

江西省村前铜多金属矿床罕见矿物的发现及意义

王 强¹, 肖渊甫¹, 张雪辉², 杨 玲³, 王瑜亮¹, 张世铭¹, 龚婷婷¹, 张春茂¹

(1. 成都理工大学, 四川 成都 610059; 2. 南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016;
3. 江西省地质矿产勘查开发局, 江西 南昌 330002)

摘要:通过野外地质调查采样、显微镜鉴定、扫描电镜观察和X射线能谱仪测试分析,对钦杭成矿带村前铜铅锌矿床的矿石物质组分做了系统的研究,首次在矿石中发现了自然界罕见的自然铝及锌铜互化物矿物。这两类矿物均具有独特的形成条件,对研究矿床成矿环境、形成条件、成矿物质来源具有重要的指示意义,表明矿床成矿初期为高温强还原、低硫逸度环境,成矿流体中有幔源物质混入。

关键词:自然铝, 锌铜互化物, 铜多金属矿床, 村前, 钦杭成矿带

中图分类号:P578.1; P611

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2013)04-0515-08

The discovery of rare minerals in the Cunqian Cu-Pb-Zn deposit and its geological significance

WANG Qiang¹, XIAO Yuan-fu¹, ZHANG Xue-hui², YANG Ling³, WANG Yu-liang¹, ZHANG Shi-ming¹, GONG Ting-ting¹ and ZHANG Chun-mao¹

(1. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China; 3. Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Nanchang 330002, China)

Abstract: The Qinhang metallogenic belt is an important copper polymetallic ore-forming belt in eastern China, and the Cunqian Cu-Pb-Zn deposit is a typical skarn copper polymetallic deposit in this ore-forming belt. Through sampling based on field geological investigation, microscopic examination, SEM observation, X-ray energy spectrum analysis, and systematic study of material components of ores, the authors found for the first time rare native aluminum and Zn-Cu intermetallic compound in the ores. Both of these two types of metallic minerals have special formation conditions and are hence of important indicative significance for studying the metallogenic environment, formation condition and ore-forming materials of the Cunqian deposit. The results obtained by the authors show that the early metallogenic epoch was characterized by an environment of high temperature, strong reduction and low sulfur fugacity, with the addition of some mantle materials to the ore-forming fluids.

Key words: native aluminum; Zn-Cu intermetallic compound; Cu-Pb-Zn deposit; Cunqian; Qinhang metallogenic belt

钦杭成矿带是扬子板块与华夏板块的碰撞拼接带,是我国华南地区一条重要的有色、贵金属成矿带,也是世界上最大的钨锡成矿带,成矿主要与燕山

期中酸性岩浆作用有关(杨明桂等,2009;毛景文等,2011)。钦杭成矿带及其附近现已发现德兴、银山等特大型、大型铜多金属矿床,冷水坑特大型银铅

收稿日期:2012-10-08; 修订日期:2013-03-07

基金项目:中国地调局计划项目(1212011120846);矿物学岩石学矿床学国家重点(培育)学科建设项目(SZD0407)

作者简介:王 强(1986-),男,硕士,主要从事矿床学及矿床地球化学研究,E-mail:wangqiang8688@foxmail.com

网络出版日期:2013-05-03; 网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20130503.1347.001.html>

锌矿床(图1),以及世界上最大的钨矿床——大湖塘钨矿床。村前铜铅锌矿床即位于钦杭成矿带东段,萍乡-绍兴结合带西缘,为一中型以矽卡岩型矿化为主的铜多金属矿床。

村前铜铅锌矿床目前勘查程度已达详细普查阶段,但研究工作十分薄弱。前人仅对矿床宏观地质特征进行了研究,并初步探讨了矿床成因(梁超群,1996;李均良,2009),矿石组分及赋存状态的研究

还处于空白阶段,严重制约了矿床的深入研究。作者通过野外地质调查采样、岩石矿石光薄片系统鉴定、扫描电镜矿物成分分析,在研究中首次发现了自然铝与锌铜互化物两类自然界罕见的金属矿物,这在钦杭成矿带乃至华南地区矿床研究中属首次报道。这一研究成果丰富了这两类矿物形成的地质环境,对研究矿床的成因及成矿物质物理化学条件也有重要的意义。

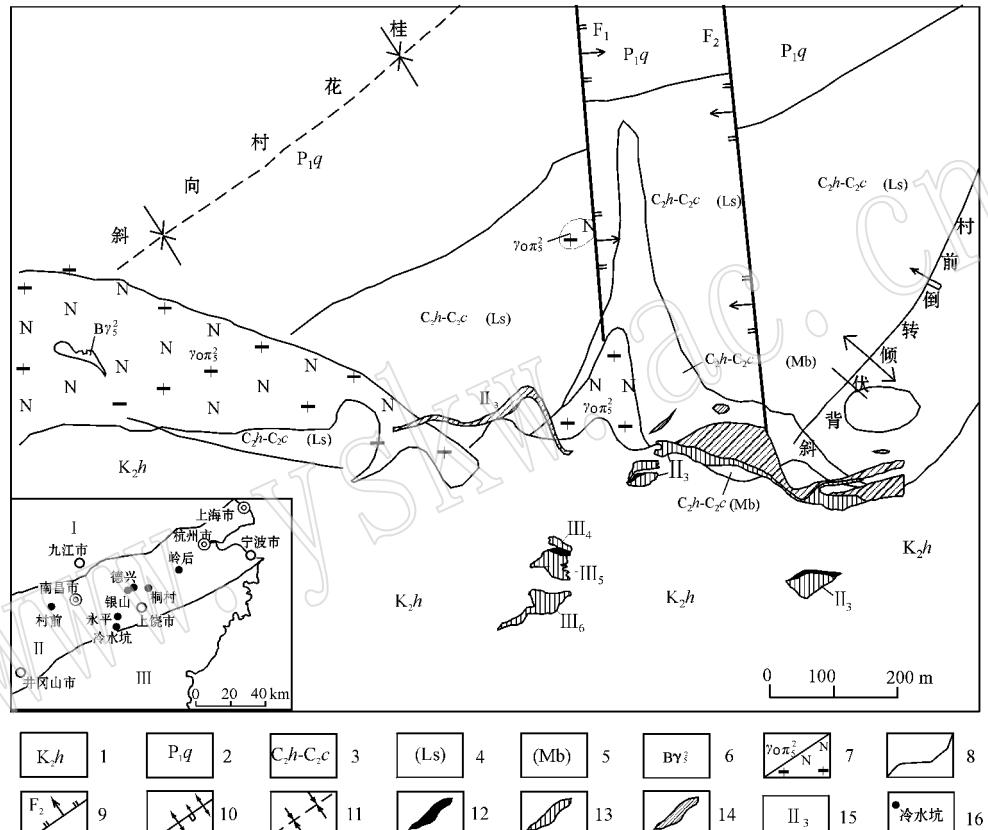


图1 江西省村前铜多金属矿床矿区地质图(据贺明生等,2005^①修改)

Fig. 1 Geological map of the Cunqian copper polymetallic deposit in Jiangxi Province

(modified after He Mingsheng et al., 2005^①)

I—扬子板块;II—萍乡-绍兴结合带;III—华夏板块;1—上白垩统河口组;2—下二叠统栖霞组;3—上石炭统黄龙组-船山组;4—灰岩;5—大理岩;6—燕山期爆破角砾岩;7—燕山期斜长花岗斑岩;8—地质界线;9—断层;10—村前倒转背斜;11—桂花村向斜;12—(-64 m)中段磁铁矿矿体平面投影;13—(-64 m)中段铜矿体平面投影;14—(-64 m)中段铅锌矿体平面投影;15—矿体编号;16—矿产地及名称
I—Yangtze plate; II—Pingxiang-Shaoxing juncture zone; III—Cathaysia plate; 1—Upper Cretaceous Hekou Formation; 2—Lower Permian Qixia Formation; 3—Upper Carboniferous Huanglong-Chuanshan Formation; 4—limestone; 5—marble; 6—Yanshanian magmatic explosion breccia; 7—Yanshanian plagioclase granite porphyry; 8—geological boundary; 9—fault; 10—Cunqian overturned anticline; 11—Guihuacun syncline; 12—plane projection of magnetite ore body at -64 m; 13—plane projection of copper ore body at -64 m; 14—plane projection of lead-zinc ore body at -64 m; 15—serial number of ore body; 16—sampling location and its name

① 贺明生,游正义,游玮. 2005. 江西省高安市村前-宜丰县新庄矿区铜铅锌矿储量地质报告. 江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队.

1 成矿地质背景

村前铜铅锌矿床位于钦杭成矿带东段,萍乡-绍兴结合带西缘,宜丰-景德镇深大断裂南东侧。矿区内地第四系覆盖严重,无基岩出露。由钻孔资料可知,矿区北部发育下二叠统栖霞组(P_1q)含燧石灰岩;中部为上石炭统黄龙-船山组(C_2h-C_2c),为矿区主要赋矿地层,岩性以灰岩、白云质灰岩为主;南部为上白垩统河口组(K_2h)砂砾岩、含砾粗砂岩。村前岩体主要侵位于双桥山群浅变质岩、黄龙组-栖霞组碳酸盐岩中,整体向北倾斜,与黄龙组-船山组接触范围最广,岩性以斜长花岗斑岩为主,成岩年龄 169.3 ± 1.1 Ma(王强等,2012)。村前倒转倾伏背斜的核部及两翼为重要的赋矿构造,北北西向的两组断裂为重要的导矿构造(图1)。

2 矿床特征

2.1 矿体特征

矿体主要产出部位为主岩体与上石炭统黄龙组-船山组碳酸盐岩接触带、岩枝下盘碳酸盐岩层间破碎带、岩体附近黄龙组-船山组与双桥山群不整合面以及岩体内部碳酸盐岩捕虏体,少量产出于斑岩体内裂隙带中。矿体形态主要为不规则状、似层状、透镜状。平面上磁铁矿矿体、黄铜矿矿体与铅锌矿矿体具有从岩体至围岩由南向北的分布特征,纵向上具有由深部向浅部的分布特征(图2)。磁铁矿矿体产出部位更靠近岩体,主要产于矽卡岩中,矿体与矽卡岩体界线不一致,部分矿体超出矽卡岩范围进入围岩层间裂隙中。铅锌矿矿体一般分布于离岩体稍远的大理岩层间破碎带中,也有少量产于岩体与碳酸盐岩接触带部位。与成矿有关的围岩蚀变主要有石榴石化、透辉石化、阳起石化、绿帘石化、硅化、大理岩化等。

2.2 矿石特征

矿石类型主要有磁铁矿矿石、磁铁矿-黄铁矿矿石、磁铁矿-黄铜矿-黄铁矿矿石、黄铜矿-黄铁矿矿石、铅锌矿矿石。矿石构造主要有块状、团块状、浸染状、脉状及网脉状构造,次有角砾状、胶状、环状、

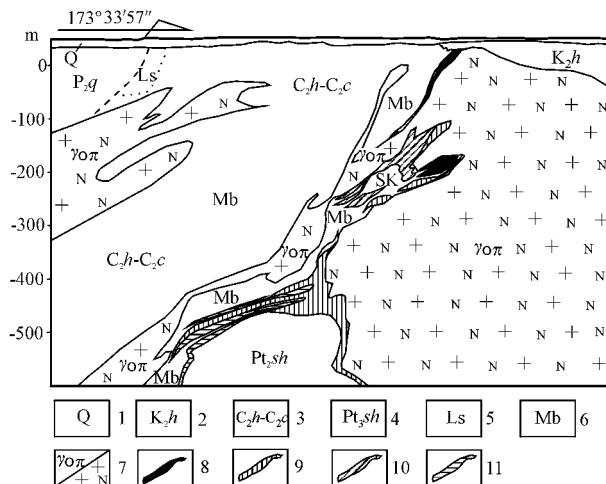


图2 村前铜铅锌矿床勘探线剖面图
(据贺明生等,2005^①修改)

Fig. 2 Geological section along the exploration line of the Cunqian Cu-Pb-Zn deposit (modified after He Mingsheng et al., 2005^①)

1—第四系;2—上白垩统河口组;3—上石炭统黄龙组-船山组;4—上元古界双桥山群;5—灰岩;6—大理岩;7—斜长花岗斑岩;8—磁铁矿矿体;9—铜矿体;10—铅锌矿矿体;11—黄铁矿矿体
1—Quaternary; 2—Upper Cretaceous Hekou Formation; 3—Upper Carboniferous Huanglong-Chuanshan Formation; 4—Upper Proterozoic Shuangqiaoshan Group; 5—limestone; 6—marble; 7—plagioclase porphyry; 8—magnetite ore body; 9—copper ore body;
10—lead-zinc ore body; 11—pyrite ore body

肠状构造及蜂窝状、土状构造等。矿石结构主要有结晶作用形成的自形晶结构、半自形晶结构、它形晶结构、包含结构、环带结构,交代作用形成的侵蚀结构、网状结构、假象结构等,次有固溶体分离作用形成的乳浊状结构、次格状结构,胶体重结晶作用形成的胶状结构、浑圆粒状结构,生物沉积作用形成的草莓结构,压力作用形成的定向碎裂结构、花岗碎裂结构等。矿石矿物有自然铝、锌铜互化物、磁铁矿、赤铁矿、毒砂、楚碲铋矿、碲硫铋化物、硫铋化物、黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、方铅矿、闪锌矿、铜蓝等。

2.3 成矿期和成矿阶段

根据村前矿床矿物镜下特征、生成先后顺序与共生组合特征,划分出矿床形成经历了沉积成矿期、岩浆热液成矿期与表生期。

^① 贺明生,游正义,游玮. 2005. 江西省高安市村前-宜丰县新庄矿区铜铅锌矿储量地质报告. 江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队.

(1) 沉积成矿期:在矿石光片镜下观察到草莓状结构的黄铁矿,反映出生物沉积成矿作用的特征,指示在围岩形成时即有成矿物质的初步富集。

(2) 岩浆热液成矿期:村前岩体的侵位带来大量的岩浆期后含矿热液,沿着岩体与碳酸盐岩的接触部位、围岩层间裂隙充填交代成矿。该期是村前矿床最重要的成矿期,根据矿石组构、矿石矿物共生组合的关系,又可分为3个成矿阶段。

① 矽卡岩阶段:这一阶段主要形成大量矽卡岩矿物,如透闪石、石榴石、透辉石等。金属矿物主要有自然铝、锌铜互化物、磁铁矿等。

② 氧化物阶段:形成的金属矿物主要为赤铁矿,脉石矿物有阳起石、绢云母等。

③ 硫化物阶段:形成黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿、毒砂、黄铜矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿等金属硫化物,后期形成少量铋的硫盐矿物、碲硫铋化物及楚碲铋矿。这一阶段形成的脉石矿物主要有石英、绢云母、绿泥石、方解石、白云石等。

(3) 表生期:由于矿区盖层较厚,矿体均未出露于地表,表生作用不明显,镜下仅见有铜蓝,地表矿石堆见孔雀石,斜长花岗斑岩高岭土化十分明显。

3 样品特征及测试分析成果

3.1 样品特征及测试分析条件

矿石样品采自村前岩体与围岩接触带部位的Ⅱ₃矿体中。矿体在空间上具有一定分带性,从岩体向围岩由磁铁矿矿体逐渐过渡为铅锌矿矿体。发现自然铝及锌铜互化物的矿石样品具块状构造,肉眼下即可见结晶粗大的自形晶立方体状黄铁矿。将样品磨制成薄片、光片,薄片经透射偏光显微镜鉴定为含绿泥石石榴石矽卡岩,光片在反射偏光显微镜下鉴定出金属矿物有磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿。赤铁矿多具磁铁矿假像,表明其为磁铁矿转变而来。黄铁矿具有两种晶形,一种呈立方体自形晶状,磨光性较好;另一种结晶疏松,为胶体重结晶黄铁矿,颗粒细小,磨光性较差,后者常与黄铜矿密切伴生。扫描电镜与能谱测试分析除发现了自然铝及锌铜互化物外,还发现有碲铋矿。

样品测试分析在成都理工大学四川省矿物学岩石学矿床学重点学科实验室完成,测试仪器为FEI-Nova NanoSEM 450场发射扫描电子显微镜和EDAX公司(AX E-650)电制冷能谱与电子背散射

衍射仪(EBSD)(测试条件:加速电压20 kV,温度21℃,湿度35% RH;分析依据:SY/T5162-1997岩石样品扫描电子显微镜分析方法)。

3.2 自然铝(Al)

自然铝最早发现于月球土壤中,但由于代表性不足,并没有得到广泛承认。1978年,Oleynikov等在西伯利亚地台的晚古生代侵入岩中以及早中生代拉斑玄武岩、苦橄玄武岩及辉长粗玄岩脉中发现了自然铝,是地球上首次发现自然铝(Oleynikov et al., 1978)。此后,不同产地、不同成因的自然铝不断地被发现和报道,目前全球已在20余处发现了自然铝,主要产在火山-次火山岩(Oleynikov et al., 1978; Kovalski and Oleynikov, 1985; Novgorodova and Mamedov, 1996)蚀变岩(邓燕华等,1983;姜信顺等,1985;孙启祯等,1990; Filimonova and Trubkin, 1996; 白文吉等,2004)大洋沉积物(Shterenberg and Vassileva, 1979, 1996; Dombrovskaya et al., 1985; Butuzova et al., 1987; Shiyukov et al., 1987; Dekov et al., 1995; 曲高升,1996; Davydov and Aleksandrov, 2001; Iyer et al., 2007; Chen et al., 2010)金属矿床(Novgorodova et al., 1981; 江苏冶金地质研究所利国专题组,1984; 姜信顺等,1985; 孟祥振,1985; Kozlov and Skachkova, 1989; 何双梅等,1990; Stolyarov et al., 1998)及铁帽中(黄中歧,1985),表明自然铝的产出具有多成因、多产状的特点。

村前矿床中自然铝分布于石英、透辉石、透闪石等脉石矿物颗粒之间,呈它形晶结构,表面不光滑,粒径约50 μm(图3)。Al含量(质量分数,下同)高达93.34%,含少量Fe(1.76%)、O(1.00%)、Dy(1.73%)、E(1.13%)、S(1.04%)(表1)较江苏利国矿区含铜石榴石矽卡岩中自然铝(Al含量70%±)(江苏冶金地质研究所利国专题组,1984)的Al含量高。

3.3 Zn-Cu互化物

锌铜互化物最初发现于月岩(Apollo-11)样品中(Agrell et al., 1970),随后在多种地质体中均有发现与报道,如陨石(王奎仁,1986)蛇绿岩(Rudashevsky et al., 1987)金伯利岩(Makeev and Bryanchaninova, 2001)辉长辉绿岩(李本海等,1989)石英闪长岩(郎智君等,1990)石英二长斑岩(Xiao et al., 1998)以及斑岩铜矿床(帅德权等,1998; Xiao et al., 1998)铜镍硫化物矿床(岳书勤等,1982;

李本海等, 1989)、稀土矿床(谢玉玲等, 2005)、造山型金矿床(Distler *et al.*, 2004)、浅成低温热液矿床(杨隆勃等, 2011)等。人工合成的铜-锌合金可分为

α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 和 η 6 个相(岳书勤等, 1982), 目前已发现的天然铜锌合金矿物, 除张衡矿属 β 相, 丹巴矿属 γ 相外, 其余皆属 α 相(谢玉玲等, 2005)。

表 1 村前矿床自然铝及锌铜互化物成分($w_B/\%$)与晶体化学式

Table 1 Chemical compositions and crystal chemical formulae of the native aluminum and the Zn-Cu intermetallic compound from the Cunqian deposit

序号	矿物名称	Al	Cu	Fe	Zn	Mo	O	Dy	Er	Se	Σ	晶体化学式
1	自然铝	93.34		1.76	—	—	1.00	1.73	1.13	1.04	100	Al
2	锌铜互化物	—	54.37	1.19	42.29	2.15	—	—	—	—	100	$\text{Cu}_{3.97}\text{Zn}_3$
3	锌铜互化物	—	58.51	0.55	38.78	2.15	—	—	—	—	99.99	$\text{Cu}_{3.11}\text{Zn}_2$
4	锌铜互化物	—	59.35	0.61	40.05	—	—	—	—	—	100.01	$\text{Cu}_{3.05}\text{Zn}_2$

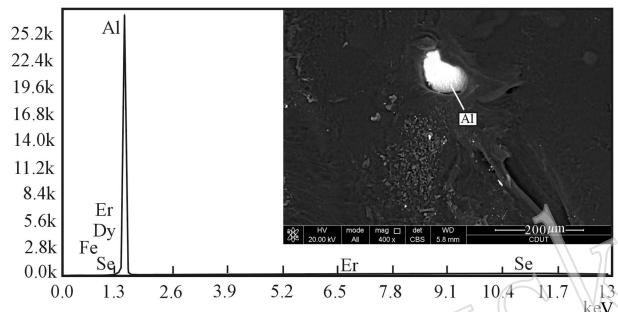


图 3 村前矿床自然铝扫描电镜与能谱分析谱线图

Fig. 3 Atomic percentage (%) based on SEM energy spectrum analyses of the native aluminum from the Cunqian deposit

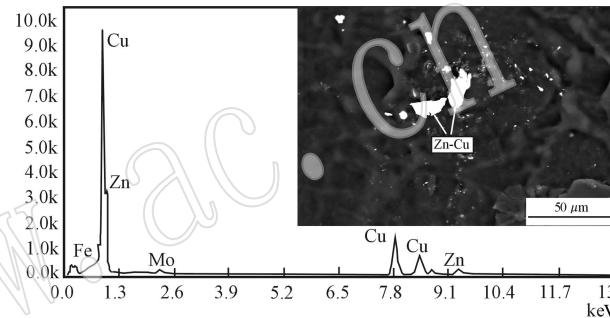


图 4 村前矿床锌铜互化物扫描电镜与能谱分析谱线图

Fig. 4 Atomic percentage (%) based on SEM energy spectrum analyses of the Zn-Cu intermetallic compound from the Cunqian deposit

村前铜矿床发现的锌铜互化物, 与自然铝共(伴)生于同一矿石中, 分布于石英、透辉石、透闪石等脉石矿物颗粒之间, 呈它形晶结构, 表面光滑, 粒径约 $10 \mu\text{m}$ (图 4)。Cu 含量 $54.37\% \sim 59.35\%$, Zn 含量 $38.78\% \sim 42.29\%$, 含少量 Fe、Mo 元素(表 1), 在 Cu-Zn 合金平衡相图中(图 5), 介于 α 相铜锌合金与 β 相铜锌合金之间, 更靠近 α 相铜锌合金区间, 属 $\alpha+\beta$ 过渡相(岳书勤等, 1982)。根据能谱成份分析结果, 计算得出其晶体化学式分别为 $\text{Cu}_{3.97}\text{Zn}_3$ 、 $\text{Cu}_{3.11}\text{Zn}_2$ 、 $\text{Cu}_{3.05}\text{Zn}_2$, 理想化学式为 Cu_4Zn_3 、 Cu_3Zn_2 。

4 讨论与结论

(1) 由于本文样品在采集与磨片过程中未曾与所发现的特殊矿物或相似材料接触, 且样品中自然铝与锌铜互化物的产出状态显示其为非机械混入物, 故可排除采样与磨片过程中的人为污染。样品

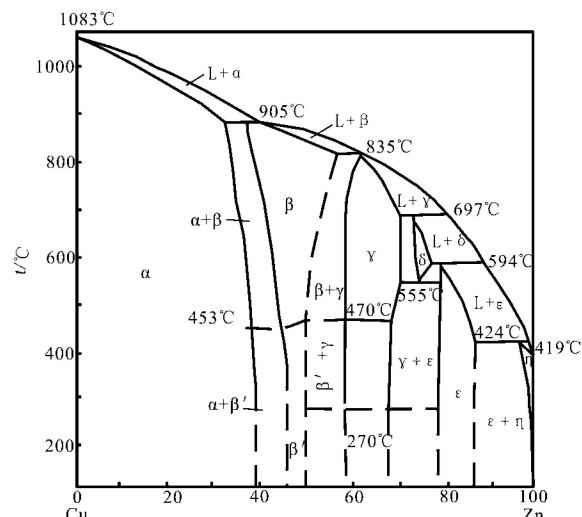


图 5 铜锌合金平衡相图(岳书勤等, 1982)

Fig. 5 Cu-Zn alloy phase diagram (after Yue Shuqin *et al.*, 1982)

测试分析过程遵循国家标准, 对样品无污染。自然铝与锌铜互化物在矽卡岩矿床中被发现已有先例,

如江苏利国铜矿床含铜石榴石矽卡岩中发现的自然铝(江苏冶金地质研究所利国专题组,1984)西藏尕尔穷矿床矽卡岩矿石中发现的锌铜互化物(肖渊甫等,2012),说明矽卡岩矿床中有存在这两种特殊矿物的可能性。因此,可认为本文发现的自然铝与锌铜互化物是地质作用形成的产物。

(2)众所周知,Al是一种非常活泼的两性元素,具有极强的亲氧性。天然形成的自然铝较为罕见,对其成因也无定论,目前主要有地幔环境模式、海底热液内生模式及表生置换模式3种成因模式(陈忠等,2003)。村前矿床属于岩浆期后热液与碳酸盐岩接触交代作用形成的矽卡岩型矿床,且自然铝发现于块状黄铁矿矿石中,未见大量表生矿物,说明表生作用不明显,故可排除海底热液内生模式与表生置换模式两种成因模式。由此判断,村前矿床自然铝可能形成于地幔环境,指示矿床的成矿流体有幔源物质的参与。

(3)Cu、Zn均位于元素周期表第四周期,且为相邻元素,原子量和原子半径相近,决定了两者具有相似的地球化学性质,具有铜型离子结构,易于形成合金(White et al., 2007)。但由于铜和锌的亲硫性,易形成硫化物;同时,铜和锌也亲氧,可形成铜和锌的氧化物,因此在地质体中要形成铜和锌的天然合金必定是一个局部缺氧缺硫的强还原环境,并有较高的熔融温度(罗梅等,1999),或是在不缺硫的环境下,由于深源物质的快速上升,金属元素未来得及与硫、氧等结合而以自然金属及金属互化物的形式沉淀下来(谢玉玲等,2005)。村前矿床锌铜互化物呈它形粒状,赋存于脉石矿物中,且与晶形完整、结晶粗大的黄铁矿及它形粒状自然铝等共生,表明矿物应形成于热液成矿作用早阶段,为低硫逸度、高温、还原环境产物。

(4)除陨石外,前人报道的我国天然锌铜互化物均发现于西部,且多产于板块缝合带及其附近,均与相对应的板块俯冲和板块碰撞作用引起的深源岩浆活动有关(肖渊甫等,2012)。本文发现的锌铜互化物在东部尚属首次。村前矿床位于扬子板块与华夏板块的碰撞拼合部位,与前人发现的锌铜互化物具有相同的大地构造背景,表明这一矿物具有重要的构造环境指示意义。与成矿密切相关的村前斜长花岗斑岩,其成岩年龄为 169.3 ± 1.1 Ma(王强等,2012),同德兴花岗闪长斑岩的成岩年龄(171 ± 3 Ma)十分接近(王强等,2004),且位于同一大地构造

背景环境中。前人的工作已经证实德兴花岗闪长斑岩具有埃达克岩的地球化学特征(Wang et al., 2006),而埃达克岩不论是形成于板块俯冲还是陆陆碰撞,均使得下地壳加厚而部分熔融,指示其岩浆来源应是深部的,因此推测与德兴花岗闪长斑岩同期的村前斜长花岗斑岩亦源自深部岩浆活动。锌铜互化物的发现,对研究矿床岩浆来源及成矿物质来源具有重要的指示意义。

致谢 项目得到南京地质调查中心在资料和技术方面的大力支持,骆学全研究员在研究工作中给予了大量的帮助,样品采集得到了江西省宜丰万国矿业有限公司欧阳光祥总工与生产技术部宋祥文副部长的帮助,镜下鉴定工作在帅德权老师帮助和指导下完成,扫描电镜室余少雄老师在样品测试过程中提供了指导,在此一并致以诚挚的谢意。

References

- Agrell S O, Scoon J H, Muir I D, et al. 1970. Mineralogy and petrology of some lunar samples[J]. Science, 167(3918)(The Moon Issue): 583~586.
- Bai Wenji, Yang jingsui, Fang Qingsong, et al. 2004. Some native metals from ophiolitic chromitites in Tibet[J]. Earth Science Frontiers, 11(1): 179~187(in Chinese with English abstract).
- Butuzova G Y, Shterenberg L E, Voronin B I, et al. 1987. Native metals in the ore-bearing sediments in the Red Sea[J]. Lithol Ore Dep., 2: 122~125.
- Chen Z, Huang C Y, Wu B H, et al. 2010. Discovery of native aluminum and its possible origin from prospective gas hydrate areas in the South China Sea[J]. Sci. China Earth Sci., doi: 10.1007/s11430-010-0018-y.
- Chen Zhong, Qiu Xuelin, Yan Wen, et al. 2003. Research advances on native aluminium in natural mineral[J]. Advance in Earth Sciences, 18(4): 545~550(in Chinese with English abstract).
- Davydov M P and Aleksandrov P A. 2001. Native aluminium in metasomatized sediments of the East Pacific Rise, 13° N[J]. Acad Sci. Russia-Earth Sci. Sec., 379: 567~570.
- Dekov V M, Mandova E D, Dimitrov K C, et al. 1995. Native aluminium in metalliferous sediments from the East Pacific Rise axial zone(21° S)[J]. Mar. Geol., 123: 87~103.
- Deng Yanhua, Zhang Lekai, Qu Jinxiu, et al. 1983. Discovery native aluminium in beresitization vein[J]. Journal of Gulin Institute of Technology, 3(1): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Distler V V, Yudovskaya M A, Mitrofanov G L, et al. 2004. Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia[J]. Ore Geol. Rev., 24: 7~44.

- Dombrovskaya Z V , Novgorodova M I and Borisovskiy S Y. 1985. Al° in gibbsite-alunite-halloysite rocks near Lake Baikal [J]. Int. Geol. Rev. , 27 : 212~222.
- Filimonova L G and Trubkin N V. 1996. Native aluminium in potash rhyolites of Dukat ore-field [J]. Proc. Russ. Mineral. Soc. , 125 : 69~71.
- He Shuangmei , Cao Fenyuan and Liu Yanzhong. 1990. The native aluminium discovered in the Lianhuashan Tungsten deposit , Guangdong province [J]. Geology and Prospecting , 26(9): 32~34 (in Chinese with English abstract).
- Huang Zhongqi. 1985. Discover of native aluminium , native tin , native nickel in the gossan of Hunan province [J]. Geology-Geochemistry , 13(3): 79~80 (in Chinese with English abstract).
- Iyer S D , Mascarenhas-Pereira M B L and Nath B N. 2007. Native aluminium (spherules and particles) in the Central Indian Basin sediments : implications on the occurrence of hydrothermal events [J]. Mar. Geol. , 240 : 177~184.
- Jiang Xinshun , Li Wenkang , Zhang Shuxin , et al. 1985. Discover of native aluminium in the oxidation zone in Getang , Anlong county , Guizhou province [J]. Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences , 11 : 79~86 (in Chinese with English abstract).
- Kovalski V V and Oleynikov O B. 1985. Native metals and natural polymetallic alloys of copper , zinc , lead , tin and antimony in the rocks of the kimberlite pipe " Leningrad " [J]. Doklady Acad. Sci. USSR , 285 : 203~208.
- Kozlov V V and Skachkova L A. 1989. The discovery of hypogenic Al° in ore deposits in Kyzylcheku , Karamazaf [J]. Zapiski Uzbekistskogo Otdeleniya Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva , 42 : 35~36.
- Lang Zhijun , Shi Bo and Li Tiande. 1990. Zinc-copperite (Cu-Zn) discovered in quartz diorite at Sanchakou of Hami , Xinjiang [J]. Xinjiang Geology , 8(3): 244~252 (in Chinese with English abstract).
- Li Benhai , Xue Xiudi and Yi Shuangting. 1989. Discover of zinc-copper intermetallic in the No. 1 intrusive body of Kalatongkou [J]. Geological Laboratory , 5(4): 239~241 (in Chinese with English abstract).
- Li Junliang. 2009. Geological characteristics of the composite Cunqian skarn-t. porphyry cu-pb-zn deposit in Jiangxi Province [J]. Contributions to Geology and Mineral resources research , 24(2): 143~145 (in Chinese with English abstract).
- Liang Chaoqun. 1996. Preliminary analysis on Geological Characteristics and Ore-controlling Condition of Cunqian Cu-Pb-Zn (Au-Ag) deposit , Jiangxi Province [J]. Jiangxi Geological Science and Technology , 23(3): 101~106 (in Chinese with English abstract).
- Liguo Task Group of Metallurgical Geological Institute of Jiangsu Jiangsu Province. 1984. Discovery of native aluminum firstly in Liguo mining area of Jiangsu Province [J]. Geological Science and Technology Information , 4 : 160~160 (in Chinese with English abstract).
- Luo Mei and Wang Yuewen. 1999. The Discovery of Copper-Zinc (Cu-Zn) ores of Baxi gold deposit in Roergai and its geologic significance [J]. Acta Mineralogica Sinica , 19(1): 20~22 (in Chinese with English abstract).
- Makeev A B and Bryanchaninova N I. 2001. Curve Facet diamond of the north and northeast of the Russian platform [J]. Geoscience , 15 (2): 124~130.
- Mao Jingwen , Chen Maohong , Yuan Shunda , et al. 2011. Geological Characteristics of the Qinhang (or Shihang) Metallogenic Belt in South China and Spatial-Temporal Distribution Regularity of Mineral Deposit [J]. Acta Geologica Sinica , 85(5): 636~658 (in Chinese with English abstract).
- Meng Xiangzhen. 1985. Discovery of native aluminum in Hebei Province [J]. Geology-Geochemistry , 12 : 61~61 (in Chinese with English abstract).
- Novgorodova M I , Blokhina N A , Gorshkov A I , et al. 1981. Structurally ordered native aluminum in skarns [J]. Doklady Acad. Sci. USSR , 256 : 445~447.
- Novgorodova M I and Mamedov Y G. 1996. Native aluminium from mud volcano at the Bulla island , Caspian Sea [J]. Lithol Mineral Res. , 31 : 301~310.
- Oleynikov B V , Okrugin A V and Leskova N V. 1978. Petrological significance of native aluminium finds in basites [J]. Doklady Akademii of Sciences of USSR , 243(1): 191~194 (in Russian).
- Wang Q , Xu J F , Jian P , et al. 2006. Petrogenesis of adakitic porphyries in an extensional tectonic setting , Dexing , South China : implications for the genesis of porphyry copper mineralization [J]. Journal of Petrology , 47(1): 119~144.
- Qu Gaosheng. 1996. Native aluminum in the metalliferous sediments from ocean ridge of eastern pacific [J]. Marine Geology Frontiers , 15(2): 14~16 (in Chinese with English abstract).
- Rudashevsky N S , Dmitrenko G G , Mochalov A G , et al. 1987. Native metals and carbides in alpine-type ultramafics from Koryak Range [J]. Mineral Zh. , 9(4): 71~82 (in Russian).
- Shiyukov Y F , Kutniy V A , Sobolevskiy Y V , et al. 1987. Al° and iron in buried iron-manganese nodules of the Chain transform fault , Atlantic Ocean [J]. Mineral Zhurn , 9 : 48~56.
- Shterenberg L E , Kuzmina O V , Laputina I P , et al. 1996. The presence of Al° in association with ZnO and ZnCl_2 among the sediments at site 647C northeastern Pacific Ocean [J]. Lithol Mineral Res. , 21 : 106~110.
- Shterenberg L E and Vassileva G L. 1979. Native metals and intermetals in the sediment from the North-Eastern Pacific Ocean [J]. Lith. Ore Dep. , 2 : 133~139.
- Shuai Dequan , Zhang Rubo , Luo Mei , et al. 1998. The study of natural Cu-Zn series mineral-tongxinite [J]. Acta Mineralogica Sinica , 18(4): 509~512 (in Chinese with English abstract).
- Stolyarov I S , Silenko T M , Ryabeva Y G , et al. 1998. Al° from the Ukarchilkan tin deposit , northeastern Yakutia [J]. Int. Geol. Rev. , 30 : 1136~1140.
- Sun Qizhen and Wang Beining. 1990. Discover of native aluminium in the potassic alteration breccia in Taogou [J]. Geology and Prospecting , 26(5): 65 (in Chinese with English abstract).
- Wang Kuiren. 1986. Zhangheng—A new mineral [J]. Acta Mineralogica Sinica , 6(1): 1~4 (in Chinese with English abstract).

- ca Sinica, 6(3):220~223 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qiang, Sun Yan, Zhang Xuehui, et al. 2012. Zircons LA-ICP-MS U-Pb age of plagiogranite porphyry and its geological implications in the Cunqian copper polymetallic deposit, Jiangxi Province [J]. Geology in China, 39(5):1143~1150 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qiang, Zhao Zhenghua, Jian Ping, et al. 2004. SHRIMP zircon geochronology and Nd-Sr isotopic geochemistry of the Dexing granodiorite porphyries [J]. Acta Petrologica Sinica, 20(2):315~324 (in Chinese with English abstract).
- White W M. 2007. Geochemistry [M]. Maryland: John-Hopkins University Press, 260~271.
- Xiao Y F, Sun Y, Lu Y, et al. 1998. Zincopperite—A new variety of zinc-copper intermetallic compounds discovered in a porphyry-copper deposit [J]. Acta Geologica Sinica, 72(3):308~313.
- Xiao Yuanfu, Sun Yan, Wang Qiang, et al. 2012. Discovery of rare intermetallics (Ni-Cr-Fe /Cu-Zn) in Garqiong Copper-Gold Deposit of Tibet [J]. Geology in China, 39(5):1311~1317 (in Chinese with English abstract).
- Xie Yuling, Hou Zengqian, Xu Juhua, et al. 2005. The Discovery and Genesis of Zincopperite and Copper-Tin in Mianning-Dechang REE Metallogenic Belt, Sichuan [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 35(6):572~577 (in Chinese with English abstract).
- Yang Longbo, Liu Jiajun, Zhu Yiguang, et al. 2011. Discovery of Cu-Zn intermetallic compound in the Jinshan gold deposit and its geological significance [J]. Acta Mineralogica Sinica, 31(1):1~8 (in Chinese with English abstract).
- Yang Minggui, Huang Shuibao, Lou Fasheng, et al. 2009. Lithospheric structure and large-scale metallogenetic process in Southeast China continental area [J]. Geology in China, 36(3):528~543 (in Chinese with English abstract).
- Yue Shuqing, Wang Wenying, Liu Jinding, et al. 1982. Research on Danbait [J]. Chinese Science Bulletin, 27(22):1382~1386 (in Chinese with English abstract).
- 黄中歧. 1985. 湖南铁帽中首次发现自然铝、锡、镍[J]. 地质地球化学, 13(3):79~80.
- 江苏冶金地质研究所利国专题组. 1984. 江苏利国矿区首次发现罕见矿物——自然钼[J]. 地质科技情报, (4):160~160.
- 姜信顺, 李文亢, 张树新, 等. 1985. 贵州安龙戈塘氧化带中自然钼的发现[J]. 中国地质科学院院报, 11:79~84.
- 郎智君, 师 波, 李天德. 1990. 新疆石英闪长岩体中发现锌铜矿 [J]. 新疆地质, 8(3):244~252.
- 李本海, 薛秀娣, 易爽庭. 1989. 喀拉通克一号岩体发现锌铜矿 [J]. 地质实验室, 5(4):239~241.
- 李均良. 2009. 江西省村前夕卡岩+斑岩复合型铜铅锌矿地质特征 [J]. 地质找矿论丛, 24(2):143~145.
- 梁超群. 1996. 江西村前铜铅锌(金银)矿床地质特征及控矿条件初步分析 [J]. 江西地质科技, 23(3):101~106.
- 罗 梅, 王月文. 1999. 若尔盖巴西金矿床铜锌矿的发现及其地质意义. 矿物学报, 19(1):20~22.
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 等. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律 [J]. 地质学报, 85(5):636~658.
- 孟祥振. 1985. 河北发现自然钼 [J]. 地质地球化学, (12):61~61.
- 曲高升. 1996. 东太平洋洋脊含金属沉积物中的自然钼 [J]. 海洋地质动态, 15(2):14~16.
- 帅德权, 张如柏, 罗 梅, 等. 1998. 天然铜锌系列中铜锌矿物 (Cu₂Zn) 的研究 [J]. 矿物学报, 18(4):509~512.
- 孙启祯, 王北宁. 1990. 桃沟钾化蚀变角砾岩中发现自然钼 [J]. 地质与勘探, 26(5):65.
- 王奎仁. 1986. 新矿物——张衡矿 [J]. 矿物学报, 6(3):220~223.
- 王 强, 孙 燕, 张雪辉, 等. 2012. 江西省村前铜多金属矿床斜长花岗斑岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及地质意义 [J]. 中国地质, 39(5):1143~1150.
- 王 强, 赵振华, 简 平, 等. 2004. 德兴花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学和 Nd-Sr 同位素地球化学 [J]. 岩石学报, 20(2):315~324.
- 肖渊甫, 孙 燕, 王 强, 等. 2012. 西藏尕尔穷矿床发现罕见金属 (Ni-Cr-Fe, Cu-Zn) 互化物 [J]. 中国地质, 39(5):1311~1317.
- 谢玉玲, 侯增谦, 徐九华, 等. 2005. 四川冕宁-德昌稀土成矿带铜 锌、铜锡合金矿物的发现及成因意义 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 35(6):572~577.
- 杨隆勃, 刘家军, 朱亿广, 等. 2011. 新疆金山金矿床中 Cu-Zn 合金矿物的发现及其地质意义 [J]. 矿物学报, 31(1):1~8.
- 杨明桂, 黄水保, 楼法生, 等. 2009. 中国东南陆区岩石圈结构与大规模成矿作用 [J]. 中国地质, 36(3):528~543.
- 岳书勤, 王文瑛, 刘金定, 等. 1982. 丹巴矿的研究 [J]. 科学通报, 27(22):1382~1386.

附中文参考文献

- 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 2004. 西藏蛇绿岩地幔中的主要自然金属矿物 [J]. 地学前缘, 11(1):179~187.
- 陈 忠, 丘学林, 颜 文, 等. 2003. 天然矿物自然钼的研究进展 [J]. 地球科学进展, 18(4):545~550.
- 邓燕华, 张乐凯, 欧锦秀, 等. 1983. 黄铁绢英岩中发现的罕天然矿物-自然钼 [J]. 桂林冶金地质学报, 3(1):1~6.
- 何双梅, 曹芬元, 刘燕忠. 1990. 广东莲花山钨矿床中发现自然钼 [J]. 地质与勘探, 26(9):32~34.