

## 中国沉积型钒矿成矿规律与找矿方向\*

付雪瑞<sup>1</sup>, 徐林刚<sup>1\*\*</sup>, 丁建华<sup>2\*\*</sup>, 叶会寿<sup>2</sup>, 李雷<sup>3</sup>, 崔玉宝<sup>3</sup>, 门文辉<sup>3</sup>, 宁江超<sup>3</sup>

(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 3 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

**摘要** 钒矿是重要的战略性矿产资源, 广泛应用于冶金化工、航空航天及新能源电池等领域。中国钒矿床的类型主要为岩浆型和沉积型。其中, 沉积型钒矿占中国钒矿总储量的 87%, 多赋存于海相碳质页岩中, 空间分布规模巨大, 且多伴生 Mo、U、Co、Se 等金属元素, 是一种具有良好资源潜力的矿床类型。然而, 由于大型钒矿床少, 矿石品位低且开采成本高, 导致中国目前对沉积型钒矿的利用率不高。文章在系统收集前人工作成果的基础上, 总结了我国沉积型钒矿的时空分布规律, 并划分了塔里木地台北缘、扬子地台北缘和扬子地台东南缘 3 个成矿带。综合分析表明, 沉积型钒矿受特定时代地层、岩性组合和岩相古地理的共同控制, 丰富的物质来源、适宜的古地理环境和古海洋化学结构、以及强烈的生物作用是形成沉积型钒矿的关键。扬子地台周缘寒武纪扬子裂谷地带碳-硅-泥质页岩的岩石组合广泛发育, 具备良好的沉积型钒矿的找矿潜力。

**关键词** 地质学; 沉积型钒矿; 成矿规律; 矿床成因; 找矿方向; 中国  
**中图分类号**: P618.61 **文献标志码**: A

## Metallogenic regularity and prospecting area selection of sedimentary vanadium deposit in China

FU XueRui<sup>1</sup>, XU LinGang<sup>1</sup>, DING JianHua<sup>2</sup>, YE HuiShou<sup>2</sup>, LI Lei<sup>3</sup>, CUI YuBao<sup>3</sup>,  
MEN WenHui<sup>3</sup> and NING JiangChao<sup>3</sup>

(1 School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 Xi'an Northwest Research Institute of Nonferrous Metals Limited Company, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

### Abstract

Vanadium is an essential strategic metal widely used in metallurgy, aerospace, and new-energy battery industries. The vanadium deposits are mainly magmatic and sedimentary types in China. Sedimentary vanadium deposits take up 87% of the total reserves in China. Most of the sedimentary vanadium deposits occur in marine carbonaceous shales, which have broad spatial distribution and have many metals as by-products, such as Mo, U, Co, Se, etc.. This type of deposit is considered to have significant resource potential in the future. However, due to its small number of large deposits, low ore grade and high mining cost, the utilization of sedimentary vanadium ores in China has been subdued. Based on previous studies, this paper summarizes the spatial-temporal distribution of sedimentary vanadium deposits in China, and defines three sedimentary vanadium metallogenic belts: the north-

\* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41972072)和中国地质大学(北京)拔尖青年教师创新能力培养项目(编号:2-9-2019-051)的联合资助

第一作者简介 付雪瑞,男,1997年生,硕士研究生,地质工程专业。Email: freecugb@163.com

\*\* 通讯作者 徐林刚,男,1981年生,博士,副教授,从事矿床学与同位素地球化学研究。Email: xulingang@cugb.edu.cn

\*\* 通讯作者 丁建华,女,1969年生,博士,教授级高级工程师,从事矿产资源潜力评价研究。Email: dingzhazhan@163.com

收稿日期 2021-06-07;改回日期 2021-10-04。赵海杰编辑。

ern margin of the Tarim Platform, the northern margin of the Yangtze Platform and the southeastern margin of the Yangtze Platform. Comprehensive analysis shows that the formation of sedimentary vanadium deposits was jointly controlled by specific strata, lithology, and paleogeographic conditions. Abundant supply of ore-forming materials, suitable paleogeographic and paleoceanic redox conditions, and prosperous biological activities are key factors that lead to the formation of sedimentary vanadium deposits. The Cambrian carbonaceous, silicic muddy shales are widely occurred along the northern and southeastern margin of the Yangtze Platform and considered as a potential area for exploration of sedimentary vanadium deposits in China.

**Key words:** geology, sedimentary vanadium deposit, metallogenic regularity, genesis of ore deposit, prospecting direction, China

高纯度的钒具有延展性好、不易氧化、质量轻等特性,被广泛应用于航空航天、冶金化工、国防军工和新能源电池等领域(文友,1996;敖贵艳等,2014;崔文婧,2019;李鹏等,2021)。因而,钒被世界上许多国家,尤其是欧美等发达经济体列为关键金属(Schulz et al., 2017; European Commission, 2018)。中国是世界上最大的钒生产国,近十年来年产量持续占世界总产量的50%以上。据美国地质调查局统计,全球已探明的钒矿总金属储量为2200万t,主要分布在中国、俄罗斯、澳大利亚、南非、巴西、美国等地,其中中国钒矿总金属储量约为950万t,居世界第一位(Mineral Commodity Summaries, 2021)(图1)。

钒(V)是亲石元素,在自然界中具有多种化合价态(+2、+3、+4、+5)。钒在地壳中的分布比较分散,上地壳中钒的丰度为 $60 \times 10^{-6}$ ,钒在基性火山岩中普遍富集(约 $250 \times 10^{-6}$ ),但在酸性岩中较为亏损(约 $20 \times 10^{-6}$ )。目前发现的含钒矿物有156种(Kelley et al., 2017),且多与其他矿物共生或伴生产出(文友,1996;刘世友,2000;孙朝晖,2012;吴起鑫等,2016)。由于 $V^{3+}$ 的离子半径(0.061 nm)与 $Fe^{3+}$ (0.063 nm)相近,因此钒在自然界中以类质同象的形式广泛赋存在含铁矿物中。具有经济价值的含钒矿物主要产于钒钛磁铁矿、砂页岩型矿床、钒酸盐矿床以及少量的浅成低温热液型和斑岩型矿床中(Kelley et al., 2017)。目前,世界上已探明的钒资源量主要来源于钒钛磁铁矿(王秋霞等,2009;唐光荣等,2012)。

中国钒矿床的类型主要为沉积型,次为岩浆型。虽然沉积型钒矿在其他国家的利用率不高,但在中国沉积型钒矿资源非常丰富,约占钒矿总储量的87%(唐光荣等,2012;赵海燕,2014;胡洋等,2018;汪大亚,2020)。沉积型钒矿是指赋存于富有机质(>5%)和还原硫(>1%)的黑色碳质页岩中,通过沉积成矿作用形成于陆内和大陆边缘的海相

缺氧还原环境下的钒矿床,也称含钒石煤,常与Ni、Mo、U、P、S、Au、Ag、Ba、PGE等元素伴生产出(Desborough et al., 1979; Coveney et al., 1983; Coveney et al., 1992; Hatch et al., 1992; 漆明鉴, 1999; 孙朝晖, 2008; Kelley et al., 2017)。赋矿地层常因受到区域性构造作用影响而发生一定程度的变质作用,形成于碳质-泥质板岩或千枚岩赋存的沉积变质型钒矿,如甘肃大豁落钒矿、内蒙古大沟井钒矿和陕西夏家店金钒矿等(任涛等,2007;谢平军,2012;王东升,2017)。这一类钒矿的金属富集过程主要发生在成岩期(谢平军,2012;陈明辉等,2012;孙宝峰,2012;王东升,2017;郝仁红等,2019),因此,文章将沉积变质型钒矿床统一归为沉积型钒矿床。

目前针对中国沉积型钒矿的研究工作多集中于单个矿床或单一成矿区带,缺乏对区域性成矿规律进行系统的总结,因此一定程度上制约了这类矿床找矿勘查工作的部署。文章在前人工作的基础上,通过系统梳理已有资料,划分出中国3个沉积型钒矿成矿带,通过系统总结各成矿带的地质特征、时空分布规律、矿床成因和成矿规律,并进一步总结了控矿因素和成矿模型,旨在为中国沉积型钒矿的找矿勘查工作部署提供科学依据。

## 1 中国沉积型钒矿资源禀赋

中国沉积型钒矿资源禀赋较一般,与岩浆型钒钛磁铁矿比,中国沉积型钒矿具有如下特点:

### (1) 总储量大,但矿石品位低

碳质页岩赋存的钒矿床是沉积型钒矿的主体(段炼等,2006;刘景槐等,2010;张一敏等,2015;高永璋,2019)。沉积型钒矿总储量虽然大,但矿石品位变化较大,一般在0.1%~2%之间,品位大于1%的富钒矿石仅占14%(张爱云等,1987;朱燕等,2006;

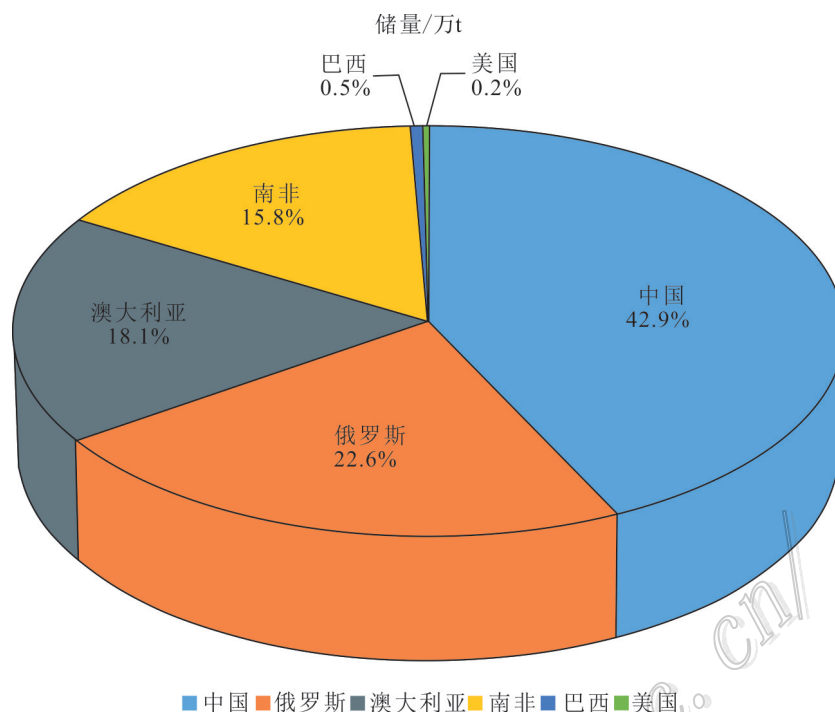


图1 世界主要国家2020年钒储量分布(引自美国地质调查局 Mineral Commodity Summaries, 2021)

Fig.1 Global vanadium reserves of major countries in 2020 (Data form United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2021)

赵海燕,2014)。

#### (2) 分布广泛,但大型矿床少

沉积型钒矿资源分布广泛,根据“全国矿产资源潜力动态评价”项目中关于中国钒矿的统计,中国沉积型钒矿共277处,分布在贵州、湖南、湖北、陕西等17个省(自治区)。矿床分布数量最多的省份为贵州

省(60个),其次为湖北省(45个)和湖南省(31个)(图2)。虽然沉积型钒矿为数众多,但多为小型矿床和伴生矿床,缺少中-大型矿床。目前已报道的大型矿床仅10个,主要分布在湖南、河南、陕西、贵州等地;中型矿床58个,以湖南、湖北、贵州、陕西等地居多,其余均为小型矿床及矿点、矿化点(表1)。

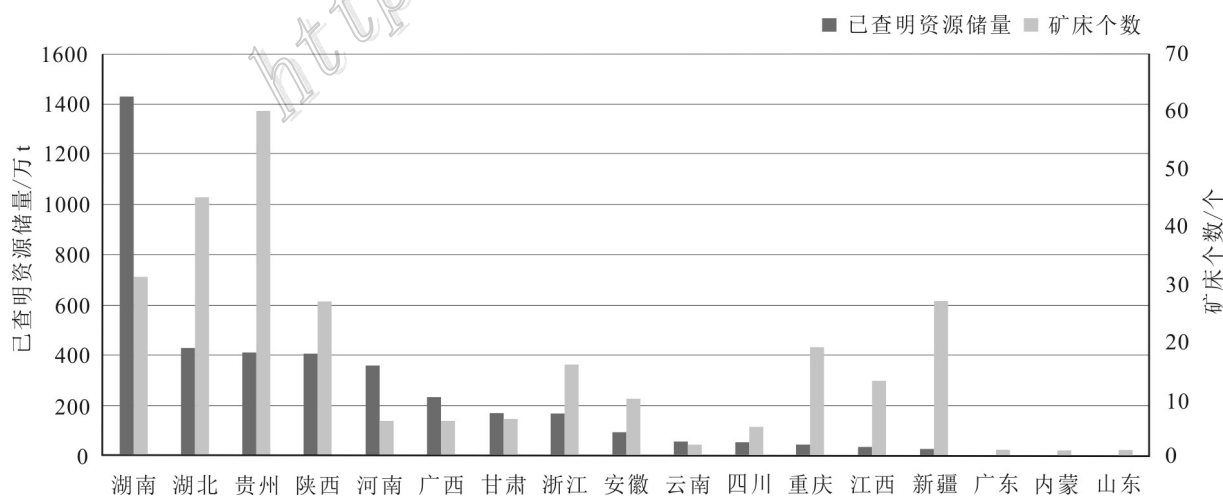


图2 中国主要省份沉积型钒矿已查明资源储量和矿床数量柱状图

Fig. 2 Histogram of identified reserves & resources and numbers of sedimentary vanadium deposits in major Provinces in China

表 1 中国中型及以上沉积型钒矿

Table 1 Medium size and above sedimentary vanadium deposits in China

| 矿床名称         | 矿种(包括伴生矿种) | 成矿时代 | 规模 | 地区       |
|--------------|------------|------|----|----------|
| 石槽沟钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 大型 | 河南淅川县    |
| 大桥-上集钒矿      | 钒          | 寒武纪  | 大型 | 河南内乡-淅川县 |
| 岳阳县新开塘钒石煤矿   | 钒、石煤       | 寒武纪  | 大型 | 湖南岳阳县    |
| 鲁冲-铁溪钒石煤矿    | 钒、石煤       | 寒武纪  | 大型 | 湖南会同县    |
| 古丈县岩头寨钒矿     | 钒          | 寒武纪  | 大型 | 湖南古丈县    |
| 上林县大丰钒矿      | 钒、石煤       | 泥盆纪  | 大型 | 广西南宁市上林县 |
| 方山口钒、磷矿      | 钒、磷        | 寒武纪  | 大型 | 甘肃敦煌县    |
| 注溪钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 大型 | 贵州岑巩县    |
| 千家坪钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 大型 | 陕西商南县    |
| 丁家坞磷矿        | 磷、石煤、钒     | 寒武纪  | 大型 | 浙江常山县    |
| 石山石煤矿        | 石煤、钒       | 寒武纪  | 中型 | 安徽黟县     |
| 兰田石煤矿        | 石煤、钒       | 寒武纪  | 中型 | 安徽休宁县    |
| 田坝钼钒矿        | 钒、钼        | 二叠纪  | 中型 | 重庆巫溪县    |
| 西簧钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 河南淅川县    |
| 庙嘴钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 河南淅川县    |
| 曹程钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北安陆市    |
| 东山钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北崇阳县    |
| 正源岭钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北崇阳县    |
| 石坳金钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北崇阳县    |
| 小源冲钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北崇阳县    |
| 杨家堡石煤钒矿      | 石煤、钒       | 寒武纪  | 中型 | 湖北丹江口市   |
| 走马坪钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北鹤峰县    |
| 罗圈坝硫铁矿       | 硫铁、钼、石煤、钒  | 二叠纪  | 中型 | 湖北利川市    |
| 狮古尖钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北通城县    |
| 白果园银钒矿       | 银、钒、磷、硒    | 震旦纪  | 中型 | 湖北兴山县    |
| 青马池钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北郧县     |
| 何家堰钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北郧县     |
| 青木沟钒矿        | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北郧县     |
| 大柳钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖北郧县     |
| 宁乡县天井冲温冲钒石煤矿 | 钒、石煤       | 寒武纪  | 中型 | 湖南宁乡县    |
| 桃源县钟家铺钒矿     | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖南桃源县    |
| 桃源县王家坪钒石煤矿   | 钒、石煤       | 寒武纪  | 中型 | 湖南桃源县    |
| 泥江口钒石煤矿      | 钒、石煤       | 寒武纪  | 中型 | 湖南益阳市    |
| 大福坪钒石煤矿      | 钒、石煤       | 寒武纪  | 中型 | 湖南安化县    |
| 110 钒矿       | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖南溆浦县    |
| 古者钒矿         | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖南吉首市    |
| 永顺县朗溪钒矿      | 钒          | 寒武纪  | 中型 | 湖南永顺县    |
| 凤凰县塘垅钒锰矿     | 钒、锰        | 南华纪  | 中型 | 湖南凤凰县    |
| 全州县纳福钒矿      | 钒、石煤       | 寒武纪  | 中型 | 广西桂林市全州县 |
| 全州县七星钒矿      | 钒、石煤       | 寒武纪  | 中型 | 广西桂林市全州县 |

续表 1

Continued Table 1

| 矿床名称          | 矿种(包括伴生矿种) | 成矿时代    | 规模 | 地区    |
|---------------|------------|---------|----|-------|
| 七角井子钒矿        | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 甘肃肃北县 |
| 大豁落钒矿         | 钒、铂族       | 寒武纪     | 中型 | 甘肃肃北县 |
| 小河山钼钒矿        | 钒、钼        | 寒武纪     | 中型 | 贵州瓮安县 |
| 构皮滩钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州余庆县 |
| 两路口马度坪钒矿      | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州镇远县 |
| 江古钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州镇远县 |
| 箐口钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州金沙县 |
| 翁会钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州江口县 |
| 中寨钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州镇远县 |
| 大河边钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州天柱县 |
| 南哨钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 贵州台江县 |
| 瓦屋乾溪锰钒矿       | 钒、锰        | 新近纪     | 中型 | 贵州铜仁市 |
| 沙沟钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西岚皋县 |
| 湘河大泉钒矿        | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西商南县 |
| 汪家店钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西商南县 |
| 穆家河钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西商南县 |
| 吕东沟钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西山阳县 |
| 夏家店金钒矿        | 钒、金        | 寒武纪     | 中型 | 陕西山阳县 |
| 薛家庄钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西山阳县 |
| 鱼洞地区钒矿        | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西山阳县 |
| 中村钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 陕西山阳县 |
| 万源大河蒲家坝-隔档溪钒矿 | 钒          | 震旦纪     | 中型 | 四川达州市 |
| 平台山钒矿         | 钒、磷        | 寒武纪     | 中型 | 新疆哈密市 |
| 大水西钒矿         | 钒、锌、钼、钴    | 寒武纪     | 中型 | 新疆哈密市 |
| 伍家寨钒矿         | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 云南屏边县 |
| 马卫钒矿          | 钒          | 寒武纪     | 中型 | 云南屏边县 |
| 上市钒石煤矿        | 钒、石煤、磷     | 寒武纪     | 中型 | 浙江安吉县 |
| 安仁石煤钒矿        | 石煤、钒、磷     | 震旦纪—寒武纪 | 中型 | 浙江建德市 |

注:大型钒矿( $V_2O_5 \geq 100$  万 t),中型钒矿( $V_2O_5$  10~100 万 t)。

### (3) 开采成本高,提钒工艺有待完善

目前中国工业利用的钒仍主要来源于钒钛磁铁矿,其中钒矿作为副产品开发利用,成本比较低。由于沉积型钒矿中钒的赋存状态较复杂且价态较多(+3、+4、+5),因此存在选冶成本高、钒回收率低的问题(刘超等,2014)。此外,沉积型钒矿中除含有钒以外,往往伴生产出Ni、Mo、U、P、S、Pb等元素,这些元素品位较低,难以综合利用,不仅造成了资源浪费,同时会对环境造成污染(刘志逊等,2016)。

## 2 中国沉积型钒矿时空分布

### 2.1 中国沉积型钒矿成矿时代

中国沉积型钒矿在中元古代以来的各个时期均有产出(图3),其中最主要的成矿时期为寒武纪,大约有81%的钒矿及90%的储量形成于这一时期;其次为震旦纪和二叠纪,矿床数占比分别为5%和4%,储量均在2%左右;志留纪的矿床数量占比约为4%,但均为小型矿床,储量占比不足1%;泥

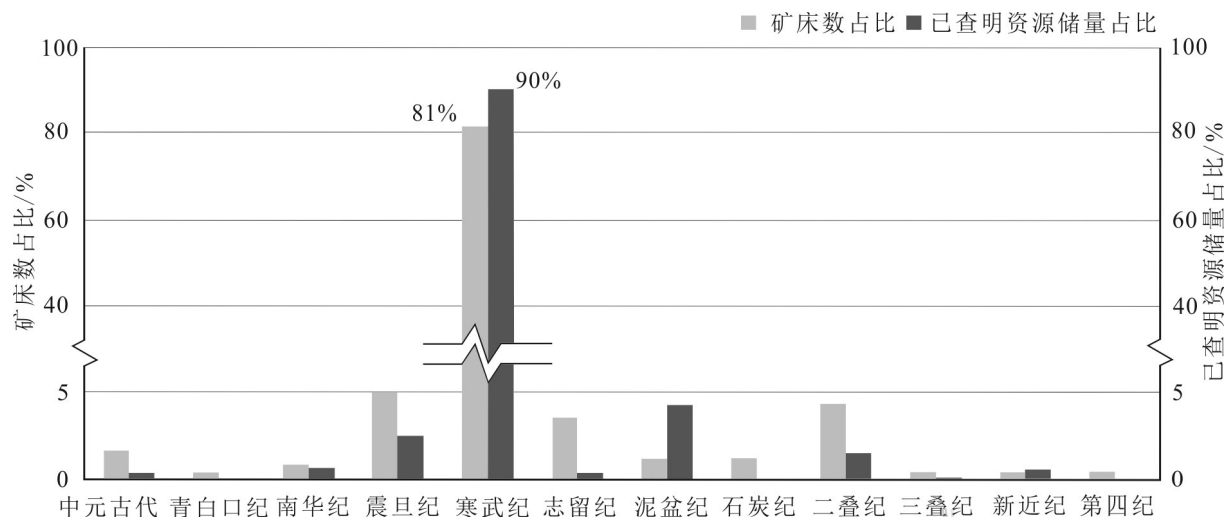


图3 不同地质历史时期中国沉积型钒矿矿床数量和已查明资源储量分布

Fig. 3 Proportion of frequency and identified reserves/resources of sedimentary vanadium deposits in China through Earth's history

盆纪的钒矿床数占比虽然仅为1%,但储量占比约为4%。

碳质页岩中的金属富集过程与表生过程以及生物过程密切相关(蒋凯琦等,2010)。地球自形成以来,其表生环境经历了阶段式增氧过程(Scott et al., 2008; Alcott et al., 2019)。第一次大氧化事件(GOE)发生在距今约2.4~2.2 Ga的古元古代时期,大气中的氧气从微量水平上升到现在大气水平(PAL)的 $10^{-5}$ 以上,在此之前,整个地球都处于缺氧环境(Alcott et al., 2019; 徐林刚,2020)。第二次为新元古代地球氧化事件(NO<sub>2</sub>E),发生在距今约0.8~0.54 Ga的成冰纪和埃迪卡拉纪,这一时期大气中的氧气进一步升高,到寒武纪早期大气圈中的氧可能已经达到现在大气水平(Chen et al., 2015),新元古代地球大氧化事件引发深海发生局部或间歇性氧化,导致局部缺氧沉积盆地广泛发育(Och et al., 2012)。古生代大氧化事件(POE)导致海水进一步被氧化,形成类似于现在海洋的整体氧化状态(Alcott et al., 2019)(图4)。钒是氧化还原敏感元素,但中国沉积型钒矿集中发育在寒武纪,与地球表生环境的氧化过程并不完全对应,说明除了地球表生环境以外,可能还有其他因素(如生物作用、成岩过程)对钒矿的成矿过程产生重要影响。

## 2.2 中国沉积型钒矿空间分布规律

中国沉积型钒矿主要分布在环扬子地台地区以及塔里木地台(图5),文章在中国成矿区带划分方案

的基础上(徐志刚等,2008),结合中国沉积型钒矿空间分布规律特点,将中国沉积型钒矿划分为3个主要成矿带,即塔里木地台北缘钒成矿带、扬子地台北缘钒成矿带、扬子地台东南缘钒成矿带(图5)。

### 2.2.1 塔里木地台北缘钒成矿带

塔里木地台北缘钒矿带主要分布在甘肃北部、新疆西部和东部地区(图5)。钒多与P、Fe、Ba、U、Co和石墨伴生产出。成矿带内海西期岩浆活动频繁,构造发育。塔里木地台北缘东部的钒矿赋矿地层主要为下寒武统双鹰山组,西部的赋矿层位主要为下寒武统萨尔布拉克组和玉尔吐斯组,形成环境均为滨海-浅海相沉积。含矿岩系一般为发育浅变质作用的碳硅质板岩、粉砂质板岩组合。典型的矿床包括阿克苏地区的阔西塔西钒磷矿和苏盖提布拉克钒矿(李长虎,2015;黄莉莉,2015;万初发等,2017;邢庆军,2020),新疆哈密地区的大水西钒矿和平台山钒矿(李卫东等,2013a; 2013b; 彭明鸿,2018;邹振林,2019),以及甘肃七角井子钒矿、大豁落钒矿、五一山钒矿、新泉北钒矿、塔水井东钒矿、红柳河北钒矿、甜水井西钒矿等(樊新祥,2010;张愿宁等,2020)。

此外,塔里木北缘另有少量沉积型钒矿赋存在下石炭统白鱼山组中,含矿岩系为铁质砂岩或细砂岩、凝灰质灰岩组合的滨海-浅海相陆源碎屑沉积建造。典型的矿床为新疆哈密地区鱼峰铁钒矿,该矿床以铁为主,全铁含量一般为24%~39%,钒作为伴生元素产出, $V_2O_5$ 的品位在0.20%~0.39%之间(赵

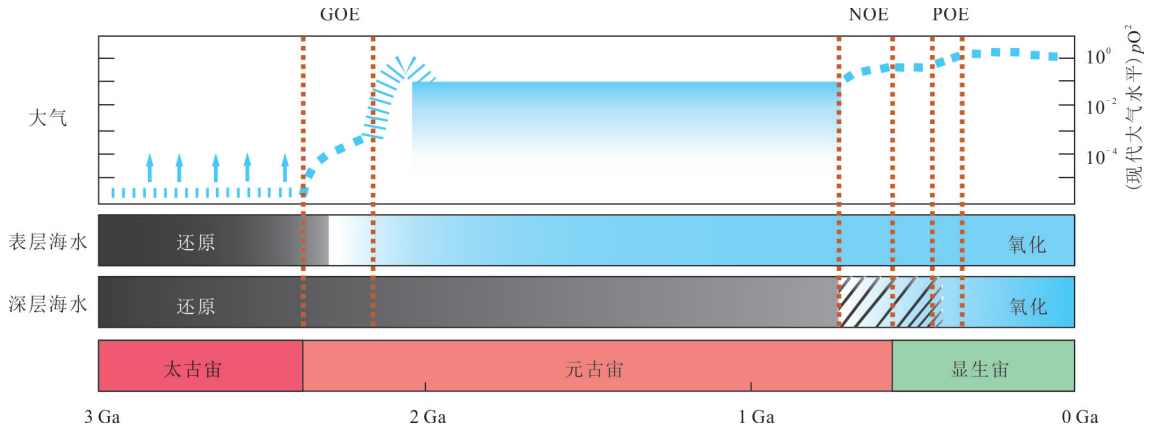


图4 地质历史时期中大气圈-水圈氧化状态(据 Alcott et al., 2019)

GOE—全球大氧化事件;NOE—新元古代大氧化事件;POE—古生代大氧化事件;虚线表示氧化事件经历的时间  
蓝色箭头表示太古宙晚期可能有氧气的吸入;蓝色方框表示从太古宙晚期到元古宙早期和从元古宙晚期到显生宙早期的过渡  
Fig. 4 Oxygenation condition of atmosphere and hydrosphere through Earth's history (after Alcott et al., 2019)  
GOE—Global oxygenation event; NOE—Neoproterozoic oxygenation event; POE—Paleozoic Oxygenation event; Dashed lines denote duration interval of oxygenation events  
The blue arrows denote possible “whiffs” of O<sub>2</sub> in the Late Archaean; The blue boxes indicate the transitions from the Late part of the Archaean to the Early Proterozoic and from the Late Proterozoic to the early Phanerozoic

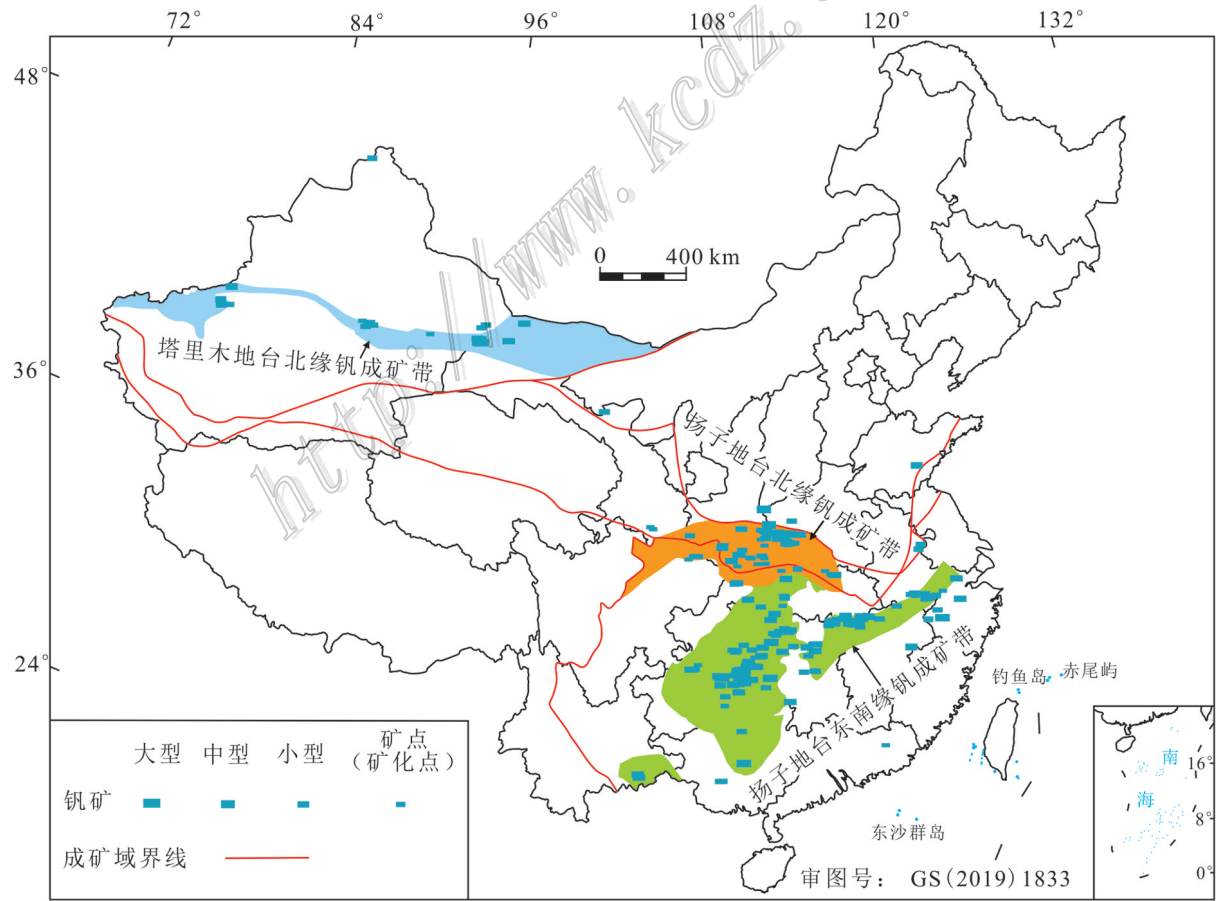


图5 中国沉积型钒矿空间分布图(成矿域引自徐志刚等,2008)

Fig. 5 Spatial distribution of sedimentary vanadium deposits in China (the borders of metallogenic domains are after Xu et al., 2008)

献丽等,2013)。塔里木地台北缘典型沉积型矿床地质特征见表2。

### 2.2.2 扬子地台北缘钒成矿带

扬子地台北缘钒矿带主要分布在陕西南部、河南西部以及湖北北部等地区,该成矿带钒矿资源丰富,已查明的资源储量约占中国沉积钒矿总资源量的1/3。成矿时代主要为青白口纪、震旦纪和寒武纪,其中,青白口纪和震旦纪的代表性矿床包括河南黄土岭钒矿和陕西花坝矿区钒铜矿。

扬子地台北缘的沉积型钒矿主要形成于寒武纪,该时期形成的钒矿的主要赋矿地层为下寒武统水沟口组和庄子沟组,含矿岩系为一套碳质、硅质和泥质岩的岩石组合,通常伴生Au、Ag、P、S、Ba、Cu等矿产。在陕西省山阳-丹凤-商南一带,下寒武统水沟口组沿着扬子地台北缘呈东西向发育,长达100 km,水沟口组矿化连续,发育了包括石槽沟钒矿、千家坪钒矿和中村钒矿等大型钒矿床在内的数十个钒矿床(张贵山等,2002;张卫敏

等,2007;张复新等,2009;李玫等,2009;朱红周等,2010a;2010b;韩天成等,2015;徐林刚等,2021a)(表3)。随着找矿勘查工作的持续推进,一些新的钒矿床被陆续发现,如陕西省山阳县吕东沟钒矿。湖北省西北部大量沉积型钒矿均赋存于庄子沟组,庄子沟组实际上是陕西南部水沟口组的东延部分,发育了包括青木沟钒矿、大柳钒矿、杨家堡钒矿在内的多个中型矿床(任明等,2009;朱培辉,2011;门道改等,2011;于洋等,2012;任明等,2012;徐志涛等,2018)(表3)。

### 2.2.3 扬子地台东南缘钒成矿带

扬子地台东南缘钒矿带是中国最大的钒成矿带,在云南、广西、四川、重庆、贵州、湖南、湖北、江西、安徽、浙江等省区均有发育。空间上呈狭长的北东向带状分布,延伸长达1500 km。扬子地台东南缘钒成矿带和北缘成矿带在湖北省境内交汇。与扬子地台北缘成矿带受到华北地台和扬子地台碰撞挤压导致成矿带宽度较小不同,扬子地台东南缘成矿带

表2 塔里木地台北缘钒成矿带典型矿床地质特征

Table 2 Geological features of typical sedimentary vanadium deposits on the northern margin of the Tarim Platform

| 对比项目    | 鱼峰铁钒矿          | 大水西钒矿                       | 七角井子钒矿                 | 平台山钒矿                     | 阔西塔西磷钒矿             | 苏盖提布拉克钒矿            |
|---------|----------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| 矿床规模    | 小型             | 中型                          | 中型                     | 中型                        | /                   | 小型                  |
| 品位/%    | 0.3            | 0.6                         | 0.8                    | 0.6                       | /                   | /                   |
| 赋矿地层    | 下石炭统白鱼山组       | 下寒武统双鹰山组                    | 下寒武统双鹰山组               | 下寒武统双鹰山组                  | 下寒武统萨尔布拉克组          | 下寒武统玉尔吐斯组           |
| 含矿岩系    | 细砂岩、凝灰质灰岩和铁质砂岩 | 碳质板岩、石墨硅质板岩和泥质板岩            | 碳-硅质板岩、灰岩              | 碳-硅质板岩、粉砂质板岩              | 碳-硅质岩、粉砂质泥岩         | 含磷结核的碳-硅-泥质岩、白云岩    |
| 矿体形态    | 层状、似层状和透镜状     | 层状、似层状和透镜状                  | 层状、似层状                 | 层状、似层状                    | 层状                  | 层状                  |
| 主要矿石矿物  | 磁铁矿和钛铁矿        | 含钒绢云母、钒电气石、钒石榴子石以及褐铁矿等      | 含钒绢云母、钒电气石、钒石榴子石以及褐铁矿等 | 含钒绢云母、钒白云母、高岭石、钒电气石以及褐铁矿等 | 铁铝氧化物、云母类及黏土矿物等     | 含钒云母、伊利石以及褐铁矿等      |
| 结构构造    | 细粒砂状结构,块状及层状构造 | 显微鳞片变晶结构,条带状构造              | 显微变晶结构和变余泥质结构,板状构造     | 粉砂质结构,板状构造                | 泥质结构,显微鳞片结构,层状、块状构造 | 泥质结构、胶状结构,块状、条带状构造  |
| 钒的赋存状态  | 胶体形式存在         | 类质同象和钒独立矿物                  | 类质同象和钒独立矿物             | 类质同象                      | 类质同象                | 类质同象                |
| 矿区内岩浆活动 | 岩浆活动发育         | 岩浆活动发育                      | 岩浆活动发育                 | 岩浆活动发育                    | 岩浆活动不发育             | 岩浆活动不发育             |
| 成矿环境    | 滨海-浅海沉积环境      | 浅海沉积还原环境                    | 浅海沉积还原环境               | /                         | 滨海-浅海沉积还原环境         | 滨海-浅海陆棚相沉积还原环境      |
| 伴生元素    | Fe、Ti、S、P等     | Ti、Zn、Co、Mo等                | Mo、W、Ni、Pb、Zn、Cu、Co等   | Fe、Cu、Mo、Ni、Co、Zn等        | P、Fe等               | P、Fe、Ba等            |
| 资料来源    | 赵献丽等,2013      | 李卫东等,2013a; 2013b; 彭明鸿,2018 | 樊新祥,2010               | 邹振林,2019                  | 李长虎,2015; 邢庆军,2020  | 黄莉莉,2015; 万初发等,2017 |

注:“/”代表未查到相关数据。

表3 扬子地台北缘钒成矿带典型矿床地质特征

Table 3 Geological features of typical sedimentary vanadium deposits on the northern margin of the Yangtze Platform

|         |                         |                                       |                                       |                       |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 对比项目    | 中村钒矿                    | 千家坪钒矿                                 | 青木沟钒矿                                 | 大柳钒矿                  |
| 矿床规模    | 中型                      | 大型                                    | 中型                                    | 中型                    |
| 品位/%    | 0.9                     | 1.0                                   | 0.9                                   | 0.9                   |
| 赋矿地层    | 下寒武统水沟口组                | 下寒武统水沟口组                              | 下寒武统庄子沟组                              | 下寒武统庄子沟组              |
| 含矿岩系    | 含结核的碳-硅-泥质板岩            | 含结核的碳-硅-泥质岩                           | 碳-硅质板岩、粉砂质板岩、泥质岩                      | 碳-硅质板岩、粉砂质板岩、泥质岩      |
| 矿体形态    | 层状、似层状                  | 层状、似层状                                | 层状、似层状                                | 层状、似层状                |
| 主要矿石矿物  | 高岭石、水云母、绢云母等            | 钒云母、伊利石、黄铜矿、蓝铜矿、钒钛铁矿等                 | 高岭石、水云母、钡钒云母、钙钒榴石等                    | 高岭石、水云母、钡钒云母、钙钒榴石等    |
| 结构构造    | 泥质结构、隐晶质结构,板状构造         | 泥质结构、粉砂质结构,板状构造                       | 显微鳞片变晶结构,细脉浸染状构造、板状构造                 | 显微鳞片变晶结构、泥质结构,层状、板状构造 |
| 钒的赋存状态  | 类质同象                    | 类质同象                                  | 类质同象和钒独立矿物                            | 类质同象和钒独立矿物            |
| 矿区内岩浆活动 | 岩浆活动不发育                 | 岩浆活动不发育                               | 岩浆活动不发育                               | 岩浆活动不发育               |
| 成矿环境    | 滞留深海沉积还原环境,有热水的参与       | 深水-半深水的缺氧沉积还原环境,并有热水的参与               | 半封闭的宁静浅海缺氧还原环境并有热水和生物作用参与             | 浅海盆地相滞留缺氧环境           |
| 伴生元素    | Au、Ag、Ni、Mo、Ba、Cu、Zn、U等 | Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Sb、Ni、Co、PGE等          | Cu、Mo、U、Co、P等                         | Mo、Cu、Pb、Cr、Ni等       |
| 资料来源    | 张卫敏等,2007;李玫等,2009      | 张贵山等,2002;朱红周等,2010a;2012b;徐林刚等,2021a | 任明等,2009;朱培辉,2011;姜晓疆等,2012;姜晓疆等,2016 | 门道改等,2011;于洋等,2012    |

富钒层位宽度达数百千米,造就了该成矿带巨大的资源潜力,该成矿带目前已查明的钒矿资源储量占全国总资源量的1/2以上。成矿时代以寒武纪为主,少数为中元古代、南华纪、震旦纪、志留纪、泥盆纪、二叠纪、三叠纪、新近纪以及第四纪。其中,寒武系钒主要赋存在泥质、硅质、碳质页岩中,钒多与Mo、U、P、Ni、Ag、Se、Co、Ba等共生(Xu et al., 2013; Pi et al., 2013; Gao et al., 2018)(表4)。

3 中国沉积型钒矿研究现状

中国沉积型钒矿主要赋存于黑色碳质页岩(石煤)中,碳质页岩通常是由低等菌类、藻类生物死亡后,在浅海还原环境下形成的(Arthur et al., 1994; 孙朝晖, 2012; 汪大亚, 2020)。钒既是氧化还原敏感元素(如Mo、U、Co等)又是生命敏感元素(如P、Ba、Ni等)(Baranova et al., 2012),因此,富钒碳质页岩对反演地球系统中水圈-生物圈-大气圈的协同演化过程具有重要意义(陈南生等, 1982; 范德廉等, 1991; 李胜荣等, 2000; Mao et al., 2002; Jiang et al., 2006; Xu et al., 2013; 徐林刚等, 2014; 2020)。目前,关于沉积型钒矿的研究主要集中在钒的赋存

状态、控矿因素和矿床成因3个方面。

3.1 钒的赋存状态

沉积型钒矿中钒的赋存状态比较复杂,普遍认为沉积型钒矿中钒的富集形式主要有3种:赋存于有机物质中、赋存于黏土矿物中、以及以含钒的独立矿物存在(张爱云等, 1987),其中含钒的独立矿物常发育在受岩浆或热液作用影响的局部地区,如湖北青木沟钒矿和大柳钒矿中产出的钙钒榴石,甘肃七角井子钒矿中产出的磷钙钒矿等(任明等, 2009; 樊新祥, 2010; 门道改等, 2011)。

卢家烂等(1999)采用中子活化分析、电子探针和质子激发X射线方法对湖北兴山白果园银钒矿开展研究,认为其钒以类质同象形式赋存在黏土矿物中,另有极少量钒以有机结合物的形式存在,未发现独立含钒矿物存在。张卫敏等(2007)通过对扬子地台北缘中村钒矿岩石学和钒矿石溶解实验研究发现,钒同样以类质同象的形式存在于水云母和高岭石等黏土矿物中。李玫等(2009)、王立社(2009)、朱红周等(2010a)通过对扬子地台北缘不同钒矿的物相分析、电子探针和X射线衍射分析得出相似的结论,认为以类质同象和吸附状态存在于黏土矿物中是钒最主要的存在形式。在物相分析、X射线衍射和电子探

表 4 扬子地台东南缘典型沉积型钒矿地质特征

Table 4 Geological features of typical sedimentary vanadium deposits on the southeastern margin of the Yangtze Platform

| 对比项目    | 白果园<br>银钒矿             | 注溪钒矿                                        | 东方红红<br>岩坡钒矿             | 古者钒矿                | 铜门钒矿            | 云南马卫<br>钒矿         | 郭村钒矿       | 大丰钒矿                  |
|---------|------------------------|---------------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|------------|-----------------------|
| 矿床规模    | 中型                     | 大型                                          | 小型                       | 中型                  | 小型              | 中型                 | 小型         | 大型                    |
| 品位/%    | 1.0                    | 0.9                                         | /                        | 0.9                 | 0.9             | 0.9                | 0.8        | 1.1                   |
| 赋矿地层    | 震旦系陡山沱组                | 震旦纪留茶坡组和下寒武统九门冲组                            | 下寒武统木昌组                  | 下寒武统牛蹄塘组            | 下寒武统王音铺组        | 下寒武统浪木桥组           | 下寒武统荷塘组    | 泥盆纪塘丁组                |
| 含矿岩系    | 碳质页岩、泥质白云岩             | 碳-硅质粉砂岩、泥质岩                                 | 碳-硅-泥质岩                  | 碳-硅-泥质岩             | 碳-硅-泥质岩         | 碳-硅-泥质岩            | 碳-硅-泥质岩    | 碳-硅-泥质岩               |
| 矿体形态    | 层状、似层状                 | 层状、似层状和透镜状                                  | 层状、似层状                   | 层状、似层状              | 层状、似层状          | 层状、似层状             | 层状、似层状     | 层状、似层状                |
| 主要矿石矿物  | 高岭石、钒水云母、电气石、石榴子石和褐铁矿等 | 高岭石、云母类矿物和氧化铁                               | 高岭石、水云母等                 | 高岭石、水云母等            | 云母类矿物           | 云母类矿物              | 云母类矿物      | 水云母等                  |
| 结构构造    | 泥质结构,纹层构造              | 粉砂质结构、显微鳞片状结构,层状构造                          | 泥质结构,层状、板状构造             | 泥质结构、显微鳞片结构,层状、板状构造 | 泥质结构,页理构造       | 泥质、粉砂质结构,板状构造      | 泥质结构,板状构造  | 泥质结构,板状构造             |
| 钒的赋存状态  | 类质同象                   | /                                           | /                        | 类质同象                | /               | /                  | 类质同象       | /                     |
| 矿区内岩浆活动 | /                      | 岩浆活动发育                                      | /                        | 岩浆活动不发育             | 岩浆活动较发育         | 岩浆活动较发育            | 岩浆活动较发育    | 岩浆活动较发育               |
| 成矿环境    | 浅水陆棚沉积还原环境,有热水的参与      | 深海缺氧还原环境,有热液参与                              | 断陷盆地边缘斜坡相沉积还原环境,有生物作用的参与 | 海相盆地缺氧还原沉积环境,有热水的参与 | 海湾相-泻湖相静水沉积还原环境 | 宁静浅海盆地下的滞流缺氧沉积还原环境 | 滞流缺氧沉积还原环境 | 浅海槽盆相缺氧沉积还原环境         |
| 伴生元素    | Ag、Co、Ni、Pb、Zn 等       | U、Mo、Ni 等                                   | Ag、Co、Mo、Ni 等            | Ag、Co、Mo、Ni 等       | U、Mo、Ni、Cu 等    | Ag 等               | /          | Al、Fe、Ti 等            |
| 资料来源    | 陈超等, 1986;李方会等, 2014   | 陆国章, 2013; 陈德荣等, 2014;刘德华等, 2016; 刘文等, 2019 | 刘金山, 1989                | 郭素雄等, 2019          | 熊玉生等, 2009      | 王栋等, 2013          | 蔡连友等, 2012 | 雷英凭等, 2005;蒙永松等, 2009 |

注:“/”代表未查到相关数据。

针的基础上,李赛赛(2012a)发现扬子地台北缘南秦岭地区下寒武统黑色页岩中钒的赋存状态除了以类质同象的形式存在于水云母矿物中以外,还以胶体状态存在于V-Fe络合物中,以及以集合体的形式存在于V-Ti氧化物中。李卫东等(2013b)通过粒度分析、物相分析、电子探针和X射线衍射分析,发现塔里木地台北缘寒武纪钒矿中的钒除了以类质同象形式存在外,还有少量含钒的独立矿物存在,如钒石榴子石、钒钛铁矿等。Lu等(2021)利用扫描电镜和透射电镜对扬子地台东南缘地区下寒

武统牛蹄塘组黑色页岩中钒的赋存状态进行研究,发现钒主要以类质同象的形式存在于经成岩转化形成的自生伊利石中。

总之,虽然不同成矿带中钒的赋存状态略有差异,但钒主要是以类质同象的形式赋存于黏土矿物中。这是因为,有机质可能对钒矿的富集具有促进作用,藻类植物可以通过细胞膜的吸附作用将海水中溶解的钒离子吸附在有机体的表面(Zhang et al., 2014),在缺氧环境中,藻类的分解和有机质的降解促使钒离子从高价向低价转变,并最终以类质同象

的形式赋存于黏土矿物中(Lu et al., 2021)。在沉积过程中,钒在黑色页岩中以类质同象的形式替换黏土矿物中的Al、Ti等离子,或者与有机官能团络合在有机分子中,但在成岩过程和变质作用过程中,可以进一步导致含钒独立矿物形成,如钛钒石榴子石、铬钒石榴子石等(宾智勇,2006)。

### 3.2 控矿因素

#### 3.2.1 地层、岩性控矿

中国的沉积型钒矿虽然在中元古代以来的各个地质历史时期均有分布,但主要的成矿时代为寒武纪,其次为震旦纪。震旦纪钒矿的赋矿地层为扬子地台东南缘的陡山沱组和留茶坡组。陡山沱组为浅海-泻湖相碳酸盐夹碳质页岩沉积,钒矿赋存在碳质页岩之中,严格受层位控制,代表性矿床为湖北兴山白果园银钒矿(陈超等,1986;李方会等,2014)。留茶坡组在湖南、贵州等省也称为老堡组,在沉积时代上跨越了震旦纪和寒武纪早期,为富有机质的厚层硅质岩夹薄层碳质页岩沉积,沉积环境为深海-半深海相沉积,该地层在空间上连续分布,向北西方向地层厚度逐渐变薄(陆国章,2013;陈德荣等,2014;李军,2019)。

寒武纪钒矿在空间上分布最为广泛,主要的赋矿地层有塔里木地台北缘的下寒武统双鹰山组、萨尔布拉克组和玉尔吐斯组,扬子地台北缘的水沟口组和庄子沟组,以及扬子地台东南缘的牛蹄塘组、荷塘组、九门冲组和浪木桥组。其中,在塔里木地台北缘西段的萨尔布拉克组和玉尔吐斯组主要由浅海相沉积的硅质岩-磷块岩-泥质岩和碳酸盐岩组成(罗涛,2009;李长虎,2015;黄莉莉,2015;万初发等,2017;邢庆军,2020),塔里木地台北缘东段的双鹰山组岩性主要为碳质-硅质板岩和千枚岩(李卫东等,2013a;2013b;彭明鸿,2018;邹振林,2019)。扬子地台北缘成矿带下寒武统水沟口组和庄子沟组含钒矿层位由互层的硅质岩和泥质岩组成,局部发育磷质结核和重晶石结核,矿层上、下盘均为厚层白云岩。钒主要在泥质岩中富集,在硅质岩中钒的品位变低,该特点与钒主要以类质同象或吸附在泥质岩中的黏土矿物中有关(张卫敏等,2007;侯俊富,2008;张复新,2009;朱红周等,2010a;2010b;李赛赛,2012a;姜骁疆等,2012;于洋等,2012;李赛赛等,2015)。在扬子地台东南缘成矿带中,在滨浅海沉积相中形成的牛蹄塘组及其对应层位钒矿则以碳质页岩为主,局部发育硅质、磷质和重晶石结核(Lehmann et al.,

2016;郭素雄等,2019),荷塘组岩性主要为碳质-硅质泥岩和板岩,局部发育硅质、磷质结核(蔡连友等,2012;周先军等,2019;周丁根等,2019),浪木桥组和九门冲组岩性主要为碳质-硅质泥岩和粉砂岩,局部发育硅质、磷质结核(王栋等,2013;陆国章,2013;陈德荣等,2014;王栋等,2013;刘文等,2019;李军,2019)。

钒矿的空间分布严格受到下寒武统碳质页岩地层的控制,矿体一般呈层状或板状,产状与地层产状基本一致。总之,虽然沉积型钒矿在各地质时期均有分布,但仅在特定的地层中才富集成矿,比如在扬子地台东南缘发育长度超过1500 km,宽度达到上百千米的下寒武统碳质页岩带,为孕育大量早寒武世沉积型钒矿奠定了物质基础(Lehmann et al., 2016; Xu et al., 2021b)。

#### 3.2.2 岩相古地理控矿

沉积型钒矿一般形成于富有机质的缺氧还原环境中,这种独特的形成环境与当时的古地理格局是相关的。始于南华纪的Rodinia超大陆裂解一直持续到早奥陶世,并在全球形成飘离于大洋板块间的大小不等的陆块(牟传龙等,2016)。在寒武纪早期,中国各主要陆块之间受扩张洋盆的影响,陆块边缘沉降加剧,发育被动大陆边缘斜坡和陆缘裂陷盆地(潘桂棠等,2016)(图6),之后海侵范围进一步向陆内扩大,塔里木地台整体为开阔浅水碳酸盐岩台地,扬子地台发育砂泥岩、碳酸盐岩等台地相、斜坡相泥页岩沉积(金之钧等,2010;胡宗全等,2013)。该时期,受陆块拉伸扩张作用的影响,在被动大陆边缘裂隙发育(吴诗情等,2020),地壳深部的成矿物质沿裂隙进入海底,随着海侵作用加剧,上升洋流进一步将海水中的磷、营养物质等连同含矿物质一同带到大陆边缘富集,促进了大量生物的迅速增长(李赛赛,2012a)。之后随着生物死亡,有机质分解消耗氧气加剧了缺氧还原环境的形成(徐林刚,2020),为沉积型钒矿的形成提供了良好的形成环境(李赛赛,2012a)。

将中国沉积型钒矿空间分布与寒武纪早期构造-古地理环境对比可以发现,沉积型钒矿主要沿着塔里木地台北缘和扬子地台南缘浅海-深海的边缘斜坡环境分布,更好的验证了沉积型钒矿的形成受寒武纪早期古地理格局的影响。广海陆棚、被动大陆边缘斜坡的还原性沉积盆地,是钒矿床发生沉积成矿作用的古地理和古构造条件,碳质页岩中特

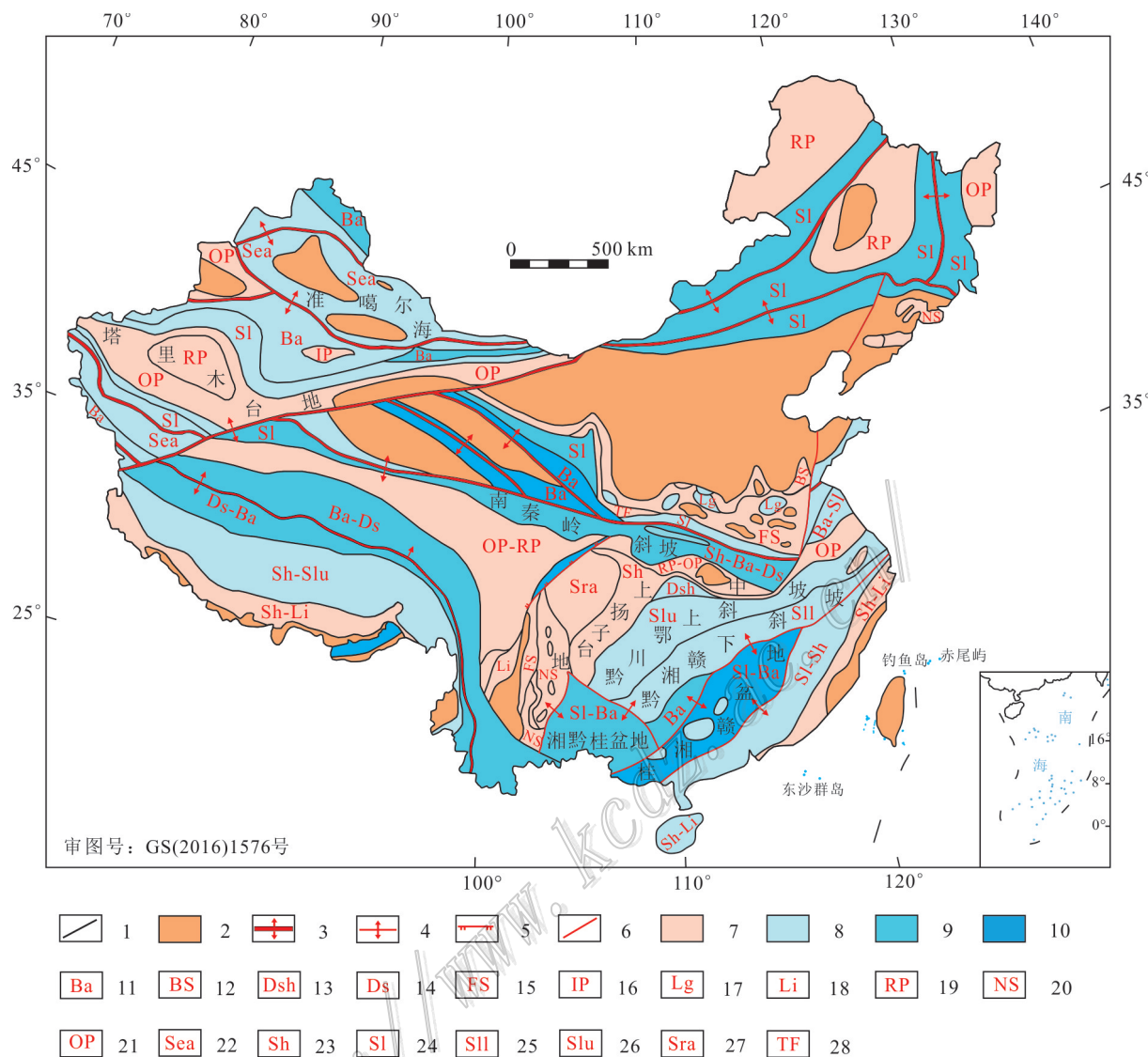


图6 中国寒武纪早期构造-古地理图(据金之钧等,2010修改)

1—古地理边界;2—隆起剥蚀区;3—扩张洋脊;4—扩张带块;5—裂谷边界;6—后期断裂;7—滨浅海;8—浅海-半深海;9—半深海-深海;10—深海;11—盆地;12—后滨;13—深水陆架;14—深海盆地;15—前滨;16—孤立台地;17—泻湖;18—滨岸;19—局限台地;20—近滨;21—开阔台地;22—浅海;23—陆架;24—斜坡;25—下斜坡;26—上斜坡;27—浅水斜坡;28—潮坪

Fig. 6 Early Cambrian tectonic-paleogeographic map of China (modified after Jin et al., 2010)

1—Paleogeographic boundary; 2—Uplift denudation area; 3—Spreading ocean ridge; 4—Expansion block; 5—Rift boundary; 6—Late fracture; 7—Coastal and shallow sea; 8—Shallow sea-bathyal; 9—Bathyal-abyssal; 10—Abyssal; 11—Basin; 12—Backshore; 13—Deep-water shelf; 14—Deep-sea basin; 15—Foresore; 16—Isolated platform; 17—Lagoon; 18—Littoral; 19—Restricted Platform; 20—Nearshore; 21—Open platform; 22—Shallow sea; 23—Shelf; 24—Slope; 25—Downslope; 26—Upslope; 27—Shallow ramp; 28—Tide flat

定的含硅、磷、碳的岩性组合是沉积型钒矿床形成的岩相条件(游先军,2010)。

### 3.3 矿床成因

#### 3.3.1 成矿物质来源

钒在沉积物中的富集主要通过有机质积累、沉积环境变化和热水流体交代3种途径(朱丹等,2018)。

海相沉积物中的钒主要来源于陆源碎屑沉积、海水自生沉积和海底热液供给。陆源碎屑来源指经过河流搬运的含钒陆源碎屑物质直接在海底发生沉淀。因为沉积物中的Al和Ti等元素主要来源于陆源碎屑且在成岩过程中不易发生改变,因此,利用沉积物中钒是否与Al和Ti等元素存在正相关关系可以有效判断

陆源碎屑来源的钒的贡献(Calvert et al., 1993)。

海水自生沉积是指陆地岩石风化后,经河流的搬运作用,将含钒物质带入海水中并在水中发生水解,以离子态溶解于海水中并在适当的环境下发生自生沉淀。在现代海洋中,海水中钒的滞留时间约为5~10万年(Emerson et al., 1991; Morford et al., 1999; Tribouillard et al., 2006; Dong et al., 2021)。此外,海底火山喷发等热液活动也可以将含钒物质带入海水中。

中国沉积型钒矿的物质来源,目前还有较大争论。普遍的观点认为钒矿的成矿物质来源主要为海底热液(侯俊富, 2008; 王立社, 2009; 李玫等, 2009; 朱红周等, 2010b; 李赛赛等, 2012a; 2012b; 李赛赛等, 2015)。其证据主要包括:①寒武系底部普遍发育硅质岩和重晶石,含钒的硅质岩具有与热液成因的硅质岩相似的地球化学特征;②矿石除含钒外,还伴生Cu、Ni、Mo、Co、Pb、Zn等其他金属元素,这些金属多在热液成矿系统中发育;③部分样品的稀土元素具有铈正异常特征,可能反映了高温热液的存在。另一主流观点认为沉积型钒矿中的成矿物质来源于海水自生沉积(Breit et al., 1991; Piper, 1994; 徐林刚等, 2021a; Xu et al., 2021b)。徐林刚等(2021a)通过对千家坪钒矿进行岩石地球化学研究,认为海水自生沉积可能是该矿床中钒的主要物质来源。实际上,硅质岩可以由热液作用、生物沉积作用和海水沉积等地质作用形成,而铈的正异常特征不一定仅由高温热水溶液引起的,受地球表生环境变化的影响,在冰期-间冰期转换过程中形成的大量冰融水,缺氧环境下的铈的还原作用同样会导致铈正异常的特征(Sverjensky, 1984; Tepe et al., 2016)。此外,钒矿石样品中钒的含量与铈异常不具有相关关系,也说明海底热水来源的钒可能不是矿石中钒的主要来源。实际上,虽然沉积型钒矿中钒的初始物质来源存在争议,但最终均溶解于海水中而成为海水的组成部分,在特定的沉积环境中发生沉淀(Breit et al., 1991)。

### 3.3.2 沉积环境

沉积型钒矿主要赋存于富有机质黑色页岩中,普遍认为是在有机质降解导致的缺氧还原环境中形成的(Arthur et al., 1994),但是关于其缺氧程度目前仍缺乏精细的约束(李赛赛等, 2015)。李卫东等(2013a)通过对新疆大水西钒矿研究认为塔里木板块北缘的富钒硅泥质岩形成于边缘浅海缺氧的沉积

环境。位于扬子地台北缘的富钒黑色页岩也被认为是形成于缺氧环境(王立社, 2009; 朱红周等, 2010b)。通过研究扬子地台北缘的水沟钒矿岩石地球化学组成和氧同位素组成,李赛赛等(2012b)认为水沟钒矿床形成于板块扩张背景下的大陆边缘与深海环境过渡带上的缺氧沉积环境中,与楼房沟钒矿形成于斜坡-盆地体系的滞流盆地环境基本一致(王松涛等, 2012)。比如传统观点认为扬子地台东南缘富钒黑色页岩形成于极端缺氧环境(刘玉红等, 2008; 舒多友等, 2014),但通过与极端缺氧环境下形成的同时期富镍、钼黑色页岩对比,Lehmann等(2016)认为扬子地台东南缘富钒黑色页岩可能形成于轻度缺氧环境。利用C-S-Fe组成以及微量元素含量对比分析,Xu等(2021b)认为从轻度缺氧到极端缺氧环境均可以形成钒矿床。在轻度缺氧环境中, $V^{5+}$ 被还原成 $V^{4+}$ 的集合体 $[VO(OH)_3]^-$ ,随着沉积盆地缺氧程度的增加,盆地水体中出现 $H_2S$ ,将以集合体形式存在的 $V^{4+}$ 进一步还原为 $V^{3+}$ ,并最终 $V_2O_3$ 或者 $[V(OH)_3]$ 的形式沉淀下来(Breit et al., 1991; Morford et al., 1999)。这种两阶段还原模式为钒形成于从轻度缺氧到极端缺氧环境提供了理论支持。

### 3.3.3 矿床成因模式

中国沉积型钒矿的矿床成因模式主要有海水沉积成因、海底热液沉积成因、生物沉积成因以及混合成因4种模式,其区别在于对钒的物质来源和沉淀机制的理解。海水沉积成因模式强调古海洋的氧化还原沉积环境对钒矿的富集具有控制作用,海水中的钒主要来源于陆源风化,通过海水的水解和自生沉积作用发生富集(Xu et al., 2021b)。如舒多友等(2014)通过研究扬子地台东南缘的黔东北地区钒矿床的地球化学组分,认为该成矿带钒矿为海相沉积成因,生物作用可能促进了钒的局部富集,但与海底热水关系不明显。海底热液沉积成因则强调钒的初始来源为海底热液,因此,属于喷流沉积型(SEDEX)矿床,比如李赛赛(2012a)通过对扬子地台北缘下寒武统黑色页岩中的钒矿床研究,认为钒的富集与区域性热液供给加生物吸附形成的。类似的,蒙永松等(2009)通过对广西上林钒矿床研究也认为扬子地台东南缘的钒矿属于海底热液沉积成因。陈明辉等(2012)通过对湖南寒武系黑色页岩型容矿的钒矿研究,提出其钒是由海底热液和海水自生沉积

作用共同供给,在生物作用共同参与下富集成矿的,属于混合成因模式。

虽然对于沉积型钒矿的成矿物质来源有不同认识而导致形成不同的矿床成因模式,但对于是否形成沉积型钒矿不仅仅决定于丰富的成矿物质来源,沉积环境的变化可能是导致钒发生沉淀的关键因素。 $V^{3+}$ 和 $V^{4+}$ 不易溶于水,海水中的钒是以 $V^{5+}$ 的形式存在,主要来源于大陆岩石风化通过河流的搬运作用将含钒物质带入海洋中,另外部分海底热液带来的钒同样溶解于海水中成为海水的一部分。在缺氧的沉积盆地中,表层海水中富集的 $V^{5+}$ 在有机质的参与下被还原,由于溶解度的降低以有机络合的形式发生沉淀,沉积物成岩作用过程会导致环境进一步缺氧,钒最终以吸附状态在黏土矿物中被保存下

来(图7)。

钒是亲地幔元素,在太古代的早期,地球没有形成陆地,这一时期无陆源风化作用,太古代古海洋中溶解的钒数量有限,因此,太古代不具备形成沉积型钒矿的条件。在地球第一次大氧化事件(GOE)之后,地球上开始形成古陆,同时,表层海水变成了氧化状态,而深部海水依旧处于还原状态,表层海洋当中逐渐开始出现一些比较简单的单细胞生物,陆源风化形成的 $V^{5+}$ 在古海洋中逐渐积累。到新元古代大氧化事件(NOE)之后,氧化还原分层的古海洋结构依旧存在,在还原性沉积盆地中,可溶的 $V^{5+}$ 被还原成不易溶的 $V^{4+}$ 和 $V^{3+}$ ,此外,埃迪卡拉期出现了多细胞生物,生物作用的增加促进了古海洋中钒的进一步富集,形成了包括湖北兴山白果园银钒矿在内的

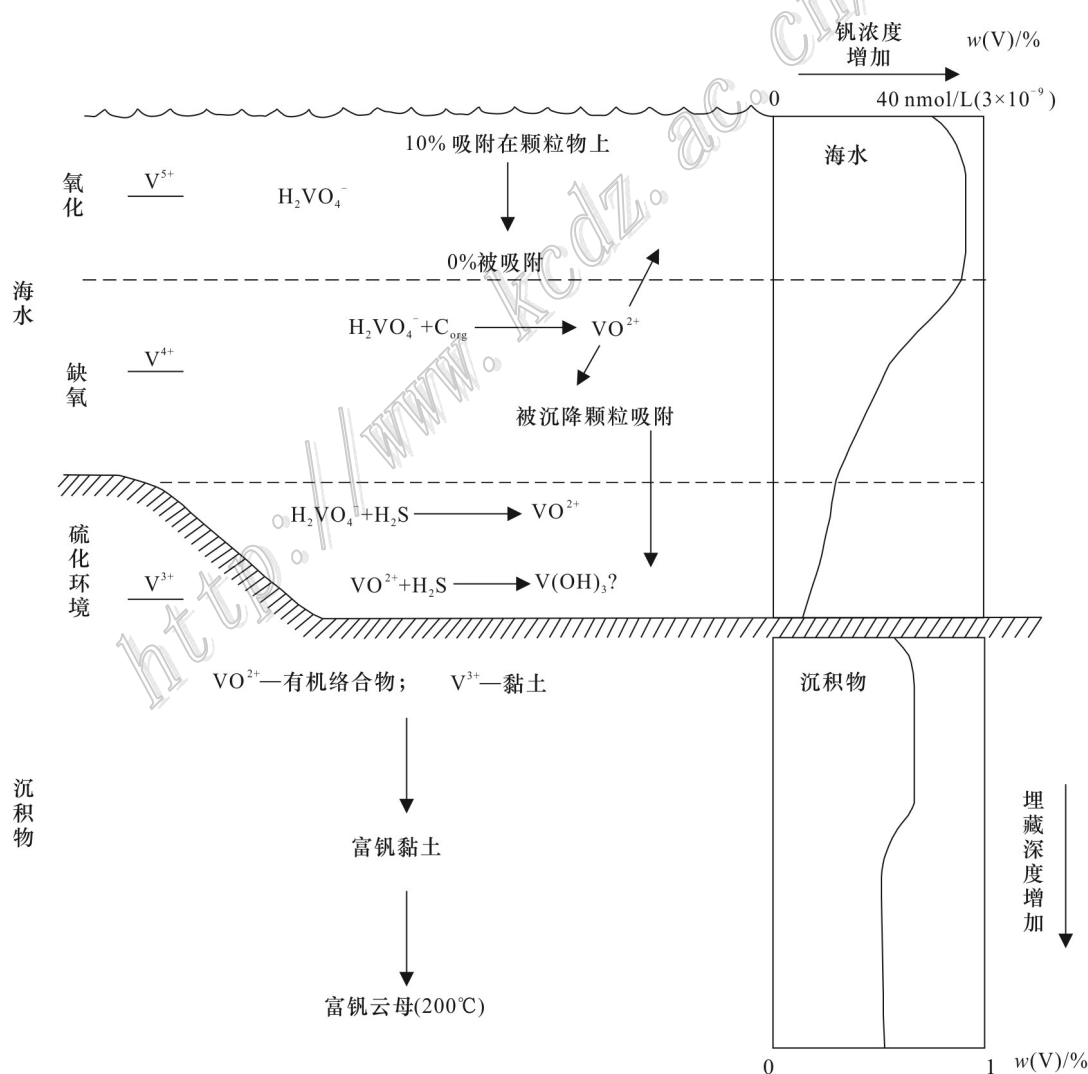


图7 钒在碳质页岩中的积累及其成岩过程中的变化(据 Breit et al., 1991 修改)

Fig.7 Vanadium accumulation in carbonaceous shale and subsequent changes during diagenesis (modified after Breit et al., 1991)

一系列沉积型钒矿床。显生宙之后地球的陆源风化作用进一步加强,虽然早寒武世大气和海洋中氧含量可能已经达到现代地球水平(Chen et al., 2015),但局部海洋仍广泛存在滞留的缺氧盆地,同时寒武纪生物大爆发,藻类及菌类繁盛,汇集在大陆边缘的海洋生物死亡降解大量消耗氧气,形成了“缺氧楔”,海水中溶解的大量 $V^{5+}$ 在还原环境下开始转化为 $V^{4+}$ 和 $V^{3+}$ ,并被黏土物质吸附沉淀,在沉积-成岩的过程中进一步富集形成钒矿床。因此,寒武纪沉积型钒矿的爆发式出现是丰富的物源供给、适宜的古海洋氧化还原结构和广泛的生物作用共同作用的结果。

## 4 找矿方向

中国沉积型钒矿的成矿时代虽不相同,但在寒武纪集中发育。沉积型钒矿严格受层位控制,且含矿岩系多为碳-硅-泥质页岩,因此,特定时代的地层以及岩性组合特征是沉积型钒矿的有效找矿标志。此外,含矿岩系的岩性组合可以初步判断钒矿的成矿潜力,即在硅质岩与泥质岩互层时,钒矿品位一般较高;尤其是当互层的硅质岩和泥质岩中出现磷质结核时,钒矿品位呈现普遍增高的趋势。钒矿形成于轻微缺氧到极端缺氧的沉积盆地中,今后的找矿方向应多集中在沿大陆边缘或内陆海沉积的海侵序列中,这种环境一般容易形成氧化还原梯度,同时大陆边缘生物作用相对繁盛,利于钒的富集沉淀。扬子地台周缘的边缘裂谷地带寒武系广泛发育,滨浅海-深海的古地理环境下形成了厚度大、连续性好的碳-硅-泥质页岩的岩石组合,具备良好的沉积型钒矿找矿潜力。

## 5 结 论

(1) 中国沉积型钒矿资源储量丰富,矿床规模以中小型为主,大型钒矿较少,矿石品位较低,钒的赋存状态较复杂,选冶成本较高,总体上资源禀赋一般。

(2) 中国沉积型钒矿主要分布在陕西、湖南、湖北、贵州、等17个省区,形成了塔里木地台北缘、扬子地台北缘和扬子地台东南缘3大沉积型钒矿成矿带。主要成矿时代为寒武纪,矿床数量占比为81%,已查明的资源储量占中国沉积型钒矿总储量

的90%。

(3) 中国沉积型钒矿形成于大陆板块边缘的浅水-深水过渡带的海相缺氧沉积还原盆地中,丰富的物源供给、适宜的古地理环境和古海洋氧化还原结构、以及强烈的生物作用共同导致了寒武纪沉积型钒矿的爆发式出现。

## References

- Alcott L J, Mills B J W and Poulton S W. 2019. Stepwise earth oxygenation is an inherent property of global biogeochemical cycling[J]. *Science (American Association for the Advancement of Science)*, 366(6471): 1333-1337.
- Ao G Y and Hu M Y. 2014. A brief discussion on the development of "stone coal" vanadium ore in China[J]. *Research on the Theory of Urban Construction (Electronic version)*, 4(36): 2439-2439(in Chinese with English abstract).
- Arthur M A and Sageman B B 1994. Marine black shales: Deposition mechanisms and environments of ancient deposits[J]. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 22: 499-551.
- Baranova V N and Fortunatov A V. 2012. Vanadium: Chemical properties, uses and environmental effects[M]. New York: Nova Science Publishers.
- Bin Z Y. 2006. Progress of the research on extraction of vanadium pentoxide from stone coal and the market of the  $V_2O_5$ [J]. *Hunan Non-ferrous Metals*, 22(1): 16-20(in Chinese with English abstract).
- Breit G N and Wanty R B. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks—A review of geochemical controls during deposition and diagenesis[J]. *Chemical Geology*, 91(2): 83-97.
- Cai L Y, Weng W F and Zheng G W. 2012. Geological characteristics and genesis analysis of Guocun navajoite deposit in South Anhui[J]. *Mineral Resources and Geology*, 26(4): 283-290(in Chinese with English abstract).
- Calvert S E and Pedersen T F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record[J]. *Marine. Geology*, 113(1-2): 67-88.
- Chen C and Xie F P. 1986. An account of the Baiguoyuan black shale type silver-vanadium deposit[J]. *Mineral Deposits*, 5(1): 53-62(in Chinese with English abstract).
- Chen D R, Wu B, Yang E L and Zhang H X. 2014. Geological characteristics of polymetallic layers in the Zhuxi vanadium deposit, Cengong, Guizhou[J]. *West-China Exploration Engineering*, 26(8): 184-187(in Chinese with English abstract).
- Chen M H, Hu X Z, Sun J M, Xu J W, Bao Z X and Bao J M. 2012. Overview on the Cambrian black shale-hosted vanadium deposit in Hunan[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 27(4): 410-420(in Chinese with English abstract).
- Chen N S, Yang X Z, Liu D H, Xiao X J, Fan D L and Wang L F. 1982. Lower Cambrian black argillaceous and arenaceous rock series in

- South China and its associated strariform deposits[J]. Mineral Deposits, 1(2): 39-51(in Chinese with English abstract).
- Chen X, Ling H F, Vance D, Shields -Zhou G A, Zhu M Y, Poulton S W, Och L M, Jiang S Y, Li D, Cremonese L and Archer C. 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals[J]. Nature Communications, 6: 7142.
- Coveney R M and Martin S P. 1983. Molybdenum and other heavy metals of the Mecca Quarry and Logan Quarry shales[J]. Econ. Geol., 78(1): 132-149.
- Coveney R M, Murowchick J B, Grauch R I, Glascock M D and Denison J R. 1992. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals[J]. Chemical Geology, 99(1-3): 101-114.
- Cui W J. 2019. Present situation and suggestions on development and utilization of vanadium resources in China[J]. Co-Operative Economy & Science, (11): 54-56(in Chinese with English abstract).
- Desborough G A, Poole F G, Hose R K and Radtke A S. 1979. Metals in Devonian kerogenous marine strata at Gibellini and Bioni properties in southern Fish Creek Range, Eureka County, Nevada[R]. U.S. Geological Survey Open-File Report. 79-530.
- Dong L H, Wei W, Yu C L, Hou Z H, Zeng Z, Chen T Y and Huang F. 2021. Determination of vanadium isotope compositions in carbonates using an Fe coprecipitation method and MC-ICP-MS[J]. Analytical Chemistry, 93(19): 7172-7179.
- Duan L, Tian Q H and Guo X Y. 2006. Review on production and utilization of vanadium resources in China[J]. Hunan Nonferrous Metals, 22(6): 17-20(in Chinese with English abstract).
- Emerson S R and Huested S S. 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater[J]. Marine Chemistry, 34(3-4): 177-196.
- European Commission. 2018. Report on critical raw materials and the circular economy[R]. 1-76.
- Fan D L, Liu T B and Ye J. 1991. Biogeochemistry of black shale series during diagenetic and metallogenetic processes[J]. Acta Petrologica Sinica, 7(2): 65-72(in Chinese with English abstract).
- Fan X X. 2010. Geological characteristics and genesis of Qijiaoqing vanadium deposit in Beishan, Gansu Province[J]. Gansu Science and Technology, 26(8): 20-23(in Chinese with English abstract).
- Gao J B, Yang R D, Xu H, Zhang X, Feng K N and Zheng L L. 2018. Genesis of Permian sedimentary manganese deposits in Zunyi, Guizhou Province, SW China: Constraints from geology and elemental geochemistry[J]. Journal of Geochemical Exploration, 192: 142-154.
- Gao Y Z. 2019. Vanadium resources and its supply and demand situation in China[J]. China Mining Magazine, 28(S2): 5-10(in Chinese with English abstract).
- Guo S X and Chen M H. 2019. Geological characteristics and ore-controlling condition of Guzhe vanadium deposit in Northwest Hunan[J]. Mineral Resources and Geology, 33(4): 628-634(in Chinese with English abstract).
- Han T C, Tang Q L, Li Z M, Liu D F, Li G Y and Chen D H. 2015. The geological and geochemical characteristics and genesis of Shicao-gou vanadium deposit in Xichuan County, Henan Province[J]. Resources Guide. Earth Science and Technology, (3): 34-38(in Chinese with English abstract).
- Hao R H, Hu F, Zhang Z, Ai Z L, Zhou D, Wei S H and Li F Y. 2019. Metallogenic geological characteristics and ore-controlling factors of Hejiaman vanadium deposit in Yunxian County, Hubei Province[J]. Resources Environment & Engineering, 33(3): 311-317 (in Chinese with English abstract).
- Hatch J R and Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark shale member of the Dennis limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A[J]. Chemical Geology, 99(1-3): 65-82.
- Hou J F. 2008. Metallogenetic characteristics and regularities of Au-V mineralization in Lower Cambrian black rock series, Southern Qinling Mountain, China(Master's thesis)[D]. Tutor: Zhang F X and Wang R T. Shaanxi: Northwest University. 87p(in Chinese with English abstract).
- Hu Y, He D S, Xie Z H, Wu Y Y and Li K R. 2018. Research status of pre-concentration technology of stone coal type vanadium ore[J]. Metal Mine, 47(12): 73-79(in Chinese with English abstract).
- Hu Z Q, You W F, Zhou X J and Zhang H Q. 2013. Tectonic-lithofacies-paleogeographic characteristics and evolution of pre-Mesozoic in China[C]. Proceedings of the Fifth China Petroleum Geology Annual Meeting. 12-21(in Chinese with English abstract).
- Huang L L. 2015. Geological characteristics and genesis of Sugaitubulake phosphorus vanadium deposit in Wushi County, Xinjiang[J]. Xinjiang Non-Ferrous Metals, 38(4): 12-14(in Chinese with English abstract).
- Jiang K Q, Guo Z H and Xiao X Y. 2010. Regional distribution of vanadium ore resources and extraction processes of vanadium from stone coal in China[J]. Hydrometallurgy of China, 29(4): 216-219, 224(in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Chen Y Q, Ling H F, Yang J H, Feng H Z and Ni P. 2006. Trace and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China[J]. Mineralium Deposita, 41: 453-467.
- Jiang X J and Wang S S. 2016. An analysis on geological characteristics and genesis of Qingmugou vanadium deposit in Yunxian of Hubei[J]. Mineral Resources and Geology, 30(5): 774-777(in Chinese with English abstract).
- Jiang X J and Zhang S W. 2012. Qingmugou vanadium mineralization regularity in Yunxian, Hubei Province[J]. Mineral Resources and Geology, 26(4): 279-282(in Chinese with English abstract).
- Jin Z J, Zheng H R, Cai L G and Hu Z Q. 2010. Tectonic-sedimentary conditions for development of pre-Mesozoic marine source rocks in China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 28(5): 875-883(in Chinese with English abstract).

- Kelley K D, Scott C T, Polyak D E and Kimball B E. 2017, Vanadium, chap. U[A]. In: Schulz K J, DeYoung J H, Jr Seal R R II and Bradley D C, eds. Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply[C]. U. S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. U1- U36, <http://dx.doi.org/10.3133/pp1802U>.
- Lehmann B, Frei R, Xu L G and Mao J W. 2016. Early Cambrian black shale-hosted Mo-Ni and V mineralization on the rifted margin of the Yangtze Platform, China: Reconnaissance chromium isotope data and a refined metallogenic model[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 111(1): 89-103.
- Lei Y P, Yu J M and Shen J Q. 2005. Geological characteristics and ore-controlling factors of Shanglin vanadium deposit, Guangxi[J]. *Southern Land and Resources*, (5): 18-20(in Chinese with English abstract).
- Li C H. 2015. Analysis of sedimentary environment and genesis of Kuoxitaxi vanadium phosphate deposit in Wushi County, Xinjiang[J]. *Xinjiang Non-Ferrous Metals*, 38(1): 19-22(in Chinese with English abstract).
- Li F H, Yang G Z, Yao Y, Liao Z M, Liu S D, He H T and Tian D C. 2014. Basic characteristics and metallogenic model of Baiguoyuan silver-vanadium deposit in Xingshan County, Hubei Province[J]. *Resources Environment & Engineering*, 28(3): 246-251(in Chinese with English abstract).
- Li J. 2019. Geochemical and mineralization characteristics for the key bed of vanadium deposit in the base of Cambrian black rock series in Cengong, Guizhou(Master's thesis)[D]. Tutor: Yang R D. Guizhou: Guizhou University. 51p(in Chinese with English abstract).
- Li M and Zhang F X. 2009. Characteristics of the Zhongcun-Yinhua vanadium deposit in black rock series, Shanyang County, Shaanxi Province[J]. *Geology in China*, 36(5): 1099-1109(in Chinese with English abstract).
- Li P, Xiang G H, Wang Y J, Wang H F, Liu L and Li K Z. 2021. A review on the application of vanadium[J]. *Chemical Enterprise Management*, (1): 72-73(in Chinese with English abstract).
- Li S R and Gao Z M. 2000. Tracing the source of precious metal elements in the black rock series at the bottom of the Cambrian in Hunan and Guizhou[J]. *Science in China (Series D Earth Science)*, 30(2): 169-174(in Chinese with English abstract).
- Li S S and Liu Z Q. 2015. Review on the origin of vanadium deposit in Lower Cambrian black rock series of South Qinling[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 35(4): 774-779(in Chinese with English abstract).
- Li, S S. 2012a. Geological tectonic characteristics and genesis of vanadium orefield in the black rock series of Lower Cambrian Shangnan-Shanyang County, Shaanxi(Doctoral thesis)[D]. Tutor: Wei G F and Lei X M. Shaanxi: Chang'an University. 146p (in Chinese with English abstract).
- Li S S, Wei G F, Nie J T, Li X B and Wu X H. 2012b. The geological and geochemical characteristics of Shuigou vanadium deposit in southern Qinling and its genesis[J]. *Geoscience*, 26(2): 243-253 (in Chinese with English abstract).
- Li W D, Lu H F, Shi L M, Jia J D, Liu J and Cui J. 2013a. Geological characteristics of the black rock series of the Dashuixi vanadium deposit and genesis analysis, Xinjiang[J]. *Mineral Exploration*, 4(3): 266-272(in Chinese with English abstract).
- Li W D, Ge X J, Jia J D, Liu J and Cui J. 2013b. Analysis on vanadium occurrence characteristics in Hami Dashuixi vanadium deposit[J]. *Xinjiang Geology*, 31(2): 179-183(in Chinese with English abstract).
- Liu C, He X J and Zhang J. 2014. Situation and prospects of concentration of vanadium resources[J]. *Mining Engineering*, 12(5): 18-20 (in Chinese with English abstract).
- Liu D H and Luo Y H. 2016. Geological characteristics and genesis of Cengong Zhuxi vanadium deposit[J]. *Resource Information and Engineering*, 31(3): 22,26(in Chinese with English abstract).
- Liu J H and Tan A H. 2010. Status review on technologies of extracting vanadium from stone coal vanadium ore[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 26(5): 11-14(in Chinese with English abstract).
- Liu J S. 1989. Discussion on geological characteristics and genesis of Dongfanghong vanadium deposit in Fenghuang County[J]. *Hunan Geology*, 8(4):25-31(in Chinese with English abstract).
- Liu S Y. 2000. Applications and outlook of vanadium[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 141(2): 58-61(in Chinese with English abstract).
- Liu W, Li H, Chen Z S, Feng Y F, Ji G S and Tian Y H. 2019. Geochemical characteristics and metal enrichment rules of black shales in the Zhuxi vanadium ore field, eastern Guizhou[J]. *Earth Science*, 44(9): 2978-2994(in Chinese with English abstract).
- Liu Y H, Wu X B and Liu W J. 2008. Geological characteristic and original discussion of the vanadium deposit in Silongshan of Guizhou[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 24(5): 2-4, 12(in Chinese with English abstract).
- Liu Z X, Dai H Z, Liu J and Ge Z. 2016. Suggestions and current situation of exploration, development and utilization of stone-coal resources in China[J]. *China Mining Magazine*, 25(S1): 18-21(in Chinese with English abstract).
- Lu G Z. 2013. Geological characteristics and prospecting criteria of Zhuxi vanadium deposit in Cengong County[J]. *Mineral Resources and Geology*, 27(3): 217-221(in Chinese with English abstract).
- Lu J L, Zhuang H P, Fu J M and Liu J Z. 1999. Occurrence of Ag and V of Baiguoyuan black shale hosted silver and vanadium deposit in Hubei Province, China[J]. *Geochimica*, 28(3): 222-230(in Chinese with English abstract).
- Lu Z T, Hu R Z, Han T, Wen H J, Mo B and Algeo T J. 2021. Control of V accumulation in organic-rich shales by clay-organic nanocomposites[J]. *Chemical Geology*, 567: 120100.
- Luo T. 2009. Geological features and genesis of vanadium deposits in the Aksu region, Xinjiang[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 29(S2): 127-132(in Chinese with English abstract).

- Mao J W, Lehmann B, Du A D, Zhang G D, Ma D S, Wang Y T, Zeng M G and Kerrich R. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. *Econ. Geol.*, 97(5): 1051-1061.
- Men D G and Fu X. 2011. The Geological characteristics and the genesis of the Daliu vanadium deposit in Yunxian, Hubei Province[J]. *Science & Technology Information*, (27): 848-849(in Chinese with English abstract).
- Meng Y S, Gan Q and Zheng Y. 2009. Palaeogeography and genesis of Shanglin vanadium deposit in Guangxi[J]. *Southern Land and Resources*, (11): 27-29(in Chinese with English abstract).
- Morford J L and Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12): 1735-1750.
- Mou C L, Zhou K K, Chen X W, Wang Q N, Liang W, Ge X Y, Kang J W and Wang X P. 2016. Lithofacies palaeogeographic atlas of China[M]. Beijing: Geological Publishing House. 115-121(in Chinese with English abstract).
- Och L M and Shields-Zhou G A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling[J]. *Earth Science Reviews*, 110(1-4): 26-57.
- Pan G T, Lu S N, Xiao Q H, Zhang K X, Yin F G, Hao G J, Luo M S, Ren F and Yuan S H. 2016. Division of tectonic stages and tectonic evolution in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 23(6): 1-23(in Chinese with English abstract).
- Peng M H. 2018. Analysis on geological characteristics and mineralization of vanadium deposits in Daxuixi area, Hami, Xinjiang[J]. *Western Resources*, (4): 12-13(in Chinese with English abstract).
- Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A and Jiang S Y. 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. *Precambrian Research*, 225: 218-229.
- Piper D Z. 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks[J]. *Chemical Geology*, 114(1-2): 95-114.
- Qi M J. 1999. Present situation and prospect of extracting vanadium from stone coal[J]. *Hydrometallurgy of China*, 72(4): 1-10(in Chinese with English abstract).
- Ren M, Liu X L, Qin L P and Yang L. 2009. Geological characteristics and genesis discussion of Qingmugou vanadium deposit[J]. *China Mine Engineering*, 38(5): 13-16(in Chinese with English abstract).
- Ren M, Zhang S Q, Cheng W H, Liu X L and Qin L P. 2012. The vanadium deposit in Lower Cambrian black rock series in northwest Hubei[J]. *Mineral Resources and Geology*, 26(4): 271-278(in Chinese with English abstract).
- Ren T, Fan Z P, Yuan L X and Jiang R. 2007. Metallogenic characteristics and prospecting target of Au-V deposits in Early Cambrian black rock series in the eastern South Qinling: A case study of the Xiajiadian deposit[J]. *Northwestern Geology*, 40(2): 85-94(in Chinese with English abstract).
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X and Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 452(7186): 456-459.
- Shu D Y, Hou B D, Zang M Q and Xie X Y. 2014. Geochemistry and genesis of vanadium deposits in northeastern Guizhou[J]. *Mineral Deposits*, 33(4): 857-869(in Chinese with English abstract).
- Sun B F. 2012. Geological characteristics and genesis of Dahuolu vanadium deposit in Gansu Province[J]. *Gansu Science and Technology*, 28(11): 32-34 (in Chinese with English abstract).
- Sun Z H. 2008. Review on the development of vanadium industry[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (6): 40-44(in Chinese with English abstract).
- Sun Z H. 2012. Analysis on new vanadium technologies and prospects of vanadium industry[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 33(1): 1-7 (in Chinese with English abstract).
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70-78.
- Tang G R, Liu J and Ou D Y. 2012. Prediction and analysis of influencing factors and trend of vanadium industry in China[J]. *Journal of Panzhihua University*, 29(5): 98-104(in Chinese with English abstract).
- Tepe N and Bau M. 2016. Behavior of rare earth elements and yttrium during simulation of arctic estuarine mixing between glacial-fed river water and seawater and the impact of inorganic (nano-) particles[J]. *Chemical Geology*, 438: 134-145.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T and Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 232(1-2): 12-32.
- U.S. Geological Survey. 2021. Mineral commodity summaries 2021[J]. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>: 180-181.
- Wan C F and Wu C W. 2017. Geological characteristics and prospecting analysis of Sugaitubulake vanadium deposit in Wushi County[J]. *China Metal Bulletin*, (12): 39-40(in Chinese with English abstract).
- Wang D S. 2017. Big break in Gansu Province Subei County fell orebody characteristics, vanadium ore genesis and prospecting marks[J]. *World Nonferrous Metals*, (13): 101-102(in Chinese with English abstract).
- Wang D, Tang J L, Li S C and Tao L L. 2013. Geological characteristics and prospecting criteria of Mawei vanadium deposit in Pingbian County[A]. *The Proceedings of the symposium on results exchange and Learning of the 3-year geological prospecting action plan of Yunnan Province*[C]. 216-221(in Chinese with English abstract).
- Wang D Y. 2020. Fundamental studies on the pre-concentration and separation of vanadium from stone coal ore(Doctoral thesis)[D]. Tutor: Yan B J. Beijing: University of Science and Technology. 142p(in Chinese with English abstract).
- Wang L S. 2009. Study on the metallogenic regularity and geochemical-geochemistry for black rock series and related typical deposits in Qinling Mountains, Shaanxi(Doctoral thesis)[D]. Tutor: Zhu L M. Shaanxi: Northwest University, 165p(in Chinese with English abstract).

- abstract).
- Wang Q X and Ma H L. 2009. Status and prospects of  $V_2O_5$  product research & production and China's vanadium resources[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, (5): 47-50(in Chinese with English abstract).
- Wang S T, Song H L, Zhang J P and Wu Z. 2012. Geological characteristics, genetic analysis and clues for prospecting of Loufanggou vanadium deposit in Shangnan of Shaanxi[J]. *Mineral Resources and Geology*, 26(6): 451-458(in Chinese with English abstract).
- Wen Y. 1996. The resources of vanadium and its applications, development and outlook[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 5(1): 51-55(in Chinese with English abstract).
- Wu Q X, Wang J P, Che D and Gu Y. 2016. Situation analysis and sustainable development suggestion of vanadium resources in China[J]. *Resources & Industries*, 18(3): 29-33(in Chinese with English abstract).
- Wu S Q, Guo J H, Wang X K, Li Z Y, Liu C S, Jiao P and Chen G. 2020. Geochemical characteristics and organic matter enrichment mechanism of the Lower Cambrian Niutitang Formation black rock series in central Hunan[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 51(8): 2049-2060(in Chinese with English abstract).
- Xie P J. 2012. The genesis and ore-controlling factors of Dagoujing vanadium deposit in Alxa Right Banner, Inner Mongolia Autonomous region[J]. *Gansu Metallurgy*, 34(5): 53-55(in Chinese with English abstract).
- Xing Q J. 2020. Geological characteristics and genesis of Kuoxitaxi vanadium phosphate deposit in Wushi County, Xinjiang[J]. *Xinjiang Non-Ferrous Metals*, 43(1): 46-47(in Chinese with English abstract).
- Xiong Y S, Li X H and Yang S X. 2009. Analysis of geological feature and metallogenic factors about sedimentary type vanadium in Dongmen ore district, Jiangxi[J]. *Resources Environment & Engineering*, 23(6): 767-770(in Chinese with English abstract).
- Xu L G, Lehmann B and Mao J W. 2013. Seawater contribution to polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 52: 66-84.
- Xu L G, Lehmann B, Zhang X G, Zheng W and Meng Q T. 2014. Trace element distribution in black shales from the Kunyang phosphorite deposit and its geological significances[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(6): 1817-1827(in Chinese with English abstract).
- Xu L G. 2020. Sedimentary manganese formation and its link with paleo-oceanic environment[J]. *Mineral Deposits*, 39(6): 959-973(in Chinese with English abstract).
- Xu L G, Fu X R, Ye H S and Zheng W. 2021a. Geochemical composition and paleoceanic environment of the Lower Cambrian black shale-hosted Qianjiaping vanadium deposit in the southern Qinling Mountain[J/OL]. *Earth Science Frontiers*, 1-21(in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2021.8.13>.
- Xu L G and Mao J W. 2021b. Trace element and C-S-Fe geochemistry of Early Cambrian black shales and associated polymetallic Ni-Mo sulfide and vanadium mineralization, South China: Implications for paleoceanic redox variation[J]. *Ore Geology Reviews*, 135: 104210.
- Xu Z G, Chen Y C, Wang D H, Chen Z H and Li H M. 2008. Metallogenic belt division scheme of China[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-138(in Chinese with English abstract).
- Xu Z T, Luo Y, Hu M, Yang X and Feng J L. 2018. Discussion on genesis of vanadium ore in black shale at the bottom of Zhuangzigou formation in Yangjiabao vanadium ore district[J]. *Resources Environment & Engineering*, 32(1): 8-12(in Chinese with English abstract).
- You X J. 2010. Research on the Ni-Mo-V deposits in Lower Cambrian black rock series in western Hunan(Doctoral thesis)[D]. Tutor: Dai T G. Hunan: Central South University. 137p(in Chinese with English abstract).
- Yu Y, Zhu X H, Qin L P, Yang H and Li X C. 2012. The geology and formation of vanadium deposit in Yunxian County of Hubei Province[J]. *Journal of Anyang Institute of Technology*, 11(4): 69-71(in Chinese with English abstract).
- Zhang A Y and Guo L N. 1987. Geochemical characteristics and metallogenic significance of Early Paleozoic black shale formation in South China[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Zhang F X, Wang L S and Hou J F. 2009. Black rock series, types of ore deposits and ore-forming systems in Qinling orogenic belt[J]. *Geology in China*, 36(3): 694-704(in Chinese with English abstract).
- Zhang G S, Wen H J and Zheng H Y. 2002. Preliminary studies on forming mechanism of Qianjiaping vanadium deposit, Shaanxi[J]. *Mineral Deposits*, 21(S1): 349-352(in Chinese with English abstract).
- Zhang J, Dong H L, Zhao L D, McCarrick R and Agrawal A. 2014. Microbial reduction and precipitation of vanadium by mesophilic and thermophilic methanogens[J]. *Chemical Geology*, 370: 29-39.
- Zhang W M and Hu J P. 2007. Geological characteristics and vanadium enrichment of the Zhongcun vanadium deposit, Shanyang County, Shaanxi Province[J]. *Northwestern Geology*, 40(2): 95-102(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y M, Bao S X, Liu T, Huang J and Chen T J. 2015. Research status and prospect of vanadium extraction from stone coal in China[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, (2): 24-30(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y N, Zhang Y, Zhao Z C, Li H Y and He T T. 2020. Geological characteristics and genesis of the Wuyishan vanadium deposit in Dunhuang, Gansu Province[J]. *Mineral Exploration*, 11(3): 496-502(in Chinese with English abstract).
- Zhao H Y. 2014. Analysis of vanadium resources utilization and demand for vanadium in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, (2): 54-58(in Chinese with English abstract).
- Zhao X L, Wu J X and Yin C J. 2013. The characteristics and metallogenic model of the Yufeng marine sedimentary iron ore in Hami of Xinjiang[J]. *China Science and Technology Information*, (11): 50-52(in Chinese with English abstract).
- Zhong Y H. 2010. Analysis on mineral processing method of vanadic

- titanomagnetite[J]. Modern Mining, 26(2): 46-50(in Chinese with English abstract).
- Zhou D G, Wang P, Zhou X J and Wang G Y. 2019. Mineralization and prospecting analysis of Shangcun vanadium deposit in Shangrao County, Jiangxi Province[J]. Resources Environment & Engineering, 33(2): 175-180(in Chinese with English abstract).
- Zhou X J, Li S Q and 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).
- Zhu D, Lu L, Wei J Q, Wang F, Gui B Y and Pan S Y. 2018. Study on the occurrence of vanadium in Cambrian black shales: A case study of the Tongshan vanadium deposit[J]. Resources Environment & Engineering, 32(3): 473-480(in Chinese with English abstract).
- Zhu H Z, Hou J F, Yuan L X and Wang S L. 2010a. Study on occurrence of vanadium in the Qianjiaping vanadium deposit of South Qinling[J]. Geology and Exploration, 46(4): 643-648(in Chinese with English abstract).
- Zhu H Z, Hou J F and Wang S L. 2010b. Geological and geochemical characteristics and vanadium enrichment regularity of the Qianjiaping vanadium deposit in southern Qinling Mountain[J]. Geology in China, 37(5): 1490-1500(in Chinese with English abstract).
- Zhu P H. 2011. On the geologic features and causes of Qingmugou navajite in Hubei Province[J]. Gansu Metallurgy, 33(2): 78-81(in Chinese with English abstract).
- Zhu Y, He H Q, Deng F and Liu D Y. 2006. Leaching characteristic of vanadium in vanadium residue[J]. Environmental Science & Technology, 29(12): 16-17(in Chinese with English abstract).
- Zou Z L. 2019. Genesis and prospecting criteria of Pingtaishan phosphate vanadium deposit in Hami City, Xinjiang[J]. Xinjiang Non-Ferrous Metals, 42(6): 96-97(in Chinese with English abstract).
- 技, (11): 54-56.
- 段炼, 田庆华, 郭学益. 2006. 中国钒资源的生产及应用研究进展[J]. 湖南有色金属, 22(6): 17-20.
- 樊新祥. 2010. 甘肃北山七角井钒矿地质特征及成因浅析[J]. 甘肃科技, 26(8): 20-23.
- 范德廉, 刘铁兵, 叶杰. 1991. 黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用[J]. 岩石学报, 7(2): 65-72.
- 高永璋. 2019. 中国钒矿资源及供需形势分析[J]. 中国矿业, 28(S2): 5-10.
- 郭素雄, 陈明辉. 2019. 湘西北古者钒矿地质特征及控矿条件[J]. 矿产与地质, 33(4): 628-634.
- 韩天成, 汤清龙, 李自民, 刘登峰, 李国勇, 陈栋辉. 2015. 河南淅川石槽沟钒矿床地质地球化学特征与成因分析[J]. 资源导刊·地球科技版, (3): 34-38.
- 郝仁红, 胡飞, 张众, 艾智龙, 周鼎, 魏四华, 黎方云. 2019. 湖北省郧县何家湾钒矿成矿地质特征及控矿因素浅析[J]. 资源环境与工程, 33(3): 311-317.
- 侯俊富. 2008. 南秦岭下寒武统黑色岩系中金-钒成矿特征及成矿规律(硕士论文)[D]. 导师: 张复新, 王瑞廷. 西安: 西北大学. 87p.
- 胡洋, 何东升, 谢志豪, 吴玉元, 李克尧. 2018. 石煤型钒矿预富集技术研究现状[J]. 金属矿山, 47(12): 73-79.
- 胡宗全, 由伟丰, 周小进, 张海清. 2013. 中国前中生代构造-岩相古地理特征与演化[A]. 第五届中国石油地质年会论文集[C]. 12-21.
- 黄莉莉. 2015. 新疆乌什县苏盖提布拉克磷钒矿床地质特征与成因分析[J]. 新疆有色金属, 38(4): 12-14.
- 姜晓疆, 张胜威. 2012. 湖北省郧县青木沟钒矿区成矿规律浅析[J]. 矿产与地质, 26(4): 279-282.
- 姜晓疆, 王素爽. 2016. 湖北省郧县青木沟钒矿床地质特征及其成因分析[J]. 矿产与地质, 30(5): 774-777.
- 蒋凯琦, 郭朝晖, 肖细元. 2010. 中国钒矿资源的区域分布与石煤中钒的提取工艺[J]. 湿法冶金, 29(4): 216-219, 224.
- 金之钧, 郑和荣, 蔡立国, 胡宗全. 2010. 中国前中生代海相烃源岩发育的构造-沉积条件[J]. 沉积学报, 28(5): 875-883.
- 雷英凭, 余继森, 沈健全. 2005. 广西上林钒矿床地质特征及控矿因素[J]. 南方国土资源, (5): 18-20.
- 李方会, 杨刚忠, 姚燕, 廖宗明, 刘圣德, 何洪涛, 田德昌. 2014. 湖北省兴山县白果园银钒矿床基本特征及成矿模式[J]. 资源环境与工程, 28(3): 246-251.
- 李军. 2019. 贵州岑巩寒武系底部钒矿标志层地球化学及成矿特征研究(硕士论文)[D]. 导师: 杨瑞东. 贵州: 贵州大学. 51p.
- 李玫, 张复新. 2009. 陕西山阳县黑色岩系中中村-银花钒矿床地质特征[J]. 中国地质, 36(5): 1099-1109.
- 李鹏, 向国洪, 王勇军, 王会芳, 刘雷, 李克忠. 2021. 钒的应用研究综述[J]. 化工管理, (1): 72-73.
- 李赛赛, 刘战庆. 2015. 南秦岭早寒武世黑色岩系钒矿床成因研究进展[J]. 桂林理工大学学报, 35(4): 774-779.
- 李赛赛, 魏刚锋, 聂江涛, 李小兵, 伍学恒. 2012b. 南秦岭水沟钒矿床地质地球化学特征及成因[J]. 现代地质, 26(2): 243-253.
- 李赛赛. 2012a. 陕西省商南县-山阳县下寒武统黑色岩系中钒矿田地质构造特征及成因探讨(博士论文)[D]. 导师: 魏刚锋, 雷星
- 敖贵艳, 胡明扬. 2014. 中国“石煤”钒矿的发展浅谈[J]. 城市建设理论(电子版), 4(36): 2439-2439.
- 宾智勇. 2006. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 22(1): 16-20.
- 蔡连友, 翁望飞, 郑光文. 2012. 皖南郭村钒矿床地质特征及成因分析[J]. 矿产与地质, 26(4): 283-290.
- 陈超, 谢发鹏. 1986. 白果园黑色页岩型银钒矿床[J]. 矿床地质, 5(1): 53-62.
- 陈德荣, 吴波, 杨恩林, 张洪信. 2014. 贵州岑巩注溪钒矿床多金属层地质特征[J]. 西部探矿工程, 26(8): 184-187.
- 陈明辉, 胡洋昭, 孙际茂, 徐军伟, 鲍振襄, 包觉敏. 2012. 湖南省寒武系黑色岩系页岩型钒矿概论[J]. 地质找矿论丛, 27(4): 410-420.
- 陈南生, 杨秀珍, 刘德汉, 肖学军, 范德廉, 王连芳. 1982. 中国南方下寒武统黑色岩系及其中的层状矿床[J]. 矿床地质, 1(2): 39-51.
- 崔文婧. 2019. 中国钒矿资源开发利用现状及建议[J]. 合作经济与科

- 明. 陕西: 长安大学. 146p.
- 李胜荣, 高振敏. 2000. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 30(2): 169-174.
- 李卫东, 卢鸿飞, 石丽明, 贾金典, 刘建, 崔军. 2013a. 新疆大水西钒矿黑色岩系地质特征及成因分析[J]. 矿产勘查, 4(3): 266-272.
- 李卫东, 葛新娟, 贾金典, 刘建, 崔军. 2013b. 浅析哈密大水西钒矿钒赋存状态特征[J]. 新疆地质, 31(2): 179-183.
- 李长虎. 2015. 新疆乌什县阔西塔西钒磷矿沉积环境分析及成因探讨[J]. 新疆有色金属, 38(1): 19-22.
- 刘超, 何晓娟, 张军. 2014. 钒资源的选矿技术现状及展望[J]. 矿业工程, 12(5): 18-19, 20.
- 刘德华, 罗云洪. 2016. 岑巩注溪钒矿床地质特征及成因初探[J]. 资源信息与工程, 31(3): 22, 26.
- 刘金山. 1989. 凤阳县东方红钒矿床地质特征和矿床成因探讨[J]. 湖南地质, 8(4): 25-31.
- 刘景槐, 谭爱华. 2010. 中国石煤钒矿提钒现状综述[J]. 湖南有色金属, 26(5): 11-14.
- 刘世友. 2000. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 14(2): 58-61.
- 刘文, 李欢, 陈正山, 冯运富, 季国松, 田永红. 2019. 黔东注溪黑色岩系地球化学特征及矿化富集规律[J]. 地球科学, 44(9): 2978-2994.
- 刘玉红, 吴湘滨, 刘文剑. 2008. 贵州四龙山钒矿床的地质特征及成因分析[J]. 有色矿冶, 24(5): 2-4, 12.
- 刘志逊, 代鸿章, 刘佳, 葛佐. 2016. 中国石煤资源勘查开发利用现状及建议[J]. 中国矿业, 25(S1): 18-21.
- 卢家烂, 庄汉平, 傅家谟, 刘金钟. 1999. 湖北兴山白果园黑色页岩型银钒矿床中银钒赋存状态研究[J]. 地球化学, 28(3): 222-230.
- 陆国章. 2013. 岑巩县注溪钒矿地质特征及找矿标志[J]. 矿产与地质, 27(3): 217-221.
- 罗涛. 2009. 新疆阿克苏地区钒矿基本特征及成因初探[J]. 四川地质学报, 29(S2): 127-132.
- 门道改, 伏雄. 2011. 湖北郧县大柳钒矿地质特征及成因[J]. 科技信息, (27): 848-849.
- 蒙永松, 甘琴, 郑援. 2009. 广西上林钒矿成矿期古地理及矿床成因浅析[J]. 南方国土资源, (11): 27-29.
- 牟传龙, 周恩恩, 陈小伟, 王启宁, 梁薇, 葛祥英, 康建威, 王秀平. 2016. 中国岩相古地理图集[M]. 北京: 地质出版社. 115-121.
- 潘桂棠, 陆松年, 肖庆辉, 张克信, 尹福光, 郝国杰, 骆满生, 任飞, 袁四化. 2016. 中国大地构造阶段划分和演化[J]. 地学前缘, 23(6): 1-23.
- 彭明鸿. 2018. 新疆哈密大水西地区钒矿床地质特征及成矿作用分析[J]. 西部资源, (4): 12-13.
- 漆明鉴. 1999. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 72(4): 1-10.
- 任明, 刘旭林, 秦林坡, 杨琳. 2009. 青木沟钒矿床地质特征及成因探讨[J]. 中国矿山工程, 38(5): 13-16.
- 任明, 张生奇, 程文厚, 刘旭林, 秦林坡. 2012. 鄂西北下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 矿产与地质, 26(4): 271-278.
- 任涛, 樊忠平, 原莲肖, 蒋蕊. 2007. 南秦岭东段早寒武世黑色岩系金钒成矿特征与找矿方向——以夏家店矿床为例[J]. 西北地质, 40(2): 85-94.
- 舒多友, 侯兵德, 张命桥, 谢兴友. 2014. 黔东北地区钒矿床地球化学特征及成因研究[J]. 矿床地质, 33(4): 857-869.
- 孙宝峰. 2012. 甘肃省大豁落钒矿地质特征及矿床成因[J]. 甘肃科技, 28(11): 32-34.
- 孙朝晖. 2008. 钒产业发展之我见[J]. 矿产综合利用, (6): 40-44.
- 孙朝晖. 2012. 钒新技术及钒产业发展前景分析[J]. 钢铁钒钛, 33(1): 1-7.
- 唐光荣, 刘靖, 欧德宇. 2012. 中国钒产业发展影响因素及趋势预测分析[J]. 攀枝花学院学报, 29(5): 98-104.
- 万初发, 吴春伟. 2017. 乌什县苏盖提布拉克钒矿地质特征及找矿分析[J]. 中国金属通报, (12): 39-40.
- 汪大亚. 2020. 含钒石煤中钒预富集分离相关的基础研究(博士学位论文)[D]. 导师: 闫柏军. 北京: 北京科技大学. 142p.
- 王东升. 2017. 甘肃省肃北县大豁落钒矿矿体特征、成因及找矿标志[J]. 世界有色金属, (13): 101-102.
- 王栋, 唐金礼, 李树聪, 陶利林. 2013. 屏边县马卫钒矿床地质特征及找矿标志[A]. 云南省3年地质找矿行动计划成果交流暨学习研讨会论文集[C]. 216-221.
- 王立社. 2009. 陕西秦岭黑色岩系及其典型矿床地质地球化学与成矿规律研究(博士学位论文)[D]. 导师: 朱赖民. 陕西: 西北大学, 165p.
- 王秋霞, 马化龙. 2009. 中国钒资源和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>研究、生产的现状及前景[J]. 矿产保护与利用, (5): 47-50.
- 王松涛, 宋海林, 张进平, 吴振. 2012. 陕西商南县楼房沟钒矿床地质特征、成因分析及找矿标志[J]. 矿产与地质, 26(6): 451-458.
- 文友. 1996. 钒的资源、应用、开发与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 5(1): 51-55.
- 吴起鑫, 王建平, 车东, 顾亚. 2016. 中国钒资源现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业, 18(3): 29-33.
- 吴诗倩, 郭建华, 王玺凯, 李智宇, 刘辰生, 焦鹏, 陈广. 2020. 湘中地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系地球化学特征与有机质富集机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 51(8): 2049-2060.
- 谢平军. 2012. 内蒙古自治区阿拉善右旗大沟井钒矿床成因及控矿因素[J]. 甘肃冶金, 34(5): 53-55.
- 邢庆军. 2020. 新疆乌什县阔西塔西钒磷矿地质特征与成因分析[J]. 新疆有色金属, 43(1): 46-47.
- 熊玉生, 李旭辉, 杨述旭. 2009. 江西铜门矿区沉积型钒矿地质特征及成矿因素分析[J]. 资源环境与工程, 23(6): 767-770.
- 徐林刚, Lehmann B, 张锡贵, 郑伟, 孟庆田. 2014. 云南昆阳磷矿黑色页岩微量元素特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 30(6): 1817-1827.
- 徐林刚, 付雪瑞, 叶会寿, 郑伟. 2021a. 南秦岭地区下寒武统黑色页岩赋存的大型千家坪钒矿地球化学特征及成矿环境[J/OL]. 地学前缘, 1-21. <https://doi.org/10.13745/j.esf.sf.2021.8.13>.
- 徐林刚. 2020. 沉积型锰矿床的形成及其与古海洋环境的协同演化[J]. 矿床地质, 39(6): 959-973.
- 徐志刚, 陈毓川, 王登红, 陈郑辉, 李厚民. 2008. 中国成矿区带划分方案[M]. 北京: 地质出版社. 1-138.
- 徐志涛, 罗勇, 胡明, 杨潇, 冯久林. 2018. 杨家堡矿区庄子沟组底部黑色岩系中钒矿成因探讨[J]. 资源环境与工程, 32(1): 8-12.
- 游先军. 2010. 湘西下寒武统黑色岩系中的镍钒矿研究(博士

- 论文)[D]. 导师:戴塔根. 湖南:中南大学. 137p.
- 于洋,朱雪菡,秦林坡,杨华,李小迟. 2012. 湖北郧县大柳钒矿地质特征及成矿浅析[J]. 安阳工学院学报, 11(4): 69-71.
- 张爱云,郭丽娜. 1987. 中国南方早古生代黑色页岩建造地球化学特征与成矿意义[M]. 北京:地质出版社.
- 张复新,王立社,侯俊富. 2009. 秦岭造山带黑色岩系与金属矿床类型及成矿系列[J]. 中国地质, 36(3): 694-704.
- 张贵山,温汉捷,郑厚义. 2002. 千家坪钒矿床形成机制初步探讨[J]. 矿床地质, 21(S1): 349-352.
- 张卫敏,胡近平. 2007. 陕西山阳中村钒矿地质特征及富集规律[J]. 西北地质, 40(2): 95-102.
- 张一敏,包申旭,刘涛,黄晶,陈铁军. 2015. 中国石煤提钒研究现状及发展[J]. 有色金属(冶炼部分), (2): 24-30.
- 张愿宁,张艳,赵志成,李浩宇,何彤彤. 2020. 甘肃敦煌五一山钒矿地质特征及成因[J]. 矿产勘查, 11(3): 496-502.
- 赵海燕. 2014. 钒资源利用概况及中国钒市场需求分析[J]. 矿产保护与利用, (2): 54-58.
- 赵献丽,吴继修,殷长江. 2013. 新疆哈密市鱼峰海相沉积型铁矿特征及成矿模式[J]. 中国科技信息, (11): 50, 52.
- 钟永红. 2010. 浅析钒钛磁铁矿的选矿方法[J]. 现代矿业, 26(2): 46-50.
- 周丁根,王平,周先军,王广友. 2019. 江西省上饶县上村钒矿成矿作用及找矿远景分析[J]. 资源环境与工程, 33(2): 175-180.
- 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.
- 朱丹,鲁力,魏均启,王芳,桂博艺,潘诗洋. 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.
- 朱红周,侯俊富,原连肖,王淑利. 2010a. 南秦岭千家坪钒矿床钒赋存状态研究[J]. 地质与勘探, 46(4): 643-648.
- 朱红周,侯俊富,王淑利. 2010b. 南秦岭千家坪钒矿床地质地球化学特征与钒的富集规律[J]. 中国地质, 37(5): 1490-1500.
- 朱培辉. 2011. 湖北省青木沟钒矿地质特征及成因探讨[J]. 甘肃冶金, 33(2): 78-81.
- 朱燕,贺慧琴,邓方,刘大银. 2006. 钒渣中钒的浸出特性[J]. 环境科学与技术, 29(12): 16-17.
- 邹振林. 2019. 新疆哈密市平台山磷钒矿床成因及找矿标志[J]. 新疆有色金属, 42(6): 96-97.