



移动阅读

杨立飞, 李增华, 欧阳永棚, 等, 2023. 钒矿床研究进展与展望[J]. 沉积与特提斯地质, 43(1): 48–58. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2022.03002

YANG L F, LI Z H, OUYANG Y P, et al., 2023. Research progress and prospect of vanadium deposits[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 43(1): 48–58. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2022.03002

钒矿床研究进展与展望

杨立飞^{1,2}, 李增华^{1*}, 欧阳永棚^{3,4}, 邓 腾¹, 邓友国⁴, 孟德磊⁴, 郑 华⁴

(1. 东华理工大学地球科学学院, 江西 南昌 330013; 2. 九江职业技术学院船舶工程学院, 江西 九江 332007; 3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 4. 江西省地质局九一二大队, 江西 鹰潭 335001)

摘要: 钒是工业国家重点关注和争夺的资源, 已被部分国家列为关键金属。本文对矿床类型、地质特征、时空分布以及成矿机制等方面进行了系统总结和分析, 以期丰富钒成矿理论研究, 为提高钒资源的预测和勘查效率提供支撑, 为钒资源储备提供保障。研究发现, 钒矿床主要分为岩浆型和沉积型, 其中岩浆型钒矿床(主要指钒钛磁铁矿床)成矿与铁镁质-超铁镁质岩及部分斜长岩侵位密切相关, 成矿年龄与成岩年龄一致, 钒可能来自上地幔并在岩浆演化过程中结晶析出赋存于含钒钛磁铁矿中; 沉积型钒矿床多形成于黑色岩系及部分砂岩中, 成矿多集中于上寒武世, 钒可能来自海水和赋矿围岩, 由于氧化还原电位降低, 以吸附和类质同象等形式赋存于有机质和硅酸盐矿物中。同时, 钒矿床的成因研究存在较多问题, 如成矿物质钒的来源、迁移过程、赋存形式及富集条件等。笔者建议在今后研究中通过分析钒化学行为、围岩沉积物理-化学-生物条件及岩浆演化的地质动力背景来解析钒矿床成因机制。

关键词: 钒矿床; 矿床类型; 物质来源; 赋存形式; 富集机制

中图分类号: P618.61

文献标识码: A

Research progress and prospect of vanadium deposits

YANG Lifei^{1,2}, LI Zenghua^{1*}, OUYANG Yongpeng^{3,4}, DENG Teng¹, DENG Youguo⁴,
MENG Delei⁴, ZHENG hua⁴

(1. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. School of Ship Engineering, Jiujiang Voactional And Technical College, Jiujiang 332007, China; 3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4. 912 Geological Party of Bureau of Geology of Jiangxi Province, Yingtan 335001, China)

Abstract: As a kind of essential and vital resources, vanadium has been listed as the critical metal by some countries. In this paper, the authors thoroughly summarize the deposit types, geological features and spatial-temporal distributions and metallogenic mechanisms of vanadium deposits, hoping to enrich theoretical research of vanadium deposits, to improve the efficiency of prediction and exploration of vanadium resources, and to guarantee the vanadium reserves. According to the ore-forming process, vanadium deposits are divided into magmatic vanadium deposit and sedimentary vanadium deposit. The magmatic vanadium deposits, which mainly refer to V-Ti-magnetite deposits, are formed contemporaneously during the evolution and emplacement of mafic-ultramafic magma, and the vanadium from the upper mantle enriched in the V-bearing titanomagnetite by crystal fractionation. The sedimentary

收稿日期: 2021-07-19; 改回日期: 2021-08-20; 责任编辑: 黄春梅

作者简介: 杨立飞(1990—), 男, 博士, 讲师, 从事矿床学研究, E-mail: lfyang@ecut.edu.cn

通讯作者: 李增华(1983—), 男, 博士, 教授, 从事矿床学研究, E-mail: lizenghua@ecut.edu.cn

资助项目: 东华理工大学科研基金(编号: DHBK2019059); 横向委托项目“赣北地区钒矿成矿规律研究”

vanadium deposits mainly concentrate in the Low Cambrian black rock series, in which vanadium is derived from seawater and wall rock and is enriched in organic matter by absorption or silicate minerals by isomorphism due to reducing of the redox potential. A number of scientific problems concerning mineralization processes of vanadium deposits such as the sources of vanadium, their migration process, and the state and enrichment condition need to be solved in the future. It is suggested that the study of the chemical behavior of V, the physical, chemical and biological conditions of wall rock, and the geodynamic settings of magma are crucial to understand the metallogenic mechanism of vanadium deposits.

Key words: vanadium deposit; deposit type; material source; occurring state; enrichment mechanism

0 引言

钒在当今社会经济发展中十分重要,美国已将其列为关键金属(Kelley et al., 2017^①; EC, 2018^②; Ettler et al., 2020; Bai et al., 2021)。因具有优异的物理、化学性质,钒及其化合物在钢铁、合金以及化工等领域应用广泛(Kelley et al., 2017),也是航空航天含钒钛基合金和石油化工催化剂的重要原料(党晓娥等, 2018)。此外,钒在储能方面也具有特殊应用,如用于制造钒液流电池。世界钒资源主要集中在俄罗斯、澳大利亚、巴西、美国及南非部分国家(Moskalyk and Alfantazi, 2003; Kelley et al., 2017^①; USGS, 2021^③)。其中,中国、俄罗斯、澳大利亚和南非等地区已探明资源量占世界 99.3%(图 1a)。我国作为钒资源储备和产出大国,为世界提供了约 61.6% 的钒产量(图 1b)。据 USGS(2021)^③统计,全球磁铁矿和钛磁铁矿矿石提供了约 89% 的钒,其中 71% 的钒作为钢铁工业的副产品产出,18% 的钒直接提取自钛磁铁矿矿石。其余 11% 的钒主要通过提炼煤灰、原油及铝矿炉渣获取(图 1c)。

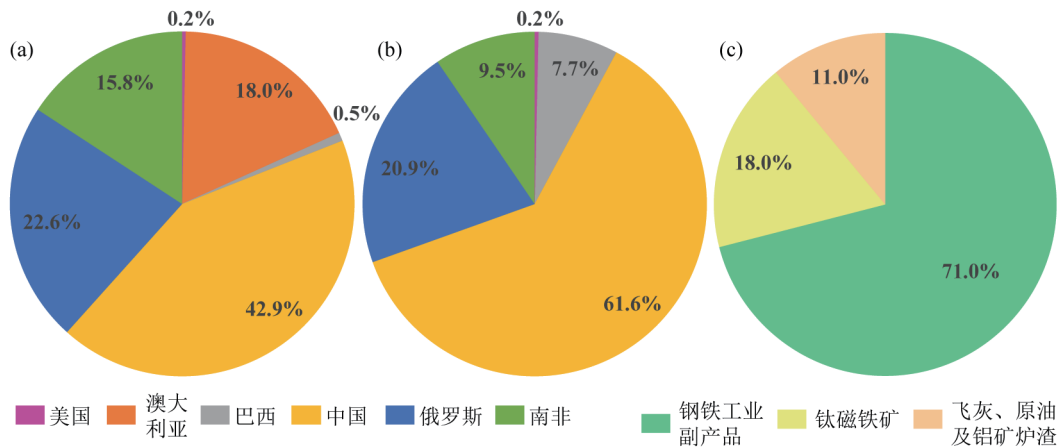
国内外关于钒矿床的成因研究,如成因类型、钒的来源、钒的赋存状态、迁移过程和富集条件等方面已取得一定成果(如 Sergeeva et al., 2011; Xing et al., 2012; She et al., 2015; Shi et al., 2019; Rosa et al., 2020; Tang et al., 2021),但研究程度明显不如传统金属矿床。本文综述了全球钒资源分布特征、不同类型钒矿床地质特征、成矿时代、成矿物质来源、赋存形式和富集过程等方面的研究进展,并对存在的问题进行了分析,为钒矿床理论研究和钒资源找矿实践提供科学依据。

1 钒矿床类型

钒矿床按成因主要分为岩浆型和沉积型两大类(Kelley et al., 2017^①)。其中,岩浆型钒矿床主要

指铁-钛-钒氧化物矿床(即钒钛磁铁矿床)(Kelley et al., 2017^①; Wang et al., 2020; Tang et al., 2021),主要分布在中国、俄罗斯、澳大利亚和南非等国家/地区(图 2)。目前,钒钛磁铁矿床为世界供应了 98% 的钒,我国市场中 63% 的钒来自该类矿床(EC, 2018^②; Bai et al., 2021)。钒钛磁铁矿床主要产于辉长岩、辉石岩以及玄武岩等铁镁质-超铁镁质岩浆岩中,其分布往往与全球大规模镁铁-超镁铁质大火成岩省岩浆活动密切相关(图 2; Ganino et al., 2013; Kelley et al., 2017^①; Cao et al., 2019)。例如,我国攀西和塔里木地区钒钛磁铁矿床中钒富集均与大火成岩省玄武质岩浆演化密切相关(Li et al., 2012; Ganino et al., 2013; Liu et al., 2014; Bai et al., 2021; 黄凡等, 2020);印度达瓦尔克拉通西部以及俄罗斯贝加尔北部钒钛磁铁矿床主要赋存于辉长岩、玄武岩等铁镁质-超铁镁质岩中(Devaraju et al., 2014; Gongalsky et al., 2016)。此外,在澳大利亚、南非、南美洲、北美洲均有出现以斜长岩为赋矿围岩的岩浆型 V-Ti-Fe 矿床(图 2),表明在斜长岩侵位过程中也可以富集一定规模的钒。该类矿床矿石矿物单一、主要为含钒钛磁铁矿, V_2O_5 平均含量较低,通常在 0.2%~0.5%(表 1),但因其往往与镁铁-超镁铁质大火成岩省密切相关,使得成矿规模往往较大(Moskalyk and Alfantazi, 2003; Kelley et al., 2017^①)。其中,钒主要在岩浆演化分异过程中不断富集成矿,表现出典型岩浆型矿床特征(Pêcher et al., 2013; Charlier et al., 2015; Cao et al., 2019)。除提供大量 Fe、Ti 和 V 等金属资源,钒钛磁铁矿床也可富集一定的 Ni、Co、Cu 和 PGE 等金属资源,具有重要的经济和学术研究价值(Gongalsky et al., 2016; Maier, 2015)。

沉积型钒矿床按赋矿围岩可分为砂岩型和黑色岩系(页岩)型,其矿体分布受层位岩性控制明显,倾向赋存于还原性、富有机质的沉积层位中(表 1)。其中,钒主要富集在钒云母、伊利石等硅酸盐矿物



a. 世界各国钒储量分布；b. 2020 年各国钒生产量；c. 钒主要生产来源。

图 1 世界钒资源分布及产出概图 (据 USGS, 2021^③)

Fig. 1 Summary of the vanadium distribution and production (after USGS, 2021^③)

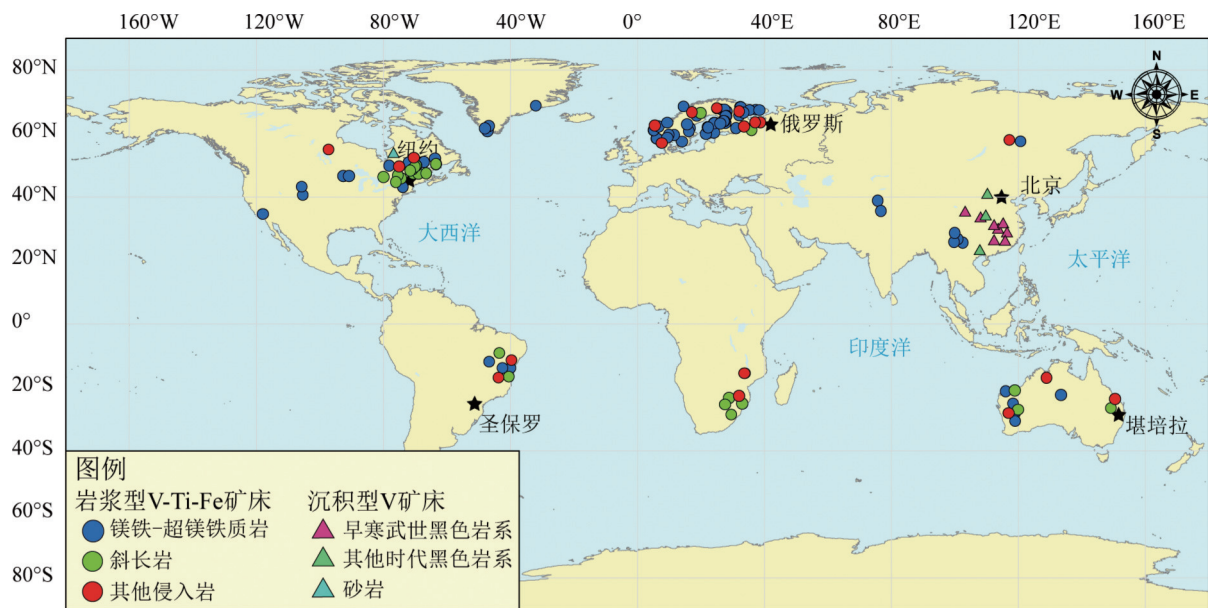


图 2 世界主要钒矿床分布图

Fig. 2 Distribution of major vanadium deposits in the world

(数据来源: Wanty and Goldhaber, 1992; 欧阳黎明, 2010; 陈高潮等, 2011; Zhou et al., 2013; Sracek et al., 2014; Zhang et al., 2014; Zhang et al., 2015; Villanova-de-Benavent et al., 2017; Kelley et al., 2017; Parks et al., 2017; 王丽等, 2017; Yi et al., 2017; 朱丹等, 2018; 逯文辉等, 2019; 钱振义和韦忆涵, 2019; 张红雨等, 2020; 赵鑫鑫, 2020; 温志亮等, 2021)

中,亦可吸附于其他黏土矿物和有机质表面,该类矿床钒富集程度普遍高, V_2O_5 含量多数集中在0.8%~1.0%(表1)。钒富集主要与碎屑物的沉积、成岩过程有关,与构造运动和岩浆活动关系不大(周先军等, 2019; Bian et al., 2021)。砂岩型钒矿床较少,钒矿化主要集中在还原性地带,如美国科罗拉多 Plateau 钒矿中钒主要富集在砂岩地层还原部

位(Evans and Garrels, 1958; Wanty and Goldhaber, 1992)。黑色岩系型钒矿以发育富钒黑色碳质页岩、泥岩、硅质岩以及浅变质岩为特征,又称之为石煤钒矿(胡岳华等, 2015; 赵鑫鑫, 2020; Bian et al., 2021),在我国扬子板块东部、华夏板块以及秦岭成矿带广泛分布(图2)。与砂岩型钒矿床相比,黑色岩系型钒矿分布广泛、储量大。在我国发育寒

表 1 世界主要钒矿及其主要特征
Table 1 Major vanadium deposit and general geological feature in the world

序号	名称	位置	围岩	类型	时代	V ₂ O ₅ 品位/%	V ₂ O ₅ 储量/吨
1	Campo Alegre V-Ti-Fe	加拿大	斜长岩	岩浆型	—	0.32	326 457
2	Lac Dore V-Ti-Fe	加拿大	斜长岩	岩浆型	—	—	中型
3	Hawkwood V-Ti-Fe	加拿大	斜长岩	岩浆型	—	—	中型
4	Canton Arnaud V-Ti-Fe	加拿大	斜长岩	岩浆型	—	—	中型
5	Tete V-Ti-Fe	加拿大	斜长岩	岩浆型	—	—	中型
6	Gabanimtha V-Ti-Fe	加拿大	斜长岩	岩浆型	—	0.22	674 960
7	Kunene Fe-Ti-V	安哥拉	斜长岩	岩浆型	—	<0.20	—
8	Unaly Hill V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.64	2 918 400
9	Mustavaara V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	1.73	8 053 800
10	Magazin-Musyr V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.3	14 136 000
11	Victory Bore V-Ti-Fe	巴西	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.75	731 325
12	Lumikangas V-Ti-Fe	加拿大	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.43	426 130
13	Bushveld V-Ti-Fe	加拿大	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	大型
14	Tete-Ruoni V-Ti-Fe	加拿大	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.31	2 868 740
15	Gremyakh V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.42	362 040
16	Gremyakh V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.44	664 400
17	La Blache V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.09	92 293
18	LacTio V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.7	880 600
19	Lac Dissimieu V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.52	1 123 200
20	Everett V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.48	1 169 332
21	Lac Paul V-Ti-Fe	澳大利亚	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.29	958 740
22	Rhovan V-Ti-Fe	芬兰	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.36	346 290
23	Routivare V-Ti-Fe	芬兰	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	中型
24	Canegrass V-Ti-Fe	格陵兰	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.21	949 500
25	Akkavare V-Ti-Fe	格陵兰	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.17	931 600
26	Windimurra V-Ti-Fe	莫桑比克	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.39	364 260
27	Pipestone V-Ti-Fe	莫桑比克	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.11	124 300
28	Lauvneset V-Ti-Fe	挪威	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.08	244 140
29	Younanmi V-Ti-Fe	挪威	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	中型
30	Skaergaard V-Ti-Fe	俄罗斯	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	中型
31	Balla Balla V-Ti-Fe	俄罗斯	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	大型
32	Eulogie V-Ti-Fe	俄罗斯	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.54	643 200
33	Pudozhgorskoe V-Ti-Fe	俄罗斯	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.77	3 968 256
34	Isortoq Gardar V-Ti-Fe	俄罗斯	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.54	5 057 100
35	Magnitnyi V-Ti-Fe	南非	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.88	707 960
36	Bushveld - V-Ti-Fe	南非	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.5	645 500
37	Speewah V-Ti-Fe	南非	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.2	1 878 000
38	Tellnes V-Ti-Fe	瑞典	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.36	499 800
39	Magpie V-Ti-Fe	瑞典	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	中型
40	Longnose V-Ti-Fe	美国	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	—	中型
41	Iron Mountain V-Ti-Fe	美国	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	—	0.17	228 310
42	蒲昌 Fe-Ti-V	新疆	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	275 Ma	0.8	—
43	瓦吉里塔格 Fe-Ti-V	新疆	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	283 Ma	0.2	—
44	白马 Fe-Ti-V	四川	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	261 Ma	0.21	2 835 000
45	红格 Fe-Ti-V	四川	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	259 Ma	0.24	15 120 000

续表 1
Continued table 1

序号	名称	位置	围岩	类型	时代	V ₂ O ₅ 品位/%	V ₂ O ₅ 储量/吨
46	太和Fe-Ti-V	四川	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	262 Ma	0.27	4 887 000
47	攀枝花Fe-Ti-V	四川	镁铁-超镁铁质岩	岩浆型	263 Ma	0.3	6 300 000
48	Berg Aukas V	纳米比亚	煤层	沉积型	—	0.6	—
49	Plateau V	美国	砂岩	沉积型	—	—	—
50	中村银花 V	湖北	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.91	—
51	欢喜岭 V	湖北	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.8	—
52	吉首-慈利Ni-Mo-V	湘西北	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.99~1.50	—
53	李家山V	赣东北	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.83~0.88	—
54	阳家山V	赣东北	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.70~0.89	—
55	新泉北V	甘肃	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.79~0.88	—
56	通山县V	湖北	黑色岩系	沉积型	早寒武世	0.64~1.03	—
57	楼房沟V	陕西	黑色岩系	沉积型	寒武纪	0.91	500 000
58	唐家桠子V-Mo	陕西	黑色岩系	沉积型	震旦纪	0.56~0.83	—
59	大沟井V	内蒙古	黑色岩系	沉积型	晚震旦世	0.73~1.60	6 800
60	上陵V	广西	黑色岩系	沉积型	泥盆纪	0.99	—
61	白果园V-Ag	湖北	黑色岩系	沉积型	新元古代	1.50	—

注：钒品位均换算成V₂O₅平均含量，矿床具有多个矿体时，该矿床平均V₂O₅品位由各矿体平均品位范围值表示；表中—表示暂无准确数据；数据来自：Wang and Goldhaber, 1992; 欧阳黎明, 2010; 陈高潮等, 2011; Zhou et al., 2013; Sracek et al., 2014; Zhang et al., 2014; Zhang et al., 2015; Villanova-de-Benavent et al., 2017; Kelley et al., 2017^①; Parks et al., 2017^②; 王丽等, 2017; Yi et al., 2017; 朱丹等, 2018; 逯文辉等, 2019; 钱振义和韦忆涵, 2019; 张红雨等, 2020; 赵鑫鑫, 2020; 温志亮等, 2021。

武系黑色岩系地区均有钒矿床报道,如在江西省阳家山、李家山和刘家桥等钒矿床(钱振义和韦忆涵, 2019; 周先军等, 2019; 赵鑫鑫, 2020)。目前,我国黑色岩系中探明的V₂O₅超过1.18亿吨,是钒钛磁铁矿矿床中钒资源量的6.7倍,超出其他国家V₂O₅总储量(王丽等, 2017)。并且,黑色岩系中的V₂O₅的品位(0.3%~1.3%)明显大于钒钛磁铁矿中的V₂O₅的品位(约0.2%)(王秋霞等, 2009)。然而,由于黑色岩系中的钒主要赋存在有机质和黏土矿物中,钒的分选和提取是目前亟待解决的技术难题,目前仅10%的钒产自该类矿床(王丽等, 2017; 朱丹等, 2018)。除钒外,富钒黑色岩系中还可富集一定规模的铀、钼等金属资源,其潜在经济价值进一步提高(Bowell and Davies, 2017; Bosi et al., 2020; Bian et al., 2021)。

2 钒成矿时代

岩浆型钒矿床的成矿作用与铁镁质-超铁镁质岩体或斜长岩侵位同时发生(She et al., 2015; Kelley et al., 2017^①; Shi et al., 2019; Bai et al., 2021)。因此,成矿时代取决于岩浆侵位时间,但该类钒矿

床成矿时代较为分散。例如,俄罗斯外贝加尔北部规模最大钒钛磁铁矿床形成于1 858 Ma左右,与其围岩辉长苏长岩-斜长岩成岩年龄一致(Gongalsky et al., 2016);印度达尔瓦尔克拉通西部钒钛磁铁矿床形成于新太古代镁铁质-超镁铁质岩浆岩侵位期间(Devaraju et al., 2014);安哥拉库内钒钛磁铁矿床成矿时代为1 470~1 302 Ma,与其围岩斜长岩侵位年龄一致(Benavent et al., 2017);我国攀西以及新疆钒钛磁铁矿床成矿年龄分别与塔里木盆地和峨眉山大火成岩省形成时代一致,集中在二叠纪(Zhang et al., 2014; Cao et al., 2019; Bai et al., 2021)。

沉积型钒矿床成矿时代的研究较少,缺乏直接年龄数据,但呈现出一定的层位专属性(表1)。在统计沉积型钒矿时发现,绝大部分集中赋存在下寒武统黑色岩系中,表明成矿时代主要集中在早寒武世,如赣北-赣东北地区钒主要富集在下寒武统荷塘组炭质页岩中(周先军等, 2019; 赵鑫鑫, 2020)、湖北通山县钒主要富集在下寒武统王音铺组和观音堂组黑色页岩中(朱丹等, 2018)、湘西地区钒主要富集在下寒武统木昌组黑色(页)岩系中(欧阳黎

明等, 2010)、南秦岭地区钒主要富集在下寒武统水沟口组深海-半深海还原环境的黑色岩系中(陈高潮等, 2011)、内蒙古大沟井钒矿主要赋存于寒武系粉砂质板岩泥岩中(张红雨等, 2020)。朱丹等(2018)指出由于寒武纪早期出现大规模生物爆发和海陆变迁, 钒集中富集成矿可能与寒武纪早期地球生命演化有关, 受氧化还原条件影响而改变价态, 最终使得大量钒伴随有机体富集于海洋沉积物中。与之类似, 在个别地区形成有二叠纪、震旦纪晚期以及早元古代的富含有机质海相沉积地层, 富集一定规模钒, 如广西壮族自治区上岭钒矿中的钒主要富集在泥盆纪黑色岩系中(Zhang et al., 2015), 内蒙古大沟井钒矿以及陕西唐家桠子 V-Mo 矿主要富集于震旦纪炭质泥岩中(张红雨等, 2020), 俄罗斯斯列德尼亚帕德马钒多金属矿床赋存于 1 740~1 640 Ma 富碳酸盐-云母-有机质片岩中(Borozdin et al., 2014), 湖北白果园 V-Ag 矿床形成于新远古代黑色岩系中。整体上, 沉积型钒矿在时间上以早寒武世占绝对优势, 同时在其他时段因具有海相富有机质沉积条件而富集一定规模的钒。

3 钒赋存形式

不同类型的钒矿床中钒的赋存形式不同。主要存在以下几种赋存形式: 吸附、类质同象、机械混入、显微包体和独立矿物(Zhang et al., 2015; Ettler et al., 2020)。

国内外已有大量钒钛磁铁矿床报道, 如我国攀西钒钛磁铁矿床和纳米比亚贝格奥克斯和赞比亚克博威铅锌钒矿床等。通过对该类矿床研究表明, 钒和钛主要富集在含钒钛磁铁矿中(Ettler et al., 2020; Bai et al., 2021)。其中, V^{3+} 和 Ti^{3+} 均可单独通过类质同象形式替代 Fe^{3+} 富集在磁铁矿中(赵珊茸等, 2017)。当 Ti^{3+} 已占据大量磁铁矿晶格形成钛磁铁矿时, 钒是仍以类质同象还是其他形式形成含钒钛磁铁矿需要进一步研究。

沉积型钒矿床中钒主要以吸附和类质同象形式存在于硅酸盐矿物、黏土矿物和有机质中。吸附形式主要指钒以 V^{4+} 和 V^{5+} 的络阴离子吸附在载体矿物表面或呈连生体和显微包裹体形式存在载体矿物表面, 属于混入物。载体主要为有机质、水云母、高岭石等黏土矿物、针铁矿、赤铁矿等铁的氧化物和氢氧化物以及部分碳酸盐矿物。当载体为有机质时, 钒以金属络合物形式存在(Zhang et

al., 2015; 党晓娥等, 2018; 朱丹等, 2018; 逯文辉等, 2019; 周玉华等, 2020)。Peacock and Sherman (2014)利用扩展 X 射线吸收光谱法(EXAFS)分析针铁矿表面, 发现钒主要以 $VO_2(OH)_2$ 和 $VO_3(OH)$ 的形式被吸附在针铁矿表面, 形成 $Fe_2O_2VO(OH)$ 和 $Fe_2O_2VO(OH)_2^+$ 。并且, 针铁矿和黏土矿物在吸附钒时, 会对不同形式的钒离子进行元素分馏(Wu et al., 2015)。类质同象主要指 V^{3+} 进入(铝)硅酸盐矿物晶格代替四次配位的硅氧四面体“复网层”和六次配位的铝氧八面体“单网层”的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 如 V^{3+} 可通过替代 Al^{3+} 富集在伊利石中(Zhang et al., 2015; 党晓娥等, 2018)。当大量 V 通过类质同象形式替代硅酸盐矿物中 Al、Fe 等离子时, 可形成钒独立矿物——钒云母, 并大量富集于黑色岩系中(分布率 53%)(王丽等, 2017)。此外, 沉积型钒矿中也存在(极)少量($\leq 5\%$)其他钒独立矿物, 如 Sergeeva et al. (2011)在研究芬兰的维寒蒂钒矿时在黄铁矿和磁黄铁矿中发现有钒赭石、三方钒氧矿、钒磁铁矿以及钛钒矿, 并认为这些钒独立矿物主要是在变质沉积过程中形成的, 国内部分沉积型钒矿发现有钒钛矿、钙钒榴石、钒钛榴石、变钒铀矿、砷硫钒铜矿等钒的独立矿物(王丽等, 2017; 党晓娥等, 2018; 朱丹等, 2018; 钱振义和韦忆涵, 2019; 张红雨等, 2020)。

4 钒成矿机制

前人关于钒矿床成矿机制已经进行了大量研究, 其中包括物质来源和物质运移及其富集过程。岩浆型钒钛磁铁矿床中钒的富集与镁铁质-超镁铁质为主的岩浆演化密切相关(Villanova-de-Benavent et al., 2017; Cao et al., 2019; Bai et al., 2021)。研究表明, 大规模镁铁-超镁铁质岩浆活动通常与地幔柱有关, 上地幔为岩浆侵位和成矿提供充足的物质和能量供给, 同时不排除地壳成分混染参与岩浆演化(Zhou et al., 2013; Liu et al., 2014; Villanova-de-Benavent et al., 2017; Rosa et al., 2020; Tang et al., 2021)。岩浆型钒矿床中钒的富集过程与含钒钛磁铁矿的成因密切相关, 主要存在以下几种过程: (1)含钒钛磁铁矿主要形成于成矿早期, 在氧化和水合过程中从玄武质母岩浆结晶析出(Luan et al., 2014; Wang et al., 2020); (2)在岩浆演化分异过程中, 含钛磁铁矿和硅酸盐矿物同时从玄武质岩浆中结晶析出(Pang et al., 2008a, b; Shellnutt et al., 2011;

Song et al., 2013); (3)含钒钛磁铁矿因与硅酸盐流体不混溶导致其大量析出聚集,硅酸盐矿物结晶析出上移形成富 Fe-Ti-V 的残余岩浆,大量含钒钛磁铁矿结晶析出并沉淀富集(Zhou et al., 2005; Liu et al., 2014; Liu et al., 2016; Wang et al., 2018; Bai et al., 2021)。具体哪一过程占主导作用仍需对典型矿床进行详细解剖,进一步结合岩石地球化学及显微结构探讨。

沉积型钒矿物质来源问题研究较少,并且观点不一,主要包括以下可能来源:海水、海底喷流-热液和地表流水中的钒以及陆源碎屑和生物沉积的钒等(如 Evans et al., 1958; Breit et al., 1991; Peacock et al., 2004; 欧阳黎明等, 2010; 温志亮等, 2021)。然而,多数研究是通过沉积环境、沉积相、围岩碎屑物来源以及稳定同位素 S、Pb 等间接推测所得,缺乏直接证据。钒由源区向成矿部位运移过程中由于因外界环境变化可呈现+5、+4 和+3 价。实验表明,在氧化条件下通常呈+5 价,以 H_3VO_4 、 H_2VO_4^+ 、 VO_4^{3-} 等形式存在。随着氧逸度降低, V^{5+} 被还原为 V^{4+} , 以 VO^{2+} 和 $\text{VO}(\text{OH})^+$ 等形式存在。而在还原环境中 V^{4+} 被进一步还原成 V^{3+} , 以 V^{3+} 、 VOH^{2+} 和 $\text{V}(\text{OH})^{2+}$ 等形式存在(图 3; Breit and Wanty,

1991; Peacock and Sherman, 2004; Wu et al., 2015; Liu et al., 2017)。因此,在黑色岩系型钒矿成矿过程中,很可能由于富钒流体的化学成分变化导致钒在运移过程中发生价态变化,当流体最初流经富含有机质(如 H_2S 、有机碳)的碎屑物时, V^{5+} 会被还原为 V^{4+} , 随着成矿流体进一步接触有机质颗粒, V^{4+} 最终被还原为 V^{3+} , 并以吸附的形式赋存在黏土矿物、铁(氢)氧化物表面以及以类质同象形式形成独立矿物钒云母,最终随碎屑物一同沉积成岩形成黑色岩系型钒矿床(图 4; Evans and Garrels, 1958; Breit and Wanty, 1991)。与之相比,海相环境形成砂岩较少,成矿过程由于缺少足够的钒来源和有机质,导致形成的砂岩型钒矿规模和分布明显比黑色岩系型钒矿小(Kelley et al., 2017^①)。同时, pH 对其存在形式影响较大,如同氧逸度条件下,随着 pH 升高,钒由 V^{3+} 转化为 VOH^{2+} 形式存在(Evans and Garrels, 1958; Nadirov et al., 1984; Breit and Wanty, 1991; Wanty and Goldhaber, 1992), 这也可能是在近似的氧化还原电位下钒最终呈现出不同的离子团和赋存形式。

5 取得认识与研究展望

随着钒被列为关键金属,对钒资源的勘查和理论研究提出了新要求,钒矿床成因是今后重要的研究方向。本次研究对钒矿成因类型、地质特征、时空分布以及成矿机制等方面进行了系统总结和分析。主要取得以下认识:(1)按照成因类型,钒矿床主要分为岩浆型和沉积型两类,其中岩浆型钒矿以镁铁-超镁铁中 V-Ti-Fe 矿床为主,沉积型钒矿以黑色岩系中钒矿为主;(2)岩浆型 V-Ti-Fe 矿床成矿时空分布与全球各镁铁-超镁铁质大火成岩省保持一致,钒主要来自上地幔并在岩浆演化过程中结晶析出赋存在含钒钛磁铁矿中;(3)沉积型钒矿床多形成于早寒武世,来自海水中的钒由于还原剂(有机碳、 H_2S)和 H^+ 的作用变为 V^{3+} , 并以吸附和类质同象等形式分别赋存于黏土矿物、铁(氢)氧化物以及钒云母中。希望通过本次研究丰富钒成矿理论内容,为钒资源的预测和勘查提供理论支撑。在取得一系列成果的同时,钒矿床的成因研究仍存在一定问题,主要涉及成矿物质钒的来源、迁移过程、赋存形式及富集条件等,这也是今后研究的重点方向。

(1)钒的源区。岩浆型钒矿床的富集过程与镁铁质-超镁铁质岩浆演化密不可分,岩浆物质主要

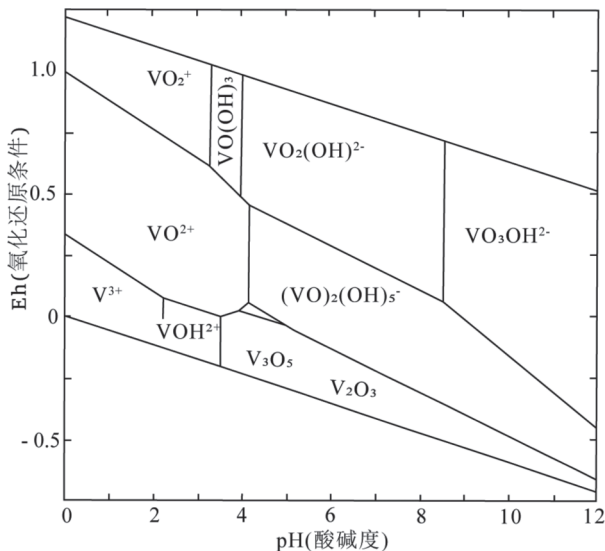


图 3 V-O-H 体系中钒存在形式及其化学条件 ($c(\text{V}) \approx 2.5 \times 10^{-6}$, $T = 25^\circ\text{C}$) (据 Evans and Garrels, 1958; Peacock and Sherman, 2004; Wu et al., 2015)

Fig. 3 Occurring states of vanadium in the system V-O-H and correspondin chemical condition ($c(\text{V}) \approx 2.5 \times 10^{-6}$, $T = 25^\circ\text{C}$) (after Evans and Garrels, 1958; Peacock and Sherman, 2004; Wu et al., 2015)

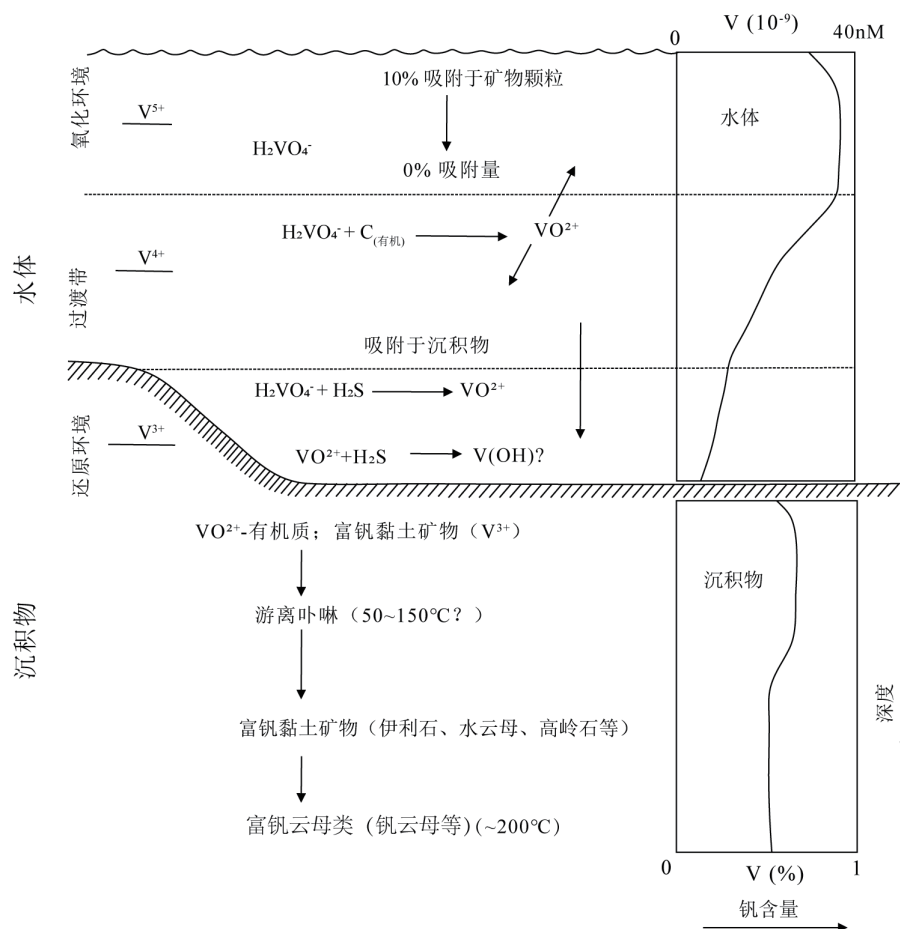


图4 钒在水体-沉积物中富集过程 (据 Breit and Wanty, 1991)

Fig. 4 Summary process of vanadium enrichment in the water-sediments system (after Breit and Wanty, 1991)

来自上地幔,同时为成矿提供大量钒。岩浆型钒矿通常在大火成岩省某些区段出露,与非成矿区相比,富钒岩浆源区具有哪些独特地球化学特征及动力条件?此外,岩浆从其源区向上侵位过程中不可避免加入地壳物质,是否也提供了成矿物质?与岩浆型钒矿相比,沉积型钒矿成矿物质源区更具多样性,海水、沉积碎屑物、周边围岩及地表水均可能提供钒,现有研究多数试图从沉积环境推测物源为海水,缺少直接地球化学约束。由于沉积物碎屑具有来源广、原岩复杂多样的特点,成矿物质钒的具体源区仍不清晰。此外,各种可能源区在钒富集成矿中的参与度尚未量化,导致沉积型钒矿源区可信度不高。

(2) 钒的迁移过程。岩浆型钒矿床中钒从上地幔迁移到地表经历了岩浆结晶分异、地壳物质加入、降温降压等复杂地球化学和物理过程。钒伴随岩浆上侵过程中主要运移形式、迁移媒介、所处地球化学和物理条件以及在不同条件下钒化学行

为是理解钒迁移过程的关键环节。除岩浆演化过程控制钒迁移外,后期壳源成分的加入、媒介温压变化等因素如何控制钒化学行为仍需要进一步探讨。与岩浆型钒矿迁移过程不同,沉积型钒矿中钒迁移过程温压条件变化不明显,其迁移过程主要受流体氧化还原条件以及酸碱度影响。前人实验表明,丰富的有机质作为还原剂是导致游离态高价钒转变为低价钒的主要因素,媒介的酸碱度会影响钒离子(团)形式。目前,钒迁移过程主要通过化学模拟获得,是否适用于实际成矿条件尚需要进一步验证。

(3) 钒的富集条件及赋存状态。前人就钒富集进行一定研究,如岩浆型钒矿床中钒可能由于不混溶、氧化、水合等过程使其富集成矿,具体哪一过程占主要尚存在争议。岩浆中钒由稳定迁移状态到快速在特定区位超常富集过程中必然经历了岩浆或流体的温度、压力、酸碱度、氧逸度以及化学成分的变化,哪些因素占主导作用尚需确定。沉积

型钒矿还可能涉及到生物条件的影响。明确哪些因素以及地质-生物-化学过程(构造运动、水岩过程、生物过程等)导致钒快速富集以及确定不同类型钒矿富集所需条件是解决钒富集机理的关键环节。此外,赋存状态是钒富集成矿后的最终呈现形式,是解析钒富集过程的最终环节,现有研究因缺乏直观证据使得钒赋存状态的确定仍缺乏说服力。不同类型钒矿由于迁移过程、富集条件的不同导致最终赋存状态不同,富集条件和载体性质如何影响赋存形式也需要深入研究。

除理论研究外,在钒资源勘查和利用方面仍存在一定问题:(1)分选利用难度大。目前研究认为沉积型钒矿床钒主要以吸附、类质同象赋存在黏土矿物、有机质及硅酸盐矿物中,分选难度大,大规模钒资源不能得到有效利用。因此,建议重点对钒及其载体的物理、化学特性进行深入研究,以针对性建立分离技术,有效利用沉积型钒矿资源;(2)国内沉积型钒矿勘查力度有待提高,我国南秦岭成矿带湖北地区、扬子板块广西、湘西北、华夏板块赣北以华北克拉通陕西等地区广泛发育下寒武统黑色岩系,普遍富含有机质以及V、PGE、Mo等金属元素。然而,仅勘查有少数中-小型沉积型钒矿。如赣北-赣东北地区地处长江中下游成矿带中的九江多金属-非金属成矿亚带,区内广泛发育下寒武统荷塘组黑色岩系,是钒富集有利层位,具有较大的钒成矿潜力。同时,还富集一定钼、锌以及铀资源,呈现资源丰富和分布范围广的特点。然而,现有勘查工作仅涉及彭泽县一带,缺乏对区内开展综合勘查。因此,建议进一步加强对我国黑色岩系发育地区开展以钒为主多金属资源的综合勘查,对已发现沉积型钒矿进行成矿机制探讨和成矿规律总结,为钒资源勘查提供理论支撑。

致谢: 论文的完成得益于江西省地质局第十地质大队、彭泽县兴旺矿业有限公司各位同仁的支持和帮助,编辑和审稿人的悉心评阅,在此一并表示感谢。

注释:

- ① Kelley K D, Scott C T, Polyak D E, et al., 2017, Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply [R]. U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. U1–U36, <https://doi.org/10.3133/pp1802U>.

- ② EC, 2018. Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy [R]. European Commission, Brussels.
- ③ USGS, 2021. Vanadium data sheet in: Mineral Commodities Summaries [R]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>.
- ④ Parks H L, Jenkins M C, Zientek M L, 2017, Titanium-vanadium deposits hosted in mafic-ultramafic layered intrusions and massif anorthosite intrusions from around the world: U.S. Geological Survey data release [R].

References

- Bai Z J, Zhong H, Hu R Z, et al., 2021. World-Class Fe-Ti-V Oxide Deposits Formed in Feeder Conduits by Removing Cotectic Silicates[J]. *Economic Geology*, 116: 681–691.
- Bian L B, Schovsbo N H, Chappaz A, et al., 2021. Molybdenum-uranium-vanadium geochemistry in the lower Paleozoic Alum Shale of Scandinavia: Implications for vanadium exploration[J]. *International Journal of Coal Geology*: 239.
- Borozdin A P, Polekhovskii Y S, Bushmin, S A, et al., 2014. Age of metasomatism and ore formation in the Srednyaya Padma vanadium-precious metals-uranium deposit (Karelia, Baltic Shield) [J]. *Doklady Earth Sciences*, 454: 68–71.
- Bosi F, Altieri A, Cámara F, et al., 2020. Chromium-rich vanadate-oxy-dravite from the Tzarevskoye uranium–vanadium deposit, Karelia, Russia: a second world-occurrence of Al-Cr-V-oxy-tourmaline[J]. *Mineralogical Magazine*, 84: 797–804.
- Bowell R J, Davies A A, 2017. Assessment of supergene uranium-vanadium anomalies, Meob Bay deposit, Namibia[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 17: 101–112.
- Breit G, Wanty R B, 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis[J]. *Chemical Geology*, 91: 83–97.
- Cao J, Wang X, Tao J, 2019. Petrogenesis of the Piqiang mafic-ultramafic layered intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposit in Tarim Large Igneous Province, NW China[J]. *International Geology Review*, 61: 2249–2275.
- Charlier B, Namur O, Bolle O, et al., 2015. Fe-Ti-V-P ore deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites and related rocks[J]. *Earth-Science Reviews*, 141: 56–81.
- Chen G C, Zhang Q S, Kong W N, et al., 2011. Mineral Characteristics and Exploration Prospect of Vanadium Deposit of Lower Cambrian Black Rock Series in South Qinling East Segment[J]. *Northwestern Geology*, 4 (4): 50–57 (in Chinese with English abstract).
- Dang X E, Wei X H, Li X B, et al., 2018. Metallurgy on rare metals—W, Mo and V [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press.
- Devaraju T, Jayaraj K, Sudhakara T, et al., 2014. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of the V-Ti-bearing and chromiferous magnetite deposits hosted by Neoarchean Channagiri Mafic-Ultramafic Complex, Western Dharwar Craton, India: Implications for emplacement in differentiated pulses[J]. *Central European Journal of Geosciences*, 6 (4): 518–548.
- Ettler V, Jarošíková A, Mihaljevič M, et al., 2020. Vanadium in slags from smelting of African Pb-Zn vanadate ores: Mineralogy, extractability and potential recovery[J]. *Journal for Geochemical*

- Exploration, 218: 631 – 639 .
- Evans H T, Garrels R M, 1958. Thermodynamic equilibria of vanadium in aqueous systems as applied to the interpretation of the Colorado Plateau ore deposit[J]. *Geochemical Cosmochim Acta*, 15: 131 – 149 .
- Ganino C, Harris C, Arndt N T, et al., 2013. Assimilation of carbonate country rock by the parent magma of the Panzihua Fe-Ti-V deposit (SW China) : Evidence from stable isotopes[J]. *Geoscience Frontiers*, 4: 547 – 554 .
- Gongalsky B I, Krivolutskaya N A, Ariskin A A, et al., 2016. The Chineysky gabbro-norite-anorthosite layered massif (Northern Transbaikalia, Russia) : its structure, Fe-Ti-V and Cu-PGE deposits, and parental magma composition[J]. *Mineralium Deposita*, 51: 1013 – 1034 .
- Hu Y H, Sun W, Wang L, et al., 2015. Beneficiation of V-bearing stone coal and Ni-Mo ore in black shale series [M]. Changsha: Central South University Press.
- Huang F, Wang D H, Chen Y C, et al., 2020. An overview of over 100 years of research achievements and compilation of the first “Annals of Geology of Mineral Resources of China” [J]. *Acta Geologica Sinica*, 94 (1) : 1–17.
- Li Y Q, Li Z L, Chen H L, et al., 2012. Mineral characteristics and metallogenesis of the Wajilitag layered mafic-ultramafic intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposit in the Tarim large igneous province, northwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 49: 161 – 174 .
- Liu P P, Zhou M F, Chen W T, et al., 2014. Using Multiphase Solid Inclusions to Constrain the Origin of the Baima Fe-Ti-(V) Oxide Deposit, SW China[J]. *Journal of Petrology*, 55: 951 – 976 .
- Liu P P, Zhou M F, Ren Z, et al., 2016. Immiscible Fe and Silicic silicate melts in plagioclase from the Baima mafic intrusion (southwest China) : Implications for the origin of bimodal igneous suites in large igneous provinces[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 127: 211 – 230 .
- Liu Y, Liu G, Wang J, et al., 2017. Spatio-temporal variability and fractionation of vanadium (V) in sediments from coal concentrated area of Huai River Basin, China[J]. *Journal for Geochemical Exploration*, 172: 203 – 210 .
- Lu W H, Zhang Y N, Li Z P, 2019. Geological characteristics and genesis analysis of Xinquanbei vanadium deposit in Dunhuang city of Gansu Province [J]. *Mineral Exploration*, 10 (6) : 1389–1396.
- Luan Y, Song X Y, Chen L M, et al., 2014. Key factors controlling the accumulation of the Fe-Ti oxides in the Hongge layered intrusion in the Emeishan Large Igneous Province, southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 518 – 538 .
- Maier W D, 2015. Geology and Petrogenesis of Magmatic Ni-Cu-PGE-Cr-V Deposits : An Introduction and Overview// *Mineral Deposits of Finland*[M], 73–92.
- Moskalyk R R, Alfantazi A M, 2003. Processing of vanadium : a review[J]. *Minerals Engineering*, 16 (9) : 793 – 805 .
- Nadirov N K, Yergaliyeva A K, Kotova A V, 1984. Isolation of vanadium from petroleum of the kalamkas deposit using sulphonic acids[J]. *Petroleum Chemistry U. S. S. R.*, 24 (4) : 202 – 205 .
- Ouyang L M, Dai T G, You X J, 2010. Geology geochemical characteristics of V-Mo-Ni deposit in black shale series in Western Hunan[J]. *Gansu Metallurgy*, 32 (6) : 57 – 60 (in Chinese with English abstract).
- Pang K N, Li C, Zhou M F, et al., 2008a. Abundant Fe-Ti oxide inclusions in olivine from the Panzihua and Hongge layered intrusions, southwest China: Evidence for early saturation of Fe-Ti oxides in ferrobaltic magma[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156: 307 – 321 .
- Pang K N, Zhou M F, Lindsley D, et al., 2008b. Origin of Fe-Ti oxide ores in mafic intrusions: Evidence from the Panzihua intrusion, southwest China[J]. *Journal of Petrology*, 49: 295 – 313 .
- Peacock L C, Sherman M S, 2004. Vanadium (V) adsorption onto goethite (-FeOOH) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1723 – 1733 .
- Pêcher A, Arndt N, Jean A, et al., 2013. Structure of the Panzihua intrusion and its Fe-Ti-V deposit, China[J]. *Geoscience Frontiers*, 4: 571 – 581 .
- Qian Z Y, Wei Y H, 2019. Geological Characteristics and Analysis of Sources of Ore-bearing Rock Series of.
- Rosa D, Sandrin A, Nielsen T F D, et al., 2020. Petrography, geochemistry and magnetic susceptibility of the Isortoq Fe-Ti-V deposit, Isortoq Giant Dykes, South Greenland[J]. *GEUS Bulletin*, 44: 4626 .
- Sergeeva N E, Eremin N I, Dergachev A L, 2011. Vanadium mineralization in Ore of the vihanti massive sulfide base metal deposit, Finland[J]. *Geology*, 436 (6) : 800 – 803 .
- She Y W, Song X Y, Yu S Y, et al., 2015. Variations of trace element concentration of magnetite and ilmenite from the Taihe layered intrusion, Emeishan large igneous province, SW China: Implications for magmatic fractionation and origin of Fe-Ti-V oxide ore deposits[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113: 1117 – 1131 .
- Shellnutt J G, Wang K L, Zellmer G F, et al., 2011. Three Fe-Ti oxide orebearing gabbrogranitoid complexes in the Pan-Xi region of the Permian Emeishan large igneous province, southwest China[J]. *American Journal of Science*, 311: 773 – 812 .
- Shi Y, Wang Y W, Wang J B, et al., 2019. Petrogenesis and metallogenesis of the Yaxi gabbroic intrusion associated with Fe-Ti-V-P ores in eastern Tianshan, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 102 (B1) : 493–505.
- Song X Y, Qi H W, Hu R Z, et al., 2013. Formation of thick stratiform Fe-Ti oxide layers in layered intrusion and frequent replenishment of fractionated mafic magma: Evidence from the Panzihua intrusion, southwest China[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 712 – 732 .
- Stracek O, Mihaljević M, Křibek B, et al., 2014. Geochemistry and mineralogy of vanadium in mine tailings at Berg Aukas, northeastern Namibia[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 96: 180 – 189 .
- Tang Q Y, Li C S, Ripley E M, et al., 2021. Sr-Nd-Hf-O isotope constraints on crustal contamination and mantle source variation of three Fe-Ti-V oxide ore deposits in the Emeishan large igneous province[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292: 364 – 381 .
- Villanova-de-Benavent C, Torró L, Castillo-Oliver M, et al., 2017. Fe-Ti (-V) Oxide Deposits of the Kunene Anorthosite Complex (SW Angola) [J]. *Mineralogy and Thermo-Oxybarometry Minerals*, 7 (12) : 246 – 273 .

- Wang D C, Hou T, Wang M, et al., 2020. New constraints on the open magma chamber processes in the formation of giant Hongge Fe-Ti-V oxide deposit[J]. *Lithos*, 374-375: 105704.
- Wang K, Wang C Y, Ren Z Y, 2018. Apatite-hosted melt inclusions from the Panzhihua gabbroic-layered intrusion associated with a giant Fe-Ti oxide deposit in southwest China: Insights for magma unmixing within a crystal mush [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173: 1-14.
- Wang L, Zhang Q P, Sun W, 2017. Research on occurrence of vanadium in stone coal deposit at Loufanggou area, Shangluo city, Shanxi Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37 (z1): 29-35 (in Chinese with English abstract).
- Wang Q X, Ma H L, 2009. Status and prospects of V_2O_5 product research & production and China vanadium resources[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, (5): 47-50 (in Chinese with English abstract).
- Wanty R B, Goldhaber M B, 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks[J]. *Geochemical Cosmochim Acta*, 56: 1471-1483.
- Wen Z L, Zhao M, Li P T, 2021. Geological features and genesis of vanadium molybdenum deposit of black rock series in Northern Dabashan area of South Qinling[J]. *Northwestern Geology*, 54 (1): 100-108 (in Chinese with English abstract).
- Wu F, Qin T, Li X F, et al., 2015. First-principles investigation of vanadium isotope fractionation in solution and during adsorption[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 426: 216-224.
- Xing C, Wang C Y, Zhang M, 2012. Volatile and C-H-O isotopic compositions of giant Fe-Ti-V oxide deposits in the Panxi region and their implications for the sources of volatiles and the origin of Fe-Ti oxide ores[J]. *Science China Earth Sciences*, 55: 1782-1795.
- Yi Y, Pi D H, Jiang S Y, 2017. Occurrence, source and enrichment mechanism of silver in black shale-hosted Baiguoyuan Ag-V ore deposit, Hubei Province, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 183: 79-87.
- Zhang D Y, Zhang Z C, Huang H, et al., 2014. Platinum-group elemental and Re-Os isotopic geochemistry of the Wajilitag and Puchang Fe-Ti-V oxide deposits, northwestern Tarim Large Igneous Province[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 589-601.
- Zhang H Y, Su L, Qin H, 2020. Geochemistry and vanadium occurrence of the Dagoujing black shales, Inner Mongolia[J]. *Geoscience*, 36 (1): 321-332 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y B, Zhang Q, Cai Y, et al., 2015. The occurrence state of vanadium in the black shale-hosted vanadium deposits in Shangling of Guangxi Province, China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 34: 484-497.
- Zhao S R, 2017. Crystallography and mineralogy (the third edition) [M], Beijing: Higher Education Press.
- Zhao X X, 2020. Geological characteristics and genesis of vanadium deposit in yangjiashan mining area, Pengze County, Jiangxi Province[J]. *Mineral Resources*, 21: 82-83 (in Chinese with English abstract).
- Zhou M F, Robinson P T, Leshner C M, et al., 2005. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposits, Sichuan Province, southwest China[J]. *Journal of Petrology*, 46: 2253-2280.
- Zhou M F, Chen W T, Wang C Y, et al., 2013. Two stages of immiscible liquid separation in the formation of Panzhihua-type Fe-Ti-V oxide deposits, SW China[J]. *Geoscience Frontiers*, 4 (5): 481-502.
- Zhou X J, Li S Q, Wang G Y, 2019. Geological characteristics and metallogenic regularity of Vanadium Deposits in black rock series in northern Jiangxi Province[J]. *World Nonferrous Metals*, 22: 183-185 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Y H, Lin L, Wen C Q, et al., 2020. Study on the occurrence state of Ni-Mo-V from the poly-metallic layers in the Niutitang Formation[J]. *Mineralogy and Petrology*, 40 (4): 67-81 (in Chinese with English abstract).
- Zhu D, Lu L, Wei J Q, et al., 2018. Study of vanadium in early Cambrian black shales—A case study of the Tongshan mine, South China[J]. *Resources Environment & Engineering*, 32 (3): 473-480 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈高潮, 张清盛, 孔文年, 等, 2011. 南秦岭东段下寒武统黑色岩系钒矿成矿地质背景浅析[J]. *西北地质*, 4 (4): 50-57.
- 党晓娥, 魏新华, 李兴波, 等, 2018. 稀有金属冶金学——钨钼钒冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 胡岳华, 孙伟, 王丽, 等, 2015. 黑色岩系石墨钒矿和镍钼矿的选矿 [M]. 长沙: 中南大学出版社.
- 黄凡, 王登红, 陈毓川, 等, 2020. 百年勘查成果与成矿规律之集大成——首部《中国矿产地质志》研编阶段性进展概述. *地质学报*, 94 (1): 1-17.
- 逯文辉, 张愿宁, 李作鹏, 2019. 甘肃敦煌新泉北钒矿地质特征及成因浅析. *矿产勘查*, 10 (6): 1389-1396.
- 欧阳黎明, 戴塔根, 游先军, 2010. 湘西北黑色岩系中钒镍钼矿床地球化学特征研究[J]. *甘肃冶金*, 32 (6): 57-60.
- 钱振义, 韦忆涵, 2019. 彭泽县李家山钒矿床地质特征及含矿岩石物质来源分析[J]. *世界有色金属* (16): 160-161.
- 王丽, 张庆鹏, 孙伟, 2017. 陕西商洛石煤中钒的赋存状态与工艺矿物学研究[J]. *矿物学报*, 37 (z1): 29-35.
- 王秋霞, 马化龙, 2009. 我国钒资源和 V_2O_5 研究、生产的现状及前景[J]. *矿产保护与利用*, (5): 47-50.
- 温志亮, 赵民, 李普涛, 等, 2021. 南秦岭北大巴山地区黑色岩系型钒钼矿床地质特征及成因[J]. *西北地质*, 54 (1): 100-108.
- 张红雨, 苏犁, 秦红, 2020. 内蒙古大沟井寒武纪黑色页岩元素地球化学及钒赋存形式[J]. *现代地质*, 36 (1): 321-332.
- 赵珊茸, 王勤燕, 钟玉芳, 等, 2017. 结晶学及矿物学 (第三版) [M], 北京: 高等教育出版社.
- 赵鑫鑫, 2020. 江西省彭泽县阳家山矿区钒矿地质特征与成因浅析[J]. *矿产资源*, 21: 82-83.
- 周先军, 李淑琴, 王广友, 2019. 赣北地区黑色岩系钒矿地质特征及成矿规律[J]. *世界有色金属*, 22: 183-185.
- 周玉华, 林丽, 温春齐, 等, 2020. 贵州瓮安牛蹄塘组多金属矿层镍钼钒赋存状态研究[J]. *矿物岩石*, 40 (4): 67-81.
- 朱丹, 鲁力, 魏均启, 等, 2018. 寒武纪黑色页岩中钒赋存状态研究——以通山县钒矿为例[J]. *资源环境与工程*, 32 (3): 473-480.