которые могут образоваться при обычных условиях на земной поверхности, в гипергенной зоне: сассолин, сборжит, бура, улуксит, инииит, индерит, макалистерит, пинноит, хунджаит, типлеит, индерборит, говерит, гидрохлорборит, карбоборит, люнебургит.

Большинство названных минералов осаждается в качестве первичных образований в процессе галогенеза из маточных растворов соответствующего состава или политермическим путем из горячих источников вследствие уменьшения их растворимости с понижением температуры (сассолин, бура, инииит, улуксит и др.). Кроме того, некоторые из этих минералов могут образоваться метасоматически на ранних стадиях диагенеза осадков (гидрохлорборит, карбоборит, люнебургит) или под воздействием гипергенных процессов (макалистерит, говерит).

В интервале 50—250°С выделяются кристаллогидраты, которые характеризуются самым низким содержанием кристаллизационной воды и ее более прочной связью (кернит, проберит, колеманит и др.), а также нахождением в кристаллической решетке димерных, кольцевых, цепных и более сложно полимеризованных борнокислых полианионов. Наряду с этим в данном температурном интервале выделяются уже и безводные полибораты, а также начинают появляться основные пиробораты, в борнокислых анионах которых бор находится в тройной координации. Эти бораты характеризуются более широкими температурными границами стабильного существования, более многообразны по форме и составу, чаще встречаются в природе и нередко образуют крупные концентрации. Среди них отчетливо различаются четыре основные группы, которые составляют довольно обособленные по условиям образования минеральные парагенезисы.

Одну характерную группу составляют бораты, генетически связанные с региональными галогенными формациями: калиборит, ашарит, сульфоборит, преображенскит, аксаит, галургит, метаборит, (фабианит), борацит, стассфуртит, гайсенит, эрикаит, конголит, чемберзит, брайчит, гидроборацит, *p*-витчит, стронциоборит, волковскит, стронциохильгардит, хильгардит, парахильгардит, (хейдорнит), стронциоджинорит.

Большинство перечисленных здесь боратов представляют собой образования вторичные, возникающие в процессе диагенеза и эпигенеза вмещающих соляных пород после их погружения на ту или иную глубину, и лишь немногие, прежде всего хейдорнит и фабианит, образуются под воздействием гидротермальных растворов [414]. В благоприятных условиях многие из этих боратов слагают борные руды месторождений галогенного типа.

Другую группу представляют бораты, генетически связанные с вулканогенно-осадочными формациями: мейергофферит,

колеманит, пандермит, терчит, джинорит, сантит, тинкалкони́т, кернит, пробертит, эскуррит, бирингучит, теруггит, витчит, танеллит, ноублит, амегинит, ривадавит, бура. Все перечисленные здесь бораты составляют минеральные парагенезисы борных руд месторождений вулканогенно-осадочного типа, а также отложений горячих источников. По условиям происхождения они могут представлять собой как первичные образования, связанные с деятельностью гидротермальных растворов и горячих источников вулканически активных областей, так и вторичные, связанные с процессами динамо- и термометаморфизма первичных отложений некоторых низкотемпературных боратов (иниита, буры, улексита).

Третью группу представляют бораты, генетически связанные с известковыми и магнезиальными скарнами, а также с гидротермальными марганцевыми рудами, которые развиваются по карбонатным породам в эндогенных условиях. К ним относятся пентагидроборит, ольшанскит, уралборит, фроловит, кальциборит, сибирскит, ровент, ашарит, уайтменит, симанит, берборит, канит, вимсит, коржинскит, нифонтовит, магнезиосуссексит, суссексит, сахаит, боркарит. Эти минералы характерны для борных месторождений контактово-метасоматического типа, при формировании которых они выделяются на поздних стадиях минералообразования.

Наконец, четвертую немногочисленную группу представляют борные минералы, генетически связанные с проявлениями пневматолита и вулканических эксгалаций. К ним относятся сассолин, аммонийборит, лардереллит, авогадрит, ферручит, бандилит. Эти минералы известны в качестве эфемерных сублиматов, образующихся под воздействием современных вулканических эксгалаций или процессов пневматолита, и поэтому очень редки, за исключением сассолина, который осаждается при широком диапазоне температурных условий.

Последний высокотемпературный интервал по составу и строению образующихся здесь боратов коренным образом отличается от предыдущих. При температурах более 250°C выделяются только безводные борные минералы, которые представлены основными и нормальными ортоборатами, нормальными пироборатами и моноборатами. В кристаллической решетке этих минералов в соответствии с высокими температурами их образования находятся островные и димерные борнокислые анионы $(\text{BO}_3)^{3-}$ и $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ с атомами бора в тройной координации, а также островные тетраэдрические анионы $(\text{BO}_4)^{5-}$, как в бехиерите и сингалите, полимерные цепи $(\text{BO}_3)_n^{3n-}$, как в родиците, и, наконец, каркасные решетки, как в иохачидолите.

Образующиеся в рассматриваемом температурном интервале борные минералы отчетливо разделяются на две обособленные парагенетические группы. Одну из них представляют бораты, генетически связанные с известковыми и магнезиаль-

ными скарнами: ноцерит, флюоборит, визерит, котоит, джимбоит, суанит, мангансуанит, курчатовит, годфруаит, азопроит, варвикит, гулсит, алюмолюдвицит, магнезиолюдвицит, людвицит, вонсенит, пинакиолит, ортопинакиолит. Все эти минералы характерны для борных месторождений контактово-метасоматического типа, образующихся как в магматическую, так и в послемагматическую стадии замещения карбонатных пород в контакте с гранитоидами. Другую группу представляют борные минералы, генетически связанные с пегматитами, главным образом щелочными. К ним относятся гамбергит, еремеевит, сингалит, бехиерит, родицит, иохачидолит. Причем лишь гамбергит и отчасти сингалит распространены более или менее широко и известны не только в пегматитах, остальные очень редки или известны пока по единичным находкам (еремеевит, бехиерит, иохачидолит).

Таким образом, в форме собственных минералов боратов бор фиксируется почти на всех этапах геологического цикла, от процессов магматических до гипергенных, и образует природные концентрации как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Характерно при этом, что на разных стадиях геологического цикла в различных зонах земной коры с изменением физико-химических и термодинамических условий состав и строение борных минералов закономерно изменяются и образуются различные парагенетические ассоциации боратов. Все это свидетельствует о сложности и многообразии путей миграции и процессов концентрации бора в природе, об исключительно важной роли соединений бора в истории развития земной коры.

БОРОСИЛИКАТЫ

Под названием боросиликатов объединяются различные по составу природные соединения типа солей, в строении анионной части которых в качестве ведущих катионов-комплексобразователей совместно выступают два элемента: бор и кремний. В кристаллической решетке различных боросиликатов, как показывают рентгеноструктурные исследования, оба комплексобразователя находятся либо в форме независимых (смешанных) борнокислых и кремневокислых анионов или полианионов, либо в форме единых комплексных борно-кремневокислых полианионов. По химическим и структурным признакам можно сохранить прежнее эмпирическое подразделение боросиликатов на простые боросиликаты и сложные алюмоборосиликаты [47].

Как видно из табл. 4, класс боросиликатов менее многочисленный, чем класс боратов, но зато представлен весьма разнообразными по составу и происхождению минералами. К настоящему времени в этом классе природных соединений бора

известно 38 минеральных видов и разновидностей, из них 21 минерал входит в группу простых боросиликатов и 17 относятся к сложным алюмоборосиликатам.

В химическом отношении простые боросиликаты являются аналогами соответствующих алюмосиликатов, в которых позиции алюминия в четверной координации заняты атомами бора. Однако в структурном отношении они не являются изоморфными, и в действительности боросиликаты представляют совершенно самостоятельный тип соединений. В генетическом отношении они представляют собой гомотипные конечные члены ряда, как правило, существенно различные не только по кристаллографическим свойствам, но и по условиям образования, и поэтому промежуточных по составу соединений между боросиликатами и алюмосиликатами не образуется. Почти все простые боросиликаты, как и бораты, отличаются чистотой и определенностью состава анионной части, за исключением гомила, смешанные соединения которого с гадолинитом обусловлены не только полным тождеством кристаллографических параметров, но и возможностью их совместной кристаллизации.

Сложные алюмоборосиликаты существенно отличаются от простых боросиликатов прежде всего в структурном отношении. У большинства из них атомы бора находятся в тройной координации и поэтому выступают в роли независимых комплексообразователей, которые занимают совершенно определенное место в структуре этих минералов. Однако среди алюмоборосиликатов выделяется небольшая группа минералов (корнерупин, манандонит, вилюит), содержащих атомы бора в четверной координации. Структура этих минералов характеризуется неупорядоченным заселением тетраэдрических позиций атомами кремния и алюминия, которые и допускают вхождение в их кристаллическую решетку переменных количеств бора. Эта небольшая группа минералов представляет особый интерес в связи с тем, что их структурные особенности раскрывают сущность одного из важнейших механизмов рассеяния бора в решетке многих порообразующих минералов, а кроме того, указывают на возможность обнаружения новых алюмоборосиликатов в ряду минералов, среди которых их раньше и не подозревали. Первым тому подтверждением может служить открытие борного пренита [156] в ряду слоистых алюмосиликатов, к которым относится также манандонит.

Боросиликаты и алюмоборосиликаты различаются также по солеобразующим катионам. Так, 15 из 21 боросиликата и 8 из 17 алюмоборосиликатов в качестве одного из ведущих солеобразующих катионов содержат кальций. Натрий встречается в четырех бескальциевых боросиликатах, которые образуются в резко щелочных условиях, а среди алюмоборосиликатов входит в состав пяти разновидностей турмалина (кроме кальцие-

вого увита). Остальные катионы делятся на две группы: титан, барий и редкоземельные металлы встречаются только в простых боросиликатах, в то время как магний, железо, марганец и литий являются ведущими катионами в сложных алюмоборосиликатах. При этом магний согласно экспериментальным данным [417] вообще не склонен к образованию боросиликатов и только в сочетании с алюминием и железом входит в решетку сложных алюмоборосиликатов. Очевидно, то же самое свойственно и поведению марганца, лития и железа, однако последнее не соблюдается в составе катионов двух родственных по структуре боросиликатов: в гомилите и эрдманите.

Заканчивая наш обзор минералогии бора, следует обратить внимание на весьма широкий диапазон термодинамических условий, при которых образуются различные по составу минералы класса боросиликатов. В сущности, и здесь мы встречаемся с тем же явлением, которое было отмечено для класса боратов. В форме боросиликатов и алюмоборосиликатов бор фиксируется почти во всех термодинамических зонах земной коры, от глубинных зон регионального метаморфизма и гранитизации до поверхностных зон гипергенных процессов, и образует концентрации как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Таким образом, термодинамические условия не являются тем фактором, который может препятствовать совместной кристаллизации соответствующих боратов, боросиликатов и алюмоборосиликатов, и в существовании таких парагенезисов нет ничего неожиданного. Тем не менее следует подчеркнуть, что в природе обычно наблюдается пространственная (но не временная) разобщенность даже генетически тесно связанных проявлений боратовой, боросиликатной и алюмоборосиликатной минерализации. Главным фактором здесь выступают существенные различия физико-химических условий образования указанных типов минералов, которые в земной коре контролируются литологическим составом вмещающих пород, на что обращал внимание еще В. Куниц [415] в первом, по существу, анализе парагенетических ассоциаций борных минералов.

Таковы известные ныне природные борные соединения, минералы, в кристаллические постройки которых бор входит на путях его миграции в земной коре. В этом смысле борные минералы выступают в роли свидетелей тех геохимических процессов в земной коре, которые имели место во время их образования. В многообразии минеральных форм, в разнообразии условий их образования раскрываются перед нами сложность и многообразие путей миграции и процессов концентрации бора в природе. В то же время геологические условия нахождения борных минералов ясно показывают, что процессы миграции бора охватывают, в сущности, все термодинамические зоны земной коры, от глубинных зон регионального метаморфизма и гранитизации до поверхностных зон гипергенных про-

цессов. Поэтому с полным правом можно сказать, что в истории нашей планеты бор является «сквозным» элементом, который проходит через весь геологический цикл развития вещества земной коры и участвует в общем его круговороте.

В связи с условиями образования борных минералов возникает важная проблема, которая не может быть решена одними лишь методами минералогии: из каких источников и в результате каких процессов на различных этапах геологического цикла в различных термодинамических зонах земной коры создаются концентрации бора, необходимые для образования борных минералов. Это кардинальный вопрос всей геохимии бора, корень существующих ныне резких разногласий и противоречий, и решение его заслуживает самого серьезного внимания.

**ФОРМЫ РАССЕЯНИЯ
БОРА В ПРИРОДЕ**

Бор ни с одним из элементов не входит в изоморфные смеси. Разумеется, в этом отношении он не представляет исключения. Как следует из сравнительного анализа изоморфных рядов, данного в свое время А. Е. Ферсманом [229], так же ведут себя и все другие неметаллы, т. е. элементы с очень малыми эффективными радиусами ионов и высокими потенциалами ионизации. Общим для всех этих элементов является их склонность к образованию с кислородом треугольных или тетраэдрических по форме комплексных анионов, которые в соединениях с металлами обычно образуют соли изоструктурного или гомеоструктурного типа, между собой нередко образуют совместные постройку типа двойных солей, но только не изоморфные. В этом одна из существенных особенностей химии неметаллов, которая, несомненно, обусловлена индивидуальными кристаллохимическими свойствами типичных комплексообразователей, и только этим можно объяснить исключительную чистоту и определенность состава анионной части почти всех известных ныне видов борных минералов.

Таким образом, в геохимических процессах концентрации бор образует стабильные твердые фазы, в составе которых он выступает в качестве ведущего катиона-комплексообразователя. Но наряду с этим для атома бора весьма характерна склонность к рассеянию. Возможные формы рассеяния бора чрезвычайно разнообразны и могут изменяться в зависимости от термодинамических условий и физического состояния среды, а также от направления геохимических процессов его миграции. Поэтому при рассмотрении формы рассеяния бора мы должны считаться с многообразием природных факторов, определяющих его поведение в земной коре. Каковы бы ни были причины миграции, направленной к рассеянию бора, главными, определяющими его формы, являются свойства самого элемента и образуемых им соединений.

Рассеяние бора обусловлено прежде всего его свойствами как типичного комплексообразователя, склонного с крупными анионами давать легколетучие соединения молекулярного типа

(H_3BO_3 , BF_3 , BCl_3) или комплексные анионы [BF_4^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ и др.], которые с металлами образуют легкорастворимые соли. Указанные здесь формы борных соединений свойственны газовой и жидкой фазам земной коры, и этим объясняется постоянное присутствие бора в водных растворах во всех типах их проявления на нашей планете. Бор является характерным элементом гидросферы, поверхностных и подземных вод, магматических эксгаляций, горной влаги и газовой-жидких включений, пронизывающих всю толщу земной коры. Благодаря летучести борных соединений, и в особенности наиболее устойчивой в условиях гидросферы борной ортокислоты, бор относится к числу немногих циклических элементов и принимает участие в общем круговороте вод земной коры.

В решении некоторых проблем металлогении бора особое значение приобретает изучение минералообразующих растворов по газовой-жидким включениям, захваченным различными породообразующими минералами во время их образования, так как бор является постоянной и значительной по концентрации составной частью этих растворов. Так, значительные концентрации бора были установлены в составе газовой-жидких включений в кварцах из кварцевых жил различных месторождений нашей страны [63]. В качестве существенной составной части бор был установлен в растворах газовой-жидких включений из альбита, метасоматически развившегося по микроклину в процессе пегматитообразования [57], из флюоритов гидротермального происхождения [104], в кристаллах топаза, калиевых шпатов и различных видов кварца из пегматитов занорышевого типа [115]. Исследования 136 образцов кварца из месторождений различных генетических типов показали, что содержание бора в газовой-жидких включениях зависит от условий образования: меньше в кварцах эффузивных месторождений, больше в кварцах пегматитового, пневматолитового и гидротермального происхождения и больше всего в кварцах осадочных месторождений [170]. Таким образом, газовой-жидкие включения являются одной из важных форм рассеяния бора в породообразующих минералах, а кроме того, они являются показателями бороносности минералообразующих флюидов, формирующихся в глубинных зонах земной коры.

Рассеяние бора может быть связано также с нахождением в горных породах и породообразующих минералах различных видов собственно борных минералов. В этой форме возможны разнообразные типы рассеяния, и в принципе здесь можно ожидать все переходы, от зачаточных колломорфных образований или микрокристаллических минеральных прорастаний, видимых лишь при очень больших увеличениях, к видимым невооруженным глазом кристаллам и агрегатам и до мономинеральных скоплений их [230]. Систематических исследований минераль-

ных форм рассеяния бора не производилось, однако при петрологических исследованиях подобные явления не ускользали от внимания и к настоящему времени уже накоплен обширный фактический материал.

Наиболее широко распространенную минеральную форму рассеяния бора представляет турмалин. Развитие рассеянных микрокристаллов турмалина как главного носителя бора особенно характерно для некоторых типов метаморфических пород, на что обращал внимание еще В. М. Гольдшмидт [353]. Очень часто бором обогащены краевые части и поздние интрузивные фазы гранитоидов, что проявляется в выделении микрокристаллов турмалина, не говоря уже о турмалиновых гранитах. Тонкие иголки турмалина и дюмортьерита — одна из главных форм нахождения рассеянных количеств бора в составе вторичных кварцитов.

В некоторых типах горных пород содержание рассеянных и повышенных количеств бора может быть связано с развитием других борных минералов, устойчивых в данной ассоциации. Так, например, для многих кальцифиров повышенные содержания бора обычно обусловлены присутствием мелких рассеянных по породе кристаллов котаита или суанита. Повышенные содержания бора в серпентинитах района Бу-Азер в Марокко связаны с развитием в них волокнистого ашарита, образовавшегося в процессе серпентинизации [354]. В продуктах извержения некоторых вулканов Италии сравнительно высокое содержание бора оказалось связанным с рассеянными в них минералами из группы людвигита—вонсенита [266, 566]. Региональная зараженность бором свиты мергелей и мергелистых глин миоценового возраста в округе Эсмеральдо, штат Невада, обусловлена рассеянием в этих породах мелких кристаллов и сферолитов сирлезита, который имеет здесь эпигенетическое происхождение. Этот же боросиликат в качестве аутигенного образования оказался главным носителем бора в составе глинисто-доломитовых сланцев эоценовой формации Грин Ривер, развитой на обширной площади, которая охватывает территории штатов Юта, Колорадо и Вайоминг. Наконец, характерные для ангидритовых пород некоторых галогенных формаций повышенные содержания бора нередко бывают связаны с рассеянием микрокристаллов, агрегатов и сферолитов таких борных минералов, как хильгардит, стронциохильгардит, вичит, гидроборацит, данбурит и др.

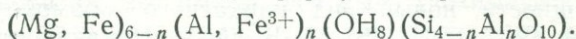
Отмеченные формы рассеяния бора (газово-жидкие и минеральные микровключения) по отношению к вмещающим их горным породам и пороодообразующим минералам представляют собой, в сущности, механические примеси инородных борсодержащих систем. По условиям происхождения они могут быть сингенетичными с вмещающими их образованиями, но могут иметь и вторичное происхождение в результате наложения

более поздних процессов, которые могут протекать как с привносом, так и без привноса бора со стороны. В последнем случае имеются в виду процессы преобразования вмещающих пород с изменением первоначальной формы рассеяния бора.

Однако этим не исчерпывается многообразие форм рассеяния бора в природных системах Земли. Для бора характерна еще одна форма рассеяния, широко распространенная в земной коре и космосе, которая связана с возможностью вхождения его в кристаллическую решетку породообразующих минералов, главным образом алюмосиликатов. В науке до сих пор не сложилось ясного представления о форме и способах вхождения малых количеств бора в решетку алюмосиликатов. Серьезных обобщений в этом направлении не предпринималось, а существующие факты часто интерпретировались в рамках старых идей, и в результате объяснение причин рассеяния бора в решетке силикатных минералов становилось на путь схематизма, далекого от действительности. Так было с попытками В. Л. Барсукова [21] объяснить нахождение бора в силикатных минералах его «изоморфизмом» с кремнием исходя только из общих положений кристаллохимии, что, естественно, вызвало резкую критику [27, 28, 144, 145]. Позже вхождение бора в силикаты тем же путем пытался объяснить К. Л. Крайст [294], однако в свете прошедшей в советской печати дискуссии, и в особенности после аргументированного выступления Н. В. Белова [27], появление указанной статьи кажется анахронизмом. Учитывая тот факт, что и в настоящее время некоторые исследователи пользуются термином «изоморфизм» для объяснения присутствия малых количеств бора в алюмосиликатах [154], необходимо особо подчеркнуть, что понятие «изоморфизм» по отношению к неметаллам как типичным комплексообразователям совершенно неприменимо; здесь действуют иные закономерности, которые определяются главным образом характером химических связей, а не потребностью в геометрическом пространстве, формально определяемом соотношением эффективных радиусов ионов, и только эксперимент позволяет проникнуть в суть явления рассеяния бора в решетке алюмосиликатов, имеющего исключительно важное значение в его геохимии.

Систематические исследования распределения бора в различных минералах [234] показали, что наиболее важными носителями этого элемента являются слюды и другие алюмосиликаты, обладающие характерной слоистой структурой. Это мусковит, серицит, парагонит, иллит, глауконит, селадонит, флогопит, аннит, биотит, лепидолит, которые составляют два гомотипных ряда: диоктаэдрические и трюктаэдрические слюды. Типичными представителями первых может служить мусковит $\text{KA}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$, вторых — флогопит $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$. Возможности широких замещений в катионной части и создают собственно все многообразие минералов типа слюд.

К слоистым силикатам, носителям бора, относятся также минералы группы монтмориллонита, по структурным особенностям близкие к слюдам, но содержащие в межлистовых промежутках переменные количества воды, и разнообразные по составу минералы группы хлорита, в межлистовые промежутки решетки которых добавляется «бруситовый» слой, а в тетраэдрическом слое устанавливается замещение алюминием до двух четвертей тетраэдрических позиций. Общая формула хлоритов



Характер вхождения бора в кристаллическую решетку слоистых алюмосиликатов теперь уже может быть обоснован как фактами из минералогической практики, так и геохимическими данными, но непосредственно это было доказано экспериментальными исследованиями, синтезом борных аналогов слюд. Наиболее легко выполним синтез триоктаэдрических слюд, так как в их составе находится алюминий, занимающий только тетраэдрические позиции в анионной части, и следовательно, достаточно создать безалюминиевую среду. Таким путем поначалу синтезировали боро-фторный аналог флогопита $\text{KMg}_3\text{F}_2(\text{Si}_3\text{BO}_{10})$. Позже для проверки возможной степени вхождения бора в слоистые алюмосиликаты были синтезированы борные аналоги флогопита $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{BO}_{10})$, железистого биотита—аннита $\text{KFe}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{BO}_{10})$, мусковита $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{BO}_{10})$ и сапонита $\text{Na}_x\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_{4-x}\text{B}_x\text{O}_{10})$ [335].

Результаты проведенных экспериментов однозначно показывают, что в структуре всех синтезированных соединений атомы бора занимают эквивалентные алюминию тетраэдрические позиции, т. е. замещение происходит только между этими двумя равноценными по валентности и координации элементами. Именно в этом простом факте, замещении бором алюминия в тетраэдрических позициях, на вероятность которого указывал Н. В. Белов [27], и заключается сущность рассеяния малых количеств бора в кристаллической решетке алюмосиликатов. Не следует думать, однако, что указанное замещение носит характер изоморфизма, так как бор и алюминий не представляют изоморфной пары [229]. Согласно правилу Грима—Гольдшмидта изоморфное замещение возможно лишь в том случае, если оно не вызывает изменения в равновесии всего поля решетки. Но свойства бора и алюминия даже в одном и том же валентном состоянии настолько различны, что для них характерны лишь крайние члены ряда с весьма ограниченной возможностью вхождения атома бора в решетку алюмосиликатов. Это подтверждается всем опытом геохимических исследований и некоторыми фактами из минералогической практики.

Действительно, нам не известно ни одного минерала из слоистых и каркасных алюмосиликатов, в котором был бы установлен полный ряд замещения алюминия бором. Напротив,

известны только крайние члены. Так, алюмоборосиликат манандонит $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_2\text{AlBO}_{10})$, по структуре относящийся к группе хлоритов, характеризуется содержанием бора, которое соответствует половине тетраэдрических позиций, занимаемых алюминием. В этом отношении весьма примечательно недавнее открытие пренита, содержащего 4,32% B_2O_3 [156], что эквивалентно примерно половине тетраэдрических позиций, занимаемых алюминием в анионной части минерала, т. е. он представляет, в сущности, новый вид каркасного алюмоборосиликата с формулой $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{Al}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_{10})$. Никаких промежуточных соединений не известно и обычно содержания бора в слоистых алюмосиликатах сравнительно невелики, хотя они и выделяются среди других минералов в данном отношении [234].

Содержание бора в слоистых алюмосиликатах зависит главным образом от условий их образования и концентрации бора в системе, в минералообразующих растворах. Так, изучение химического состава слюд из пегматитов корневой зоны Лепонтинских Альп показало практически одинаковые содержания бора как в биотитах (от 10 до 240 г/т), так и в мусковитах (от 10 до 210 г/т), в среднем 38 и 44 г/т соответственно [555]. Аналогичный результат был получен и при изучении содержания бора в биотите и мусковите (по 100 г/т) из двуслюдяных гранитов Галисии в Испании [375], т. е. содержание бора не зависит от состава минералов при их совместном образовании. Однако те же минералы из различных по происхождению образований резко различаются по содержанию бора [234]. Это свойственно и каждому минералу в отдельности.

Отчетливо выраженную зависимость содержания бора от степени метасоматического изменения вмещающих пород показали систематические исследования мусковитов из кварц-микроклиновых пегматитов рудного пояса Восточной Сибири [219]. Так, в мусковитах из нормальных кварц-микроклиновых пегматитов были установлены содержания 100—150 г/т, в мусковитах из пегматитов, затронутых альбитизацией, — 200—290 г/т, а в мусковитах из альбитизированных пегматитов — 320—930 г/т (в среднем 720 г/т). Высокие концентрации бора, свойственные пегматитообразованию вообще [73, 229], обуславливают, очевидно, и сравнительно высокие его содержания в литиевых слюдах — лепидолитах. Как показали исследования этих минералов из различных месторождений Урала, Средней Азии, Сибири, Северной Америки, Мадагаскара, ГДР [219] и Чехословакии [234], в них содержится от 100 до 640 г/т (среднее из 22 анализов 380 г/т). То же самое можно сказать и в отношении кукеита, близкого к манандониту, в котором, по данным одного анализа, содержится 0,38% B_2O_3 , или 1180 г/т В. Еще более высокие содержания бора, 1480 г/т, были установлены в мусковите из гидротермального месторождения цинка [234]; максимальное содержание (2000 г/т) было найдено

в гидромусковите, который является продуктом разложения пегматитовых полевых шпатов [234]. Как видно, разложение, если оно сопровождается образованием слоистых алюмосиликатов, не ведет к выносу бора, который закрепляется в решетке новообразований. Это чрезвычайно важный момент для понимания поведения бора в процессах образования глинистых минералов.

Таким образом, все имеющиеся ныне геохимические данные с несомненностью показывают, что рассеяние бора в слоистых алюмосиликатах носит характер эндокриптии в типичном ее проявлении [230]. В структуре слоистых алюмосиликатов алюминий в четверной координации выступает в качестве ведущего элемента, элемента-хозяина, который в процессе кристаллизации минералов увлекает за собой из минералообразующих растворов некоторое количество бора.

Эндокриптный характер рассеяния бора свойствен и всем другим алюмосиликатам. Например, по характеру замещения алюминием тетраэдрических позиций кремния в анионной части в зависимости от изменения состава близкими к слоистым силикатам являются амфиболы с цепным радикалом типа $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$. В этом радикале при недостатке кремния возможны замещения его алюминием с соответствующей компенсацией в катионной части. Так, среди известково-железистых амфиболов замещением кремния алюминием характеризуются ряды чермакита—феррочермакита $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})$, эденита—ферроэденита $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{OH})_2(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})$, паргасита—ферропаргасита $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}(\text{OH})_2(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})$.

Синтез боро-фторного аналога эденита показывает, что и в данном случае бор занимает только эквивалентные алюминию тетраэдрические позиции в анионной части. Для щелочных амфиболов замещение кремния алюминием не характерно, но в группе антофиллита—куммингтонита мы вновь встречаемся с подобным явлением в ряду гедрита—феррогедрита $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})$. Эндокриптным захватом бора алюминием, очевидно, и объясняется частое нахождение бора в составе роговых обманок, а также в амфиболитах.

Типичными представителями каркасных алюмосиликатов, для которых также весьма характерна эндокриптная форма рассеяния бора, являются полевые шпаты и другие минералы, обладающие структурой полевых шпатов. Известны гомотипные с полевыми шпатами боросиликаты, например анортит и данбурит $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, альбит и ридмерджнерит $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—NaBSi}_3\text{O}_8)$, синтезирован также борный аналог калиевого полевого шпата KBSi_3O_8 [334]. Во всех этих гомеоструктурных минералах, как и в слоистых алюмосиликатах, бор занимает эквивалентные алюминию тетраэдрические позиции, но между ними также не существует изоморфных смесей или

твердых растворов вследствие значительных различий в свойствах их кристаллических решеток. Экспериментальные исследования совместной растворимости между изоструктурными низкотемпературными альбитом и ридмерджнеритом позволили проследить их смесимость лишь до состава $Ab_{80}Rb_{20}$ [334].

Содержания бора в полевых шпатах изменяются в весьма широких пределах [165, 234]. Однако попытки связывать это с изменением состава минералов, и в частности с возрастанием основности плагиоклазов [21], следует признать не вполне обоснованными. Скорее здесь проявляется общие закономерности, связанные с условиями образования алюмосиликатов и концентраций бора в минералообразующих растворах. Кроме того, есть основания предполагать зависимость содержания бора в полевых шпатах от степени упорядоченности атомов Al и Si в их структуре. Так, исследованиями Б. М. Шмакина и В. А. Макрыгиной [244] отчетливо устанавливается уменьшение содержания бора в процессе микроклинизации как биотитовых гнейсов, так и известково-силикатных пород. Вместе с тем в процессе мусковитизации этих пород содержание бора резко возрастает, т. е. повышение упорядоченности при микроклинизации ведет к перераспределению бора в породе.

В. И. Кузьмин [139] установил, что в ортоклазе и плагиоклазе из граносиенитов каледонского магматического комплекса (кларк бора 13 г/т) содержится 28 и 45 г/т В соответственно; из граносиенитов девонского магматического комплекса (кларк бора 35 г/т) — 130—240 и 12—34 г/т; из пегматоидных сиенитов (кларк бора 530 г/т) — 310 и 140 г/т. Подобного рода фракционных исследований пока еще очень мало, но приведенные данные весьма показательны. Они свидетельствуют о значительных изменениях содержания бора в полевых шпатах в зависимости от условий их образования.

В этом отношении очень интересен недавно открытый минерал баддингтонит — аммониевый полевой шпат с цеолитной водой состава $NH_4AlSi_3O_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, в котором содержится 450 г/т В [284]. Этот минерал был встречен в зоне гидротермально измененных пород в виде псевдоморфоз по плагиоклазу или мелких кристаллов, облицовывающих пустоты, в давно известном и хорошо изученном районе горячих источников в ртутном руднике Салфер Бэнк в округе Лейк, штат Калифорния. Воды ныне действующих горячих источников, под воздействием которых метасоматически образовался баддингтонит, несут в своем составе от 276 до 543 г/т NH_4 и от 527 до 680 г/т В [614].

Важными носителями бора являются также и многие другие алюмосиликаты, среди которых следует назвать пироксены, содержащие в своем составе авгитовый компонент, минералы группы мелилита, силлиманита [47], эпидота [128] и др. Принцип вхождения рассеянных количеств бора в решетку этих ми-

нералов, как и рассмотренных выше, один и тот же: эндокриптное увлечение алюминием в процессе их кристаллизации.

Говоря об эндокриптном характере рассеяния бора, нельзя не отметить высоких его содержаний в некоторых минералах бериллия. Особенно показательным в этом отношении является минерал фенакит, единственный из ортосиликатов, в котором отмечается присутствие бора в количествах от 30 до 600 г/т [234, 424, 484]. Поскольку в других ортосиликатах бор практически не обнаруживается или присутствует в весьма незначительных количествах [234], следует предположить, что в фенаките мы встречаемся с тем же явлением эндокриптии, только в данном случае ведущим элементом, увлекающим атомы бора в процессе кристаллизации минерала-хозяина, является бериллий. Впрочем не исключена возможность, что и здесь бор маскируется под алюминий, так как содержания последнего в фенакитах обычно бывают на порядок выше, чем бора [424]. Из других минералов бериллия следует отметить берtrandит и бавенит. В решетке берtrandита содержатся диортогруппы (Si_2O_7), которые имеют более широкие возможности неупорядоченного замещения части атомов кремния алюминием, а в качестве компенсации и части атомов бериллия, и этим, должно быть, объясняется сравнительно высокое содержание бора в берtrandитах. Как показали недавние исследования, в берtrandитах находится обычно от 300 до 850 г/т В, иногда 1800—2555 г/т [162]. Другой минерал, бавенит, интересен тем, что в его решетке в тетраэдрических позициях находится не только бериллий, но и алюминий, обычно в переменных соотношениях, и этим, очевидно, объясняется особенно высокое содержание в нем бора, по результатам двух анализов составляющее 1000 г/т [55]. Вероятно, отмеченной выше формой геохимической связи бора с бериллиевыми минералами можно объяснить и необычно высокие содержания бора — 150—700 г/т, в среднем 460 г/т, которые были установлены в бериллиеносных желваках, развитых в измененных риолитовых туфах с флюоритовой минерализацией в штате Юта [553].

Из несиликатных минералов в качестве важнейших носителей рассеянных количеств бора следует отметить доломит, ангидрит, фосфориты и бокситы осадочного происхождения, которые сложены главным образом фосфатами и гидроокислами алюминия. Формы рассеяния бора в этих минералах не всегда ясны, но, по-видимому, имеют гетерогенный характер.

Почти все рассмотренные выше минералы весьма широко распространены в природе, причем многие из них встречаются в качестве главных породообразующих минералов и поэтому как своеобразные твердые «растворители» бора играют исключительно важную роль в геохимии этого элемента, в его рассеянии в различных образованиях земной коры. С кристаллохимической точки зрения вхождение атома бора в решетку этих

минералов носит характер эндокрипии. Во всех случаях мы встречаемся с типичными примерами увлечения рассеянных количеств бора из минералообразующих растворов в решетку минерала-хозяина в процессе его кристаллизации. Содержание бора в таких минералах непосредственно связано с условиями их образования, зависит от концентрации бора в минералообразующих растворах и определяется коэффициентом его распределения между жидкой и твердой фазами. На характер распределения бора, несомненно, оказывают влияние и другие факторы, в особенности температура и давление, обуславливающие степень упорядоченности ведущих атомов в решетке, и этим объясняются непостоянство и значительные колебания содержания бора в одних и тех же минералах из различных генетических комплексов пород или относящихся к разным генерациям.

Таким образом, наряду с собственно минеральными формами концентрации выявляются минеральные и неминеральные формы рассеяния бора в земной коре, в литосфере и гидросфере, которые характеризуют одну из важнейших сторон геохимии этого элемента, его количественного распределения в различных геологических образованиях. Следует подчеркнуть при этом, что между указанными крайними формами состояния бора, концентрации и рассеяния, нельзя провести резкой грани. Они находятся в некотором динамическом равновесии и связаны между собой взаимопереходами, которые вызываются изменениями термодинамических условий, главных внешних факторов миграции и перераспределения бора в природе.

ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
БОРА В ПРИРОДЕ

Общая распространенность и распределение элементов зависят от строения и свойств их атомов. Эти связи, намеченные В. М. Гольдшмидтом еще в 1923 г. [350] и убедительно аргументированные им в 1930 г. [351], нашли выражение в фундаментальном законе геохимии, который в лаконичной формулировке А. Е. Ферсмана гласит: «Абсолютные количества элементов зависят от ядра, распределение элементов — от наружных электронов» [231, с. 375]. В этом простом заключении выражены очень важные закономерности, которые лежат в основе всей геохимии бора. Следует подчеркнуть две важнейшие особенности бора: его дефицитность по общей распространенности в природе и литофильность по распределению в земной коре.

Еще в 1926 г., отмечая поразительно низкую относительно других элементов распространенность лития, бериллия и бора, В. М. Гольдшмидт связывал эту особенность со строением их атомов и объяснял первоначальной редкостью возникновения или неустойчивостью их в ядерных процессах внутри звезд [352]. В последнее время дефицитность лития, бериллия и бора объясняют не столько неустойчивостью их атомов, сколько тем, что образование ядер изотопов легких атомов не лежит на главной линии синтеза элементов внутри звезд [339, 488]. Таким образом, в любом случае низкая относительная распространенность бора обусловлена первичными причинами и связана с особенностями синтеза и малой устойчивостью его ядра в ядерных реакциях. Что же касается литофильности по распределению, то эта характерная особенность бора связана с его внешними электронами, определяющими геохимические черты этого элемента, его связь с силикатной оболочкой Земли.

Таким образом, задача сводится к тому, чтобы по количественному распределению бора в различных геологических образованиях проследить пути, которыми дефицитный по общей распространенности элемент накапливается в земной коре до концентраций, ведущих к образованию собственных минералов и месторождений.

По составу метеориты делятся на три больших класса: железные, железо-каменные и каменные [443], а последние — на хондриты и ахондриты. Хондриты наиболее разнообразны по составу и подразделяются на пять химических групп: энстатитовые, углистые, бронзитовые, гиперстенновые и амфотериты. Кроме того, по степени метаморфизма все хондриты подразделяются на шесть типов [592]. Каменные метеориты, и прежде всего хондриты, наиболее широко распространены в межпланетном пространстве, что видно из следующего сопоставления падающих метеоритов [62] (%):

Каменные хондриты	85,7
Каменные ахондриты	7,1
Железные	5,7
Железо-каменные	1,5

Приведенные величины весьма показательны. Любопытно, что процент падений железных и железо-каменных метеоритов, с одной стороны, и ахондритов — с другой, в сущности, одинаков (7,2 и 7,1%), в общем на порядок меньше числа наблюдаемых падений хондритов, и, по-видимому, это отражает действительно существующие в природе соотношения. Поэтому состав хондритов признается наиболее представительным в отношении естественной распространенности большинства химических элементов в космосе [62, 522].

В настоящее время принято положение о том, что средний химический состав метеоритов отражает средний состав Земли, если исходить из общепринятых теперь представлений о холодном происхождении нашей планеты — из единого протопланетного газо-пылевого облака [48, 50, 62, 148]. Поэтому изучение содержания бора в различных типах метеоритов важно не только ради выяснения его космической распространенности, но и для установления, хотя бы в первом приближении, вероятного исходного уровня его концентрации в валовом составе Земли, с которого начинались пути миграции этого элемента в последующих сложных процессах выплавления вещества земной коры.

Следует отметить, что химический состав метеоритов, который служит, по существу, основой любой современной системы их классификации, к настоящему времени изучен достаточно хорошо. Однако это справедливо только по отношению к наиболее распространенным в метеоритах химическим элементам. Что же касается бора, то наши знания о его содержаниях в метеоритах до последнего времени основывались на единичных, в значительной мере случайных и недостаточно точных данных, полученных разными методами [234, 454, 542, 603].

Важный вклад в наши знания внесли систематические исследования содержания бора в метеоритах вместе с раз-

работкой новейших высокочувствительных методов анализа [512].

Для железных метеоритов, а также для металлической фазы железо-каменных метеоритов бор не характерен. Его содержания в рассматриваемых фазах не выходят за пределы 0,02—0,03 г/т [512, 603]. Однако бор является постоянной составной частью каменных, а также силикатной фазы железо-каменных метеоритов [234]. В распределении бора между различными минеральными фазами метеоритов проявляется литофильный характер этого элемента.

В настоящее время можно признать представительными 63 определения содержаний бора в каменных метеоритах. Этого количества анализов недостаточно для статистических выводов о характере распределения содержаний бора. Однако рассмотрение полученных количественных данных совершенно определенно показывает, что содержания бора в различных петрологических группах каменных метеоритов зависят не столько от химического или минералогического состава, сколько от степени раскристаллизации и метаморфизма вещества метеоритов. В этой связи особенно показательна четкая корреляция, которая устанавливается между содержаниями бора и такого легколетучего компонента каменных метеоритов, как вода [592], т. е. поведение бора в процессе изменения и метаморфизма каменных метеоритов определяется его свойствами типичного комплексобразователя, склонного к образованию летучих соединений.

По имеющимся данным каменные метеориты довольно четко группируются в три отдельные геохимические совокупности, которые охватывают три различные по степени изменения и перекристаллизации группы: 1) неизменные или слабо измененные, главным образом углистые хондриты; 2) умеренно метаморфизованные хондриты и амфотериты; 3) сильно метаморфизованные хондриты и ахондриты. В табл. 7 приводятся сводные данные о содержаниях бора в каменных метеоритах.

Как видно из таблицы, содержания бора в каменных метеоритах закономерно снижаются с возрастанием степени их изменения и перекристаллизации. Характерно при этом, что снижение концентрации бора происходит интенсивнее, чем хлора, у которого снижение содержания связано лишь с начальными стадиями перекристаллизации вещества метеоритов [512]. Указанное явление хорошо согласуется с химическими свойствами бора и легко объясняется его потерей в виде летучих соединений в процессе метаморфизма и перекристаллизации метеоритов в открытой системе. В этом процессе, сопровождающемся дегидратацией и дегазацией вещества метеоритов [443], раскрываются особенности космохимии бора.

Наиболее высокие содержания бора устанавливаются в неизменном или относительно слабо измененном веществе так

Содержания бора в каменных метеоритах в зависимости от степени их изменения *

Петрологические группы каменных метеоритов	Количество анализов	Содержание, г/т		B : Cl
		B	Cl	
Слабоизмененные углистые хондриты (4—20% H ₂ O)	4	5,60—9,63 (7,76) **	216	0,036
	2	5,2—7,1 (6,15)	225	0,027
Умеренно метаморфизованные хондриты и амфотериты (2—4% H ₂ O)	15	0,45—5,95 (1,60)	78	0,020
Сильнометаморфизованные хондриты и ахондриты (<2% H ₂ O)	37	0,12—1,49 (0,53)	78	0,0068
	5	0,41—1,25 (0,61)	—	—
Среднее		0,12—9,63 (1,35)	82	0,016

* По данным [454, 512, 542].

** В скобках здесь и дальше приводится среднее значение.

называемых углистых хондритов. Этот тип хондритов довольно редок в природе. Тем не менее из всех каменных метеоритов углистым хондритам благодаря их петрологическим особенностям [592] придается особенно важное значение как образованиям, наиболее близко соответствующим составу первичного вещества солнечной системы [443, 454, 592]. Следовательно, и концентрация бора именно в этой группе наименее измененных метеоритов в какой-то мере отражает его общую распространенность в составе протопланетного газо-пылевого облака.

В составе каменных метеоритов, как правило, нет минералов, допускающих вхождение в кристаллическую решетку заметных количеств бора. Фракционные исследования показали, в частности, что в полевых шпатах из метеоритов содержания бора находятся в пределах 2—5, в оливинах — 0,5—3,0 г/т [444], т. е. того же порядка величин, которые устанавливаются для этих минералов и в земных условиях [234]. То же самое можно сказать и в отношении пироксенов ряда бронзита—гиперстена, которые являются обычными минералами большинства каменных метеоритов [443]. Более высокие концентрации бора в углистых хондритах могут быть обусловлены наличием в последних нераскристаллизованного стекла, часто серпентина и других гидросиликатов, которые характеризуются более высокими содержаниями летучих, и в том числе бора. Все это говорит о том, что устанавливаемые в каменных метеоритах содержания бора не могут служить мерой его общей распрост-

раненности в межпланетном пространстве. Однако есть основания полагать, что в той исходной среде, в которой происходит формирование вещества метеоритов, существуют концентрации бора, достаточные для того, чтобы обеспечить его вхождение в максимальных количествах в кристаллическую решетку метеоритных силикатных минералов.

Высказанные соображения подтверждаются данными о содержании бора в различных типах лунных пород и пыли, которые были опубликованы в самое последнее время [214, 319, 336, 508, 509]. В 44 пробах пород, доставленных с поверхности Луны, содержания бора 1—27, в среднем 9,4 г/т. Эта величина превышает содержание бора в углистых хондритах, хотя по составу лунные породы более подходят к базальтоидным хондритам.

ТЕКТИТЫ

Тектиты представляют собой мелкие стекловатые образования, по форме чаще всего напоминающие застывшие брызги расплавленного стекла, которые встречаются в рассеянном виде на больших площадях в различных частях мира [175]. Эти удивительные образования природы издавна привлекают внимание исследователей своим необычным видом. О них накоплена огромная литература, но несмотря на уже сравнительно хорошую изученность вопрос о происхождении тектитов до сих пор еще не решен [175, 589]. С углублением наших знаний появляется все больше доводов в пользу внеземного происхождения тектитов [59, 113 и др.].

Содержания бора в тектитах приводятся в табл. 8.

Как видно из таблицы, в небольших количествах бор был установлен в составе всех анализированных до сих пор образцов. Примечательно, что содержания бора в различных типах тектитов, независимо от места их нахождения на земной поверхности, колеблются в сравнительно узких пределах. Так, по данным статистического анализа величины содержаний бора в тектитах (не считая старых данных Е. Пройса [510]) распределяются следующим образом:

	В, г/т	n	%
Менее 10	19	10,4
10—40	144	78,7
Более 40	20	10,9

Как видно, величины содержаний бора в тектитах равны в основном 10—40 г/т (78,7% всех анализов) и лишь сравнительно небольшая их часть — менее 10 и более 40 г/т. Таким образом, по концентрации бора все тектиты укладываются в единую геохимическую совокупность, для которой функция распределения величин его содержания, несмотря на сравнительно ограниченное число анализов, строго соответствует логарифмически нормальному закону. Среднее содержание бора

Содержания бора в тектитах *

Типы тектитов	Количество анализов	Содержание В, г/т
Молдавиты	16	3—19 (10)
Биллитониты	5	9—16 (11)
Австралиты	10	6—22 (13)
Среднее		3—22 (11)
Тектиты Берега Слоновой Кости	1	— (15)
Бедиазиты	5	11,7—23,2 (18)
Молдавиты	3	17,4—20,3 (19)
Австралиты	3	15,2—23,1 (19)
Индошиниты	12	6,1—53,0 (25)
Дарвиново стекло	1	— (25)
Молдавиты	4	10—35 (20)
Бедиазиты	21	10—30 (15)
Австралиты	6	10—30 (22)
Тектиты Берега Слоновой Кости	5	11—20 (15)
Австралиты	18	10—32 (17)
Филлипиниты	16	14—60 (32)
Индошиниты	9	12—72 (47)
Тектиты других типов	18	11—44 (25)
Молдавиты	5	14—24 (21)
Австралиты	41	3—55 (77)
Яваниты	3	32—45 (38)
Дарвиново стекло	12	20—46 (30)
Среднее		3—72 (24)

* По данным [175, 234, 289, 455, 510, 570].

в тектитах 24 г/т. Как видно из табл. 8, в большинстве тектитов средние содержания бора близки к этой величине. Они понижаются для тектитов Берега Слоновой Кости и бедиазитов и повышаются для филлипинитов и индошинитов. Старые данные Е. Пройса [510], как и более поздние, показывают весьма узкие пределы колебаний и почти одинаковый уровень средних содержаний бора.

Следует отметить, что все земные стекловатые образования, по внешнему виду и составу наиболее близкие к тектитам, по сравнению с рассмотренными данными характеризуются не только непостоянством и большой дисперсией содержаний бора, но и, как правило, значительно более высокими его концентрациями. Так, например, обсидианы и близкие к ним вулканические стекла из различных районов мира показывают содержания бора, которые колеблются в пределах от 6 до 193 г/т [234, 476, 566]. В последнее время интересные данные были получены по содержаниям бора в обсидианах из различных районов Италии. Наиболее низкими содержаниями бора характеризу-

ются обсидианы из Пантеллерии и Сардинии (7—30 г/т), несколько выше — из Пальмаролы (80—135 г/т), наиболее высокие содержания бора (145—400 г/т) — в обсидианах Липари и Вулкано [273].

Особенно высокие содержания бора показали стекла, также несомненно вулканического происхождения [437], найденные на территории Перу в районе Макусани и Паукартамбо. В составе этих стекол химическими анализами было установлено 0,4 и 0,8% B_2O_3 или 1240 и 2480 г/т В соответственно [320, 510], что подтвердилось и более поздними исследованиями [437]. Типичное импактное стекло, найденное в районе главного метеоритного кратера Хенбери в Северной Австралии, показало содержание бора 130—140 г/т, т. е. также значительно выше, чем в тектитах, но в общем соответствующее содержанию бора в окружающих кратер осадочных породах [571].

Таким образом, для всех исследованных тектитов из различных районов мира характерна исключительная однородность концентраций бора с дисперсией величин, не выходящей за пределы одного порядка, и этим они существенно отличаются от земных пород. Создается впечатление, что тектиты представляют собой совокупность природных образований, связанных генетически. Одним словом, можно сказать, что особенности распределения бора в тектитах, если и не решают вопроса о их происхождении, добавляют еще один важный признак в совокупность имеющихся фактов, которые склоняют к мысли о внеземном, космическом происхождении этих образований.

Геохимические свойства бора, в частности особенности его поведения в каменных метеоритах, в зависимости от степени их изменения наводят на мысль о том, что кроме силикатной фазы важнейшим носителем летучих соединений бора в космосе, так же как и в земных условиях, должны быть газовая фаза и возможные ее конденсаты на космических телах. Подтверждение этому можно видеть в исключительно высокой концентрации ядер атомов бора в космических лучах, источником которых является «сферическая корона» частиц высокой энергии вокруг ядра нашей Галактики [155]. Другим важным подтверждением рассеяния бора в значительных концентрациях в космическом веществе может служить яркая планетарная туманность NGC 7027, в составе которой по относительной распространенности, как показывают спектральные исследования, бор занимает седьмое место после азота и кремния [278]. О том же свидетельствует, наконец, присутствие бора в солнечной атмосфере в относительных концентрациях по крайней мере на порядок выше, чем в земных породах [419, 526].

Следует подчеркнуть, однако, что в состоянии высокого возбуждения, доступном спектральному обнаружению, бор может наблюдаться в атмосфере только очень горячих звезд и

туманностей [360]. В более холодных космических объектах или частях Галактики бор, по существу, ненаблюдаем [600]. Это дает основание предполагать, что с понижением температуры в силу свойств энергичного комплексообразователя бор должен вступать в химическое взаимодействие с другими элементами, особенно с крупными анионами (F, Cl, O), образуя при этом прежде всего электронейтральные соединения молекулярного типа. Одним словом, нам представляется, что в составе холодного протопланетного газо-пылевого облака помимо эндокриптного рассеяния в силикатной фазе в более значительных количествах бор может находиться в форме подвижных молекулярных соединений типа BF_3 , BCl_3 , H_3BO_3 , возможно, простейших бороводородов и др.

Если исходить из известных космогонических представлений о процессах дифференциации вещества исходного газо-пылевого облака, ведущих к формированию двух типов планет солнечной системы [62, 148, 245], летучие молекулярные соединения бора следует ожидать в составе внешних планет-гигантов, обладающих низкой плотностью и состоящих в основном из льдов, а также в конденсатах газов на кометах. Что касается небольших по размерам внутренних планет земного типа, обладающих высокой плотностью и состоящих в основном из каменистого вещества, то в их составе общий баланс бора должен складываться из его концентраций в двух различных фазах: в силикатной фазе исходного строительного материала, главную массу которого составляют хондриты, и в летучей фазе, которая так или иначе принимала участие в цементации протопланетного вещества в период его аккреции [62]. Как показывают исследования [52, 473], относительная доля летучей фазы в исходном составе первичного вещества Земли вполне поддается учету (10% по массе). Поэтому любые оценки космической распространенности бора, основанные на учете его содержаний только в каменных метеоритах, являются неточными.

УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ

В общем объеме магматических образований земной коры на ультраосновные породы приходится незначительная доля [102]. Однако исходная перidotитовая магма этих пород представляет собой один из крайних продуктов дифференциации глубинного вещества Земли и рассматривается в качестве остаточной, наиболее тугоплавкой его фазы, соответствующей, по существу, составу верхней мантии [52, 473, 522]. Поэтому анализ содержаний бора в ультраосновных породах и продуктах их изменения приобретает особый интерес для выяснения особенностей его поведения при дифференциации глубинного вещества.

Систематических исследований содержания бора в ультраосновных породах до последнего времени не производилось, и наши представления складывались по результатам единичных анализов [49, 586]. Однако в последние годы, особенно в связи с разработкой новых высокочувствительных аналитических методов, поток информации о распространенности и распределении бора среди различных типов ультраосновных пород резко возрос, и наши представления о поведении бора в процессах формирования этих пород требуют коренного пересмотра. В частности выяснилось, что интрузивные и эффузивные представители ультраосновных пород, так же как и продукты их автотасоматического изменения, резко различаются по содержаниям бора. Это объясняется условиями образования пород и фракционным распределением бора в их минеральных фазах. Для облегчения анализа поведения бора в ультраосновном магматизме можно принимать во внимание три основные генетические группы пород: интрузивные (перидотиты, дуниты, пироксениты), продукты их автотасоматического изменения (серпентиниты, листвениты, талькиты) и эффузивные (кимберлиты, меймечиты).

Интересные данные по содержаниям бора были получены совсем недавно при анализе включений ультраосновных пород, вынесенных с больших глубин лавами щелочных базальтов при извержениях вулканов Тихоокеанского пояса. Эти включения, представленные главным образом перидотитами, оливинитами и пироксенитами, не прошли через стадию магмообразования и рассматриваются как обломки субстрата верхней мантии [65, 66]. Содержания бора в рассматриваемых включениях 1,0—7,9 г/т, а среднее арифметическое из 25 анализов 2,2 г/т. Таким образом, включения показывают тот же порядок величин содержания бора, что и у умеренно метаморфизованных каменных метеоритов (см. табл. 7), т. е. этот признак не противоречит генетической связи силикатной фазы Земли с хондритами.

Иную картину поведения бора показывают глубинные полнокристаллические ультраосновные породы, которые прошли через стадию магмообразования. Как видно из табл. 9, содержания бора в интрузивных формах ультраосновных пород в общем невелики (1,0—20,0 г/т). Исключительное постоянство концентраций бора в перидотитах, дунитах и пироксенитах независимо от места их нахождения особенно резко подчеркивается данными статистического анализа, которые показывают следующий порядок распределения величин его содержания в этих породах:

	В, г/т	n	%
Менее 3	31	10,2
3—9	242	79,6
Более 9	31	10,2

Содержания бора в глубинных полнокристаллических ультраосновных породах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Кольский полуостров	24	2,0—7,5 (4,0)
Урал	18	1,0—20,0 (4,5)
Стандартная проба	2	5—6,0 (5,0)
Восточная Сибирь	15	1,0—7,0 (5,4)
Средняя Азия	81	3,1—9,7 (5,6)
Западные Саяны	66	— (6,0)
Урал	40	4,0—8,9 (6,1)
Средняя Азия	33	2,2—9,5 (6,4)
Океанические области	5	5—10 (7,3)
Урал	5	3—14 (7,8)
Атлантический океан	11	5—20 (13,2)
Среднее		1—20 (6,0)

* По данным [31, 76, 172, 180, 189, 200, 215, 575, 577].

Величины содержаний бора в глубинных ультраосновных породах равны в основном 3—9 г/т (79,6% всех анализов) и лишь небольшая их часть — менее 3 и более 9 г/т. Функция распределения величин содержаний бора в рассматриваемых породах в общем соответствует логарифмически нормальному закону и в графической форме выражается кривой *a*, представленной на рис. 7. Медиана этой кривой и среднее арифметическое содержание из 304 анализов показывают 6 г/т В, что совпадает с величиной содержания бора, установленной в стандартной пробе зернистого перидотита [575].

Таким образом, глубинные полнокристаллические ультраосновные породы характеризуются в общем сравнительно низкими содержаниями бора (в среднем 6 г/т). Однако указанная величина заметно превышает среднее содержание бора в каменных метеоритах, и прежде всего в хондритах, с которыми рассматриваемые породы имеют большое сходство по химическому и минералогическому составу. Это явление невозможно объяснить исходя из уровня концентраций бора в силикатной фазе верхней мантии, результат полного выплавления которой представляют ультраосновные породы. Повышение концентрации бора в последних в процессе переплавления может быть обусловлено только добавлением его из летучей фазы, присутствие которой понижает точку плавления ультраосновных пород [34]. Вместе с тем это явление свидетельствует о сравнительно высокой концентрации бора в составе летучей фазы. Важную информацию в этом отношении представляют данные о содержаниях бора в продуктах автометасоматического изме-

нения ультраосновных пород, а также в эффузивных формах их проявления.

Ультраосновные породы весьма чувствительны к различного рода низкотемпературным изменениям, обычно связанным с процессами серпентинизации, лиственитизации или стеатитизации (Тернер, 1951 г.). В преобразовании рассматриваемых пород особое место занимают процессы серпентинизации. В настоящее время большинство исследователей сходится на том,

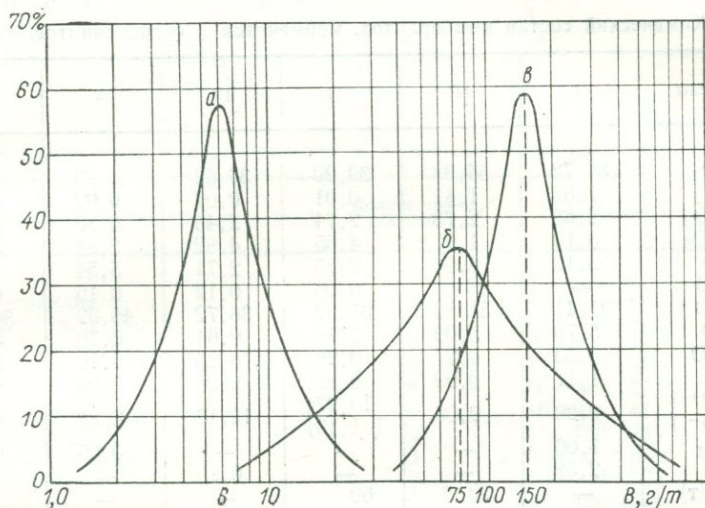


Рис. 7. Распределение бора в ультраосновных породах.

а — глубинные полнокристаллические, *б* — серпентиниты, *в* — кимберлиты и меймечиты.

что серпентинизация представляет собой аутометасоматический процесс изменения ультраосновных пород, протекающий под воздействием собственных магматических растворов. В этом смысле образование серпентинитов неотделимо от процессов кристаллизации ультраосновных пород, и этим собственно объясняется их постоянная ассоциация. Вместе с тем обращают на себя внимание и некоторые характерные особенности рассматриваемого процесса.

Широко распространенные явления серпентинизации ультраосновных пород, а также экспериментальные исследования системы $MgO-SiO_2-H_2O$ приводят к выводу о высокой степени насыщения водой ультраосновной магмы [34, 102, 194, 370]. В процессе кристаллизации этих пород растворенная в исходной магме вода не выделяется в окружающие породы, а полностью или почти полностью расходуется на кристаллизацию серпентинитов. В этом одна из важнейших особенностей становления гипербазитовых магматических формаций, которая

позволяет рассматривать серпентиниты в качестве обязательной низкотемпературной фации глубинных ультраосновных пород. В этой связи весьма показательно большое сходство химических составов серпентинитов, серпентинизированных лерцолитов и эффузивных аналогов ультраосновных пород, кимберлитов и меймечитов (табл. 10). Для сравнения в таблице приводятся составы дунитов и амфиболовых перидотитов (Р. Дэли, 1933 г.).

ТАБЛИЦА 10
Химический состав кимберлитов, меймечитов и серпентинитов, %

Окислы	I	II	III	IV	V	VI
SiO ₂	34,73	35,38	39,29	39,62	40,49	40,91
TiO ₂	1,62	1,41	0,01	0,07	0,02	0,65
Al ₂ O ₃	2,88	2,73	2,74	2,43	0,86	5,00
Fe ₂ O ₃	6,10	1,91*	4,65	4,82	2,84	4,64
FeO	3,13	6,06	2,25	2,71	5,54	7,97
MnO	—	—	0,06	0,12	0,16	0,07
MgO	31,41	31,82	35,32	36,72	46,32	30,82
CaO	5,79	5,99	3,75	0,64	0,70	4,41
Na ₂ O	0,33	0,27	0,20	0,25	0,10	0,58
K ₂ O	1,17	0,09	0,02	0,09	0,04	0,36
H ₂ O ⁺ } H ₂ O ⁻ }	9,20	9,06	{10,27} {1,19}	12,17	2,88	4,56
P ₂ O ₅	1,06	—	—	—	0,05	0,03
CO ₂	2,58	—	—	0,29	—	—
B (г/т)	—	70**	69	—	—	—

Примечание. I — кимберлиты, по Р. Дэли, 1933 г. [102], II — меймечиты [102], III — серпентинизированный лерцолит из Среднего хребта Индийского океана [328], IV — серпентинит с Южного Урала (Струве, 1940 г.), V — дунит, по Р. Дэли, 1933 г. [102], VI — амфиболовый перидотит, по Р. Дэли, 1933 г. [102].

* Включая Cr₂O₃.

** По данным В. А. Черепанова [240].

Указанное сходство составов автометасоматических серпентинитов и эффузивных кимберлитов и меймечитов, характеризующихся постоянством отношения MgO : SiO₂, не может быть случайным. В основе этого сходства, очевидно, лежат генетические причины: состав серпентинитов в общем отражает валовой состав компонентов в исходной ультраосновной магме [34, 194], крайними производными которой можно признать относительно обогащенные магнием дуниты и обедненные им перидотиты.

Но не только отмеченными химическими особенностями примечательны серпентиниты. Как теперь выясняется, они отличаются значительно более высокими концентрациями летучих, и в том числе бора, чем незатронутые изменением глубинные ультраосновные породы. В табл. 11 приводятся данные о содержаниях бора в серпентинитах, развивающихся по ультраос-

повным породам. Сюда же вошли и некоторые сильно серпентинизированные представители этих пород. Как видно из приведенных данных, бор постоянно присутствует в составе серпентинитов и серпентинизированных пород и является для них, можно сказать, типоморфным элементом. Однако содержания бора весьма непостоянны и колеблются в очень широких пределах. По данным статистического анализа содержания бора в серпентинитах распределяются следующим образом:

	В, г/т	n	%
Менее 20		30	9,8
20—200		244	80,0
Более 200		31	10,2

ТАБЛИЦА 11

Содержания бора в серпентинитах и серпентинизированных породах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Новая Зеландия	7	10—65 (27)
ФРГ, Леупольдсрюн	5	18—65 (32)
Япония, зона Чугоку	4	20—60 (41)
Урал	5	10—100 (44)
Восточная Сибирь	6	30—70 (47)
Кольский полуостров	16	10—95 (47)
Европейские страны	6	15—160 (48)
Атлантический океан	3	30—80 (53)
США, Аляска	14	20—200 (56)
Чехословакия	5	29—120 (65)
ФРГ, Мюнхберг	48	12—365 (75)
Аляска	18	10—500 (84)
США, Калифорния	13	20—210 (92)
Средняя Азия, Тянь-Шань	22	71—126 (98)
Восточная Сибирь	2	100—100 (100)
Средний Урал	2	80—130 (105)
Урал, Кузбасс, Тува	18	62—310 (120)
Южный Урал, Оренбуржье	78	10—765 (130)
Северная Америка	15	10—500 (137)
Стандартная проба UB=N	3	121—146 (137)
Финляндия, Северная Лапландия	2	30—310 (170)
Урал	10	81—420 (178)
Разные месторождения	3	125—340 (197)
Среднее		10—750 (90)

* По данным [22, 31, 44, 76, 91, 200, 234, 297, 298, 361, 362, 481, 492, 504, 517, 528].

Как видно, содержания бора в серпентинитах равны в основном 20—200 г/т (80% всех анализов), среднее 90 г/т. Функция распределения содержаний бора в серпентинитах в общем соответствует логарифмически нормальному закону (рис. 7, кривая б).

Рассмотренные выше данные выдвигают по крайней мере две наиболее важные проблемы, которые требуют своего решения. Это, во-первых, причины сравнительно высокого среднего содержания и, во-вторых, формы рассеяния и причины неравномерности распределения содержания бора в серпентинитах.

Сравнительно высокие содержания бора в серпентинитах, пользующихся региональным развитием в ассоциации с ультраосновными породами независимо от их структурно-тектонического положения, являются общим свойством рассматриваемых образований. Эта характерная особенность, конечно, не является случайной, и ее можно объяснить только условиями образования серпентинитов. Поскольку формирование серпентинитов в региональном плане неотделимо от условий кристаллизации глубинных бесполевошпатовых ультраосновных пород и происходит в общем в условиях закрытой системы, при которых обмен летучими между магмой и вмещающими породами исключается, следует признать, что содержания бора в этих породах должны отражать в сущности уровень его концентрации в исходной ультраосновной магме. Таков основной вывод, который вытекает из всего рассмотренного выше материала.

Более сложную проблему представляет вопрос о формах рассеяния и причинах неравномерности распределения бора в серпентинитах. Минералы группы серпентина представляют собой слоистые гидросиликаты магнезия, по кристаллической структуре близкие к каолиниту. Они являются триоктаэдрическим магнезиальным гомотипом последнего, в октаэдрическом слое которого два иона алюминия замещаются тремя ионами магнезия. Идеальная структурная формула серпентинов имеет вид $Mg_3(OH)_4(Si_2O_5)$, в которой все тетраэдрические позиции заняты только атомами кремния. Однако в составе природных серпентинов почти всегда устанавливается присутствие небольших количеств окислов алюминия и щелочных металлов, что указывает на вероятность их вхождения в решетку минералов в качестве диоктаэдрической составляющей. Более того, в природных серпентинитах, как показывают пересчеты химических анализов на кристаллохимические формулы [246], в тетраэдрические позиции кремния, очевидно вследствие известного дефицита кремнезема, входит значительная часть ионов трехвалентного железа. Поэтому вполне вероятно, что в тетраэдрические позиции кремния в решетку серпентинитов в качестве эндокриптной примеси вместе с алюминием и железом входит и часть атомов бора.

Однако есть основания полагать, что это не единственная и, пожалуй, не главная форма рассеяния бора в серпентинитах. Как уже отмечалось, для серпентинов весьма характерны прорастания тонковолокнистого ашарита. Впервые прорастания ашарита в ассоциации с хризотилом и доломитом были установлены в одном из массивов ультраосновных пород в Британ-

ской Колумбии, Канада [323]. В прорастании с серпентином ашарит был установлен в случайном обломке ультраосновной породы, найденном в Калифорнии, США [317]. Региональное развитие прорастания ашарита с серпентином было обнаружено в месторождениях хризотил-асбеста в районе Бу-Азер, Южное Марокко [354]. Исследованиями В. Л. Барсукова и Г. Е. Курильчиковой [22] было установлено, что при содержаниях окиси бора до 0,1—0,3% никаких борных минералов в серпентинитах под микроскопом обнаружить не удастся, однако при содержаниях около 0,5% B_2O_3 и выше уже наблюдаются выделения ашарита. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что одной из важнейших форм рассеяния бора в серпентинитах являются микрокристаллические выделения ашарита.

Следует подчеркнуть, что появление в серпентинитах ашарита не случайно, а генетически связано с условиями их формирования и представляет обычное явление. Дело в том, что при автотермических процессах серпентинизации ультраосновных пород, в условиях закрытой системы, протекающих изохимически, обычно происходит освобождение избытка магния, который связывается в виде брусита [246]. В результате этого в присутствии воды и бора возникает система $MgO-B_2O_3-H_2O$, появлением которой в температурных условиях серпентинизации [34] и определяется образование ашарита.

Исследования показывают, что количество брусита, выделяющегося при серпентинизации, зависит от степени серпентинизации и от исходного состава ультраосновных пород, в частности от содержания в них ромбического пироксена. При некотором (критическом) содержании последнего весь магний связывается в виде серпентина и брусит не образуется [246]. Поскольку же в процессе серпентинизации по физико-химическим условиям образование ашарита происходит на линии совместной кристаллизации с бруситом, есть основания полагать, что содержание бора в серпентинитах зависит от количества выделяющегося брусита. Этим, по-видимому, и следует объяснять неравномерность распределения и широкий диапазон колебаний содержаний бора в рассматриваемых породах.

Большой интерес представляют особенности поведения бора в процессах лиственитизации и стеатитизации серпентинитов. Правда, количественных определений содержания бора в продуктах более глубокого изменения ультраосновных пород пока еще очень мало, но и имеющиеся данные весьма показательны.

В процессе лиственитизации серпентиниты превращаются в листвениты, представленные кварцем, серицитом и карбонатами в различных соотношениях. Для этих пород характерно высокое содержание бора. Так, по данным 13 анализов в лиственитах Бакала (Урал) содержание бора 80—700 г/т, в среднем 270 г/т [44]. В лиственитах из района Центрального хребта

Аляски по результатам 3 анализов содержание бора 20—300 г/т, в среднем 175 г/т [517]. В обоих случаях, как видим, содержание бора в лиственитах значительно выше, чем в серпентинитах.

Таким образом, в процессе лиственитизации ультраосновных пород или серпентинитов бор не только не теряется, но в еще большей степени приобретает. Высокие содержания бора в лиственитах Бакала А. С. Варлаков [44] объясняет воздействием бороносных растворов. Нам представляется, однако, что в процессах лиственитизации бор ведет себя как вполне инертный компонент и остается в составе вновь образующейся породы. Основным носителем бора в этой породе, очевидно, является серицит, для которого характерны высокие его содержания (до 2000 г/т) [234]. Это подтверждается и высокими содержаниями бора в серицитовых сланцах Бакала (до 1300 г/т) [44].

Иную картину представляет поведение бора в процессах стеатитизации ультраосновных пород и серпентинитов. Эти процессы изменения связаны с привнесом кремнезема, в результате которого исходные породы на конечных стадиях превращаются в талькиты. При этом магний обычно ведет себя как вполне инертный компонент и почти полностью связывается в решетке талька, $Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$, для которого замещение кремния в тетраэдрическом слое алюминием не характерно. В этой связи следует рассматривать и тот факт, что вхождение бора в решетку минералов группы талька необычно [234]. В частности, как показали исследования талькитов, образовавшихся по ультраосновным породам Средней Азии, содержание бора в них не превышает 5,7 г/т, в среднем 3,8 г/т [200].

Таким образом, в процессе стеатитизации ультраосновных пород, и в особенности серпентинитов, должно происходить освобождение значительных количеств бора, и в таком случае указанные процессы могут быть источником борной минерализации. Единственным пока примером проявления подобного рода борной минерализации может служить давно известное месторождение пандермита из района Карри в штате Орегон, США, которое связано с зоной стеатитизации массива серпентинитов [291, 342, 554]. Образование сравнительно высокотемпературного бората кальция пандермита в существенно магnezальной среде свидетельствует о специфических условиях формирования этого уникального мономинерального месторождения, при которых магний действительно ведет себя как вполне инертный компонент.

Важную группу магматических пород земной коры, характеризующих состав верхней мантии Земли, представляют кимберлиты и меймечиты. Это эффузивные аналоги ультраосновных пород, глубинное происхождение которых ныне ни у кого не вызывает сомнений. Характерными особенностями исходной

магмы кимберлитов и меймечитов являются высокая концентрация в ней воды и газов, а также повышенное содержание некоторых литофильных элементов [369]. Не представляет исключения в этом отношении и концентрация бора. В табл. 12 приводятся данные о содержаниях бора в рассматриваемых породах.

ТАБЛИЦА 12

Содержания бора в кимберлитах и меймечитах *

Тип породы	Количество анализов	Содержание В, г/т
Сибирская платформа		
Базальтоидные кимберлиты	245	188
Лампрофировые (слюдяные) кимберлиты	155	142
Среднее		170
Кимберлитовые брекчии	36	150
Магматический цемент брекчии		250
Меймечиты Гулинской интрузии	45	70
Меймечит с датолитом	1	560
Кимберлит с датолитом	1	810
Кимберлит с данбурином	1	930
Канадский щит		
Слюдистый кимберлит из Онтарио	2	20—200

* По данным [38, 39, 240, 426].

Как видно из таблицы, эффузивные аналоги ультраосновных пород повсеместно характеризуются исключительно высокими содержаниями бора. Следует отметить при этом, что в меймечитах, представляющих собой, в сущности, полустекловатую фацию дунитов [102], содержание бора примерно вдвое ниже, чем в кимберлитах. Так, по данным 45 анализов меймечитов содержания бора в них 31—560 г/т, в среднем 70 г/т, а в кимберлитах по данным 400 анализов 31—930 г/т, в среднем 170 г/т. Исследования показывают, что распределение бора в кимберлитах чрезвычайно неравномерно и зависит от их состава и текстурных особенностей, причем устанавливается прямая зависимость содержаний бора от количества ювенильных газов [240]. О связи бора с летучей фазой кимберлитов и меймечитов свидетельствует также фракционный анализ его распределения, который показывает наиболее высокие концентрации бора в магматическом цементе кимберлитовых брекчий [39].

Высокий уровень содержаний бора в рассматриваемой группе глубинных по происхождению пород, так же как и

в серпентинитах, бесспорно, свидетельствует о высокой его концентрации в летучей фазе в области магмаобразования. Прорыв такой магмы с больших глубин в верхние холодные зоны земной коры и сравнительно быстрое ее затвердевание способствуют консервации летучих компонентов, и в том числе соединений бора в составе образующихся при этом пород, главным образом в нераскристаллизованной полустекловатой основной массе. Вместе с тем резкое уменьшение внешнего давления при высокой насыщенности магмы летучими вызывает выделение некоторого объема газовой фазы, взаимодействие которой с известковистыми включениями в магматической брекчии приводит к образованию в кимберлитах и меймечитах датолита и данбурита [122, 240].

О выделении бороносных пневматолитовых газов или гидротермальных растворов в апикальной части диатремы свидетельствуют также явления интенсивной турмалинизации как брекчий, заполняющих трубку взрыва, так и вмещающих ее коренных песчаников и глинистых пород, которые были установлены в одном из районов Африки [296]. Следует подчеркнуть, однако, что проявления борной минерализации в связи с ультраосновным магматизмом представляют редкое явление, так как основная масса бора обычно сохраняется в составе самих образующихся пород.

Рассмотренные выше данные показывают, что бор играет существенную роль в составе формирующейся на глубине ультраосновной магмы, с внедрением которой в определенных структурно-тектонических зонах земной коры связано образование соответствующих типов магматических пород. Особенности распределения бора в этих породах в известной мере отражают его поведение в сложных процессах дифференциации и дегазации вещества мантии. В процессе этой дифференциации бор не входит в решетку минералов остаточной тугоплавкой фазы, а накапливается в силикатных расплавах, наиболее обогащенных летучими, и главным образом водой. Об этом свидетельствуют, в частности, такие факты, как обогащение бором зон эндоконтактов массивов ультраосновных пород, обусловленное постмагматическими автometасоматическими процессами их серпентинизации, и особенно высокие концентрации бора в эффузивных фациях ультраосновной магмы, представленных кимберлитами и меймечитами.

Таким образом, следует отказаться от бытующей до сих пор версии о необычности бора для ультраосновной магмы глубинного, подкорового происхождения и признать процессы дифференциации и дегазации вещества мантии одним из важнейших механизмов его мобилизации и миграции в верхние зоны литосферы. Этот вывод находит подтверждение также в особенностях распределения бора в породах, являющихся производными основной магмы.

Родоначальная магма основных пород по своему происхождению является другим крайним продуктом дифференциации глубинного вещества Земли, в противоположность ультраосновному остатку мантии представляющим наиболее легкоплавкую его фазу [52, 187, 473]. Именно в этой связи следует рассмотреть тот факт, что в земной коре основные породы в отличие от ультраосновных встречаются главным образом в эффузивных фациях с резко подчиненным развитием интрузий. Наблюдаемые различия в составе производных основного магматизма некоторые исследователи принимают за свидетельство различий в составе мантии под океанами и континентами [84]. Однако в последнее время все более определенно устанавливается зависимость состава основной магмы от глубины и степени селективного выплавления вещества мантии [172].

Горные породы, генетически связанные с проявлениями основного магматизма, в земной коре представлены важной группой габбро—базальта. В отличие от ультраосновных это существенно полевошпатовые породы, состоящие из сочетания основного плагиоклаза с цветным минералом в различных соотношениях. Последний, так же как и в ультраосновных породах, чаще всего представлен моноклинным или ромбическим пироксеном, нередко роговой обманкой, бурой или зеленой, в редких случаях биотитом. Из второстепенных минералов в составе этих пород часто присутствует оливин.

По относительной распространенности среди магматических образований в общем объеме земной коры основные породы занимают ведущее место [102]. По некоторым подсчетам на их долю приходится более 57% от общей массы земной коры [97]. При этом особенно следует подчеркнуть глобальный характер проявлений основного магматизма, охватывающего области как океанических впадин, так и континентов, на разных этапах развития Земли представленного излияниями огромных масс базальтов и долеритов.

К настоящему времени по содержаниям бора в различных типах основных пород накоплен большой фактический материал. Статистическая обработка имеющихся данных позволяет разбить их на ряд геохимических совокупностей, общие признаки которых определяются, очевидно, особенностями структуры и минерального состава пород.

В табл. 13 приводятся данные о содержаниях бора в неизменных (кайнотипных) породах группы габбро—базальта. Как видно из таблицы, содержания бора в неизменных основных породах, так же как и в глубинных полнокристаллических производных ультраосновной магмы, в общем невелики (1—25 г/т). Постоянство и выдержанность концентраций бора в рассматриваемой группе пород независимо от места и типа их проявления

Содержания бора в неизменных породах группы габбро—базальта *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Гренландия	3	2—4 (3)
США, Калифорния	4	2—5 (3,5)
Кольский полуостров	15	2—7,8 (4,6)
Средняя Азия, Тянь-Шань	31	3,1—5,7 (4,5)
Юго-Западная Африка	1	— (5,0)
Япония	5	3,2—10,0 (5,7)
Стандартная проба	1	— (6,0)
Урал	4	6,0—6,0 (6,0)
Средняя Азия, Гиссарский хребет	11	5,0—7,0 (6,0)
Различные районы мира	23	2,0—15,0 (6,0)
Западная Сибирь	3	4,0—8,0 (6,3)
Приморье	23	— (6,3)
Атлантический океан	7	3,0—10,0 (6,3)
Средняя Азия	41	6,0—8,0 (6,4)
Казахстан	32	3,0—10,7 (7,0)
Атлантический океан	7	2,0—13,0 (7,0)
Стандартные пробы	3	6,0—9,5 (7,5)
Япония	37	2,7—20,7 (7,8)
Чехословакия	21	1,0—20,0 (8,0)
Кольский полуостров	6	— (8,5)
Франция, Мон-Дор	12	1,0—20,0 (8,6)
Восточная Сибирь	19	6,0—13,0 (8,7)
Восточная Сибирь	9	5,0—15,2 (9,0)
Канада	141	5,0—18,0 (9,0)
Северная Америка	2	7,0—15,0 (11,0)
Новая Зеландия	10	5,0—25,0 (11,1)
Стандартная проба	1	(12,0)
Среднее		1—25 (7,5)

* По данным [44, 69, 99, 139, 165, 177, 182, 200, 234, 292, 298, 322, 394, 400, 429, 445, 477, 504, 532, 542, 576].

наглядно выявляется в результатах статистического анализа, которые показывают следующий характер распределения величин содержаний бора:

	В, г/т	n	%
Менее 4	67	14,2
4—11	335	71,0
Более 11	70	14,7

Содержания бора в неизменных породах группы габбро—базальта равны в основном 4—11 г/т, в среднем 7,5 г/т, что совпадает со средним содержанием из 472 анализов. Статистический анализ показывает также, что функция распределения содержаний бора в рассматриваемой группе пород описывается логарифмически нормальным законом и в графической форме выражается диаграммой *a*, представленной на рис. 8.

Следует обратить внимание на близость средних содержаний, а также на большое сходство кривых распределения величин содержаний бора в основных (рис. 8, *a*) и ультраосновных породах (см. рис. 7). Это сходство неслучайно и обусловлено некоторыми общими причинами. Учитывая условия образования неизменных основных пород и особенно их полнокристаллический характер [102], мы предполагаем, что главными причинами являются кристаллохимические особенности породообразующих минералов. Как известно, ни для основных плагиоклазов, обладающих высокой степенью упорядоченности кристаллической

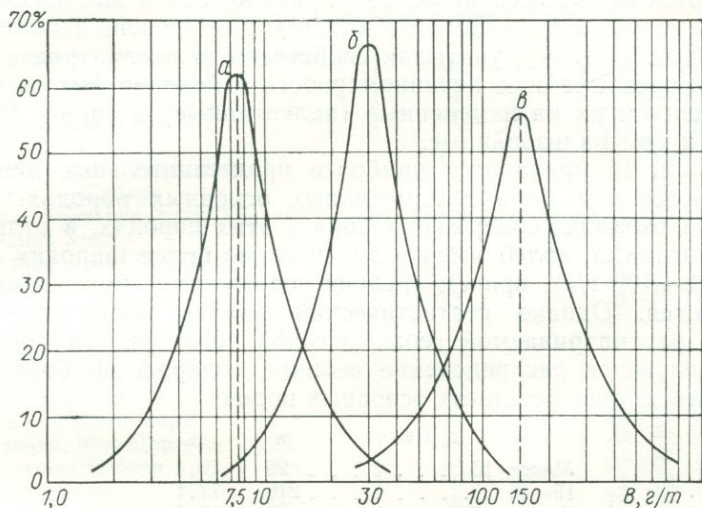


Рис. 8. Распределение бора в основных породах.

a — кайнотипные, *б* — палеотипные, *в* — сильноизмененные.

структуры, ни для пироксенов, составляющих основу рассматриваемой группы магматических пород, вхождение бора в кристаллическую решетку в заметных количествах не характерно [234]. Следовательно, низкие содержания бора в неизменных основных породах, как и в ультраосновных, определяются их минералогическим составом и не могут служить показателями его концентрации в исходной магме. В этом отношении более важную информацию несут палеотипные (измененные) основные породы, а также нераскристаллизованные амигдалоидные их представители.

Как известно, породообразующие минералы, слагающие основные породы, отличаются очень малой устойчивостью и с изменением условий их образования, в особенности в присутствии минерализаторов, нередко подвергаются глубокому преобразованию уже на стадии застывания и кристаллизации магмы. Наиболее характерные изменения в основных породах выражаются

в уралитизации или хлоритизации пироксенов, в серицитизации или сосюритизации плагноклазов с развитием минералов группы эпидота, цонзита, серицита, иногда пренита и др. Когда в составе породы присутствует оливин, отмечаются обычные для него явления серпентинизации, сопровождающиеся образованием минералов группы серпентина, иногда талька. В результате всех этих изменений в составе породы, как видно, появляется ряд таких минералов, структурные особенности которых допускают вхождение в их кристаллическую решетку заметных количеств бора. И действительно, измененные основные породы отличаются от неизмененных, как правило, более высокими его содержаниями, зависящими от характера и степени изменения этих пород. Поэтому, учитывая свойственную рассматриваемым породам чрезвычайную неравномерность изменения, мы условно подразделяем их на измененные (палеотипные) и сильно измененные и минерализованные.

В табл. 14 приводятся наиболее представительные данные по содержаниям бора в измененных основных породах. Как видно из таблицы, содержания бора в этих породах, в отличие от кайнотипных, колеблются в значительно более широких пределах (2—100 г/т), причем средние содержания также заметно изменяются. Однако статистический анализ количественных данных рассматриваемой геохимической совокупности показывает следующее распределение величин содержаний бора, характерное для палеотипных основных пород:

	В, г/т	n	%
Менее 15	29	10,4
15—45	216	77,1
Более 45	35	12,5

Как видно, содержания бора в палеотипных породах группы габбро—базальта равны в основном 15—45, в среднем 30 г/т, что совпадает со средним содержанием из 280 анализов. Функция распределения величин содержаний бора в палеотипных основных породах, строго соответствующая логарифмически нормальному закону, выражается кривой б на рис. 8, которая отличается от кривой для кайнотипных пород только модой.

Значительно меньшим количеством аналитических данных мы располагаем по содержаниям бора в сильноизмененных, разложенных и минерализованных основных породах, тем не менее они весьма показательны для понимания особенностей поведения бора в процессах изменения рассматриваемых пород. При рассмотрении данных табл. 15 обращает на себя внимание резкое возрастание содержаний бора в сильноизмененных и минерализованных основных породах по сравнению с палеотипными, в сущности совершенно аналогичное тому, что происходит при серпентинизации и лиственитизации глубинных ультраосновных пород. Наиболее обычно содержание бора 90—240 г/т (76,4%),

в среднем 165 г/т. Следует отметить, что функция распределения величин содержаний бора в рассматриваемых породах довольно точно описывается логарифмически нормальным законом и в графической форме выражается кривой *v*, представленной на рис. 8, которая совершенно аналогична кривой для палеотипных пород и отличается от нее только модой.

ТАБЛИЦА 14

Содержания бора в измененных (палеотипных) основных породах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Курильские острова, о. Кунашир	15	2—28 (17)
Центральный Казахстан	30	13,2—26,6 (18,4)
Камчатка	3	15—26 (19)
США, Калифорния	4	16—30 (21,5)
Тихий океан	3	15—30 (21,7)
Средняя Азия, Тянь-Шань	57	9,5—37,2 (21,9)
Восточная Сибирь	5	9,5—34 (22,4)
Новая Британия, вулк. Улавун	3	15—30 (24,3)
Средний Урал	9	20—30 (25,0)
Средняя Азия, Тянь-Шань	40	— (26,1)
Атлантический океан	6	10—60 (27,5)
Канада	12	19—49 (27,9)
Аляска	3	15—50 (28,3)
Япония	7	20—34 (28,3)
Западная Шотландия	1	— (30)
США, Гринвилл	3	15—50 (31,7)
Разные районы мира	4	20—60 (31,8)
Франция, Мон-Дор	3	30—40 (33,3)
Восточная Сибирь	16	21—90 (34)
Чехословакия	5	5—70 (34,6)
Тихий океан	5	15—70 (38,2)
США, Калифорния	8	15—100 (39)
США, Нью-Джерси	6	20—70 (40)
США, Калифорния	11	30—70 (44,5)
Атолл Мидуэй	1	— (50)
США, Мичиган	20	20—100 (65)
Среднее		2—100 (30)

* По данным [91, 99, 139, 165, 180, 200, 234, 240, 299, 301, 383, 394, 416, 429, 435, 477, 504, 517, 543, 562, 577, 599].

Таким образом, при рассмотрении особенностей распределения бора в основных породах, как и в случае ультраосновных, мы наблюдаем одно и то же явление: для неизменных полнокристаллических пород характерны низкие содержания бора с очень узкими пределами колебаний, а для измененных характерны значительно более высокие содержания с весьма широкими пределами колебаний. Эта общая закономерность в поведении бора при формировании как глубинных ультраосновных, так и различных типов основных пород независимо от места их

проявления в земной коре, как нам представляется, может быть обусловлена только аутометасоматическими процессами изменения, связанными с воздействием на породы собственных постмагматических растворов, несущих соответствующие концентрации бора.

ТАБЛИЦА 15

Содержания бора в сильноизмененных и минерализованных основных породах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Центральный Казахстан	9	— (85)
Восточный Саян	12	— (90)
США, Калифорния	2	— (100)
Океаническое дно	2	100—130 (115)
Восточная Сибирь	1	— (120)
Урал	33	70—186 (133)
США, Нью-Джерси	1	— (140)
Северо-Восток СССР	7	— (144)
США, Западные штаты	6	130—220 (163)
Франция, Мон-Дор	4	145—210 (166)
Мичиган	2	— (200)
Урал	5	— (230)
Средняя Азия	16	156—390 (260)
Румыния	6	30—950 (390)
Среднее		30—950 (165)

* По данным [91, 99, 139, 147, 181, 200, 298, 301, 327, 383, 429, 559, 599].

Ведущая роль в региональном проявлении указанной закономерности процессов аутометасоматического изменения основных пород и высокие концентрации бора, связанные с основным магматизмом, подтверждаются многими фактами. Об этом свидетельствуют прежде всего высокие содержания бора в измененных базальтах океанических областей, достигающие 50—140 г/т [327, 435, 577], которые не могут быть объяснены никакими другими факторами, кроме воздействия собственных постмагматических растворов или эманаций глубинного происхождения, обогащенных летучими соединениями бора. В области континентальной коры классическим примером могут служить особенности поведения бора в процессе кристаллизации мощной пластовой гиабиссальной интрузии долеритов в штате Нью-Джерси, США, в которой наиболее высокие содержания бора (70—140 г/т) тяготеют к породам, наиболее обогащенным летучими, а также к породам верхней, наиболее интенсивно измененной аутометасоматическими процессами части силла [341, 599]. О высокой концентрации бора в основных магмах и его связи с летучей фракцией свидетельствуют также его высокие содержания в нераскристаллизованных амигдалоидных базаль-

тах (200 г/т) [301], которые были законсервированы вместе с летучей фазой в растворенном состоянии в составе стекловатой массы вследствие быстрого охлаждения и затвердевания потоков лав основной магмы.

О высокой насыщенности бором летучей фазы основных магм свидетельствуют региональные по широте распространения и нередко огромные по масштабам проявления борной минерализации, генетически связанной с основным магматизмом. Здесь прежде всего следует отметить хорошо известные по своей генетической связи с диабазами и траппами проявления датолитовой минерализации, развивающейся по зонам интенсивного изменения основных пород под воздействием собственных постмагматических растворов. Классический пример данного типа борной минерализации — месторождение Уэстфилд в штате Массачусетс, США, открытое в 1905 г. [412, 620], детально описанное Е. Шенноном [537] и служившее на протяжении многих лет поставщиком прекрасных кристаллов датолита во все музеи мира [538]. Не менее примечательны проявления датолитовой минерализации в диабазах района Сильвэ Хабэ в Канаде, изредка с данбуритом [568]. Широкие проявления датолитовой минерализации в последние годы были выявлены в связи с трапповой формацией Сибирской платформы [10, 11, 85, 239]. Многочисленные мелкие проявления датолитовой минерализации отмечались в диабазах близ Радотина в Богемии [588], в горах Гарца [535], в Крыму [153], в габбро и диабазах офиолитового комплекса Италии в районе Эмилии [356] и Лигурии [497]. Борная минерализация была установлена также в районе Ламбертвилля в генетической связи с упоминавшейся уже гипабиссальной пластовой интрузией долеритов в штате Нью-Джерси, США, особенностью которой является обилие аксинита при подчиненном развитии датолита и турмалина [580]. Наконец, особое внимание следует обратить на многочисленные борные месторождения вулканогенно-осадочного типа, образование которых находится в генетической связи с проявлениями основного магматизма в поздние и конечные этапы развития альпийских подвижных поясов [79].

Бор в процессе дифференциации вещества мантии накапливается в составе выплавляемой на глубине основной магмы и в больших количествах выносится на поверхность. Характерно при этом, что в условиях открытой системы в процессе кристаллизации основных пород он не входит в заметных количествах в решетку порообразующих минералов, а в виде летучих соединений остается в составе отделяющейся летучей фазы, участвует в процессах аутометасоматического изменения эндоконтактов с образованием различных боросиликатов или при благоприятных условиях выносится на поверхность и осаждается в виде боратов, образуя борные месторождения вулканогенно-осадочного типа.

Среди производных легкоплавких силикатных фаз, выплавляемых из подкорового вещества, важное место занимают породы группы диорита—андезита. Они непосредственно прилегают к породам группы габбро—базальта и нередко связаны с ними постепенными переходами, так что не всегда представляется возможным их четкое разграничение. Однако типичные породы группы диорита—андезита по химическому составу в общем являются более кислыми, чем породы группы габбро—базальта, а в минеральном составе это различие выражается главным образом в характере плагиоклаза и в соотношении с ним цветных минералов [102, 149]. Для этой группы пород, так же как и для пород группы габбро—базальта, характерно резкое преобладание эффузивных представителей над интрузивными, причем для многих районов отмечается особенно тесная связь между андезитами и базальтами [102]. В количественном отношении андезиты наравне с базальтами являются самыми распространенными вулканическими породами. Однако пространственно проявления андезитового вулканизма ограничены главным образом геосинклинальными зонами.

Следует сказать, что проблеме андезитов уделяется большое внимание именно в связи с особенностями их химического состава и структурно-тектонического положения в земной коре. Связь андезитов с подвижными поясами и огромные по масштабам излияния андезитовых лав в этих областях, а также в областях современных островных дуг заставляют признать существование самостоятельной магмы андезитового состава, выплавляемой в процессе дифференциации глубинного вещества Земли. Отличительными признаками этой магмы в сравнении с базальтовой являются, в частности, более высокое содержание в ней летучих, и прежде всего воды, а также преобладание сернистых газов над галоидными [25, 102, 160]. С андезитовыми вулканическими комплексами обычно ассоциируют породы как более основного, базальтового, так и более кислого, риолито-дацитового, состава. Указанные породы в значительной своей части, по-видимому, являются производными этой андезитовой магмы.

По содержаниям бора в породах группы диорита—андезита накоплен большой фактический материал. При статистической обработке этого материала выявляются две геохимические совокупности, соответствующие кайнотипным и палеотипным породам.

В табл. 16 приводятся данные по содержаниям бора в полнокристаллических, мало измененных или кайнотипных породах группы диорита—андезита. Как видно из таблицы, содержания бора в рассматриваемой группе пород в общем заметно выше, чем в соответствующих породах группы габбро—базальта.

Статистический анализ количественных данных показывает, что наиболее обычными являются содержания бора 8—22 (77,6% всех анализов), в среднем 15 г/т, что совпадает со средним содержанием из 264 анализов. Характерно, что функция распределения величин содержаний бора в рассматриваемой группе пород, описываемая логарифмически нормальным законом, на рис. 9, кривая *a*, совершенно аналогична кривой их распределения в породах группы габбро—базальта (см. кривую *a* на рис. 8) и отличается от нее только модой.

ТАБЛИЦА 16

Содержания бора в кайнотипных породах группы диорита—андезита *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
США, Калифорния	5	2—20 (11,4)
Горный Алтай	59	6—15 (11,9)
Франция, Мон-Дор	21	1—45 (12,6)
Стандартная проба	1	— (13,0)
США, Новая Мексика	18	10—20 (13,0)
Камчатка	5	8—30 (13,6)
США, Нью-Мексико, Аризона	18	10—30 (14,0)
Северо-Восток СССР	15	5—21 (14,4)
США, Калифорния	8	7—20 (14,6)
Восточная Сибирь	17	5—26 (15,3)
США, Монтана	3	10—30 (17,0)
Разные страны	14	3,5—30 (17,2)
Средняя Азия, Тянь-Шань	68	8—51 (18,8)
США, Калифорния	6	10—50 (22,0)
Новая Зеландия	6	10—40 (22,0)
Среднее		1—51 (15,0)

* По данным [165, 177, 180, 205, 234, 271, 292, 322, 429, 477, 478, 548].

Следует подчеркнуть, что более высокие содержания бора в андезитах по сравнению с базальтами отмечаются в качестве примечательной особенности пород андезитового комплекса Курило-Камчатского вулканического пояса [75]. Это подтверждается также частым нахождением сассолина H_3BO_3 среди сублиматов, связанных только с излияниями андезитов. Сассолин отмечался, в частности, на андезитовых куполах Камчатки [83, 100, 209] и на некоторых вулканах Японии [486, 544]. Не вызывает сомнений генетическая связь всех известных в Южной Америке борных месторождений вулканогенно-осадочного типа с андезитовым магматизмом складчатого пояса. В этом отношении особенно примечательна генетическая связь озерных боратных месторождений Аргентины (саларов) с самыми молодыми андезитовыми вулканами [619].

Таким образом, более высокий уровень содержаний бора в породах группы диорита—андезита по сравнению с базальтоидными

породами может рассматриваться как следствие обогащения андезитовой магмы летучей фазой, на что уже указывалось выше. Петрологически это обусловлено тем, что для андезитов в отличие от базальтов чаще характерно присутствие нераскристаллизованной основной массы [102], которая и является в этих породах главным носителем бора.

Отмеченные выше особенности и связь бора с летучей фазой подтверждаются также его концентрациями в измененных (палеотипных) породах группы диорита—андезита, главным образом в андезитовых порфиритах. В табл. 17 приводятся

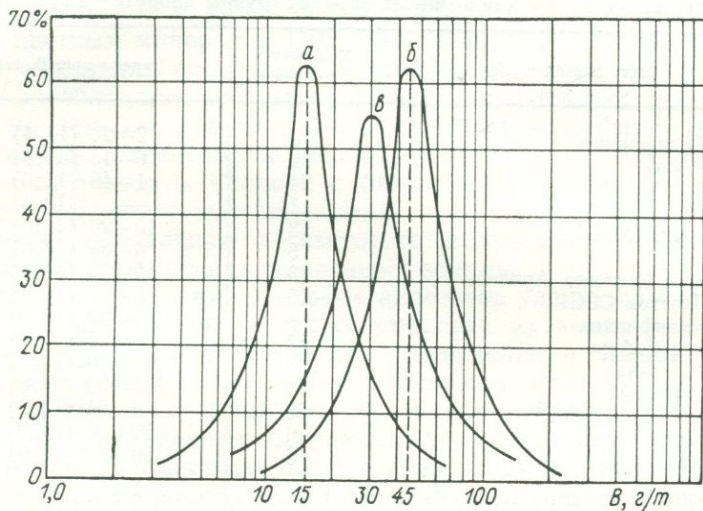


Рис. 9. Распределение бора в породах группы диорита—андезита.

a — кайнотипные, *б* — палеотипные, *в* — кислые дифференциаты.

данные о содержаниях бора в этой группе пород. Как видно из таблицы, содержания бора в измененных породах рассматриваемой группы отличаются от всех ранее рассмотренных данных, в том числе и по палеотипным породам группы габбро—базальтов. По данным статистического анализа наиболее обычными являются содержания бора 26—64 (75% всех анализов) в среднем 45 г/т. Функция распределения величин содержаний бора в данной геохимической совокупности отвечает логарифмически нормальному закону и в графическом выражении имеет вид кривой *б* на рис. 9. Сравнение кривых, представленных на рис. 8 и 9, показывает их большое сходство, что отражает однотипный характер распределения величин содержаний бора в каждой геохимической совокупности, которые отличаются друг от друга только набором величин и модой.

Содержания бора в палеотипных породах группы диорита—андезита *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Средняя Азия, Кураминский хребет	6	16—31 (26)
Приморье	1	— (30)
Казахстан	6	20—60 (35)
США, Калифорния	16	27—50 (35,4)
Горный Алтай	34	26—88 (40)
Средняя Азия, Тянь-Шань	143	20—71 (41)
Восточная Сибирь	7	32—62 (42)
Северо-Восток СССР	11	22—91 (43)
Урал	5	20—60 (44)
Западная Шотландия	2	30—60 (45)
Урал	66	28—79 (50)
Восток СССР	20	10—140 (52)
Франция, Мон-Дор	3	115—125 (120)
Среднее		10—140 (45)

* По данным [139, 165, 177—182, 205, 225, 429, 548].

ЭФФУЗИВНЫЕ ПОРОДЫ РЯДА РИОЛИТА—ДАЦИТА

С андезитовыми формациями, наиболее мощно проявляющимися вдоль орогенических поясов, подвижных окраин континентов и островных дуг, в подчиненном количестве ассоциируются обычно более кислые породы ряда риолита—дацита, которые генетически тесно связаны с андезитовым магматизмом [137]. По минералогическому составу это существенно кварцево-полевошпатовые породы, которые представлены многочисленными разновидностями. По общей распространенности в земной коре эти породы значительно уступают породам группы диорита—андезита или габбро—базальта и составляют около 12% объема всех изверженных пород [102]. Большой интерес представляют особенности распределения содержаний бора в кислых дериватах, тесно связанных с андезитовыми формациями.

Данные о содержаниях бора в породах ряда риолита—дацита приводятся в табл. 18. Как видно из таблицы, содержания бора в рассматриваемых породах колеблются от 3,6 до 100 г/т. Однако наиболее часто встречаемые содержания 15—45 г/т (73,6% всех анализов), в среднем 30 г/т. Таким образом, по характеру распределения величин содержаний бора, а также и по среднему содержанию рассматриваемые образования занимают промежуточное положение между кайнотипными и палеотипными породами группы диорита—андезита. Очень наглядно указанное положение вырисовывается в графической форме. Как видно из кривой *в* на рис. 9, функция распределения величин содержаний бора в породах ряда риолита—дацита хорошо

вписывается между двумя указанными типами пород, отражая, по-видимому, существующие между ними генетические связи. Главными носителями бора в этих породах являются нераскристаллизованная основная масса или измененные полевые шпаты в фенокристах.

ТАБЛИЦА 18

Содержания бора в эффузивных породах ряда риолита—дацита, связанных с андезитовыми формациями *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Франция, Мон-Дор	3	5—27 (13)
Восточная Сибирь	3	7—21 (16)
Северо-Восток СССР	16	3,6—38 (17,5)
США, Западные Штаты	5	8—30 (20)
Новая Зеландия	8	11—31 (21)
США, Нью-Мексико	43	15—70 (24,5)
США, Колорадо	6	10—40 (27)
Восток СССР	35	11—68 (28)
Приморье	4	10—45 (29)
Восток СССР	14	9—70 (29,5)
США, Невада	1	— (30)
Курильские острова, Кунашир	5	13—45 (31)
США, Калифорния	3	22—40 (31)
США, Калифорния	116	10—100 (32)
США, Нью-Мексико, Аризона	43	10—100 (35)
Средиземноморье	5	10—80 (38)
Италия	38	4—87 (42)
США, Калифорния	8	20—100 (45)
США, Невада	4	30—100 (75)
Среднее		3,6—100 (30)

* По данным [23, 165, 205, 241, 272, 322, 383, 429, 476, 540].

ЩЕЛОЧНЫЕ ОСНОВНЫЕ И УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ

Очень интересную в генетическом и геохимическом отношении группу пород представляют щелочные основные и ультраосновные (ультращелочные) породы. В общем объеме земной коры эти породы занимают ничтожную долю [102], однако они несут важную информацию о процессах дифференциации глубинного вещества [60, 242, 434], и поэтому большой интерес представляет рассмотрение особенностей поведения бора в этих процессах и характера его распределения в щелочных породах.

Систематические исследования содержания бора в щелочных породах были начаты в самые последние годы, и наши знания в этом отношении находятся еще в стадии накопления фактического материала. Однако обобщение и статистический анализ уже имеющихся количественных данных совершенно отчетливо показывают бимодальный характер распределения величин со-

держаний бора, что позволяет и здесь искать критерии для обоснованного выделения среди них определенных геохимических совокупностей.

Несмотря на известную ограниченность количественных данных по отдельным массивам щелочных пород, по различным типам этих пород и фазам их становления, бесспорно, что содержание бора в породах рассматриваемого магматического комплекса зависит от степени раскристаллизации и постмагматических изменений этих пород, а также от фазы внедрения магматического расплава и степени насыщенности его летучими. В соответствии с этим по характеру распределения величин содержания бора в отдельных геохимических совокупности выделяются следующие породы: 1) мало измененные полнокристаллические, 2) нераскристаллизованные эффузивные и измененные интрузивные, 3) жильные и пегматоидные щелочные. Каждая из совокупностей характеризуется своим набором величин содержания бора, а также особенностями их распределения.

Данные о содержаниях бора в малоизмененных полнокристаллических щелочных основных и ультраосновных породах приводятся в табл. 19. Как видно из таблицы, содержания бора в рассматриваемых породах в общем невелики и близки к таковым в неизмененных базальтоидных породах (см. табл. 13). Это сходство обусловлено кристаллохимическими свойствами главных породообразующих минералов, не допускающими вхождения в их кристаллическую решетку значительных количеств бора. Наиболее часто встречаемые содержания бора 4—14 г/т (71,1% всех анализов). Функция распределения величин содержания бора в данной геохимической совокупности находится в соответствии с логарифмически нормальным законом и графически выражается кривой *a* на рис. 10. Мода этой кривой совпадает со средним содержанием бора (8,6 г/т), очень близким к таковому в кайнотипных основных породах. Небольшое отклонение согласуется с более высоким содержанием летучих в щелочных магмах [242, 358].

ТАБЛИЦА 19

Содержания бора в малоизмененных полнокристаллических щелочных основных и ультраосновных породах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Восточная Сибирь	9	3—7 (4,8)
«Хибинская генеральная»	3	3,1—9,6 (6,8)
Южная Гренландия	25	1—35 (8,5)
Восточная Сибирь	44	1—33 (10,0)
То же	9	5—40 (13,0)
Среднее		1—40 (8,6)

* По данным [69, 76, 118, 163, 217].

Данные о содержаниях бора в нераскристаллизованных эффузивных или в более широко распространенных в природе измененных глубинных щелочных основных и ультраосновных породах представлены в табл. 20. В этой геохимической совокупности, как видно из таблицы, содержания бора колеблются от 1 до 130, в среднем 20 г/т. Наиболее часто встречаемые содержания бора 10—30 г/т, на долю которых приходится 144,

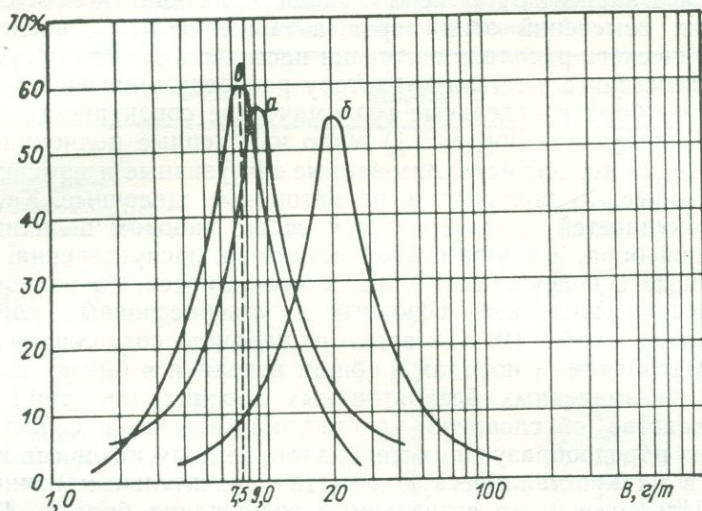


Рис. 10. Распределение бора в щелочных основных породах и в метаморфических эклогитах и амфиболитах.

а — щелочные полнокристаллические, *б* — щелочные измененные, *в* — эклогиты и амфиболиты.

ТАБЛИЦА 20

Содержания бора в эффузивных и измененных интрузивных щелочных основных и ультраосновных породах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
СССР, Тянь-Шань	75	8—32 (16)
Кольский полуостров	19	1—38 (16,5)
США, Арканзас	22	10—40 (19)
Восточная Сибирь	6	6—44 (20,5)
Франция, Мон-Дор	17	1—75 (22)
Италия	47	7—54 (25)
Армения и Казахстан	14	3—130 (34)
Среднее		1—130 (20)

* По данным [70, 178, 329, 429].

или 72% всех анализов. Функция распределения величин содержаний бора и в данной геохимической совокупности соответствует логарифмически нормальному закону и по форме кривой брис. 10 аналогична предыдущей, от которой отличается только модой. Более высокий уровень содержаний бора в породах, представляющих данную геохимическую совокупность, связан с более высокой концентрацией в них летучих и с появлением в составе этих пород примеси минералов, допускающих вхождение в их кристаллическую решетку заметных количеств бора.

В многофазных интрузивных щелочных породах бор накапливается в самых поздних, наиболее обогащенных летучими легкоплавкими фазах [74], и в особенности в пегматитах. Так, например, в последних, по имеющимся данным [76, 217, 329], содержания бора колеблются в очень широких пределах, от 8 до 400 г/т, и среднее из 31 анализа составляет 75 г/т. Это обусловлено тем, что на поздних стадиях щелочного метасоматоза бор концентрируется в решетке слоистых силикатов, а также минералов группы бритолита, пирохлора, фенакита, гадолинита и др. [163, 484]. Кроме того, в щелочных породах поздних фаз, а также в пегматитах нередко выделяются собственные борные минералы, свойственные только этим породам, типа меланоцериита, каппелинита, гамбергита, норденшельдита, гомилита и др. [163, 282].

О высокой степени насыщенности щелочных магм бором и его связи с летучей фазой могут свидетельствовать продукты недавней и современной вулканической деятельности на территории Италии. Так, в щелочных лавах и туфах многочисленных вулканических куполов на Флегрейских Полях содержания бора колеблются от 10 до 225 г/т, а среднее из 121 анализа 53 г/т [566]. Исключительно высокие содержания бора были установлены в продуктах извержения вулканов Альбани, Вико и Чимино, расположенных к юго-востоку и северо-западу от Рима. Как показали исследования, в лавах этих вулканов, представленных лейцититами, нефелинитами и чиминитами, содержания бора колеблются от 10 до 460 г/т и среднее арифметическое из 41 анализа составляет 130 г/т [566]. Еще более высокие содержания бора устанавливаются в богатых летучими туфах и туфолавах этих вулканов. В указанных породах содержания бора колеблются в очень широких пределах, от 10 до 950 г/т, а среднее из 94 анализов — почти 170 г/т.

Фракционный анализ одной пробы вулканического туфа из района вулкана Чимино показал, что главным носителем бора в этой породе является стекловатая фаза. В самом деле, в кристаллических фазах пробы, представленных санидином, плагиоклазом, биотитом и авгитом, содержания бора 10—46 г/т, а в стекловатой фазе (около $\frac{1}{3}$ объема породы) 420 г/т, т. е. на порядок выше [566]. С высокой концентрацией летучих и бора в продуктах извержения рассматриваемых вулканов

связаны явления скарнирования обломков доломита, находящихся в туфобрекчиях, с образованием в них борных минералов группы людвигита—вонсенита [266], а местами данбурита и турмалина [566].

Таким образом, бор является характерным элементом формирующихся в области верхней мантии магм независимо от их состава, причем концентрация бора в силикатных расплавах находится в тесной зависимости от содержания в них летучей фазы. В частности, в щелочных, особенно в андезитовых магмах, более богатых летучими, концентрация бора выше, чем в недифференцированных базальтоидных магмах. Весьма примечательно при этом, что во всех случаях в процессе кристаллизации магмы бор не входит в кристаллическую решетку породообразующих минералов, а вместе с другими летучими компонентами накапливается в поздних легкоплавких магматических фазах, в особенности в пегматитовых расплавах и постмагматических флюидах, продукты кристаллизации которых отличаются высокими концентрациями бора. Этими же особенностями поведения бора объясняется, в частности, его заметная концентрация в эндоконтактных зонах магматических пород, измененных автометасоматическими процессами.

ЭКЛОГИТЫ И АМФИБОЛИТЫ

Наши знания о распределении бора в эклогитах и амфиболитах довольно скудны и проводившиеся до сих пор исследования не охватывают всего многообразия их генетических типов. Однако и полученные уже результаты представляют большой интерес. Приведенные в табл. 21 данные удивительно точно повторяют картину распределения бора в неизмененных основных породах (см. табл. 13), причем не только по пределам колебаний, частоте встречаемости или среднему арифметическому, но и по функции распределения величин содержания бора как в тех, так и в других породах (рис. 10, кривая *в*). Указанная аналогия будет вполне понятной, если учесть, что по происхождению все исследованные на содержания бора эклогиты и сопровождающие их амфиболиты, представленные в табл. 21, являются метаморфическими и в этом отношении составляют, следовательно, единую геохимическую совокупность. Низкий уровень содержания бора в этой группе пород определяется минеральным составом [269] и вполне согласуется с их метаморфическим происхождением из основных пород в условиях закрытости системы.

В заключение следует отметить, что систематических исследований распределения бора в других генетических типах эклогитов до сих пор не производилось. Однако заслуживают внимания полученные в последнее время результаты единичных анализов эклогитов магматического происхождения, которые были встречены в виде включений в кимберлитах Якутии, осо-

Содержания бора в эклогитах и амфиболитах *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Эклогиты		
Польша, Нова Виешь	68	3—8 (4,8)
ФРГ, Фихтельгебирге	3	11—17 (13)
Южная Африка	1	— (2,0)
ФРГ, Северо-Восточная Бавария	20	3—29 (12)
Амфиболиты		
Польша, Нова Виешь	50	3—10 (5,9)
ФРГ, Северо-Восточная Бавария	24	3—21 (11,6)
СССР, Салаир	3	— (6)
СССР, Приморье	3	— (8,6)
Япония	8	4,5—12,5 (7,4)
Финляндия	4	1—31 (10)
Аляска	3	10—15 (11,7)
Среднее		1—31 (7,5)

* По данным [139, 269, 290, 361, 528].

бенно богатых летучими [240]. Как показали исследования [65], среднее содержание бора в этих породах по данным 5 анализов 110 г/т, т. е. того же порядка, что и в кимберлитах Сибирской платформы (см. табл. 12). Эти данные, как видим, не противоречат представлению о ведущей роли летучей фазы в процессах миграции и концентрации бора в различных образованиях земной коры.

Весь рассмотренный выше материал неоспоримо свидетельствует о том, что вместе с частичным или полным выплавлением силикатной фазы происходит дегазация подкорового вещества, продукты которой непременно сопровождают вулканические явления на земной поверхности и магматические процессы на глубине. Теперь посмотрим, как ведет себя бор в составе летучей фазы, парагенетически тесно связанной с проявлениями магматизма и вулканизма, но, по существу, являющейся составной частью первичного вещества Земли и одним из важнейших продуктов дифференциации и дегазации вещества верхней мантии.

ЛЕТУЧАЯ ФРАКЦИЯ И ЕЕ КОНДЕНСАТЫ

В процессе дифференциации первичного вещества Земли на оболочки в летучую фракцию обособляются главным образом такие химические элементы или их соединения, которые в термодинамических условиях земной коры и на поверхности могут находиться в газообразном или жидком состоянии. К ним

относятся прежде всего все инертные газы, а также легкие элементы из группы неметаллов. Наиболее характерными летучими соединениями последних в земных условиях являются H_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , H_2S , SO_2 , HF , HCl , H_3BO_3 , BF_3 , SiF_4 . Следует подчеркнуть, что именно эти химические элементы и формы их соединений устанавливаются в составе высокотемпературных газов, которые в относительно наименее измененном виде выносятся на поверхность Земли вместе с основными магмами глубинного происхождения [26, 160].

Основываясь на результатах многочисленных исследований и систематических наблюдений, а также на ряде обобщений [24, 25, 46, 160, 311, 393, 460, 615], можно сказать, что по составу летучая фракция представляет собой, по существу, перегретый водяной пар, несущий сравнительно небольшую по объему примесь других активных газов и летучих соединений. В большинстве случаев водяной пар составляет более 90% всего объема газов, выделяющихся как в пароксизмальный, так и в длительный поствулканический период. Следовательно, с физико-химической точки зрения водяной пар можно рассматривать как растворитель летучих, концентрация которых будет определяться термодинамическими условиями.

Среди других активных газов, входящих в состав летучей фракции, на первом месте стоят газы группы углерода: CO_2 , CO , CH_4 . На их долю обычно приходится более 90% от общего объема активных газов, причем чаще преобладает углекислый газ, особенно при низких температурах. Следующими по распространенности после углерода являются газообразные соединения серы: H_2S , SO_2 , SO_3 , COS . В поверхностных условиях относительная концентрация этих газов определяется химическими реакциями типа $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$ и $M^{2+} + H_2S \rightarrow MS + 2H^+$ [393]. В высокотемпературных газах (в надкритической области) характерными летучими компонентами активных газов являются HCl и HF , исчезающие при конденсации паров воды. Все другие летучие соединения, а также благородные газы составляют незначительную долю всего объема выделяющихся паров и газов.

Существенной особенностью химии и геохимии летучей фракции на высокотемпературной стадии в условиях понижения давления является присутствие в ее составе свободных кислых газов: HCl , HF , H_2S , SO_2 , CO_2 , H_3BO_3 . При снижении температуры в области конденсации водяных паров с этими газами формируются кислые гидротермальные растворы, которые активно реагируют с окружающими породами [160]. Интересно проследить поведение бора в этих процессах.

Бор является постоянной и важной составной частью летучей фракции на всех стадиях ее существования. Это объясняется свойствами атома бора, склонного к образованию молекулярных соединений типа BCl_3 , BF_3 , H_3BO_3 , способных лететь с парами

воды [345, 572], или низкозарядных комплексных анионов типа $(BF_4)^-$, $[B(OH)_4]^-$, дающих с металлами легко растворимые соли. Формы нахождения бора в составе летучей фракции определяются термодинамическими условиями их стабильности и поэтому изменяются в зависимости от температуры. В области высоких температур, при которых ортоборная кислота становится малоустойчивой, особенно в присутствии фтора, наиболее вероятной формой существования и переноса бора, очевидно, будет главным образом BF_3 . Об этом свидетельствуют многие факты, и прежде всего нахождение в высокотемпературных зонах Везувия фтороборатов щелочных металлов $Na(BF_4)$, $K(BF_4)$ [288], а также присутствие борфтористоводородной кислоты $H(BF_4)$ как в искусственных конденсатах горячих фумарольных газов [489], так и в естественных выделениях аморфного кремнезема из высокотемпературных вулканических газов [624]. С понижением температуры при взаимодействии с парами воды фториды бора подвергаются гидролизу с обычным в этом случае образованием ортоборной кислоты, высокая концентрация которой отмечается выделениями сассолина в сублиматах фумарол и сольфатар на многих вулканах [83, 209, 486, 544].

Нахождение летучих соединений бора в составе вулканических газов уже давно обратило на себя внимание. Производственной практикой еще в прошлом веке было показано, что с вулканическими газами на поверхность выносятся такие количества бора, которых было достаточно для организации промышленного извлечения борной кислоты [274]. Однако эта связь бора с вулканическими газами была установлена лишь качественно, если не считать единичных анализов некоторых фумарольных газов. С количественной стороны указанная связь была освещена лишь в самое последнее время, когда на ряде действующих вулканов были организованы систематические исследования состава летучей фракции и содержания в ней бора.

Как видно из табл. 22, абсолютные содержания бора в высокотемпературных вулканических газах, достигающих земной поверхности, колеблются от 4 до 88, в среднем 30 г/т. Относительные содержания бора довольно постоянны независимо от абсолютных его концентраций и, что особенно важно подчеркнуть, близки по значениям во всех исследованных вулканических областях. В газах большинства вулканов $B:Cl$ изменяется мало (0,013—0,032) и только в газах вулкана Насудакэ заметно отклоняется (в среднем 0,058). Отмеченные особенности флуктуаций относительных содержаний бора свидетельствуют об однородности состава летучей фракции в области генерации и колебания абсолютных концентраций компонентов активных вулканических газов объясняются только процессами разбавления их растворителем, в данном случае водяным паром, одним из наиболее летучих компонентов глубинного вещества Земли.

Примечательно также, что для этой весьма подвижной и реакционной системы, которая, казалось бы, должна отличаться

ТАБЛИЦА 22

Содержание бора в вулканических газах и их конденсатах *

Вулкан	Количество анализов	Содержание В, г/т	Cl, г/т	В : Cl
Камчатка				
Шевелуч	3	25—42 (31)	1506	0,021
"	36	8—75 (34)	2540	0,013
"	2	46—88 (67)	4000	0,017
Мутновский	3	9—73 (37)	1456	0,025
Авачинский	2	12—68 (40)	1275	0,031
Курильские острова				
Парамушир	2	20—38 (29)	1915	0,015
Кунашир	2	8—12 (10)	646	0,015
"	2	31—32 (32)	1211	0,026
Японские острова				
Татеяма	5	5—28 (16)	1315	0,012
Шовашинзан	30	4—36 (13)	836	0,016
"	37	7—23 (19)	778	0,024
"	3	6—42 (27)	843	0,032
Насудаке	42	19—81 (48)	820	0,058
Новая Зеландия				
Вайракей	1	(18)	1220	0,015
"	1	(26)	1927	0,013
Среднее		4—88 (30)	1500	0,020

* По данным [24, 25, 83, 110, 255, 446, 482, 563 и др.].

неконтролируемой изменчивостью состава, устанавливается вполне закономерное распределение содержаний бора, близкое к логарифмически нормальному. Наряду с постоянством относительных содержаний бора это очень важный момент, который позволяет рассматривать летучую фракцию, по-видимому, не только по содержаниям бора, но и в генетическом отношении в качестве единой геохимической совокупности. Статистический анализ имеющихся количественных данных показывает, что наиболее часто встречаемые содержания бора в высокотемпературных вулканических газах 10—60 г/т (79,0% всех анализов) и только 10,5% приходится на содержания менее 10 и более 60 г/т.

Такое распределение содержаний бора в летучей фракции обусловлено, очевидно, общими законами растворимости его

летучих соединений в перегретом водяном паре, связь которых с изменениями термодинамических условий еще только начинает выясняться [200, 237]. Но два вывода из рассмотренного материала уже можно сделать. Во-первых, летучая фракция является важным носителем бора на всем пути ее миграции в земной коре, от области генерации в верхней мантии до поверхности Земли. Во-вторых, на всем этом пути концентрация летучих соединений бора в составе паров и газов находится на уровне их насыщения. Об этом свидетельствуют, в частности, высокие концентрации бора в измененных или обогащенных летучими глубинных ультраосновных породах, повышенные концентрации бора в измененных, палеотипных основных и промежуточных породах, а также проявления борной минерализации в зонах сильного изменения этих пород, которые несут ясные следы воздействия летучей фракции. О том же свидетельствуют, наконец, выделения борных минералов непосредственно из горячих газов, в сублиматах фумарол и сольфатар на многих ныне действующих вулканах.

Летучая фракция, которая обособляется в процессе дифференциации и дегазации глубинного вещества Земли, благодаря своим физическим и химическим свойствам, а также масштабам проявления занимает особое место в геологической истории нашей планеты. С одной стороны, с зонами движения летучей фракции к поверхности связаны изменения величины теплового потока и региональные изменения состава и структуры земной коры [125, 157]. С другой стороны, по современным представлениям эта фракция является наиболее вероятным источником основной массы вещества атмосферы и гидросферы, составляющих самые внешние оболочки Земли [48—53, 106, 473].

С появлением и развитием атмосферы и гидросферы, коренным образом изменивших лик нашей планеты, возникли новые циклы миграции и дифференциации вещества земной коры, связанные с процессами гипергенеза. И вот здесь мы должны перейти к рассмотрению одной из интереснейших и вместе с тем наименее изученных сторон геохимии бора, особенностей его миграции и концентрации в поверхностных условиях, в термодинамических условиях гипергенной зоны. Поскольку все поверхностные циклы миграции бора так или иначе связаны с историей формирования и существования природных вод, естественно прежде всего обратиться к анализу его поведения в составе различных генетических классов вод, составляющих водный баланс гидросферы Земли.

ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

Гравитационные воды на нашей планете составляют обособленную геосферу — сложную систему различных типов природных вод, находящихся в динамическом равновесии. В чистом виде в природе вода встречается редко и обычно представ-

лена различными по составу растворами. В связи с многообразием условий нахождения и летучестью воды естественным свойством этих растворов является большая изменчивость химического состава и концентрации, которые и служат обычно основой классификаций природных вод. Следует подчеркнуть, однако, что для наших целей важны не столько химические типы вод и их многочисленные разновидности, сколько отдельные генетические классы природных вод, которые составляют водный баланс гидросферы.

В соответствии с известным градиентом температур и давлений с глубиной и термодинамическими свойствами воды основным законом существования природных вод в земной коре является их вертикальная зональность по физическим и химическим признакам [20, 98, 142]. На этом основании в исторически сложившемся водном балансе гидросферы выделяются несколько классов природных вод, различающихся по условиям формирования, динамике и химическому составу. Прежде всего в составе гидросферы четко выделяются два основных класса природных вод, коренным образом отличающихся друг от друга как по условиям нахождения, так и по химическому составу: воды Мирового океана, представленные очень однородными солеными водами хлормagneйного типа, и глубинные подземные воды континентов, представленные обычно рассолами хлоркальциевого типа (В. А. Сулин, 1948 г.). Важное место в геологической истории и в геохимической жизни нашей планеты занимают метеорные воды и связанные с ними воды поверхностного и подземного стока, т. е. циклические воды зоны активного водообмена. По существу, они являются производными океанических и глубинных подземных вод. Именно циклические воды зоны активного водообмена осуществляют связь и взаимодействие всех частей гидросферы и, участвуя в климатическом круговороте, производят колоссальную геологическую и геохимическую работу в гипергенной зоне. Особое место в развитии гидросферы на современном этапе занимают термальные и минеральные воды, которые разгружаются в областях ныне действующего или недавно угасшего вулканизма, а также по глубинным разломам мировой системы рифтов. Здесь мы встречаемся, по существу, с поступлениями в гидросферу производных летучей фракции, генерируемой в области верхней мантии в процессе дифференциации первичного вещества, которые всеми своими особенностями и сейчас несут важнейшую информацию о характере продуктов ее дегазации и истории формирования гидросферы Земли.

Характерными чертами областей молодого вулканизма являются интенсивные проявления восходящих паро-газо-водяных струй и гидротермальных потоков, обладающих высоким напором. Они рассматриваются в качестве главных теплоносителей глубинного происхождения, места разгрузки которых отлича-

ются исключительно высокими тепловыми потоками [1, 2, 318]. В связи с выходами гидротерм формируются самые разнообразные и во многих отношениях специфические по химическому составу типы природных вод [110, 111]. Здесь встречаются хлориднонатриевые, кислые сульфатные и сульфатно-хлоридные, гидрокарбонатнонатриевые, а также смешанные по набору анионов термальные и минеральные воды азотно-углекислого газового состава. При этом устанавливается четкая гидрохимическая и тепловая зональность вод, разгружающихся в геотермальных районах вулканических областей [54, 191].

В настоящее время большинство исследователей полагают, что родоначальным членом генетического ряда термальных и минеральных вод вулканических областей являются перегретые, слабокислые или нейтральные, сравнительно мало минерализованные воды хлориднонатриевого состава [14, 190]. Все другие типы вод рассматриваются в качестве их производных [54, 161]. Совокупность всех имеющихся ныне фактов приводит к представлению о том, что перегретые хлориднонатриевые воды являются продуктом прямой конденсации плотного флюида, состоящего в основном из паров воды с растворенными в них галоидами щелочей. С этим представлением хорошо согласуются данные по гидрогеохимии бора и хлора — пары элементов, совершенно различных по химическим свойствам, но в равной мере летучих при высоких температурах и растворимых в воде — при низких.

Исследователи уже давно обратили внимание на сравнительно высокие концентрации бора, свойственные термальным и минеральным водам, связанным с областями ныне действующего или недавно угасшего вулканизма [325]. К настоящему времени по распределению и концентрации бора в водах рассматриваемых областей накоплен большой фактический материал, обобщение и анализ которого позволяют выявить некоторые общие закономерности и характерные особенности поведения этого элемента в природных растворах.

В табл. 23 приведены данные по содержаниям бора в перегретых или горячих хлоридных и отчасти сульфатно-хлоридных натриевых водах, связанных с областями ныне действующего вулканизма. Для наглядности все данные по отдельным вулканическим областям расположены в порядке возрастания средних величин содержаний бора. Содержания бора в термальных хлориднонатриевых водах колеблются в весьма широких пределах, 2,2—733,2 г/т, и среднее из 554 анализов 32 г/т. Эта величина соответствует концентрации в растворе 182,9 мг/л H_3BO_3 , а максимальная превышает 4190 мг/л борной кислоты. Таким образом, рассматриваемые воды в общем характеризуются довольно высокими абсолютными концентрациями бора. Примечательно, что во всех исследованных вулканических областях относительные содержания бора в хлориднонатриевых

Распределение бора в перегретых и горячих хлориднонатриевых водах
вулканически активных областей *

Количество анализов	Содержание В, г/т	Содержание Cl, г/т	В : Cl
Курильские острова и Камчатка			
1	— (3,1)	— (121,3)	0,026
3	2,6—11,4 (6,2)	114,5—502,7 (268,6)	0,023
5	4,9—8,9 (6,9)	171,5—478,7 (290,0)	0,024
3	5,2—11,0 (8,2)	594,0—722,0 (672,0)	0,012
2	9,9—16,2 (13,0)	539,0—796,0 (668,0)	0,020
7	7,1—17,2 (14,5)	227,0—752,0 (609,0)	0,024
3	13,6—17,3 (15,2)	597,6—1480,4 (1014,0)	0,015
1	— (17,0)	— (699,9)	0,024
1	— (19,0)	— (785,4)	0,024
3	27,3—31,2 (29,0)	1280,6—1540,0 (1430,2)	0,020
4	25,9—39,0 (32,0)	982,5—2354,5 (1615,0)	0,020
3	12,5—68,8 (34,0)	858,8—1594,5 (1173,0)	0,029
4	20,8—62,8 (34,2)	578,4—1684,0 (1179,0)	0,029
4	38,2—43,4 (39,6)	1584,6—1670,0 (1615,0)	0,024
20	31,8—45,3 (39,2)	1264,3—1674,6 (1540,8)	0,025
4	24,7—68,6 (43,2)	1117,2—2045,5 (1569,0)	0,028
3	36,1—65,4 (46,3)	652,8—1853,5 (1266,0)	0,036
2	22,2—71,6 (46,9)	880,0—1535,0 (1207,5)	0,038
1	— (68,1)	— (1578,8)	0,043
1	— (68,8)	— (1594,5)	0,043
1	— (70,7)	— (3080,2)	0,023
Среднее	2,6—71,6 (31,2)	114,5—3080,2 (1141,8)	0,027
Японские острова			
22	2,2—9,9 (4,7)	81,0—391,0 (208,0)	0,022
3	4,1—8,1 (5,4)	143,5—389,0 (249,0)	0,022
7	3,0—8,4 (6,0)	93,6—183,7 (145,0)	0,041
5	2,9—9,8 (6,1)	75,4—299,2 (171,5)	0,036
8	4,6—8,4 (6,4)	150,9—331,1 (210,8)	0,030
1	— (11,6)	— (921,0)	0,012
13	10,4—20,2 (14,3)	258,0—1525,0 (723,0)	0,020
3	10,2—21,4 (14,6)	372,0—1054,0 (738,0)	0,020
1	— (14,7)	— (484,2)	0,030
11	10,2—19,6 (14,8)	155,3—636,1 (405,4)	0,036
7	15,0—22,8 (17,8)	326,7—561,6 (420,0)	0,042
5	21,9—29,6 (26,0)	1810,0—2627,0 (2207,0)	0,012
7	23,2—41,6 (28,8)	369,1—1109,4 (806,8)	0,036
1	— (37,0)	— (1740,0)	0,021
7	21,5—65,7 (38,2)	1001,0—2360,0 (1524,0)	0,025
3	66,0—86,0 (78,0)	4190,0—7350,0 (5650,0)	0,014
55	24,7—733,2 (111,1)	14,0—19990,0 (5690,0)	0,020
2	142,0—154,0 (148,0)	6300,0—6300,0 (6300,0)	0,023
Среднее	2,2—733,2 (32,4)	14,0—19990,0 (1588,5)	0,020

* По данным [3, 110, 111, 185, 190, 191, 254, 325, 438—441, 530, 545, 565, 591 и др.].

Количество анализов	Содержание В, г/т	Содержание Cl, г/т	В : Cl
Новая Зеландия			
5	2,6—5,4 (4,0)	128,0—366,0 (240,0)	0,017
10	5,2—10,1 (7,8)	296,0—537,0 (412,0)	0,019
23	5,0—19,0 (13,5)	177,0—624,0 (441,0)	0,030
5	11,0—18,9 (14,2)	362,0—539,0 (490,0)	0,029
7	11,4—18,7 (15,0)	348,0—1461,0 (961,0)	0,015
3	8,0—30,0 (17,3)	546,0—2260,0 (1419,0)	0,012
4	14,5—32,0 (22,0)	525,0—1060,0 (726,0)	0,030
10	18,8—28,4 (22,5)	396,0—600,0 (470,0)	0,048
7	18,8—27,4 (23,2)	1077,0—1592,0 (1347,0)	0,017
3	20,2—26,9 (23,6)	1596,0—1892,0 (1791,0)	0,013
3	20,6—32,1 (25,5)	638,0—1040,0 (786,0)	0,032
1	— (26,2)	— (1927,0)	0,014
3	23,9—29,3 (27,1)	1049,0—1990,0 (1430,0)	0,019
3	26,4—36,5 (30,1)	584,0—806,0 (660,0)	0,046
36	25,0—59,0 (39,0)	837,0—2369,0 (1311,0)	0,030
10	37,5—48,9 (46,0)	1244,0—1778,0 (1634,0)	0,028
5	41,7—49,1 (46,1)	921,0—1136,0 (1043,0)	0,044
3	28,1—63,0 (48,6)	1314,0—2156,0 (1762,0)	0,028
9	44,0—56,0 (50,7)	1186,0—1850,0 (1633,0)	0,031
6	52,6—82,7 (60,1)	1794,0—1985,0 (1851,0)	0,032
4	60,7—67,4 (63,5)	1310,0—1473,0 (1354,0)	0,047
1	— (67,0)	— (1473,0)	0,045
23	60,0—99,0 (82,5)	2170,0—3410,0 (2733,0)	0,030
Среднее	2,6—99,0 (33,7)	128,0—3410,0 (1212,7)	0,028
Северная Америка			
13	3,0—7,0 (5,0)	289,0—435,0 (348,0)	0,014
8	4,0—11,0 (6,0)	106,0—810,0 (321,0)	0,019
17	6,0—12,0 (9,0)	355,0—810,0 (600,0)	0,015
2	8,9—9,9 (9,4)	643,0—728,0 (686,0)	0,014
1	— (11,0)	— (350,0)	0,031
3	19,9—28,6 (25,3)	782,0—1126,0 (1004,0)	0,025
1	— (32,0)	— (1104,0)	0,029
58	— (34,2)	— (797,1)	0,043
2	35,4—36,6 (36,0)	596,0—672,0 (634,0)	0,057
3	36,0—49,0 (40,7)	817,0—971,0 (851,0)	0,048
14	44,0—49,9 (47,4)	824,0—920,0 (876,0)	0,054
4	50,2—51,8 (50,6)	888,0—944,0 (911,0)	0,055
5	47,8—58,1 (52,3)	747,0—986,0 (858,0)	0,061
1	— (73,0)	— (2280,0)	0,032
Среднее	3,0—73,0 (30,8)	106,0—2280,0 (830,0)	0,037
Суммарное среднее	2,2—733,0 (32,0)	14,0—19990,0 (1200)	0,026

водах оказываются довольно постоянными независимо от абсолютных его концентраций и места проявления.

Отношение В : Cl в термальных водах большей частью изменяется мало: от 0,020 до 0,036, иногда снижаясь до 0,012—0,018 или повышаясь до 0,045—0,060, т. е. показывают, в сущности, тот же порядок величин, что и высокотемпературные вулканические газы (см. табл. 22). Указанные отклонения, как увидим далее, обусловлены различиями в степени летучести соединений бора и хлора в связи с фазовыми превращениями воды. При статистической обработке данных выяснилось, что средняя величина отношения В : Cl для перегретых хлориднонатриевых вод вулканических областей равна 0,026 и близка к среднему значению для вулканических газов (0,020). Таким образом, на стадии конденсации плотного флюида и формирования перегретых хлориднонатриевых вод в условиях достаточно высоких давлений летучие соединения бора и хлора ведут себя как вполне подвижные компоненты и переходят в жидкую фазу в исходных соотношениях. Это очень важный момент, который позволяет утверждать, что рассматриваемые воды являются прямыми производными летучей фракции, конденсирующейся на соответствующих термодинамических уровнях земной коры.

С изменением физического состояния и химического состава растворов, если при этом не происходит изменения фазового состояния воды, относительное содержание бора не испытывает существенных изменений. Это важное правило в гидрогеохимии бора можно проиллюстрировать на ряде примеров.

В областях недавно угасшей вулканической деятельности, в молодых прогибах и межгорных впадинах, связанных с альпийскими горно-складчатыми поясами, широко проявляются однообразные по химическому составу щелочные хлориднонатриевые, преимущественно углекислые термальные и минеральные воды. Глубинное происхождение этих вод сейчас уже не вызывает сомнений [8, 158]. Проникая в верхние водоносные горизонты по глубинным разломам, рассматриваемые воды создают гидрохимические аномалии, вызывают появление зон аномально высоких пластовых давлений, с местами их разгрузки связаны проявления грязевого вулканизма и повышения теплового потока [8, 136, 248]. По совокупности всех признаков эти воды являются производными родоначальных перегретых хлориднонатриевых вод, прошедших более длительный путь формирования главным образом в направлении снижения температуры и повышения щелочности и общей минерализации. Указанная генетическая связь хорошо подтверждается и особенностями поведения бора в этих водах.

В табл. 24 собраны результаты анализов щелочных термальных и минеральных вод областей недавно угасшего вулканизма и затухающей гидротермальной деятельности [101]. Как видно из приведенных данных, содержания бора в водах этих обла-

Распределение бора в щелочных термальных и минеральных водах областей недавно угасшего вулканизма и межгорных впадин альпийских подвижных поясов *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/г		B : Cl
		B	Cl	
Кавказские минеральные воды, Боржом	6	9,3—10,9 (10,0)	380—423 (398) 2,2—1816 (368)	0,025
Центральный Кавказ, Приэльбрусье	43	1,4—30,5 (12,0)	78,0—7392 (2963)	0,033
То же	6	7,8—188,1 (94,0)		0,032
Северная Осетия:				
Зарамагские источники	4	12,3—14,1 (24,6)	770—1868 (1397)	0,018
Нижнекарадонские источники	5	23,8—48,4 (33,5)	979—3262 (1810)	0,018
Верхнекарадонские источники	4	56,5—69,5 (65,2)	3461—4111 (3918)	0,017
Азербайджан:				
Бибиэбатское	12	137—199 (157)	4665—7465 (5846)	0,027
Бузовна, Маштагское	30	111—216 (164)	2081—9893 (4993)	0,033
Кала и площадь Зыря	20	127—220 (166)	4778—6739 (5263)	0,032
Карачухур, Зых	14	110—220 (166)	3894—6712 (4962)	0,033
Сураханское	19	120—293 (167)	4358—6422 (5367)	0,031
Балахны, Сабунчи, Романинское	4	131—268 (187)	5633—6804 (6504)	0,028
Разные месторождения	6	138—232 (176)	3377—8990 (5662)	0,031
Крым, Кавказ. Воды грязевых вулканов	10	88—310 (161)	2400—9455 (4687)	0,034

* По данным [3, 108, 236, 314, 418, 452 и др.].

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/т		В : Сl
		В	Сl	
Нахичеванская АССР, Дарыдагское:				
Грифон 2	12	165—248 (210)	— (7450)	0,028
Скв. 77	13	186—281 (220)	— (7420)	0,030
Грифон 1	10	202—292 (235)	— (7690)	0,030
Скв. 78	12	186—345 (270)	— (9170)	0,029
Румыния, Эрдельские источники Трансильвании	5	6,3—15,3 (10,6)	218—582 (356)	0,030
То же	8	23,6—67,2 (53,9)	1555—2232 (1760)	0,031
Чили, артезианские воды под сала- ром Атакама	6	14,2—20,0 (17,0)	935—1180 (1013)	0,017
США, Калифорния, округ Керн, Кимрик	3	140—146 (143)	9840—15 300 (11 693)	0,012
США, Калифорния и Невада, разные источники	7	48—292 (148)	824—11 000 (3228)	0,046
Чехословакия, Венский бассейн:				
Область Хрушки	10	40—79 (56)	2303—4974 (3318)	0,015
То же	6	81—96 (87)	4150—6998 (5192)	0,017
”	5	100—155 (125)	5516—8192 (6573)	0,019
Мезозойский фундамент	4	103—152 (128)	4573—7895 (5817)	0,022
Среднее		1,4—345 (122)	2,2—15 300 (4623)	0,026

стей колеблются от 2,2 до 345 г/т, но в большинстве месторождений характеризуются высокими концентрациями. Действительно, среднее содержание для всех этих вод составляет 122 г/т В (около 700 мг/л H_3BO_3), что в 4 раза превышает среднее содержание бора в высокотемпературных вулканических газах или в перегретых хлориднонатриевых водах современных вулканических областей и геотермальных районов. Однако относительные содержания бора во всех рассматриваемых водах остаются на том же уровне, что и в последних. В большинстве месторождений термальных и минеральных вод отношение В:Сl равно 0,025—0,034, реже 0,015—0,022. В генетическом отношении особенно показательной является средняя величина коэффициента В:Сl, которая как для рассматриваемых, так и для перегретых хлориднонатриевых вод составляет 0,026.

Таким образом, с повышением общей минерализации и абсолютных концентраций бора и хлора соотношения этих элементов в термальных и минеральных водах областей недавно угасшего вулканизма практически остаются неизменными. На этом основании их можно рассматривать в качестве прямых производных родоначальных хлориднонатриевых вод, которые представляют собой коренные струи летучей фракции, генерируемой в области верхней мантии.

Следует подчеркнуть исключительную устойчивость борнокислых комплексов в водном растворе при любых концентрациях вплоть до фракционного выпадения хлористых солей или борных минералов. Это неоднократно отмечалось исследователями при наблюдениях за поведением бора в процессах концентрирования природных водных растворов [159, 238]. В познании гидрохимии бора большой интерес представляют результаты экспериментальных исследований по ступенчатому концентрированию морской воды до садки галита, а также метаморфизации морской воды и продуктов ее концентрирования насыщенными растворами гипса и бикарбоната кальция, выполненных Т. В. Галаховской [64]. Эти исследования показали, что ни один из процессов не отражается существенным образом на относительных содержаниях бора в исходных растворах на любой ступени их концентрирования. Показательными в этом отношении являются также данные по изменениям абсолютных содержаний бора и хлора в процессах концентрирования различных генетических типов воды (табл. 25). Бор в процессе концентрирования природных вод накапливается в растворе наравне с хлором вплоть до начала кристаллизации галита. Относительное содержание бора резко возрастает только с наступлением садки последнего, когда рост концентрации хлора в растворе практически прекращается, а борных соединений продолжается.

Поведение бора в процессе концентрирования различных генетических типов природных вод *

Место взятия проб	Содержание, г/т		B : Cl
	B	Cl	
Щелочные хлориднонатриевые воды			
Вулканические области			
Источники группы Морган, Блэк-Граулер	88	2 427	0,036
Источник Аква-де-Ни	200	5 950	0,034
То же	242	7 180	0,034
Рассолы оз. Сирлез (среднее из двух анализов)	3735	113 000	0,033
Рассолы оз. Боракс	221	5 945	0,037
То же	493	11 339	0,043
”	995	24 730	0,040
Эвтоника оз. Боракс после садки NaCl	8970	57 870	0,155
Нефтяное месторождение	17,5	597	0,029
То же	26,8	1 074	0,025
”	78,1	2 885	0,027
Сульфатно-карбонатные воды оз. Дип Спрингс, Калифорния			
До выпадения каменной соли	104	28 400	0,0037
То же	407	108 000	0,0038
После выпадения каменной соли	544	111 000	0,0049
То же	752	117 000	0,0064
Сульфатно-хлоридные воды Соляной Долины, Калифорния			
До выпадения каменной соли	13	5 940	0,0022
То же	90	37 400	0,0024
”	328	152 000	0,0022
После выпадения каменной соли	530	155 000	0,0034
То же	701	144 000	0,0049
Морские хлоридномагниевоы воды			
Восточный Сиваш	12,96	50 200	0,00026
То же	24,52	94 200	0,00026
Западный Сиваш	35,34	134 600	0,00026
Садочный бассейн Сиваша после садки NaCl	76,74	147 200	0,00052
Черное море (вода в начале испарения)	5,9	22 600	0,000261
Восточный Сиваш	16,8	63 900	0,000263

* По данным [343, 369, 397, 431, 595 и др.].

Место взятия проб	Содержание, г/г		В : Сl
	В	Сl	
Саки	37,8	141 600	0,000263
Саки, садка галита	118,0	154 400	0,000765
То же	143,0	155 800	0,000940
„	155,0	158 000	0,000980
Саки, бромная рапа	184,0	159 700	0,00115
Саки, дальнейшее испарение	382,0	227 300	0,00168
То же	435,0	242 000	0,00180
Саки, эвтоническая рапа	525,0	250 000	0,00212

Таким образом, все рассмотренные до сих пор результаты экспериментальных исследований однозначно свидетельствуют о том, что поведение бора в природных водах на всех стадиях их формирования регламентируется прежде всего исключительно устойчивым существованием в растворе борнокислых комплексов, на относительное содержание которых не оказывают существенного влияния какие-либо процессы сорбции, адсорбции или коагуляции, как это до сих пор предполагалось. В действительности в природных водах мы имеем дело с истинными растворами борной кислоты и продуктов ее полимеризации, степень растворимости которых и определяется общая возможная концентрация бора в этих водах. Указанную особенность химии бора как типичного комплексобразователя необходимо учитывать при любых гидрогеохимических исследованиях. Поскольку абсолютные концентрации бора в природных водах находятся в определенной зависимости от изменений общей минерализации, температуры раствора и других факторов, характер распределения величин его содержаний не может быть выражен единой функцией даже для одного генетического класса вод. Поэтому для сравнительной характеристики различных генетических классов вод вполне приемлемым критерием может служить соотношение В : Сl.

На фоне довольно однородных родоначальных хлоридно-натриевых вод более разнообразными химическими типами представлены различные их производные. Они формируются главным образом в условиях открытой системы, в обстановке понижения температур и давлений. Ведущими процессами дифференциации в этих условиях являются вскипание и дегазация исходных перегретых вод, конденсация и растворение различных по составу дистиллятов в соответствующих термодинамических зонах земной коры [160].

Вскипание перегретых вод — обычное явление во всех геотермальных районах молодых вулканических областей. Внешне

они проявляются в виде паро-водяных струй, гейзеров, кипящих котлов и горячих источников. Классическими примерами могут служить знаменитые соффиони Тосканы в Италии, «Гейзеры» Калифорнии и гидротермы Йеллоустонского национального парка в США, район Кетатахи в Новой Зеландии, Долина гейзеров на Камчатке и многие другие.

В результате вскипания и дегазации перегретых вод, конденсации и растворения паров и газов в геотермальных районах совершается необратимый процесс разделения гидрофильных химических элементов по степени их летучести [311, 393]. Важнейшим следствием этого процесса является в конечном счете свойственная всем природным водам гидрохимическая зональность [54]. Вследствие значительных различий в степени летучести хлоридов и некоторых борных соединений с этим процессом связаны также коренные изменения абсолютных и относительных концентраций бора и хлора, которые и становятся главным критерием различных генетических классов природных вод.

По относительным содержаниям бора и хлора все производные родоначальных вод четко разделяются на два основных типа. Это насыщенные летучими щелочные воды, относительно обогащенные бором, в молодых геотермальных районах нередко переходящие в собственно борные термы, и остаточные хлоридные воды, относительно обедненные бором, с глубиной переходящие в рассолы хлоркальциевого типа. Указанные типы вод широко распространены в природе и вместе с родоначальными хлориднонатриевыми составляют основной фон гидрохимии регионов ныне действующего или недавно угасшего вулканизма, а также межгорных и предгорных впадин молодых горно-складчатых поясов.

В табл. 26 приведены данные по содержаниям бора в насыщенных летучими дистиллятах родоначальных вод молодых вулканических областей и горно-складчатых поясов. Как видно из таблицы, содержания бора в этих водах колеблются от 1,2 г/т в весьма разбавленных до 924 г/т в наиболее минерализованных, но в общем изменяются пропорционально с изменениями концентрации хлора. Отношение $B:Cl$ изменяется от 0,092 до 0,373, в среднем 0,182. Эта величина на порядок выше, чем в родоначальных хлориднонатриевых водах, что является показателем очень высокой степени обогащения бором дистиллятов, насыщенных летучими компонентами. Во многих геотермальных районах молодых вулканических областей нередко встречаются термальные воды, которые по абсолютной и относительной концентрации бора можно назвать собственно борными термами. В химическом составе таких термальных вод наряду с анионами SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- роль ведущего компонента приобретают также борнокислые комплексные анионы при подчиненном значении хлора. Как видно из табл. 27, содержания бора в борных термах колеблются в пределах двух порядков, от 11,5 до

Содержания бора в бороносных производных хлориднонатриевых вод молодых вулканических областей и горно-складчатых поясов *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/т		B : Cl
		B	Cl	
Северная Осетия:				
источник Лисри 5	1	— (2,5)	— (7,0)	0,357
минеральные источники	9	3,7—8,6 (5,3)	13,9—56,0 (28,6)	0,185
Япония, источники о. Хоккайдо	7	3,0—7,7 (5,4)	21,0—76,6 (36,5)	0,148
Словакия, термальные источники Карпат	1	— (6,0)	— (21,2)	0,283
Румыния, источники Трансильвании	14	2,2—20,6 (6,5)	14,2—88,8 (37,8)	0,172
Абхазско-Краснополюнский район	4	1,2—18,9 (8,2)	7,9—60,0 (36,3)	0,226
Новая Зеландия, источник Те-Ароха	1	— (11,4)	— (50,3)	0,227
Италия, источник Карболи А	1	— (13,9)	— (42,6)	0,326
Северная Осетия, минеральные источники	5	10,5—26,7 (16,4)	48,1—111,8 (90,1)	0,182
Центральный Кавказ, источники Приэльбрусья	6	14,7—32,1 (22,2)	76,2—194,2 (123,2)	0,148
Япония, источники о. Хоккайдо	7	16,0—66,5 (30,0)	142,0—0,236 (187,0)	0,160
Венгрия, источник Себсбодоки Матильд	1	— (49,6)	— (362,5)	0,136

* По данным [198, 235, 236, 374, 591 и др.].

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/г		В : Сl
		В	Сl	
Центральный Кавказ, источники Приэльбрусья	5	6,6—156,0 (54,9)	30,1—1360,0 (281,7)	0,195
Северная Осетия, источник Колтасуар	1	— (57,8)	— (539,5)	0,107
Новая Зеландия, источник Те-Ароха	1	— (132,0)	— (581,0)	0,227
Северная Осетия, источник Танадон I	1	— (172,0)	— (1751,6)	0,098
Крым, источник Семигорский	1	— (199,0)	— (1680,0)	0,118
Турция, Олты, источник Бура-Хана	2	197—308 (252,0)	2119—3354 (2736,0)	0,092
США, Калифорния, источник Крабтри	1	— (290,0)	— (1200,0)	0,242
источник Борный	2	291—372 (332,0)	879—897 (888,0)	0,373
Кавказ, воды грязевых вулканов	3	248—580 (400,0)	529—3020 (2093,0)	0,191
Крым:				
источник Сент-Эли	1	— (420,0)	— (1768,0)	0,238
воды грязевых вулканов	5	277—598 (487,0)	1769—4030 (3063,0)	0,159
Турция, Олты, источник Бура-Хана	4	526—564 (547,0)	5207—5667 (5525,0)	0,099
Крым, воды грязевых вулканов	3	519—659 (570,0)	3530—3990 (3820,0)	0,149
Центральный Кавказ, источник Кароби	1	— (600,0)	— (2030,0)	0,296
Крым, воды грязевых вулканов	2	815—924 (870,0)	3293—3490 (3392,0)	0,256
Словакия, термальные источники Карпат	1	— (888,7)	— (3005,0)	0,296
Среднее		1,2—924,0 (230,0)	7,0—5667,0 (1260,0)	0,182

Содержания бора в борнокислых термальных водах молодых вулканических областей и геотермальных районов *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/г		В : Сl
		В	Сl	
СССР, Северная Осетия:				
источник Бубу 3	1	— (11,5)	— (21,5)	0,548
источник Камсхо 1	1	— (17,3)	— (19,0)	0,910
Иран:				
гейзер у д. Дейрик	1	— (18,5)	— (19,8)	0,934
источники Исти-Ису у оз. Урмия	2	636—668 (652,0)	1090—1098 (1094,0)	0,596
США, Калифорния:				
источники Скагс	2	44,5—48,8 (46,6)	60—63 (61,5)	0,758
источники Этна, «Беседка»	1	— (121,0)	— (274,0)	0,442
Сода Спринг	1	— (265,0)	— (530,0)	0,500
грязевой вулкан	1	— (410,0)	— (640,0)	0,640
источник Мэд	1	— (530,0)	— (610,0)	0,869
источники Салфер Бэнк	3	620—680 (653,0)	644—695 (676,0)	0,966
Новая Зеландия. Геотермальный район Ньява:				
источник у Верхнего Пруда Салфер	1	— (97,0)	— (150,0)	0,647
источник Салфере Вей	1	— (106,0)	— (142,0)	0,748

* По данным [26, 235, 236, 321, 614 и др.].

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/т		В : Сl
		В	Сl	
Старая Ванна Вайтотара (май 1963 г.)	1	— (204,0)	— (283,0)	0,721
То же (январь 1964 г.)	1	— (215,0)	— (233,0)	0,964
заповедник Даймен	6	94—143 (117,0)	186—339 (253,0)	0,462
то же	5	230—295 (258,0)	353—440 (395,0)	0,653
”	6	306—321 (313,0)	438—480 (461,0)	0,679
площадь Вэйма	2	252—263 (258,0)	382—445 (414,0)	0,623
то же	3	445—585 (474,0)	643—856 (726,0)	0,653
заповедник Маори	3	385—566 (445,0)	551—809 (658,0)	0,676
то же	3	676—702 (685,0)	929—954 (946,0)	0,724
бассейны (ванны) у оз. Тувакино	1	— (676,0)	— (929,0)	0,728
то же	3	830—877 (849,0)	1250—1315 (1278,0)	0,664
”	4	898—998 (934,0)	1227—1322 (1268,0)	0,763
”	4	1023—1087 (1050,0)	1336—1473 (1414,0)	0,742
скважина Ньява 1:				
испытание первое (апрель—май 1965 г.):				
1	1	— (627,0)	— (922,0)	0,680
2	1	— (908,0)	— (1298,0)	0,700
3	1	— (1067,0)	— (1589,0)	0,672
испытание второе (май—июнь 1965 г.):				
1	1	— (889,0)	— (1201,0)	0,740
2	1	— (992,0)	— (1357,0)	0,731
3	1	— (1198,0)	— (1625,0)	0,737
Среднее		11,5—1198,0 (500,0)	19,0—1625,0 (700,0)	0,714

1198 г/т, и, как правило, являются очень высокими. Среднее содержание бора по данным 64 анализов составляет 500 г/т, что соответствует концентрации H_3BO_3 2,86 г/л при содержании хлора 0,7 г/л. Максимальное содержание бора, установленное анализом в этих термах, достигает 1198 г/т, что отвечает концентрации H_3BO_3 6,85 г/л при содержании хлора 1,625 г/л.

Приведенные величины концентраций бора в борнокислых термальных водах, конечно, не являются предельными. Об этом свидетельствуют многие факты. Так, в наиболее детально изученном геотермальном районе Ньява в Новой Зеландии [321] устанавливается возрастание абсолютных и относительных концентраций бора к зоне максимальной разгрузки термальных вод в бассейне оз. Тувакино. Результаты опытной эксплуатации напорных термальных вод по скважине Ньява 1 также показывают прогрессивное возрастание со временем абсолютных и относительных содержаний в растворе бора. Эти факты свидетельствуют о повышении концентрации бора с глубиной и возрастании летучести его соединений с изменением термодинамических условий. Косвенными показателями достаточно высоких концентраций бора в борных термах могут служить политермические отложения буры и улексита, которые наблюдались в настоящее время в долине Пуга на Тибете [533] и имели место в недалеком прошлом в высокогорных областях Южной Америки [464]. Надо полагать, что именно с деятельностью охарактеризованных выше борных терм, которые появляются на определенных этапах исторического развития вулканизма подвижных поясов, генетически связано формирование борных месторождений вулканогенно-осадочного типа. В этом, очевидно, и заключается важнейшее металлогеническое значение процессов вскипания и дегазации перегретых вод глубинного происхождения — главного механизма образования борных терм в геотермальных районах вулканических областей.

В химическом составе остаточных хлоридных производных родоначальных вод ведущую роль играют хлориды щелочных и щелочноземельных элементов, а другие компоненты, в том числе борнокислые комплексные анионы, — резко подчиненную. Как видно из табл. 28, содержания бора в этих водах, в зависимости от их общей минерализации, изменяются от 15 до 172 г/т и среднее из 270 анализов составляет 80 г/т В или 457 мг/л H_3BO_3 . Характерно, однако, что относительные содержания бора в рассматриваемых водах на порядок ниже, чем в родоначальных хлориднонатриевых термах. Отношение В:Сl в них колеблется от 0,0012 до 0,0067, в среднем 0,0029, что является показателем весьма значительного обогащения остаточных растворов солями хлора.

В областях молодого вулканизма воды многих термальных и минеральных источников, которые характеризуются сравнительно низкой общей минерализацией, имеют глубинный облик

Содержания бора в остаточных хлоридных производных родоначальных вод молодых вулканических областей и горно-складчатых поясов *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/т		В : Cl
		В	Cl	
Степной Крым				
мезо-кайнозойские отложения	8	20—40 (30)	5,744—18,105 (12,300)	0,0024
то же	10	42—68 (54)	6,177—20,945 (12,600)	0,0042
„	6	80—122 (98)	12,766—18,339 (14,635)	0,0067
Кавказ, Ахтальская группа грязевых вулканов	5	36—51 (42)	12,540—37,700 (22,680)	0,0018
Дагестан, Сухокумский район и др.	32	71—172 (120)	32,495—74,210 (68,500)	0,0018
Северная Осетия, Заманкульские источники	3	68—158 (98)	24,235—49,558 (33,430)	0,0029
Азербайджан:				
месторождение Сиазанское	24	28—85 (50)	15,870—20,236 (17,776)	0,0028
Кала	19	20—96 (66)	10,990—48,702 (29,135)	0,0023
„	12	100—139 (114)	15,027—40,160 (25,865)	0,0044
Балахны, Сабунчи, Романнинское	25	35—95 (69)	7,457—33,933 (14,835)	0,0046
то же	4	100—140 (111)	13,116—20,530 (18,044)	0,0062

* По данным [3, 227, 333, 452, 479 и др.].

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/т		В : Сl
		В	Сl	
Бибизйбатское	7	42—94 (74)	11,176—19,870 (16,065)	0,0046
”	14	100—155 (121)	13,100—27,386 (19,405)	0,0062
Сураханское	3	77—91 (82)	16,122—16,635 (16,425)	0,0050
”	5	108—128 (117)	17,700—22,951 (20,625)	0,0056
Бузовны, Маштагское	4	128—163 (144)	15,640—32,360 (24,570)	0,0058
другие месторождения	16	82—128 (108)	19,300—47,280 (31,150)	0,0035
Кения, Восточная Рифтовая долина, район оз. Магади	3	17—44 (27)	14,500—27,200 (19,265)	0,0014
То же	8	62—97 (76)	50,700—77,800 (62,710)	0,0012
”	4	99—118 (105)	84,300—85,200 (82,225)	0,0013
Чехословакия, Венский бассейн, фун- дамент	20	120—154 (138)	64,698—77,990 (71,730)	0,0019
Япония:				
воды источников Изобэ	6	31—39 (35)	11,930—13,640 (12,860)	0,0028
воды нефтяных месторождений	15	15—75 (36)	4,610—17,600 (12,995)	0,0028
воды геотермального р-на Арима	4	30—65 (44)	11,015—22,987 (15,560)	0,0028
то же	3	76—91 (83)	23,766—28,300 (25,820)	0,0032
”	4	101—130 (113)	32,515—39,953 (35,170)	0,0032
США, воды нефтяных месторождений	6	18—57 (38)	8,870—16,900 (11,700)	0,0032
Среднее		15—172 (80)	4,610—85,200 (27,700)	0,0029

по относительному содержанию бора и другим признакам. Содержание бора в водах этих источников (табл. 29) также не очень высоки (0,2—26,4 г/т), в среднем 7,2 г/т. Однако отношения В : Cl в рассматриваемых водах, очевидно, из-за их глубинного происхождения от остаточных хлоридных концентратов, остаются на характерном для них уровне. Они изменяются в том же диапазоне величин (0,0015—0,0064), в среднем 0,0028. Таким образом, в данном случае особенности поведения бора связаны с процессами разбавления восходящих соленых вод и рассолов циклическими пресными водами зоны активного водообмена. Различной степенью разбавления объяснились, в частности, значительные колебания общей минерализации с сохранением химического типа вод минеральных источников Мацесты [171].

Большой интерес представляют гидротермальные воды глубинных зон молодых вулканических областей и геотермальных районов, а также активизированных платформ, которые были вскрыты в последние годы глубокими скважинами. В этих зонах формируются высокотемпературные рудоносные рассолы хлоркальциевого типа [146, 613], сходные по составу, а также и по относительным содержаниям бора с газово-жидкими включениями из рудных минералов гидротермальных месторождений [523]. Как видно из данных табл. 30, эти рассолы характеризуются почти предельно высокими концентрациями хлора и крайне непостоянными, но часто очень высокими содержаниями бора. Рассолы, достигающие здесь в растворе концентрации борной кислоты (до 3,8 г/кг), оказываются пересыщенными по отношению к датолиту, данбуриту и другим боросиликатам, а также и некоторым боратам, поэтому образование борных минералов становится важным фактором регулирования содержания бора в рассолах. Именно с выпадением бора из раствора совместно с гидролизатами или в процессе метасоматического минералообразования следует связывать резкое падение абсолютных и относительных его содержаний в рассолах Красного моря и п-ова Челекена и менее значительное в других районах.

Итак, особенности поведения бора на глубине регламентируются, с одной стороны, дальнейшим повышением общей минерализации, закономерно возрастающей с глубиной, а с другой — выпадением бора из растворов на соответствующих термодинамических и физико-химических барьерах. Вместе с тем рассолы хлоркальциевого типа в генетическом отношении представляют собой наиболее концентрированный остаток, своего рода конечный продукт дифференциации летучей фракции, генерируемой в области верхней мантии. На протяжении всей геологической истории Земли эти рассолы в процессе формирования заполняли пористые среды в глубинных зонах земной коры. В пределах континентов они распространены повсеместно и вместе с водами открытого океана составляют, по существу, единую

Содержания бора в разбавленных хлоридных производных родоначальных вод *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание, г/т		B : Cl
		B	Cl	
СССР, Кавказ, источники районов:				
Кисловодска	7	0,2—1,1 (0,7)	54,5—257,8 (175,0)	0,0040
Железноводска	18	0,5—1,6 (1,0)	217,0—378,8 (262,5)	0,0038
	5	1,6—12,5 (7,0)	783,0—3475,1 (1802,0)	0,0039
Пятигорска	18	0,9—3,8 (2,1)	323,6—1477,3 (1030,0)	0,0020
	6	3,8—11,1 (7,7)	1632,1—3538,0 (2592,0)	0,0030
Приэльбрусья	5	2,8—3,8 (3,4)	540,0—1572,0 (1148,0)	0,0030
Дагестана	10	3,3—13,1 (5,7)	360,0—2520,0 (890,0)	0,0064
Ессентуков	20	3,9—13,2 (8,8)	907,8—2758,1 (1797,0)	0,0049
Старой Мацесты	7	7,3—13,3 (9,6)	3390,0—6245,0 (4580,0)	0,0021
Новая Зеландия, источник вулкана о. Раул	3	3,2—8,9 (5,3)	1092,0—3286,0 (2017,0)	0,0026
То же	7	10,4—18,8 (15,0)	3745,0—8285,0 (5869,0)	0,0026
Япония, источники геотермальных районов:				
Авара	52	2,1—10,8 (5,7)	269,0—5512,0 (3119,0)	0,0018
Арима	3	1,9—11,1 (6,9)	716,0—3095,0 (2140,0)	0,0032
Аомори	16	3,3—8,7 (6,3)	631,0—1411,0 (1015,0)	0,0062
"	3	12,3—26,4 (18,0)	5077,0—7949,0 (6525,0)	0,0029
минеральные источники округа Шинманэ	8	9,0—19,2 (11,1)	2240,0—3710,0 (2890,0)	0,0038
Кения, Восточная Рифтовая долина, район оз. Магади	3	8,3—8,8 (8,6)	5240,0—6020,0 (5737,0)	0,0015
Среднее		0,2—26,4 (7,2)	54,5—8285,0 (2570,0)	0,0028

* По данным [71, 183, 184, 333, 379 и др.].

Содержания бора в современных гидротермальных рассолах молодых вулканических областей и активизированных платформ *

Место взятия проб	Содержание, г/г		B : Cl
	B	Cl	
Красное море, впадина Атлантик II	10,9	163,000	0,000067
Туркмения, п-ов Челекен, скв. У-1	16,6	135,500	0,000123
Бухаро-Каршинский бассейн, площадь Нишан	98	187,100	0,000524
Япония, геотермальный район Отаке, вулкан Кузю, скв. Кнуден 3	165	155,500	0,00106
Туркмения, п-ов Челекен, скв. Г-35	192	139,780	0,00137
Калифорния, Ниланд:			
скв. 1	290	127,000	0,00228
скв. 2, Деп. ирригации	390	155,000	0,00253
скв. 1 "	520	185,000	0,00281
Бухаро-Каршинский бассейн, площадь Памук	535	184,100	0,00290
Туркмения, Шараплы, скв. 1	580	214,130	0,00271
Нью-Мехико, Саладо, округ Лиа	590	200,000	0,00295
Бухаро-Каршинский бассейн, площадь Зеварды	665	240,960	0,00276

* По данным [380, 393, 613 и др.].

гидрохлоросфере [89]. Уровень последней в сиалической коре находится в динамическом равновесии с уровнем океана и определяется гидродинамическими условиями водного баланса Земли. Химический состав рассматриваемых рассолов определяется физико-химическими процессами и, как показывают экспериментальные исследования [56], является отражением равновесного состояния остаточных растворов с обстановкой и термодинамическими условиями среды их существования. Единство подземных рассолов гидрохлоросферы проявляется в общих закономерностях изменения химического состава с глубиной, которое находит выражение в геохимической зональности [15, 94, 135] и в особенностях распределения бора в гидрохимическом разрезе.

В табл. 31 систематизированы данные по 875 анализам рассолов хлоркальциевого типа, связанных с тектоническими депрессиями и глубинными зонами земной коры. Эти данные характеризуют различные уровни гидрохлоросферы и, по-видимому, достаточно близко отражают ее средний состав, а также содержание и распределение бора в гидрохимическом разрезе. Как видно из таблицы, содержания бора в рассолах изменяются от 3,1 до 142,2 г/г, в общем пропорционально изменениям

Содержания бора в подземных рассолах хлоркальциевого типа, связанных с тектоническими депрессиями
и глубинными зонами земной коры *

Место взятия пробы, водоносный комплекс	Количество анализов	Содержание, г/г		B : Cl
		B	Cl	
Север Русской платформы, рифей Пермское Прикамье, девонский	9	11,3—64,3 (32,0)	95240—145750 (124450)	0,000257
	6	3,4—30,0 (14,6)	139930—145375 (141440)	0,000103
Среднее Поволжье:				
девонский	105	3,1—25,5 (10,2)	97300—158360 (138800)	0,000074
каменноугольный	170	10,5—67,2 (22,5)	43682—152951 (123000)	0,000183
нижнепермский	26	10,8—72,4 (29,9)	67784—166443 (125315)	0,000238
верхнепермский	24	7,7—42,4 (23,6)	45323—162710 (99000)	0,000238
Юго-Западная Башкирия:				
верхнедевонский	5	17,2—38,6 (26,2)	134830—138010 (136380)	0,000192
нижнекаменноугольный	4	10,6—27,7 (20,0)	58980—106960 (84300)	0,000237
Северный Прикаспий:				
девонский	18	12,6—90,1 (28,4)	126215—167310 (142000)	0,000200
девонско-нижнекаменноугольный	40	11,0—54,7 (32,3)	107875—142555 (127570)	0,000251
нижнепермский	24	11,0—105,8 (40,2)	95615—179320 (135130)	0,000295
верхнепермский	28	14,0—142,2 (33,6)	64030—189400 (130315)	0,000257
Прикаспийская впадина:				
нижнетриасовый	5	21,3—53,9 (34,2)	128835—169910 (146900)	0,000233
верхнетриасовый	2	29,6—37,8 (33,7)	146890—152565 (149730)	0,000225

* По данным [68, 72, 103, 107, 127, 146, 195, 196, 248, 405 и др.].

Место взятия пробы, водоносный комплекс	Количество анализов	Содержание, г/т		В : Сl
		В	Сl	
Нижнее Поволжье:				
девонский	18	25,0—80,0 (45,4)	117132—174494 (144220)	0,000315
девонско-нижнекаменноугольный	32	19,5—88,6 (40,7)	68727—174194 (130—190)	0,000319
нижнекаменноугольный	12	16,1—92,0 (44,6)	62587—141516 (114250)	0,000390
нижне-среднекаменноугольный	5	11,3—60,0 (36,7)	74900—134995 (106620)	0,070344
среднекаменноугольный	22	13,8—37,7 (26,0)	32468—121628 (76875)	0,000338
Волгоградское Поволжье, среднекаменноугольный	5	22,2—43,8 (32,3)	91590—137890 (121890)	0,000266
Южный Мангышлак, Устюрт, мезозойский	238	11,2—51,2 (26,5)	40476—129731 (93420)	0,000284
Литва, нижнепалеозойский	3	10,0—28,8 (20,1)	48600—115181 (87340)	0,000230
Предкарпатье, мезо-кайнозойский	3	11,8—30,2 (21,7)	46000—165675 (92910)	0,000234
Азербайджан, сураханская и сабунчинская свиты	5	17,2—33,4 (21,9)	61147—118250 (87325)	0,000250
Туркмения, п-ов Челекен, неогеновый	11	9,9—40,4 (16,0)	126300—140545 (135430)	0,000118
Юго-Западная Туркмения, неогеновый	3	29,0—68,3 (50,0)	106125—141420 (125250)	0,000399
Восточная Сибирь:				
нижнекембрийский	4	13,8—53,8 (37,2)	167200—260980 (200585)	0,000185
то же	20	15,0—134,2 (51,7)	162500—285900 (196210)	0,000264
то же, подсолевой	11	10,0—74,0 (27,2)	136830—188970 (162700)	0,000167
то же, солёносный	9	76,0—116,0 (85,1)	216500—261160 (250280)	0,000340
США, рассолы нефтяных месторождений	2	20,0—60,0 (40,0)	89700—160000 (124850)	0,000320
Мексика, подсолевой комплекс, о. Кармен	1	— (67,0)	— (154000)	0,000435
ГДР, Южный Гарц, цехштейн	5	25,9—94,2 (50,0)	166384—256246 (200860)	0,000249
Среднее		3,1—142,2 (34,0)	32468—285900 (133650)	0,000254

концентрации хлора. Средние содержания бора по отдельным водоносным комплексам также колеблются в довольно широком интервале величин (10,2—85,1 г/т), что связано с общими закономерностями его распределения в гидрохимическом разрезе различных регионов. В этом отношении обращает на себя внимание отчетливо выраженное возрастание абсолютных и в особенности относительных концентраций бора с повышением стратиграфического положения водоносного комплекса. Указанная закономерность особенно четко выражена в гидрохимических разрезах Среднего Поволжья, Северного Прикаспия и Нижнего Поволжья на Русской платформе, а также Ангаро-Ленского бассейна в Восточной Сибири. Эта закономерность, являясь следствием различной степени летучести бора и хлора, лежит в основе наблюдаемых флуктуаций отношений В:Сl в рассматриваемых рассолах. Средние значения для различных гидрохимических разрезов близки между собой.

На фоне больших колебаний содержания бора и хлора (минерализации) колебания отношений В:Сl в подземных рассолах строго ограничены, более того, характер распределения этих величин аппроксимируется логарифмически нормальным законом. Как показывает статистический анализ, 75,8% В:Сl колеблется от 0,000170 до 0,000340, в среднем 0,000255 и только по 12,1% приходится на значения менее 0,000170 и более 0,000340. Эти цифры достаточно определенно указывают на существование функциональной зависимости в изменениях концентраций бора и хлора главным образом от общей минерализации. Выявленные закономерности позволяют с уверенностью сказать, что подземные рассолы гидрохлоросферы представляют собой единую геохимическую совокупность, в основе которой лежит генетическое единство. Средние содержания бора и хлора в этой совокупности 34 и 133 650 г/т соответственно. Соотношение этих величин дает очень важную константу гидросферы, равную 0,000254.

Присутствие соленосных формаций в гидрохимическом разрезе отдельных регионов не оказывает заметного воздействия на состав подземных рассолов и содержание в них микрокомпонентов. Результаты специальных исследований, произведенных С. М. Кисельгофом [117], показали отсутствие процессов выщелачивания и выноса солей в верхней части разреза и проникновения маточных рассолов в подсолевые отложения. Имеющиеся данные показывают, что маточные рассолы, связанные с соленосными формациями, резко отличаются от рассматриваемых рассолов не только по составу, но и по содержаниям бора. В самом деле, как видно из приведенных в табл. 32 данных, величины абсолютных и относительных концентраций бора в этих рассолах на порядок выше, чем в окружающих, подсолевых и надсолевых водах, и по основным показателям имеют сходство с величинами некоторых гидротермальных рассолов, формирующихся

Содержания бора в подземных рассолах, прошедших через концентрирование и галогенез в поверхностных условиях *

Местонахождение, водоносный комплекс	Количество анализов	Содержание, г/г		В : Cl
		В	Cl	
Среднее Поволжье, нижнепермский	5	118—244 (176)	114996—173185 (149080)	0,00118
Северный Прикаспий:				
нижнепермский	12	100—550 (270)	129000—191000 (158000)	0,00171
верхнепермский	4	324—661 (410)	190080—212600 (204285)	0,00200
верхнепермский	12	295—603 (450)	166250—208466 (199540)	0,00226
верхнепермский	11	140—900 (465)	167000—207000 (186000)	0,00250
Восточная Сибирь:				
ангарская свита	1	— (272)	— (218510)	0,00124
ангарская свита	1	— (332)	— (229570)	0,00145
нижнекембрийский	3	425—450 (440)	180000—187000 (184000)	0,00239
среднекембрийский	3	181—186 (183)	144800—145500 (145150)	0,00126
ГДР. Южный Гарц, цехштейн	7	237—1148 (460)	170460—221380 (195600)	0,00235
США:				
Мичиган, силурийский	1	— (380)	— (208000)	0,00182
Юта. Бассейн Парадокс (C ₂₊₃)	5	580—1260 (800)	210500—259106 (241900)	0,00330
Среднее		100—1260 (386)	114996—259106 (193000)	0,00200

* По данным [17, 68, 72, 103, 195, 196, 450 и др.].

в глубинных зонах молодых вулканических областей (табл. 30). Однако в данном случае формирование рассолов было связано главным образом с процессами концентрирования и галогенеза в поверхностных условиях. Концентрации бора при этом достигали таких величин, при которых могли образоваться борные минералы, и с этими процессами генетически связано формирование борных месторождений галогенного типа.

Океанические воды в генетическом отношении представляют собой, по существу, конденсат другого крайнего продукта дифференциации летучей фракции, который отделялся в процессе вскипания исходного флюида на соответствующих термодинамических уровнях, а затем конденсировался и накапливался на поверхности. По условиям образования этот продукт был представлен в основном пресными парами воды, содержащими небольшую примесь некоторых летучих компонентов, главным образом газообразных соединений группы углерода (CO , CO_2 , CH_4), серы (H_2S , SO_2) и азота (NH_3). Однако солевой состав океанических вод складывался в основном в результате выхода на поверхность и смешения с пресным конденсатом остаточных подземных рассолов хлоркальциевого типа. Важность подземного ионного стока в формировании химического состава вод морей и океанов впервые подчеркнул Н. Ф. Глазовский [74]. Именно указанным смешением объясняется, с одной стороны, существенно хлоридный состав обоих типов вод, а с другой — значительно более низкая общая минерализация и повышенная сульфатность океанических вод по сравнению с подземными рассолами. Что же касается различий в катионном составе, в частности преобладания магния над кальцием в океанической воде, то они обусловлены наложением геохимических и биохимических процессов, аутигенного минералообразования, которые протекали в поверхностных условиях на протяжении всей геологической истории Земли.

Генетическая связь солевой массы океанических вод с подземными рассолами проявляется также в характере распределения некоторых микроэлементов, в особенности бора. Как видно из данных табл. 33, содержания этого элемента в океанических водах изменяются от 4,31 до 5,56, в среднем 4,74 г/т. Статистический анализ показывает, что 80% содержаний бора приходится на значения от 4,6 до 5,0 г/т, в среднем 4,8, и только 10% — на значения менее 4,6 и более 5,0 г/т. В сущности, тот же порядок величин характерен и для содержаний бора в водах многих открытых морей, имеющих тесный водообмен с океанами. При этом устанавливается связь абсолютных содержаний бора с климатической зональностью: они выше в водах субтропических морей и ниже в полярных.

Особого внимания заслуживают пространственные изменения относительных содержаний бора, связанные с климатической зональностью. Содержания хлора в океанических водах

Содержания бора в океанической воде и в водах некоторых открытых морей *

Место взятия проб	Кол-во анализов	Содержание, г/т		B : Cl
		B	Cl	
Атлантический океан				
Северная часть (Плимут)	3	4,77—4,85 (4,81)	— (19390)	0,000248
Пролив Ла-Манш	9	4,63—5,11 (4,86)	18490—20290 (19400)	0,000250
Гренландское море	13	4,83—4,96 (4,86)	19170—19350 (19300)	0,000252
Северная группа станций	36	4,40—5,04 (4,74)	17120—19800 (18550)	0,000255
Южная группа станций	39	4,31—5,07 (4,70)	18186—20620 (19560)	0,000240
Тропическая зона:				
от 0 до 150 м	39	4,70—5,07 (4,89)	19740—20550 (20245)	0,000242
от 150 до 600 м	34	4,54—4,90 (4,72)	19390—20150 (19665)	0,000240
от 600 до 5000 м	48	4,39—4,98 (4,68)	19250—19420 (19340)	0,000242
в районе Гибралтарского пролива	21	4,56—4,87 (4,72)	19000—20290 (19667)	0,000240
от Канарских островов до о. Мадейра	46	4,42—4,86 (4,72)	18340—20165 (19585)	0,000241
от о. Мадейра до Сан-Висенти	57	4,42—4,84 (4,64)	18490—20250 (19410)	0,000239
Тихий океан				
Северо-восточная часть	15	4,52—4,58 (4,56)	18810—19140 (19000)	0,000240
Северная часть (до глубины 100 м)	18	4,47—4,90 (4,56)	18115—18490 (18165)	0,000251
Западная часть	12	4,33—5,56 (5,02)	18980—19240 (19108)	0,000263
Среднее		4,31—5,56 (4,74)	17120—20550 (19260)	0,000246

Место взятия проб	Кол-во анализов	Содержание, г/г		В : Сl
		В	Сl	
Средиземное море				
Тирренское море	29	4,58—5,35 (5,02)	19100—22290 (20915)	0,000240
Тунисский пролив	23	4,79—5,18 (4,96)	20000—21580 (20660)	0,000240
Лигурийское море	11	4,96—5,19 (5,05)	20410—21360 (20760)	0,000243
Алжиро-Провансальский бассейн	47	4,63—5,10 (4,90)	19370—21340 (20500)	0,000239
Море Альборан	26	4,70—5,05 (4,88)	19660—21130 (20420)	0,000239
Среднее		4,58—5,35 (4,95)	19100—22290 (20600)	0,000240
Другие моря				
Норвежское море	5	4,04—4,12 (4,08)	—	—
Баренцево море	3	3,81—4,11 (4,00)	—	—
То же	2	4,44—4,70 (4,57)	17050—18270 (17660)	0,000259
Мексиканский залив	27	4,37—4,78 (4,58)	18800—20000 (19400)	0,000236
Эгейское море	49	4,35—5,31 (4,79)	—	—
Красное море (Суэцкий залив)	5	5,27—5,40 (5,34)	—	—

* По данным [18, 90, 206, 283, 344, 385, 459, 475, 495, 513 и др.].

по систематизированным в табл. 33 данным колеблются от 17 120 до 20 550 г/т, в среднем 19 260 г/т. Это согласуется с его геохимической распространенностью в современной океанической воде [376]. Отношение средних содержаний бора и хлора 0,000246, очень близкое к среднему в подземных рассолах. Однако из данных табл. 33 отчетливо видно, что отношения В:Сl в океанических водах средних и северных широт 0,000250—0,000255, т. е. близкие к среднему значению этого отношения в подземных рассолах. В субтропической зоне отношения В:Сl 0,000239—0,000242, т. е. примерно на 5% ниже по сравнению с северными. Указанное явление, вероятно, связано с биологической активностью в зоне теплых океанических вод, обуславливающей образование полигидрических борорганических комплексов, которые отражаются на результатах анализа, как это было установлено специальными исследованиями [475]. Этому выводу не противоречит и порядок снижения величин отношений В:Сl. С поправкой на борорганические комплексы в тропической зоне средняя концентрация бора в океанических водах должна быть около 4,9 г/т.

Таким образом, соотношение бора и хлора в океанических водах равно среднему значению этого отношения в подземных рассолах, от которых они, несомненно, унаследовали его вместе с солевой массой. Это заключение подтверждают также данные по содержаниям бора в поровых водах из океанических донных отложений, полученные в последние годы в результате глубоководного бурения. Поведение бора в составе поровых вод в вертикальном разрезе донных океанических отложений довольно сложное. В большинстве случаев в распределении бора не отмечается какой-либо закономерности. Однако по разрезам некоторых скважин четко устанавливается трехслойная структура его распределения, показывающая заметное обеднение против фона в средней части и обогащение бором верхней части донных осадков. Указанные особенности распределения бора отражают, по-видимому, влияние биохимических процессов, минерального состава осадков и характера его преобразования на различных стадиях диагенеза. Тем не менее весьма примечательно, что в среднем составе поровых вод содержания бора и хлора сохраняют соотношение, свойственное океаническим водам и подземным рассолам.

Как видно из данных табл. 34, содержания бора в этих водах колеблются от 1,2 до 14,0 г/т, и среднее из 482 анализов 4,95 г/т, т. е. несколько выше, чем в океанических водах. Статистический анализ показывает, что наиболее обычными для поровых вод являются содержания бора от 3,5 до 6,5 г/т (75% анализов); примерно по 12,5% приходится на значения менее 3,5 и более 6,5 г/т. Характерно, что среднее содержание хлора в поровых водах также несколько выше, чем в океанических водах, и составляет 19 600 г/т. Отношение средних содержаний бора и

Распределение бора в поровых водах донных отложений океанов и некоторых открытых морей *

Место взятия проб	Кол-во анализов	Содержание, г/т		В : Cl
		В	Cl	
Атлантический океан (западная часть):				
Карибское море	15	1,3—12,0 (5,3)	18 700—21 200 (19 996)	0,000265
Нью-Джерси — Сенегал	19	3,0—11,0 (7,0)	18 500—20 800 (19 710)	0,000355
то же	2	5,2—5,8 (5,5)	20 200—20 600 (20 400)	0,000270
Сенегал—Рио-де-Жанейро	6	2,0—8,0 (4,8)	19 100—19 800 (19 500)	0,000246
Рио-де-Жанейро — Панама	39	2,0—8,0 (4,1)	18 900—21 200 (19 600)	0,000209
то же	21	1,7—7,8 (4,6)	19 800—20 390 (20 094)	0,000229
Тихий океан:				
Калифорния—Гавайи	52	3,0—10,0 (4,5)	17 900—20 200 (19 450)	0,000231
то же	19	3,1—6,1 (4,7)	19 400—19 900 (19 726)	0,000238
Гавайи — о. Гуам	49	2,1—7,0 (3,8)	18 900—20 000 (19 390)	0,000196
о. Гуам — Гавайи	32	4,3—7,5 (5,8)	19 000—20 400 (19 620)	0,000295
Гавайи — Таити	16	5,1—6,8 (5,9)	19 500—20 100 (19 800)	0,000298
Таити — Панама	15	5,4—6,5 (5,9)	19 300—19 900 (19 600)	0,000301
то же	37	3,5—5,6 (4,4)	18 840—19 600 (19 310)	0,000228
Карибское море, Техас — Флорида	11	4,3—6,0 (5,3)	19 000—20 000 (19 200)	0,000276
Атлантический океан:				
Флорида — Нью-Джерси	8	3,9—6,4 (5,1)	19 100—19 700 (19 340)	0,000263
Бостон — Лиссабон	31	2,0—13,0 (5,6)	18 900—19 900 (19 410)	0,000288
Лиссабон — Сан-Жуан	45	2,0—14,0 (5,1)	18 580—20 670 (19 740)	0,000258
Тихий океан:				
центральная часть	22	2,2—6,1 (4,6)	17 600—19 900 (19 280)	0,000241
северная часть	43	3,6—7,7 (5,3)	16 000—21 600 (19 900)	0,000266
Среднее		1,3—14,0 (4,95)	16 000—21 600 (19 600)	0,000252

* По данным [389, т. 1—14, 17, 19].

Место взятия проб	Кол-во анализов	Содержание, г/т		В : Сl
		В	Сl	
Гидрохимические аномалии				
Атлантический океан:				
западнее Африки, скв. 139, глуб. 229—463 м	3	7,0—10,0 (8,0)	29 870—37 510 (34 840)	0,000230
севернее Гвианы, скв. 144, глуб. 144—216 м	6	5,0—9,0 (6,8)	24 940—27 940 (26 765)	0,000254
Средиземное море:				
донные отложения, верхний слой	28	2,0—9,0 (6,2)	21 180—29 220 ((23 200)	0,000267
скв. 127, верхний слой, глуб. 22—50 м	3	5,0—8,0 (6,0)	21 590—24 000 (22 620)	0,000265
скв. 127, переходный слой, глуб. 77—172 м	4	4,0—6,0 (5,0)	29 220—64 410 (39 930)	0,000125
скв. 124, переходный слой, глуб. 128—339 м	3	4,0—9,0 (7,0)	37 010—66 820 (56 250)	0,000124
скв. 127, глубокий слой, глуб. 233—427 м	5	12,0—29,0 (21,4)	76 810—89 420 (81 894)	0,000261
Гренландское море	7	13,0—17,0 (15,0)	19 531—20 631 (20 000)	0,000750
Северный Ледовитый океан	14	7,3—20,5 (13,2)	19 200—37 820 (21 820)	0,000605
Баренцево море	8	9,4—31,9 (17,6)	20 190—22 710 (20 840)	0,000855
Карское море	8	7,2—26,5 (13,5)	19 750—27 160 (23 364)	0,000578
Чукотское море	3	10,0—15,2 (12,5)	18 910—25 100 (21 230)	0,000588
Берингово море	3	14,0—22,9 (18,7)	19 230—20 120 (19 570)	0,000956

хлора (0,000252) характерно для океанических вод и подземных рассолов. Таким образом, длительный контакт поровых вод с минеральным веществом донных отложений океанов не отразился, по существу, на величинах средних содержаний и соотношений бора и хлора и, следовательно, эти величины можно считать своего рода средними многовековыми для океанических вод.

В заключение следует обратить внимание на некоторые гидрохимические аномалии, которые были встречены в вертикальном разрезе океанических и морских отложений ряда районов при исследовании поровых вод. Выяснение природы этих аномалий представляет несомненный интерес, так как может пролить свет на условия формирования химического состава океанических вод. Интересная гидрохимическая аномалия была встречена в разрезе скв. 116, заложённой на поднятии Рокал, между Исландией и Великобританией. Здесь на фоне сравнительно небольшого возрастания содержания хлора (от 19 100 до 19 700 г/т) установлено прогрессивно возрастающее с глубиной содержание бора, на глубине 686 м достигающее 23 г/т [389, т. 12], а также кремния и стронция. Отмеченная аномалия сопровождается при этом изменением состава вод хлормагниевого типа в хлоркальциевый. Авторы не дают объяснения данной аномалии. Однако нам представляется, что последняя может быть связана с гидротермальными эманациями, обогащенными бором и другими компонентами, которые действуют под поднятием Рокал [277].

Очень интересные гидрохимические аномалии, сходные по условиям проявления и составу, были встречены у восточных и западных окраин Атлантического океана. В разрезах скв. 139 и 140 на континентальном склоне Африки и скв. 144 на континентальном склоне Южной Америки (к северу от Гвианы) было установлено быстрое возрастание с глубиной концентрации хлоридов натрия и кальция, которое сопровождалось также резким возрастанием содержания стронция (в 15—20 раз) и изменением состава вод хлормагниевого типа в хлоркальциевый [389, т. 14]. Как видно из табл. 34, содержание бора возрастает почти пропорционально изменениям концентрации хлора, особенно в разрезе скв. 144. Авторы высказали предположение о возможном существовании на глубине соляных отложений. Однако геологические признаки последних здесь отсутствуют. Поровые же воды в исследованных отложениях имеют эпигенетическую природу, причем ни по характеру изменения химического состава, ни по особенностям поведения некоторых микроэлементов [389, т. 14] они не соответствуют водам выщелачивания соленосных пород [68, 195]. Нам представляется более правдоподобным связывать эти аномалии с локальными проявлениями разгрузки в пористые среды океанических отложений подземных рассолов

хлоркальциевого типа со стороны континентов на стыке с океаническими впадинами.

Относительно повышенные содержания бора в поверхностных осадках всех полярных бассейнов, очевидно, обусловлены существованием глубже горизонта редукции. Повышенные содержания хлора в некоторых разрезах Северного Ледовитого океана, Карского и Чукотского морей, по-видимому, связаны здесь с локальными проявлениями разгрузки подземных рассолов.

Особый интерес представляют гидрохимические аномалии, встреченные в донных отложениях Средиземного моря. В разрезах большинства скважин, пройденных на дне этого моря, было установлено возрастание с глубиной минерализации и содержания хлоридов натрия и кальция. В некоторых разрезах были встречены пласты гипса, ангидрита и каменной соли, несущих следы деформаций. В разрезах трех скважин поровые растворы были представлены рассолами хлоркальциевого типа с минерализацией 120—170 г/л [389, XIII]. По изменениям химического состава, минерализации и по распределению бора гидрохимический разрез донных отложений Средиземного моря характеризуется трехслойной структурой: растворы морского облика вверху, рассолы глубинного облика внизу и смешанные воды переходной зоны. Поровые воды морского облика в верхней части разреза и глубинного облика в нижней, как видно из данных табл. 34, характеризуются близкими для рассматриваемых вод соотношениями бора и хлора. Поровые воды переходной зоны (смешанные воды) являются бессульфатными [389, т. 13] и отличаются заметно пониженными относительными содержаниями бора. По-видимому, здесь, как и в некоторых разрезах Атлантического океана, в связи с резкой сменой обстановки развиваются процессы, ведущие к редукции сульфатов и снижению содержания бора, только в донных отложениях Средиземного моря переходная зона лежит между водами морского облика и рассолами глубинного облика. Эти факты говорят о том, что в геологической истории Средиземного моря был эпизод, который ознаменовался, как в современном Мертвом море, выходом на поверхность уровня подземных рассолов. Именно с этим сравнительно кратковременным эпизодом связано накопление на дне Средиземного моря соленосных отложений, которые после установления связи с океаном были погребены под пелагическими отложениями. Таким образом, имеющиеся ныне факты свидетельствуют о существовании выходов подземных рассолов в океанические и морские впадины, которые вследствие высокой минерализации являются важнейшей статьей поступления солевой массы в океанические воды.

Нам остается осветить некоторые особенности поведения бора в циклических водах, участвующих в климатическом круговороте, а также в формировании коры выветривания и осадоч-

ных пород. Это атмосферные осадки и воды поверхностного и подземного стока, связанные с зоной активного водообмена. Образование циклических вод, бесспорно, начинается с атмосферных осадков, общим количеством которых над площадью континентов определяются динамические запасы всех участвующих в круговороте природных вод [152]. Атмосферные осадки являются основным источником питания вод поверхностного стока и грунтовых вод коры выветривания, и в настоящее время они признаются главным фактором формирования их химического состава [32]. Это можно проследить на примере миграции через атмосферу бора и хлора, двух совершенно независимых по поведению циклических элементов гидросферы.

Известно, что борная кислота над водным раствором имеет определенное давление пара, величина которого является функцией температуры и концентрации [345]. Наряду с парами воды бор является постоянным компонентом атмосферы, причем воздушные массы с океанов несут в своем составе более высокие его концентрации, чем воздушные массы с континентов [37, 303]. В последнее время исследователи, сопоставляя испаряемость борной кислоты с поверхности океана и концентрацию бора в атмосфере, высказали мнение о том, что атмосфера по отношению к океанической воде пересыщена парами борной кислоты [477]. Однако с физико-химической точки зрения этот вывод вряд ли можно признать правомерным, тем более что он основывается на опытах с концентрацией бора на два порядка выше, чем в морской воде.

Земная атмосфера несет в своем составе переменные количества паров борной кислоты, равновесные с океанической водой, абсолютные концентрации которых находятся в зависимости от физического состояния воздушных масс и являются функцией абсолютной влажности воздуха. Этим собственно и объясняется как постоянное нахождение бора в атмосферных осадках, так и значительные изменения его содержания в последних от места к месту. Несравненно лучше изучено в атмосферных осадках поведение хлора как одного из главных компонентов. Его концентрации в атмосферных осадках связаны с климатической зональностью и в общем имеют прямую зависимость от морской обстановки и степени аридности климата. Наименьшие концентрации хлора отмечаются в атмосферных осадках высокогорных районов и зон достаточного увлажнения [105, 330].

До настоящего времени концентрация бора непосредственно в атмосфере почти не определялась. Наиболее важные исследования были выполнены на побережье Франции, в департаменте Жиронды [303]. По результатам анализов 9 проб воздуха, взятых в разные времена года, в составе воздушных масс было обнаружено содержание бора $0,0297-0,0936$ мг/м³, что соответствует концентрациям $0,023-0,072$ г/т, и среднее из 9 анализов $0,059$ мг/м³, или $0,043$ г/т. На берегу Голубой бухты близ

Геленджика анализировались искусственные конденсаты, полученные из атмосферной влаги [37]. Они показали концентрации бора 0,004—0,032 г/т, но, по-видимому, это не отражает полного содержания бора в воздухе.

Значительно лучше изучено содержание бора в атмосферных осадках. Приведенные в табл. 35 основные результаты анализов показывают, что в атмосферных осадках из разных областей мира содержания бора колеблются от 0,001 до 0,23 г/т, и среднее из 233 анализов 0,024 г/т. Это значение находится в согласии с концентрациями бора, найденными как в составе атмосферы на побережье департамента Жиронды, так и в искусственных конденсатах у Геленджика. Содержания хлора в атмосферных осадках, определенные одновременно с бором, также колеблются в довольно широких пределах, отражая известную связь с климатической зональностью, в среднем 4,0 г/т. Это значение согласуется со средним по нашей стране содержанием хлора в атмосферных осадках, равным 3,89 г/т [105].

Отношение средних содержаний бора и хлора в атмосферных осадках 0,00600, и это значение четко разделяет атмосферные осадки на две группы, различающиеся относительными содержаниями бора. Одну группу составляют осадки, в которых отношения В:Сl 0,00200—0,00234, другую — 0,0113—0,0260, т. е. на порядок выше. Промежуточное значение, близкое к среднему, имеет отношение В:Сl в осадках над Гавайскими островами. Отмеченные выше резкие расхождения в относительных содержаниях бора в атмосферных осадках отражают, по-видимому, существующие в природе различия в химическом составе воздушных масс, формирующихся в разных климатических и физико-химических условиях.

Очень мало данных имеется по химическому составу материковых ледников. Приведенные в табл. 35 результаты анализов на содержания бора и хлора в пробах льда Антарктиды показывают довольно значительную их концентрацию. При этом относительное содержание бора в составе материковых льдов такое же, как в атмосферных осадках, что отражает их генетическую связь.

Таким образом, в атмосферных осадках соотношение бора и хлора на один-два порядка выше, чем в океанической воде, из-за различной степени их летучести и различия путей их поступления в атмосферу. Для понимания последующей геохимической истории бора в гипергенной зоне особый интерес представляет анализ данных по распределению этого элемента в водах поверхностного и подземного стока, которые являются производными атмосферных осадков.

Содержание бора в водах поверхностного стока изучалось во многих странах. Мы сочли достаточным ограничиться данными по некоторым наиболее крупным речным системам (табл. 36). Содержания бора в этих водах, так же как и

Распределение бора в атмосферных осадках *

Место взятия проб	Кол-во анализов	Содержание, г/г		В : Сl
		В	Сl	
Над Атлантическим океаном	5	0,006—0,039 (0,019)	1,71—29,2 (9,5)	0,00200
Над территорией Грузии	84	0,001—0,030 (0,006)	0,9—6,0 (2,8)	0,00214
Над районом Геленджика	4	0,006—0,038 (0,021)	1,82—19,7 (9,3)	0,00226
В горах Тянь-Шаня	12	— (0,011)	— (4,7)	0,00234
Над Гавайскими островами	3	<0,04—0,06 (0,040)	2,0—8,8 (6,4)	0,00625
В США, в районе Мидлоу-Парк	50	0,005—0,23 (0,035)	<0,1—23,0 (3,1)	0,0113
Над Японией	15	0,010—0,052 (0,028)	0,30—6,40 (2,4)	0,0116
Над Индией (муссонные дожди)	20	0,002—0,065 (0,026)	0,48—9,98 (1,9)	0,0137
Над Индией	20	<0,002—0,060 (0,017)	0,5—3,2 (0,9)	0,0189
Над Ставрополем (Отказненское водохранилище)	20	<0,004—0,171 (0,039)	0,66—4,77 (1,5)	0,0260
Среднее		0,001—0,23 (0,024)	<0,1—29,2 (4,0)	0,00600
Материковые льды Антарктиды	3	0,03—0,25 (0,14)	24,5—34,4 (29,6)	0,00473

* По данным [37, 116, 124, 222, 223, 280, 365, 366, 413, 466, 467, 498, 618].

Распределение бора в водах поверхностного и подземного стока *

Место взятия проб	Кол-во анализов	Содержание, г/т		B : Cl
		B	Cl	
Речные воды				
Среднее многолетнее по рекам США	720	0,01—0,10 (0,044)	2,9—18,0 (8,3)	0,00530
Р. Миссури за 1969 г.	40	0,02—0,23 (0,080)	1,2—34,0 (14,7)	0,00544
Р. Арканзас за 1969 г.	25	0,00—0,15 (0,060)	2,6—16,0 (9,7)	0,00618
Р. Миссисипи за 1969 г.	34	0,00—0,08 (0,040)	1,7—18,0 (5,7)	0,00702
Другие реки США за 1969 г.	321	0,00—0,32 (0,060)	0,8—45,0 (6,8)	0,00882
Реки бассейна р. Миссури до 1967 г.	942	0,005—0,28 (0,080)	0,0—46,0 (13,5)	0,00592
То же, в 1967 г.	135	0,01—0,16 (0,064)	1,4—20,0 (8,8)	0,00727
Реки бассейна р. Йеллоустон в 1967 г.	58	0,01—0,14 (0,080)	1,9—23,0 (10,3)	0,00777
То же, р. Маккензи, Канада	94	0,007—0,143 (0,039)	0,02—15,0 (2,8)	0,0140
Реки Джунгарского Алатау	5	0,020—0,037 (0,030)	1,3—3,4 (2,4)	0,0125
Реки Занлийского Алатау	10	0,015—0,048 (0,026)	2,6—8,9 (4,5)	0,00578
Крупнейшие реки СССР	16	0,0085—0,0963 (0,040)	2,6—44,0 (13,1)	0,00305
Среднее		0,005—0,32 (0,052)	0,02—46,0 (8,4)	0,00619
Воды озер				
Щучье	2	0,032—0,042 (0,037)	11,8—15,0 (13,4)	0,00276
Боровое	2	0,022—0,030 (0,26)	8,4—10,0 (9,2)	0,00282
Иссык-Куль	1	— (0,020)	— (2,4)	0,00833
Алматинское	1	— (0,023)	— (2,5)	0,00920
Байкал	16	0,046—0,060 (0,051)	— (2,0)	0,0255
Ордынское	9	0,023—0,069 (0,052)	—	
Хубсугул, МНР	5	0,017—0,030 (0,023)	—	
Среднее		0,017—0,069 (0,033)	2,0—15,0 (5,9)	0,00559
Подземные воды зоны интенсивного водообмена				
Нисходящие источники Джунгарско-го Алатау	8	0,021—0,096 (0,047)	2,9—37,5 (9,1)	0,00516
То же, штата Юта, США	45	0,00—0,22 (0,030)	1,0—12,0 (5,5)	0,00545
В осадочных породах долины р. Сан-Луис, Колорадо	20	0,01—0,10 (0,064)	2,0—24,0 (10,4)	0,00615
В базальтах бассейна р. Колумбия, США	88	0,005—0,56 (0,089)	1,8—92,0 (12,8)	0,00695
В осадочных породах долины Сан-Хоакин, США	70	0,01—0,37 (0,090)	1,8—35,4 (11,8)	0,00763
То же, Новой Мексики, США	12	0,04—0,28 (0,085)	4,0—38,0 (14,0)	0,00607
Среднее		0,005—0,56 (0,066)	1,0—92,0 (10,4)	0,00634
Подземные воды слабо дренируемых обстановок				
В осадочных породах США: долины Сан-Хоакин	91	0,10—1,30 (0,58)	19,5—191,5 (75,3)	0,00770
Северной Дакоты	400	0,01—1,00 (0,20)	0,5—181,0 (36,0)	0,00555
то же	100	1,00—7,80 (2,80)	106—1020 (510,0)	0,00549
Среднее		0,01—7,80 (1,19)	0,5—1020,0 (207,0)	0,00575
Подземные воды переходной зоны (смешанных вод)				
Нижнее Поволжье. Верхний карбон	8	10,8—37,9 (16,5)	4645—28155 (10,096)	0,00163
Среднее Поволжье. Средний палеозой	4	17,7—23,1 (21,5)	20718—29065 (23970)	0,00090
Западное Предкавказье. Мезозой	5	29,5—38,0 (34,7)	13500—25200 (20196)	0,00172
То же	15	10,8—82,0 (30,8)	3163—29323 (12034)	0,00256
Южный Мангышлак. Устюрт. Мезозой	26	5,0—30,7 (13,4)	3301—24562 (11142)	0,00120
Западная Сибирь. Мезозой	2	22,5—27,1 (24,8)	9053—12869 (10961)	0,00226
Среднее		5,0—82,0 (23,6)	3163—29323 (14730)	0,00160

* По данным [103, 107, 123, 127, 159, 195, 257, 258, 268, 286, 396, 402, 407, 408, 471, 507, 511, 514, 515, 584, 604].

в атмосферных осадках, колеблются от 0,005 до 0,32 г/т, среднее из 2400 анализов 0,052 г/т. Содержания хлора в речных водах в зависимости от сезона изменяются от 0,02 до 46,0 г/т, среднее 8,4 г/т. Эта величина хорошо согласуется со средним содержанием хлора в реках мира — 8,1 г/т [347]. Отношение средних содержаний бора и хлора в речных водах 0,00619, что характерно для атмосферных осадков.

Таким образом, средние содержания бора и хлора в водах поверхностного стока примерно вдвое выше, чем в исходных атмосферных осадках, однако в соотношении этих элементов никаких изменений не происходит, т. е. речные воды отличаются от атмосферных осадков только степенью их концентрации. Таким образом, в годовом цикле — от выпадения атмосферных осадков до формирования речных вод — в среднем около 50% воды расходуется на испарение, не затрагивая при этом валовых содержаний бора и хлора. Следовательно, бор и хлор в водах поверхностного стока в основной своей массе являются элементами циклическими.

Содержания бора в водах проточных озер, главным источником питания которых являются атмосферные осадки и связанные с ними воды поверхностного и подземного стока, находятся на уровне его содержаний в речных водах. При этом соотношения бора и хлора в водах отдельных озер зависят от физико-географических и климатических условий бассейна питания. Так, в воде оз. Байкал содержание бора находится на уровне среднего содержания в речных водах, а хлора — на уровне среднего содержания в атмосферных осадках высокогорных областей или зоны достаточного увлажнения [105]. Воды озер Щучье и Боровое формируются в условиях резко континентального климата и в соответствии с этим содержания хлора в их составе значительно выше, чем в воде оз. Байкал, а отношение В:Сl на порядок ниже. Однако и в озерных водах величины средних содержаний бора и хлора показывают соотношение, близкое к среднему в атмосферных осадках.

В сущности, то же самое можно сказать и относительно поведения бора и хлора в подземных (грунтовых) водах, связанных с зоной интенсивного водообмена, главным источником питания которых являются атмосферные осадки. Действительно, как можно видеть из данных табл. 36, абсолютные концентрации бора и хлора в водах этой зоны в среднем несколько выше, чем в водах поверхностного стока, однако их соотношение остается практически на том же уровне, что и в последних. В подземных (грунтовых) водах слабо дренируемых обстановок, главным источником питания которых также являются атмосферные осадки, вместе с возрастанием общей минерализации резко увеличиваются концентрации бора и хлора. Примечательно однако, что соотношение В:Сl в водах таких обстановок, как видно из данных табл. 36, имеет значения, характерные для

циклических вод. Только в водах зоны замедленного водообмена, которая, по существу, является переходной между зоной интенсивного водообмена и зоной глубинных рассолов хлоркальциевого типа и в которой формируются смешанные воды [135], величины отношений $B:Cl$ заметно уменьшаются и, как видно из данных табл. 36, приобретают значения, промежуточные между двумя генетическими классами вод.

Таким образом, в составе подземных вод зоны интенсивного водообмена, главным источником питания которых являются атмосферные осадки, бор и хлор в основной своей массе, так же как и в водах поверхностного стока [38], являются элементами циклическими. Взаимодействие с вмещающими породами не оказывает существенного влияния на абсолютные и относительные содержания бора и хлора в подземных водах рассматриваемой зоны и изменения концентрации этих элементов в них обусловлены, по существу, только климатическими факторами.

Таковы особенности поведения бора в природных водах различных генетических классов. В заключение следует отметить, что бор как типичный комплексообразователь в виде различных борнокислых анионов является постоянным компонентом любых природных водных растворов. Форма и концентрация этих анионов определяются термодинамическими условиями состояния системы и физико-химическими законами солевых равновесий. Природные воды отличаются друг от друга абсолютными и в особенности относительными концентрациями бора, что наряду с другими параметрами может служить важным критерием при их классификации. Борнокислые системы с концентрациями бора, достаточными для выделения в твердой фазе борных минералов, образуются двумя путями: 1) формированием борнокислых терм и гидротермальных рассолов в процессе вскипания и дегазации родоначальных перегретых хлоридно-натриевых вод в областях молодого вулканизма, 2) испарением и концентрированием морских вод и подземных рассолов в солеродных бассейнах в эпохи регионального соленакопления. Именно с процессами формирования борнокислых систем связано образование в природе различных генетических типов борных месторождений.

ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Первые систематические исследования распространенности бора в различных образованиях земной коры, выполненные В. М. Гольдшмидтом и К. Петерсом [353], дали неожиданные результаты. Оказалось, что главной областью концентрации бора в земной коре являются осадочные породы, в особенности морские глинистые сланцы, значительно более богатые бором, чем изверженные. В. М. Гольдшмидт и К. Петерс считали, что высокие содержания бора в глинистых сланцах нельзя объяснить накоплением только в результате выветривания бедных бором

изверженных пород, и высказали предположение о возможном поглощении бора глинистыми осадками из морской воды. Эта логически обоснованная мысль получила дальнейшее развитие в работе Ш. Ландергрена [420], в которой автор показал, что в осадочных породах бор концентрируется главным образом в глинистой фракции, и особенно развил мысль о том, что содержание бора в глине является функцией солёности морской воды. Вслед за ним усилия многих исследователей были направлены на выяснение возможности использования уровней содержания бора в глинистых осадках для решения некоторых геологических проблем, и в особенности в качестве индикатора палеосолёности [308, 331, 340, 505, 506, 598].

Незнание причинных связей бора с глинистым веществом порождало множество противоречивых толкований этих явлений. Так, Т. Д. Адамс и др. [253] на основании изучения распределения бора в современных и древних осадках приходят к выводу о том, что бор-иллитовое равновесие, отражающее, как они полагают, солёность, устанавливается во время седиментации и не изменяется существенным образом последующими процессами диагенеза и литификации. Е. А. Пери [500], напротив, главную роль в приобретении бора глинистыми минералами отводит процессам диагенеза, протекавшим в обстановке глубокого захоронения осадков. Е. Гольдберг и Г. Аррениус [349] рассматривали присутствие бора в глине как свидетельство диагенетического образования глинистых минералов в осадке на том основании, что большая часть бора прочно связана с глинистым веществом и не вымывается. А. Левинсон и Дж. Людвик [430] отклоняют существующие взгляды на адсорбцию бора глинами из морской воды и считают, что она происходит из речной воды при коагуляции коллоидальной взвеси в зоне смешения с морской водой. Подобного рода суждения исходят из априорного признания вторичного вхождения бора в глинистые минералы, которое объясняется механизмом его поглощения (адсорбции) из окружающей среды в области седиментации или погребения. Эта концепция настолько прочно вошла в сознание исследователей, что даже причины «аномально» высоких содержаний бора, установленных в континентальных глинистых отложениях восточной части Колорадо, Р. Д. Коди [295] ищет не в условиях их происхождения, а в механизме постседиментационной контаминации грунтовыми водами.

Надо сказать, что в связи с предположением о поглощении бора глинистыми осадками из морской воды необходимо было объяснить источник тех больших масс бора, которые в результате седиментации за всю геологическую историю логически неизбежно должны были перейти из состава гидросферы в литосферу. В. М. Гольдшмидт и К. Петерс [353], приняв, что выветривание изверженных пород не в состоянии восполнить предполагаемые потери бора морской водой в процессе седиментации,

высказали предположение о значительно более высокой первоначальной концентрации бора в гидросфере и что эта концентрация последовательно уменьшалась на протяжении геологической истории до настоящего времени. Признаки прогрессирующего уменьшения концентрации бора в океанах эти исследователи видели в том, что древние морские осадки по их анализам показывали более высокие содержания бора, чем более молодые.

Это предположение получило поддержку и логическое обоснование также в работе Ш. Ландергрена [420]. С помощью элементарного расчета, основанного на допущении, что вся масса бора, заключенная в осадочных породах, получена поглощением из морской воды, он показал, что за геологическую историю Земли в результате седиментации гидросфера лишилась 20—40-кратного количества бора, находящегося в океанах в настоящее время. В этом автор видит подтверждение тезиса о том, что первоначальное содержание бора в гидросфере было значительно выше, чем в настоящее время. В согласии с В. М. Гольдшмидтом и К. Петерсом Ш. Ландергрэн допускает, что в результате поглощения осадками концентрация бора в океанах уменьшалась, но лишь до тех пор, пока не было достигнуто равновесие между его удалением и поступлением. Это равновесие, как полагает автор, должно было установиться уже в докембрии, так как в осадках фанерозоя он не находит отражения предполагаемого изменения концентрации бора в гидросфере.

Р. К. Рейнолдс [518], анализируя глинистые фракции, выделенные из сравнительно мало метаморфизованных архейских и протерозойских карбонатных пород, установил, что по величинам содержаний бора они практически не отличаются от «нормально морских» глинистых сланцев фанерозоя. На этом основании автор, придерживаясь концепции адсорбции, делает традиционный вывод о том, что концентрация бора в океанической воде на протяжении последних двух-трех миллиардов лет оставалась постоянной. Этот вывод, как полагает Р. К. Рейнолдс, лучше согласуется с гипотезой постепенной аккумуляции вод гидросферы, в процессе которой поступление бора компенсировалось осадочным удалением. Дискуссия между Б. Грегором [359] и Р. К. Рейнолдсом [519] вскрыла противоречия в сделанных выводах и наметила пути выявления геохимического цикла бора в земной коре. Данные Д. В. Шоу и Р. Бугри [539], сторонников концепций адсорбции, по распределению бора в разрезе осадочных пород Северной Америки также не позволили им сделать какое-либо заключение относительно вековых изменений концентрации бора в гидросфере.

Таким образом, все полученные до сих пор данные приводят к выводу об отсутствии связи между содержанием бора в глинистых осадках и его концентрацией в гидросфере. В самом деле, с накоплением эмпирического материала по геохимии бора

в осадочных сериях земной коры выяснилось, что на всех этапах доступной изучению геологической истории Земли величины средних содержаний бора в глинистых осадках практически остаются постоянными, т. е. не зависят ни от времени, ни от концентрации бора в окружающей среде. Это значит, что содержания бора в глинистых осадках контролируются только свойствами соответствующих глинистых минералов и, следовательно, определяются условиями их образования, но не среды их отложения или захоронения. Важно подчеркнуть при этом, что и признание постоянства концентрации бора в гидросфере ведет к отрицанию адсорбции как главного фактора вхождения бора в глинистые минералы.

Концепция поглощения бора глинистыми осадками из морской воды никогда не имела твердого научного основания. Начать с того, что бор как типичный комплексообразователь в соединениях с кислородом образует подвижные анионы, отрицательный заряд которых исключает возможность их адсорбции глинистыми минералами, так как они тоже имеют отрицательный избыточный заряд. Результаты экспериментальных исследований внесли серьезные сомнения в приложимости понятия адсорбции к процессу вхождения бора в глинистые минералы. Так, Г. Хардер [367], Е. Коуч и Р. Грим [302] вынуждены были признать, что в наблюдаемых явлениях поглощения бора глинами имеет место не адсорбция, а некоторый химический процесс, ведущий к прочной связи катионов бора в решетке глинистых минералов. Сущность этого процесса была выявлена в самое последнее время. Тщательно проведенными исследованиями Дж. Р. Симс и Ф. Т. Бингхэм [545—547] показали, что наблюдаемое обычно при обработке глин борнокислыми растворами извлечение некоторого количества бора — это сложный процесс, связанный главным образом с его взаимодействием с гидроокисными соединениями алюминия и железа, постоянно находящимися в глинистых осадках, а также с аутигенным образованием глинистых минералов в суспензиях, увлекающим значительные количества избыточного бора. Отсюда понятно, почему гидроокисные соединения алюминия связывают количества бора на порядок значений больше, чем гидроокисные соединения железа, а также понятно и вхождение бора в эти образования в стехиометрических соотношениях с примесью свободных гидроокислов [546]. Результаты рассматриваемых экспериментов позволяют понять и причины связи бора с образованиями бокситов и латеритов.

Интересные соображения о происхождении бора в глинистых породах высказал Д. А. Спирс [550]. Он пересмотрел результаты исследований по распределению бора в разрезе каменноугольных отложений Англии [305] и привел дополнительные данные для вестфальских отложений морского пояса Мэнсфилд в Йоркширском бассейне и эквивалентного ему пояса Рихоп в Дарем-

ском бассейне. Сопоставив полученные данные, автор отметил, что в содержаниях бора в однотипных глинистых осадках, отложившихся на разных участках одного и того же морского бассейна, имеются существенные различия, а в содержаниях бора в глинистых осадках одного и того же разреза, представляющих отложения континентальной и морской обстановок, этих различий почти нет. На основании этих фактов он пришел к единственно верному выводу о том, что бор фиксируется глинистыми минералами не в области отложения, как до сих пор предполагали, а в области их формирования, в коре выветривания, и различия в содержаниях бора объясняются различиями степени выветривания в области сноса.

На протяжении многих лет наши представления по геохимии бора в осадочных породах основывались в большей мере на предположениях и произвольных допущениях, чем на строго обоснованных положениях, и только в самое последнее время научная мысль стала обретать прочную научную основу в понимании происходящих в действительности процессов. Но и сейчас еще можно встретить выражение старых идей, как, например, в недавно опубликованной в общем прекрасной работе А. И. Перельмана [186], в которой автор пишет: «Существует механизм, постоянно выводящий бор из морской воды,— поглощение его глинистыми осадками. Бор входит в кристаллическую решетку иллитов. Поэтому морские илы и глины обогащены бором» [186, с. 218]. Не способствуют развитию научной мысли и попытки отдельных исследователей с тех же умозрительных позиций подходить к решению некоторых геологических вопросов [174].

В истории формирования осадочных пород выделяется несколько этапов. Один из важнейших этапов, предшествующих образованию большинства осадочных пород,— выветривание, с которым связано разрушение и разложение ранее образовавшихся пород и результатом которого является формирование в области сноса зональной коры выветривания [114]. На земной поверхности наиболее широко распространен неполный гидрослюдисто-каолинитовый тип профиля коры выветривания. Он развивается по всем типам горных пород, кроме ультраосновных, и имеет наиболее важное значение в формировании глинистых минералов [166]. Поскольку именно в этот этап закладываются основы типа и минералогического состава будущих осадочных пород [114], особый интерес представили бы исследования распределения бора в различных продуктах коры выветривания.

В настоящее время имеется немного примеров систематических исследований геохимии бора в различных генетических типах профилей коры выветривания. Наиболее хорошо изучены зрелые коры выветривания по гранитам, образовавшие мощную каолиновую зону [33, 41], а по другим типам имеются лишь

отрывочные сведения. Г. Хардер [234] исследовал распределение бора в продуктах выветривания гранитов Эклара в Индии и Гарца в ГДР. В обоих профилях выветривания было установлено значительное возрастание содержаний бора как в латеритах, так и в образованиях гидрослюдистой зоны по сравнению с его содержаниями в исходных породах. Ш. Ландергрэн [421] также отметил повышение концентрации бора в продуктах выветривания по сравнению с материнской породой. И. Тарди [569], изучая геохимию латеритных профилей выветривания в некоторых районах тропической Африки, включает бор в число наименее подвижных элементов гипергенной зоны. Согласно полученным им аналитическим данным бор не улавливается в составе циркулирующих грунтовых растворов, а вместе с алюминием и галлием накапливается в элювиальных продуктах коры выветривания, в новообразованиях каолиновой зоны и в остаточных латеритах и бокситах.

Следует сразу же подчеркнуть, что с приведенными выше данными не согласуются существующие ныне представления о боре как активном мигранте [33, 174, 186]. Расходятся с ними также выводы Г. Хардера [234, 368], что видно из его же собственных материалов. Причины этих противоречий связаны с непониманием двойственного характера поведения бора в природных процессах, обусловленного различным валентным состоянием его атома.

В табл. 37 приводятся данные по содержаниям бора в неполных профилях зрелой коры выветривания на изверженных горных породах, представленной мощной каолиновой зоной. Содержания бора в продуктах выветривания по отдельным районам отличаются специфическими особенностями. Так, содержания бора в продуктах выветривания по гранитам в Приазовье немного ниже, чем в материнских породах, а в Средней Азии, напротив, значительно выше; на Южном Урале, так же как по порфирирам Армении и гранодиоритам ГДР, содержания бора в продуктах выветривания сохраняются примерно на уровне содержаний в исходных породах. Однако на фоне этих частных отклонений, свойственных отдельным районам и являющихся, очевидно, отражением местных условий, обращает на себя внимание тесная связь величин содержаний бора в продуктах выветривания с уровнем его содержаний в материнских породах. Эта связь красной нитью проходит по всем районам и месторождениям.

На рис. 11 четко выражено соответствие кривых содержаний бора в коренных породах и в глинистых элювиальных продуктах их выветривания по отдельным районам. Аналогичное, инертное, поведение бора устанавливается также в профилях выветривания, развившихся по метаморфическим [139] и осадочным породам [423]. Характерно, что даже околожильное изменение глинистого сланца в мягкую каолиновую глину гидротермальными

Распределение бора в профилях коры выветривания на изверженных горных породах *

Район	Название места, интрузивного массива	Материнская горная порода	Содержание бора в зонах коры выветривания					
			неизмененных пород		дезинтеграции		каолиновой	
			кол-во анализов	В, г/т	кол-во анализов	В, г/т	кол-во анализов	В, г/т
Приазовье		Пироксенит Габбро-диорит	4	12	3	10	7	17
			3	17	5	14	3	14
Юг ГДР	Область Лаузитц	Гранодиорит	2	23	12	20	15	22
Армения	Саргюх	Порфириды	12	70	—	—	40	70
Корнуолл	Площадь Лизард	Адамеллит	1	275	1	140	1	160
Приазовье	1. Кальмиус-Еланчинский	Гранит	4	15	11	17	16	14
			13	21	10	13	10	17
			3	24	9	20	12	23
			12	29	10	22	—	—
Средняя Азия	5. Айтым	"	10	29	20	16	20	42
			4	63	3	54	8	129
			4	132	4	291	7	197
Южный Урал	8. Кашинсай	"	4	200	1	100	9	195
			3	369	2	400	10	378
			3	383	4	300	7	414
	Среднее				100		120	

* По данным [33, 41, 188, 285, 423].

растворами, которое было исследовано на одном из участков в Корнуолле [526], не отразилось на исходном содержании бора. Значения средних содержаний бора, полученных из ограниченного числа данных табл. 37, показательны в одном отношении: они, в сущности, одинаковы как для материнских пород, так и для продуктов их изменения и в общем соответствуют среднему содержанию бора в морских глинистых сланцах [49, 586].

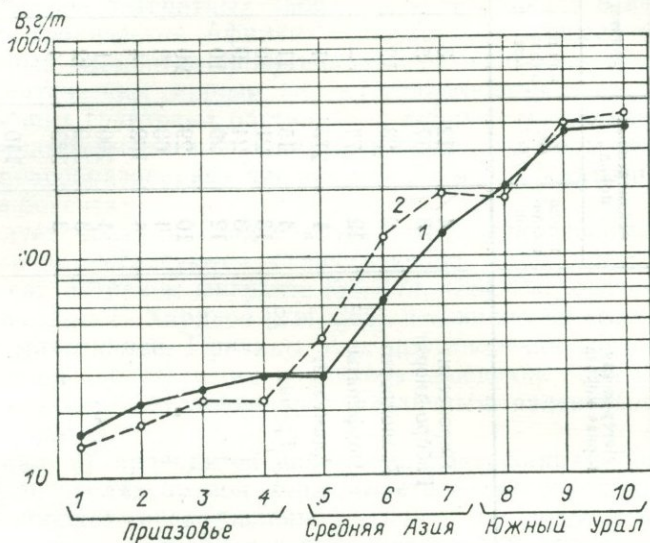


Рис. 11. Поведение бора в профилях коры выветривания на кислых изверженных горных породах.

Содержания бора: 1 — в неизмененных гранитах, 2 — в каолиновой зоне.
1—10 — номера районов (см. табл. 37).

Таким образом, вся совокупность рассмотренных выше данных полностью переворачивает привычные представления относительно геохимии бора в стадии литогенеза. Прежде всего совершенно бесспорно устанавливается, что глинистые минералы приобретают бор на месте своего формирования в коре выветривания, унаследовав его от материнских пород. При этом содержание бора в глинистых элювиальных продуктах коры выветривания не зависит от степени или характера изменения исходных пород, а определяется уровнем его содержания в этих породах. Наконец, постоянство средних содержаний бора в глинистых осадках, независимое ни от времени, ни от условий седиментации и литификации, оказывается запрограммированным в коре выветривания в области сноса. Эти особенности поведения бора обусловлены большой прочностью его связи в кристаллической решетке алюмосиликатов, в состав которых он входит в качестве эндокриптной примеси.

Прочностью связи эндокриптного бора объясняется, в частности, инертное поведение этого элемента в зоне гипергенеза, его связь с геохимией алюминия и кремния. В процессах формирования элювиальных глинистых продуктов коры выветривания это, очевидно, выражается в том, что при выветривании алюмосиликатная основа кристаллической решетки исходных минералов не разрушается полностью, а в основном метасоматически преобразуется в новые формы слоистой решетки глинистых минералов [140, 494]. В результате таких превращений глинистые новообразования и унаследуют то количество статистически рассеянных атомов бора, которые в качестве эндокриптного компонента входили в решетку исходных минералов.

Мы проследили поведение бора в процессах формирования неполного типа профиля коры выветривания, завершившегося образованием мощной каолиновой зоны. Большой интерес представляет выяснение особенностей поведения бора в случае полного разложения силикатных пород с формированием в профиле коры выветривания продуктов зоны конечного гидролиза. Приведенные в табл. 38 данные показывают, что бор является обычным элементом в продуктах зоны конечного гидролиза силикатных пород. Бокситы и латериты, которые развиваются в условиях жаркого гумидного климата с большим количеством осадков [166], во всех исследованных месторождениях и районах характеризуются широкими колебаниями и довольно высокими средними содержаниями бора. Примечательно, что и здесь устанавливается прямая зависимость содержания бора в конечных продуктах выветривания от уровня его содержания в материнских породах [6, 141, 150, 534]. Таким образом, и в процессах полного разложения горных пород в условиях интенсивного промывания коры выветривания бор проявляет свойства малоподвижного компонента. Он не выносится полностью из зоны гипергенеза, а в значительной мере осаждается совместно с гидролизатами [352, 569]. Механизм этого соосаждения, как следует из экспериментальных исследований [545—547], определяется взаимодействием бора со свободными окислами и гидроокислами железа и алюминия.

Другой важный процесс — поведение бора при аутигенном минералообразовании. В настоящее время хорошо известно, что многие аутигенные алюмосиликаты, образующиеся в различных обстановках на земной поверхности, содержат значительно больше бора, чем терригенные вмещающие породы [169]. Так, очень высокими ($n \cdot 10^3$ г/т) содержаниями бора отличаются аутигенные калиевые полевые шпаты, которые образовались по цеолитам в зоне гипергенеза в озерных отложениях формации Барстов в Калифорнии [541]. Типичный аутигенный минерал морских отложений — глауконит — повсеместно показывает устойчиво высокие содержания бора [168, 193, 252, 368, 585]. При изучении вертикального распределения содержания бора

Распределение бора в конечных продуктах коры выветривания (гидролизатах)*

Месторождение, порода	Количество анализов	Содержание В, г/т
США (Арканзас), бокситы	10	20—90 (41)
Ирландия, латериты	4	30—70 (50)
Разные страны, бокситы	9	30—79 (50)
Турция (Аланья), бокситы	30	0—844 (55)
Венгрия (Халимба), бокситы	6	6—280 (74)
Венгрия (Искасен-Дьёрдь), бокситы	42	59—87 (74)
Карст, бокситы	119	1—200 (76)
СССР (КМА), латериты	209	— (78)
Африка, бокситы	23	34—87 (81)
Венгрия (Баконь), бокситы	100	2—280 (85)
Среднее		0—844 (75)

* По данным [19, 150, 234, 315, 355, 421, 502, 534, 569].

в миоценовых отложениях Японии, содержащих вулканическое стекло, было установлено, что с превращением этого стекла в глину при выветривании содержание бора в новообразованиях возрастает [391]. Заслуживают упоминания также многочисленные факты аутигенного образования в низкотемпературных условиях таких высокотемпературных собственно борных минералов, как турмалин, данбуриг, сирлезит, лейкофенит и др.

Среди новообразований как в коре выветривания, так и в области седиментации особенно широко распространено аутигенное образование глинистых минералов. Как показывают наблюдения [201], наиболее четко оно выражено в аридном литогенезе, очевидно, именно благодаря тому, что только в данной обстановке в водных растворах могут присутствовать в ощутимых количествах продукты конечного гидролиза. Вследствие неустойчивости этих продуктов при изменении условий на путях миграции они вновь могут вступать во взаимодействие между собой или с компонентами водного раствора, образуя практически нерастворимые глинистые минералы [36, 307].

Распространено мнение, что бор имеет постоянную валентность и поэтому не участвует в окислительно-восстановительных процессах [186]. Однако это не совсем верно. Для бора известно два валентных состояния [247], стабильностью которых в определенных физико-химических условиях определяется двойственный характер его поведения. В трехвалентном состоянии бор образует стабильные нейтральные соединения молекулярного типа, главным образом H_3BO_3 , и в этой форме он выступает как весьма подвижный элемент, ассоциирующий с природными

водами и рассолами. В четырехвалентном состоянии бор образует активные отрицательно заряженные комплексные ионы типа $(\text{BO}_4)^{5-}$, и в этой форме он выступает как малоподвижный элемент, ассоциирующий с гидролизатами и глинистыми минералами. В этих явлениях и отражается глубокая связь бора с окислительно-восстановительными процессами.

Японские исследователи [468, 590] обратили внимание на тот факт, что безжелезистые и безалюминиевые воды термальных источников отличаются более высокими содержаниями бора. В действительности эта взаимосвязь довольно сложная и ее анализ позволяет выявить очень важные закономерности. Как показали исследования [406], распределение величин содержаний бора в водах термальных источников в зависимости от рН имеет четко выраженный бимодальный характер; наиболее высокие концентрации бора встречаются в кислых ($\text{pH}=2\div 3$) и в слабокислых—слабощелочных водах ($\text{pH}=6\div 8$). От обоих максимумов содержания бора резко снижаются (на три порядка и более) в сторону весьма кислых ($\text{pH}<2$) и весьма щелочных вод ($\text{pH}>9$) и разделяющего их узкого интервала с $\text{pH}=4\div 5$. Сопоставление этой картины распределения содержаний бора в природных водах с известным поведением алюминия и кремния в растворе в зависимости от рН [35, 36] обнаруживает их тесную взаимосвязь. Так, максимум содержаний бора в кислых водах совпадает с областью совместного присутствия в растворе не реагирующих между собой алюминия в форме катиона Al^{3+} и кремнекислоты в форме мономера H_4SiO_4 . Далее, резкое снижение концентрации бора в водах с повышением рН до 4—5 совпадает с областью интенсивного выпадения из раствора окислов и гидроокислов алюминия и кремния, которые образуют в конечном счете практически нерастворимые глинистые минералы. Второй максимум содержаний бора в водах с $\text{pH}=6\div 8$ соответствует области минимальных содержаний алюминия (и железа), практически лишенной процессов аутигенного образования глинистых минералов. Наконец, резкое снижение содержаний бора в сторону весьма щелочных вод ($\text{pH}>9$) связано с областью повышения концентрации алюминия и кремнекислоты, в которой снова в ощутимых количествах происходит образование глинистых минералов [36].

Совпадение резких снижений содержаний бора в природных водах со значениями рН, отвечающими областям интенсивного осаждения аутигенных глинистых минералов, с несомненностью указывает на его участие в этих процессах. С этим вполне согласуются отмеченные выше факты повышенных содержаний бора в аутигенных алюмосиликатах. Указанными процессами объясняется, очевидно, и наблюдаемое обычно заметное повышение содержаний бора в гидрослюдистых зонах коры выветривания [33, 234]. С этих позиций можно объяснить высокие содержания бора в железорудных осадках вокруг подводных

выходов горячих вулканических источников [42, 43], в высокоглиноземистых и железистых глинистых осадках вблизи Срединноокеанических рифтов [277], а также в железо-марганцевых конкрециях [561].

Таким образом, наряду с рассмотренным ранее механизмом метасоматического унаследования бора элювиальными образованиями коры выветривания от материнских пород вхождение бора в различные новообразования, формирующиеся на всех этапах литогенеза, осуществляется также в результате химического взаимодействия со свободными окислами и гидроокислами железа и алюминия и в процессе образования аутигенных глинистых минералов и других алюмосиликатов. Характерно, что во всех этих процессах бор ведет себя как типичный анионогенный элемент, которому явления адсорбции не свойственны. Главными носителями бора в коре выветривания являются глинистые минералы, в слоистой решетке которых он прочно связан в позициях, обычно занимаемых алюминием в четверной координации. В соответствии с этим на всех последующих этапах литогенеза содержание бора в минерал-носителях не изменяется, а в валовом составе осадков и осадочных пород регулируется главным образом количественными соотношениями компонентов, различающихся уровнем его содержания (глинистые минералы, кварцевые пески, карбонаты, глауконит и др.).

Большой интерес представляют особенности поведения бора в процессе транспортировки продуктов выветривания, которые на пути к конечной области седиментации фиксируются в виде аллювиальных отложений. Надо сказать, что в изучении геохимической истории бора эти отложения совершенно выпали из поля зрения геохимиков. Лишь в самые последние годы речной аллювий стал предметом систематических геохимических исследований, которые вместе с данными по другим элементам обеспечили поступление обширной информации и по распределению бора.

В табл. 39 собраны данные по содержаниям бора в аллювиальных осадках, характеризующих различные обстановки их источника и транспортировки на земной поверхности. Приведенные данные показывают широкий диапазон колебаний величин содержаний бора, что, несомненно, обусловлено разнородностью и большой изменчивостью состава аллювиальных осадков, формирующихся на разных участках речного профиля. Для этих осадков характерны очень низкие минимальные и высокие, иногда очень высокие максимальные содержания бора. Средние содержания бора в рассматриваемых осадках колеблются в довольно узких пределах (40—106, чаще 60—92 г/т). Поскольку главными носителями бора в осадочных породах являются глинистые минералы, отмеченные предельные значения его содержаний, по существу, отвечают крайним компонен-

там в составе аллювиальных осадков: песчанистым и глинистым. Отражением двухкомпонентности является, в частности, бимодальный характер распределения содержаний бора в этих осадках. Следовательно, средние содержания бора отражают количественные соотношения указанных компонентов в речном аллювии.

ТАБЛИЦА 39

Содержания бора в аллювиальных отложениях *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
США, реки Калифорнийских Альп Салмон-Трайнайты	1107	5—300 (40)
Канада, пресноводная дельта р. Ата- баска	28	20—105 (60)
Пакистан, дельта р. Инд в континен- тальной области	25	20—110 (60)
Реки Северной и Южной Америки	43	12—159 (63)
США, реки района Маккарти	156	10—200 (63)
США, реки штата Монтана	196	10—300 (64)
США, реки п-ова Кенай	44	10—150 (70)
Пакистан, морская дельта р. Инд	95	31—177 (70)
ФРГ, паводковые глины р. Везер	4	40—100 (72)
Венесуэла, современные осадки в зал. Пария	15	43—95 (73)
Канада, морская дельта р. Маккензи	81	10—147 (78)
Канада, реки бассейна Кино-Хилл и Юкона	5676	7—1100 (80)
Устье р. Амазонки (глинистая часть)	3	60—100 (83)
Египет, морская дельта р. Нил	20	62—112 (87)
Канада, пресноводная дельта р. Бирч	19	20—125 (92)
США, морская дельта р. Миссисипи	8	78—109 (92)
Северо-Западная Индия, Гималайский предгорный прогиб	68	60—150 (106)
Среднее		5—1100 (75)

* По данным [234, 260, 275, 310, 313, 348, 377, 442, 456, 458, 506, 521].

Средние содержания бора в аллювиальных осадках, сравнительно высокие во всех обстановках, как видно из таблицы, заметно возрастают в направлении переноса, от осадков речного бассейна к дельтовым отложениям конечных областей седиментации. Это обусловлено сортировкой материала на пути переноса. Особенно отчетливо влияние сортировки детритуса на содержание бора проявляется при сопоставлении двух крайних обстановок. Преимущественно песчанистый аллювий горных рек Калифорнийских Альп Салмон-Трайнайты [458] показывает самые низкие содержания бора, близкие к среднему содержанию в песчаниках [234]. Хорошо отсортированные глинистые выносы, отложившиеся в меняющихся условиях Гималайского предгорного прогиба, напротив, во всех свитах, независимо от

обстановки их формирования, сохраняют удивительное постоянство содержаний бора [275], причем в количествах, свойственных для глинистых сланцев [420]. При этом указанная тенденция по количественным показателям совершенно одинакова как в пресноводных, так и в морских дельтах [260, 310, 506], т. е. распределение бора в осадках не зависит от условий седиментации и коррелируется только содержанием глинистого компонента. В этом отношении очень показательны песчано-глинистые отложения в дельте р. Инда, в составе которых наряду с бором определялись также содержания кварцевого песка [442].

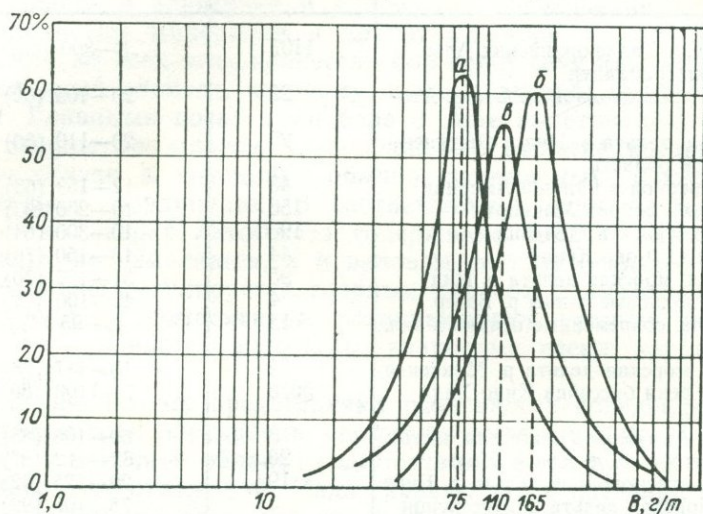


Рис. 12. Распределение бора в различных типах глинистых осадков.

а — аллювиальные, *б* — глубоководные океанические, *в* — глинистые сланцы.

По этим данным в осадках в континентальной области дельты среднее содержание песка составляет 34% и бора 60 г/т, а в морской области дельты соответственно 23% и 70 г/т. Однако как в той, так и в другой области дельты свободная от кварцевого песка основа осадков характеризуется одинаковым содержанием бора (90 г/т), которое соответствует средним содержаниям его в глинистых осадках морских дельт Нила и Миссисипи [260, 506]. Приведенные данные ясно показывают зависимость содержаний бора в аллювиальных осадках только от степени обогащения их глинистым материалом, который является главным носителем этого элемента.

Из выделенных для статистической обработки 6400 анализов, преимущественно по глинистому аллювию, 4890 (76,4%) приходится на содержания бора от 40 до 120 г/т и только 790 (12,3%) и 720 (11,3%) — на значения менее 40 и более 120 г/т

соответственно. Функция распределения содержаний бора в этой выборке согласуется с логарифмически нормальным законом. Из рис. 12, кривая *a*, видно, что глинистые минералы детритового происхождения являются главными носителями бора в речном аллювии.

Таким образом, реки переносят в область седиментации детритовые образования коры выветривания с присущими им содержаниями бора, которые в процессе транспортировки не подвергаются изменениям. То же самое можно сказать и в отношении современных глинистых осадков, отлагающихся как в прибрежной области, так и в области шельфа и континентального склона. Как видно из табл. 40, содержания бора в рассматриваемых осадках мало отличаются от содержаний в аллювиальных и в особенности дельтовых осадках конечных областей седиментации, что, несомненно, является отражением генетического единства осадочных образований на всех этапах

ТАБЛИЦА 40

Содержания бора в современных мелководных морских глинистых отложениях *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Японское море	20	32—103 (69)
то же	10	50—180 (80)
Черное море:		
донные осадки	9	64—98 (80)
то же	18	30—200 (116)
континентальная терраса	88	— (81)
современные отложения	126	— (92)
новоэвксинские отложения	115	— (100)
континентальный склон	388	— (115)
Каспийское море, донные осадки	26	— (85)
Средиземное море:		
донные осадки	92	25—300 (96)
то же	32	— (135)
Тирренское море	36	96—227 (143)
Индийский океан:		
континентальный склон Индии	468	22—168 (79)
западное побережье Индии	86	31—250 (81)
восточное побережье Индии	30	80—160 (111)
США, шельф на участке Вашингтон—Орегон	24	39—270 (88)
Балтийское море	9	20—180 (110)
Баренцево море	25	100—140 (113)
Современные илы морей и океанов	48	38—183 (114)
Среднее		20—300 (100)

* По данным [88, 134, 224, 313, 316, 422, 442, 616, 623].

стадии седиментогенеза. При этом в мелководных морских осадках не отмечается каких-либо отклонений в содержаниях бора, которые можно было бы приписать его адсорбции из морской воды. Так, содержания бора в прибрежных осадках, как показывают исследования [224, 443, 623], отражают его содержания в береговых породах, за счет эрозии которых эти осадки в основном образуются.

Содержания бора в осадках шельфа и континентального склона, которые образуются главным образом за счет выноса продуктов коры выветривания из внутренних областей континента, регламентируются в основном количеством тонкой фракции детритовых глинистых минералов и различных механических примесей. В частности, разубоживание может быть обусловлено в основном примесью песка и силта, содержание которых уменьшается с удалением от берега, или карбонатов, содержание которых возрастает с увеличением глубины [442]. Обогащение бором рассматриваемых осадков может быть вызвано степенью отсортированности глинистых минералов, а также появлением в их составе при соответствующих условиях примеси аутигенных гидрослюд или глауконита, содержание которых в общем возрастает с увеличением глубины [585, 616]. Именно этими факторами обусловлена изменчивость распределения бора в осадках на площади шельфа и континентального склона. Однако среднее содержание этого элемента в мелководных глинистых осадках морей и океанов несколько выше, чем в аллювиальных образованиях, и в общем соответствует обычным его содержаниям в глинистых сланцах [234, 586], несомненно родственных с ними по условиям происхождения.

В последние годы наряду с изучением литологии и минералогического состава был накоплен обширный материал по содержаниям бора в глубоководных глинистых осадках современных океанических бассейнов. Особенности распределения бора в этих осадках явились причиной противоречивых суждений о его происхождении [349, 422, 573]. Однако верное решение дает анализ фактического материала (табл. 41). Значения минимальных и максимальных, так же как и средних, содержаний бора в глубоководных глинистых осадках по сравнению со всеми ранее рассмотренными типами глинистых осадков смещены в сторону более высоких значений. Содержание бора колеблется от 37 до 1200 г/т, а среднее из 813 анализов — 165 г/т. Это вдвое выше, чем в аллювиальных осадках. Однако распределение содержаний бора и в данной геохимической совокупности имеет вполне определенные закономерности, связанные с механическим и минералогическим составом осадков. Так, лишь 3 анализа из 813 показали величины менее 50, а 4 — более 500 г/т; наиболее обычными являются содержания 100—250 г/т (75,5% всех анализов).

Содержания бора в глубоководных океанических глинистых осадках *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Тихий океан	9	46—110 (90)
То же	15	50—200 (103)
”	3	100—200 (133)
То же, центральная часть	384	37—202 (134)
То же	22	160—300 (246)
”	29	96—760 (300)
Восточно-Тихоокеанское поднятие	12	60—280 (116)
Калифорнийский залив	58	100—280 (173)
Индийский океан	46	44—183 (115)
Атлантический океан, экваториальная часть	12	50—190 (110)
То же	38	56—177 (130)
”	17	120—245 (180)
Атлантический океан	105	62—342 (210)
То же	9	200—290 (253)
То же, южная часть	49	225—430 (314)
Антарктида, море Уэдделла	5	120—1200 (606)
Среднее		37—1200 (165)

* По данным [134, 234, 256, 264, 277, 293, 324, 349, 422, 493, 573, 564].

Статистический анализ показывает, что функция распределения величин содержаний бора в глубоководных глинистых осадках согласуется с логарифмически нормальным типом и имеет вид кривой *b*, представленной на рис. 12. По форме эта кривая аналогична кривой функции распределения величин содержаний бора в аллювиальных осадках (кривая *a* на рис. 12) и отличается от нее в основном только модой.

За внешней аналогией функции распределения можно видеть отражение генетической связи глубоководных осадков с аллювиальными, тонкой глинистой фракцией которых они в основном слагаются. Это вполне согласуется с аллотигенной природой основной массы глинистых минералов в глубоководных осадках, пространственное распределение парагенезисов которых показывает сложную зависимость от климатической зональности и состава речных взвесей, поступающих с водосборных площадей континентов [201]. Это подтверждается также одинаковым, в сущности, уровнем содержаний бора в рассматриваемых осадках (табл. 41) и в тонкой глинистой фракции из различных осадочных горных пород [234, 259, 262, 263, 420, 597, 598]. Иными словами, глубоководные глинистые осадки отличаются от аллювиальных только степенью отсортированности глинистой фракции.

Среди других особенностей пространственного распределения бора в глубоководных осадках следует отметить довольно четко выраженное возрастание его содержаний от теплых субтропических к холодным приполярным областям океанов [256, 422, 573]. Эта закономерность связана главным образом с зональным распределением глинистых минералов и карбонатов, подчиненным климатической зональности, и определяется, в частности, возрастанием относительного содержания в осадках гидрослюды (иллита) к приполярным [201, 573], а примеси карбонатов (в виде раковин фораминифер) — к субтропическим областям океанов [234, 422]. Таким образом, и в глубоководных осадках особенности распределения содержаний бора определяются главным образом исходными его содержаниями в различных детритовых глинистых минералах, их количественными соотношениями и степенью контаминации осадка карбонатами, обусловленными климатической зональностью. Следует иметь в виду при этом, что некоторые локальные отклонения могут быть вызваны также аутигенным минералообразованием [277].

Выше были рассмотрены содержания бора в современных глинистых осадках, давшие возможность выявить особенности его поведения на стадии седиментогенеза. Теперь нас интересует геохимическая история бора в глинистых осадках на стадии их диагенеза, на стадии превращения осадков в горную породу.

По содержаниям бора в глинах и глинистых сланцах различного геологического возраста и географического положения накоплен большой фактический материал. Как видно из табл. 42, величины содержаний бора в глинах и глинистых сланцах колеблются от 6 до 1000 г/т, т. е. как и в аллювиальных осадках (см. табл. 39).

Величины средних содержаний бора в глинистых сланцах из различных геологических формаций непостоянны и изменяются от 60—90 (аллювиальные осадки) до 130—257 г/т (глубоководные). Отмеченные флуктуации средних содержаний бора связаны главным образом с неоднородностью как механического, так и минералогического состава рассматриваемых пород, обусловленной разнообразием условий формирования осадков на стадии седиментогенеза.

Особенно важную информацию по геохимии бора дает статистический анализ количественных данных. Среднее из 3642 анализов глин и глинистых сланцев различного геологического возраста дает величину 110 г/т, которая хорошо согласуется со средними содержаниями бора в элювиальных продуктах коры выветривания и в мелководных морских глинистых осадках и является промежуточной между средними содержаниями бора в аллювиальных и глубоководных осадках. Характерно распределение содержаний бора: из 3145 анализов 2154 (68,5%) приходится на содержание от 70 до 150 г/т со средним, равным

Содержания бора в глинах и глинистых сланцах различного геологического возраста *

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Венский бассейн	66	31—127 (60)
США, Невада	25	30—100 (60)
Северная Америка	26	10—130 (77)
Англия, Уорсборо	23	24—120 (78)
Сахара, Эджелех и Мозегуда	165	20—200 (80)
Англия	18	22—101 (80)
Азербайджан	479	15—250 (82)
Забайкалье	66	35—210 (84)
Северная Америка	67	15—150 (85)
Западно-Сибирская низменность	316	61—120 (88)
ФРГ	172	10—155 (90)
ФРГ	14	44—193 (90)
Англия, Йоркшир, Дарэм	63	23—118 (92)
ФРГ, Рур	100	40—183 (97)
Северная Америка	30	26—187 (98)
Швеция, кембрийские глины	359	68—140 (100)
Англия, Уэльс	27	68—129 (100)
США, западные штаты	18	10—300 (103)
США, Иллинойс	30	80—170 (104)
Восточная Сибирь	16	40—220 (105)
Англия, Северный Уэльс	25	20—200 (105)
Северо-Западная Индия	68	60—150 (106)
Восточная Сибирь	46	20—310 (107)
Северная Америка	45	35—170 (108)
ФРГ, ГДР	64	9—500 (111)
Северо-Запад СССР	10	50—155 (112)
США, западные штаты	32	60—160 (112)
Северная Америка	172	6—390 (114)
Канада, Арктический архипелаг	7	100—160 (116)
ФРГ	124	57—325 (117)
Стандартная проба	1	— (118)
США, Западный Канзас	58	30—200 (118)
Северная Америка	68	20—210 (120)
То же	69	70—230 (120)
”	14	50—410 (121)
США, Восточное Колорадо	7	106—143 (122)
Англия, Северные Пеннины	43	48—212 (123)
ФРГ, кейперские отложения	95	31—255 (129)
Африка	13	65—275 (130)
США, Иллинойс	17	40—300 (132)
Венгрия	60	25—1000 (132)
США, западные штаты	53	40—220 (133)
Северная Англия	18	89—200 (133)
Белоруссия, Старобино	90	70—340 (156)
Африка, Авейрон	14	71—365 (172)

* По данным [16, 68, 87, 143, 197, 234, 243, 259, 275, 292, 295, 305, 306, 308, 309, 314, 330, 331, 373, 404, 420, 447, 448, 461, 480, 487, 490, 503, 506, 539, 550—552, 556, 583, 617, 625].

Место взятия проб	Количество анализов	Содержание В, г/т
Африка, Сахара	264	30—460 (184)
Норвегия	54	45—600 (240)
Юго-Восточная Франция	12	137—390 (253)
Италия, район Тосканы	19	146—466 (257)
Среднее		6—1000 (110)

среднему содержанию бора в глинистых сланцах, 510 (16,2%) — менее 70 г/т и 481 (15,3%) — более 150 г/т. Функция распределения величин содержаний бора соответствует логнормальному закону и имеет вид кривой *v* на рис. 12. Как видно из рисунка, и здесь кривая занимает промежуточное положение, отражая взаимосвязь содержаний бора во всех рассмотренных типах глинистых осадков независимо от условий их образования и преобразования.

Таким образом, по всем количественным показателям глины и глинистые сланцы различного геологического возраста составляют единую геохимическую совокупность. Примечательно при этом, что процессы диагенеза и литификации не находят ни малейшего отражения в характере распределения бора в рассматриваемых породах. Поэтому следует особо подчеркнуть, что на стадии превращения осадка в породу положение атомов бора в кристаллической решетке глинистых минералов еще не претерпевает существенных изменений.

В общей массе осадочного чехла земной коры после глин и глинистых сланцев, составляющих 80% [229], видное место занимают пески и песчаники (15%) и карбонатные породы. Содержания бора в этих породах весьма непостоянны и в среднем значительно ниже, чем в глинах и глинистых сланцах.

Содержание бора в песках и песчаниках зависит от минералогического состава детритовых песчаных зерен, химического состава цементов, количества бороносных аксессуариев и некоторых вторичных новообразований. Очень низкими содержаниями бора (10—15 г/т) характеризуются чистые кварцевые пески и песчаники с карбонатным цементом, основным носителем бора в которых является аксессуарный турмалин. Более высокими содержаниями бора (50—70 г/т) отличаются аркозовые и слюдястые, а также в той или иной мере глинистые пески и песчаники; в них носителями бора являются слюды, полевые шпаты, зерна серцитизированного плагиоклаза и глинистые минералы. Высокие содержания бора в этих породах могут быть обусловлены примесью аутигенного глауконита. В некоторых красноцветных песчаниках носителями бора являются также эпигенетические пленки и корки гидроокислов железа на по-

верхности песчаных зерен [234]. За последние годы накоплен большой аналитический материал [86, 87, 182, 197, 234, 271, 322, 378, 436, 449, 457, 463, 472, 480, 487, 501, 587, 606, 622]. Обобщение этого материала показало, что в различных типах песков и песчаников содержания бора колеблются от 3,5 до 300 г/т и среднее из 604 анализов составляет 40 г/т.

Карбонатные породы в земной коре представлены известняками и доломитами. Пороодообразующие минералы этих пород не являются носителями бора, поэтому химически чистые известняки и доломиты его обычно не содержат [525]. В настоящее время можно считать твердо установленным, что присутствие бора в карбонатных породах обусловлено главным образом механической примесью глинистых минералов. Последние в составе карбонатов представлены обычно гидрослюдами аутигенного происхождения, которые отличаются высокими содержаниями бора [234]. В соответствии с этим содержание бора в карбонатных породах в общем зависит от степени их глинистости, иногда от присутствия глауконита, однако в значительной мере зависит и от состава породообразующих минералов. Так, по имеющимся ныне данным [16, 234, 357, 456, 490, 525], содержания бора в известняках колеблются от 0,5 до 300 г/т, причем более 50% проб показывают концентрации ниже пределов чувствительности метода [525] и среднее из 1377 анализов дает величину 16 г/т. В доломитах, как показывают исследования [68, 176, 180, 182, 331, 383, 552, 605 и др.], содержания бора колеблются от 5 до 700 г/т, причем стерильные пробы встречаются редко и среднее из 753 анализов дает 65 г/т, т. е. в 4 раза выше, чем в известняках. Это различие в содержаниях бора вполне закономерно и обусловлено не столько различными условиями образования известняков и доломитов, сколько тем, что доломиты сравнительно легко подвергаются гидролизу с выделением свободной гидроокиси магния, которая при благоприятных условиях, как и в случае серпентинизации, может связывать борнокислые анионы из поровых растворов.

Фосфориты осадочного происхождения в отличие от карбонатных пород характеризуются повышенными содержаниями бора. Так, по данным И. И. Тучкова [228], содержание бора в фосфоритах Сибири колеблется от 30 до 300 г/т, в среднем из 21 анализа 130 г/т. Связь бора с фосфоритами обусловлена, вероятно, сравнительной легкостью образования в гипергенных условиях низкотемпературного люнебургита при взаимодействии борсодержащих растворов с фосфорсодержащими материалами [251]. Апатиты эндогенного происхождения отличаются низкими содержаниями бора (не выше 30 г/т) [58]. Очевидно, при высоких температурах бор фосфатами не фиксируется.

Систематические исследования распределения бора в ангидритовых породах, связанных с соленосными формациями [234, 337], показали, что содержания бора в ангидритах колеблются

в очень широких пределах (1—2950 г/т), причем ожидаемой зависимости его распределения от стратиграфического положения пластов ангидрита в разрезе соляной толщи установлено не было. Среднее из 638 анализов дает довольно высокое для ангидритов значение среднего содержания бора (160 г/т). Следует отметить, что сульфаты кальция, как и карбонаты, не являются носителями бора, и особенности его поведения в пластовых отложениях ангидрита обусловлены примесями и включениями микрокристаллов различных борных [80], а также детритовых или аутигенных глинистых минералов. Высокие содержания бора, характерные для различных типов соленосных глин [234, 259], обусловлены главным образом широким развитием процессов аутигенного глинообразования, свойственного лагунным обстановкам аридного литогенеза [201], а также присутствием рассеянных микрокристаллов борных минералов.

Таким образом, распределение бора в осадочных породах регламентируется главным образом его концентрациями в детритовых глинистых минералах, формирующихся в коре выветривания, отчасти в аутигенных глинистых минералах, образующихся в области седиментации, их количественными содержаниями в породе и в меньшей степени зависит от примеси других борсодержащих минералов. Стабильностью в гипергенных условиях глинистых минералов как главных носителей бора и определяется его отношение к процессам диагенеза.

МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

На стадии метаморфизма горных пород земной коры бор вступает в новые циклы перераспределения и миграции, которые характеризуются своими особенностями, обусловленными спецификой рассматриваемых процессов. Под метаморфизмом понимают процессы изменения и преобразования горных пород, которые протекают без существенного их расплавления в результате изменения термодинамических и физико-химических условий с глубиной [95]. Процессы регионального метаморфизма находят проявление в определенных структурно-тектонических зонах земной коры и связаны с длительным воздействием на горные породы интрателлурических потоков летучей фазы, генерируемой в верхней мантии [45, 126, 138, 157]. Этим собственно и определяется геохимический режим бора в процессах метаморфизма. Постоянной составной частью летучей фазы, представляющей собой водный раствор химически активных веществ, является борная кислота. Следовательно, можно утверждать, что на всех стадиях метаморфизма эта борная кислота, так же как вода и углекислый газ [126], является вполне подвижным компонентом, по отношению к которому система является открытой. Отсюда следует, что метаморфизм любых горных пород,

по существу, может происходить как с привносом, так и с выносом бора.

Исследования распределения бора в осадочно-метаморфических породах хр. Уралтау на Южном Урале, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации [7], показали четкую зависимость содержаний бора в метаморфизованных породах от литологического состава исходных осадочных. При этом было установлено значительное развитие в парапородах эпигенетического турмалина, которое не отразилось существенным образом на общем содержании бора. Результаты экспериментальных исследований [520] показывают, что на стадии метаморфизма, отвечающей фации зеленых сланцев, происходят полиморфные превращения глинистых минералов, которые сопровождаются перераспределением бора с возрастанием дисперсии его содержаний и сопутствующей генерацией магнезиального турмалина. Существенных изменений исходного содержания бора при этом не происходит. По данным некоторых исследований [371], содержания бора в метаморфических породах имеют прямую связь с количеством иллита, серицита, хлорита — главных его носителей в кластических породах. С возрастанием степени метаморфизма содержание бора в породе резко уменьшается. Так, на заметное снижение содержания бора указывали А. Лонка [433] — при переходе от филлитов к кристаллическим сланцам в докембрии Финляндии и К. К. Лодеманн [432] — при переходе от слюдястых сланцев к биотитовым гнейсам в австрийских Альпах.

Все метаморфические породы можно по поведению бора разделить на две группы, граница между которыми определяется пределом устойчивости светлых слюд — главных носителей бора в этих породах [234]. Это — фации зеленых сланцев и породы, отвечающие фациям более высоких степеней метаморфизма.

Как видно из табл. 43, в кварцитах в среднем сохраняется содержание бора, свойственное песчаникам. На стадии превращения глинистых сланцев в аргиллиты также никаких изменений в среднем содержании бора не происходит. Однако на стадии перекристаллизации этих пород в филлиты и различные слюдястые сланцы оно заметно возрастает, что может быть следствием только привноса бора в процессе метаморфизма. Что же касается кристаллических сланцев и гнейсов, относящихся к фациям более высоких степеней метаморфизма, то в этих породах вместе с перекристаллизацией слоистых силикатов в каркасные отмечается резкое снижение содержаний бора. Это является показателем освобождения из решетки и преимущественного выноса бора во время метаморфизма на стадии, соответствующей неустойчивости и перекристаллизации основных минералов-носителей бора: светлых слюд и других слоистых силикатов.

Содержания бора в метаморфических породах *

Типы метаморфических пород	Количество анализов	Содержание В, г/т
Кварциты	114	3—500 (40)
Аргиллиты	514	10—600 (110)
Филлиты, слюдястые сланцы	424	10—650 (150)
Кристаллические сланцы, гнейсы	419	2—90 (20)

* По данным [13, 91, 234, 270, 290, 298, 314, 322, 326, 332, 346, 362, 371, 372, 383, 384, 401, 404, 420, 421, 432, 433, 436, 449, 456, 457, 485, 496, 499, 524, 528, 539, 552, 557, 621, 623].

КИСЛЫЕ ПОРОДЫ

Кислые породы занимают очень важное место в составе и строении земной коры. Так же как основные и промежуточные породы, они чрезвычайно широко распространены, но в отличие от них развиты не повсеместно, а ограничены только континентальной корой и представлены главным образом глубинными полнокристаллическими образованиями [102]. Эту обширную группу существенно кварцево-полевошпатовых пород, или гранитоидов, составляют граниты, гранодиориты, плагнограниты и их разновидности, переходные к кварцевым диоритам [149].

Гранитоиды образуют в земной коре тела разнообразных размеров и формы. Вопросами их происхождения занимались многие исследователи [137, 187, 233, 242, 453]. По современным представлениям образование гранитоидов может быть как метасоматическим, связанным с процессами ультраметаморфизма и гранитизации, так и магматическим, связанным с кристаллизацией из ювенильной или анатектической магмы. Независимо от генетического типа гранитоидов их образование связано с воздействием на породы земной коры потоков летучей фазы, генерируемой в астеносфере, как главного материального носителя тепла и химически активных веществ [45, 126, 138]. Следовательно, в процессах гранитообразования, так же как и при метаморфизме, геохимический режим бора определяется поведением летучей фазы в целом. Действительно, особенности поведения бора в процессах любого типа гранитообразования и сопровождающих их процессов грейзенизации, скарнирования и рудообразования показывают, что на всех этапах борная кислота вместе с водой и углекислым газом является вполне подвижным компонентом. В соответствии с независимым поведением бора в процессах метасоматоза и гранитизации не устанавливается предпочтительной связи его распределения с какими-либо петрологическими типами гранитоидов. Таким образом, как и в группе габбро—базальта, состав пород не влияет на характер распределения бора.

Бор крайне неравномерно распределен в кислых породах.

Две главные закономерности лежат в основе наблюдаемой неравномерности. Во-первых, для распределения бора в массивах гранитоидов характерна вертикальная зональность [9, 131], обусловленная летучестью борных соединений, которые в процессе кристаллизации гранитоидов обогащают верхние апикальные части штоков, а также их краевые части. В соответствии с этим отклонения содержаний бора в отдельных массивах гранитоидов могут быть обусловлены разной глубиной эрозионного среза [151]. Во-вторых, для распределения бора в многофазных интрузивах характерно возрастание его содержаний от первых, или главных, фаз кристаллизации гранитоидов к более поздним фазам или дополнительным интрузиям, в направлении которых возрастает степень изменения пород. Наиболее высокие концентрации бора отмечаются в сильно измененных мусковитовых и грейзенизированных гранитоидах.

В соответствии с выявленными закономерностями по характеру распределения величин содержаний бора среди гранитоидов выделяются три геохимические совокупности: малоизмененные главных фаз, измененные поздних фаз и сильноизмененные краевые фаций, и четвертая — по содержаниям бора в эффузивных производных кислых магм. Обобщенные данные по содержаниям бора в каждой из выделенных совокупностей приводятся в табл. 44.

ТАБЛИЦА 44

Содержания бора в глубинных полнокристаллических кислых породах и их эффузивных аналогах *

Типы кислых пород	Количество анализов	Содержание В, г/т
Малоизмененные гранитоиды главных фаз	3726	0,7—100 (15) *
Измененные гранитоиды поздних фаз	772	4—110 (38) **
Сильноизмененные гранитоиды краевых фаций	500	40—610 (150) ***
Эффузивные аналоги	774	0—165 (35) ****

Примечание. Использованы данные следующих работ (в сносках).

* [4, 5, 12, 23, 29, 67, 93, 96, 99, 109, 112, 121, 129, 132, 147, 151, 165, 173, 199, 202, 204, 205, 208, 218, 234, 265, 290, 314, 364, 383, 390, 409, 410, 465, 477, 485, 496, 527, 528, 559, 565, 567, 581].

** [23, 91, 121, 129, 147, 173, 180, 181, 182, 207, 210, 281, 413, 485, 579, 602, 608, 612].

*** [5, 92, 121, 139, 147, 151, 173, 181, 198, 205, 207, 265, 281, 364, 409, 527, 529, 608].

**** [176, 177, 225, 241, 272, 288, 322, 540].

Из данных таблицы видно, что содержания бора в малоизмененных гранитоидах главных фаз кристаллизации колеблются в довольно широких пределах (0,7—100 г/т), а среднее из 3726 анализов — всего 15 г/т, что совпадает с прежними оценками среднего содержания в гранитах [49]. Эта величина лимитируется содержаниями бора, свойственными неизменным полевым шпатам [234], которые в породе разбавляются

не содержащим бора кварцем. Статистический анализ количественных данных показывает логарифмически нормальный характер распределения содержаний бора в рассматриваемых породах. Функция распределения имеет вид кривой *a*, представленной на рис. 13.

Аналогичную картину распределения бора показывает статистический анализ количественных данных по измененным

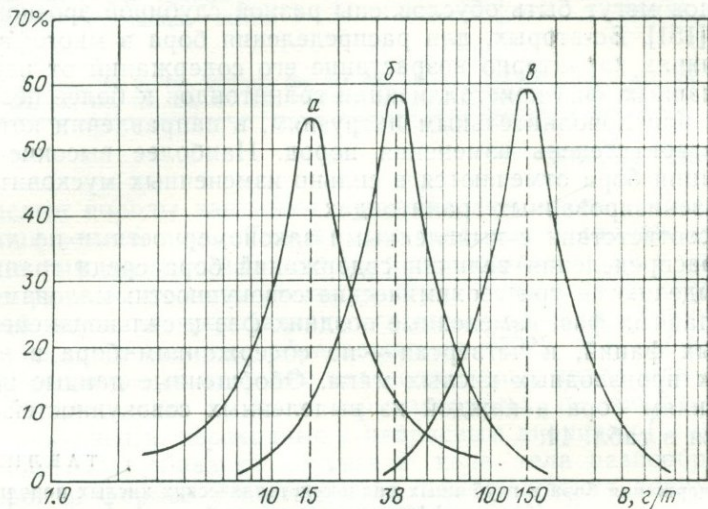


Рис. 13. Распределение бора в гранитоидах.

a — малоизмененные, *б* — измененные, *в* — сильноизмененные.

гранитоидам поздних фаз и сильноизмененным породам краевых фаций, закономерное повышение содержаний бора в которых обусловлено возрастанием содержания минералов-носителей бора. Функция распределения содержаний бора в указанных породах (рис. 13, *б*, *в*) имеет почти одинаковую форму и различается только модой. Это подтверждает правомерность выделенных геохимических совокупностей по этапам формирования и степени изменения глубинных полнокристаллических кислых пород. У эффузивных аналогов этих пород статистическим анализом количественных данных никакой закономерности в характере распределения бора не устанавливается. По-видимому, в этих образованиях мы имеем дело со смесью нескольких геохимических совокупностей, критерии выделения которых пока не ясны. Можно высказать лишь предположение, что в связи с большой вязкостью кислых магм распределение бора в эффузивных кислых породах в большой степени зависит от характера распределения окклюдированных газовой-жидких включений, несущих бор, чем от распределения его в кристаллической решетке породообразующих минералов.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ БОРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Логическим завершением всякого геохимического обобщения является выяснение причин и условий накопления отдельных химических элементов в определенных структурно-тектонических зонах земной коры до промышленных концентраций. Весь рассмотренный выше материал по геохимии бора показывает, что для борной минерализации в земной коре характерны многообразие форм проявления и разнообразие условий образования. На путях миграции в виде различных минералов бор фиксируется почти на всех этапах геологического цикла, от процессов магматических до гипергенных, и образует промышленные концентрации как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Выявленные особенности свидетельствуют о сложности и многообразии путей миграции и процессов концентрации бора в природе. Важно подчеркнуть при этом отчетливо выраженную генетическую связь различных форм проявления борной минерализации в земной коре с единым источником бора, носителем которого на всех этапах геохимического цикла является летучая фракция глубинного происхождения. Указанная связь красной нитью проходит через все известные генетические типы борной минерализации, за исключением вторичных концентраций, развивающихся в процессе выветривания последних.

Современная борная промышленность базируется на добыче разнообразных по происхождению видов борного сырья. Анализ геохимического цикла бора в земной коре позволяет наметить следующую генетическую классификацию борных месторождений, которые эксплуатируются или могут считаться потенциальными в качестве возможного промышленного источника борного сырья:

Генетический тип	Группы месторождений
Контактово-метасоматический	Магнезиально-скарновые: котиновые, суанитовые, людвиговитовые и др. Известково-скарновые: данбурит-далитовые, сибирскит-сахайтовы и др.
Вулканогенно-экспаляционный	Высокотемпературные фумарольные Паро-гидросольфатермальные

Генетический тип	Группы месторождений
Вулканогенно-осадочный	Улекситовые покровные Колеманитовые жильные, желвако- вые, пластовые
Природные водные растворы	Пандермитовые жильные, желвако- вые, пластовые Тинкал-кернитовые пластовые Борные термы Бороносные минеральные воды Бороносные подземные рассолы
Галогенный	Улекситовые озерных отложений Борацит-калиборит-преображенскито- вые галогенных формаций
Элювиальный	Ашаритовые, гидроборацитовые, уле- кситовые, смешанные пластово-лин- зообразные

Выделенные здесь генетические типы и группы борных месторождений тесно связаны друг с другом как геологические явления или образования, последовательно возникающие на различных этапах единого геохимического цикла миграции и концентрации бора в определенных структурно-тектонических зонах земной коры. Здесь прежде всего следует выделить эндогенные проявления борной минерализации. Месторождения этого типа только начинают вовлекаться в промышленное освоение, так как связанные с ними борные руды отличаются довольно сложными условиями залегания и слагаются, как правило, минералами со сравнительно невысоким содержанием окиси бора. Однако широкая распространенность и подчас крупные запасы борных руд в сочетании с разработкой экономически выгодной технологии их переработки выдвигают эти месторождения в ряд весьма перспективных источников борного сырья.

Эндогенные борные месторождения контактово-метасоматического типа, разнообразные по минеральному составу, по своему происхождению связаны с потоками летучей фракции, которая является главным агентом гранитизации и вместе с тем носителем бора и других рудных компонентов. Под воздействием этих растворов в зоне контакта с гранитоидами карбонатные породы преобразуются в рудоносные и бороносные скарны различного состава. Установлено, что в условиях малых и средних глубин в магматическую стадию замещения скарнированию подвергаются только доломиты и другие магниальные карбонаты, по которым развиваются магниальные скарны. Известковые скарны формируются только в постмагматическую стадию независимо от состава карбонатных пород. Борная минерализация развивается в постмагматическую стадию после отложения главных скарновых минералов и на фоне понижения температур представлена различными минеральными комплексами, наложенными на скарны и скарнированные породы.

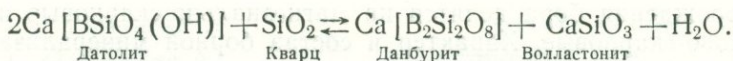
В соответствии с петрографическими особенностями скарнов, на которые накладывается борная минерализация, эндогенные

месторождения бора делятся на магнезиально-скарновые и известково-скарновые. Характер и состав борной минерализации, как показали исследования советских геологов, зависят от температуры и состава вмещающих пород. Так, в процессе скарнового или метасоматического по скарнам рудообразования в контакте с доломитами бор фиксируется в виде магнезиальных или магнезиально-железистых боратов, представленных преимущественно минералами группы людвигита, а также суанитом, котоитом, флюоборитом и развивающимся по этим боратам гистерогенным ашаритом.

В большинстве магнезиально-скарновых борных месторождений наиболее обычным является парагенезис людвигита с магнетитом и доломитом. Реже встречаются мономинеральные выделения суанита и котоита, приуроченные обычно к внешним зонам метасоматической колонки, к форстеритовым скарнам, кальцифирам и мраморам, окаймляющим магнезиальные скарны. В контактах гранитоидов с известковистыми сланцами, мергелями и другими известково-кремнистыми породами, а также на путях движения потоков глубинных флюидов по зонам дробления в этих породах широко развита боросиликатная минерализация в виде данбурита и датолита, которые нередко образуют крупные промышленные концентрации. На более поздних стадиях постмагматического процесса в сравнительно низкотемпературных условиях (100—350°С) по слабо скарнированным известнякам отмечается образование комплекса боратов кальция, представленных главным образом гидроксилборатами ряда фроловита—коржинскита, а также ортобората сибирскита и тетрабората кальциборита. В последние годы в этих условиях было выявлено выделение сложных борокарбонатов типа сахита, боркарита и др.

Среди известково-скарновых борных месторождений особый интерес представляет боросиликатная минерализация, ведущими борными минералами которой являются данбурит и датолит. Эти боросиликаты генетически тесно связаны между собой. В известковых скарнах, например, они формируются как в контактово-метасоматический, так и в гидротермальный этапы минералообразования и на фоне общего понижения температур проявляются в нескольких генерациях и в различных парагенетических ассоциациях. Физико-химические исследования условий образования и относительной устойчивости данбурита и датолита, выполненные в последнее время, позволяют проникнуть в суть происходящих при этом процессов и объяснить наблюдаемые в природе парагенезисы этих боросиликатов кальция.

Наиболее важными в природе являются ассоциации данбурита и датолита с кальцитом, кварцем и волластонитом. Как показали исследования, в замкнутой системе $\text{CaO}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$ данбурит, датолит, волластонит и кварц связаны уравнением



Датолит

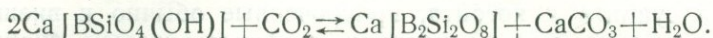
Кварц

Данбурит

Волластонит

Температура равновесия данной реакции оказалась довольно высокой, во всяком случае при давлении пара 2000 бар она лежит около $495 \pm 6^\circ \text{C}$. Эта реакция имеет важное значение для понимания возникновения некоторых парагенезисов данбурита и датолита, отвечающих контактово-метасоматическому этапу минералообразования.

Для объяснения обычно наблюдаемой в природе ассоциации данбурита и датолита с кальцитом допускается процесс декарбонатизации известняка с участием освобождающейся при этом CO_2 в реакции



Датолит

Данбурит

Кальцит

Эта реакция показывает, что парагенезисы датолита с кальцитом отвечают условиям высокого давления H_2O и низкого давления CO_2 в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, тогда как парагенезисы данбурита с кальцитом соответствуют условиям с обратным соотношением указанных параметров. Точно так же парагенезисы датолита с кварцем возможны только в условиях с высоким давлением H_2O , но для данбурита это не имеет значения.

Однако, если принять во внимание наблюдаемые в природе явления гистерогенного превращения данбурита и датолита, проявления кварца и кальцита в ассоциации с этими минералами могут быть обусловлены и другими процессами. Более вероятно, что в условиях понижающихся температур с переходом к гидротермальному этапу минералообразования выделившийся ранее данбурит подвергается гидролизу с замещением его датолитом и освобождением кварца и части ортоборной кислоты согласно реакции



Данбурит

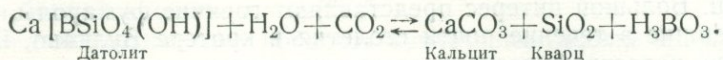
Датолит

Кварц

Данная реакция более всего соответствует наблюдаемым в природе фактам. Ею можно объяснить появление кварца в ассоциации с датолитом без участия кремнекислоты, привнесенной растворами, предполагаемого Г. М. Утехиным (1961 г.). Кроме того, появление новообразований датолита в прожилках кварца, секущих скарны, можно связать с поступлением борной кислоты, освобождающейся в результате этой реакции.

С понижением температуры гидротермальных растворов датолит в свою очередь подвергается гистерогенному превращению вплоть до полного разложения с образованием на его месте агрегата халцедоноподобного кварца и кальцита. Иногда при этом отмечается промежуточное образование ортобората кальция — сибирскита. В данном случае процесс может быть вы-

ражен реакцией гидролиза и карбонатизации, протекающей по уравнению.



Таким образом, непременным условием гистерогенных превращений боросиликатов является освобождение борной кислоты, что и обеспечивает сохранение равновесных концентраций бора на протяжении всего процесса минералообразования, необходимых, в частности, для образования более низкотемпературных гидроксилборатов кальция ряда фроловита—коржинскита, кальциборита, сибирскита и др.

Следует выделить боропроявления вулканогенно-эксгальционного типа. Промышленные месторождения в природе довольно редки и практическое значение их в общем балансе борной продукции сравнительно невелико. Тем не менее изучение этих боропроявлений представляет большой научный интерес, так как они характеризуют состояние и состав летучей фракции глубинного происхождения, которая является источником формирования, с одной стороны, эндогенных борных месторождений контактово-метасоматического типа, а с другой — экзогенных борных месторождений вулканогенно-осадочного и галогенного типов, а также бороносных термальных и минеральных вод.

В структурно-тектоническом отношении рассматриваемые боропроявления связаны с областями развития ныне действующего или недавно угасшего вулканизма [615]. Основными формами проявления вулканических эксгальциций на земной поверхности являются фумаролы и сольфатары, а зоны их активной деятельности выделяются под названием геотермальных районов [1, 54].

По характеру связи с процессами вулканизма, условиям проявления на земной поверхности, режиму и составу можно различать две основные формы вулканических эксгальциций. Одну из этих форм представляют высокотемпературные фумаролы и сольфатары, непосредственно связанные с самими очагами современных вулканов и продуктами их извержений. Их деятельность как газообразной фазы всякого вулканического извержения, а также температура и состав выделяемых ими паров и газов находятся обычно в тесной зависимости от состояния вулканов. Как правило, появление фумарол и сольфатар предшествует началу извержения, максимальной же интенсивности их деятельность достигает на стадии эруптивной активности вулканов и постепенно затухает после перехода их в стадию покоя. В связи с резкими изменениями режима фумарол температура и состав выделяемых ими газообразных продуктов также подвержены значительным колебаниям.

Однако известны вулканы, на которых деятельность фумарол и сольфатар не ослабевает с наступлением стадии покоя

и длительное время не затухает. Например, вулкан у горы Поццуоли в Италии уже более 750 лет находится в сольфатарной стадии. Большой интерес представляют горячие фумаролы, действовавшие в течение почти столетия в кратере Вулкано, которые до катастрофического извержения этого вулкана в конце прошлого века длительное время использовались как промышленный источник борной кислоты [274].

Другую, внешне отличительную форму вулканических эксгаляций представляют паро-гидросольфатермы, проявление которых на поверхности земли не имеет очевидной связи с очагами ныне действующих вулканов. Обычно они выходят на поверхность в значительном удалении от последних или же проявляются в геотермальных районах, связанных с областями недавно угасшего вулканизма. Однако, как правило, все геотермальные районы с действующими и потухшими вулканами приурочены к единым зонам региональных разломов глубокого заложения, и тем самым намечается их тесная генетическая связь с дифференциацией и дегазацией вещества верхней мантии. Деятельность этих паро-гидросольфатерм, а также температура и состав выделяемых ими газообразных продуктов в отличие от фумарол и сольфатар на вулканах и продуктах их извержений характеризуются обычно значительно большим постоянством во времени. Следовательно, в данном случае мы имеем дело, по существу, с коренными струями летучей фракции, генерируемой на глубине и достигающей поверхности в малоизмененном состоянии [15, 190].

Типичными примерами таких эксгаляций могут служить известные с античного времени соффиони Тосканы в Италии, уже более ста лет использующиеся как промышленный источник борной кислоты, гейзерно-термальный район Йеллоустонского Национального Парка в штате Вайоминг, США, район «Гейзер» в Калифорнии, грандиозные фумаролы Долины Десяти Тысяч Дымов на Аляске, знаменитые гидротермальные районы Новой Зеландии. На территории нашей страны проявления паро-гидросольфатермальной деятельности широко развиты на Курильских островах и на Камчатке (Долина гейзеров).

В истории борной промышленности известно лишь два уже упоминавшихся выше случая практического использования борных месторождений вулканогенно-эксгаляционного типа. Это фумаролы в кратере Вулкано, которые эксплуатировались в прошлом веке, и паро-гидросольфатермы Тосканы, которые эксплуатируются до настоящего времени.

Технология извлечения борной кислоты из горячих фумарол Вулкано была самой примитивной. Отверстия и трещины, из которых вырывались горячие газы, засыпались землей и камнями, и, после того как они пропитывались и обогащались сублиматами борной кислоты, их доставляли на химическую фабрику. Для улавливания борной кислоты использовались также

бочки, в которые фумарольные газы подавались по трубам. Этими способами из фумарол Вулкано добывалось по нескольку тонн борной кислоты в год [274].

В технологическом процессе извлечения борной кислоты из вулканических эксгаляций на паро-гидросольфатермальном месторождении Тосканы в Италии использовали естественное свойство воды улавливать из проходящих через нее газообразных продуктов пары борной кислоты. С этой целью в местах выхода горячих струй на поверхность создается искусственная система бассейнов, расположенных сообщающимся каскадом с таким расчетом, чтобы пропускаемая по ним вода постепенно нагревалась и обогащалась борной кислотой. Этим путем добывались получения в конечном бассейне каскада раствора, доведенного почти до кипения, с концентрацией H_3BO_3 до 20 г/л и более. Отсюда раствор поступает в отстойники, затем для дальнейшего концентрирования — в испарительные устройства, подогреваемые самими горячими газами, наконец, полученный таким путем маточник сливается в деревянные чаны для охлаждения с осаждением борной кислоты.

При благоприятной обстановке аналогичным путем в некоторых лагунах Тосканы борная кислота осаждается из раствора в качестве естественного продукта. Эта природная борная кислота, впервые открытая на месторождении в Сассо и названная сассолином, является обычным и, по-видимому, наиболее распространенным борным минералом Тосканского вулкано-эксгаляционного месторождения. Однако ввиду большой ее растворимости, особенно при существующих здесь высоких температурах, условия для накопления больших масс сассолина в лагунах Тосканы весьма ограничены, и он встречается здесь обычно в качестве периодически образующегося и редко захороняемого продукта. Кроме того, под воздействием некоторых катионов борная кислота легко образует с ними соответствующие бораты. Так, к настоящему времени на Тосканском паро-гидросольфатермальном месторождении кроме сассолина установлено образование боратов аммония (лардереллит, аммониборит), натрия (бура, сборжит, бирингучит, экуррит) и калия (сантит).

В районе Тосканы нашли еще два высокотемпературных бората кальция: джинорит и пандермит. Об условиях нахождения этих боратов имеются очень скудные сведения. Из описаний итальянских исследователей джинорита выясняется, что он находится в паранезисе с кальцитом в песчанике из района Сассо Пизано и к образованию боратов в лагунах, по-видимому, не имеет отношения. Что же касается пандермита, то он был установлен в образцах, присланных из Италии под названием джинорит. Судя по условиям нахождения, образование этих минералов в рассматриваемом районе обусловлено,

вероятно, воздействием бороносных вулканических эксгаляций на карбонатный цемент в песчаниках.

Рассмотренные выше процессы образования борных минералов в связи с вулканическими эксгаляциями могут служить наглядным примером возможных путей формирования боратых месторождений вулканогенно-осадочного типа, а также борных месторождений контактово-метасоматического типа, борных терм и бороносных минеральных вод.

Борные месторождения вулканогенно-осадочного типа, генетически тесно связанные с вулканическими эксгаляциями на всех стадиях их развития, отличаются большим разнообразием и исключительно широким распространением в земной коре. Они известны в западных альпийских горных областях Северной и Южной Америки, в альпийском складчатом поясе Турции и Ирана, в высокогорных районах Тибета, в Северной Индии и в ряде других мест. Из всех известных ныне генетических типов месторождений вулканогенно-осадочные имеют наиболее важное промышленное значение. Помимо широкой распространенности они характеризуются большими запасами борных руд, высоким их качеством и по условиям залегания легко доступны для эксплуатации. В силу указанных особенностей борные месторождения вулканогенно-осадочного типа занимают ныне ведущее положение в мировой продукции бора.

По условиям образования и формам нахождения в природе все борные месторождения вулканогенно-осадочного типа четко разделяются на две отличающиеся друг от друга группы: политермические покровные, пластовые, и озерно-солончаковые, желваковые. Месторождения первой группы образуются на месте выходов горячих бороносных растворов, из которых бораты осаждаются вследствие уменьшения их растворимости с понижением температуры. Месторождения второй группы по происхождению связаны с процессами испарения борнокислых растворов, поступающих в бессточные бассейны и котловины.

Большой интерес представляют борные месторождения политермического происхождения. Они очень широко распространены в природе, но условия их образования до сих пор остаются непонятыми и трактуются по-разному. Впервые довольно крупное отложение буры политермического происхождения, находящееся в западной части Тибета, было описано во второй половине прошлого века [533]. Оно находится в средней, широкой и пологой, части долины небольшой рч. Пуга, притока р. Ральданга, и расположено близ Лодака в провинции Ропшу, Кашмир, на высоте более 5000 м над уровнем моря. В этой части долины, длиной около 6,5, шириной 0,5 км на поверхность выходит большое число горячих борнокислых источников, из вод которых осаждается бура. Рч. Пуга на этом участке долины в среднем имеет ширину около 6, глубину до 1 м, причем

более $\frac{1}{3}$ ее стока составляют воды, поступающие из термальных источников.

Горные породы в районе выхода источников представлены метаморфическими и кристаллическими сланцами, а на склонах окружающих гор развиты диориты и кристаллические зеленокаменные породы. Никаких молодых вулканических излияний вблизи горячих источников не наблюдается.

В средней части широкого и равнинного участка долины рч. Пуга наподобие фирнового наста лежит сплошной покров буры, имеющий в длину около 3,5 км и в ширину около 470 м. Его мощность в среднем немного превышает 1 м, в отдельных случаях достигает 2 м, а местами образует лишь тонкий слой. Этот наст прорезается извилистым руслом рч. Пуга. Поверхность покрова буры неровная и имеет небольшой, но общий подъем к середине залежи с обоих концов ручья.

Высказывалось предположение, что в широкой и пологой части долины рч. Пуга прежде было озеро, эрозия перемычки которого открыла выход водам и обнажила борные отложения. Допускалось при этом, что покров буры мог отложиться на дне озера в результате охлаждения его водами горячих источников, насыщенными бурой. С указанным предположением, однако, нельзя согласиться, так как ни под покровом буры, ни на его поверхности никаких осадков озерного типа не отмечается, напротив, подчеркивается, что бура залегает непосредственно на метаморфических коренных породах, а поверхность покрова чиста как фирновый наст [533]. На условия отложения буры в долине рч. Пуга указывают некоторые формы ее залегания вокруг источников.

На фоне покровной залежи в некоторых местах отмечаются большие изолированные выступы буры, имеющие конусообразную форму. Эти образования приурочены к выходам на поверхность более или менее мощных термальных источников, выделяющих бурой, которые по мере нарастания купола часто меняют место выхода, прорываясь на его склонах, у основания и т. д., но всякий раз на месте выхода источника нарастает конус буры. Некоторые из таких конусов, приуроченных к выходам наиболее мощных источников, достигают высоты 5—7 м над окружающей их поверхностью. Сложенные бурой конусы обычно имеют широкое основание и пологие склоны, не превышающие 20—30°. Как правило, масса буры в отложениях конусов содержит значительно больше примесей, главным образом известковистого туфа и охристых глин, чем масса буры, слагающая покров.

Наиболее мощные источники, отлагающие бурой в виде конусов, обладают и наиболее высокой температурой, достигающей местами 72,5°С, в то время как температура кипения воды на высоте месторождения не превышает 85,3°С. Более слабые термальные источники чаще имеют температуру 54—58°С. Среднегодовая температура воздуха в районе месторождения —1,3°С.

Эта разность температур и обуславливает осаждение буры в связи с резким понижением ее растворимости при охлаждении вод источников на поверхности на всем пути их движения.

Аналогичные по условиям образования и формам нахождения борные месторождения известны также в высокогорных областях Перу и Аргентины. Как показали исследования [464], до 15 боратовых отложений политермического происхождения встречаются в Южно-Американских Андах на обоих склонах главной кордильеры на высотах 3000—4600 м над уровнем моря. Климат здесь холодный и влажный, характеризуется большими суточными перепадами температуры и сильными холодными ветрами. Отложения горячих источников в Андах, так же как и в Тибете, представлены конусами и покровами боратов, но лишь одно месторождение слагается бурой, остальные представлены отложениями улексита. Характерно, что и в Андах большинство политермических отложений боратов залегает непосредственно на коренных метаморфических породах без каких-либо признаков нахождения ископаемых борных отложений в окрестностях. На многих отложениях улексита в настоящее время активная гидротермальная деятельность прекратилась. Однако на некоторых из них еще продолжают действовать горячие источники с осаждением улексита и известковистых туфов.

Описанные выше формы накопления боратов из горячих источников показывают один из важнейших путей формирования борных месторождений вулканогенно-осадочного типа. Именно таким путем, как нам представляется, было образовано большинство ископаемых пластовых улекситовых, колеманитовых, пандермитовых и тинкал-кернитовых месторождений Калифорнии и Невады в Северной Америке, Аргентины, Чили и Перу в Южной Америке, Ирана и Турции в Азии. Некоторые из этих месторождений, в частности тинкал-кернитовые месторождения Крамер в США и Тинкалайу в Аргентине, могли образоваться в неглубоких озерных бассейнах, по-видимому, путем сезонного вымораживания боратов-криогидратов. На это указывают сезонный характер слоистости отложений в разрезе указанных месторождений, которые представлены частым чередованием слоев буры мощностью 1—3 см и глины почти такой же мощности, веерообразный рост кристаллов буры от глинистых прослоев вверх и другие признаки. Этим хорошо объясняются также обычно мономинеральный состав борных отложений, отсутствие каких-либо легкорастворимых солей в их составе и т. д.

Особую группу представляют современные озерно-солончаковые отложения боратов. Примерами последних являются так называемые марши и плэйа Калифорнии и Невады в Северной Америке, салары Чили, Аргентины, Перу и Боливии в Южной Америке, образования солончакового типа в Иране, наконец, соляные и содовые озера Тибета. Все эти месторождения размещены в зонах сухого и преимущественно теплого климата,

который является главным фактором концентрирования поступающих в бессточные котловины борных растворов вплоть до выпадения из них боратов.

В современных озерных отложениях бораты находятся или в виде разрозненных кристаллов и агрегатов в донных илах, или в виде кристаллов и скоплений среди соляных отложений, или же в качестве цемента донных песчанистых отложений. На поверхности пересыхающих борных озер и солончаков бораты находятся также в составе соляных выцветов и корок. Источником бора в озерно-солончаковых месторождениях являются воды термальных и минеральных источников, выходящих как на дне бессточных котловин, так и в их окрестностях.

В минералогическом отношении борные руды всех озерно-солончаковых месторождений чрезвычайно однообразны и представлены в одних случаях преимущественно бурой или бурой и улекситом (Тибет, Северная Америка), в других — почти исключительно улекситом (Южная Америка, Иран). Лишь на одном месторождении в Перу борные руды были представлены иниоитом [464]. В прошлом рассматриваемая группа месторождений представляла один из важнейших источников борного сырья и еще в начале XX в. занимала ведущее положение в мировой продукции бора, но в настоящее время борные отложения озерно-солончакового типа имеют лишь местное значение для таких стран, как Аргентина, Чили, Перу, Боливия и Иран.

Особую форму борных месторождений составляют природные водные растворы, имеющие относительно высокую концентрацию борных соединений. Здесь выделяются борные термы, которые формируются в процессе дифференциации первичных перегретых хлориднонатриевых вод в областях ныне действующего вулканизма, бороносные минеральные воды, которые широко развиты в областях недавно угасшей вулканической деятельности, наконец, бороносные подземные рассолы, которые представляют собой наиболее концентрированный остаток перегретых хлориднонатриевых вод. На заре развития борной промышленности бороносные термальные и минеральные источники использовались для извлечения буры в Иране (Исти-Ису) и в Турции (Олты) [235], а также в Калифорнии [594].

В настоящее время природные водные растворы как источник борного сырья используются пока только в США, которые около $\frac{1}{3}$ своей борной продукции получают при комплексной переработке уникальных как по составу, так и по содержанию бора межкристалльных рассолов оз. Сирлез. Технологические исследования, производившиеся в последние годы в некоторых странах, и в том числе в СССР, показали принципиальную возможность извлечения бора из природных водных растворов с относительно невысокой его концентрацией.

Изучение геохимии и минералогии галогенных формаций показало, что среди отложений соляных пород широко

распространены разнообразные борные минералы. Они представлены главным образом боратами кальция и магния, отчасти калия и стронция, а также некоторыми боросиликатами (говлит, сирлезит, данбурит), боросульфатами (сульфоборит, хейдорнит) и борофосфатами (люнебургит). Устанавливается при этом отчетливо выраженная генетическая связь характера борной минерализации в галогенных формациях с химико-минералогическим составом вмещающих соляных пород. Разнообразие парагенетических ассоциаций борных минералов в однотипных комплексах соляных пород определяется, очевидно, различиями местных условий соленакопления, состава исходных растворов и характера наложенных на них эпигенетических процессов.

Борные минералы образуются в галогенных формациях на различных стадиях соленакопления и в процессе диагенеза вмещающих соляных пород и встречаются в самых разнообразных по составу комплексах соляных пород. Однако весьма примечательна преимущественная связь борной минерализации с комплексом сульфатных или обогащенных сульфатами пород. Эта связь красной нитью проходит во всех известных проявлениях борной минерализации в галогенных формациях и поэтому может использоваться в качестве поискового критерия при изучении бороносных галогенных формаций [80].

Пластово-линзообразный характер залегания бороносных горизонтов, большие запасы борных руд и высокое их качество выдвигают борные месторождения галогенного типа в ряд весьма перспективных источников борного сырья.

Боратовые месторождения элювиального типа являются вторичными, образуются в качестве остаточных продуктов от растворения бороносных соляных пород и поэтому приурочены к гипсовым шляпам соляных куполов, а также к зонам выветривания месторождений вулканогенно-осадочного типа. Промышленные месторождения элювиального типа нигде в мире, кроме Советского Союза, не известны.

Таким образом, в настоящее время наибольший практический интерес представляют месторождения контактово-метасоматического, вулканогенно-осадочного и галогенного типов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Обобщение большого фактического материала, накопленного со времени классических исследований В. М. Гольдшмидта и К. Петерса по геохимии бора, позволило выявить характерные черты поведения этого химического элемента в природных процессах и в совершенно новом свете представить его геохимическую историю в земной коре.

Прежде всего приходится решительно отказаться от традиционного представления о необычности бора для ультраосновных и основных магм глубинного происхождения. Дело в том, что содержания бора в ультраосновных и основных породах, производных соответствующих магм, отражают состояние вышедших из процесса систем, а не его концентрацию в самих системах. Вместе с тем устанавливается, что в процессе дифференциации и дегазации первичного вещества Земли бор как типичный комплексообразователь обособляется вместе с летучей фракцией, и, следовательно, указанный процесс необходимо признать одним из важнейших механизмов мобилизации и миграции бора в верхние зоны литосферы. Именно на путях движения потоков летучей фракции, генерируемой в верхней мантии, устанавливается формирование различных генетических типов борных месторождений как в эндогенных, так и в экзогенных условиях.

На протяжении многих лет наши представления по геохимии бора в осадочных породах основывались в большей мере на предположениях и произвольных допущениях, чем на строго обоснованных положениях. Так, анализ новых данных приводит к выводу об отсутствии предполагавшейся ранее связи между содержанием бора в глинистых осадках и его концентрацией в гидросфере. Короче говоря, концепция поглощения бора глинистыми осадками из морской воды никогда не имела твердой научной базы. На основании анализа имеющихся ныне данных совершенно бесспорно устанавливается, что глинистые минералы приобретают бор на месте своего формирования в коре выветривания, унаследовав его от материнских пород. При этом содержание бора в глинистых элювиальных продуктах коры выветривания не зависит ни от степени, ни от характера изменения

исходных пород, а определяется только уровнем его содержания в этих породах.

Вхождение бора в различные новообразования, формирующиеся на всех этапах литогенеза, осуществляется только в результате химического взаимодействия растворов борной кислоты со свободными окислами и гидроокислами железа и алюминия и в процессе образования аутигенных глинистых минералов и других алюмосиликатов. Во всех указанных процессах бор ведет себя как типичный анионогенный элемент, для которого явления адсорбции несвойственны. В этом все своеобразие поведения бора в гипергенной зоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьев В. В., Вакин Е. А., Поляк Б. Г. Перспективы использования подземного тепла вулканических областей.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966, с. 273—279.
2. Аверьев В. В., Набоко С. И., Пийп Б. И. Современный гидротермальный метаморфизм в областях активного вулканизма.— «Докл. АН СССР», 1961, 137, № 2, с. 407—410.
3. Агаларов М. С. Гидрогеохимия основных нефтяных месторождений Азербайджана. Баку, 1960. 264 с.
4. Айзенштат В. И. Пермские малые интрузии Алмалыкского района.— «Узб. геол. журнал», 1966, № 4, с. 33—42.
5. Аксессуары гранитоидов Алтая и методика их изучения. М., «Недра», 1964. 176 с. Авт.: Н. Н. Амшинский, И. В. Мариич, В. И. Молчанов и др.
6. Александров С. М., Барсуков В. Л., Щербина В. В. Геохимия эндогенного бора. М., «Наука», 1968. 184 с.
7. Алексеев А. А. Бор в некоторых осадочно-метаморфических породах зоны хребта Урал-Тау (Южный Урал).— В кн.: Геология и полезные ископаемые Урала. Часть I. Свердловск, 1969, с. 247—248.
8. Альбов С. В. О Керченско-Таманской гидрогеохимической и грязевулканической области.— «Докл. АН СССР», 1971, т. 197, № 1, с. 175—177.
9. Амшинский Н. Н., Орлова Л. И., Мариич И. В. Распределение редких элементов в гранитоидных телах разной морфологии (на примере некоторых массивов Алтая).— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1967, 96, вып. 1, с. 22—29.
10. Анастасенко Г. Ф. Кристаллы датолита из пород трапповой формации северо-запада Сибирской платформы.— «Докл. АН СССР», 1966, 171, № 3, с. 706—709.
11. Анастасенко Г. Ф. Распределение бора в породах и минералах трапповой формации северо-запада Сибирской платформы.— «Геохимия», 1973, № 10, с. 1481—1489.
12. Аношин Г. Н., Потапьев В. В. Щелочи и элементы-минерализаторы (В, F) в гранитах Колыванского массива.— «Геология и геофизика», 1965, № 7, с. 11—26.
13. Антонюк Е. С., Ильичева В. В. О химическом составе биотитовых гнейсов северо-западной части Мурманской области.— В кн.: Матер. по геологии и металлогении Кольского полуострова. Апатиты, 1972, вып. 3, с. 222—228.
14. Арсанова Г. И. Хлоридно-натриевые перегретые воды молодых вулканических областей как первичные растворы.— В кн.: Современные минералообразующие растворы. Тезисы докладов. Петропавловск-Камчатский, 1970, с. 8—9.

15. Афанасьев Т. П., Макаренко Ф. А. Геохимическая зональность подземных вод Русской платформы.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1971, № 1, с. 121—133.
16. Бабаев Н. И., Мартиросян Р. А. Бор и редкие щелочи в сопочных брекчиях грязевых вулканов Азербайджана.— «Геохимия», 1973, № 9, с. 1411—1415.
17. Бабошина О. А. Гидрогеологические особенности и перспективы нефтегазоносности Сухотунгусской разведочной площади.— «Труды ВНИГРИ», 1971, вып. 305, с. 177—183.
18. Баранник В. П., Овсяный Е. И. О содержании бора в воде Средиземного моря.— «Докл. АН УССР», 1972, сер. Б, т. 34, № 9, с. 171—174.
19. Бардоши Д. Геология бокситовых месторождений Венгрии.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1957, № 9, с. 3—18.
20. Барнс И. Образование кремнисто-карбонатных пород (лиственитов) из серпентинитов в Калифорнии, США. I Междунар. геохим. конгресс, СССР, Москва, 20—25 июля 1971 г., т. 2.— В кн.: Гидротермальные процессы. М., 1973, с. 404—412.
21. Барсуков В. Л. Об изоморфизме бора в силикатах.— «Геохимия», 1958, № 7, с. 660—666.
22. Барсуков В. Л., Курильчикова Г. Е. О боросодности серпентинитов.— «Геохимия», 1957, № 5, с. 389—391.
23. Баскина В. А. Магматизм Тетюхинского района (Южное Приморье) и закономерности развития некоторых вулканоплутонических формаций. М., «Наука», 1965. 212 с.
24. Башарина Л. А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов.— «Труды Лаб. вулканологии», 1961, вып. 19, с. 69—79.
25. Башарина Л. А. Эксгаляция базальтовых и андезитовых лав Камчатских вулканов.— «Труды Второго Всесоюз. вулканолог. совещ.», 1966, т. I, с. 139—146.
26. Башарина Л. А., Мархинин Е. К. Вулканические газы как производные летучих мантийной магмы.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 354—358.
27. Белов Н. В. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты.— «Геохимия», 1960, № 6, с. 551—556.
28. Белов Н. В. О специфике изоморфного вхождения в чужие решетки малых элементов, в частности, бора.— «Геохимия», 1961, № 10, с. 942—945.
29. Беус А. А., Ситнин А. А. Геохимические особенности гранитоидов Кукульбейского интрузивного комплекса в Восточном Забайкалье.— «Сов. геология», 1967, № 9, с. 104—109.
30. Благонравов В. А., Федоров Е. Е. Гранитоидные интрузии ранних каледонид Центральной Монголии.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1970, № 2, с. 27—38.
31. Богданов Ю. А., Плошко В. В. Габбро-перидотитовая формация впадины Романш (Атлантический океан).— «Докл. АН СССР», 1971, 201, № 6, с. 1453—1456.
32. Богданова Л. Л. О роли химического состава атмосферных осадков в формировании трещинных вод коры выветривания горных сооружений Забайкалья.— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967, с. 64—73.
33. Бойко Т. Ф. Редкие элементы в галогенных формациях. М., «Наука», 1973. 183 с.

34. Боуэн Н. Л., Таттл О. Ф. Система $MgO-SiO_2-H_2O$.— В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., ИЛ, 1950, с. 23—48.
35. Броневой В. А., Михайлов Б. М. К геохимии алюминия в зоне гипергенеза. I. Растворы окислов и гидроокислов алюминия.— «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 6, с. 8—23.
36. Броневой В. А., Михайлов Б. М. К геохимии алюминия в зоне гипергенеза. II. Поведение алюминия в смешанных растворах (алюминий и кремний).— «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 2, с. 39—51.
37. Бруевич С. В., Корж В. Д. Об обмене бором между морем и атмосферой.— «Океанология», 1971, № 11, вып. 3, с. 414—422.
38. Бруевич С. В., Кулик Е. З. Химическое взаимодействие между океаном и атмосферой.— «Океанология», 1967, № 7, вып. 3, с. 363—379.
39. Бурков В. В., Подпорина Е. К. О редких элементах в кимберлитовых породах.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 163, № 1, с. 197—200.
40. Бурков В. В., Подпорина Е. К. Геохимия и месторождения малых и редких элементов в коре выветривания.— В кн.: Матер. семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969, с. 47—51.
41. Бурков В. В., Подпорина Е. К. Некоторые особенности геохимии редких элементов в корях выветривания.— «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 4, с. 55—66.
42. Бутузова Г. Ю. Железородные осадки фумарольного поля вулкана Санторин, их состав и генезис.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 168, № 6, с. 1400—1402.
43. Бутузова Г. Ю. Современные осадки в кальдере о-ва Санторин и влияние вулканизма на их образование.— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука», 1968, с. 183—222.
44. Варлаков А. С. К геохимии бора при метаморфических процессах в связи с диабазами на Бакале.— «Геохимия», 1961, № 6, с. 521—525.
45. Велинский В. В. Дегазация вещества верхней мантии как основной фактор магмообразования.— «Геология и геофизика», 1970, № 1, с. 10—21.
46. Вернадский В. И. История минералов земной коры.— В кн.: История природных вод, 1934, т. 2, ч. 1, вып. 2, с. 201—402.
47. Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М.—Л., ОНТИ, 1937. 370 с.
48. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959. 44 с.
49. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— «Геохимия», 1962, № 7, с. 555—571.
50. Виноградов А. П. Газовый режим Земли.— В кн.: Химия земной коры, т. II. М., «Наука», 1964, с. 5—21.
51. Виноградов А. П. Образование океана.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1967, № 4, с. 3—9.
52. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967. 196 с.
53. Виноградов А. П. Проблема образования солевого состава океана.— В кн.: Проблемы мирового океана. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970, с. 16—18.
54. Власов Г. М. Геологические аспекты проблемы геотермии.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 202—206.
55. Власов К. А., Кутукова Е. И. Изумрудные копи. М., Изд-во АН СССР, 1960. 249 с.

56. Власова Н. К., Валяшко М. Г. Экспериментальное изучение процессов формирования хлоркальциевых рассолов. I Междунар. геохим. конгресс, 1971, т. 4, кн. 1. М., 1973, с. 397—404.
57. Вовк П. К., Возняк Д. К. Сложные включения CO_2 в кристаллах альбита.— «Геология и геохимия горючих ископаемых», 1967, вып. 9, с. 82—87.
58. Володченкова А. И., Мелентьев Б. Н. Бор в хибинских апатитах.— «Докл. АН СССР», 1941, т. 30, № 2, с. 139—142.
59. Воробьев Г. Г. Проблема тектитов и силика-глассов.— «Метеоритика», 1960, вып. 19, с. 26—62.
60. Воробьева О. А. Проблема щелочного магматизма.— В кн.: Проблемы магнезита и генезиса изверженных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 76—83.
61. Врублевский М. И. О содержании бора в некоторых минеральных источниках Кавказа.— «Науч. Бюл. Лен. ун-та», 1948, № 20, с. 31—32.
62. Вуд Дж. Метеориты и происхождение солнечной системы. М., «Мир», 1971. 172 с.
63. Вульчин Е. И. Материалы к изучению кварцобразующих систем.— «Учен. зап. Львов. ун-та», 1953, т. 23, сер. геол., вып. 6, с. 135—169.
64. Галаховская Т. В. Распределение бора в процессе испарения морской воды и при метаморфизации морской воды и продуктов ее сгущения.— «Труды ВНИИГ», 1964, вып. 45, с. 249—277.
65. Геохимические особенности ультраосновных включений и лав вулканов Тихоокеанского пояса и проблема их связи с верхней мантией.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 189—194. Авт.: В. Г. Сахно, И. Н. Говоров, И. Д. Голубева, Н. А. Куренцова.
66. Геохимические особенности ультраосновных пород рифтовых зон и включений в щелочных базальтоидах.— В кн.: Вопр. геологии, геохимии и металлогении сев.-зап. сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 120—123. Авт.: В. Г. Сахно, И. Н. Говоров, И. Д. Голубева и др.
67. Геохимические поиски эндогенных месторождений редких элементов (на примере тантала). М., «Недра», 1968. 264 с. Авт.: А. А. Беус, В. В. Беренгилова, Л. И. Грабовская и др.
68. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965. 160 с. Авт.: М. Г. Валяшко, А. И. Поливанова, И. К. Жеребцова и др.
69. Герасимовский В. И. Геохимия Илимсаусакского щелочного массива (Юго-Западная Гренландия). М., «Наука», 1969. 174 с.
70. Герасимовский В. И., Хитров В. Г. К геохимии бора в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива.— «Геохимия», 1961, № 6, с. 535—537.
71. Гецеу В. Минеральные источники Дагестана. Махачкала, 1964. 144 с.
72. Гидрогеология Иркутского нефтегазоносного бассейна.— «Труды ВостСибНИИГГиМСа», 1971, вып. 6. 124 с. Авт.: А. С. Анциферов, А. С. Артеменко, О. В. Зехова и др.
73. Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов.— «Труды Минералог. музея», 1955, вып. 7, с. 12—55.
74. Глазовский Н. Ф. Подземная составляющая ионного баланса Каспийского моря.— В кн.: Взаимосвязь поверхностных и подземных вод. М., Изд-во МГУ, 1973, с. 196—200.
75. Говоров И. Н., Сахно В. Г., Голубева Э. Л. Геохимия эффузивов Тихоокеанского пояса и проблема первичных источников рудного вещества.— Матер. IV Всесоюз. петрограф. совещ. Баку, сентябрь, 1969 г. Баку, 1969, с. 449—451.

76. Гоньшакова В. И., Егоров Л. С. Петрогеохимические особенности ультраосновных—щелочных пород Маймеча-Котуйской провинции. М., «Наука», 1968. 97 с.
77. Горбов А. Ф. О процессах карбонатизации индерских боратов.— «Докл. АН СССР», 1956, 109, № 1, с. 139—140.
78. Горбов А. Ф. Основы генетической классификации боратов.— «Труды ВНИИГ», 1960, вып. 40, с. 392—443.
79. Горбов А. Ф. Условия образования и закономерности размещения боратовых месторождений вулканогенно-осадочного типа.— «Труды ВНИИГ», 1960, вып. 40, с. 3—65.
80. Горбов А. Ф. Борные минералы галогенных формаций.— «Труды ВНИИГ», 1969, вып. 54, с. 143—173.
81. Горбов А. Ф. Изменения изотопного состава бора в природе и их геохимическое значение.— «Труды ВНИИГ», 1969, вып. 54, с. 174—192.
82. Горбов А. Ф. О составе визерита и минерала X—двух марганцевых боратов.— «Труды ВНИИГ», 1973, вып. 64, с. 54—62.
83. Горшков Г. С. Состояние вулканов Северной Камчатки в 1956 г.— «Бюл. Вулканолог. станции», 1958, № 27, с. 4—15.
84. Горшков Г. С. Явления вулканизма и верхняя мантия.— В кн.: Химия земной коры. М., «Наука», 1964, т. 2, с. 41—52.
85. Горяинов И. Н. Авамский рудный узел и новое проявление датолитовой минерализации на западе Сибирской платформы.— «Информ. бюл. Ин-та геол. Арктики», 1959, вып. 15, с. 55—62.
86. Гуляева Л. А., Иткина Е. С., Тихомирова В. И. Геохимия и фации морских и континентальных солеродных бассейнов Чу-Сарысуйской депрессии. М., «Наука», 1968.
87. Гуляева Л. А., Поделько Е. Я. Геохимия битуминозных пресноводных отложений Забайкалья. М., «Наука», 1967. 132 с.
88. Гурский Ю. Н. Геохимия бора и иода при диагенезе современных морских отложений.— В кн.: Проблемы мирового океана. Изд-во МГУ, 1970, с. 126—134.
89. Дерпгольц В. Ф. Основной планетарный первоисточник природных вод Земли.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1962, № 11, с. 28—31.
90. Добржанская М. А. К вопросу о распределении бора в морях.— «Труды Севастоп. биол. станции», 1949, т. 7, с. 242—248.
91. Дунаев В. А. О распространении бора в некоторых горных породах Урала.— «Геохимия», 1959, № 3, с. 273—277.
92. Дусматов В. Д., Могаровский В. В., Корешина Ю. Б. К геохимии бора в гранито-сиенитовых массивах р. Дарай-Пиез (Южный Тянь-Шань).— «Геохимия», 1972, № 10, с. 1298—1301.
93. Ежов Ю. Б., Левченко И. В. К геохимии бора в гранитоидах (на примере Чаткальского района, Центральный Тянь-Шань).— «Геохимия», 1972, № 9, с. 1053—1062.
94. Ежов Ю. А. Вертикальная гидродинамическая зональность земной коры и формирование гидрогеохимической и геотермической обстановок.— «Ежегодник Ин-та геол. и геохимии Уральск. филиала АН СССР, 1971». Свердловск, 1972, с. 167—168.
95. Елисеев Н. А. Метаморфизм. Л., Изд-во Лен. ун-та, 1959. 412 с.
96. Емельяненко А. С. Распределение бора в породах Верхнеудинского многофазного интрузива (Северный Сихотэ-Алинь).— «Геология и геофизика», 1967, № 7, с. 119—121.
97. Ермолаев М. М. Основные геометрические и геохимические параметры земной коры.— «Изв. Всесоюз. геогр. о-ва», 1967, т. 99, вып. 5, с. 420—434.

98. Ефременко Э. А. Бор в верхнетриасовых осадочных породах Яно-Борулахского оловорудного района.— «Учен. зап. ЦНИИОлово», 1970, № 1, с. 35—39.
99. Ефремова С. В. Дайки в гранитоидных комплексах Центрального Казахстана. М., «Наука», 1970. 236 с.
100. Заварицкий А. Н. Вулкан Авача на Камчатке и его состояние летом 1931 г.— «Труды ЦНИГРИ», 1935, вып. 35. 36 с.
101. Заварицкий А. Н. К вопросу о генезисе тифлиских терм.— «Труды Геол. ин-та», 1936, т. V, с. 79—84.
102. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., Изд-во АН СССР, 1961. 479 с.
103. Зайдельсон М. И., Козин А. Н. Пластовые воды палеозойских отложений Куйбышевского Поволжья.— «Труды КуйбышевНИИ НП», 1963, вып. 22. 195 с.
104. Зациха Б. В. Постмагматическая минерализация Приазовья.— Автореф. канд. дис. Львов, 1969. 20 с.
105. Зверев В. П., Рубейкин В. З. Роль атмосферных осадков в круговороте химических элементов между атмосферой, литосферой и гидросферой.— «Изв. вузов. Геология и разведка», 1973, № 12, с. 54—60.
106. Зеленев К. К. Океаническая вода как продукт вулканизма.— «Бюл. Вулканолог. станции», 1963, № 34, с. 51—55.
107. Зингер А. С. Гидрогеохимические критерии оценки нефтегазонасыщенности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья).— «Труды НВ НИИГГ», 1966, вып. V. 475 с.
108. Зульфугарлы Дж. И., Мартиросян Р. А., Зейналов М. Д. О распределении бора в термальных источниках Нахичеванской АССР.— «Учен. зап. Азерб. ун-та, сер. хим. наук», 1971, № 4, с. 73—76.
109. Зульфугарлы Дж. И., Мартиросян Р. А., Наджафова Т. А. О распределении бора в гранитоидах Мегри-Ордубадского массива (Малый Кавказ).— «Учен. зап. Азерб. ун-та, сер. хим. наук», 1972, № 1, с. 81—86.
110. Иванов В. В. Основные закономерности формирования и распространения термальных вод Камчатки.— «Труды Лаб. вулканологии», 1958, вып. 13, с. 186—211.
111. Иванов В. В. Основные стадии гидротермальной деятельности вулканов Камчатки и Курильских островов и связанные с ними типы термальных вод.— «Геохимия», 1958, № 5, с. 473—485.
112. Иванов Л. Б. Интрузивные комплексы Батыстауского рудного поля в Центральном Казахстане, их геохимическая и металлогеническая специализация.— «Сов. геология», 1969, № 9, с. 120—133.
113. К вопросу о происхождении тектитов.— «Метеоритика», 1962, вып. 22, с. 97—103. Авт.: И. Е. Старик, Э. В. Собонович, М. М. Мац и С. М. Гращенко.
114. Казанский Ю. П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. М., «Наука», 1969. 125 с.
115. Калюжный В. А., Притула З. С. К выяснению структурных, термодинамических и геохимических условий деятельности глубинных растворов пегматитов занорышевого типа.— «Геология и геохимия горючих ископаемых», 1967, вып. 9, с. 33—54.
116. Карманчук А. С., Кадыров В. К. Содержание биогенных веществ и микроэлементов в атмосферных осадках высокогорного бассейна реки Чон-Кызылсу. Пятая научная конференция по химии моря. Тезисы докладов. М., 1971, с. 12—13.

117. Кисельгоф С. М. О влиянии соляных толщ на гидрохимические условия разреза.— «Труды Волгоград. науч.-исслед. и проектн. ин-та нефт. пром-сти», 1973, вып. 19, с. 3—9.
118. Кларки Хибинского щелочного массива.— «Зап. Всесоюз. Минер. о-ва», 1968, ч. 97, вып. 2, с. 133—149. Авт.: А. А. Кухаренко, Г. А. Ильинский, Т. Н. Иванова и др.
119. Козин А. Н. Закономерности распределения бора в пластовых водах высокой минерализации.— «Труды Куйбышевского науч.-исслед. ин-та нефт. пром-сти», 1965, вып. 29, с. 153—169.
120. Козин А. Н. К геохимии бора на примере пластовых хлоридных вод.— «Геохимия», 1966, № 6, с. 700—708.
121. Козлов В. Д., Свадковская Л. Н. Геохимия и рудоносность гранитоидов Южно-Даурского свода (Центр. Забайкалье).— «Зап. Забайкальск. филиала геогр. о-ва СССР», 1972, вып. 82, с. 58—75.
122. Козлов И. Т., Музыка Г. М., Смирнов Г. И. О находке акцессорного датолита в связи с кимберлитами. Минералог. сб. № 18 Львов. ун-та, 1964, вып. 2, с. 207—210.
123. Коновалов Г. С. Микроэлементы в главнейших реках СССР.— «Труды III Всесоюз. гидролог. съезда», 1959, вып. 10, с. 45—52.
124. Коновалов Г. С., Колесникова Т. Х. Микроэлементы в атмосферных осадках района Отказненского водохранилища.— «Гидрохим. материалы», 1969, № 49, с. 74—79.
125. Кононов В. И., Поляк Б. Г. Большие Банные источники на Камчатке.— В кн.: Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры. М., «Наука», 1964, с. 52—71.
126. Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— «Геология рудных месторождений», 1962, № 5, с. 3—12.
127. Корценштейн В. Н. Гидрогеология нефтегазовых месторождений и разведочных площадей Южного Мангышлака и сопредельных районов Устьурта.— «Труды ВНИИГаз, Лаб. гидрогеологии», 1972, вып. 44/52. 348 с.
128. Косалс Я. А. К геохимии бериллия, бора, лития и фтора в процессе формирования известковых скарнов (Горный Алтай).— «Геохимия», 1968, № 2, с. 180—189.
129. Косалс Я. А. Поведение бериллия, бора, лития и фтора в процессе гидротермального метаморфизма гранитов.— В кн.: Гранитоидные массивы Сибири и оруденение. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 164—207.
130. Косалс Я. А., Мазуров М. П. Поведение редких щелочей, бора, фтора и бериллия при становлении Биту-Джидинского гранитного массива.— «Геохимия», 1968, № 10, с. 1238—1249.
131. Косалс Я. А., Сухоруков Ф. В. Распределение бериллия, бора, лития и фтора в некоторых гранитных массивах Горного Алтая.— В кн.: Геология и геохимия рудных месторождений Сибири. М., «Наука», 1965, с. 116—131.
132. Кочемасов Г. Г., Кочемасова Е. А. Особенности поведения некоторых акцессорных элементов в контактовых зонах массива биотитовых гранитов.— В кн.: Вопросы прикладной геохимии, вып. II. М., «Недра», 1971, с. 61—65.
133. Кочешков К. А., Несмеянов А. Н. Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов 3 группы. М., АН СССР, 1945, вып. 4. 124 с.
134. Красинцева В. В., Шишкина О. В. К вопросу о распределении бора в морских осадках.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 128, № 4, с. 815—817.

135. Кривошеев В. Я. Закономерности изменения химического состава подземных вод Южного Тимана и Юго-Восточного Притиманья (южная часть Печорской впадины).— «Труды Ин-та геол. Коми Филиала АН СССР», 1972, вып. 12, с. 34—48.
136. Кропоткин П. Н., Валяев Б. М. О природе аномально высоких пластовых давлений в нефтяных и газовых месторождениях.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1965, № 11, с. 29—46.
137. Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., «Недра», 1964. 387 с.
138. Кузнецов Ю. А., Изох Э. П. Геологические свидетельства интрателлурических потоков тепла и вещества как агентов метаморфизма и магнеобразования.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М., «Наука», 1969, т. 1, с. 7—20.
139. Кузьмин В. И. О специализации магматических комплексов в отношении бора на примере отдельных районов Красноярского края.— В кн.: Металлогенетическая специализация магматических комплексов. М., «Недра», 1964, с. 198—221.
140. Куковский Е. Г. Закономерности в структурных превращениях слоистых силикатов.— «Геохимия и рудообразование», 1972, вып. 1, с. 57—64.
141. Куренкина И. Е. Поведение редких элементов в профиле выветривания докембрийских филлитов Гостищевского бокситового месторождения КМА.— «Кора выветривания», 1973, вып. 12, с. 184—198.
142. Лаврухина А. К. О дифференциации элементов в протопланетном облаке.— «Метеоритика», 1973, вып. 32, с. 7—24.
143. Лебедев Б. А. Распределение малых химических элементов в юрских и нижнемеловых отложениях северо-запада Западно-Сибирской низменности.— «Труды ВНИГРИ», 1969, вып. 279, с. 195—202.
144. Лебедев В. И. Об изоморфизме бора в силикатах.— «Геохимия», 1960, № 6, с. 547—551.
145. Лебедев В. И. К дискуссии об изоморфизме бора в силикатах.— «Геохимия», 1961, № 10, с. 937—941.
146. Лебедев Л. М., Никитина И. Б. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена.— «Докл. АН СССР», 1968, 183, № 2, с. 439—441.
147. Лебедева Л. И. Мезозойские гранитоиды хребта Тас-Хаяхта (Северо-Восток СССР).— Автореф. канд. дис. Л., 1969. 20 с.
148. Левин Б. Ю. Происхождение и состав Земли.— «Изв. АН СССР, сер. геофиз.», 1957, № 11, с. 1323—1331.
149. Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Петрография. 5-е изд. Л., Госгеолгиздат, 1940. 494 с.
150. Леоненко И. Н., Русинович И. А., Чайкин С. И. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии. Т. III. Железные руды. М., «Недра», 1969. 439 с.
151. Лутков В. С., Злобин Ю. Г., Скасырская Л. П. К геохимии бора и фтора в гранитоидах Северного Памира.— «Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук», 1973, 3 (49), с. 77—84.
152. Львович М. И. Мировые водные ресурсы и их будущее.— «Гидротехника и мелиорация», 1971, № 6, с. 92—104.
153. Макаров Н. Н., Сизова Р. Т. О датолите из диабазового порфирита (Крым).— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1967, т. 96, вып. 3, с. 336—339.
154. Малинко С. В. К вопросу изоморфизма бора в пироксенах.— «Геохимия», 1967, № 9, с. 1083—1089.
155. Мельников О. А. Звезды.— В кн.: Глазами ученого. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 55—83.

156. Мельницкий В. В. Изоморфизм бора в прените, везувинане и других силикатах и его значение при поисках.— «Геология рудных месторождений», 1966, т. 8, № 4, с. 95—100.

157. Метасоматизм и его место в истории геологического развития земной коры.— В кн.: Проблемы метасоматизма. М., «Недра», 1970, с. 7—14. Авт.: Э. А. Багдасаров, М. М. Василевский, Ю. В. Казизың и др.

158. Мехтиев Ш. Ф. Основные результаты исследования в области геохимии нефтегазоносных областей Азербайджана и дальнейшие задачи.— «Изв. вузов. Нефть и газ», 1970, № 4, с. 75—82.

159. Мун А. И., Бектуров А. Б. Распределение микроэлементов в водоемах Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1971. 283 с.

160. Набоко С. И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций.— «Труды Ляб. вулканологии», 1959, вып. 16. 303 с.

161. Набоко С. И. Роль наземного вулканизма в процессах рудообразования.— «Геология и геофизика», 1970, № 1, с. 22—30.

162. Назарова А. С., Хитров В. Г. О содержании бора в фенаките и берtrandите.— «Труды Минералог. музея», 1969, вып. 19, с. 192—196.

163. Некоторые редкометалльные щелочные комплексы Восточной Сибири.— «Геология месторождений редких элементов», 1968, вып. 32. 144 с. Авт.: В. В. Архангельская, Г. В. Андреев, А. И. Гинзбург, А. М. Портнов.

164. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., «Химия», 1967, т. 2. 399 с.

165. Некрасов И. Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. М., «Наука», 1966. 379 с.

166. Никитина А. П., Витковская И. В., Никитин К. К. Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. М., «Наука», 1971. 89 с.

167. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М., Изд-во АН СССР, 1947. 240 с.

168. Николаева И. В., Симонова В. И., Бородаевская З. В. Бор в ордовикских минералах группы глауконита.— «Труды Ин-та геол. и геофиз.», 1971, вып. 144, с. 124—131.

169. Николаева И. В., Симонова В. И., Сенин Ю. М. Распределение бора в современных аутигенных силикатах.— Там же, с. 112—123.

170. О структурных типоморфных особенностях кварца.— Минералог. сб. № 21 Львовск. ун-та, 1967, вып. 2, с. 134—141. Авт.: Н. Ф. Картенко, Г. А. Сидоренко, С. Г. Соломкина, А. С. Дудыкина.

171. Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолиздат, 1947. 242 с.

172. Овчинников Л. Н., Бородин Л. С., Ляхович В. В. Геохимия магматических пород.— «Геохимия», 1970, № 4, с. 446—459.

173. Одикадзе Г. Л. Содержание и особенности распределения бора в гранитоидах Большого Кавказа и Дзирульского массива.— «Труды Кавказ. ин-та минерального сырья», 1971, вып. 9(11), с. 157—163.

174. Озол А. А. Особенности геохимии гипергенного бора и вопросы формирования его месторождений галогенно-осадочного типа.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 5, с. 143—155.

175. О'Киф Д. Тектиты. М., «Мир», 1966. 304 с.

176. Особенности распределения бора в породах и минералах Алмалыкского рудного района (УзССР).— «Узб. геол. журн.», 1972, № 1, с. 78—82. Авт.: С. Т. Бадалов, А. В. Рабинович, В. Ф. Викторов и др.

177. Отрошенко В. Д. К геохимии бора и цезия в связи с вулканогенными породами Западного Тянь-Шаня.— «Геохимия», 1967, № 8, с. 964—970.

178. Отрощенко В. Д. К геохимии бора в щелочных породах Тянь-Шаня.— «Узб. геол. журн.», 1968, № 6, с. 64—67.
179. Отрощенко В. Д., Габелко А. Б., Утехин Г. М. Геохимия бора в гипербазитах и базитах Тянь-Шаня.— В кн.: Геология, петрография, минералогия эндогенных месторождений Средней Азии. М., «Недра», 1972, с. 87—91.
180. Отрощенко В. Д., Зенин М. Ф., Зарецкая А. В. К геохимии бора в некоторых палеозойских комплексах пород Тянь-Шаня.— «Геохимия», 1966, № 10, 1228—1232.
181. Отрощенко В. Д., Зенин М. Ф., Хорват В. А. О распределении рассеянного бора в некоторых горных породах Северного Тянь-Шаня.— «Узб. геол. журн.», 1965, № 6, с. 18—23.
182. Отрощенко В. Д., Шмелев А. Г., Габелко А. Б. Бор в породах юго-западных отрогов Гиссарского хребта.— «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 1, с. 93—98.
183. Пантелеев И. Я. Гидрогеология и генезис Кавказских минеральных вод.— В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М., 1960, с. 37—74.
184. Пантелеев И. Я. Кавказские минеральные воды.— «Труды Ин-та курортологии и физиотерапии», 1972, т. 21. 159 с.
185. Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука», 1965. 208 с. Авт.: В. В. Аверьев, В. И. Белоусов, В. М. Сугробов и др.
186. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972. 288 с.
187. Петров В. П. Природа магмы.— Матер. IV Всесоюз. петрограф. совещ. Баку, сентябрь, 1969 г. Баку, 1969, с. 56—58.
188. Петросов И. Х., Цамерян П. П. Вещественный состав и условия образования бентонитовых глин Саригюхского и Ноемберянского месторождений Армянской ССР. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1971. 135 с.
189. Петрохимия гипербазитов глубоководной впадины Романш.— «Океанология», 1969, № 9, вып. 5, с. 807—822. Авт.: В. В. Плошко, Ю. А. Богданов, Е. М. Емельянов и др.
190. Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки.— «Труды СОПС АН СССР, серия камчатская», 1937, вып. 2. 268 с.
191. Пилипенко Г. Ф. Гидрохимическая аномалия Узонского термального поля на Камчатке.— В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., «Наука», 1971, с. 229—238.
192. Пилипенко П. П. О зависимости между распространенностью химических элементов в земной коре и их способностью к минеральной индивидуализации.— «Изв. Ассоц. Науч.-исслед. ин-та при физ.-мат. фак. I Моск. ун-та», 1930, т. 3, № 2, с. 170—179.
193. Пилипенко П. П. О совместном нахождении лития и бора в глауконите.— «Учен. Зап. Саратов. ун-та», 1934, т. 12, вып. 1, с. 93—95.
194. Пинус Г. В., Кузнецов В. А., Волохов И. М. Гипербазиты Алтае-Саянской складчатой области. М., Изд-во АН СССР, 1958. 295 с.
195. Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М., Изд-во Моск. ун-та, 1969. 213 с.
196. Питьева К. Е. Подземные воды палеозоя Северного Прикаспия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971. 356 с.
197. Поделько Е. Я., Лыгалова В. Н. Бор — показатель палеофациальных условий образования терригенных пород в зонах залегания борсодержащих рассолов.— В кн.: Малые и рассеянные элементы в осадочных породах и нефтях. М., «Наука», 1970, с. 22—47.
198. Полевских Р. И. Метасоматические процессы и ниобо-танта-

- ловая минерализация в гранитоидах Вознесенского рудного района.— В кн.: Геохимические циклы Дальнего Востока. Владивосток, 1969, с. 105—114.
199. Райхлин А. И. Гранитоиды Тогузак-Алтского междуречья в Западном Тургае.— Автореф. канд дис. Л., 1970. 22 с.
200. Распределение бора в некоторых комплексах основных и ультраосновных пород Тянь-Шаня.— «Геохимия», 1969, № 7, с. 899—902. Авт.: В. Д. Отрощенко, В. В. Вировец, Л. А. Отрощенко, Л. С. Сушинский.
201. Ратеев М. А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах.— «Труды Геолог. ин-та АН СССР», 1964, вып. 112. 288 с.
202. Редкометалльные гранитоиды Монголии.— «Труды совместной Советско-Монгольской науч.-исслед. геол. эксп.», 1971, вып. 5. 240 с. Авт.: В. И. Коваленко, М. И. Кузьмин, Л. П. Зоненшайн и др.
203. Реми Г. Курс неорганической химии. М., Изд-во ИЛ, 1963, т. 1. 920 с.
204. Розанов К. И., Минеев Д. А. Геохимическая характеристика докембрийских гранитоидов Приазовья.— «Геохимия», 1973, № 2, с. 238—249.
205. Руб М. Г. Особенности вещественного состава и генезис рудоносных вулкано-плутонических комплексов. М., «Наука», 1970. 362 с.
206. Рябини А. И. Бор в тропической зоне Атлантического океана.— «Геохимия», 1972, № 7, с. 879—885.
207. Свадковская Л. Н. Петролого-геохимическая характеристика фаций гранитоидов и их аутометасоматически измененных разновидностей рудоносной Верхненгодинской интрузии.— «Зап. Забайкальск. филиала Геогр. о-ва СССР», 1971, вып. 56, с. 104—109.
208. Свадковская Л. Н. Петролого-геохимическое расчленение верхнеюрских гранитоидных интрузий юга Центрального Забайкалья и вопросы их рудоносности.— «Геология и геофизика», 1964, № 4 (172), с. 61—70.
209. Серафимова Е. К. Условия нахождения и образования сассолина на вулкане Безымянном.— В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., «Наука», 1970, с. 192—194.
210. Собаченко В. Н., Петров Л. Л., Огнева Э. Я. Фтор и бор в магматических и метаморфических образованиях Даванской и Приморской зон глубинных разломов Прибайкалья.— «Ежегодник Ин-та геохимии Сиб. отд-ния АН СССР, 1971», 1972, с. 187—196.
211. Соболев С. Ф. Особенности генезиса и состава пород дунит-пироксенит-габбровой формации Урала.— В кн.: Кора и верхняя мантия Земли. М., «Наука», 1968, с. 187—199.
212. Соболев С. Ф. Первичные базальт-перидотитовые магмы и оценка состава подкорового вещества Уральской геосинклинали.— «Труды IV Всесоюз. петрограф. совещ. Часть 1». М., «Наука», 1972, с. 26—31.
213. Соболев С. Ф., Золотарев Б. П., Акимов А. П. Распределение рудных и редких элементов в ксенолитах из кимберлитовых трубок.— «Сов. геология», 1973, № 7, с. 83—94.
214. Соловьев С. П. К петрохимии горных пород Луны.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л., «Наука», 1972, с. 277—288.
215. Сравнительное геохимическое изучение ультраосновных массивов в связи с их хромитоносностью.— «Сов. геология», 1970, № 1, с. 88—101. Авт.: Н. Д. Соболев, А. В. Уханов, Т. А. Смирнова, О. З. Алиева.
216. Ставров О. Д., Гаврилин Р. Д. Редкие щелочные элементы в сненил-гранитовой калиевой серии пород.— В кн.: Геология и рудоносность Узбекистана. Ташкент, «Фан», 1971, с. 155—160.
217. Ставров О. Д., Портнов А. М. Распределение щелочных элементов и бора в породах массива Бурпала.— «Геохимия», 1966, № 4, с. 466—469.

218. Ставров О. Д., Хитров В. Г. Бор в породах и пегматитах Восточного Саяна.— «Геохимия», 1960, № 5, с. 405—413.
219. Ставров О. Д., Хитров В. Г. О возможной геохимической связи цезия с бором.— «Геохимия», 1962, № 1, с. 53—61.
220. Стырикович М. А., Цхвиришвили Д. Г., Небнеридзе Д. П. Исследование растворимости борной кислоты в насыщенном водяном паре.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 134, № 3, с. 615—617.
221. Субботин К. Д. К геохимии бора и фтора в процессе грейзенизации при формировании бериллиевых месторождений.— В кн.: Проблемы метасоматизма. Л., 1969, с. 256—263.
222. Супаташвили Г. Д. Бор, бром и иод в атмосферных осадках Грузинской ССР.— «Труды Тбилисского ун-та», 1964, т. 104, с. 128—130.
223. Супаташвили Г. Д. Химический состав атмосферных осадков и ледников на территории Грузинской ССР.— Автореф. дис. Тбилиси, 1965. 18 с.
224. Сухоруков Ф. В., Емельянов Е. М. Бор в донных осадках северо-восточной части бассейна Атлантического океана.— «Докл. АН СССР», 1969, 187, № 5, с. 1153—1156.
225. Сухоруков Ф. В., Лапин Б. Н., Симонова В. И. Бор в девонских вулканогенных породах Горного Алтая.— «Геохимия», 1964, № 12, с. 1280—1285.
226. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М., Госхимиздат, 1946. 588 с.
227. Тердовидов А. С., Чупис Н. Е. Распространение бария и стронция в подземных водах мезокайнозойских отложений Степного Крыма.— «Геохимия», 1971, № 11, с. 1343—1352.
228. Тучков И. И. Фосфориты нижнего течения р. Лены.— «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 4, с. 103—118.
229. Ферсман А. Е. Геохимия. М.—Л., 1933, т. I. 328 с.
230. Ферсман А. Е. Геохимия. М.—Л., 1934, т. II. 354 с.
231. Ферсман А. Е. Геохимия. М.—Л., 1937, т. III. 504 с.
232. Ферсман А. Е. Геохимия. М.—Л., 1939, т. IV. 355 с.
233. Фоминых В. Г., Знаменский Н. Д. Геохимические особенности различных генетических типов гранитоидов Урала в связи с их металлогенией.— «Труды Ин-та геол. и геохимии», 1973, вып. 100, с. 120—124.
234. Хардер Г. Геохимия бора. М., «Недра», 1965. 135 с.
235. Хлопин В. Г. Материалы Урмийской экспедиции 1916 года. Физико-химическая часть. Борнокислые источники Карской области и Северо-Западной Персии в физико-химическом и промышленном отношении. Пгр., Науч. хим.-техн. изд-во, 1923. 24 с.
236. Цогоев В. Б. Гидроминеральные ресурсы Северной Осетии. Орджоникидзе, 1969. 412 с.
237. Цхвиришвили Д. Г., Небнеридзе Д. П. Исследование поведения борной кислоты в перегретом паре.— «Сообщ. АН ГрузССР», 1959, т. 23, № 6, с. 695—698.
238. Цыцарин Г. В. Боратные воды заэмбенских проток.— «Бюл. Моск. о-ва испытателей природы, отд. геол.», 1958, 33, № 5, с. 156.
239. Черепанов В. А. Альбит-датолитовые метасоматиты в Сибири. Программа и тезисы докладов конференции «Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании». ВСЕГЕИ и НТОгорное. Л., 1963, с. 106.
240. Черепанов В. А. Бор в кимберлитах и меймечитах Сибири.— «Докл. АН СССР», 1967, 172, № 3, с. 696—699.

241. Шатков Г. А., Гущин Е. Н. О высоких содержаниях бора в кислых вулканических стеклах.— «Геохимия», 1969, № 12, с. 1510—1512.
242. Шейнманн Ю. М. Об условиях образования магм.— «Изв. АН СССР. Физика Земли», 1970, № 5, с. 31—50.
243. Шергина Ю. П., Каминская А. Б., Боровик Е. А. Изотопный анализ бора в горных породах. (Методические указания). Л., 1963. 26 с.
244. Шмакин Б. М., Макрыгина В. А. Геохимические особенности мусковитовых пегматитов и их контактовых ореолов. М., «Наука», 1969. 279 с.
245. Шмидт О. Ю. Четыре лекции о теории происхождения Земли. М., Изд-во АН СССР, 1950. 94 с.
246. Штейнберг Д. С., Чашухин И. С. О серпентинизации ультрабазитов.— «Ежегодник» Уральск. филиала Ин-та геол. и геохимии АН СССР, 1970, с. 30—33.
247. Шусторович Е. М. Природа химической связи. М., Изд-во АН СССР, 1963. 136 с.
248. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968. 233 с.
249. Яржемский Я. Я. Проблема поисков борного сырья в галогенных толщах СССР.— «Сов. геология», 1958, № 7, с. 3—14.
250. Яржемский Я. Я. Вопросы формирования боратов. Л., «Недра», 1968. 93 с.
251. Яржемский Я. Я. К вопросу о возможности отложения боратов из эвтонической рапы в солеродных бассейнах морского типа.— «Сов. геология», 1968, № 2, с. 15—24.
252. Ясырев А. П. Распределение микроэлементов в глауконитах Русской платформы.— «Докл. АН СССР», 1966, 168, № 4, с. 914—916.
253. Adams T. D., Haynes J. R., Walker C. T. Boron in Holocene illites of the Dovey Estuary, Wales, and its relationship to palaeosalinity in cyclothem.— „Sedimentology“, 1965, 4, № 3, p. 189—195.
254. Allen E. T., Day A. L. Hot springs of the Yellow-stone National Park.— „Carnegie inst. Wash.“, 1935, № 466. 525 p.
255. Ando N., Otsuka T., Nagata S. On the chemical nature of some fumarolic gases from Jigokudania area of Tateyama Volcano, Toyame Prefecture, Central Japan.— „Bull. geol. surv. Japan“, 1968, 19, № 12, p. 1—9.
256. Angino E. E. Geochemistry of Antarctic pelagic sediments.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1966, 30, p. 939—961.
257. Armstrong C. A. Geology and ground water resources of Divide County, North Dakota.— „North Dakota geol. survey bull.“, № 45, 1965. 112 p.
258. Armstrong C. A. Geology and ground water resources of Williams County, North Dakota.— „North Dakota geol. survey bull.“, № 48, 1967. 129 p.
259. Artru Ph. Répartition du bore et de quelques éléments-traces dans des bassins Semieuxiniques du miogéosynclinal Alpin (Terres noires jurassiques, France Sud-Est).— „Bull. Centre Rech. Pau-SNPA“, 1968, 2, № 1, p. 83—100.
260. Ashry M. M. Occurrence of Li, B, Cu and Zn in Some Egyptian Nile sediments.— „Geochim. cosmochim. acta.“, 1973, 37, № 11, p. 2449—2458.
261. Aston F. W. The mass-spectra of chemical elements (Pt. 2).— „Phil. Mag. and j. sci.“, 1920, 6 ser., № 40. 628 p.
262. Ataman G. La géochimie du bore et du gallium dans les minéraux ignifères.— „Chem. geol.“, 1967, 2, № 4, p. 297—309.
263. Ataman G., Lucas J. Relation entre la repartition des éléments dans les minéraux argileux et la paléogéographie triasique du Jura. Origin and Distrib. of the Elements. Int. Ser. Monogr. Earth Sci., 1968, vol. 30.

264. Atlantic deep-sea sediment cores.—„Geol. soc. Amer. bull.“, 1961, 72, № 2, p. 193—286. Ericson D. B., Ewing M., Wollin G. a. o.
265. Aubert G. Les coupes granitiques de Montebas et d'Echassières (Massif Central français) et la genèse de leurs minéralisations en étain, lithium, tungstène et beryllium.—„Bur. Rech. Geol. Miniers“, 1969, № 46. 349 p.
266. Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. Prima segnalazione di ludwigite e di magnesioferrite nelle geodi delle „pozzolane nere“ di Corcolle (regione vulcanica dei Colli Albani).—„Period. miner.“, 1966, 35, № 2. 717 p.
267. Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle „pozzolane nere“ di Corcolle (Tivoli, Colli Albani).—„Period. miner.“, 1966, 35, № 3, p. 975—1006.
268. Baker C. H. Geology and ground water resources of Richland County, North Dakota.—“North Dakota geol. survey bull.“, 1966, № 46. 170 p.
269. Bakun-Czubarow N. Geochemical characteristic of eclogites from the environs of Nowa Wies in the region of Snieżnik Kłodzki.—„Archiw. mineral.“, 1968, 28, № 1, p. 243—370.
270. Barker F. Gold investigations in Precambrian clastic and pelitic rocks, Southwestern Colorado and northern New Mexico.—„Un. St. geol. survey bull.“, 1969, № 1272-F. 22 p.
271. Becraft G. E., Kiilsgaard T. H., Van Noy R. M. Mineral resources of the Jack Creek Basin, Madison County, Montana.—„Un. St. geol. survey bull.“, 1970, № 1319-B. 24 p.
272. Belluomini G., Nicoletti M., Taddeucci A. Geochimica dei processi di autometamorfoismo nelle formazioni del tufo giallo Napoletano e del tufo grigio Campano.—„Rend. Soc. Ital. Miner. e Petrol.“, 1971, 27, № 1, p. 3—34.
273. Belluomini G., Taddeucci A. Studi sulle ossidiane italiane. III—Elementi minori.—„Period. Miner.“, 1971, 40, № 1—2, p. 11—40.
274. Bergéat A. Von den äolischen Inseln. 2. Die frühere Borsäuregewinnung auf Vulcano.—„Zeitschr. prakt. Geol.“, 1899, Hf. 2. 46 S.
275. Bhattacharya N. Clay mineralogy and trace element geochemistry of Subathu, Dharm-Sala and Siwalik Sediments in Himalayan foothills of Northwest India.—„J. Geol. soc. India“, 1970, 11, № 4, p. 309—332.
276. Biscaye P. E. Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans.—„Geol. soc. Amer. bull.“, 1965, 76, № 7, p. 803—831.
277. Boström K., Peterson M. H. A. The origin of aluminumpoor ferromanganous sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise.—„Marine geol.“, 1969, 7, № 5, p. 427—447.
278. Bowen I. S., Wyse A. B. The spectra and chemical composition of the gaseous nebulae, NGC 6572, 7027, 7662.—„Lick observatory bull.“, 1939, 19, № 495. 16 p.
279. Bower J. G. Elemental boron; preparation, properties and applications. Progress in Boron Chemistry, 1970, vol. 2, p. 231—271.
280. Bowser C. J., Rafter T. A., Black R. F. Geochemical evidence for the origin of mirabilite deposits near Hobbs Glacier, Victoria Land, Antarctica.—„Mineral. soc. Amer. spec. paper“, 1970, № 3, p. 261—272.
281. Bräuer H. Spurenelementgehalte in granitischen Gesteinen des Thüringer Waldes und des Erzgebirges.—Freib. Forsch., 1970, № C 259, S. 83—139.
282. Brögger W. C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite.—„Zeitschr. Krist.“, 1890, Bd. 16. 658 S.

283. Buch K. On boric acid in the sea and its influence on the carbonic acid equilibrium.— „J. Conseil intern. pour l'explor. de la mer“, 1933, 8, № 3, p. 309—325.

284. Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water.— „Amer. miner.“, 1964, 49, № 7—8, p. 831—850. Erd R. C., White D. E., Fahey J. J., Lee D. E.

285. Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering. (1). The Lizard area, Cornwall.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1953, 4, № 4, p. 157—178.

286. Buturla F. Geology and ground water resources of Wells County, North Dakota.— „North Dakota geol. survey bull.“, № 51, 1968. 118 p.

287. Cameron A. G. W., Colgate S. A., Grossman L. Cosmic abundance of boron.— „Nature“ (London), 1973, 243, № 5404, p. 204—207.

288. Carobbi G. Ricerche sopra alcune notevoli sublimazioni Vesuviane.— „Atti R. Accad. Lincei, Cl. Sci. fis., mat., nat.“, 1926, ser. 6, vol. 4, № 7—8. p. 306—311.

289. Chapman D. R., Scheiber L. C. Chemical investigation of Australasian tektites.— „J. geophys. res.“, 1969, 74, № 27, p. 6737—6776.

290. Chapman R. M., Foster R. L. Lode mines and prospects in the Fairbanks district, Alaska.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1969, № 625-D. 25 p.

291. Chase A. W. On the Oregon borate of lime (criptomorphy?).— „Amer. j. sci.“, 1873, 3 ser., 5, № 28, p. 287—290.

292. Chemische und spectrochemische Analyse internationaler Referenzgesteinsproben.— „Tschermaks Miner. u. Petrogr. Mitt.“, 1970, 14, № 3, S. 195—211. Huber-Schausberger J., Janda J., Dolezel P. und Schroll E.

293. Chow T. J. Lead isotopes in sea water and marine sediments.— „J. Marine. Res.“, 1958, № 17, p. 120—127.

294. Christ C. L. Substitution of boron in silicate crystals.— „Norsk geol. tidsskr.“, 1965, 45, № 4, p. 423—428.

295. Cody R. D. Anomalous boron content of two continental shales in eastern Colorado.— „J. sediment. petrology“, 1970, 40, № 2, p. 750—754.

296. Coutzee C. B. An ancient volcanic vent on Boschplaat 396 in the Bloemfontein district, Orange Free State.— „Trans. Geol. soc. S. Afr.“, 1966, № 69, p. 127—137.

297. Coleman R. G. New Zealand serpentinites and associated metasomatic rocks.— „N. Z. geol. survey Bull.“, 1966, № 76. 102 p.

298. Coleman R. G. Glaucophane shists from California and New Caledonia.— „Tectonophysics“, 1967, 4, № 4—6, p. 479—498.

299. Coleman R. G., Lee D. E. Glaucophane-bearing metamorphic rock types of the Cazadero area, California.— „J. petrology“, 1963, 4, № 2, p. 260—301.

300. Coradossi N. La distribuzione del boro nelle vulcaniti paleozoiche del Trentino-Alto Adige.— „Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis., mat., nat.“, 1972 (1973), 53, № 5, p. 441—452.

301. Cornwall H. R., Rose H. J. Minor elements in Keweenawan lavas, Michigan.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1957, 12, № 3, p. 209—224.

302. Couch E. L., Grim R. E. Boron fixation by illites.— „Clays and clay minerals“, 1968, 16, № 3, p. 249—256.

303. Creac'h P. V., Point G. Mise en évidence, dans l'atmosphère, d'acide borique gazeux provenant de l'évaporation de l'eau de la mer.— „C. r. Acad. sci., Paris“, 1966, t. 263-B, № 1, p. 89—91.

304. Cronan D. S. Geochemistry of Recent sediments from the central north-eastern Irish Sea.— „Inst. geol. sci.“, 1970, № 70/17. 20 p.

305. Curtis C. D. Studies on the use of boron as a paleoenvironmental indicator.— „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1964, 28, № 7, p. 1125—1137.
306. Curtis C. D. Trace element distribution in Some British Carboniferous sediments.— „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1969, 33, № 4, p. 519—523.
307. Curtis C. D., Spears D. A. Diagenetic development of kaolinite.— „*Clays and clay minerals*“, 1971, № 19, p. 219—227.
308. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L. Environmental studies of Carboniferous sediments. Part I: Geochemical criteria for differentiating marine from fresh-water shales.— „*Bull. Amer. ass. petrol. geol.*“, 1957, 41, № 11, p. 2427—2455.
309. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L. Environmental studies of Carboniferous sediments. Pt. II: Application of geochemical criteria.— „*Bull. Amer. assoc. petrol. geol.*“, 1958, 42, № 5, p. 981—987.
310. Dewis F. J., Levinson A. A., Bayliss P. Hydrogeochemistry of surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada—IV. Boron—salinity—clay mineralogy relationship in modern deltas.— „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1972, 36, № 12, p. 1359—1375.
311. Differentiation of magmatic emanation.— „*Bull. Tokyo inst. technol.*“, 1966, № 74. 57 p. Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M. a. o.
312. Dingman R. J. Geology and ground-water resources of the northern part of the Salar de Atacama, Antofagasta Province, Chile.— „*Un. St. geol. survey bull.*“, 1967, № 1219. 49 p.
313. Distinguishing marine and freshwater muds.— *J. geol.*, 1969, 77, № 5, p. 566—580. Shimp N. F., Witters J., Potter P. E., Schleicher J. A.
314. Drewes H. Geology of the Connors Pass quadrangle, Shell Creek Range, East-Central Nevada.— „*Un. St. geol. surv. prof. paper*“, 1967, № 557. 93 p.
315. Dudich E., Siklosi Mrs. L. A comparative geochemical study of some major and minor elements in four bauxite deposits of Transdanubia, Hungary.— „*Ann. Inst. geol. publ. Hungary*“, 1970, 54, № 3, p. 319—345.
316. Durgaprasaa Rao N. V. N., Poornachandra Rao M. Trace-element distribution in the continental-shelf sediments of the east coast of India.— „*Marine geology*“, 1973, 15, № 3, p. 43—48.
317. Eakle A. S. Camsellite from California.— „*Amer. miner.*“, 1925, 10, № 4, p. 100—102.
318. Elder J. W. Heat and mass transfer in the Earth: hydrothermal systems.— „*N. Z. dep. sci. and industrial res. bull.*“, 1966, 169. 115 p.
319. Elemental abundances of lunar soil and rocks. Proc. Apollo 11 Lunar sci. conf., 1970, 2, p. 1169—1185. Morrison G. H., Gerard J. T., Kasha A. T. a. o.
320. Elliot C. J., Moss A. A. Natural glass from Macusani, Peru.— „*Miner. mag.*“, 1965, 35, № 270, p. 423—424.
321. Ellis A. J., Mahon W. A. J. Geochemistry of the Ngawha hydrothermal area.— „*N. Z. j. sci.*“, 1966, 9, № 2, p. 440—456.
322. Ellis A. J., Sewell J. R. Boron in waters and rocks of New Zealand hydrothermal areas.— „*N. Z. j. sci.*“, 1963, 6, № 4, p. 589—606.
323. Ellsworth H. V., Poitevin E. Camsellite, a new borate mineral from British Columbia, Canada.— „*Trans. Roy. soc. Canada*“, 1921, ser. III, 15, № 4, p. 1—8.
324. Emery K. O. The Sea Off Southern California. (A modern habitat of petroleum). 1960. 336 p.
325. Emmons W. H., Harrington G. L. A composition of waters of mines and of hot springs.— „*Econ. geol.*“, 1913, 8, № 7, p. 653—669.

326. Engel A. E. J., Engel C. G. Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, northwest Adirondack Mountains, New York. Bull. Geol. soc. Amer., 1958, vol. 69, № 11.

327. Engel C. G., Engel A. E. J. Volcanic rocks dredged southwest of the Hawaiian Islands.— „Un. St. geol. surv. Prof. paper“, 1966, № 550-D. 105 p.

328. Engel C. G., Fisher R. L. Lherzolite, anorthosite, gabbro, and basalt dredged from the Mid-Indian Ocean Ridge.— „Science“, 1969, 166, № 3909, p. 1136—1141.

329. Erickson R. L., Blade L. V. Geochemistry and petrology of the alkalic igneous complex at Magnet Cove, Arkansas.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1963, № 425. 91 p.

330. Ernst W. Diagnose der Salinitätsfazies mit Hilfe des Bors.— „Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.“, 1963, № 10, S. 253—266.

331. Ernst W., Krejci-Craf K., Werner H. Parallelisierung von Leithorizonten im Ruhrkarbon mit Hilfe des Bor-Gehaltes.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1958, 14, № 3, S. 211—223.

332. Eugster H. P. Spurenelemente in einigen metamorphen Gesteinen des Aarmassivs.— „Eclodge geol. Helvet.“, 1959, 52, № 2, S. 421—434.

333. Eugster H. P. Chemistry and origin of the brines of Lake Magadi, Kenia.— „Mineral. soc. Amer. spec. paper“, 1970, № 3, p. 215—235.

334. Eugster H. P., McIver N. L. Boron analogues of alkali feldspars and related silicates.— „Bull. Geol. soc. Amer.“, 1959, 70, № 12, pt. 2, p. 1598—1599.

335. Eugster H. P., Wright T. L. Synthetic hydrous boron micas.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1960, № 400-B. 202 p.

336. Eugster O. Li, Be and B abundances in fines from the Apollo 11, Apollo 12, Apollo 14 and Luna 16 Missions.— „Earth Planet. sci. Letters“, 1971, 12, № 3, p. 273—281.

337. Fabian H.—J., Klenert G. Der Bor-Gehalt der Zechstein-Anhydrite.— „Erdöl und Kohle“, 1962, Jg. 15, 8, S. 603—606.

338. Flowers R., Gillespie R. J., Oubridge J. V. Solutions in sulphuric acid. Pt. XIX. The formation of tetra (hydrogen sulphato) boric acid and its anion in solutions of boric acid and boric oxide.— „J. chem. soc.“, Lond., July, 1956, p. 1925—1938.

339. Fowler W. A. Nuclear clues to the early history of the solar system.— „Science“, 1962, 135, № 3508, p. 1037—1045.

340. Frederickson A. F., Reynolds R. C. Geochemical method for determining paleosalinity.— „Clays and clay minerals“, 1960, № 8, p. 203—213.

341. Friedman G. M. Note on the relative abundance of some trace elements near the lower and upper contacts of the palisades sill.— „Amer. j. sci.“, 1954, 252, № 8, p. 502—503.

342. Gale H. S. Preceite, the borate mineral in Curry County, Oregon.— „Mining sci. press.“, 1921, 123, N 26. 96 p.

343. Gale W. A., Foshag W. F., Vonsen M. Teepleite, a new mineral from Borax Lake, California.— „Amer. miner.“, 1939, 24, № 1—2. 48 p.

344. Gast J. A., Thompson T. G. Determination of the alkalinity and borate concentration of the sea water.— „Analyt. chem.“, 1958, 30, № 9, p. 1549—1551.

345. Gast J. A., Thompson T. G. Evaporation of boric acid from sea water.— „Tellus“, 1959, 11, № 3, p. 344—347.

346. Geochemical reconnaissance in the Pequop Mountains and Wood Hills, Elko county, Nevada.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1966, № 1198-E. 20 p.
Erickson R. L., Marranzino A. P., Uteana Odo, Janes W. W.

347. Gibbs R. J. Water chemistry of the Amazon River.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1972, 36, № 9, p. 1061—1066.
348. Gleeson C. F. Boron content of stream sediment.— „Canada Geol. Survey Prelim. Ser. Map. 56—1965“, Sc. 1: 126.720. 1968.
349. Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1958, 13, № 2—3, p. 153—212.
350. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.— „Vidensk. Skrift.“, 1923, № 1, S. 1—17.
351. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente.— „Naturwissenschaften“, 1930, № 18, S. 999—1013.
352. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954. 730 p.
353. Goldschmidt V. M., Peters C. Zur Geochemie des Bors, Teil I und II: Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math., Physik Kl., 1932, III, S. 402—407; IV, S. 528—545.
354. Goloubinow R., Jedwab J., Jouravsky G. Sur la présence de la szaibelyite dans les gisements d'amianté chrysotile de la région de Bou Azzer (Maroc méridional).— „Notes du Service Géol. Rabat“, 1953, 7, № 117, p. 269—271.
355. Gordon M., Tracey J. J., Ellis M. W. Geology of the Arkansas Bauxite region.— „Un. St. geol. surv. Prof. paper“, 1958, № 299. 268 p.
356. Gottardi G. Le zeoliti in Italia. VII. Emilia.— „Atti Soc. tosc. sci. nat.“, 1967, A74, № 2.
357. Graf D. L. Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Pt. III. Minor element distribution.— „Illinois St. geol. surv. circ.“, 1960, № 301. 72 p.
358. Green D. H. The origin of basaltic and nephelinitic magmas in the earth's mantle.— „Tectonophysics“, 1969, 7, № 5—6, p. 409—422.
359. Gregor B. Boron and oceanic evolution.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1965, 29, № 8, p. 1007—1008.
360. Hack M. The problem of lithium and the other light elements deuterium, beryllium and boron.— „Origin and distrib. elements“, 1968, vol. 30, p. 233—238.
361. Hahn-Weinheimer P. Geochemische Untersuchungen an den ultrabasischen und basischen Gesteinen der Münchberger Gneismasse (Fichtelgebirge).— „Neues Jb. Miner.“, 1959, 92, № 3, S. 203—278.
362. Hahn-Weinheimer P., Rost F. Akzessorische Mineralien und Elemente in Serpentin von Leupoldsgrün (Münchberger Gneismasse). Ein Beitrag zur Geochemie ultrabasischer Gesteine.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1961, 21, № 3—4, p. 165—181.
363. Hall A. Greisenisation in the granite of Cligga Head, Cornwall.— „Proc. Geol. assoc.“, 1971, 82, № 2, p. 209—230.
364. Hamaguchi H., Kuroda R., Gorai M. Geochemical investigations on the granitic rocks. II.— „J. Chem. soc. Japan“, 1955, 76, № 8, p. 919—930.
365. Handa B. K. Chemical composition of rain water in some parts of northern India.— „India j. meteorol. geophys.“, 1969, 20, № 2, p. 145—148.
366. Handa B. K. Chemical composition of monsoon rains over Calcutta.— „Tellus“, 1969, 21, № 1, p. 95—106.
367. Harder H. Einbau von Bor in detritisch Ton Minerals.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1961, 21, № 3—4, p. 284—294.
368. Harder H. Boron content of sediments as a tool in facies analysis.— „Sediment. geol.“, 1970, 4, № 2, p. 153—175.

369. Hardie L. A. The origin of the Recent non-marine evaporite deposit of Saline Valley, Inio County, California.—„*Geochim. cosmochim. acta*“, 1968, 32, № 12, p. 1279—1301.
370. Harris P. G., Middlemost E. A. K. The evolution of kimberlites.—„*Lithos*“, 1970, 3, № 1, p. 77—88.
371. Harrison J. E., Grimes D. J. Mineralogy and geochemistry of some Belt rocks, Montana and Idaho.—„*Un. St. geol. surv. bull.*“, 1970, № 1312-0. 49 p.
372. Harrison J. E., Hamilton J. C. Minor-element changes in pelitic Belt rocks caused by metamorphism in the Pend Oreille area, Idaho-Montana.—„*Un. St. geol. surv. prof. paper*“, 1971, № 750-B, p. 82—91.
373. Heling D. Die Salinitätsfazies von Keupersedimenten aufgrund von Borgehaltsbestimmungen.—„*Sedimentology*“, 1967, 8, № 1, p. 63—72.
374. Henderson J. The Aroha thermal water.—„*New Zeal. j. sci. a. technol.*“, 1938, 19, № 12, p. 721—731.
375. Hensen B. J. Mineralogy and petrography of some tin, lithium and beryllium bearing albite-pegmatites near Doade, Galicia, Spain.—„*Leidse geol. mededelingen*“, 1967, № 39, p. 249—259.
376. Herrmann A. G., Knake D. Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: main componentes and brome distribution.—„*Contr. miner. a. petrol.*“, 1973, 40, № 1, p. 1—24.
377. Hirst D. M. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria—II The location and distribution of trace elements.—„*Geochim. cosmochim. acta*“, 1962, 26, № 11, p. 1147—1187.
378. Hirst D. M., Kaye M. J. Factors controlling the mineralogy and chemistry of an Upper Visean sedimentary sequence from Rookhope County, Durham.—„*Chem. geol.*“, 1971, 8, № 1, p. 37—59.
379. Hirukawa T. Exploration for helium resources in Shimane prefecture.—„*Bull. Geol. surv. Japan*“, 1968, 19, № 10, p. 671—682.
380. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea.—„*Geochim. cosmochim. acta*“, 1966, 30, № 3, p. 341—359. Miller A. R., Densmore C. D., Degens E. T. a. o.
381. Hotz P. E. Plutonic rocks of the Klamath Mountains, California and Oregon.—„*Un. St. geol. surv. Prof. paper*“, 1971, № 684-B. 20 p.
382. Hsü K. J., Cita M. B., Ryan W. B. F. The origin of the Mediterranean evaporites. Init. Rep. Deep Sea Drilling Project, 1973, XIII, pt. 2, p. 1203—1231.
383. Hunt C. B., Mabey D. R. Stratigraphy and structure Death Valley, California.—„*Un. St. geol. surv. Prof. paper*“, 1966, № 494-A. 162 p.
384. Hunziker J. C. Zur Geologie und Geochemie des Gebietes zwischen Valle Antigorio (Provincia di Novara) und Valle di Campo (Kt. Tessin).—„*Schweiz. miner. petrogr. Mitt.*“, 1966, 46, N 2, S. 473—552.
385. Ingelsrud J., Thompson T. G., Zwicker B. M. G. The boron content of sea water and of marine organisms.—„*Amer. j. sci.*“, 1938, 35, № 205, p. 47—63.
386. Ingri N. Equilibrium studies of polyanions.—„*Acta chem. scand.*“, 1962, 16, № 2, p. 439—448.
387. Ingri N. Equilibrium studies of polyanions containing B^{III} , Si^{IV} , Ge^{IV} , and V^V .—„*Svensk kem. tidskr.*“, 1963, 75, № 4, p. 199—230.
388. Ingri N., Lagerström G., Frydman M., Sillen J. G. Equilibrium studies of polyanions. II. Polyborates in $NaClO_4$ medium.—„*Acta chem. scand.*“, 1957, 11, № 6. 1034 p.
389. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1969—1974, vol. I—XXIII.

390. Ishihara S. Major molybdenum deposits and related granitic rocks in Japan.— „Rept. geol. surv. Japan“, 1971, № 239. 178 p.
391. Ishizuka T., Nakai N., Oana S. Senkrechte Veränderung der Bor- und Chlorgehalte von Miozanischen Sediment in Toki, Gifu-ken, Japan.— „J. Geol. soc. Japan“, 1970, 76, № 1, p. 23—25.
392. Iwasaki I. Geochemical investigations of geysers in Japan.— „Bull. Tokyo inst. technol.“, 1962, № 46. 60 p.
393. Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M. Differentiation volcanic emanation around the boiling point of water in geothermal regions in Japan.— „Bull. volcanol.“, 1966, № 29, p. 517—527.
394. Jambor J. L. Distribution of some minor elements in the Nipissing diabase.— „Canad. miner.“, 1971, 11, № 1, p. 320—357.
395. Jaulmes P., Gontard A. Sur la volatilité de l'acide borique. I. Solutions aqueuses.— „Bull. Soc. chim. France“, 1937, 5 ser., 4, № 1, p. 139—148.
396. Jensen H. M. Geology and ground water resources of Traill County, North Dakota.— „North Dakota geol. surv. bull.“, 1967, № 49. 105 p.
397. Jones B. F. The hydrology and mineralogy of Deep Springs Lake, Inyo County, California.— „Un. St. geol. surv. Prof. paper“, 1965, № 502-A. 56 p.
398. Jones B. F. Geochemical evolution of closed basin water in the western Great Basin. Second symposium on salt, 1966, vol. 1, p. 201—214.
399. Kästner H., Kühn W., Langbein R. Stratigraphische, petrographische und geochemische Untersuchungen im Unteren und Mittleren Buntsandstein des thüringischen Werra-Kalgebietes.— „Geologie“, 1966, 15, № 4/5, S. 461—483.
400. Kawaguchi H. Geochemical investigation of boron in the Japanese rocks. I. Boron in the Japanese volcanic rocks.— „Nipon Kagaku Zasshi“, 1958, № 79, p. 478—484.
401. Kawaguchi H. Geochemical investigation of boron in the Japanese rocks. II. On the boron in the Japanese metamorphic rocks.— „J. Chem. soc. Japan“, 1959, 80, № 2, p. 151—155.
402. Kelly T. E. Geology and ground water resources of Barnes County, North Dakota.— „North Dakota geol. surv. bull.“, 1964, № 43. 156 p.
403. Kemp P. H. The chemistry of borates. P. 1. London, 1956. 88 p.
404. Ketner K. B. Ordovician bedded chert, argillite, and shale of the Cordilleran eugeosyncline in Nevada and Idaho.— „Un. St. geol. surv. Prof. paper“, 1969, № 650-B, p. 23—24.
405. Kirkland D. W., Bradbury J. P., Dean W. E. Origin of Carmen Island salt deposit Baja California, Mexico.— „J. geol.“, 1966, 74, № 6, p. 932—938.
406. Kitano Y., Nishimura M. Boron content of mineral springs.— „J. chem. soc. Japan“, 1955, 76, № 6, p. 584—588.
407. Klausung R. L. Geology and ground water resources of Cass County, North Dakota.— „North Dakota geol. surv. bull.“, 1966, № 47. 158 p.
408. Klausung R. L. Ground water basic data McLean county, North Dakota.— „North Dakota geol. surv. bull.“, 1971, № 60, pt. 2. 468 p.
409. Kolbe P. Geochemical investigation on the Cape granite, South-West Cape Province, South Africa.— „Trans. Geol. soc. S. Afr.“, 1966, № 69, p. 161—199.
410. Kolbe P., Taylor S. R. Geochemical investigation of the granitic rocks of the Snowy Mountains area, New South Wales.— „J. Geol. soc. Aust.“, 1966, № 13, pt. 1, p. 1—25.

411. Kracek F. C., Morey G. W., Merwin H. E. The system, water-boron oxide.—„Amer. j. sci.“, 1938, 5 ser., № 35-A, p. 143—171.
412. Kraus E. H., Cook C. W. Detolite from Westfield, Massachusetts.—„Amer. j. sci.“, 1906, ser. 4, 22, № 127, p. 21—28.
413. Kresten P., von. Die Genese der Migmatite von Lammholmen, Västervik, SE Schweden. Stockholm Contr. in Geol., 1970—1971, vol. 23, p. 91—125.
414. Kühn R. Geochemistry of the German potash deposits. Saline Deposits.—„Geol. soc. Amer. Spec. paper“, 1968, № 88, p. 427—504.
415. Kunitz W. Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern.—„Chemie der Erde“, 1929, 4, № 2, p. 208—251.
416. Kuroda R., Gorai M. Geochemical investigations on granitic rocks. III. Distribution of boron and beryllium in some acid and intermediate volcanic rocks.—„J. Chem. soc. Japan“, 1956, 77, № 4, p. 609—612.
417. Kuzel H.-J. Untersuchungen des Dreistoffsystems $MgO-B_2O_3-SiO_2$.—„Neues Jb. Miner. Abh.“, 1963, 100, № 3, S. 322—338.
418. Kvěť R. Hydrogeochemie a sedimentární geochemie vídeňské pánve.—„Sb. Geol. Věd. rada HIG“, 1971, № 8, p. 141—197.
419. Lambert D. L., Mallia E. A., Warner B. Abundance of boron in the Sun.—„Nature“, 1966, 211, № 5044, p. 56—57.
420. Landergren S. The distribution of boron in Some Swedish sediments, rocks, and iron ores.—„Arkiv Kemi, Miner., Geol.“, 1945, 19A, № 26, p. 1—31.
421. Landergren S. On the geochemistry of Swedish iron ores and associated rocks.—„Sveriges geol. Undersökning“, ser. c., 1948, № 496, Årsbok 42, № 5, p. 179—182.
422. Landergren S. On the geochemistry of deep-sea sediments.—„Rep. Swed. Deep-Sea Exped.“ 1947—1948, 1964, 10, № 5, p. 57—154.
423. Lasch G. Mineralogisch—geochemische Untersuchungen an Lausitzer Kaolinen und Gesteinsersätzen.—„Freib. Forsch.“, 1970, № C-258, 87 S.
424. Lee D. E., Erd R. C. Phenakite from the Mount Wheeler area, Shake Range, White Pine County, Nevada.—„Amer. miner.“, 1963, 48, № 1—2, p. 189—193.
425. Lee D. E., Van Loenen R. E. Hybrid granitoid rocks of the Southern Snake Range, Nevada.—„Un. St. geol. surv. Prof. paper“, 1971, № 668, 46 p.
426. Lee H. A., Lawrence D. E. A new occurrence of kimberlite in Gauthier Township, Ontario.—„Geol. surv. Canada“, 1968, Paper, № 68—22, 16 p.
427. Lerman A. Boron in clays and estimation of paleosalinities.—„Sedimentology“, 1966, 6, № 4, p. 267—286.
428. Létolle R., Kulbicki G. Géochimie des laves du massif volcanique plioquaternaire du Mont Dore.—„Bull. Centre rech. Pau-SNPA“, 1969, 3, № 2, p. 401—427.
429. Létolle R., Kulbicki G. Géochimie des laves du massif volcanique plioquaternaire du Mont Dore.—„Bull. Centre rech. Pau-SNPA“, 1970, 4, № 1, p. 191—233.
430. Levinson A. A., Ludwick J. C. Speculation on the incorporation of boron into argillaceous Sediments.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1966, 30, № 9, p. 855—861.
431. Livingstone D. A. Chemical composition of rivers and lakes.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1963, № 440-G, 64 p.
432. Lodemann C. K. W. Geochemie der Metamorphose im Saualpen—

- Kristallin (Osta-Karnten).— „Neues J. Miner. Abh.“, 1970, 112, № 2, S. 188—218.
433. Lonka A. Trace-elements in the Finnish Precambrian phyllites as indicators of salinity at the time of sedimentation.— „Bull. Comm. géol. Finlande“, 1967, № 228. 63 p.
434. Macdonald G. A. Composition and origin of Hawaiian lavas.— „Geol. soc. Amer.“, Inc. Mem. 1968, № 116, p. 477—522.
435. Macdonald G. A. Petrology of the basalt cores from Midway Atoll.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1969, № 680-B. 10 p.
436. Macpherson H. G. A chemical and petrographic study of Precambrian sediments.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1958, 14, № 1—2, p. 73—92.
437. Macusanite occurrence, age, and composition, Macusani, Peru.— „Geol. soc. Amer. bull.“, 1970, 81, № 5, p. 1517—1538. Barnes V. E., Edwards G., McLaughlin W. A. a. o.
438. Mahon W. A. J. A chemical survey of the steam and water discharged from drillholes and hot springs at Kawerau.— „N. Z. j. sci.“, 1962, 5, № 4, p. 417—433.
439. Mahon W. A. J. Summary of geochemistry of thermal water.— „N. Z. Volcanol. Central volcanic region. Inform. ser.“, 1965, № 50, p. 148—199.
440. Mahon W. A. J., Finlayson J. B. The chemistry of the Broadlands geothermal area, New Zealand.— „Amer. j. sci.“, 1972, 272, № 1, p. 48—68.
441. Mahon W. A. J., Klyen L. E. Chemistry of the Tokaanu—Waihi hydrothermal area.— „N. Z. j. sci.“, 1968, 11, № 1, p. 140—158.
442. Marching V. Zur Geochemie rezenter Sedimente des Indischen Ozeans.— „Meteor. Forsch.-Ergebnisse“, 1972, C, № 11, S. 1—104.
443. Mason B. The minerals of meteorites. Researches on Meteorites. 1962, p. 145—163.
444. Mason B., Graham A. L. Minor and trace elements in meteoritic minerals.— „Smithsonian Contr. to the earth sci.“, 1970, № 3. 17 p.
445. Mathias M. The geochemistry of the Messum Igneous Complex, South—West Africa.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1957, 12, № 1—2, p. 29—46.
446. Matsuo S. On the chemical nature of fumarolic gases of Volcano Showashinzan, Hokkaido, Japan.— „J. earth sci., Nagoya univ.“, 1961, 9, № 1, p. 80—100.
447. Maurel P. Étude minéralogique et géochimique des formations argileuses des environs de Saint-Affrique (Aveyron).— „Bull. Soc. fr. Minér. crist.“, 1962, 85, № 4, p. 329—374.
448. Maurel P. Corrélations générales dans les roches argileuses.— „Bull. Soc. fr. Minér. Crist.“, 1969, 92, № 4, p. 369—375.
449. Maurice J. Teneurs en bore des principales roches du massif Armoricain.— „C. r. Acad. sci., Paris“, 1972, 274, D, № 12, p. 1769—1771.
450. Mayhew E. J., Heylman E. B. Complex salts and brines of the Paradox Basin. Second Symposium on Salt, 1966, vol. 1, p. 221—235.
451. Melson W. G., Thompson G. Petrology of a transform fault zone and adjacent ridge segments.— „Phil. Trans. Roy. soc.“, London, 1971, A, 268, № 1192, p. 423—441.
452. Michaliček M. Naftová hydrogeochemie centrálně karpatského podloží videnské pánve.— „Zb. Geol. Vied. rad ZK“, 1971, № 14, p. 69—89.
453. Middlemost E. A. K. Classification and origin of the igneous rocks.— „Lithos“, 1971, 4, № 2, p. 105—130.
454. Mills A. A. Boron in carbonaceous chondrites.— „Nature“, 1968, 220, № 5172, p. 1113—1114.

455. Mills A. A. Boron in tektites. Origin and Distribution of the Elements. Intern. Ser. Monogr. earth sci., 1968, vol. 30, p. 521—531.
456. Mineral resources of the Mission Mountains Primitive Area, Missoula and Lake counties, Montana.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1969, № 1261-D. 48 p. Harrison J. E., Reynolds M. W., Kleinkopf M. D., Pattee E. C.
457. Mineral resources of the Pasayten Wilderness area, Washington.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1971, № 1325. 255 p. Staatz M. H., Weis P. L., Tabor R. W. a. o.
458. Mineral resources of the Salmon—Trinity Alps Primitive area, California.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1972, № 1271-B. 267 p. Hotz P. E., Thurber H. K., Marks L. Y. a. o.
459. Miyake Y. Chemical studies of the Western Pacific Ocean. VI.— „Bull. Chem. soc. Japan“, 1939, 14, № 10, p. 461—467.
460. Mizutani Y. Behavior of boron in volcanic gases.— „J. earth. sci., Nagoya univ.“, 1962, 10, № 2, p. 165—172.
461. Mohr P. A. A geochemical study of the shales of the Lower Cambrian Manganese Shale Group of the Harlech Dome, North Wales.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1959, 17, № 3—4, p. 186—200.
462. Moissan H. Etude du bore amorphe. Ann. chim. phys., 1895, (7), t. 6, p. 296—320.
463. Moore J. R. Recent sedimentation in northern Cardigan Bay, Wales.— „Bull. British museum (natural history) mineralogy“, 1968, 2, № 2, p. 19—131.
464. Muessig S. Recent South American borate deposits. Second symposium on salt. 1966, vol. 1, p. 151—159.
465. Mukherjee B. Genetic significance of trace elements in certain rocks of Singhbhum, India.— „Miner. mag.“, 1968, 36, № 281, p. 661—670.
466. Muto S. Geochemical studies of boron. III. Boron in rain waters.— „J. Chem. soc. Japan“, 1952, 73, № 6, p. 446—448.
467. Muto S. Geochemical studies of boron. IV. Comparison of the chemical composition of rain and snow, at Kiriu.— „J. Chem. soc. Japan“, 1953, 74, № 6, p. 420—423.
468. Muto S. Distribution of boron in natural waters.— „Bull. Chem. soc. Japan“, 1956, 29, № 4, p. 532—536.
469. Nakao S. Some minor elements of the muddy sediments collected from circumference of the Oki islands, the Japan Sea.— „Bull. Geol. surv. Japan“, 1970, 21, № 4, p. 75—82.
470. Nasini R. I soffioni e i lagoni della Toscana e la industria boracifera. Roma, 1930. 658 p.
471. Newcomb R. C. Quality of the ground water in basalt of the Columbia River Group, Washington, Oregon, and Idaho.— „Un. St. geol. surv. Water-supply paper“, 1972, № 1999-N. 71 p.
472. Newman W. L. Distribution of elements in sedimentary rocks of the Colorado Plateau—A Preliminary Report.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1962, № 1107-F, p. 337—445.
473. Nicholls G. D. Trace elements in sediments: an assesment of their possible utility as depth indicators.— „Marine geol.“, 1967, 5, № 5—6, p. 539—555.
474. Nishimura M., Tanaka K. Sea water may not be a source of boron in the atmosphere.— „J. geophys. res.“, 1972, 77, № 27, p. 5239—5242.
475. Noakes J. E., Hood D. W. Boron—boric acid complexes in sea-water.— „Deep-sea res.“, 1961, 8, № 2, p. 121—129.
476. Noble D. C. Cold Flat Member of the Thirsty Canyon Tuff—a pantellerite ash-flow sheet in Southern Nevada.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1965, № 525-B, p. 85—90.

477. Nockolds S. R., Allen R. The geochemistry of some igneous rocks series. I.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1953, 4, № 3, p. 105—142.
478. Nockolds S. R., Allen R. The geochemistry of some igneous rock series. II.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1954, 5, № 6, p. 245—285.
479. Noguchi K., Ueno S. Geochemical investigation of brine waters of oil fields in Japan.—„Assoc. Intern. d'Hydrol. sci. Assamblée Générale de Rome 1954“. 1954, II, № 37, p. 188—199.
480. Noske-Fazekas G. Zusammenhang der mineralogischen Zusammensetzung und der Spurenelementführung in den Sedimentgesteinen der Mecseker Obertrias.—„Ann. H.-Natur. Musei Nat. Hung.“, 1968, 60, p. 11—31.
481. Nouveaux standards géochimiques réalisés par la commission: „Géochimie appliquée“ de l'Association Nationale de la Recherche Technique.—„Bull. Bur. Rech. Géol. et. Miniér. Ser. 2. Sect. 2. Géol. appliq.“, 1969, № 4, p. 81—83.
482. Oana S. Volcanic gases and sublimates from Showashinzan.—„Bull. volcanol.“, 1962, 26, p. 49—57.
483. Oftedal I. On the occurrence and distribution of boron in pegmatite.—„Norsk geol. Tidskr.“, 1964, 44, № 2, p. 217—225.
484. Oftedal I. Note on boron-carrying minerals.—„Norsk geol. tidskr.“, 1964, 44, № 3, p. 441—442.
485. Okada Sh. Chemical composition of Japanese granitic rocks in regard to petrographic provinces.—„Sci. rep. Tokyo Kyoiku Diagaku“, sect. C, geol., miner., geogr., 1956, 5, № 42, p. 25—39.
486. Okano T. Sasselite from Iwo Jima Island, Kagoshima Prefecture. Ganseki Kobutsu Koshu Gakkaishi, 1962, 47, p. 188—191.
487. Les oligo-éléments de la série argilogréseuse de l'Ordovicien et du Mésozoïque inférieur de la région D'Hassi-Messaoud (Sahara).—„Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.“, 1962, 15, № 4, p. 171—179. Kulbicki J., Stévaux J., Esquevin J., Lucas J.
488. On the nucleosynthesis of lithium, beryllium and boron.—„Ann. physics“, 1967, 44, № 3, p. 426—478. Bernas R., Gradsztajn E., Reeves H., Schatzman E.
489. Onishi T. Presence of tetrafluoborate ions in natural waters.—„Bull. Chem. soc. Japan“, 1969, 42, № 1, p. 127—131.
490. Ostrom M. E. Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones.—„Illinois geol. surv. Circ.“, 1957, № 243. 34 p.
491. Owen B. B. The dissociation constant of boric acid from 10 to 50°.—„J. Amer. chem. soc.“, 1934, 56, № 8, p. 1695—1697.
492. Page N. J., Coleman R. G. Serpentine—mineral analyses and physical properties.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1967, № 575-B, p. 103—107.
493. Palacas J. G., Swanson V. E., Moore G. W. Organic geochemistry of three North Pacific deep-sea sediment samples.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1966, № 550-C, p. 102—107.
494. Paquet H. Évolution céochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens tropicaux à saisons contrastées.—„Mem. Serv. Carte géol. Als. Lorr.“, 1970, № 30. 210 p.
495. Parker C. A., Barnes W. J. Fluorimetric determination of boron. Application to silicon, sea water and steel.—„Analyst“, 1960, 85, № 1016, p. 828—838.
496. Parras K. On the charnockites in the light of a highly metamorphic rock complex in southwestern Finland.—„Bull. Comm. Géol. Finlande“, 1958, № 181. 137 p.
497. Passaglia E. Le zeoliti in Italia. III. Liguria.—„Atti Soc. tosc. sci. nat.“, 1967, A74, № 2.

498. Patterson S. H. Investigations of ferruginous bauxite and other mineral resources on Kauai and a reconnaissance of ferruginous bauxite deposits on Maui, Hawaii.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1971, № 656. 70 p.
499. Peltola E. On some geochemical features in the black schists on the Outokumpu area, Finland.—„Bull. Geol. soc. Finland“, 1968, № 40, p. 39—50.
500. Perry E. A. Diagenesis and the validity of the boron paleosalinity technique.—„Amer. j. sci.“, 1972, 272, № 2, p. 150—160.
501. Pettijohn F. J. Chemical composition of sandstones—excluding carbonate and volcanic sands.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1963, № 440-S, p. 1—19.
502. Peyronnet Ph. Esquisse géologique de la région d'Alanya (Taurus Méridional). Origine des bauxites métamorphiques.—„Bull. Min. Res. a. Explor. Inst. of Turkey“, 1971, № 76, p. 90—116.
503. Pieruccini R. La diffusione del boro in alcune argille dei campi petroliferi di Podenzano e di S. Giorgio (Piacenza).—„Periodico di Miner.“, 1950, 19, № 2—3, p. 209—235.
504. Pokorný J. Geochemistry of boron in the Ransko basic intrusion. „Sbornik I geochem. Konf. 1965 v Ostravě, Geochemie v Československu“. VSB Ostrava, 1967, 39—45.
505. Porrenga D. H. Boron content of core samples from Alliance—28, Surinam, as an indicator of palaeosalinity.—„Geol. en mijnbouw“, 1969, 48, № 2, p. 117—119.
506. Potter P. E., Shimp N. F., Witters J. Trace elements in marine and freshwater argillaceous sediments.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1963, 27, № 6, p. 669—694.
507. Powell W. J. Ground-water resources of the San Luis Valley, Colorado.—„Un. St. geol. surv. water-supply paper“, 1958, № 1379. 284 p.
508. Preliminary studies of six Apollo 14 lunar soils.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1972, № 800-C, p. 195—198. Anell C. S., Carron M. K., Christian R. P. a. o.
509. Preliminary studies of some Apollo 14 lunar rocks.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1972, № 800-C, p. 189—194. Cuttitta F., Rose H. J., Anell C. S. a. o.
510. Preuss E. Spectralanalytische Untersuchung der Tektite.—„Chemie der Erde“, 1935, 9, № 3, S. 365—418.
511. Quality of surface waters in the United States.—„Un. St. geol. surv. water-supply paper“, № 1291—2095, 1958—1973.
512. Quijano-Rico M., Wänke H. Determination of boron, lithium, and chlorine in meteorites. „Meteorite Research“. Proc. Symposium of meteorite research held in Vienna, 1968. Edited by P. M. Millman, Dordrecht-Holland, 1969, p. 132—145.
513. Rakestraw N. W., Mahncke H. E. Boron content of sea water of the North Atlantic Coast.—„Ind. Eng. Chemistry“, 1935, 7, № 6, p. 425.
514. Randich P. G. Geology and ground water resources of Burleigh County, North Dakota.—„North Dakota geol. surv. bull.“, 1965, № 42. 273 p.
515. Reeder S. W., Hitchon B., Levinson A. A. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada—I. Factors controlling inorganic composition.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1972, 36, № 8, p. 825—865.
516. Report on the geological, geophysical and geochemical studies of Usu volcano (Showa—Shinzan).—„Rept. Geol. surv. Japan“, 1957, № 170. 149 p. Nemoto T., Hayakawa M., Takahashi K., Oana Sh.
517. Results of geological and geochemical investigations in an area northwest of the Chulitna River Central Alaska Range.—„Un. St. geol. surv.

circ.", 1969, № 617. 19 p. Hawley C. C., Clark A. L., Herdrick M. A., Clark S. H. B.

518. Reynolds R. C. The concentration of boron in Precambrian seas.— „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1965, 29, № 1, p. 1—16.

519. Reynolds R. C. Boron and oceanic evolution: A reply. „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1965, 29, № 8, p. 1008—1009.

520. Reynolds R. C. Geochemical behaviour of boron during the metamorphism of carbonate rocks.— „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1965, 29, № 9, p. 1101—1114.

521. Richter D. H. Geology and lode—gold deposits of the Nuka Bay area, Kenai peninsula, Alaska.— „*Un. St. geol. surv. prof. paper*“. 1970, № 625-B. 16 p.

522. Ringwood A. E. Chemical evolution of the terrestrial planets.— „*Geochim. cosmochim. acta*“, 1966, 30, № 1, p. 41—104.

523. Roedder E. Composition of fluid inclusions.— „*Un. St. geol. surv. prof. paper*“, 1972, № 440-jj. 164 p.

524. Rouhunkoski P. On the geology and geochemistry of the Vehanti Zinc ore deposit, Finland.— „*Bull. Comm. géol. Finlande*“, 1968, № 236. 121 p.

525. Runnels R. T., Schleicher J. A. Chemical composition of eastern Kansas limestone.— „*Bull. Geol. surv. of Kansas*“, 1956, 119, № 3, p. 81—103.

526. Sabine P. A. Kaolinitic wall—rock alteration of the Perran Iron Lode, Cornwall. XXIII Intern. geol. congr., 1968, vol. 14, p. 45—53.

527. Saha A. K., Sankaran A. V., Bhattacharyya T. K. Trace-element distribution in the magmatic and metasomatic granites of Singbhum region, Eastern India.— „*Neues Jb. Miner.*“, 1968, 108, № 3, p. 247—270.

528. Sahama T. G. Spurenelemente der Gesteine südlichen finnisch—Lapland.— „*Bull. Comm. géol. Finlande*“, 1945, № 135. 86 p.

529. Sainsbury C. L., Hamilton J. C., Huffman C. Geochemical cycle of selected trace elements in the tin—tungstenberyllium district western Seward Peninsula, Alaska—a reconnaissance study.— „*Un. St. geol. surv. bull.*“, 1968, № 1242-F. 42 p.

530. Sarbutt J. V. A chemical survey of the hot spring and drillhole waters of Taupo borough.— „*N. Z. j. sci.*“, 1964, 7, № 4, p. 491—505.

531. Schaffgotsch F. G. Ueber die Bestimmung freier Borsäure und die Flüchtigkeit dieser Säure.— „*Ann. phys. chem.*“, 1859, 107, № 7, S. 427—432.

532. Schindler R. Die Standardgesteinsproben des ZGI.— „*Zeitschr. für angew. Geol.*“, 1966, 12, № 4, S. 188—196.

533. Schlagintweit-Sakünlünski H. Ueber das Auftreten von Bor—Verbindungen in Tibet. «*Sitzber. Math.*»— „*Phys. Kl. k. b. Ak. Wiss.*“, 1878, Bd. 8. 505 S.

534. Schroll E., Sauer D. Ein Beitrag zur Geochemie der seltenen Elemente in Bauxiten. Symposium sur les Bauxites, Oxydes et Hydroxydes d'Aluminium. Zagreb, 1964, vol. 1, S. 201—225.

535. Seim R. Datolith in Silikatmarmorknollen der Brocken—massiw—Kontaktzone.— „*Neues Jb. Miner.*“, 1961, № 10, S. 219—225.

536. Seim R., Eidam J. Zur Elementverteilung an einem allochemen Granit-Tonschieferkontakt.— „*Acta Geol. acad. sci. Hung.*“, 1972, 16, № 1—3, S. 57—81.

537. Shannon E. V. Famous mineral localities: the datolite locality near Westfield, Massachusetts.— „*Amer. miner.*“, 1919, 4, № 1, p. 5—6.

538. Shannon E. V. A crystallographic study of the datolite from Westfield, Massachusetts.— „*Proc. Un. St. Nation. museum*“, 1921, № 59, p. 479—539.

539. Shaw D. W., Bugry R. A review of boron sedimentary geochemistry in relation to new analyses of some North American shales.—„Canad. j. earth. sci.“, 1966, 3, № 1, p. 49—63.
540. Shaw D. R. Arizona—New Mexico and Nevada—Utah beryllium belts.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1966, № 550-C, p. 206—213.
541. Sheppard R. A., Gude A. J. Boron-bearing potassium feldspar of authigenic origin in Closed-basin deposits.—„J. res. Un. St. geol. surv.“, 1973, 1, № 4, p. 377—382.
542. Shima M. Boron in meteorites.—„J. geophys. res.“, 1962, 67, № 11, p. 4521—4523.
543. Shima M. Geochemical study of boron isotopes.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1963, 27, № 8, p. 911—913.
544. Shima M., Minami E. A sublimate containing boron found on Asama Volcano.—„Sci. Pap. Inst. phys. and chem. res.“, 1959, 53, № 1500, p. 17—18.
545. Sims J. R., Bingham F. T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and Soil materials: I. Layer silicates.—„Soil sci. soc. amer. proc.“, 1967, 31, № 6, p. 728—732.
546. Sims J. R., Bingham F. T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: II. Sesquioxides.—„Soil sci. soc. amer. proc.“, 1968, 32, № 3, p. 364—369.
547. Sims J. R., Bingham F. T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: III. Iron- and aluminium-coated layer silicates and soil materials.—„Soil. sci. soc. amer. proc.“, 1968, 32, № 3, p. 369—373.
548. Smith G. I. Geology and volcanic petrology of the Lava Mountains, San Bernardino county, California.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1964, № 457. 97 p.
549. Spark mass spectrometric analysis of major and minor elements in six lunar Samples. Proc. Second Lunar sci. Conference, Houston, Texas, January 11—14, 1971, vol. 2, p. 1247—1252. Bouchet M., Kaplan G., Voudon A., Bertolotti M.-J.
550. Spears D. A. Boron, and other elements, in some Namurian shales from the North of England. C. R. 6-e Congress Intern. strat. géol. Carbonif., Sheffield 1967, 1971, vol. IV, p. 1481—1490.
551. Spencer D. Factors affecting elements distributions in a Silurian graptolite band.—„Chem. geol.“, 1966, 1, № 3, p. 221—249.
552. Spjeldnaes N. Boron in some Norwegian paleozoic sediments.—„Norsk geol. tidsskr.“, 1962, 42, № 1—2, p. 191—195.
553. Staatz M. H., Griffiths W. R. Beryllium-bearing tuff in the Thomas Range.—„Juav County, Utah. econ. geol.“, 1961, 56, № 5, p. 941—950.
554. Staples L. W. Origin of Oregon priceite.—„Bull. Geol. soc. Amer.“, 1948, 59, № 12, pt. 2, p. 1382.
555. Stern W. B. Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten.—„Sweiz. Miner. Petrogr. Mitt.“, 1966, 46, № 1, S. 137—188.
556. Stévaux J., Kulbicki G. Sur la salinité de la mer Silurienne au Sahara.—„Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.“, 1966, 19, № 3—4, p. 205—212.
557. Stewart J. H. Upper Precambrian and Lower Cambrian strata in the southern Great Basin California and Nevada.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1970, № 620. 206 p.
558. Stoiber R. E., Rose W. I. Recent volcanic and fumarolic activity at Santiaguito volcano, Guatemala.—„Bull. Volcanology“, 1969, 33, № 2, p. 475—502.
559. Stoicovici E., Stoici S. Contributii la cunoașterea mineralizatiei de bor din bazinul superior al Crisului Negru Băita Bihorului).—„Studia Univ. Babeș—Bolyai. Ser. geol., geogr.“, 1969, 14, № 2, p. 11—24.

560. The structure of the aqueous borate ion.—„J. Amer. chem. soc.“, 1955, 77, № 2, p. 266—268. Edwards J. O., Morrison G. C., Ross V. F., Schultz J. W.
561. Summerhayes C. P. Manganese nodules from the South—Western Pacific.—„N. Z. j. geol. geophys.“, 1967, 10, № 6, p. 1372—1381.
562. Summerhayes C. P. Marine geology of the New Zealand sub-antarctic sea floor.—„N. Z. dep. sci. and ind. res. bull.“, 1969, 190, 94 p.
563. Suzuoki T. On the relation selenium and certain other constituents, and on the behavior of volcanic gases.—„Bull. chem. soc. Japan“, 1965, 38, № 11, p. 1946—1954.
564. Swanson V. E., Palacas J. G., Love A. H. Geochemistry of deep-sea sediment along the 160° W. meridian in the North Pacific ocean.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1967, № 575-B, p. 137—144.
565. Tabor R. W., Crowder D. F. On batholiths and volcanoes-intrusion and eruption of the late Cenozoic magmas in the Glacier Peak area North Cascades, Washington.—„Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1969, № 604, 67 p.
566. Taddeucci A. Il boro ed in fluoro nelle regioni Vulcaniche dei Colli Albani, del Cimino e di Vico.—„Period. miner.“, 1964, 33, № 1, p. 73—148.
567. Takahashi K., Ishihara Sh. Trace elements distribution in various granitic rocks of Toki-Okazaki region.—„Rept. Geol. surv. Japan“, 1969, № 232, p. 169—178.
568. Tanton T. L., Poitevin E. An occurrence of boron minerals at Silver Harbour, Lake Superior.—„Trans. Roy. soc. Canada“, 1948, ser. 3, 42, sect. 4, p. 77—79.
569. Tardy Y. Géochimie des altérations étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique.—„Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.“, 1969, № 31, 199 p.
570. Taylor S. R., Kaye M. Genetic significance of the chemical composition of tektites; A review.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1969, 33, № 9, p. 1083—1100.
571. Taylor S. R., Kolbe P. Geochemistry of Henbury impact glass.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1965, № 7, p. 741—754.
572. Tchijewski P. Recherches sur l'entraînement des substances solides par la vapeur d'eau et sur la combinaison de l'acide borique avec la vapeur d'eau.—„Archives sci. phys. nat.“, 1884, 3 per., t. 12, p. 120—149.
573. Thompson G. Analyses of B, Ga, Rb and K in two deep-sea sediment cores; consideration of their use as paleoenvironmental indicators.—„Marine geol.“, 1968, 6, № 6, p. 463—477.
574. Thompson G. A geochemical study of some lithified carbonate sediments from the deep-sea.—„Geochim. cosmochim. acta“, 1972, 36, № 11, p. 1237—1253.
575. Thompson G., Bankston D. C., Pasley S. M. Trace element data for U. S. G. S. reference silicate rocks.—„Chem. geol.“, 1970, 5, № 3, p. 215—221.
576. Thompson G., Bankston D. C., Pasley S. M. Trace element data for reference carbonate rocks.—„Chem. geol.“, 1970, 6, № 2, p. 165—170.
577. Thompson G., Melson W. G. Boron contents of serpentinites and metabasalts in the oceanic crust: implications for the boron cycle in the oceans.—„Earth Planet. sci. Letters“, 1970, 8, № 1, p. 61—65.
578. Thygesen J. E. Über die Selbstkomplexbildung der Borsäure.—„Zeitschr. anorg. allgem. Chem.“, 1938, 237, № 1, S. 101—112.
579. Tischendorf G. Zur geochemischen Spezialisierung der Granite des Westerzgebirgischen Teilplutons.—„Geologie“, 1979, 19, № 1, S. 25—40.
580. Tomlinson W. H. Occurrence of borosilicates in diabase at Lambertville, New Jersey.—„Amer. miner.“, 1945, 30, № 3—4, p. 203—204.

581. Tonani F. La distribuzione del boro nelle intrusioni granodioritiche toscane del Monte Capanne (isola d'Elba) e dell'isola del Giglio.— „Atti Soc. tosc. Sci. nat.“, 1957, № A 64.
582. Tonani F. La distribuzione del boro nelle intrusioni granodioritiche toscane del Monte Capanne (isola d'Elba) e dell'isola del Giglio.— „Rend. Soc. mineral Ital.“, 1968, № 14.
583. Tourtelot H. A. Preliminary investigation of the geologic setting and chemical composition of the Pierre Shale Great Plains Region.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1962, № 390. 74 p.
584. Trapp H. Geology and ground water resources of Eddy and Foster Counties, North Dakota.— „North Dakota geol. surv. bull.“, 1966, № 44. 240 p.
585. Trauth N., Sommer F., Lucas J. Evolution géochimique d'une série sédimentaire paléogène dans le bassin de Paris.— „Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.“, 1969, 22, № 4, p. 279—310.
586. Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.— „Geol. soc. Amer. bull.“, 1961, 72, № 2, p. 175—192.
587. Tweto O., Bryant B., Williams F. E. Mineral resources of the Gore Range-Eagles Nest Primitive Area and Vicinity, Summit and Eagle Counties, Colorado.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1970, № 1319-C. 127 p.
588. Ulrich F. Datolit z Radotina.— „Sbornik Klubu prirodov.“, 1923, S. 93—102.
589. Urey H. C. Origin of tectites.— „Nature“, 1958, 182, № 4642, p. 1078.
590. Uzumasa Y. Chemical investigations of hot springs in Japan. Tsukiji Shokan Co., Ltd. Tokyo, 1965. 189 p.
591. Uzumasa Y., Nasu Y., Seo T. Chemical investigations of hot springs in Japan.— „J. Chem. soc. Japan“, 1959, 80, № 9, p. 992—1005.
592. Van Schmus W. R., Wood J. A. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1967, 31, № 5, p. 747—765.
593. Veizer J., Demovič R. Geochemistry of sedimentary carbonate rocks (Mantle Series of the High Tatra Mountains and Middle Triassic of the Slovak Karst region).— „Geol. zborn. Slov. akad. Vied.“, 1969, 20, № 2, p. 303—332.
594. Ver Planck W. E. History of borax production in the United States.— „Calif. j. min. geol.“, 1956, 52, № 3, p. 273—291.
595. Vonsen M., Hanna G. D. Borax Lake, California.— „Calif. j. min. geol.“, 1936, № 32, p. 99—108.
596. Waber J. T., Cromer D. T. Orbital radii of atoms and ions.— „J. chem. phys.“, 1965, 42, № 12, p. 4116—4123.
597. Walker C. T. Paleosalinity in Upper Visean Yoredale Formation of England—geochemical method for locating porosity.— „Bull. Amer. assoc. petrol. geol.“, 1964, 48, № 2, p. 207—220.
598. Walker C. T., Price N. B. Departure curves for computing paleosalinity from boron in illites and shales.— „Bull. Amer. assoc. petrol. geol.“, 1963, 47, № 5, p. 833—841.
599. Walker K. R. The Palisades Sill, New Jersey: A reinvestigation.— „Geol. soc. Amer. Spec. paper“, 1969, № 111. 178 p.
600. Wallerstein G., Conti P. S. Lithium and berillium in stars.— „Ann. Rev. Astron. a. Astrophis.“, 1969, № 7, p. 99—120.
601. Wänke H., Rieder R., Baddenhausen H. Major and trace elements in lunar material.— „Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.“, 1970, № 2, p. 1719—1727.
602. Waskowiak R. Beitrag zur Geochimie des Bors im Kristallin von Ruhla—Brotterode (Thüringer Wald).— „Geologie“, 1969, 18, № 4, S. 432—440.
603. Wasson J. T. Boron in iron meteorites.— „J. geophys. res.“, 1965, 70, № 18, p. 4443—4445.

604. Water resources of the Upper Colorado River Basin basic data.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1964, № 442. 370 p. Jorns W. V., Hembre C. H., Phoenix D. A. and Oakland G. L.
605. Weber J. N. Trace element composition of dolostones and its bearing on the dolomite Problem.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1964, 28, № 11, p. 1817—1868.
606. Weber J. N., Middleton G. V. Geochemistry of the turbidites of the Normanskill and Charny formations. I and II.— „Geochim. cosmochim. acta“, 1961, 22, № 2—4, p. 200—288.
607. Weintraub E. Preparation and properties of pure boron.— „Trans.-Amer. electrochem. soc.“, 1909, vol. 16, p. 165—184.
608. Werner C.-D. Geochemie der Brotteröder Serie im Ruhlaer Kristallin.— „Freib. Forsch.“, 1970, № C-259, S. 7—82.
609. Werner C.-D. Geochemische Untersuchungen an Gesteinen der alten Baustufe des Ruhlaer Kristallins (Thüringer Wald).— „Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerstättenf.“, 1972, 16, № 1, S. 41—91.
610. Werner C.-D. Geochemische Untersuchungen an Metamorphiten der Seimberg-Serie im Ruhlaer Kristallin (Thüringer Wald).— „Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerstättenf.“, 1972, 16, № 4, S. 491—526.
611. Werner C.-D. Zur Geochemie der Ruhlaer Folge im Thüringer Wald.— „Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerstättenf.“, 1972, 17, № 2, S. 131—217.
612. Werner C.-D. Zur Geochemie und Petrologie des Ruhlaer Granits (Thüringer Wald).— „Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., B. Miner. Lagerstättenf.“, 1972, 17, № 2, S. 219—262.
613. White D. E. Saline waters of sedimentary rocks.— „Fluids in subsurface environments“, 1965, Mem. 4, p. 342—366.
614. White D. E., Roberson C. E. Sulphur Bank, California, a major hot-spring quicksilver deposit. Petrologic Studies: A Volume in Honor of A. F. Buddington. Geol. soc. of America, 1962, p. 397—428.
615. White D. E., Waring G. A. Volcanic emanations.— „Un. St. geol. surv. prof. paper“, 1963, № 440-K, p. 1—29.
616. White S. M. Mineralogy and geochemistry of continental shelf sediments off the Washington-Oregon Coast.— „J. sediment. petrology“, 1970, 40, № 1, p. 38—54.
617. White W. A. Chemical and spectrochemical analyses of Illinois clay materials.— „Div. Illinois. St. geol. surv.“, 1959, circular 282. 55 p.
618. Whitehead H. C., Feth J. H. Chemical composition of rain, dry fallout, and bulk precipitation at Menlo Park, California, 1957—1959.— „J. geophys. res.“, 1964, 69, № 16, p. 3319—3333.
619. Whiting F. B. Structural belts and mineral deposits of northwestern Argentina.— „Econ. geol.“, 1959, 54, № 5, p. 903—912.
620. Whitlock H. P. Datolite from Westfield Mass.— „New York State museum bull.“, 1905, 98, p. 19—22.
621. Wodzicki A. Migration of trace elements during contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada, and its bearing on the origin of ore deposits associated with granitic intrusives.— „Mineral. Deposita“ (Berl.), 1971, 6, № 1, p. 49—64.
622. Wollenberg H. A., Dodge F. C. W. Radioelement and trace-element content of the Ione Formation, central California.— „Un. St. geol. surv. bull.“, 1973, № 1382-B. 17 p.
623. Yamamoto Y. On the boron content of the shallow-water deposits.— „J. Oceanogr. soc. Japan“, 1968, 24, № 5, p. 195—201.
624. Yoshida M., Ozawa T., Otsaka J. A singular silica sublimate mineral found in Satuma-Iwo-zima volcano.— „J. Japanese assoc. Miner. petr. a. econ. geol.“, 1966, № 55, p. 201—211, 262—271.
625. Zur Geochemie des Wiener Beckens. II. Bor und Jod.— „Chemie der Erde“, 1968, 27, № 2, S. 143—150. Krejci-Graf K., Ernst W., Huber W. a. o.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Свойства бора	9
Глава II. Минералогия бора	33
Бораты	—
Боросиликаты	45
Глава III. Формы рассеяния бора в природе	49
Глава IV. Законы распределения бора в природе	59
Метеориты	60
Тектиты	63
Ультраосновные породы	66
Основные породы	77
Промежуточные и щелочные породы	84
Эффузивные породы ряда риолита—дацита	87
Щелочные основные и ультраосновные породы	88
Эклогиты и амфиболиты	92
Летучая фракция и ее конденсаты	93
Природные воды	97
Осадочные породы	137
Метаморфические породы	158
Кислые породы	160
Глава V. Генетические типы борных месторождений	163
Заключение	175
Список литературы	177

АЛЕКСАНДР ФЕДОРОВИЧ
ГОРБОВ

ГЕОХИМИЯ БОРА

Редактор издательства З. Г. Сегаль
Переплет художника Ю. И. Прошлецова
Технический редактор Н. П. Старостина
Корректор Р. С. Янбекова

Сдано в набор 11/VII 1975 г. Подписано к печати 17/XI 1975 г.
М-31922. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Печ. л. 13.
Уч.-изд. л. 14,23. Тираж 1000 экз. Заказ 427/933. Цена 1 р. 63 к.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение.
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 8 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
190000, Ленинград. Центр, Прачечный пер., 6.

10

1р. 63к.

1789