

Н. Н. ВАСИЛЬКОВА

НОВЫЙ КАЛЬЦИЕВЫЙ БОРАТ — СИБИРСКИТ

Все известные эндогенные бораты кальция, связанные со скарнами, относятся преимущественно к группе водных метаборатов с общей формулой $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ (Петрова, 1957; Малинко, 1961).

Нами в контактово-метасоматических породах скарново-полиметаллического месторождения был обнаружен новый кальцевый борат из группы кислых ортоборатов (по классификации, — Горбова, 1960). Минерал назван сибирскитом (sibirskite).

Месторождение, где был найден сибирскит, связывается с гипабиссальной интрузией гранитоидов и локализуется в ее экзоконтакте.

Рудовмещающими породами являются серые плитчатые мергелистые известняки с подчиненными прослоями песчано-сланцевых пород, относимые к низам среднего кембрия. На площади месторождения эти породы подверглись интенсивному скарнированию с образованием зон скарноидов, перемежающихся с прослоями в той или иной степени метаморфизованных известняков.

С юга на север через всю площадь месторождения протягиваются многочисленные апофизы гранитоидов и дайки порфиринов до 20 м мощности.

Простирание контактово-метасоматических пород и даек соответствует первоначальной слоистости осадочных пород и ориентировано в субмеридиональном направлении вкрест простирания контакта с интрузивом. Падение моноклинальное на запад.

По направлению с востока на запад наблюдается следующая смена контактово-метасоматических пород: нижнюю часть разреза составляют голубовато-серые среднезернистые известняки с редкими и маломощными прослоями скарноидов.¹ Эти породы вмещают основные тела с полиметаллическим оруденением. К западу они сменяются пачкой темно-серых до черных, слабо метаморфизованных известняков мощностью до 80 м. Основными компонентами этих пород являются кальцит, тонкочешуйчатый агрегат черного магнезиального хлорита и пылевидные скопления рудных минералов. Среди этих известняков встречаются маломощные прослойки гранат-везувиянового и везувиянового состава, к которым приурочены выделения сибирскита, реже датолита. Выше по разрезу эти породы сменяются скарнированными известняками, содержащими линзовидные тела гранат-везувиянового и кальцит-везувиянового состава, с которыми связана датолитовая минерализация участка. Сибирскит в этих породах обнаружен в составе пелитоморфных продуктов изменения датолита.

В западной части месторождения интенсивность скарнирования ослабевает. Состав скарновых прослоев становится существенно гранатовым.

Помимо датолита и сибирскита минералы бора на месторождении представлены турмалином, аксинитом и данбуритом. Из них наиболее распространенным является турмалин. Основная масса его концентрируется

¹ В соответствии с Д. С. Коржинским (1953), под скарнондами понимаются контактово-метасоматические породы, образовавшиеся без существенного переноса кальция и кремнезема, за счет прослоев известково-силикатных пород (мергелей и известково-терригенных пород).

вблизи контактов с дайками порфиров, где он ассоциирует с пиритом, кальцитом, галенитом и сфалеритом. Наиболее поздние генерации его выделяются совместно с датолитом.

Выделения сибирскита в пачке серо-черных известняков представлены кристаллами ромбовидной формы размером 1—1.5 мм или агрегатами неправильных зерен, окрашенных в темно-серый, почти черный цвет благодаря тонкому проращению с черным хлоритом (рис. 1).

Помимо хлорита, в сибирските наблюдаются изометричные зерна кальцита, граната, везувиана, захваченные в процессе роста.

В локальных участках слабо хлоритизированных известняков сибирскит наблюдался в виде точечной вкрапленности белого цвета в зернах полупрозрачного кальцита.

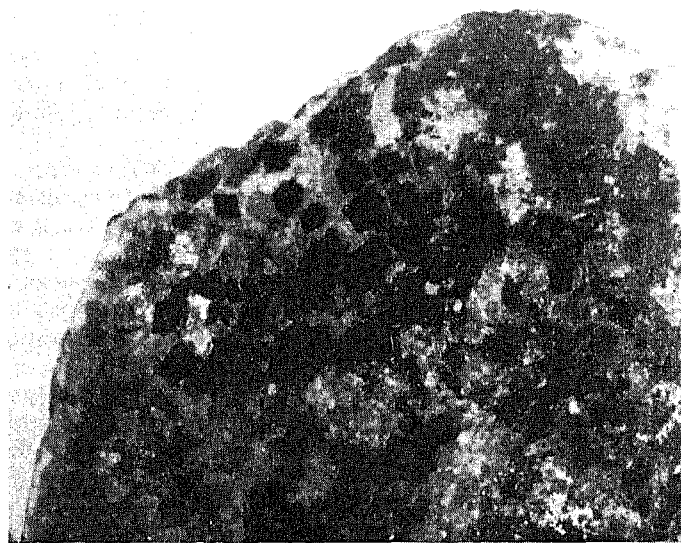


Рис. 1. Выделения сибирскит-хлоритовых агрегатов в известняке (черное). (Увел. 7).

В скарноидах сибирскит установлен только микроскопически в составе продуктов изменения датолита.

Косвенные указания на его присутствие в этих породах могут дать наблюдения за качественными реакциями на бор с помощью хинализарина. При наличии сибирскита реакции проходят мгновенно и интенсивное «посинение» раствора наблюдается даже в случае весьма низкого содержания B_2O_3 в валовой пробе. В то же время контрольные реакции с чистыми датолитами протекают более медленно и окраска получается менее интенсивной.

Во всех образцах исследованных пород, отобранных по разрезу до глубины 350 м, сибирскит интенсивно изменен в пелитоморфный агрегат кальцита. Текстура агрегатов при этом становится порошковатой. Сибирскит сохраняется в виде тонкодисперсных частичек и зерен, которые распознаются лучше всего в иммерсионных препаратах с использованием метода фокального экранирования. Только в крайне редких случаях в микропустотках известняков наблюдались друзовидные агрегаты ромбовидных (в плоскости шлифа) кристаллов неизмененного сибирскита (рис. 2).

Путем многократного центрифугирования в тяжелых жидкостях из серо-черных сибирскитсодержащих агрегатов была получена фракция с удельным весом 2.58, обогащенная до 15% B_2O_3 . В составе ее под бинокулярной лупой сибирскит различался в виде неправильных зерен и облом-

ков ромбовидных кристаллов, а чаще порошковатых агрегатов. Окраска минерала белая до бесцветной. Зерна прозрачны до полупрозрачных. Блеск стеклянный. В мелких зернах минерал с трудом отличается от кальцита.

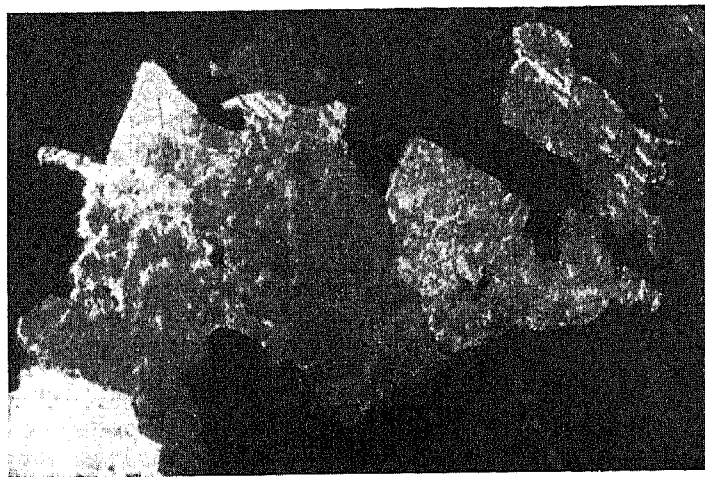


Рис. 2. Друзовидные агрегаты ромбовидных кристаллов сибирскита в известняке. (Без анализатора; увел. 30).

При исследовании метакристаллов сибирскита под микроскопом устанавливается, что в разрезе они имеют форму ромбов, средняя величина тупого угла в которых равна 110° , а острого 70° (по данным замеров на столике Федорова, рис. 3). Весьма характерны параллельные сростки, реже пластинчатые полисинтетические двойники.

Ориентировка индикатрисы по отношению к граням кристаллов приводится на рис. 4. Углы между осями индикатрисы и нормальными к граням кристаллов (по одному замеру) равны: $M_1Np=71^\circ$, $M_1Ng=42^\circ$, $M_1Nm=53^\circ$; $M_2Np=78^\circ$, $M_2Ng=46^\circ$, $M_2Nm=54^\circ$.

Результаты измерений на столике Федорова показывают, что сингония минерала приближается к ромбической. Плоскость оптических осей близка к (100).

В шлифе минерал бесцветен. Плеохроизм отсутствует. Показатели преломления, измеренные Ю. А. Черкасовым методом фокального экранирования, равны: $Ng=1.658$, $Nm=1.643$, $Np=1.555$, $Ng-Np=0.103$, $2V=-43^\circ$ (определен по выходу двух осей).

Слабо раскристаллизованные порошковатые агрегаты описываемого минерала изотропны или слабо анизотропны, показатель преломления $N \sim 1.513$.



Рис. 3. Псевдоморфозы пелитоморфных сибирскит-хлорит-кальцитовых агрегатов по метакристаллам сибирскита. (Без анализатора; увел. 15).

Белые изометричные зерна — кальцит, захваченный в процессе роста.

Рентгенограммы кристаллической и порошковой разностей обнаруживают полную идентичность.

Рентгенометрическое исследование, выполненное Г. А. Сидоренко, проводилось по методу Дебая. Съемка велась на Fe-нефилтрованном излучении (напряжение 35 kV, сила тока 12 mA, экспозиция 6 часов) в камере диаметром 57.3 мм. Пленки промерялись миллиметровой линейкой с точностью ± 0.2 мм. Интенсивность линий оценивалась визуально по 5-балльной шкале (все отражения слабы).

В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния и интенсивности отражений для исследованного минерала. Полученная дебаграмма не имеет аналогов среди известных в литературе рентгенограмм борсодержащих минералов.

Минерал нерастворим в воде даже при кипячении. В 10%-х соляной и уксусной кислотах полностью растворяется на холоду. Последнее

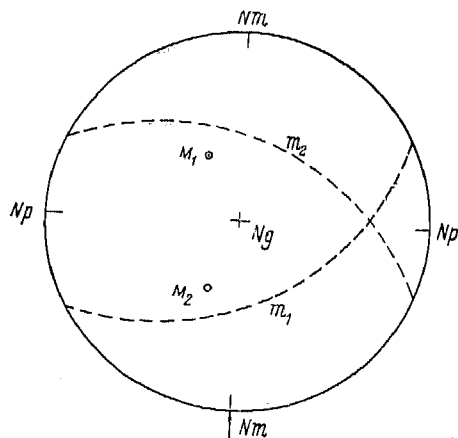


Рис. 4. Схема расположения осей индикатрисы по отношению к граням кристалла в сибирските.

Прерывистые линии — проекции граней (m_1 и m_2). M_1 и M_2 — нормали к соответствующим граням.

послужило основанием для проведения фазового химического анализа. Предварительно был подобран режим, при котором почти полностью переходили в раствор кальцит и определяемый минерал. Хлорит оставался в нерастворимом остатке (в концентрированной уксусной кислоте 1:3, растворение длилось 40 мин. на холоду при непрерывном помешивании). Для контроля уксуснокислый фильтрат был выпарен на водяной бане до сухого остатка и проанализирован спектроскопически. Спектральный анализ показал присутствие магния, кальция и бора и полное отсутствие кремнезема, играющего важнейшую роль в составе датолита и хлорита. Кроме того, точно такой же обработке был подвергнут чистый, неизмененный датолит. Содержание B_2O_3 до и

после обработки уксусной кислотой осталось неизменным, что подтверждает нерастворимость датолита в условиях проведения анализа.

В табл. 2 приводятся результаты химического анализа смеси кальцита, сибирскита и хлорита (аналитик К. А. Дорофеева).

Пересчет на минеральный состав анализа нерастворимого остатка приведен в табл. 3. Из полученных данных рассчитана также химическая формула хлорита (табл. 4).

По химическому анализу хлорит может быть отнесен к группе пеннина — клинохлора (Шилин, Иванова, 1954).

Для установления эмпирической формулы исследуемого минерала был произведен пересчет на минеральный состав анализа уксуснокислой вытяжки (табл. 5).

На основе приведенных расчетов, эмпирическая формула исследуемого минерала бора следующая: $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O - CaHBO_3$.

Теоретический состав: CaO 56.14%, B_2O_3 34.85%, H_2O 9.01%.

По своему химическому составу минерал может быть отнесен к группе кислых ортоборатов кальция (по классификации А. Ф. Горбова, 1960). Среди природных соединений в этой группе известны только Mg-Mn бораты (ашарит $Mg[HBO_3]$, суссексит $Mn[HBO_3]$) и двойной Ca-Mn борат роверит $CaMn[HBO_3]_2$.

Исследованный минерал является химическим аналогом синтетического бората $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, полученного путем взаимодействия

CaO и H_3BO_3 в водном растворе при $\text{pH}=12$. (Lehmann и др., 1958). Безводным аналогом этого соединения является синтетический борат $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, с которым исследуемый минерал обнаруживает некоторое сходство дебаграмм.

Было проведено термическое исследование двух образцов смеси минералов (хлорита, бората и кальцита) и хлорита, полученного почти в чистом виде после обработки смеси уксусной кислотой. Термический анализ выполнен Л. И. Рыбаковой. Нагревание проводилось на пирографе конструкции проф. Ф. В. Сыромятникова при следующих условиях:

Т а б л и ц а 1

Рентгенограммы боратов

Исследуемый минерал (кристаллическая и пелитоморфная разновидности)		Апарит (по В. И. Михееву)		Синтетический безводный борат (по данным ASTM)	
$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I
—	—	—	—	5.71	10
4.65	1	—	—	4.71	20
—	—	—	—	4.32	10
3.74	2	—	—	3.83	30
(3.29)	3	3.289	4	—	—
3.00	1	(3.016)	5	3.09	50
2.93	5	—	—	2.90	100
—	—	2.848	2	2.76	30
2.69	1	2.690	10	2.67	10
—	—	—	—	2.60	10
2.58	5	2.558	7	2.51	70
—	—	2.451	9	—	—
2.33	1	2.326	8	2.39	10
—	—	—	—	2.30	10
2.20	2	2.213	9	—	—
2.13	1	—	—	2.16	20
2.05	2	2.084	10	2.06	50
—	—	1.997	7	1.98	20
1.934	2	1.938	3	—	—
1.878	3	(1.904)	2	1.89	90
—	—	1.866	2	1.87	20
—	—	1.795	5	1.82	50
—	—	1.758	2	—	—
—	—	1.729	7	1.72	10
—	—	1.690	5	1.70	20
1.611	1	1.610	4	1.65	40
1.581	1	—	—	—	—
—	—	1.553	9	1.55	30
—	—	1.511	8	—	—
—	—	1.492	7	1.49	10
—	—	1.473	4	—	—
1.418	1	1.42	3	1.44	10
—	—	1.402	2	1.38	10
—	—	1.373	4	—	—
—	—	1.335	6	—	—
1.301	1	1.294	3	1.31	10
—	—	1.248	3	—	—
—	—	1.240	5	—	—
—	—	1.224	4	—	—
—	—	1.196	3	—	—
—	—	1.186	2	—	—
1.173	1	—	—	—	—
—	—	1.157	2	—	—
1.143	1	1.150	2	—	—
—	—	1.102	6	—	—
—	—	1.075	3	—	—
1.036	1	—	—	—	—

Таблица 2

Химический состав минеральной смеси

Компоненты	Общий анализ смеси	Весовые %	
		уксуснокис- лая вытяжка ¹	нерастворимый остаток от рас- творения в уксу- сной кислоте ¹
SiO ₂	7.72	—	7.66
TiO ₂	0.03	Сл.	0.03
Al ₂ O ₃	2.43	0.18	2.20
Fe ₂ O ₃	Сл.	—	—
FeO	1.01*	0.26	0.68
MgO	10.06	1.83	8.28
MnO	0.29	0.22	0.052
CaO	41.78	40.74	0.99
Na ₂ O	0.04	—	—
K ₂ O	Не обн.	—	—
CO ₂	16.72	—	0.28
B ₂ O ₃	13.51	—	0.17
C	0.12	—	Не опр.
H ₂ O ⁻	0.36	—	0.12
H ₂ O ⁺	6.38	—	2.75
S	0.48	—	Не опр.
Сумма	100.93		
Поправка на S=O . .	—0.24		
	100.69		

навеска 50 мг, скорость нагревания 66°/мин., температура нагревания 20—1000°.

Сравнение термограмм двух образцов, в одном из которых сибирскит был представлен порошковой разностью, а в другом смесью порошковых и зернистых агрегатов, показывает их полную идентичность (рис. 5).

На кривых нагревания смеси минералов фиксируются два сильных эндотермических пика 430 и 870° и один слабый 670°. На кривой нагревания хлорита (рис. 6) фиксируется тот же слабый эндотермический эффект при 670° и появляется отчетливый экзотермический эффект при



Рис. 5. Термограмма смеси хлорита, сибирскита, кальцита.

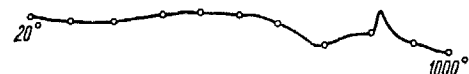


Рис. 6. Термограмма хлорита.

825°, который в анализе смеси минералов гасится сильной эндотермической реакцией при 870°.

Сравнение термограмм с эталонными термограммами хлоритов и карбонатов (Иванова, 1961) позволяет установить кривую нагревания для исследуемого бората. Эндотермический эффект при 870° на термограмме смеси связывается с диссоциацией кальцита. Как известно, эндотермическая реакция, соответствующая диссоциации чистого кальцита, имеет максимум развития при 940°. В смесях температура диссоциации кальцита зависит от его концентрации и закономерно понижается при разубоживании пробы (Иванова, 1961). Эндотермический эффект при 670°

* Ввиду наличия сульфидов может быть недостаточно точным.

¹ Все расчеты произведены на сухую навеску исходного материала.

Таблица 3

Пересчет на минеральный состав нерастворимого остатка

Компоненты	Весовые %	Пересчет на 100%	Молекулярные количества	Пирит		Кальцит		Борат		Хлорит
				молекулярные количества	отношение молекулярных количеств	молекулярные количества	отношение молекулярных количеств	молекулярные количества	отношение молекулярных количеств	
SiO ₂ . . .	7.66	32.34	538							538
TiO ₂ . . .	0.03	0.12	—							
Al ₂ O ₃ . . .	2.20	9.30	91							91
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—							
FeO . . .	0.68	2.87	40	32	1					8
MgO . . .	8.28	34.96	866							866
MnO . . .	0.05	0.21	3							3
CaO . . .	0.99	4.18	75			27	1	20	2	28
Na ₂ O . . .	—	—	—							
K ₂ O . . .	—	—	—							
CO ₂ . . .	0.28	1.18	27			27	1			
B ₂ O ₃ . . .	0.17	0.71	10					10	1	
H ₂ O ⁻ . . .	0.12	0.51	28							
H ₂ O ⁺ . . .	2.75	11.61	641					10	1	631
S . . .	0.48	2.02	32	32	1					

Примечание. Расчет пирита ведется на всю серу из общего анализа, т. е. 0.48%.

и экзотермический эффект при 825° соответствуют магнизальному хлориту. Следовательно, четко выраженная эндотермическая реакция при 430° на кривых нагревания смеси соответствует борату кальция.

Сравнение полученной термограммы с термограммами природных и синтетических боратов показывает наибольшую близость термограмм нового минерала и сирлзита NaB(SiO₂) · H₂O, который также характеризуется эндотермическим эффектом при 430° (Allen, 1957). От исследуемого минерала он резко отличается составом. Аппарит дает эндотермический эффект при более высокой температуре (690°).

Таблица 4

Расчет химической формулы хлорита по числу катионов (10) в соответствии со структурной формулой

Компоненты	Молекулярные количества	Атомные количества		Коэффициенты при катионах в формуле	Валентность катионов
		катионов	кислорода		
SiO ₂	538	538	1076	3.30	13.20
FeO	8	8	8	0.05	0.10
Al ₂ O ₃	91	182	273	1.12	3.36
CaO	28	28	28	0.17	0.34
MgO	866	866	866	5.33	10.66
MnO	3	3	3	0.02	0.04
H ₂ O ⁺	631	—	631	—	—
Сумма	—	1625	2895	10.00	27.70

$$O^{2-} = x; (OH)^{-1} = 18 - x; 2x + 18 - x = 27.7;$$

$$x = 9.7; OH = 8.3; (OH) \text{ по анализу} = \frac{631 \times 2}{169} = 7.5;$$

$$\text{разница } (OH) \ 8.3 - 7.5 = 0.8 \sim 1\% \ H_2O.$$

$$S = \frac{SiO_2}{R_2O_3} = 2.95; f = \frac{FeO}{MgO} = 0.01.$$

Таблица 5

Пересчет на минеральный состав анализа уксуснокислой вытяжки

Компоненты	Весовые %	Пересчет на 100%	Молекулярные количества	Кальцит		Борат	
				молекулярные количества	отношение молекулярных количеств	молекулярные количества	отношение молекулярных количеств
Al ₂ O ₃ . . .	0.18	0.23	2	—	—	—	—
MnO . . .	0.29	0.37	5	—	—	—	—
FeO . . .	0.26	0.33	4	—	—	—	—
CaO . . .	40.74	53.16	947	429	1	518	2.07
MgO * . . .	1.83	2.36	58	58	—	—	—
CO ₂ ** . . .	16.44	21.45	487	487	1	—	—
B ₂ O ₃ ** . . .	13.34	17.41	250	—	—	250	1
H ₂ O+ ** . . .	3.63	4.73	257	—	—	257	1.02

Таким образом, исследуемый минерал не идентифицируется ни с одним из известных природных боратов и является новым минералом.

Образцы сибирскита и оригиналы исследования его хранятся во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья.

Изучение количественного соотношения сибирскита с другими минералами бора в породах показало, что количество B₂O₃, связанного в виде сибирскита, в образцах серо-черных слабо метаморфизованных известняков колеблется в пределах 24—74% B₂O₃, составляя в среднем 44% (в процентах от общего содержания B₂O₃ в породе).

В датолитсодержащих гранат-везувиановых скарноидах оно соответственно меняется от 9 до 40% (среднее 21%). Наиболее высокие содержания сибирскита установлены в пачке серо-черных известняков на глубине свыше 150 м, наименьшие — в образцах из поверхностных горных выработок.

Изложенный фактический материал позволяет сделать некоторые выводы об условиях образования сибирскита и особенностях поведения его в зоне гипергенеза.

Если выделять в соответствии с Д. С. Коржинским (1953) три стадии постмагматического процесса — раннюю щелочную, кислотного выщелачивания и позднюю щелочную, — то время образования сибирскита укладывается в границах позднещелочной стадии и может быть отнесено к концу ее, т. е. соответствует условиям возрастающей щелочности постмагматического процесса. Об этом свидетельствует и сопоставление значений pH суспензий датолита и смеси сибирскита, кальцита и хлорита, равные соответственно 7.8—8.6 и 11.5. Эти величины близки к значениям pH среды, при которых были получены датолит (Барсуков и Дерюгина, 1961) и синтетический борат — аналог сибирскита (Lehmann и др., 1958).

Такое резкое повышение щелочности растворов в конце позднещелочной стадии можно объяснить влиянием боковых пород на общую щелочность, с повышением активности кальция при вступлении растворов в прослой карбонатных пород (Коржинский, 1956). Как уже указывалось, разрез через толщу контактово-метасоматических пород на месторождении характеризуется перемежаемостью прослоев скарноидов и слабо метаморфизованных известняков.

Работами Д. С. Коржинского (1956) показано, что повышение щелочности, связанное с увеличением концентрации одного из сильных осно-

* Магний частично, видимо, получен путем извлечения из хлорита при обработке его уксусной кислотой. Поскольку количество магния в анализе сравнительно невелико, при пересчете он учитывается составной частью кальцита.

** Весовые проценты взяты по разности между соответствующими значениями в общем анализе и в нерастворимом остатке.

ваний, должно вызывать повышение коэффициентов активностей других оснований.

Поскольку относительная активность магния по мере возрастания щелочности выше активности кальция (Жариков, 1960), то щелочность растворов при просачивании через слабо метаморфизованные магниесодержащие известняки будет выше, чем через скарноиды, где магний связан в составе труднорастворимых силикатов. Это объясняет преимущественное развитие сибирскита среди серо-черных, слабо скарированных известняков и тесную ассоциацию его с магнезиальным хлоритом.

Химический анализ этих известняков показал присутствие 3.79% окиси магния, столько же и в скарноидах (табл. 6), что указывает на отсутствие привноса его растворами.

В зоне гипергенеза сибирскит неустойчив и под влиянием углекислоты, как показали исследования, разлагается с образованием кальцита и борной кислоты.

Подсчет количества псевдоморфоз по сибирскиту, состоящих из смеси его с хлоритом и кальцитом, с помощью пушинтегратора позволяет рассчитать первоначальное содержание в породе бора, связанного в виде сибирскита (табл. 7).

Таблица 6

Содержание окиси магния в породах

№ обр.	Наименование пород	MgO (в %)
51	Известняк черный . .	3.79
97	Везувиановый скарноид	3.82
307	Гранатовый скарноид .	3.40
87	Гранатовый скарноид .	5.57

Таблица 7

Вычисление первоначального содержания B_2O_3 в породе

№ шл.	Количество псевдоморфоз в породе (в %)	Отношение хлорит — сибирскит в составе псевдоморфоз (на основании результатов химического анализа)	Содержание B_2O_3 в породе (в %)	
			вычисленное	истинное
1	22.5	} 1:3.5	} 5.8	} 1.82
2	20.8			
3	21.6			

Таким образом, в результате изменения сибирскита из породы вынесено $\sim 65-70\%$ B_2O_3 .

Последнее обуславливает повышенное содержание бора в подземных водах и ключах, дренирующих месторождение, и объясняет сравнительную редкость нахождения этого бората в природных условиях.

Литература

Барсуков В. Л., Н. Н. Дерюгина. (1961). Некоторые экспериментальные данные по условиям образования дапбурита и датолита. Геохим., № 3, стр. 252—257.

Борнемап-Старынкевич И. Д. (1960). Химическая формула минералов. IV. Амфиболы. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 89, вып. 2, стр. 236—246.

Горбов А. Ф. (1960). Основы генетической классификации боратов. Тр. Всес. научно-исслед. инст., галург., вып. X, стр. 392—443.

Жариков В. А. (1960). Условия образования скариновых руд. Генетические проблемы руд. Докл. советск. геологов на Международн. геолог. конгрессе, XXI сессия, стр. 38—49.

Иванова В. П. (1961). Термограммы минералов. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 90, вып. 1, стр. 50—90.

Картоотека ASTM, карточка № 3-0683. Филадельфия.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1953). Очерк метасоматических процессов. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях», изд. АН СССР, стр. 366—376.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1956). Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при постмагматических процессах. Геохим., № 7, стр. 3—10.

М а л и н к о С. В. (1961). Новые минералы бора — уралборит и пентагексаборит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 90, вып. 6, стр. 673—681.

М а л и н к о С. В., А. Е. Л и с и ц ы н. (1961). Новый минерал бора — нифонтовит. Докл. АН, т. 139, № 1, стр. 188—190.

П е т р о в а Е. С. (1957). Новый борат кальция — фроловит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 86, вып. 5, стр. 622—625.

Ш и л и н Д. М., В. П. И в а н о в а. (1954). Хлоритсодержащие породы. Сб. «Измененные окolorудные породы и их поисковое значение». Тр. ВСЕГЕИ, стр. 158—161.

L e h m a n n H. A., A. L i e l f e l d e r und G. H e r z o g. (1958). Die Hydrogenmonoborate des Calciums. Zeitschr. anorgan. und allgem. Chemie, B. 296, H. 1—6, стр. 202—203.

A l l e n Robert D. (1957). Differential Thermal Analysis of selected Borate minerals. Geolog. Surv. Bull., 1036-k, стр. 196—208.

Всесоюзный институт
минерального сырья (ВИМС),
Москва.