

钪矿床主要类型与成矿机制*

陶旭云¹, 王佳新², 孙嘉^{2*}, 赵盼捞², 袁顺达²

(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)

摘要 全球范围内钪(Sc)金属资源丰富, 主要集中于俄罗斯、中国、乌克兰、美国、菲律宾、澳大利亚等国家, 但易选取、高品位的钪矿床非常稀缺。钪金属资源属于中国优势关键矿产资源, 其储量占全球的33%, 且中国供给全球90%的钪金属。钪元素因其独特的地球化学性质导致其形成的独立矿床较为稀少, 主要以伴生矿产的形式产出。依据钪矿床成因类型, 可以分为2大类: 第一大类为与内生成矿作用相关的钪矿床, 包括: I. 花岗伟晶岩型钪矿床; II. 碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床; III. 基性-超基性岩型钒、钛、铁(Sc)矿床; IV. 第二大类为与外生成矿作用相关的钪矿床, 包括: IV. 沉积型钪矿床; V. 风化淋滤型钪矿床。其中, 在与内生成矿作用相关的碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床和基性-超基性岩型钒、钛、铁(Sc)矿床中, 钪金属主要作为副产品被回收利用, 是全球钪金属的主要来源; 而与外生成矿作用相关的沉积型钪矿床和风化淋滤型钪矿床开采成本较低, 其中钪以离子态形式赋存、易选取、回收率高, 因此, 欧洲、澳大利亚、美国等钪资源研究团队认为该类型钪矿床有望改变全球钪资源的分布格局。对于钪载体矿物的研究表明, 独立钪矿物主要发育于花岗伟晶岩和碳酸岩中, 部分发育于热液石英脉或表生风化环境中。除独立钪矿物以外, 钪主要赋存于铁镁质矿物: 如辉石; 富高场强元素(HFSE)矿物: 如斜锆石; 表生风化矿物: 如针铁矿、黏土类矿物; 稀土矿物: 如磷钇矿等。其中, 热液或岩浆成因的辉石是最重要的载体矿物之一。关于钪赋存状态的研究表明, 与内生成矿作用相关的钪矿床中, 除独立矿物相以外, 钪主要以类质同象的形式赋存于矿物晶格中; 而在与外生成矿作用相关的钪矿床中, 钪主要以类质同象和离子吸附2种形式赋存。对于钪矿床成矿机制的研究表明, 硅酸盐岩浆体系中钪的富集与铁镁质造岩矿物密切相关, 推测岩浆的结晶分异过程可能不利于钪的富集; 相比而言, 热液过程对于钪的再次迁移和富集更为关键。

关键词 地球化学; 钪(Sc); 矿床类型; 赋存形式; 成矿机制

中图分类号: P618.73

文献标志码: A

Main types and metallogenic mechanism of scandium deposits

TAO XuYun¹, WANG JiaXin², SUN Jia², ZHAO PanLao² and YUAN ShunDa²

(1 School of Earth Sciences 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)

Abstract

Scandium (Sc) metal resources are relatively abundant in the world, and are mainly produced in Russia, China, Ukraine, the United States, the Philippines and Australia. However, economically valuable large-scale Sc resources have been rarely found. Sc is one of preponderant mineral resources in China, accounts for 33% global Sc resources and provides about 90% of global Sc production. Sc is always recovered as by-product due to its

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41672095、41822304、41373047)和中国地质科学院基本科研业务费专项经费(编号:YY-WF201711)联合资助

第一作者简介 陶旭云,男,1995年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:1749461788@qq.com

** 通讯作者 孙嘉,男,1984年生,博士,主要从事矿床学研究。Email:sunjia_1984@163.com

收稿日期 2019-09-01;改回日期 2019-09-20。赵海杰编辑。

unique geochemical characteristics. According to its formation environment, Sc deposits can be divided into endogenous mineralization deposits and supergene mineralization deposits. Endogenous Sc deposits can be subdivided into the following types: I. Granitic pegmatite-hosted scandium deposits; II. Alkaline-ultramafic rock-related phosphorus, rare earth (Sc) deposits; III. Mafic-ultramafic rock-related vanadium, titanium, iron (Sc) deposits. Supergene Sc deposits can be subdivided into the following types: IV. Sedimentary Scandium deposits and V. Weathered leaching scandium deposits. Currently, the alkaline-ultramafic rock-related phosphorus, rare earth (Sc) deposits and mafic-ultramafic rock-related vanadium, titanium, iron (Sc) deposits provide the main Sc resources in the world, whereas scandium metal is mainly recovered as by-products. Supergene Sc deposits are characterized by low mining cost, easy to be separated and high recovery rate, because Sc is present as ions. Due to these advantages, supergene Sc deposits are considered as economically important Sc resources in future by European, Australian, and American countries and may change the distribution pattern of global scandium resources. Studies of Sc-bearing minerals show that scandium independent minerals mainly occur in granitic pegmatite or carbonatite, with little occurring in hydrothermal quartz veins or in weathering environment. In addition to independent minerals, scandium are mainly hosted in ferro-magnesium minerals (e.g. pyroxene), minerals enriched in high field strength elements (HFSE) (e.g. baddeleyite), weathering minerals (e.g., goethite and clay minerals), and rare earth elements minerals (e.g., xenotime). Among these minerals, pyroxene of hydrothermal or magmatic genesis is one of the most important Sc-bearing minerals. In endogenous Sc deposits, Sc mainly occurs in the form of isomorphism with less occurring as independent mineral, while in supergene deposits, Sc occurs in the forms of isomorphism and ion adsorption. Studies of the mineralization process of scandium deposit show that the enrichment of scandium in silicate magma is closely related to the formation of ferromagnesian minerals. It is inferred that the crystallization differentiation process of magma may be unfavorable to the enrichment of scandium. In contrast, hydrothermal processes are critical for the re-migration and enrichment of scandium.

Key words: geochemistry, scandium, ore deposit type, occurring states, metallogenic mechanism

钪金属具有高熔点、高沸点、低密度等特殊的物理化学性质,过去30年来,被广泛应用于航空工业、国防工业及新能源等高新技术产业,主要用于制造铝钪合金、新型固体燃料电池(SOFC)及钪钠灯等高效、环保、节能的产品,因而被称为“关键金属”和“绿色能源科技金属”(Williams-Jones et al., 2014; Chakhmouradian et al., 2015)。近几年,随着战略性新兴产业的发展,钪(Sc)被美国、欧盟、俄罗斯、中国等国家列为影响国家战略安全和发展的重要战略金属之一。

钪是元素周期表中最轻的过渡族元素,也是地壳中分布最为广泛的元素之一,地壳中的丰度值为 22×10^{-6} ,下地壳丰度值可达 31×10^{-6} (Rudnick et al., 2014)。虽然,钪在地壳中的丰度值远高于钨(1×10^{-6})、锡(1.7×10^{-6})等元素,但自然过程很少富集成矿。Sc³⁺与常见的成矿阴离子形成的络合物稳定性较弱,造成地质作用过程中钪富集的浓度很少超过 100×10^{-6} (www.Scandiummining.com)。目前,全球独立钪矿床的产出通常与花岗伟晶岩(表1)有密切

的成因联系,例如哈萨克斯坦的Kent和Akzhailyau花岗伟晶岩矿床、挪威的Iveland-Evje花岗伟晶岩矿床等。虽然,这类矿床可以产出独立的钪矿物,但规模较小,不足以提供全球每年10~15 t的Sc₂O₃消费量(USGS, 2019)。因此,全球钪资源主要以伴生矿床或伴生富集的形式产出,主要集中于碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床和基性-超基性岩型钒、钛、铁(Sc)矿床,此类矿床中含钪矿石虽品位低,但规模大,钪作为伴生组分被回收综合利用。由于高品位钪矿床的稀缺和加工成本过高,使得钪金属产量受限,供给不稳定,导致钪金属价格不断攀升。截至2018年,氧化钪(99.99%)的价格高达4600美元/千克(USGS, 2019;图1)。近几年,全球关于钪金属的勘探项目不断增加,发现了许多具有重要经济价值的钪矿床。尤其是发现于澳大利亚的高品位、易提取、回收率高的风化淋滤型钪矿床,赋存有巨量的钪资源,对于钪金属勘查方向和全球钪金属供给格局可能产生重大的影响。

纵观近年来钪矿床的研究现状,主要集中于与

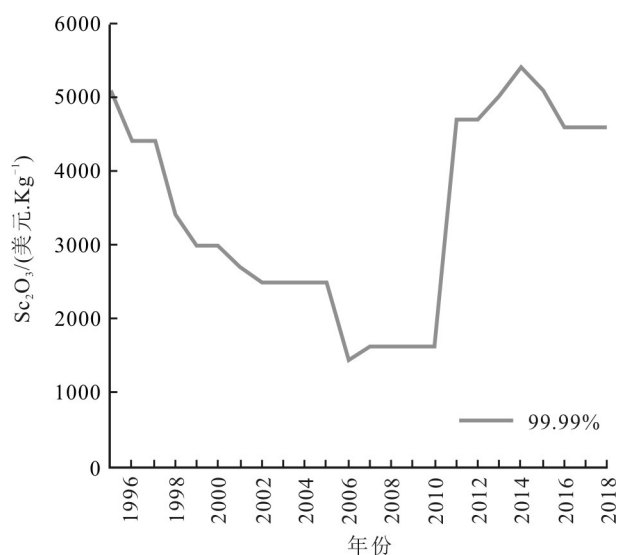


图1 1995~2018年氧化钪的价格趋势图(USGS, 2019)

Fig. 1 Price trend map of scandium oxide from 1995 to 2018 (after USGS, 2019)

内生成矿作用相关的钪矿床类型,对于与外生成矿作用相关的钪矿床类型研究相对薄弱。本文系统的综述了全球主要钪矿床的成因类型、分布特征及钪的赋存形式,简要介绍了各类型钪矿床的成矿机制,尤其是与外生成矿作用相关的钪矿床。在此基础上讨论了岩浆及热液过程对于钪富集成矿的重要意义。

1 全球钪矿床主要类型

从全球钪矿床的分布情况来看(表1;图2),钪资源主要集中在俄罗斯、乌克兰、美国、中国、澳大利亚、菲律宾、马达加斯加、挪威、意大利和哈萨克斯坦等国家。根据钪矿床的成因类型,可以细分为2大类5小类:第一大类为与内生成矿作用相关的钪矿床:Ⅰ.花岗伟晶岩型钪矿床;Ⅱ.碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床;Ⅲ.基性-超基性岩型钒、钛、铁(Sc)矿床;第二大类为与外生成矿作用相关的钪矿床:Ⅳ.沉积型钪矿床;Ⅴ.风化淋滤型钪矿床(据张玉学,1997)。虽然全球钪矿床类型多样,但是供应全球钪资源的矿床类型却随着研究的深入和技术的发展,在不断的变化。1960年代,由于花岗伟晶岩型钪矿床可以产出钪含量极高的钪钇石(35%),是当时最重要的矿床类型之一。目前,碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床和基性-超基性岩型钒、钛、铁(Sc)

矿床,供给全球钪资源需求量的90%(Williams-Jones et al., 2018),是当下最重要的钪矿床类型。近年来,根据对伴生钪资源的开发 and 市场需求等现状的综合评估,认为以离子吸附形式赋存于黏土岩或铁氧化物(针铁矿)中的钪资源,可能成为未来主要的钪金属来源(Goodenough et al., 2017),其中风化淋滤型钪矿床最为重要,预计未来在全球金属市场中钪金属的供应将依赖于该类型矿床中发现的异常高品位($w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 最高 1000×10^{-6})的风化淋滤型钪矿床(Chassé et al., 2016)。

据统计,全球钪资源储量200万吨,中国钪资源储量65万吨(林河成,2010;张玉学,1997;廖春生等,2001),主要集中在分布于黔中-渝南铝土矿带、桂中铝土矿带、南岭多金属成矿带、攀西-滇中及内蒙等地区(表2)。中国是全球钪金属最主要的生产国和出口国(USGS, 2019),拥有全球钪储量的33%,却供给全球90%的钪金属资源(Williams-Jones et al., 2018)。虽然全球钪资源储量丰富,但是达到可工业利用级别的钪资源极为稀缺,主要原因如下:①主要的含钪矿物通常不能作为工业开采对象,例如,攀枝花钒钛磁铁矿矿床中辉石为最主要的含钪矿物,但较难从中选取提炼出钪金属,钪主要来自于钛铁矿等矿石矿物;②含钪矿物种类繁多,矿物结构多样,不易于建立统一的钪金属提取方法;③钪矿床中含钪矿石品位较低,传统选矿方法,钪金属回收率较低(Altinsel et al., 2018);④已有钪金属的选取精炼技术效果不佳且所需费用昂贵(Altinsel et al., 2018)。目前,对于含钪矿物中钪元素的提取方法主要为价格昂贵的溶剂萃取法,未来价格低廉的离子交换方法有望替代溶剂萃取法。

1.1 花岗伟晶岩型钪矿床

该类型钪矿床主要分布于挪威、马达加斯加、美国、意大利和哈萨克斯坦等地区,是众多稀有金属(铌、钽、锂、钇等)的重要来源。代表矿床如挪威Iveland-Evje地区的NYF型花岗伟晶岩矿床(富集Nb、Y、F),该矿床中的矿体侵位于角闪岩中,被铁镁质-超铁镁质复式岩体包裹,具有明显的分带特征,边缘相为石英、斜长石和黑云母组成的狭长的细晶带和巨晶带;过渡带由钾长石和斜长石组成;中心相主要为石英。该矿床中钪钇石与钾长石、斜长石和黑云母共生,多发育在巨晶带和过渡带的局部地区(Williams-Jones et al., 2018)。同样地,美国Crystal Mountain含钪伟晶岩矿床发育在铁镁质的变辉长岩

表1 世界其他国家主要钪矿床一览表
Table 1 List of important scandium deposits in other countries of the world

序号	地区	矿床名称	$w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ /10 ⁻⁶	储量 /万吨	矿床类型	基底岩石	时代	赋存形式	伴生金属	含钪矿物	资料来源
1	乌克兰	Zhovti Vody 矿床	105	7.4	碱性岩型	基底岩石	时代	类质同象	REE-Sc	霓石、钠闪石	Tarkhanov et al., 1992
2	印度	Pakkanaadu 矿床	200		碱性岩型			Fe-U		辉石	Krishnamurthy, 2017
3	俄罗斯	Kovdor 斜锆石-磁铁矿-磷灰石矿床	800	0.042	碱性岩-超基性岩型			REE-Sc		斜锆石	Kalashnikov et al., 2016
4	俄罗斯	Tomtor 矿床	390	0.01	风化淋滤型	碳酸岩		REE-Sc-Fe-P		独居石、磷钇矿、烧绿石、纤磷钙铝石	Lapin et al., 2016
5	加拿大	Misery Lake	150		碱性岩型			REE-Sc		磷灰石、单斜辉石	Petrella et al., 2014
6	俄罗斯	Koal peninsula	1.6		碱性岩型					磷灰石	廖春生等, 2001
7	美国	colorado 高原含铀砂岩(Sc)矿床	100		沉积型					硅磷钇石、磷铝镱石	廖春生等, 2001
8	美国	Fairfield 含磷铝石矿床	300-1500		风化淋滤型					钪钇石	廖春生等, 2001
9	挪威	Iveland-Eyje 伟晶岩矿床	350000**		伟晶岩型					钪钇石	Williams-Jones et al., 2018
10	哈萨克斯坦	Kent 伟晶岩矿床			伟晶岩型					钪钇石、硅钪矿	Semenov et al., 1966
11	哈萨克斯坦	Alzhaiyau 伟晶岩矿床			伟晶岩型					钪钇石、硅钪矿	Semenov et al., 1966
12	马达加斯加	Befanamo 伟晶岩矿床			伟晶岩型					钪钇石	Williams-Jones et al., 2018
13	美国	Crystal Mountain 萤石矿床			伟晶岩型				REE-Sc	钪钇石、褐钇钽矿、磷钇矿、褐帘石	Foord et al., 1993
14	意大利	Baveno 伟晶岩矿床			伟晶岩型				REE-Sc-Nb	钪钇石、硅钪矿、硅钙钪石、钠钪辉石、钪铁灰	Ezzotta et al., 2005
15	澳大利亚	Nyngan 矿床	155	0.095	风化淋滤型	阿拉斯加型基性-超基性岩		类质同象或离子吸附		辉石岩、磁铁矿、辉石岩、针铁矿	USGS, 2019
16	澳大利亚	Syerston 矿床	300	1.92	风化淋滤型	火成杂岩体		类质同象或离子吸附		针铁矿	USGS, 2019
17	澳大利亚	Senni 矿床	100	0.27	风化淋滤型			类质同象或离子吸附	Ni-Sc		USGS, 2019
18	菲律宾	Taganito 矿床			风化淋滤型				Ni-Sc		USGS, 2019
19***	俄罗斯	Schugorsk 铝土矿矿床	82*		沉积型	碱性交代岩	泥盆纪		REE-Sc	纤磷钙铝石、磷钇矿、氟碳铈矿	Mordberg et al., 2001
20***	黑山	Zagrad 铝土矿矿床	71.5*		沉积型	灰岩	侏罗纪		REE-Sc	磷钇矿	Radusinovi, 2017
21***	意大利	Apulian 铝土矿矿床	58.57*		沉积型	灰岩、泥质灰岩	白垩纪		REE-Sc	氟菱钙铈矿、氟维钙铈矿、方铈矿	Mongelli et al., 2014
22***	意大利	Nurra 铝土矿矿床	59.99*		沉积型	灰岩、泥质灰岩	白垩纪		REE-Sc	氟碳铈矿	Mongelli et al., 2014
23***	意大利	Abruzzi 铝土矿矿床	57.17*		沉积型	灰岩、泥质灰岩	白垩纪		REE-Sc	磷钇矿、磷铝铈矿、氟菱钙铈矿	Putzouiu et al., 2018
24***	伊朗	Bidgol 铝土矿矿床	53.79*		沉积型	灰岩、泥质灰岩	白垩纪		REE-Sc	氟菱钙铈矿	Ahmadnejad et al., 2017
25***	多米尼亚共和国	Mercedes 铝土矿矿床	64.5*		沉积型		古近纪		REE-Sc	方铈矿	Torro et al., 2017
26***	意大利	Otranto 铝土矿矿床	44.65*		沉积型	片麻岩、绿片岩、灰岩	白垩纪-古近纪				Mongelli et al., 2014
27	澳大利亚	New Caledonian Ni-Co-Sc 矿床	100		风化淋滤型	基性-超基性岩		类质同象或离子吸附	Ni-Co-Sc	富辉石角闪岩、针铁矿	Tettler et al., 2019

注: *代表w(Sc); **代表单矿物中钪的含量; ***代表引自龙克树等, 2019。

表2 中国主要钪矿床一览表
Table 2 List of important scandium deposits in China

序号	产地	矿床名称	$w(\text{Sc}_2\text{O}_3)/10^{-6}$	储量/万吨	矿床类型	基底岩石	成矿时代	赋存形式	伴生金属	含钪矿物	资料来源
1**	河南	广沟铝土矿矿床	32.22*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪		Sc-LREE		Liu et al., 2013
2**	河南	松旗铝土矿矿床	32.28*		沉积型	泥质碳酸岩	奥陶纪		B-Sc-LREE		Wang et al., 2012
3**	山西	鹿家庄铝土矿矿床	31.97*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪				孟健寅等, 2011
4**	山西	石墙区铝土矿矿床	34.19*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪				孙思磊等, 2012
5**	山西	宽草坪铝土矿矿床	37.71*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪		Fe-Ti-Ga-Sc		孙思磊等, 2012
6	贵州	小山坝铝土矿矿床	37~68		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪	类质同象			肖金凯等, 1994
7	贵州	荷江铝土矿矿床	47.2~29.2		沉积型	铝硅酸盐	石炭纪	类质同象			张玉学等, 1999
8**	贵州	大竹园铝土矿矿床	20.05*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪				李沛刚等, 2014
9	贵州	林歹铝土矿矿床	41~75		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	石炭纪				张玉学等, 1999
10	贵州	务川-正安-道安铝土矿集区	14.3~48.4	1	沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	二叠纪	类质同象或吸附状态	Sc-Li-Ga	锆石、金红石、磷钇矿	金中国等, 2015
11**	广西	大家铝土矿矿床	39.58*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	二叠纪				Liu et al., 2013
12**	广西	扶绥铝土矿矿床	23.02*		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	二叠纪				Wei et al., 2013
13	广西	苹果铝土矿矿床	75		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	二叠纪		Sc-Ga-Nb-Ta		肖金凯等, 1994
14	重庆	吴家湾铝土矿矿床	30.42		沉积型	灰岩、页岩	二叠纪			普通黏土岩和高岭石黏土岩	陈莉等, 2013
15	重庆	申基坪铝土矿矿床	36.8		沉积型	白云岩、灰岩、页岩*	二叠纪	类质同象或吸附状态		黏土岩和铝土岩	李军敏等, 2012
16	四川	攀枝花钪磁铁矿矿床	27~32	2.14	基性-超基性岩型	白云岩、灰岩、页岩*	二叠纪	类质同象	Sc-Ga-Co-V-Ni-Cr	钛普通辉石、钛铁矿、钛磁铁矿	黄霞光等, 2016
17	四川	红格矿区	12.3~58.7		基性-超基性岩型	白云岩、灰岩、页岩*	260 Ma	类质同象	Sc-Ga-Co-V-Ni-Cr	辉石	王龚, 2017
18	四川	新街矿区	21.48		基性-超基性岩型	白云岩、灰岩、页岩*	260 Ma	类质同象	Sc-Ga-Co-V-Ni-Cr	辉石	王龚, 2017
19	四川	金川县钪铍矿			伟晶岩型				Li-Be-Nb-Ta Rb-Sc		王瑞江等, 2018
20	云南	二台坡含钪岩体	66.08	0.072	基性-超基性岩型		260 Ma	类质同象		单斜辉石、角闪石、锆石、斜锆石	范亚洲等, 2014
21	甘肃	北山孙家岭钪矿	68.92	0.0162	基性-超基性岩型		(339.5±2.6)Ma	类质同象	Sc	角闪石	谢曼等, 2018
22	内蒙	白云鄂博REE-Fe-Nb矿	50~82	14	碱性-超基性岩型		中-新元古代	类质同象	Sc-REE-Fe-Nb	霓辉石、氟碳铈矿、独居石、萤石	Fan et al., 2016
23	湖南	益将REE-Sc矿	52.36	0.104	风化淋滤型	石英闪长岩	加里东期	类质同象或吸附状态	REE-Sc	辉石、角闪石、黏土矿物	王彦斌等, 2010
24	陕西	九子沟稀土-钪矿床	44.29	0.4083	风化淋滤型	基性-超基性杂岩体			REE-Sc		张铭等, 2018
25	广西	合浦官晶钛铁矿矿床	186		沉积型				Sc-金红石-钛铁矿	钛铁矿、金红石、锆石	王瑞江等, 2018
26	贵州	瓮福、开阳、织金新华磷矿床	10~25		沉积型						张玉学, 1997
27	广西	锰矿床	181					离子吸附			廖春生等, 2001

注: *代表w(Sc); **代表引自龙克树等, 2019。

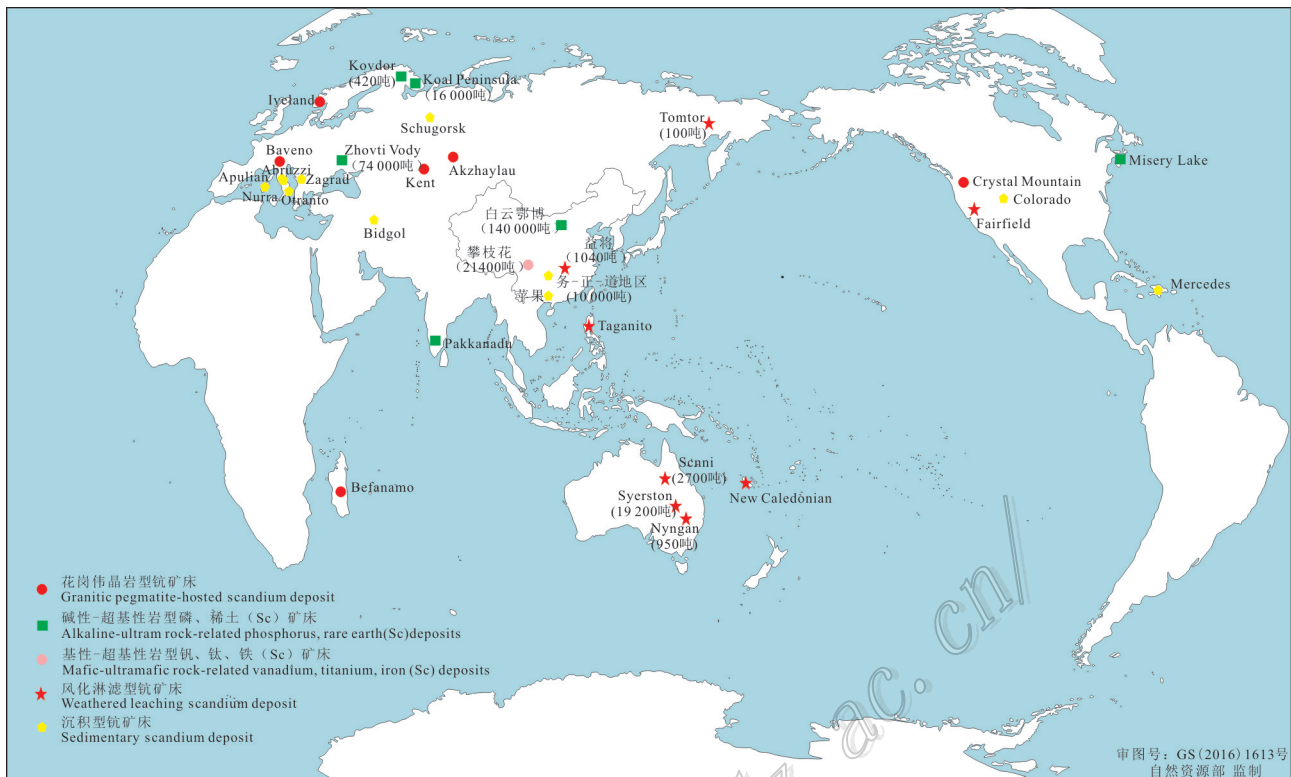


图2 世界钪矿床分布图

Fig. 2 Distribution of scandium deposits in the world

中(Foord et al., 1993),该矿床中与钪钇石共生发育的矿物类型主要有2类,在变辉长岩中钪钇石与透辉石($w(\text{Sc})$ 3.1%)、浅闪石($w(\text{Sc})$ 1.1%)、角闪石、磁铁矿和黑云母共生;在花岗伟晶岩中钪钇石与辉石、角闪石、黑云母、磁铁矿以及稀土矿物(褐钇铋矿、磷钇矿、褐帘石)共生。而哈萨克斯坦的Kent和Akzhaylau钪矿床,与含钾的黑云母花岗岩有密切的成因联系(Shchekina et al., 2008),含钪矿物主要为钪钇石和硅钪钇矿。

目前,花岗伟晶岩型钪矿床的成矿机制存在如下不同的观点,Shchekina等(2008)认为在岩浆过程中钪的富集,与酸性岩在成因上相关性微弱,而与基性岩在成因上密切相关。基性岩的花岗岩化作用形成伟晶岩的过程造成钪的迁移,并且在形成的伟晶岩熔体中富集。由此推断,Iveland-Evje地区的NYF型花岗伟晶岩中钪的成因,主要是由于角闪岩的部分熔融,使得赋存于铁镁质矿物中的钪活化迁移到伟晶岩熔体中富集,最终形成此类矿床。而Ezzotta等(2005)对意大利Baveno和Cuassoal Monte 2个NYF型花岗伟晶岩型矿床的研究认为,含氟(F)的热

液流体对于该类矿床中钪的富集、沉淀成矿具有重要意义,提出了2种不同的成因模型来解释钪矿物在晶洞中晚期结晶的原因:第一种模型认为,在岩浆演化阶段的流体出溶过程中,大量的钪元素进入到从残余岩浆结晶形成的硅钪钇矿(Y)和铁叶云母中,这些富钪的矿物后期遭受到出溶的富氟流体的蚀变作用,使得钪元素再次释放出来,在晶洞中再次结晶;第二种模型认为,在岩浆演化阶段的流体出溶过程中,由于Sc-F络合物稳定性较高,可有效地从硅酸盐熔体中提取出大量的钪元素进入出溶的富氟流体中,继萤石等含氟矿物结晶之后,出溶流体中氟浓度降低,该流体溶解钪元素的能力减弱,使得钪矿物在晶洞中结晶。

1.2 碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床

该类型钪矿床主要分布于俄罗斯、乌克兰和中国,是磷、铀、铁、稀土元素等矿产资源的重要来源。代表性矿床如俄罗斯科拉半岛希宾碱性杂岩型磷矿床,磷灰石(16×10^{-6} , $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$)是该矿区最主要的含钪矿物,钪资源储量高达1.6万吨(张玉学, 1997);俄罗斯Kovdor斜锆石-磁铁矿-磷灰石矿床中含钪的矿

物共有5种,分别为斜锆石、烧绿石、钪铁矿、钙镁钪石和钪钼钽矿,其中斜锆石是最主要的含钪矿物。该矿床不同部位的斜锆石中钪的含量存在差异,核部最高, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 为 700×10^{-6} ,过渡带为 305×10^{-6} ,边部最低为 275×10^{-6} ,而该矿区部分碳酸岩脉中 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 可达 960×10^{-6} 。俄罗斯Kovdor矿床中钪的平均品位为 800×10^{-6} ,资源储量为420 t(Kalashnikov et al., 2016);乌克兰最重要的钪矿床为Zhovti Vody矿床,该矿床中钪的品位达 105×10^{-6} ,资源储量7.4万吨,并伴生有大量的铁矿和铀矿资源。Zhovti Vody矿床中交代成因的霓辉石是最重要的赋钪矿物,该矿床中矿石类型依据钪含量可分为2类:第一类为低钪高铀、稀土型($50 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$); $150 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$, $w(\text{U})$); $800 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6}$, $w(\text{REE}_2\text{O}_3)$);第二类为高钪、钪低稀土型($100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$); $500 \times 10^{-6} \sim 750 \times 10^{-6}$, $w(\text{REE}_2\text{O}_3)$)(Tarkhanov et al., 1992)。中国白云鄂博REE-Fe-Nb矿床中,稀土元素探明储量占世界探明储量的70%,是世界上最大的稀土矿床。该矿床中钪主要赋存于霓辉石中(平均 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 为 210×10^{-6} ;赵长有,1987),部分赋存于氟碳铈矿(Ce)、独居石(Ce)和萤石等稀土矿物中(Fan et al., 2016),钪资源储量约14万吨,该矿床中的钪资源通过开采稀土矿和铁矿时,作为副产品被回收(Williams-Jones et al., 2018)。

乌克兰Zhovti Vody矿床和中国白云鄂博REE-Nb-Fe矿床中的赋钪矿物主要为霓辉石,其形成与热液交代过程关系密切。在Zhovti Vody矿床中富钪霓辉石由热液交代磁铁矿角闪岩中的角闪石而形成,而在白云鄂博REE-Nb-Fe矿床中的富钪霓辉石是热液流体和白云鄂博群H8白云岩相互作用的产物(Smith et al., 2000)。白云鄂博REE-Nb-Fe矿床经历了多期的热液活动,使得稀土元素不断活化、迁移富集,形成巨大的REE矿化(Smith et al., 2016),主要的REE矿化阶段与块状和带状的霓辉石-独居石(Ce)-氟碳铈矿(Ce)-萤石矿石有关,大量的钪赋存在与独居石(Ce)-氟碳铈矿(Ce)-萤石矿石层交替的富霓辉石层中(Lai et al., 2016)。

1.3 基性-超基性岩型钪、钪、铁(Sc)矿床

基性-超基性岩型钪、钪、铁(Sc)矿床主要分布于中国的滇中和攀西地区(表2),部分发现于甘肃等地,是钪、钪、铁等矿产资源的重要来源。滇中和攀西地区与晚二叠世峨眉山幔柱活动相关的基性-

超基性岩侵入体,不仅形成规模巨大的钪钪磁铁矿矿床,成为中国重要的铁矿石基地,而且该区域也是钪伴生成矿的有力地区。据初步估计,攀西攀枝花钪钪磁铁矿矿床中伴生钪资源3.87万吨(何益,2016),该矿床中主要的含钪矿物为辉石和角闪石,其次为钪铁矿(黄霞光等,2016),辉石的 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 最高,为 70×10^{-6} (吕宪俊等,1992)。滇中地区的二台坡含钪岩体以 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)=66 \times 10^{-6}$ 为边界品位,氧化钪资源量达720 t,而整个滇中基性-超基性岩带中 Sc_2O_3 的资源远景达数十万吨(郭远生等,2012);甘肃北山孙家岭含钪岩体以 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)69 \times 10^{-6}$ 为边界品位,氧化钪资源量达162 t(谢燮等,2018),该矿床中主要的含钪矿物为角闪石,钪含量 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 为 92×10^{-6} 。在上述矿床中均未发现独立钪矿物。

系统研究攀枝花层状岩体中不同岩石类型中钪的含量,研究结果显示:橄榄辉石岩中的钪含量是辉长岩、橄榄辉长岩的2倍,是斜长岩的8倍;斜长岩、辉长岩、橄榄辉长岩、橄榄辉石岩中平均 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 分别为 6×10^{-6} 、 21×10^{-6} 、 21×10^{-6} 及 48×10^{-6} (何益,2016;王龚,2017)。表明岩体中钪的含量与岩体的基性程度相关,岩石的基性程度过高(橄榄岩相)或基性程度过低(辉长岩相),钪的富集程度均较低。同样地现象表现在整个滇中地区,郭远生等(2012)研究滇中地区基性-超基性岩内钪含量,结果显示岩体中钪含量的高低与岩体的分异程度相关,岩体分异程度越低,岩相分带越不明显,则岩体中钪含量相对较低,反之亦然。造成上述现象的主要原因可能为辉石和角闪石是该类型岩体中主要的赋钪矿物。

1.4 风化淋滤型钪矿床

该类型钪矿床主要分布于俄罗斯、美国、澳大利亚、中国和菲律宾,是稀土、磷等矿产资源的主要来源。代表性矿床如俄罗斯Tomtor矿床,其成因与碳酸岩岩体密切相关,该岩体是世界上最大的碳酸岩岩体之一,经过风化淋滤作用,使得钪金属品位达到工业开采等级。该风化壳中平均 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 高达 390×10^{-6} ,钪资源储量为100 t,赋钪矿物为独居石、磷钇矿、烧绿石、纤磷钙铝石等稀土矿物,其中磷钇矿中 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 高达 $11000 \times 10^{-6} \sim 17000 \times 10^{-6}$ (Lapin et al., 2016)。美国犹他州的含磷碳酸盐岩风化后 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 可达 $10 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$,并且在Fairfield含磷铝石矿床中发现硅磷钪石和磷铝锶石等含钪或钪独立矿物,该矿床中 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 可达 $300 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6}$ (张玉学,1997)。近年来,在澳大利亚发现了

Nyngan、Syerston 和 SCONI 三个超大型的风化淋滤型钪矿床。据美国地调局(USGS, 2019)年报,在 Syerston 矿床中以 300×10^{-6} (Sc_2O_3) 为边界品位,可获得 2 万吨的氧化钪资源;Nyngan 矿床中以 155×10^{-6} (Sc_2O_3) 为边界品位,可以获得 590 t 的氧化钪资源;SCONI 矿床中以 162×10^{-6} (Sc_2O_3) 为边界品位,可以获得 3000 t 的氧化钪资源,同时该矿床伴生大量的 Co-Ni 金属资源。

中国风化淋滤型稀土(Sc)矿床主要分布于江西、广西、广东、湖南、福建等地。目前,在华南地区发现超过 170 个风化淋滤型稀土矿床,该类型稀土矿床据其基岩性质可被划分为轻稀土元素(LREE)矿床和重稀土元素(HREE)矿床,其中重稀土(HREE)矿床占 10%(Li et al., 2017; 2018)。基岩的岩石类型多样,主要为中酸性火山岩和侵入岩。对南岭东段该类型稀土(Sc)矿床下伏花岗岩同位素年代学研究表明,成矿岩体时代集中分布于 461~384 Ma、228~242 Ma 和 189~94 Ma 3 个时期,成矿时代没有明显的选择性(赵芝等, 2017)。在基岩和风化壳内稀土和钪元素的载体矿物存在差异性,基岩中稀土的载体矿物主要为榍石、磷灰石、褐帘石等副矿物;而钪的载体矿物主要为辉石、角闪石等铁镁质矿物;风化壳中稀土的载体矿物主要为黏土类矿物,而钪主要赋存于黏土类矿物和铁氧化物(针铁矿)中(王彦斌等, 2010)。华南地区风化淋滤型稀土矿中赋存规模较大的含钪矿床, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 可达 20×10^{-6} ~ 50×10^{-6} (廖春生等, 2001; 王瑞江等, 2018)。目前,针对风化淋滤型稀土矿中钪金属的工业品位没有明确规定,已有钪的浸取回收实验证实钪可以作为伴生资源加以回收。

风化淋滤型稀土(Sc)矿床的形成对基岩类型具有选择性,花岗岩风化过程中钪富集程度较低(赵芝等, 2012),中基性岩经历风化过程钪富集程度较高。基岩中含钪矿物的稳定性,对于钪矿床的形成也具有重要的影响(刘英俊等, 1984),以南岭寨背花岗岩岩体为例,含钪矿物为黑云母、褐帘石、钛铁矿和锆石,易风化的黑云母和褐帘石,在风化过程中破碎, Sc^{3+} 离子被淋滤到全风化层;而抗风化能力强的锆石和钛铁矿,被留在表土层,堆积于山坡的两翼。在风化过程形成的风化壳内,钪的富集程度较稀土元素的富集程度低,且风化壳中稀土的含量与钪含量之间无明显的相关性,稀土成矿,钪不一定成矿,反之亦然(赵芝等, 2012)。对于益将稀土-钪矿风化壳的

研究表明,稀土和钪元素主要富集于全风化层(王彦斌等, 2010)。

对于澳大利亚风化淋滤型钪矿床的研究表明,钪的富集过程主要经历了 3 个过程:① 风化的铁镁质-超铁镁质基岩中钪的高度富集,主要的赋钪矿物为辉石($w(\text{Sc}_2\text{O}_3)=80 \times 10^{-6}$);② 在稳定的板块环境中经历了长时间的风化淋滤;③ 风化形成的红土中 Sc^{3+} 被铁的氧化物(针铁矿)捕获(Chassé et al., 2016)。尽管,相比于钪钇石等独立矿物,热液或岩浆成因辉石中钪的浓度低很多,但是这种铁镁质矿物可以大量聚集,经过风化淋滤作用之后,在风化壳中钪的含量至少高于基岩一个数量级,因此钪的富集足以达到经济价值(Schock, 1975)。

1.5 沉积型钪矿床

沉积型铝土矿(Sc)矿床是非常重要的伴生钪矿床类型之一。铝土矿富钪具有全球性的特征,是国外钪资源的主要来源(李沛刚等, 2014)。全球铝土矿中钪资源储量较大的矿床形成时代集中于古生代(泥盆纪)、中生代(侏罗纪、白垩纪)和新生代,分布于俄罗斯($w(\text{Sc}):82 \times 10^{-6}$)、黑山($w(\text{Sc}):72 \times 10^{-6}$)、意大利($w(\text{Sc}):58 \times 10^{-6}$)及多米尼亚共和国($w(\text{Sc}):65 \times 10^{-6}$)等国家(龙克树等, 2019)。俄罗斯沉积型磷矿床中 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 为 150×10^{-6} ;美国钪资源主要来自于沉积型钪(Sc)矿床,科罗拉多高原的砂岩含钪(Sc)矿床和新墨西哥州安布罗斯湖沉积型钪(Sc)矿床中, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 分别为 100×10^{-6} 和 15×10^{-6} (张玉学, 1997)。

中国铝土矿中具有较高钪资源储量的矿床形成时代集中在石炭纪和二叠纪(龙克树等, 2019),主要分布于黔中-渝南铝土矿带、桂中铝土矿带。本文以 $w(\text{Sc})30 \times 10^{-6}$ 为边界品位(李军敏等, 2012)进行钪资源潜力评估,主要铝土矿省中(图 3)钪含量最高为广西(46×10^{-6}),其次为贵州(43×10^{-6}),山西(35×10^{-6})和河南(32×10^{-6})最低。目前已知的单个铝土矿矿床中,以广西平果铝土矿矿床中钪含量最高,贵州大竹园铝土矿矿床中钪含量最低,两者相差近 4 倍。对大竹园铝土矿矿床的研究,认为钪可能赋存于含铁的矿物中(李沛刚等, 2014),在贵州北部务川-正安-道真铝土矿矿集区中钪可能赋存于锆石、金红石、磷钇矿等矿物的表面(金中国等, 2013),而在工业提炼铝土矿时,剩余的尾矿赤泥中钪主要赋存于赤铁矿和针铁矿中(Zhang et al., 2016)。贵州瓮福、开阳、织金新华沉积型磷矿床中 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 为 $10 \times$

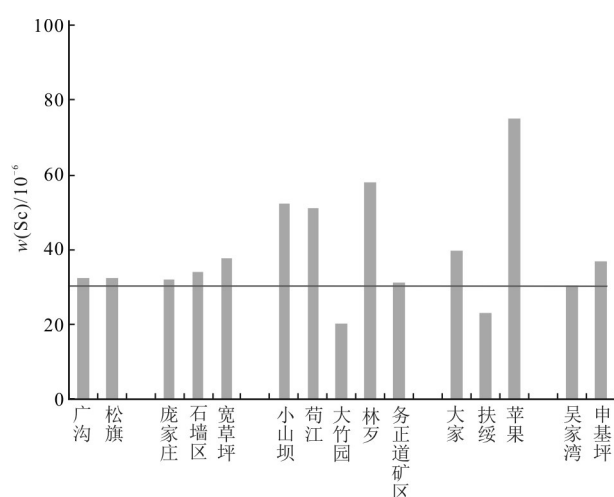


图3 中国铝土矿中钪含量(水平线表示铝土矿中($w(\text{Sc})$ 以 30×10^{-6} 为边界品位(李军敏等, 2012))

Fig. 3 Distribution of Sc concentrations in bauxite in China (the horizontal line corresponds to 30×10^{-6} , the cutoff grade in the bauxite (after Li et al., 2012))

$10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ (张玉学等, 1999)。

沉积型铝土矿矿床主要是基岩风化而成,即基岩可能是成矿物质的来源。中国铝土矿(Sc)矿床的基岩(表2)主要以碳酸盐岩为主,其次为黏土岩和铝硅酸盐。尽管基岩不同,但经风化过程之后形成类似的矿物组合,即矿物种类基本相似,仅存在相对含量的差异(龙克树等, 2019),这类矿床中矿石矿物以一水软铝石、硬水铝石和三水铝石为主;部分矿石矿物为黏土矿物(高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石和叶蜡石等);副矿物为黄铁矿、磁铁矿、石英、锐铁矿、金红石、锆石等。

目前,对贵州(小山坝、苟江)和重庆(吴家湾、申基坪)铝土矿矿层中钪的富集规律的研究表明,各类铝土矿矿石中 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 从高铁富铝矿石(38×10^{-6})、鲕状铝土矿石(27×10^{-6})、土状铝土矿石和碎屑状铝土矿石逐渐降低(叶霖等, 2008),相对于高岭土黏土岩和铝土质黏土岩,铁质黏土岩中的钪含量最高,而且钪有利于富集在含矿岩系的中下部(陈莉等, 2013)。

2 钪的赋存形式

2.1 钪矿物

自瑞典化学家Lars Nilson于1879年对黑稀金矿和硅铍钪矿进行光谱分析时发现钪(Sc)元素以来,到

目前为止,已发现共18种含钪独立矿物(表3),其中3种含钪独立矿物发现于陨石。这些矿物的发现推进了钪富集成矿的地质环境和载体岩石的研究进展(Ezzotta et al., 2005)。钪独立矿物主要发育于2种岩石类型:第一种为花岗伟晶岩,赋存的含钪独立钪矿物为钪钽石(图4)、钠钪辉石(图4)、硅钪铍矿、钪钽石、硅钙钪石、钪铁灰硅钪锡石和钪钾铍石;第二种为碳酸岩(Kalashnikov et al., 2016),赋存的含钪独立矿物为钙镁钪石,部分独立钪矿物可以出现在热液石英脉或表生的风化环境中,例如磷钪矿(MoËlo et al., 2002)和硅磷钪石(图4;Dill et al., 2006)。甚至在超镁铁质岩石交代变质形成的异剥钙榴岩中存在含钪矿物,如钙钪矿(Williams-Jones et al., 2018)。其中钪钽石($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)、硅磷钪石(次生矿物)($\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和铍硅钪矿($\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)具有重要的经济价值。

虽然钪元素特殊的地球化学性质导致形成的独立钪矿物较为稀少,但是含钪的矿物种类却多达800多种(王瑞江等, 2018;许绍权, 1987),其中具有经济价值的含钪矿物主要为铁镁质矿物,如辉石、角闪石等;富高场强元素(HFSE)矿物,如斜锆石(图4)、烧绿石等;表生风化矿物,如针铁矿(图5)、黏土类矿物;稀土矿物,如磷钪矿等。

2.2 钪的赋存状态

钪在自然界中以正三价形式存在,不受氧化还原环境的影响。在地幔熔融过程中,表现出轻微不相容元素的性质,造成在地壳、岛弧玄武岩和大洋中脊玄武岩(MORB)中钪的富集(Lee et al., 2005)。在岩浆分馏过程中属于相容性元素,不利于富集在岩浆结晶演化晚期的熔体中。钪在陆壳中的丰度值较高, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 约 22×10^{-6} ,下地壳中可达 31×10^{-6} (Rudnick et al., 2014);洋壳中的丰度为 $34 \times 10^{-6} \sim 48 \times 10^{-6}$ (Klein, 2003);太阳系中的丰度为 5.8×10^{-6} (McDonough et al., 1995);原始地幔中的丰度为 16×10^{-6} (Palme et al., 2014)。

钪是典型的亲石元素,在自然过程中的迁移及其化合物的晶体化学性质受到相似元素的影响(Shchekina et al., 2008)。由于 Sc^{3+} (75 pm)与 Fe^{2+} (78 pm)、 Mn^{2+} (0.67 pm)、 Mg^{2+} (72 pm)、 Zr^{4+} (72 pm)等离子具有相似的离子半径和六次配位体,使得这些离子对于钪的富集具有重要的意义。对攀枝花钪钽磁铁矿矿床中的辉石颗粒进行分析测试,结果显示钪呈均一的分布特征,未出现明显的局部贫化和

表3 独立钪矿物一览表(据Steffensen, 2018修改)

Table 3 List of recognized minerals with Sc as one of their main constituents(modified after Steffensen, 2018)

编号	矿物中文名称	矿物英文名称	分子式	w(Sc)/%
1	钪钇矿	Thortveitite	Sc ₂ Si ₂ O ₇	34.84
2	磷钪矿	Pretulite	ScPO ₄	32.13
3	硅磷钪石	Kolbeckite	ScPO ₄ · 2H ₂ O	25.55
4	钠钪辉石	Jervisite	NaScSi ₂ O ₆	19.02
5	钙钪矿	Eringaite	Ca ₃ Sc ₂ (SiO ₄) ₃	18.52
6	硅钪铍矿	Bazzite	Be ₃ Sc ₂ Si ₆ O ₁₈	15.68
7	钪钽石	Heftetjernite	ScTaO ₄	15.51
8	钙镁钪石	Juonniite	CaMgSc(PO ₄)(OH) · 4(H ₂ O)	15.32
9	硅钙钪石	Cascandite	CaScSi ₃ O ₈ (OH)	14.3
10	钪铁灰	Scandiobabingtonite	Ca ₂ (Fe ²⁺ ,Mn)ScSi ₅ O ₁₄ (OH)	7.28
11	硅钪锡石	Kristiansenite	Ca ₂ ScSn(Si ₂ O ₇)(Si ₂ O ₆ OH)	5.25
12	钪钾铍石	Oftedalite	(Sc,Ca) ₂ KBe ₃ Si ₁₂ O ₃₀	4.44
13	阿伦特石	Allendeite*	Sc ₄ Zr ₃ O ₁₂	32.01
14		Davisite*	CaScAlSiO ₆	9.54
15		Kampelite	Ba ₆ MgSc(PO ₄) ₁₂ (OH) ₆ · 7H ₂ O	16.17
16		Kangite	(Sc,Ti,Al,Zr,Mg,Ca,□) ₂ O ₃	
17		Panguite	(Ti,Al,Sc,Mg,Zr,Ca) _{1.8} O ₃	
18		Warkite*	Ca ₂ Sc ₆ Al ₆ O ₂₀	

注:*表示陨石中发现的钪矿物。

富集的情况(吕宪俊等, 1992),造成这种现象的主要原因是Sc³⁺离子以类质同象的形式替换Fe²⁺、Mg²⁺等离子进入辉石矿物的晶格中。对于风化淋滤型稀土(Sc)矿床的研究,表明基岩和风化壳内的稀土和钪元素的赋存状态存在差异性,基岩中稀土元素以独立矿物相的形式赋存,而钪元素主要以类质同象的形式赋存,风化壳中稀土元素以离子吸附的形式赋存,而钪依然主要呈类质同象的形式赋存(王彦斌等,2010)。但是通过研究中国第一个大型独立钪矿床——湖南益将风化淋滤型稀土-钪矿床,得到钪在风化壳中以离子吸附形式赋存的比值可达11.21%,相对于稀土元素,钪元素在风化壳中的赋存状态有待进一步研究。澳大利亚风化淋滤型钪矿床下伏基岩内岩浆成因的辉石中钪主要以类质同象的形式赋存,而在风化壳中钪呈离子状态,吸附于铁的氧化物(针铁矿)中。对于沉积型铝土矿矿床的研究,表明可能以类质同象和离子吸附两种形式赋存(李军敏等,2012),而工业提炼铝土矿时,剩余的尾矿赤泥中钪主要以类质同象的形式赋存(Zhang et al., 2016)。对于碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床的研究,表明钪主要以类质同象的状态赋存,如俄罗斯Kovdor

斜锆石-磁铁矿-磷灰石矿床中具有岩浆成因的斜锆石(图4)是主要的载体矿物,对于该矿物中钪的富集,研究认为Sc³⁺与Zr⁴⁺具有相似的离子半径,因而存在如下替换作用:2Zr⁴⁺=Nb⁵⁺+Sc³⁺(Kalashnikov et al., 2016)。

3 钪在岩浆中的地球化学行为

钪是典型的亲石元素,在岩浆作用过程中表现出相容性的地球化学行为。因此,岩浆过程对于钪的富集具有重要的影响。目前对于岩浆过程中钪在矿物相-熔体相之间的分配系数研究较多。研究表明只有斜方辉石、单斜辉石、橄榄石、角闪石和黑云母中钪的分配系数均大于1。Bedard等(2014)和Williams-Jones等(2018)认为,钪在矿物相(铁镁质矿物)-熔体相(硅酸盐熔体)中的分配系数变化范围较大,单斜辉石中分配系数最高达200;角闪石中分配系数可达144;斜方辉石和黑云母中分配系数最高为30;橄榄石中的分配系数最高为10。Williams-Jones等(2018)认为钪在矿物相-熔体相中的分配系数大小取决于岩浆成分。Bedard(2005;2007;2014)

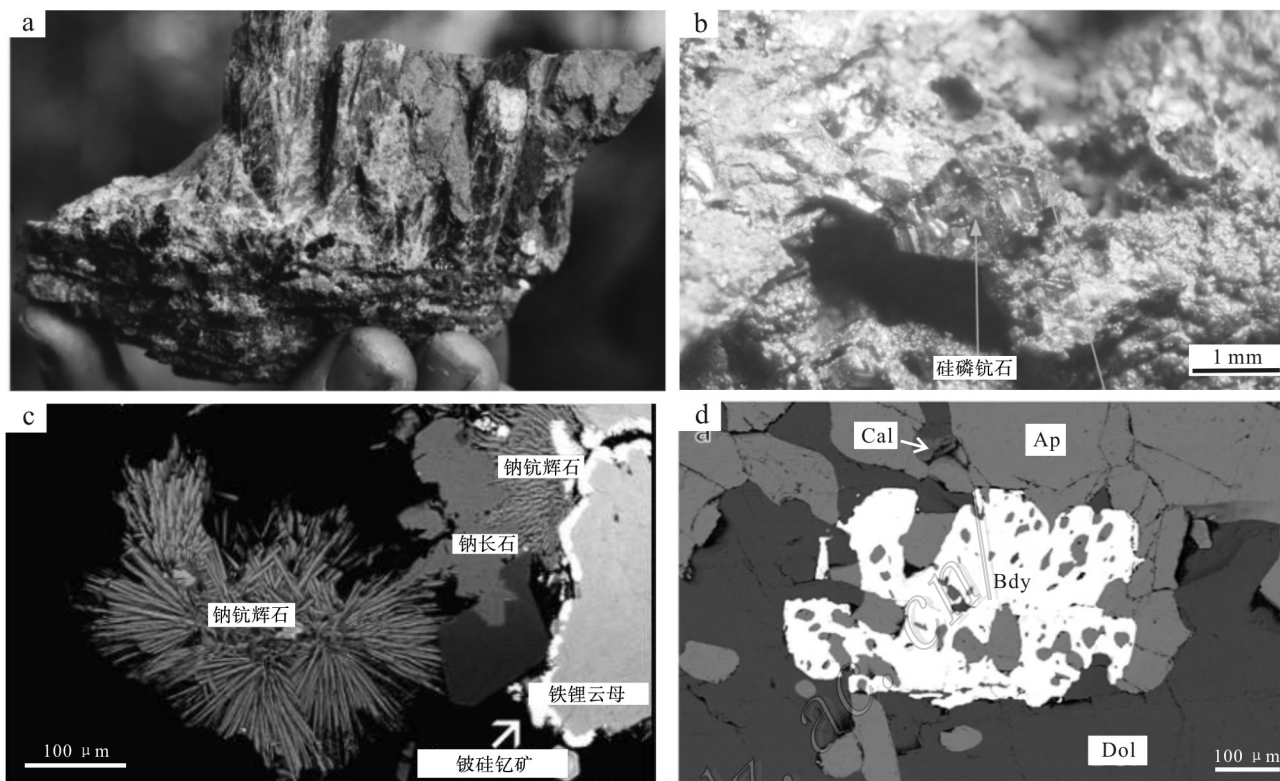


图 4 钪矿物及含钪矿物照片

a. 钪钪石(引自 Williams-Jones et al., 2018); b. 硅磷钪石(引自 Dill et al., 2006);

c. 背散射照片(BSE)钠钪辉石(引自 Ezzotta et al., 2005); d. 背散射照片(BSE)斜锆石(引自 Kalashnikov et al., 2016)

Cal—方解石; Ap—磷灰石; Bdy—斜锆石; Dol—白云石

Fig. 4 The photographs of scandium-independent minerals and scandium-bearing minerals

a. Thortveitite(after Williams-Jones et al., 2018); b. Kolbeckite(after Dill et al., 2006); c. Jervisite(after Ezzotta et al., 2005);

d. Baddeleyite(after Kalashnikov et al., 2016)

Cal—Calcite; Ap—Apatite; Bdy—Baddeleyite; Dol—Dolomite

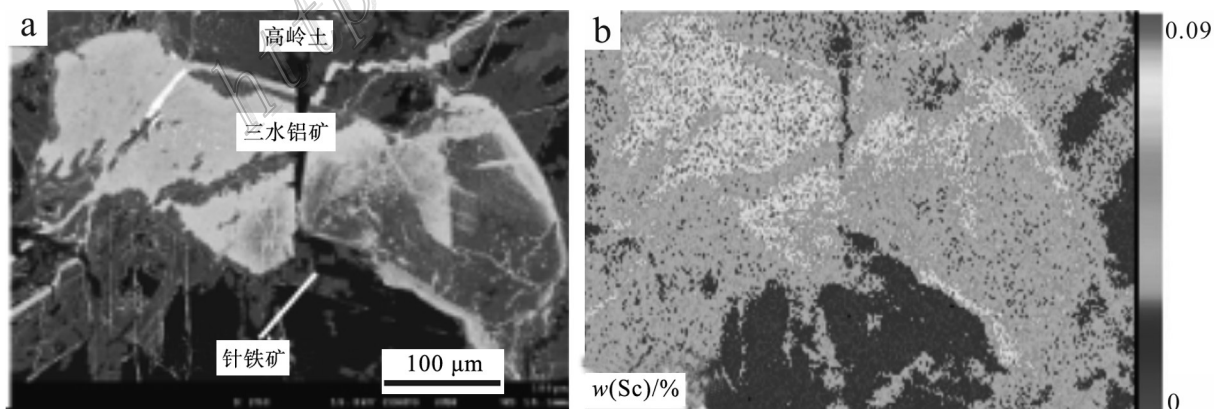


图 5 角闪岩风化形成的高岭土-三水铝矿-针铁矿矿物组合图(a)和针铁矿-高岭土-三水铝矿矿物组合 $w(\text{Sc})/\%$ 分布图(b)

(Teitler et al., 2019)

Fig. 5 The photograph of a goethite-kaolinite-gibbsite mineral assemblage developed in amphibolite-derived saprolite(a) and Quantitative elementary map ($w(\text{Sc})/\%$) of a goethite-kaolinite-gibbsite mineral assemblage(b)(after Teitler et al., 2019)

通过研究橄榄石、斜方辉石和单斜辉石与硅酸盐熔体之间钪的分配关系,认为其分配系数主要与熔体中 $w(\text{MgO})$ 的浓度有关,随着 $w(\text{MgO})$ 浓度的减少,分配系数增加。除去 $w(\text{MgO})$ 极高的情况,单斜辉石和角闪石的分配系数始终大于1。

造成上述现象的主要原因为 Sc^{3+} 与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子具有相似的晶体化学性质。因此, Sc^{3+} 离子很容易通过替代作用进入铁镁质造岩矿物,尤其是辉石和角闪石,部分 Sc^{3+} 离子也可进入磷灰石、烧绿石等副矿物中(Eby, 1973)。通过统计常见岩石和矿物中钪的含量(Samson et al., 2016; Chassé et al., 2018),发现辉石岩、角闪石岩、辉长岩等铁镁质岩石中钪含量较高,而镁铁程度过高的岩石或长英质岩石中钪含量较低,对于矿物而言,角闪石和单斜辉石中钪含量较高,且从基性到酸性岩和从碱性-超基性岩到霞石正长岩再到碱性花岗岩,钪的含量逐渐减少(Shchekina et al., 2008)。

4 钪在热液中的地球化学行为

相比于岩浆过程,热液过程对于钪的迁移、富集沉淀成矿的影响更为重要。该过程主要分为3类:第一类为与花岗质岩浆相关的热液过程。虽然铁镁质-超铁镁质岩石中钪含量高于长英质岩石,但是大多数钪矿床与花岗质岩浆演化晚期出溶的流体关系密切,使得花岗伟晶岩型矿床、钨锡矿床等相关矿床中常常伴生钪金属资源(Winchester et al., 1977; Ivanova et al., 1972),如中国江西大余漂塘钨矿床中伴生有4000 t的钪金属资源;另外广西水岩坝烂头山钨矿和浙江临安千亩田钨矿中也伴生有钪资源(王瑞江等, 2018)。对不同成因类型的钨锡矿床中钪含量的研究表明,云英岩型钨锡矿床中黑钨矿的 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 可达0.02%~0.2%(Kempe et al., 2006)。第二类为与碱性-超基性岩相关的热液过程,例如:白云鄂博REE-Fe-Nb矿床中热液成因的霓辉石是主要的钪元素载体矿物。第三类为与风化淋滤型钪矿床相关的热液过程,例如:澳大利亚风化淋滤型钪矿床的基岩中辉石的 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ 较高,为 80×10^{-6} ,而整个基岩的平均钪含量非常低,但基岩经过流体的不断淋滤,可在风化壳中富集钪元素,其含量可达 800×10^{-6} ,约富集了10倍。在该过程中钪的富集成矿与华南风化淋滤型稀土矿的形成在成因上相似。上述大量的地质证据显示,热液过程对钪的再次活化迁

移及富集沉淀成矿具有重要的意义。

由于Sc通常呈正三价,离子半径相对较小,其化学价态与离子半径比值较大(Z/r)属于硬酸阳离子。根据软硬酸碱理论(HSAB), Sc^{3+} 容易与 OH^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 等硬碱阴离子形成稳定的络合物,而与边界碱阴离子 Cl^- 形成的络合物稳定性较弱(Williams-Jones et al., 2014)。在室温下 Sc^{3+} 与 OH^- 形成的络合物(ScOH^{2+} 、 $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Sc}(\text{OH})_3^0$)较为稳定,Sc与 F^- 形成的络合物(ScF^{2+} 、 ScF_2^+ 、 ScF_3^0),稳定性高于 Y^{3+} 络合物几个数量级以上(Luo et al., 2004)。相比之下,Sc与边界碱阴离子 Cl^- 形成的络合物稳定性较低(Wood et al., 2006),但在多数自然流体中 Cl^- 是主要的配位体,因此,也可以影响钪在岩浆热液过程中的迁移行为。基于室温下的实验数据,Wood等(2006)预测成矿流体中Sc元素可能主要以Sc-F和Sc-OH络合物的形式迁移。Smith等(2000)研究白云鄂博REE-Nb-Fe矿床中主要稀土矿物独居石(Ce)($w(\text{NaCl})=1\% \sim 5\%$)和氟碳铈矿(Ce)($w(\text{NaCl})=6\% \sim 10\%$)中的流体包裹体发现,成矿流体中盐度较高,且该矿床中广泛发育的萤石在空间上与钪矿化有密切的关系,推测热液成因的霓辉石中钪的富集可能与 F^- 、 OH^- 和 Cl^- 配位体相关。尽管地质现象表明钪在高温的条件下可以被活化迁移富集,但目前高温条件下的相关热力学数据是基于室温条件下相关热力学数据外推计算获得,缺乏直接的高温实验数据,导致钪在高温成矿流体中的迁移机制不明确,阻碍了钪矿床成矿机理的深入研究。

5 结论与展望

通过系统总结分析全球钪矿床的类型及成矿机制,文章主要得到以下几点认识:

(1) 在碱性-超基性岩型磷、稀土(Sc)矿床和基性-超基性岩型钒、钛、铁(Sc)矿床中,钪金属含量较低且提取成本过高。而在近几年勘查发现的沉积型钪矿床和风化淋滤型钪矿床中,钪含量较高且提取过程经济高效,有望成为未来钪金属的主要来源。

(2) 含钪独立矿物主要发育于花岗伟晶岩和碳酸岩中。钪元素主要赋存于铁镁质矿物、富高场强元素(HFSE)矿物、表生风化矿物及部分稀土矿物中。

(3) 在与内生成矿作用相关的矿床中,钪元素以矿物相和类质同象的形式赋存;而在与外生成矿

作用相关的矿床中, 钪元素以离子吸附和类质同象的形式赋存。

(4) 岩浆作用过程可使钪元素富集沉淀, 形成具有开采价值的钪矿床。但总结对比全球钪资源现状, 热液过程对于钪元素的再次迁移、富集沉淀成矿的影响更为重要。

同时, 为进一步完善钪成矿理论和推进找矿勘查工作, 需要加强以下方面的研究:

(1) 查明与外生成矿作用相关矿床中基岩和风化产物中钪的载体矿物及赋存形式;

(2) 钪的成矿物质来源;

(3) 由于目前缺乏钪元素在热液流体中的溶解度、络合物结构及其稳定常数, 导致钪元素在热液及表生风化过程中迁移、富集沉淀机制不明确, 应该加强对钪元素的相关性研究, 以期查明控制钪矿床形成的物理-化学过程, 确定控制钪金属运-聚过程的热液流体性质和物理化学条件, 为理解钪矿床成矿机制和成矿规律提供理论基础。

致 谢 在文章的修改过程中, 审稿专家给予了宝贵的建议, 在此表示感谢。

References

- Altinsel Y, Topkaya Y, Kaya Ş and Şentürk B. 2018. Light metals[M]. Germany: The Minerals, Metals and Materials Society. 1545-1553.
- Ahmadnejad F, Zamanian H and Taghipour. 2017. Mineralogical and geochemical evolution of the bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain belt, Iran: Implications for ore genesis. Rare earth elements fractionation and parental affinity[J]. *Ore Geology Reviews*, 86: 755-783.
- Bedard J H. 2005. Partitioning coefficients between olivine and silicate melts[J]. *Lithos*, 83(3-4): 394-419.
- Bedard J H. 2007. Trace element partitioning coefficients between silicate melts and orthopyroxene: Parameterizations of D variations[J]. *Chemical Geology*, 244(1-2): 263-303.
- Bedard J H. 2014. Parameterizations of calcic clinopyroxene—Melt trace element partition coefficients[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15(2): 303-336.
- Chakhmouradian A R, Smith M P and Kynicky J. 2015. From “strategic” tungsten to “green” neodymium: A century of critical metals at a glance[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 455-458.
- Chen L, Li J M, Yang B, Lü T and Li Z H. 2013. Distribution of scandium in the Wujiawan bauxite ore-bearing rock series, southern Chongqing[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(4): 468-474 (in Chinese with English abstract).
- Chassé M, Griffin W L, O’Reilly S Y and Calas G. 2016. Scandium speciation in a world-class sateritic deposit[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 3(2):105-114.
- Chassé M, Griffin W L, O’Reilly S Y and Georges G. 2018. Insights into the mantle geochemistry of scandium from a meta-analysis of garnet data[J]. *Lithos*, 310: 409-421.
- Dill H G, Webber B, Fussl M and Melcher F. 2006. The origin of the hydrous scandium phosphate, kolbeckite, from the Hagendorf-Pleystein pegmatite Province, Germany[J]. *Mineralogical Magazine*, 70(3): 281-290.
- Eby G N. 1973. Scandium geochemistry of the Oka carbonatite complex, Oka, Quebec[J]. *American Mineralogist*, 58: 819-825.
- Ezzotta F P, Iella V D and Uastoni A G. 2005. Scandium silicates from the Baveno and Cuasso al Monte NYF-granites, Southern Alps (Italy): Mineralogy and genetic inferences[J]. *American Mineralogist*, 90(8-9):1442-1452.
- Fan H R, Yang K F, Hu F F, Liu S and Wang K Y. 2016. The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis[J]. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 335-344.
- Fan Y Z, Zhou W, Wang Z X, Ling J L and Jiang C Y. 2014. The types of rare and disperse scandium deposits and prospecting potential[J]. *Northwestern Geology*, 47(1): 234-243(in Chinese with English abstract).
- Foord E E, Birmingham S D, Demartin F, Pilati T and Gramaccioli C M. 1993. Thortveitite and associated Sc-bearing minerals from Ravalli County, Montana[J]. *Canadian Mineralogist*, 31:337-346.
- Goodenough K M and Merriman D. 2017. The rare earth elements: Demand, global resources, and challenges for resourcing future generations[J]. *Natural Resources Research*, 27(2):201-212.
- Guo Y S, Zeng P S and Guo X. 2012. Some problems concerning scandium and scandium-bearing potential of the mafic-ultramafic intrusions in central Yunnan Province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 5(33):745-754(in Chinese with English abstract).
- Huang X G, Luo G Q and Li Y P. 2016. Study on the occurrence state of scandium in Panxi vanadium-titanium magnetite[J]. *Non-ferrous metal*, 6:1-10(in Chinese with English abstract).
- He Y. 2016. The geochemical features and concentration regularity of scandium in stratified rock mass of Panzhuhua[D]. Supervisor: Zhang C J. Sichuan: Chengdu University of Technology. 54-78(in Chinese with English abstract).
- Ivanova G F and Maksimyuk I E. 1972. Tantalum and niobium in wolframites from Mongoliya[J]. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, 14: 67-77(in Russian).
- Jin Z G, Huang Z L and Li L. 2013. Study on metallogenetic regularity of bauxite in Wuzhengdao area, northern Qianbei[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-151(in Chinese).
- Jin Z G, Zhou J X and Huang Z L. 2015. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan-Zheng’an-Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 42(6): 1910-1918(in Chinese with English abstract).

- Kalashnikov A O, Yakovenchuk V N and Pakhomovsky. 2016. Scandium of the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit (Murman-sk Region, Russia) mineralogy, spatial distribution, and potential resource[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 532-537.
- Kempe U and Wolf D. 2006. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn-W deposits: Possible economic significance and genetic implications[J]. *Ore Geology Reviews*, 28:103-122.
- Krishnamurthy P. 2017. Carbonatites-alkaline rocks and associated mineral deposits[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 91 (2):259-260.
- Klein E M. 2003. *Geochemistry of the igneous oceanic crust*, in Rudnick[M]. Oxford: Elsevier. 433-463.
- Luo Y X and Millero F J. 2004. Effects of temperature and ionic strength on the stabilities of the first and second fluoride complexes of yttrium and the rare earth elements[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4301-4308.
- Lai X D, Yang X Y, Liu Y L and Yan Z Q. 2016. Genesis of the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit: Evidences from Pb-Pb age and micro-analysis of the H8 formation in Inner Mongolia, North China Craton[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 120: 87-99.
- Lapin A V, Tolstov A V and Kulikova I M. 2016. Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit[J]. *Geochemistry International*, 54(12): 1061-1078.
- Lee C A, Leeman W P, Canil D and Li Z A. 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions[J]. *Journal of Petrology*, 46 (11):2313-2336.
- Li P G, Wang D H and Zhao Z. 2014. *Geology, geochemistry and metallogenic regularity of the Dazhuyuan bauxite deposit*, Guizhou[M]. Beijing: Science Press. 111-186(in Chinese).
- Li Y H, Zhao W W and Zhou M F. 2017. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 148: 65-95.
- Li Y H, Zhou M F and A E Williams-Jones. 2018. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: Insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi Province, South China[J]. *Econ. Geol.*, 114(3):541-568.
- Liao C S, Xu G and Jia J T. 2001. Recovery and application of scandium—A strategic resource of New Century[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 19(4): 289-297(in Chinese with English abstract).
- Lin H C. 2010. Scandium metal resources and development status[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 39(2):34-38+51(in Chinese with English abstract).
- Liu Y J, Cao L M and Li Z L. 1984. *Elemental geochemistry*[M]. Beijing: Science Press. 187-193(in Chinese).
- Liu X F, Wang Q F, Feng Y W, Li Z M and Cai S H. 2013. Genesis of Guanggou Karstic bauxite deposit in western Henan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 55(10): 162-175.
- Lü X J, Cheng X X and Zhou G H. 1992. Occurrence state of scandium in Panzhuohua iron ore[J]. *Mineral and Metallurgical Engineering*, 12(4):35-39(in Chinese with English abstract).
- Long K S, Fu Y, Long Z, Tian J L and Zheng J. 2019. Resource potential analysis of REE and Sc in global bauxite[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6):1279-1295(in Chinese with English abstract).
- Li J M, Ding J and Yin F G. 2012. Regularities of distribution and geochemical characteristics of Sc in bauxite of Shenjiping Mine, southern Chongqing[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30(5): 909-918(in Chinese with English abstract).
- Mordberg L E, Stanley S J and Germann. 2001. Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: The Devonian Schugorsk deposit, Russia[J]. *Mineralogical Magazine*, 65(1):81-101.
- Mongelli G, Boni M, Buccione R and Sinisi R. 2014. Geochemistry of the Apulian Karst bauxites(Southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities[J]. *Ore Geology Reviews*, 63: 9-21.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 120(3-4):223-253.
- MoËlo Y V, Luizac Y V, Rouer O L, Palvadeau P I and Gloaguene R. 2002. Scandium mineralogy: Pretulite with scandian zircon and xenotime-(Y) within an apatite-rich oolitic ironstone from Saint-Aubin-des Chateaux, Armorican Massif, France[J]. *Canadian Mineralogist*, 40:1657-1673.
- Meng J Y, Wang Q F, Liu X F, Sun S L, Li D S, Zhao Z Y, Yang Z H and Wu J B. 2011. Mineralogy and geochemistry of the Pangjiazhuang bauxite deposit in Jiakou County, Shanxi Province[J]. *Geology and Exploration*, 47(4):593-604(in Chinese with English abstract).
- Putzoiu F, Papa A P, Mondillo N, Boni M, Balassone G and Mormone A. 2018. Geochemical characterization of bauxite deposits from the Abruzzi mining district(Italy)[J]. *Minerals*, 8(7):1-24.
- Palme H and O'Neill H S. 2014. Cosmochemical estimates of mantle composition, in Rudnick[M]. Oxford: Elsevier. 1-39.
- Petrella L, Williams-Jones A E, Goutier J and Walsh J. 2014. The nature and origin of the rare earth element mineralization in the Misery syenitic intrusion, northern Quebec, Canada[J]. *Econ. Geol.*, 109(6): 1643-1666.
- Rudnick R L and Gao S. 2014. *Composition of the continental crust*, in Turekian and Holland[M]. Oxford: Elsevier. 1-51.
- Radusinovi. 2017. Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro)[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 406-428.
- Smith M P and Henderson P. 2000. Preliminary fluid inclusion constraints on fluid evolution in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Econ. Geol.*, 95(7): 1371-1388.
- Smith M P, Moore K, Kavecsanszki D, Finch A A, Kynicky J and Wall F. 2016. From mantle to critical zone: A review of large and giant sized deposits of the rare earth elements[J]. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 315-334.
- Schock H H. 1975. *Scandium: Its occurrence, chemistry physics, metallurgy, biology and technology*[M]. London: Academic Press. 50-65.

- Sun S L, Wang Q F, Liu X F, Wang Y R, Meng J Y, Li D S, Zhao Z Y, Duan H M, Yang Z H and Wu J B. 2012. Geological and geochemical characteristics of the Shiqiang bauxite deposit in Shanxi Province[J]. *Geology and Exploration*, 48(3): 487-501(in Chinese with English abstract).
- Semenov E I, Kulakov M P and Kostyunina L P. 1966. Sc in the quartz-fluorite pegmatites of Kazakhstan[J]. *Geokhimiya*, 2: 244-246.
- Steffensen G. 2018. The distribution and enrichment of scandium in garnets from the Tordal pegmatites, and its economic implications[D]. Supervisor: Axel M. Norway: University of Oslo. 1-20.
- Samson I and Chassé M. 2016. Scandium[M]. Switzerland: Springer International Publishing. 1-4
- Shchekina T I and Gramenitskii E N. 2008. Geochemistry of Sc in the magmatic process: Experimental evidence[J]. *Geochemistry International*, 46(4): 351-366.
- Tarkhanov A V, Kulayev A R, Petrin A V and Kozyr'kov V D. 1992. The Zheltorechensk vanadium-scandium deposit[J]. *International Geology Review*, 34(5): 496-502.
- Torro, Proenza J A and Aiglsperger T. 2017. Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 114-131.
- Teitler Y, Cathelineau M, Ulrich M, Ambrosi J P, Munoz M and Sevin B. 2019. Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 196: 131-155.
- USGS, 2019. Rare Earths. U. S. Mineral commodity summaries[R]. 132-134.
- Wang Y B, Wang D H, Han J, Chen Z H and Wang Q L. 2010. U-Pb dating and Hf isotopic characteristics of zircons from quartz-diorite in the Yijiang REE-Sc deposit, Rucheng County, Hunan: Constraints on the timing of Caledonian magmatic activity in South China[J]. *Geology in China*, 37(4): 1062-1070(in Chinese with English abstract).
- Williams-Jones A E and Migdisov A A. 2014. Experimental constraints on the transport and deposition of metals in ore-forming hydrothermal systems[J]. *Society of Economic Geologists*, (18): 77-95.
- Williams-Jones A E and Vasyukova O V. 2018. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter[J]. *Econ. Geol.*, 113(4): 973-988.
- Wang Q F, Liu X F, Yan C H, Cai S H, Li Z M, Wang Y R, Zhao J M and Li G J. 2012. Mineralogical and geochemical studies of boron-rich bauxite ore deposits in the Songqi region, SW Henan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 48(48): 258-270.
- Winchester J A and Floyd P A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements[J]. *Chemical Geology*, 20: 325-343.
- Wood S A and Samson I M. 2006. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium[J]. *Ore Geology Reviews*, 28(1): 57-102.
- Wang R J, Wang D H and Li J K. 2018. Rare scattered rare earth mineral resources and its development and application[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-151(in Chinese).
- Wang G. 2017. Enrichment of rare and dispersed elements in vanadium titanium magnetite Panxi area[D]. Supervisor: Zhang C J. Sichuan: Chengdu University of Technology. 54-78(in Chinese with English abstract).
- Wei X, Ji H B, Li D J, Zhang F L and Wang S J. 2013. Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in western Guangxi, southern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 133: 68-87.
- Xu S Q. 1987. A study of extracting tungsten and scandium from the wolframite in sulfuric acid medium[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, (2): 55-59(in Chinese with English abstract).
- Xie X, Zhao G B and Yang H Q. 2018. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating and geological significance of the Sunjialing scandium mineralized intrusion in the Beishan region, Gansu Province[J]. *Geology in China*, 45(3): 483-492(in Chinese with English abstract).
- Xiao J K and Lei J Q. 1994. Scandium and rare earth in red mud of Guizhou Aluminum Plant[J]. *Chinese Science Bulletin*, (13): 1248(in Chinese with English abstract).
- Ye L, Pang Z P and Cheng Z T. 2008. The regularities of distribution of associated elements in Xiaoshanba bauxite deposit, Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(2): 105-111(in Chinese with English abstract).
- Zhao C Y. 1987. Bayan Obo scandium[J]. *Science and Technology of Baotou Steel(Group) Corporation*, (4): 1-4(in Chinese with English abstract).
- Zhao Z, Wang D H, Chen Z H and Chen Z Y. 2017. Progress of research on metallogenic regularity of ion-absorption type REE deposit in the Nanling Range[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(12): 2814-2827(in Chinese with English abstract).
- Zhang M, Wang B G, Wang G C, Chen P and Wu H Z. 2018. Geology and mineral resources of rare earth (scandium) ore in the area of Jiuzigou, Fengxian County, Shanxi Province[J]. *Geology of Shaanxi*, 36(1): 26-30(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y X. 1997. Types of Sc deposits and research prospects[J]. *Geology Geochemistry*, (4): 93-97(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y X, He Q G and Shao S X. 1999. Geochemical characteristics of Sc in bauxite[J]. *Geology Geochemistry*, 27(2): 55-62(in Chinese with English abstract).
- Zhang N, Li H G and Liu X M. 2016. Recovery of scandium from bauxite residue-red mud: A review[J]. *Rare Metals*, 35(12): 887-900.

附中文参考文献

- 陈莉, 李军敏, 杨波, 吕涛, 李再回. 2013. 渝南吴家湾铝土矿含矿岩系中钪的分布规律研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(4): 468-474.
- 范亚洲, 周伟, 王子玺, 凌锦兰, 姜常义. 2014. 稀散元素 Sc 的矿床类

- 型及找矿前景[J]. 西北地质, 47(1): 234-243.
- 郭远生, 曾普胜, 郭欣. 2012. 钽的有关问题暨滇中地区基超基性岩含钽性研究[J]. 地球学报, 5(33): 745-754.
- 黄霞光, 罗国清, 李亚平. 2016. 攀西钒钛磁铁矿中钽的赋存状态研究[J]. 有色金属, (6): 1-10.
- 何益. 2016. 攀枝花层状岩体钽的地球化学特征及富集规律(硕士论文)[D]. 导师: 张成江. 四川: 成都理工大学. 54-78页.
- 金中国, 黄智龙, 李玲. 2013. 黔北务正道地区铝土矿成矿规律研究[M]. 北京: 地质出版社. 1-152.
- 金中国, 周家喜, 黄智龙. 2015. 黔北务-正-道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钽分布规律[J]. 中国地质, 42(6): 1910-1918.
- 廖春生, 徐刚, 贾江涛. 2001. 新世纪的战略资源——钽的提取与应用[J]. 中国稀土学报, 19(4): 289-297.
- 李军敏, 丁俊, 尹福光. 2012. 渝南申基坪铝土矿矿区钽的分布规律及地球化学特征研究[J]. 沉积学报, 30(5): 909-918.
- 李沛刚, 王登红, 赵芝. 2014. 贵州大竹园铝土矿床地质、地球化学与成矿规律[M]. 北京: 科学出版社. 111-186.
- 林河成. 2010. 中国金属钽材料的发展现状及其前景[J]. 中国有色冶金, 39(2): 34-38+51.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 187-193.
- 龙克树, 付勇, 龙珍, 田精林, 郑军. 2019. 全球铝土矿中稀土和钽的资源潜力分析[J]. 地质学报, 93(3): 1279-1295.
- 吕宪俊, 程希翱, 周国华. 1992. 攀枝花铁矿石中钽的赋存状态研究[J]. 矿冶工程, 12(4): 35-39.
- 孟健寅, 王庆飞, 刘学飞, 孙思磊, 李德胜, 赵增益, 杨中华, 武建斌. 2011. 山西交口县庞家庄铝土矿矿物学与地球化学研究[J]. 地质与勘探, 47(4): 593-604.
- 孙思磊, 王庆飞, 刘学飞, 王艳茹, 孟健寅, 李德胜, 赵增益, 段红梅, 杨中华, 武建斌. 2012. 山西石墙区铝土矿地质与地球化学特征研究[J]. 地质与勘探, 48(3): 487-501.
- 王鑫. 2017. 攀西地区钒钛磁铁矿中稀有分散元素富集规律(硕士论文)[D]. 导师: 张成江. 四川: 成都理工大学. 54-78页.
- 王瑞江, 王登红, 李健康. 2018. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发应用[M]. 北京: 地质出版社. 1-151.
- 王彦斌, 王登红, 韩娟, 陈郑辉, 王清利. 2010. 湖南益将稀土-钽矿的石英闪长岩锆石 U-Pb 定年和 Hf 同位素特征: 湘南加里东期岩浆活动的年代学证据[J]. 中国地质, 37(4): 1062-1070.
- 许绍权. 1987. 从黑钨精矿硫酸体系中直接提取钨和钽的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), (2): 55-59.
- 谢婵, 赵国斌, 杨合群. 2018. 甘肃北山孙家岭含钽岩体 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 测年及地质意义[J]. 中国地质, 45(3): 483-491.
- 肖金凯, 雷剑泉. 1994. 贵州铝厂赤泥中的钽和稀土[J]. 科学通报, (13): 1248.
- 叶霖, 潘自平, 程增涛. 2008. 贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素分布规律研究[J]. 矿物学报, 28(2): 105-111.
- 赵长有. 1987. 白云鄂博钽[J]. 包钢科技, (4): 1-4.
- 赵芝, 王登红, 陈振辉, 陈振宇. 2017. 南岭离子吸附型稀土矿床成矿规律研究新进展[J]. 地质学报, 91(12): 2814-2827.
- 赵芝, 王登红, 陈振辉, 郑国栋. 2012. 南岭寨背花岗岩风化壳中钽的表生富集规律[J]. 矿床地质, 增刊(31): 1217-1218.
- 张铭, 王宝刚, 王革成, 陈佩, 吴海珍. 2018. 陕西省凤县九子沟一带稀土(钽)矿地质特征及资源潜力初步探讨[J]. 陕西地质, 36(1): 26-30.
- 张玉学. 1997. 分散元素钽的矿床类型与研究前景[J]. 地质地球化学, (4): 93-97.
- 张玉学, 何其光, 邵树勋. 1999. 铝土矿钽的地球化学特征[J]. 地质地球化学, 27(2): 55-62.