

沉积和火山沉积学

[苏] 阿·阿·奥佐尔 著

学

地质出版社

沉积和火山沉积硼矿

〔苏〕阿·阿·奥佐尔 著

秦国兴 刘吉成 译

地质出版社

内 容 简 介

本书结合硼的外生成矿作用揭示了硼的主要地球化学特点,描述了全世界各种沉积建造和火山-沉积建造的含硼性,阐明了硼矿床的分布规律及其形成条件。估计和确定了火山作用对沉积盆地中硼矿形成作用影响的规模和形成。强调指出了地表条件下热液沉积成矿作用的意义,指出这种成矿作用有可能形成优质的特大型矿床。

本书适于地质找矿人员主要是有关非金属矿产的地质化工人员、地质和化工院校师生及有关科研人员阅读。

А. А. Озол
ОСАДОЧНЫЙ И
ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫЙ
РУДОГЕНЕЗ БОРА

Издательство «Наука»

Москва 1983

沉积和火山沉积硼矿

〔苏〕阿·阿·奥佐尔 著

秦国兴 刘吉成 译

责任编辑: 刘乃隆

地质出版社出版

(北京西四)

北京孙史山印刷厂印刷

(北京市怀柔县孙史山)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: $7^{1/16}$ 插页: 2页 字数: 186,000

1987年8月北京第一版·1987年8月北京第一次印刷

印数: 1—1,175册 国内定价: 2.15元

统一书号: 13038·新335

目 录

绪 言	(1)
第一章 与外生硼矿形成作用有关的硼的地球化学特点	(5)
决定沉积硼矿形成作用的主要因素	(7)
造成硼在岩石中分散的主要因素	(36)
第二章 外生硼矿形成作用的演化和硼的主要成矿期	(49)
寒武-石炭纪硼矿形成期	(49)
二叠纪硼矿形成期	(53)
三叠-白垩纪硼矿形成期	(73)
早第三纪硼矿形成期	(74)
晚第三纪硼矿形成期	(77)
第四纪硼矿形成期	(94)
第三章 外生硼矿分布规律	(105)
二叠纪盐类沉积物中硼矿分布规律	(106)
晚第三纪火山-沉积地层中硼矿分布规律	(125)
第四章 盐类沉积型和火山-沉积型硼矿形成条件	(144)
盐类沉积型硼矿形成条件	(144)
火山-沉积型硼矿形成条件	(160)
第五章 从新全球构造观点看硼的外生成矿作用	(183)
岩石圈板块边缘的地球动力学和地球化学特征	(183)
地球动力环境对世界不同地区硼矿形成的影响	(194)
第六章 火山-沉积型硼矿预测和普查准则及苏联发现	
这类矿床的远景	(201)
火山-沉积型硼矿预测和普查准则	(201)
苏联发现火山-沉积型硼矿的远景	(207)
结 论	(218)

绪 言

在岩石学发展的目前阶段，岩石成因理论以及硼的矿物形成和矿石形成理论方面的主要课题有以下两个：第一，认识在普通的岩石形成作用背景上发生的外生成矿作用的地球化学特点；第二，确定火山-沉积成矿作用的特点、规模和性质。在涉及上述两个课题的大量问题中，对有关火山活动和火山期后活动的气-液产物对沉积盆地内成矿作用的影响问题了解得最差。A·B·西多连科认为，对这一问题从理论和实际方面进行研究，是一个刚出现而又极有前途的科研方向。目前对这一问题的研究，同这种研究对一系列矿产的预测和普查所可能和应当具有的意义还很不适应。

从这些方面来看，研究硼的外生成矿作用是非常有意义的，因为通过这种研究可以很好地揭示沉积盆地中成矿作用的复杂性和多样性。此外，研究硼的外生成矿作用还能大大补充和深化目前对硼矿床成因的认识。事实上，硼矿床成因的研究领域正在逐年迅速扩大。

硼的主要消费部门是玻璃工业，此外，硼还越来越广泛地用于生产优质热稳合金、陶瓷和搪磁、超硬和高强度磨料，用于石油化工中，用来制造肥皂和其它洗涤剂，用在农业、纺织工业和制革工业上，用于生产绝热材料和防火材料，以及用在制药工业上，等等。在机床制造业中，硼用于零件的电化学喷涂以提高其耐磨性，这是一个很有发展前途的应用领域。近年来，由于象原子能工业、飞机和火箭制造业等这样一些迅速发展的工业部门对硼化物的应用，人们对硼化物的兴趣已大大增长。在这些工业部门，硼被用作防护性中子吸附物质（混凝土、塑料）和超强混合材料（硼塑料）的组分，硼塑料作为一种新型材料具有远大的发

展前途。根据国外文献资料来判断,目前正在对利用氢化硼和有机氢化硼作为喷气发动机和火箭发动机使用的高发热量燃料的问题进行大力研究。

为了满足各工业部门和农业对硼化物日益增长的需求,硼酸盐产量在不断增加,尤其在六十和七十年代增加得更快(图1)。七十年代中叶,世界硼酸盐产量增至240万吨,而根据美国矿业局的资料,到2000年硼酸盐产量将达到600万吨。

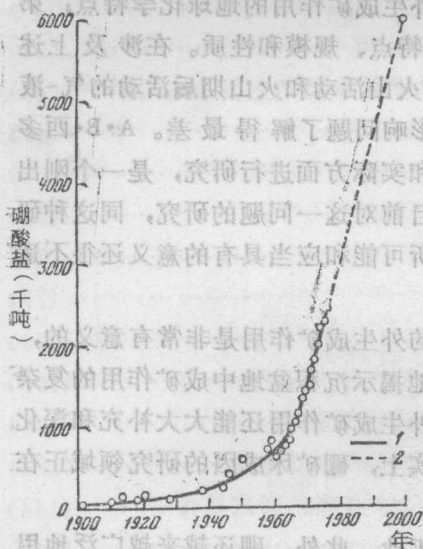


图1 本世纪世界硼酸盐产量

1—实际产量; 2—预期产量

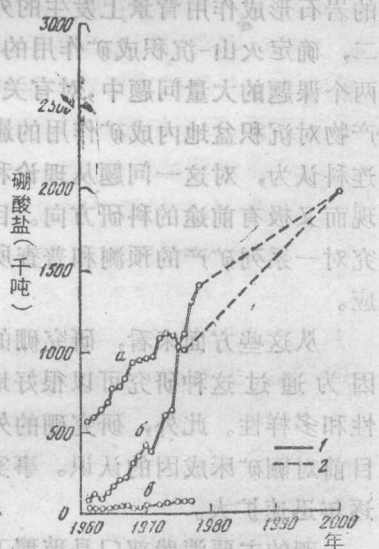


图2 从1961年到2000年的硼酸盐产量

1—实际产量; 2—预期产量;

a—美国, b—土耳其, c—阿根廷

国外主要的硼矿开采企业位于北美和南美的西部以及小亚细亚。美国的硼酸盐产量居世界首位,而且,就矿产品价值来说,硼酸盐仅次于石油、天然气和建筑材料。美国的硼酸盐年产量在15年时间(从1961年至1975年)内增长了一倍——从56万吨增加到106万吨,其中一半的产量用于满足玻璃工业的需要,约10万

吨用于生产农业用的肥料和杀虫剂。根据向美国国会提交的有关1970年美国矿业和原料政策法规实施情况的报告，到2000年美国的硼酸盐产量将达到200万吨。土耳其的硼酸盐产量居世界第二位。其年产量15年（从1961年到1975年）中大约增加了14倍——从6.8万吨增加到104万吨。如果硼矿开采工业保持现有的发展速度，那么，到2000年土耳其的硼酸盐产量也将象美国一样，达到200万吨。美国和土耳其两国的硼酸盐产量到本世纪末看来就会超过300万吨（换算成 B_2O_3 ，约为100万吨）。阿根廷的硼酸盐产量也很大（从1961年的15000吨到1975年的78000吨）（图2）。中国自古以来就一直开采硼酸盐矿床。

大部分硼原料采自外生矿床。这些矿床既出现于沉积地层中，也出现于火山-沉积地层中。沉积地层中的硼矿床产于海相盐类沉积物内，而火山-沉积地层中的硼矿床则产于湖相沉积物（主要是粘土或碳酸盐-粘土沉积物）内。据此，硼矿床习惯上（显然不十分准确）划分为两大类型：盐类沉积型和火山-沉积型。在苏联，硼矿石的来源除内生矿床外，主要是盐类沉积型矿床，而在其他国家，硼原料主要取自火山-沉积型矿床，因为这类矿床具有以下优点：储量大（达1—5亿吨矿石），矿石含硼量高（含 B_2O_3 25—50%），采矿技术条件和水文地质条件有利，矿石只需经过简单的技术加工。火山-沉积型矿床中集中了不下于10亿吨硼酸盐。在本世纪的头75年期间，从这类矿床中已开采了大约5000万吨硼酸盐，预计到本世纪末还将开采1亿吨硼酸盐。

尽管长期以来人们对硼的地球化学特点及其外生成矿作用表现出很大的兴趣，而且一直在大力开采硼酸盐矿床，但是，有关硼的沉积成矿作用和火山-沉积成矿作用的许多基本问题仍未查明，整个问题总的来说尚未解决。从扩大苏联硼矿工业矿物原料基地和开采工业意义最大的火山-沉积矿床的必要性来看，这种情况决定了对硼的外生成矿作用问题开展理论研究的迫切性，其目的是查明硼矿床的分布规律和形成条件，因为它们是提出关于在苏联预测和寻找火山-沉积型硼酸盐矿床的实际建议的依据。

第一章

与外生硼矿形成作用有关的

硼的地球化学特点

正如亚·叶·费尔斯曼所强调指出的那样，硼在生成大型工业硼矿床的外生作用中的地球化学性状，是一个非常重要而又尚未解决的问题。费尔斯曼认为，科学文献中对硼矿床的成因出现争论以及许多国家的普查工作遇到困难，其原因就在于此。

解决这一问题至今仍然是一个紧迫的任务。尼·米·斯特拉霍夫指出，由于硼在外生条件下能形成为数众多的矿物，因而，这一问题变得更加复杂了。目前对两种主要成因类型的硼矿物——原生硼矿物和次生硼矿物——还没有作出精确的划分，斯特拉霍夫认为，这种情况是影响清楚和确切地理解外生硼矿物形成作用的一个主要原因。

最近二十年来，在硼化物的物理-化学方面进行了大量研究。结果发现了由硼的地球化学性质反映出来的硼性状的一系列独有的特点。本文将阐明其中的某些特点，这些特点可从化学上说明引起外生硼矿物形成作用的主要原因。同时，我们将主要探讨在硼矿物中最有实际价值的那样一些硼酸盐的形成问题。

按照 L. 波林格的意见，硼是一种具有金属和非金属之间性质的准金属。在地表热力学条件下，硼较易形成含氧酸，而不易形成层状阳离子，因此，在 A. И. 彼列尔曼的地球化学分类中，硼被列入在外生条件下活动的阴离子元素类。

对硼来说，表征原子核相对稳定性的核结合能较低，为 6.8 MeV (兆电子伏)，而与硼相邻的碳的核结合能为 7.6 MeV，位于

对角线方向上的硅的核结合能为8.4MeV。对硼来说,反映中子吸收概率或其他核反应(对元素起破坏作用)发生概率的核有效横截面很大,为775b(靶恩)^①,而象碳这样的元素,其原子核的有效横截面仅为0.0037b,就同类元素中与硼靠得最近的铝来说,为0.24b。硼原子核的上述性质使硼成为一种“燃料元素”,在宇宙转变中作为“核燃料”消耗掉,从而造成了硼在自然界中较低的丰度。实际上,根据亚·巴·维诺格拉多夫计算,岩石圈中硼的平均含量为12g/t(也就是说,与锂、铍或钍的含量大致相同,而低于象氟这样的元素的含量),水圈中硼的平均含量为4.6mg/kg。

硼原子核的性质决定了硼在自然界中的丰度,而其电子层结构决定了硼与其他元素相互作用的性质、迁移性能、富集成硼矿床的能力以及在岩石中分散的能力。

硼原子的电子层在正常状态下具有 $1s^2 2s^2 2p^1$ 结构,其总的结果是第五个电子发生自旋;在激发状态下,硼原子的电子层或者具有 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ 结构——出现三个自旋方向相同的不成对电子,或者具有 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ 结构——出现四个自旋方向相同的不成对电子(在有不可分割的施主元素对加入的情况下)。因此,硼原子在激发状态下概率最大的配位方式是配位体排布在位于一个平面上的等边三角形的顶角上(sp^2 电子混合),或者排布在核心位于中心的正四面体的顶角上(sp^3 电子混合)。

顺便还要指出,硼比其他任何元素都更易形成配位数为5或6的电子亏损的化合物。这样就使人们对硼化学产生很大兴趣,目前,硼化学正在迅速发展,预计不久的将来它将与有机化学相匹敌。

硼在自然界中主要呈氧化物出现,在硼的氧化物结构中既有 $B(OH)_3$ 三角形构造单位,也有 $B(OH)_4^-$ 四面体构造单位。在多硼酸及其盐类(包括天然硼酸盐)中,三角形和四面体通常一起

①1b(靶恩)为 $10^{-28}m^2$ ——译者。

存在,也就是说,同时出现 sp^2 和 sp^3 电子混合现象。下面将说明硼的三角形和四面体构造单位联合成统一的组合的可能性取决于水溶液中硼的浓度和介质的pH值。这两个因素是对外生硼的地球化学特征起决定性作用的因素。

决定沉积硼矿形成作用的主要因素

硼的天然单核化合物

对于沉积型和火山-沉积型硼矿物的形成作用来说,硼氧酸及其盐类具有主要的意义。但是,在探讨硼氧酸及其盐类之前,有必要对硼的氢化物和卤化物作一简单论述。硼的氢化物和卤化物在成矿过程中所起的作用还很不清楚,而且有时不能证实。然而,可以判断,这种作用造成的影响是很大的。

如果采纳弗·伊·维尔纳茨基的观点,设想金属在深部呈自然状态或氢化物存在,那么,硼的氢化物在深部生成是完全可能的。它们的形成是氢与金属、硼和氯发生复杂的相互作用的结果。我们知道,氢化硼和氢的气态混合物在潮湿的空气中会自燃,同时发生强烈爆炸。与此同时,形成硼氧络合物并释放大量的热能。因此,岩浆中氢化硼的聚集,正象其他挥发份的聚集一样,可能是赋予火山作用以爆发性的原因之一。硼含量较高的中性和酸性火山岩的喷发,与硼含量较低的基性熔岩的喷发相比,所喷出的火成碎屑物质的数量较大,看来,这并不是偶然的。在所有规模特别大的火山-沉积型硼矿床(美国的克拉默和菲尔尼斯克里克,阿根廷的延卡劳,土耳其的克尔卡-萨里凯、埃斯彼-基利克和比加迪奇,等等)中,含有硼酸盐矿层的湖相沉积物内经常存在很厚的火山凝灰岩层和由火山凝灰岩形成的蒙脱石粘土层。

如果考虑到岩浆气体中一般都存在卤素和(或)氢卤化物,特别是 Cl_2 和HCl,那么,可以认为,在深处形成硼的卤化物的可

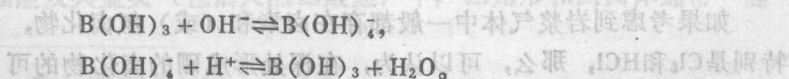
能性是很大的。硼的卤化物既可通过卤素或卤氢化物交代氢化硼中的氢而形成，也可通过硼与氯直接作用而形成。硼的所有卤化物，除了氟化硼外，都可通过以下类型的反应被水分解：



BF_3 的特点首先是能与水起反应而形成 BF_3OH^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ 这样的羟基氟硼络离子，其次是容易与 HF 结合而形成络合性氟硼酸 HBF_4 ，后者在溶液中是稳定的，并显示强酸性。在高温条件下， BF_3OH^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ 络离子会引起电气石化，但在低温条件下，它们会发生非常迅速的碱性水解作用，然后分解，分离出氟离子并形成硼氧络离子，硼氧络离子与火山岩中所含的铝和硅相互作用会引起蓝线石化。 BF_3 络离子只能存在于含氟量大于含硼量的超酸性溶液中。此种络离子见于日本萨摩—硫黄岛火山的气体冷凝液和热水中 ($\text{pH} 1.1-1.6$; $\text{F} = 116 \text{ mg/kg}$, $\text{B} = 45 \text{ mg/kg}$)。 BF_4^- 离子与碱金属阳离子相互作用导致形成氟硼钠石 NaBF_4 或氟硼钾石 KBF_4 类型的氟硼酸盐。这些矿物发现于堪察加克留切夫火山、意大利维苏威和武尔卡诺火山的升华物中。

由此可见，岩浆成因的硼的氢化物和卤化物的主要作用在于将硼从地下深处带到地表，在地表上硼已以氧化物形式存在。只有氟硼络离子是例外，它（虽然是小规模的）参与了外生硼矿物形成作用。

大家知道，在主要存在于外生条件下的硼的氧化物中，单核络离子 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 分布很广泛。它们是地表溶液中硼的主要存在形式，地表溶液中硼的含量通常不超过每升百分之几或十分之几克。 $\text{B}(\text{OH})_3$ 主要存在于酸性介质中，而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 主要存在于碱性介质中 (图3)。除此之外，在天然水中，特别是在海水中，还发现硼的有机络离子，不过其数量很小。当介质的 pH 值变化时，一种形式的硼氧络离子便变为另一种形式的硼氧络离子，其反应如下：



上面第一种反应是由于羟基离子加入硼原子自由的2p轨道而发生的，而第二种反应的发生则是羟基离子分离的结果。

$B(OH)_3$ 络合物在水溶液中呈单个的分子存在，在从 $0^\circ C$ 到 $150^\circ C$ 的温度范围内几乎不离解。它很容易与水蒸气一起从水溶液中挥发掉。 $B(OH)_3$ 络合物在水和水蒸气之间的分配系数与过热水沸腾过程的动力学存在复杂的相互关系，这一系数在一定条件下可达0.25。在酸性介质中，当达到必要的硼浓度（因溶液的成份和温度不同而变化，在 $20-25^\circ C$ 的水中为 $8-10 g/kg$ ）时，

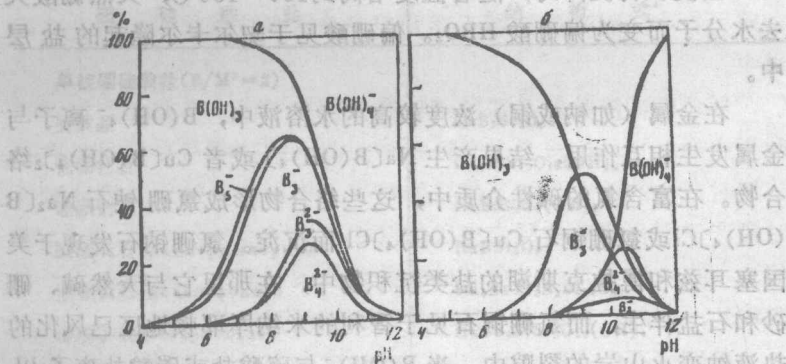


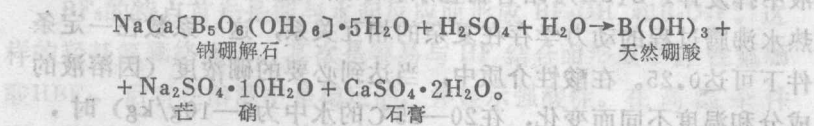
图 3 水溶液中由 pH 值决定的硼在不同络阴离子之间的分配

$\alpha-B=0.4 mol$, 温度为 $25^\circ C$

$\alpha-B=0.6 mol$, 温度为 $50^\circ C$

$B(OH)_3$ 络合物呈天然硼酸 H_3BO_3 沉淀。天然硼酸见于堪察加半岛阿瓦钦、希维卢奇和别兹米扬火山的喷硫活动产物中，与硫、硫酸盐、石盐和卤砂伴生；此外，还见于：日本的萨摩-硫黄岛火山（与硫、无水芒硝、钾芒硝和卤砂伴生）；美国斯提姆博特、萨纳马温泉和塔里斯盆地硅质堆积物的洞穴中（与铍矾、铍镁矾和其他硫酸盐伴生）；意大利维苏威和武尔卡诺火山（与氟硼钠石和氟硼钾石伴生）；意大利的托斯卡纳硼酸喷气孔和泻湖沉积物中（与水硼钠石、水硼钾石、水硼铵石、硼铵石和铍镁矾伴生）；里海北岸契尔卡尔隆起的石膏层以及美国西部克拉默和菲尔尼斯

克里克硼酸盐矿床的风化带中。在最后两种情况下，天然硼酸与叶绿矾（硫化物的氧化产物）、芒硝和石膏伴生，而有时也与水硼钠石和水硼钙石伴生。硼酸盐表生蚀变带中天然硼酸的形成与稀硫酸溶液对硼酸盐的作用有关，而稀硫酸溶液是在硫化物氧化时产生的，其反应式如下：



当沉积物沉降时，随着温度增高到100—150℃，天然硼酸失去水分子而变为偏硼酸 HBO_2 。偏硼酸见于契尔卡尔隆起的盐层中。

在金属（如钠或铜）浓度较高的水溶液中， $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 离子与金属发生相互作用，结果产生 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ 或者 $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ 络合物。在富含氯的碱性介质中，这些络合物形成氯硼钠石 $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ 或氯硼铜石 $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ 而沉淀。氯硼钠石发现于美国塞耳兹和博拉克斯湖的盐类沉积物中，在那里它与天然碱、硼砂和石盐伴生，而氯硼铜石见于智利的米纳库耶顿地区已风化的热液蚀变火山岩的裂隙中。当 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与硫酸盐或碳酸盐离子以及二氧化硅、 AsO_4^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 或 H_2PO_4^- 发生相互作用时，便会形成明显离解的 $[\text{SO}_4] \cdot [\text{B}(\text{OH})_4]_2^{4-}$ 、 $[\text{CO}_3] \cdot [\text{B}(\text{OH})_4]_2^{4-}$ 、 $[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot [\text{SiO}_2]^-$ 、 $[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot [\text{AsO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot [\text{PO}_4]^{4-}$ 类型的络阴离子，但是，根据在有各种磷酸盐离子存在的情况下阴离子交换剂吸收硼的性质（P.E. 查米娜等，1973）来判断，首先形成的是 $[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot [\text{HPO}_4]^{3-}$ 或 $[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4]^{2-}$ 。最后一种络阴离子产生于pH值从5到7—8、磷含量从0.03到3g/kg的溶液中。这些阴离子与溶液中存在的碱金属和碱土金属阳离子相互作用的结果，形成单硼酸盐——硫硼镁石和水碳硼石，硼硅酸盐——赛黄晶、瓷硼钙石、水硅硼钠石、钠硼长石、淡钡钛石和硅硼钠钡石（表1），以及硼磷酸盐——硼磷酸钙石和硼磷酸盐——硼磷镁石。

硫硼镁石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{SO}_4] \cdot [\text{B}(\text{OH})_4]_2$ 见于联邦德国、民主德国和里海北岸的盐类沉积物中，在那里它与硬石膏、水镁矾和杂卤石一起出现；此外，还见于地中海的盐类沉积中，它在那里与钾石盐、杂卤石和水氯镁石伴生。在两个羟基转变为桥式氧原子的情况下，硫硼镁石可能变为（析出水分子和分离出硫酸盐离子）柱硼镁石 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ ，后者也见于联邦德国、民主德国和滨里海地区的盐类沉积物中。

表 1 外生硼硅酸盐的分类

硼 硅 酸 盐	结 构 式*
单核硼硅酸盐 ($\text{B}/\text{M}^2=2$)	
赛黄晶	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
瓷硼钙石	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}(\text{OH})_2$
硅硼钠石	$\text{NaBSi}_2\text{O}_7(\text{OH})$
钠硼长石 (ридмерджнерит)	NaBSi_2O_8
淡钡钛石 (лейкосфенит)	$\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{B}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$
硅硼钠钡石 (гаррелсит)	$\text{NaBa}_2\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH})$
多核硼硅酸盐 ($\text{B}/\text{M}^2>2$)	
Хаулит	$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{O}_{33} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

* 硼硅酸盐的结构式是根据 И. В. 奥斯特洛夫斯卡娅 (1969) 的资料并利用以后所取得的资料列出的。

水碳硼石 $\text{MgCa}_2[\text{CO}_3] \cdot [\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 见于中国盐湖的粘土沉积物中，与钠硼解石、库水硼镁石和多水硼镁石伴生。赛黄晶 $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 发现于伊尔库次克围场、西伯利亚哈坦加湾沿岸地区、联邦德国和民主德国、前巴尔干东部、吉萨尔山脉山前地带的白云石-硬石膏层中，也见于美国内陆盆地的盐类沉积中。赛黄晶时常与火山凝灰岩及其分解产物伴生，这种分解产物主要是绿泥石，它使岩石染成暗灰色；此外，还与化学沉积矿

物（大多是硬石膏或石膏）伴生。瓷硼钙石发现于美国菲尔尼斯克里克等硼酸盐矿床含石膏包体或夹层的凝灰-粘土沉积物中。硅硼钠石 $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 见于：里海北岸阿兹吉尔和天山山前地区楚耳阿迪尔的无水芒硝-石盐层中；格临河盆地的含苏打沉积物中；克拉默矿床的凝灰-粘土沉积物中；美国塞耳兹和特科帕（Текоса）盐湖的沉积物中；以及土耳其率迪尔日的凝灰-粘土-碳酸盐沉积物中。硅硼钠石经常与火山凝灰岩及其分解产物蒙脱石和沸石伴生，也时常与无水芒硝、石盐和苏打伴生。钠硼长石、淡绿钽石和硅硼钠钡石与水硅硼钠石一起发现于格临河盆地的沥青质页岩中，而硅硼钠钡石还发现于美国克拉默矿床的粘土质页岩中。

形成硼硅酸盐所必需的硼硅杂多阴离子看来是在成岩作用阶段生成的，它的生成是含于沉积物间隙水中的硼与玻质碎屑物质分解时产生的硅发生相互作用的结果。引人注目的是，硼硅酸盐时常产于不含硼酸盐层或夹层的沉积物中（前巴尔干、格临河等），这一事实只能说明硼硅酸盐是从硼浓度不太高的水溶液中沉积的，硼的这种浓度不足以使硼呈硼酸盐沉淀下来。

硼硼钙石 $\text{Ca}_2[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot [\text{AsO}_4]$ 见于土耳其埃斯彼基科克和希查尔契克矿床的含硼沉积物中。硼磷镁石 $\text{Mg}_3[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot [\text{HPO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 发现于：联邦德国、民主德国和美国内陆盆地的盐类沉积物中；里海北岸的格里哥里耶夫盐丘中；前喀尔巴阡的钾镁盐矿床中；中亚乌宗苏和库什坎套钙芒硝-白钠镁矾-芒硝矿床中；卡腊博加兹哥耳湾的底沉积物中；以及南乌拉尔萨马克拉复背斜的硅质页岩层和刻赤半岛的粘土沉积物中。硼磷镁石总是产于富含生物化石而一般不含其他硼酸盐的粘土质岩石中。硼磷镁石，正象赛黄晶或水硅硼钠石一样，可能是在溶液中硼含量较低的情况下形成的。卡腊博加兹哥耳湾中，硼磷镁石从含硼量约为 $0.06-0.12\text{g/kg}$ 的底层水中沉淀便说明了这一点。

由此可见，在外生条件下，由单核络离子 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 可以形成为数不多的几种硼矿物。其中除了天然硼酸和偏硼石以

外, 还包括氯硼钠石、氯硼铜石、硫硼镁石、柱硼镁石、水碳硼石等单硼酸盐, 赛黄晶、水硅硼钠石等硼硅酸盐, 以及砷硼钙石和硼磷镁石。上述矿物的特征是 B/M^{2+} 比值较低(等于2)。所有这些矿物(除了硫硼镁石和柱硼镁石外)出现的数量较少, 它们只具有纯矿物学意义。

硼的天然多核化合物

对于硼浓度较高(0.1—4g/kg)的水溶液来说, 情况就根本不同了。利用电势分析和分配法、离子交换法、温度跳跃法、红外光谱法和原子核磁共振法等进行广泛的实验研究的结果查明, 在弱酸性和碱性溶液(pH值从6到11)中, 当硼含量 ≥ 0.1 g/kg时, 除了单核络合物外, 还形成大量更复杂的硼的多核化合物, 正如B. B. 谢尔宾所强调指出的那样, 这类化合物在硼的地球化学上具有重大意义。当硼浓度为2—4g/kg和pH值大于7时, 硼的多核化合物成为硼存在的主要形式。根据这些研究的结果, 水溶液中可能存在八种硼的同多阴离子(изополианион): $B_5O_6(OH)^-$ 、 $B_4O_5(OH)_3^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_3O_6(OH)_5^{2-}$ 、 $B_2O(OH)_5^-$ 、 $B_4O_5(OH)_2^{2-}$ 、 $B_5O_6(OH)_6^{3-}$ 、 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 。同时, 按照现有的关于硼氧多阴离子结构的观念, 在这些多阴离子中以三角形和四面体配位存在的硼数量之比介于4/1—1/2之间(表2)。由于硼浓度、pH值、温度和离子力不同, 溶液中占优势的硼氧多阴离子的种类也不同。

在pH值固定不变的情况下, 随着水溶液中硼的浓度从0.1 g/kg增高到4—6g/kg, 硼的多核络离子的数量也增加。例如, 当pH值约为9、溶液中硼的含量为0.5g/kg时, 多硼酸盐离子的数量通常不超过硼总量的10%。当pH值不变, 而溶液中硼含量为2—6g/kg时, 多硼酸盐离子的数量则达硼总量的50%以上。

当硼浓度较低(从0.1到2g/kg)时, 主要的硼氧阴离子是 B_3^- 、 B_2^- 和 B_4^- , 与其一起还出现 B_5^- 和 B_6^- 离子。在碱性较弱的溶液中, 主要出现 B_3^- 离子, 而在碱金属与硼的比值很高的强碱性溶液中, 则以 B_2^- 和 B_4^- 离子占优势。 B_5^- 离子则不同, 它主要