

湖南康家湾矿床的成矿流体特征:基于矿物学、流体包裹体及热力学计算的制约*

梁翼¹, 钟建胜¹, JOUKOU Suguru², 裴秋明¹, HOSHINO Kenichi²

(1 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川 成都 611756;

2 日本广岛大学理学院, 日本 广岛 7398526)

摘要 湖南康家湾铅锌金银矿床位于南岭成矿带北部中段, 是水口山矿田内发现较晚的大型隐伏矿床。该矿床的矿物组合及矿化特征复杂, 前人对其成矿流体特征及成因类型存在不同认识。文章通过野外地质调查和矿物相学研究发现该矿床的热液成矿阶段较多, 方铅矿主要形成于早期闪锌矿与晚期闪锌矿之间, 而金和银的成矿阶段分别与早期闪锌矿和方铅矿趋于一致。电子探针成分分析结果显示早期闪锌矿的含铁量($x(\text{FeS})=9.0\% \sim 19.1\%$)明显高于晚期闪锌矿的($x(\text{FeS})=0.1\% \sim 4.0\%$), 与黄铁矿和磁黄铁矿共生的闪锌矿含铁量估算得到的成矿压力值范围为 100~146 MPa。早期闪锌矿中流体包裹体的均一温度范围为 190~370°C, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围为 5%~11%, 均明显高于晚期闪锌矿。基于矿物组合特征的热力学模拟计算显示早期的成矿流体具有低氧逸度和中酸性的特征, 为金的沉淀提供了有利条件。总体上, 康家湾矿床的成矿流体演化具有温度和压力由高变低、氧逸度由低变高、pH 值由低变高但均为中酸性, 金属元素含量由多变少的变化趋势。以上成矿流体特征暗示康家湾矿床具砂卡岩型矿化特征, 指示深部存在找矿潜力。

关键词 地球化学; 矿物学; 成矿流体特征; 热力学计算; 铅锌金银矿床; 康家湾

中图分类号: P618.42; P618.43; P618.51; P618.52

文献标志码: A

Characteristics of ore-forming fluids of Kangjiawan deposit in Hunan Province: Constraints from mineralogy, fluid inclusions thermodynamic calculation

LIANG Yi¹, ZHONG JianSheng¹, JOUKOU Suguru², PEI QiuMing¹ and HOSHINO Kenichi²

(1 Department of Geological Engineering, Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, Sichuan, China; 2 Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, Hiroshima 7398526, Japan)

Abstract

The Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit, located in the middle segment of the northern Nanling metallogenic belt, is a buried large-sized deposit found relatively late in the Shuikoushan orefield. Due to complicated mineralization and diverse mineral assemblages, characteristics of ore-forming fluids and types of ore genesis are still in debate. In this study, field work and ore microscopic investigation revealed multiple metallogenic stages in the deposit. The main stage of galena is between the earlier sphalerite and the later sphalerite, and the stage of gold and silver mineralization is associated with the earlier sphalerite and galena, respectively. EPMA analysis results show the higher FeS content ($x(\text{FeS})=9.0\% \sim 19.1\%$) in the earlier sphalerite but the lower FeS content ($x(\text{FeS})=0.1\% \sim 4.0\%$) in the later sphalerite. The FeS content of the earlier sphalerite associated with pyrite and pyrrhotite

* 本文得到国家自然科学基金(编号:41702077)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号:2682016CX090)联合资助
第一作者简介 梁翼,男,1984年生,博士,硕士生导师,主要从事矿床学及矿床地球化学研究。Email:liangyi125@qq.com
收稿日期 2020-08-04;改回日期 2021-04-18。张绮玲编辑。

indicates that the ore-forming pressure is from 100 MPa to 146 MPa. Homogenization temperatures (190~370°C) and salinities ($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 5%~11%) of fluid inclusions in the earlier sphalerite are clearly higher than those of the later sphalerite. Thermodynamic calculation based on mineral associations shows a lower $f\text{O}_2$ and intermediate-acid conditions in the earlier ore-forming fluid that may be favorable for the precipitation of gold. Therefore, during the evolution of ore-forming fluids, temperature, pressure and content of metal elements of the fluids might be changed from high to low, whereas $f\text{O}_2$ and pH might be increased. These results may indicate that the mineralization of the Kangjiawan deposit in the earlier metallogenetic stage is characterized by the skarn type.

Key words: geochemistry, mineralogy, characteristics of ore-forming fluid, thermodynamic calculation, Pb-Zn-Au-Ag deposit, Kangjiawan

位于湖南省衡阳市的水口山铅锌金银多金属矿田是中国重要的铅锌及贵金属生产基地之一,在国内外享有“世界铅都”和“中国铅锌工业摇篮”等美誉。通过大量的地质勘探工作,康家湾铅锌金银矿床现已成为水口山矿田内发现较晚但年产量最高的大型隐伏矿床(左昌虎等,2011)。该矿床的主矿体呈似层状、大透镜状产于古生代基底隐伏倒转背斜层间强硅化破碎角砾岩带中(刘省三,2007;欧阳志强等,2014),因此部分学者认为该矿床应以沉积成因为主,主要受地层、岩性岩相及褶皱-断裂等因素控制(毕化,1995;许德如等,2002;左昌虎等,2011)。另外,多数学者通过矿石组构、同位素地球化学和流体包裹体等方面的研究认为该矿床属于浅成中低温热液充填型矿床(王卿铎等1992;李德鹏等,2016;欧阳志强等,2019)。值得关注的是,近来的勘查工作在壶天群碳酸盐岩地层中发现了铅锌富矿体,且在矿区东部的侏罗系中统跃龙组含砾石英长石砂岩中发现铅锌工业矿体,暗示在康家湾矿深部寻找矽卡岩型铅锌矿床具有较大潜力(左昌虎等,2011;2014;李永胜等,2011;欧阳志强等,2014)。但是,矿区范围内至今未发现岩浆岩,甚至地表以下1500 m没有出露任何与成矿有关的岩体(李永胜等,2011),制约了该区找矿实践与成矿理论的发展。众所周知,矽卡岩型、浅成中低温热液型、沉积型矿床在矿物学特征、成矿流体特征及成矿环境等诸多方面均存在较大区别。因此,本文选择康家湾矿床中代表性的矿化部位进行采样,将闪锌矿等金属矿物及脉石矿物作为重点研究对象,通过矿物学、流体包裹体和热力学模拟计算等研究手段,揭露成矿流体特征及演化,为探讨矿床成因和后期的找矿勘查工作提供依据。

1 区域地质背景

湖南水口山铅锌金银多金属矿田位于南岭成矿带北部中段,华夏陆块西北缘中段末阳-临武南北向褶断带北部,衡阳红色断陷盆地南缘(图1a)。水口山矿田内分布有水口山铅锌矿床、康家湾铅锌金银多金属矿床、石塘岭铅锌矿床、龙王山金矿床和仙人岩金矿床等(图1b)。矿田区域的主要构造线为近南北向,如末阳-临武南北向褶断带北缘,以印支期至燕山期的构造运动影响为主。印支期内主要受到东西向的区域挤压应力影响形成一系列近南北走向的褶皱及相关断裂。燕山期的构造运动除了产生新的断裂构造以外,还使原有褶皱和断裂受到强烈挤压而发生倒转或重新改造,最终形成规模较大的叠瓦式逆冲推覆构造,有利于该区的成矿作用(Zhang et al., 2007)。另外,郴州-临武北东向深大断裂使矿田东北侧形成南北向山间盆地,沉积一套从下侏罗统至中侏罗统的磨拉石、黑色碎屑岩建造,厚达1500 m以上。因此,区内多阶段的构造运动形成一系列大型的褶皱和断裂构造,奠定了矿田构造格架。

矿田内出露的岩体主要有水口山铅锌矿南部的老鸭窠花岗闪长岩体(Yang et al., 2016; 2018)和康家湾矿床东南侧约1 km处的老盟山英安岩体(Liu et al., 2019)。前人研究证实水口山铅锌矿床为矽卡岩型成因(谭建湘等,2008;Huang et al., 2015)。虽然有部分学者认为水口山和康家湾2个相邻矿床的成因类型应大同小异(刘伟,1994;刘清双,1996),但却缺少直接的证据。

2 矿床地质概况

康家湾铅锌金银矿床位于湖南省衡阳市松柏镇

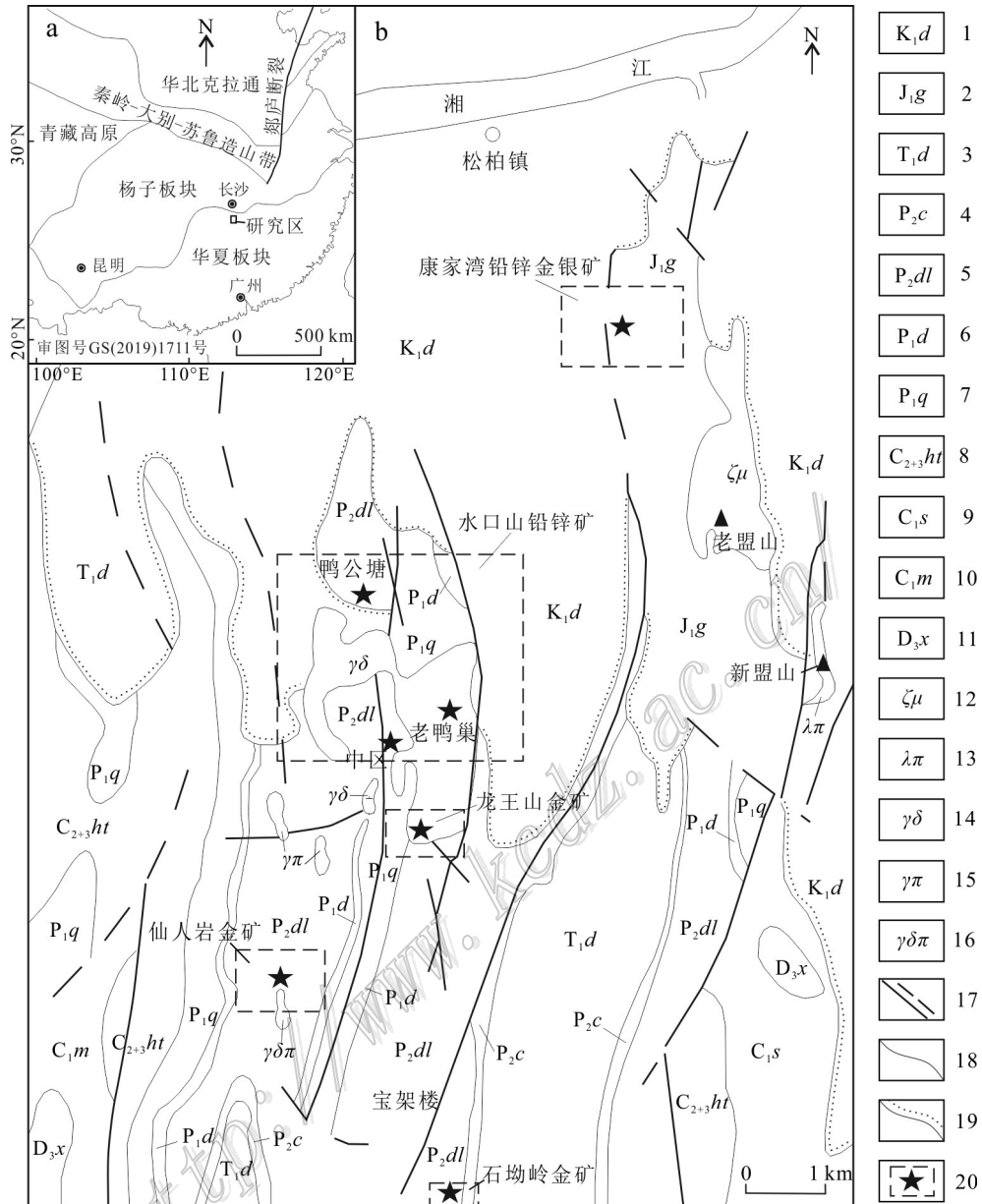


图1 水口山矿田大地构造位置略图(a, 据殷学清等, 2021修改)及地质简图(b, 据杨传益, 1985修改)
 1—东井组; 2—高家田组; 3—大冶组; 4—长兴组; 5—斗岭组; 6—当冲组; 7—栖霞组; 8—壶天群; 9—石碇子组; 10—孟公坳组; 11—锡矿山组; 12—英安岩; 13—石英斑岩; 14—花岗闪长岩; 15—花岗斑岩; 16—花岗闪长斑岩; 17—断层; 18—地质界线; 19—不整合地质界线; 20—矿床位置
 Fig. 1 Geotectonic position (a) and geological map (b) of the Shuikoushan orefield (modified after Yin et al., 2021; Yang, 1985)
 1—Dongjin Formation; 2—Gaojiantian Formation; 3—Daye Formation; 4—Changxing Formation; 5—Douling Formation; 6—Dangchong Formation; 7—Qixia Formation; 8—Hutian Formation; 9—Shidengzi Formation; 10—Menggongao Formation; 11—Xikuangshan Formation; 12—Dacite; 13—Quartz porphyry; 14—Granodiorite; 15—Granite porphyry; 16—Granodiorite porphyry; 17—Fault; 18—Geological boundary; 19—Unconformity; 20—Location of deposit

南东约2 km处,为1975年发现的大型隐伏矿床,至2010年底已成为中国第四大的铅锌多金属矿床(刘萍等, 2011),探明金属储量为22万t铅,24万t锌,75万t硫,2 t金和15 t银(Zhao et al., 2014)。矿区地表出露地层及岩性以沉积岩为主,总厚度大于3000 m,

东部为侏罗系下统高家田组(J_{1g})砂岩,西部为大面积白垩系下统东井组(K_{1d})红色砂岩,深部主要为二叠系下统栖霞组(P_{1q})灰岩和石炭系壶天群(C₂₊₃)白云岩,在F₂₂断层上盘零星分布二叠系上统斗岭组(P_{2dl})碳质泥质粉砂岩和二叠系下统当冲组(P_{1d})硅

质页岩(图2)。矿区内的地质构造主要有南北向的康家湾倒转背斜和矿区西部的F₂₂逆冲推覆断层,多期构造活动为康家湾矿床的成矿提供了良好的深源通道(欧阳志强等,2014)。

康家湾矿床当前已发现61个矿体,包含7个主矿体,均呈透镜状,其中I号和IV号主矿体规模较大(图2),现处于开采阶段。如图2所示,硅化角砾岩破碎带(图3a)与岩层产状基本一致,总体呈北北东走向,长约1200 m,宽约36~233 m,往东部延深(刘承炜等,2020)。成矿位置较浅的I号主矿体(图3b),产于栖霞组(P_{1q})与高家田组(J_{1g})的角度不整合界面的层间硅化角砾岩破碎带(QB)中,位于康家湾倒转背斜轴部与F₂₂逆断层相切割的位置。成矿位置较深的IV号主矿体(图3c)产于壶天群(C₂₊₃)与高家田组(J_{1g})的角度不整合界面的层间硅化角砾岩

破碎带中,破碎带被后期的F₁₅₀断层错断。另外,其余矿体一般呈小脉状赋存于下部的栖霞组灰岩和壶天群白云质灰岩、大理岩裂隙中。康家湾矿床中铅、锌和伴生的金、银矿产资源储量均已达到大型规模,品位为:Pb 1.71%~12.82%,Zn 0.46%~10.95%,Au 0.03~16.47 g/t,Ag 11.66~279.73 g/t(刘承炜等,2020)。矿化和硅化程度在不同位置虽有所区别,但总体上呈现与深度正相关的关系。

矿石类型以含铅锌黄铁矿-石英型和含铅锌黄铁矿-方解石型为主,及少量含铅锌黄铁矿-白云石型。典型的矿石结构有自形-半自形粒状结构、他形粒状结构、交代残余结构、骸晶结构、乳浊状结构等。矿石构造主要为浸染状、条带状、块状、角砾状。矿石中主要金属矿物为方铅矿(图3d)和闪锌矿(图3e),其他常见的硫化物有黄铁矿(图3e)、黄铜矿(图

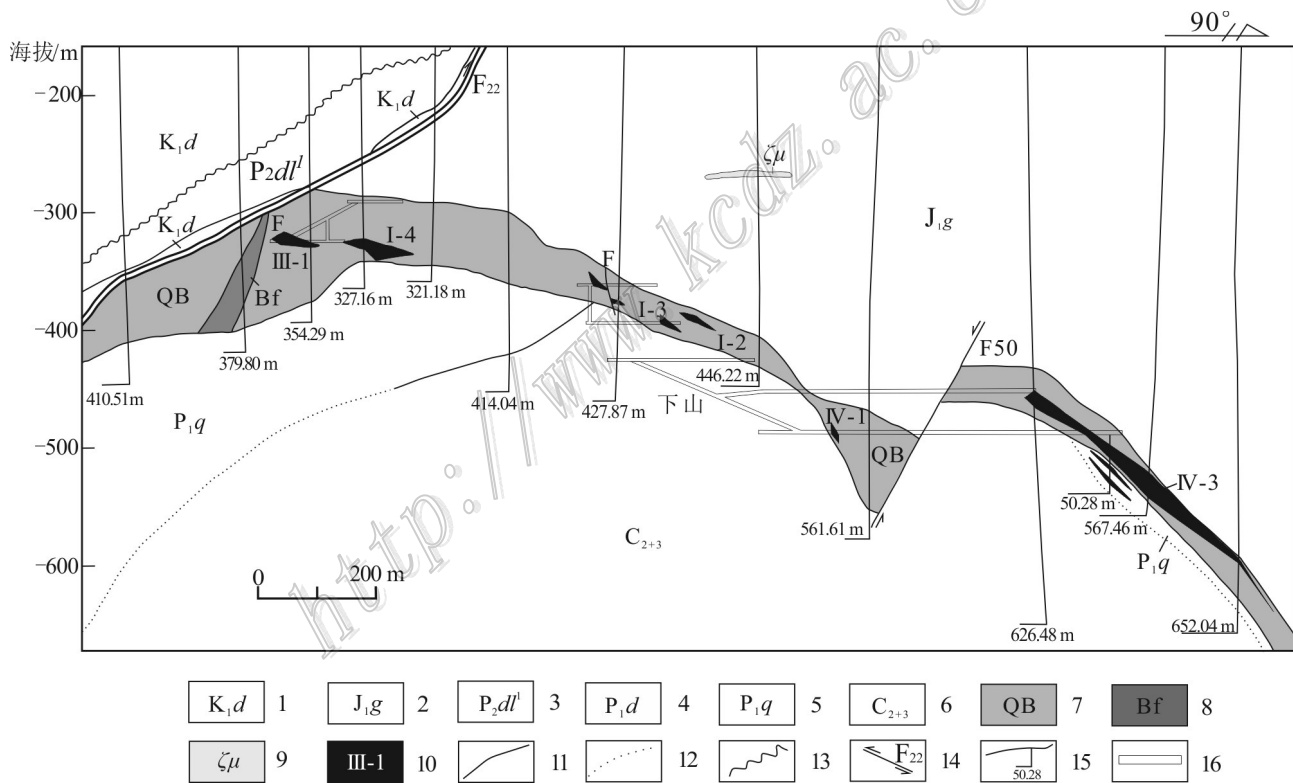


图2 康家湾铅锌金银矿床119线剖面图(据刘承炜等,2020修改)

- 1—白垩系东井组红色砂岩;2—侏罗系高家田组砂岩;3—二叠系斗岭组碳质泥质粉砂岩;4—二叠系当冲组硅质页岩;5—二叠系栖霞组灰岩;
- 6—石炭系壶天群白云岩;7—硅化破碎带;8—断层破碎带;9—英安玢岩;10—铅锌矿体及编号;11—地质界线;12—推测地质界线;
- 13—角度不整合;14—断层;15—钻孔;16—穿脉

Fig.2 Geological section along No. 119 Line of the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit (modified after Liu et al., 2020)

- 1—Cretaceous Dongjin Formation red sandstone; 2—Jurassic Gaojiatian Formation sandstone; 3—Permian Douling Formation carbonaceous argillaceous siltstone; 4—Permian Dangchong Formation siliceous shale; 5—Permian Qixia Formation limestone; 6—Carboniferous Hutian Formation dolomite; 7—Silicified fracture zone; 8—Fault fracture zone; 9—Dacite porphyrite; 10—Pb-Zn orebody and numbers; 11—Geological boundary; 12—Predicted boundary; 13—Angular unconformity; 14—Fault; 15—Drill hole; 16—Transverse drift

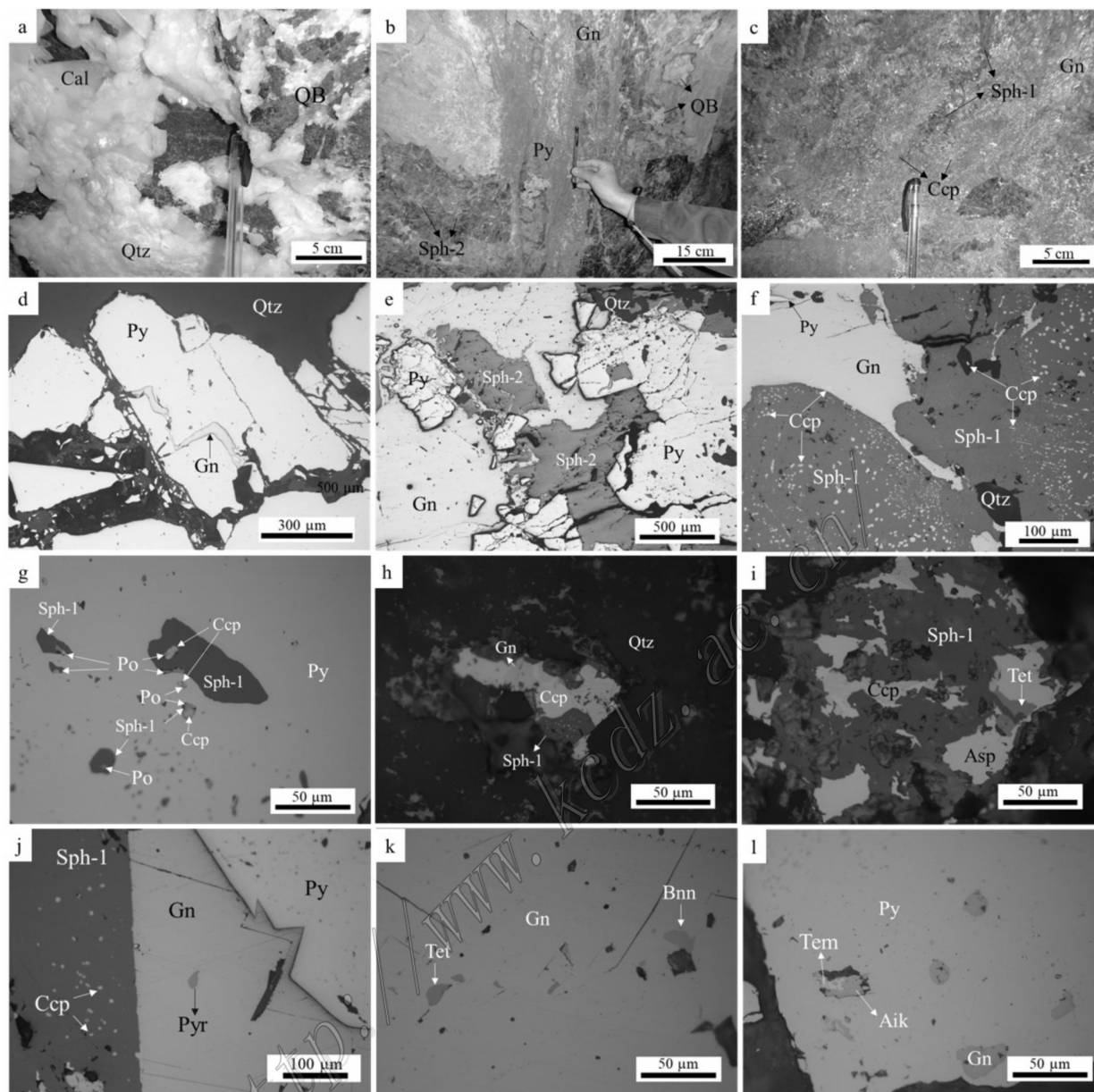


图3 康家湾铅锌金银矿床的矿石及矿物照片集

a. 层间硅化角砾岩破碎带(QB); b. I号主矿体的铅锌矿石; c. IV号主矿体的铅锌矿石; d. 脉状方铅矿充填早期黄铁矿裂隙; e. 晚期的脉状闪锌矿穿切方铅矿和早期的黄铁矿; f. 方铅矿交代早期的闪锌矿, 粒状的黄铜矿呈乳浊状结构产于早期闪锌矿中; g. 早期闪锌矿和黄铁矿中包含大量的磁黄铁矿和黄铜矿颗粒; h. 含石英中的早期闪锌矿、方铅矿和黄铜矿; i. 早期闪锌矿中的砷黄铁矿、黄铜矿和砷黝铜矿; j. 方铅矿中的深红银矿; k. 方铅矿中的银黝铜矿和车轮矿; l. 早期黄铁矿中包含方铅矿、针硫铋铅矿和辉铋铋矿颗粒

Sph-1—早期闪锌矿; Sph-2—晚期闪锌矿; Qtz—石英; Cal—方解石; Gn—方铅矿; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Asp—砷黄铁矿; Tet—黝铜矿; Pyr—深红银矿; Bnn—车轮矿; Tem—辉铋铋矿; Aik—针硫铋铅矿

Fig. 3 Photos of ores and minerals in the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit

a. Interbedded breccia in silicified fracture zone(QB); b. Pb-Zn ores in No. I orebody; c. Pb-Zn ores in No. IV orebody; d. Galena veinlet filling microfractures of earlier pyrite; e. Sphalerite veinlet crosscutting galena and earlier pyrite; f. Droplike chalcopyrite in earlier sphalerite altered by galena; g. Pyrrhotite and chalcopyrite enclosed by earlier sphalerite and pyrite; h. Earlier sphalerite, galena and chalcopyrite in ore-bearing quartz; i. Arsenopyrite, chalcopyrite and tetrahedrite in earlier sphalerite; j. Pyrargyrite in galena; k. Tetrahedrite and bournonite in galena; l. Galena, tetradymite and aikinite in earlier pyrite

Sph-1—Earlier sphalerite; Sph-2—Later sphalerite; Qtz—Quartz; Cal—Calcite; Gn—Galena; Py—Pyrite; Po—Pyrrhotite; Ccp—Chalcopyrite; Asp—Arsenopyrite; Tet—Tetrahedrite; Pyr—Pyrargyrite; Bnn—Bournonite; Tem—Tetradymite; Aik—Aikinite

3f)、磁黄铁矿(图3g)。金银矿物因品位太低未能在镜下观察到矿物颗粒,据张顺英(1990)、红钢(1992)和罗新民(2006)等报道它们主要为自然金、银金矿及少量自然银。另外,早期的黄铁矿中金含量较高,为主要的载金矿物(Zeng et al., 2000; 杨合营, 2008; 王金艳等, 2018)。脉石矿物主要为石英,其次为绢云母和方解石。一些石英常见与方铅矿共生(图3d)、也可见与闪锌矿和黄铜矿(图3h)共生,另一些石英多含晚期黄铁矿和方解石颗粒。围岩蚀变主要为硅化和绢云母化,次为碳酸盐化。据毕华(1995)报道在矿床的深部可见少量的矽卡岩化。

康家湾矿床的矿物组合关系较为复杂,如闪锌矿可明显分为早期和晚期两种类型。早期闪锌矿(Sph-1)多产于矿体深部(图3c),呈深褐色粒状,内部常分布乳滴状黄铜矿,形成典型的乳浊状结构,且多被后期的方铅矿交代(图3f)。另外,早期闪锌矿多与黄铜矿、早期黄铁矿和磁黄铁矿呈共生矿物组合,常见磁黄铁矿和黄铜矿的连生矿物颗粒产于闪锌矿中(图3g)。晚期闪锌矿(Sph-2)多产于矿体浅部(图3b),呈淡黄色或浅褐色细脉状穿插较早生成的方铅矿和黄铁矿(图3e),证明其形成时间相对晚。方铅矿多呈粒状、脉状或不规则状,亦常见脉状方铅矿穿插早期黄铁矿(图3d),或者方铅矿内部包含晚期的黄铁矿颗粒(图3f)。综上所述,康家湾矿床的铅锌矿物生成顺序可总结如下(从早到晚):早期闪锌矿(Sph-1)→方铅矿→晚期闪锌矿(Sph-2)。早期黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿与早期闪锌矿形成于同一成矿阶段,而晚期黄铁矿多数与方铅矿共生,少数与晚期的闪锌矿共生。以上观察结果与前人的研究结果基本一致(Zeng et al., 2000; 左昌虎等, 2014; 屈金宝等, 2015; 郑慕婷等, 2017),证实康家湾矿床确实存在多阶段的热液成矿作用,尤其闪锌矿和黄铁矿均是不同矿化阶段的产物。

3 样品及分析方法

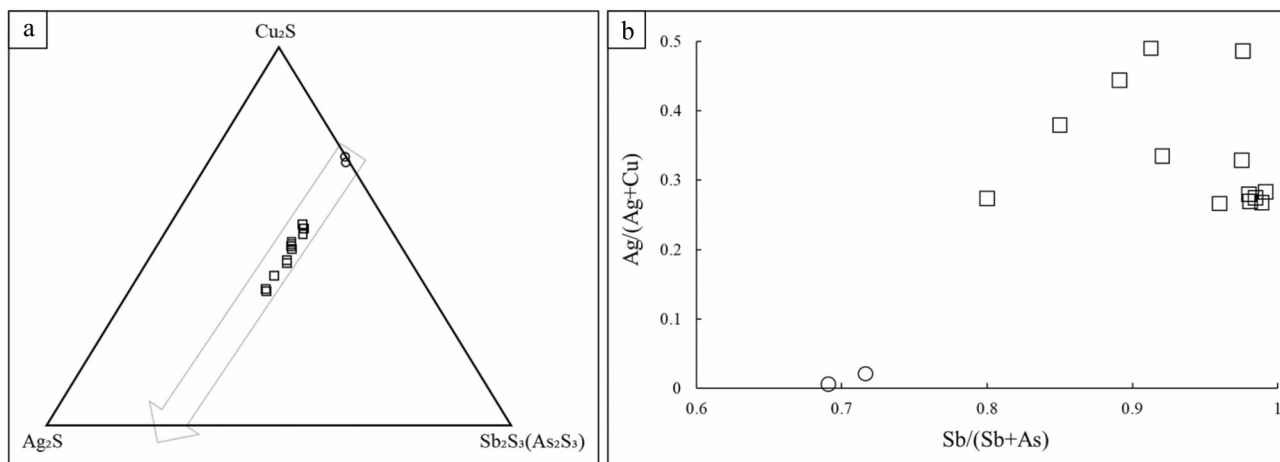
笔者采集了康家湾矿床I号和IV号主矿体在5个中段(9~13中段)的矿石、脉石和围岩样品,先制成光薄片在显微镜下鉴定,再分别进行电子探针分析和流体包裹体显微测温。矿物和流体包裹体的光薄片使用奥林巴斯BX51M矿相显微镜,可观测到金属矿物和原生包裹体边界较清晰,其形态特征如图3所示。

电子探针分析在日本广岛大学理学院电子探针实验室完成,测试仪器为JEOL-JXA8200,工作条件为:加速电压20 kV,电流 1.0×10^{-8} A,束斑直径5 μm 。流体包裹体显微测温也在日本广岛大学理学院进行,包裹体的显微温度和冰点温度测定使用Linkam THMSG 600型冷热台,分别对石英、方解石、闪锌矿中的流体包裹体进行测试。仪器的测定温度范围为-100~500 $^{\circ}\text{C}$,测试误差 $<0.1^{\circ}\text{C}$ 。冰点及均一温度的测定:冰点测试时先将温度降到-40~-60 $^{\circ}\text{C}$,然后缓慢升温,控制在10~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 $>-30^{\circ}\text{C}$ 时控制在5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下,在冰点附近时升温速率 $<0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$;均一温度测定时先以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热,当包裹体中气泡快速变小且跳动时,以1~3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热,在相变温度附近升温速率 $<1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。所测的175个气液相包裹体中,均一温度均不高于400 $^{\circ}\text{C}$,且都均一到液相。

4 测试结果

电子探针化学成分定性分析的结果显示,除方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等常见金属矿物外,还有砷黄铁矿(图3i)、砷黝铜矿(图3i)、深红银矿(图3k)、银黝铜矿(图3k)、碲银矿、车轮矿(图3k)、针硫铋铅矿(图3l)、辉碲铋矿(图3l)等。电子探针的定量分析结果显示,康家湾矿床的黝铜矿可分为2类,分别赋存于早期闪锌矿(图3i)和方铅矿(图3k)中。赋存于方铅矿中的黝铜矿含银度较高(9.7%~17.2%),为银黝铜矿,早期闪锌矿中的黝铜矿含银度较低(0~0.4%),而含砷度较高(18.2%~20.3%),为砷黝铜矿(图4a)。另外,黝铜矿中银和砷的含量对比关系图(图4b)显示,黝铜矿中银和砷的含量呈现负相关关系,即含银度越高,含砷度越低。如图4a中灰色箭头所示,康家湾矿床的黝铜矿在不同矿化期中明显存在一个银取代砷的转变,表明方铅矿和早期闪锌矿所属不同成矿阶段存在是否银矿化的区别。因此,银与方铅矿的矿化关系比闪锌矿更为密切,银与方铅矿应属于同一成矿阶段的产物。

由于闪锌矿可分为早期和晚期2类,其化学成分是本文的重点,所以本文对28个闪锌矿开展了电子探针的定量分析(表1),结果显示28个闪锌矿的化学成分除了锌和硫元素外,还有铁元素。早期闪锌矿的含铁量 $x(\text{FeS})$ (闪锌矿中FeS的摩尔分数)为9%~19.1%,明显高于晚期闪锌矿的 $x(\text{FeS})$ (0.1%~



○ 闪锌矿中(砷)黝铜矿, □ 方铅矿中银黝铜矿

图 4 康家湾铅锌金银矿床中黝铜矿的 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{As}_2\text{S}_3)$ 化学成分三角图(a)及 $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ 与 $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{As})$ 的成分关系图(b)

Fig. 4 Triangular diagram of $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{As}_2\text{S}_3)$ in tetrahedrite (a) and diagram of $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ versus $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{As})$ in tetrahedrite (b) in the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit

表 1 康家湾铅锌金银矿床中闪锌矿含铁量的电子探针计算结果

Table 1 FeS content of sphalerite from the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit determined by EPMA

采样中段	闪锌矿期次	闪锌矿颜色	共生矿物组合	$x(\text{FeS})/\%$
9	Sph-2	淡黄色	石英	0.1
9	Sph-2	淡黄色	石英+方解石	0.4
9	Sph-2	棕黄色	石英+方铅矿	1.2
10	Sph-2	淡黄色	石英	0.8
10	Sph-2	棕黄色	方解石+方铅矿	1.1
10	Sph-2	浅褐色	石英+方铅矿	2.4
10	Sph-2	浅褐色	石英+方铅矿	2.8
10	Sph-2	浅褐色	石英+方铅矿+黄铁矿	3.2
10	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿	9.0
11	Sph-2	浅黄色	石英+方铅矿	1.4
11	Sph-2	浅褐色	石英+方铅矿+黄铁矿	3.6
11	Sph-1	深褐色	石英+黄铜矿+黄铁矿	10.3
11	Sph-1	深褐色	石英+黄铁矿+黄铜矿	12.4
11	Sph-1	深褐色	方铅矿+黄铁矿+黄铜矿	13.5
11	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	18.9
12	Sph-2	浅黄色	石英+方铅矿	1.9
12	Sph-2	浅褐色	石英+方铅矿+黄铁矿	4.0
12	Sph-1	深褐色	石英+方铅矿+黄铁矿	10.3
12	Sph-1	深褐色	石英+黄铁矿+黄铜矿	12.4
12	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	18.5
12	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	19.0
13	Sph-1	深褐色	石英+方铅矿+黄铁矿	9.3
13	Sph-1	深褐色	方铅矿+黄铁矿+黄铜矿	12.2
13	Sph-1	深褐色	石英+黄铁矿+黄铜矿	15.3
13	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	18.5
13	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	18.9
13	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	19.0
13	Sph-1	深褐色	黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿	19.1

4.0%),揭示了早期闪锌矿的颜色(深褐色)比晚期闪锌矿的颜色(淡黄色、棕黄色、浅褐色)更暗的原因。其中,与磁黄铁矿、黄铜矿和黄铁矿共生的早期闪锌矿(图3g),其 $x(\text{FeS})$ 一般较高,介于18.5%~19.1%之间。

根据前人对闪锌矿中含铁量的研究成果可知(Schwarcz, 1975; Hutchison et al., 1981; Guilbert et al., 1986; Balabin et al., 1995; Lusk et al., 2004; Martín et al., 2005; 张术根, 2011),与磁黄铁矿和黄铁矿共生的闪锌矿可以作为地质压力计。根据康家湾矿床中早期闪锌矿的含铁量($x(\text{FeS})$ 18.5%~19.1%),可估算得到其成矿压力值范围为100~146

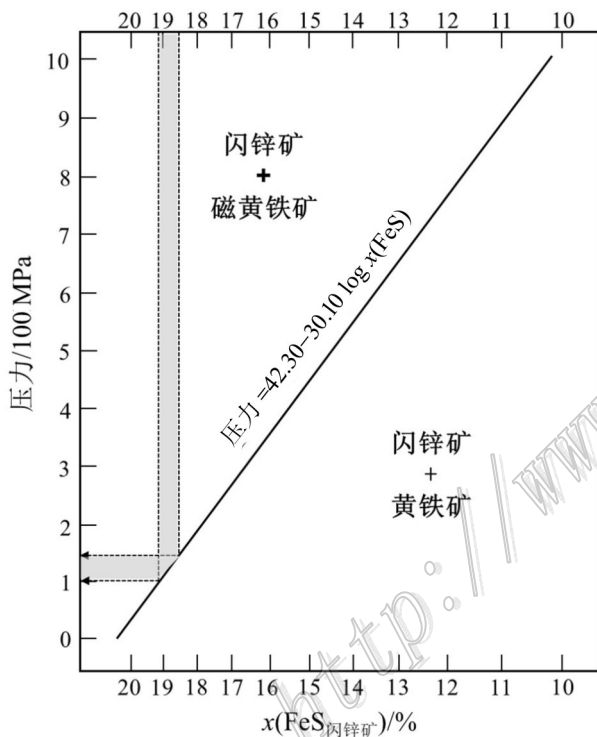


图5 康家湾铅锌金银矿床闪锌矿的 $x(\text{FeS})$ 范围在地压计投射图中对应的地压力区间(计算数据源自Hutchinson et al., 1981; Lusk et al., 2004; Martín et al., 2005)

图中灰色区域为康家湾矿床中闪锌矿的 $x(\text{FeS})$ (18.5%~19.1%)对应的压力区间(100~146 MPa)

Fig. 5 Diagram of $x(\text{FeS})$ in sphalerite versus pressure showing a range of ore-forming pressures based on $x(\text{FeS})$ in sphalerite determined in the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit (calculation data after Hutchinson et al., 1981; Lusk et al., 2004; Martín et al., 2005)

the gray area is the pressure range (100~146 MPa) calculated from $x(\text{FeS})$ (18.5%~19.1%) in sphalerite from the Kangjiawan deposit

MPa(图5)。

康家湾矿床中有闪锌矿(图3e、f)、含矿石英(图3h)、无矿石英(图3a)和方解石(图3a)四类矿物可观测到流体包裹体。早期和晚期闪锌矿中流体包裹体的岩相学特征相似,以富液相流体包裹体(图6a)为主,多以长条形和不规则状的孤立原生包裹体产出,大小介于5~20 μm 之间,少数可达50 μm 以上,气相分数主要集中在15%~25%之间,偶见富气相流体包裹体(图6a),呈长条形,气相分数70%以上。与方铅矿等共生的含矿石英中流体包裹体类型均为富液相流体包裹体(图6c),次生包裹体和假次生包裹体较少,形态多为椭圆形和不规则状,大小在10~20 μm 之间,少数可达20 μm 以上,气相分数主要集中在5%~10%。与晚期黄铁矿共生的无矿石英中流体包裹体类型均为富液相流体包裹体(图6d),次生包裹体和假次生包裹体较少,形态多为椭圆形和不规则状,大小在5~10 μm 之间,少数可达10 μm 以上,气相分数较低,主要集中在5%~10%。与晚期黄铁矿共生的方解石中流体包裹体类型均为富液相流体包裹体(图6b),形态多为椭圆形和不规则状,大小在10~20 μm 之间,少数可达20 μm 以上,气相分数较低,主要集中在5%~10%。

康家湾矿区内不同矿物共生组合中的流体包裹体的显微测温 and 盐度测试结果分别见图7a和图7b。总体上,175个流体包裹体的均一温度范围介于70~370°C之间,两个峰值分别出现在130~150°C和290~310°C之间。80个流体包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围介于0~11%之间,两个峰值分别出现在3%~4%和7%~8%之间。早期闪锌矿的流体包裹体均一温度范围介于190~370°C之间,峰值在310~350°C区间,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围介于5%~11%之间,主要集中在7%~9%区间;晚期闪锌矿的流体包裹体均一化温度范围介于70~190°C之间,峰值在130~150°C区间,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围介于1%~9%之间,集中在3%~4%区间。含矿石英的流体包裹体均一化温度范围介于120~330°C之间,主要集中在270~310°C区间,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 介于1%~8%之间,集中在3%~5%和7%~8%两个峰值区间。无矿石英的流体包裹体均一化温度范围介于70~170°C之间,峰值在110~150°C区间,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围介于1%~7%之间,峰值在3%~5%区间。方解石的流体包裹体均一化温度范围介于70~170°C之间,主要集中在110~130°C区间,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围介于2%~7%之间,峰值在4%~

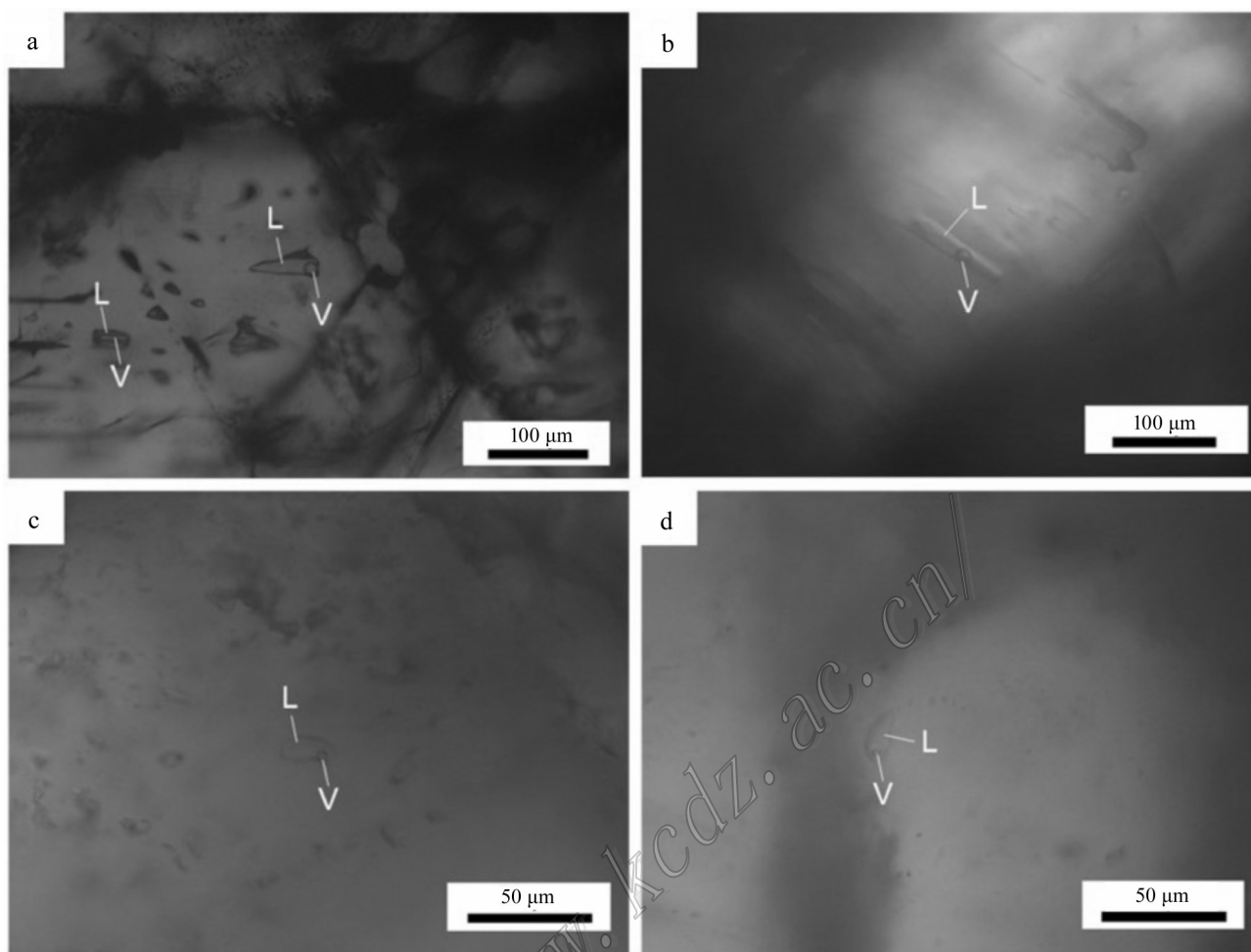


图6 康家湾铅锌金银矿床流体包裹体岩相学照片

a. 闪锌矿中富液相流体包裹体(中心)和富气流体相包裹体(左下); b. 方解石中富液相流体包裹体; c. 含矿石英中富液相流体包裹体; d. 无矿石英中富液相流体包裹体
L—流体包裹体液相; V—流体包裹体气相

Fig. 6 Microscopic photos of fluid inclusions in the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit

a. Fluid inclusions in sphalerite; b. Fluid inclusions in calcite; c. Fluid inclusions in ore-bearing quartz; d. Fluid inclusions in barren quartz
L—Liquid in fluid inclusion; V—Vapor in fluid inclusion

5%区间。相对而言,早期闪锌矿和部分含矿石英中流体包裹体的均一温度和盐度较高,晚期闪锌矿、无矿石英和方解石中流体包裹体的均一温度和盐度较低。

5 讨论

5.1 成矿压力及成矿温度

成矿压力可以为理解矿床的成矿作用和成因类型提供重要的信息。图5中估算得到成矿压力值范围为100~146 MPa,若按静岩压力27 MPa/km的地压梯度(王慧,2013)换算,成矿深度值应为3.7~5.4

km。此深度范围明显高于采样深度(11-13中段,埋深410~490 m),也明显有别于浅成矿床的压力范围。上述成矿压力范围虽略高于水口山矿田中各矿床的相关报道(Li et al., 2014; 路睿,2013),但与前人文献(王华云,1996; 褚海霞等,2010; 李登峰等,2013; 李建源等,2017)中岩浆成因的铅锌矿床的成矿压力值相似。结合康家湾矿床是隐伏矿床这个因素,成矿压力值偏高是可以理解的。另一方面,根据流体包裹体中相关盐度和密度峰值的等容线(Tseng et al., 2003)可知,压力值范围100~146 MPa对应的温度区间在324~360°C。上述温度区间与早期闪锌矿中流体包裹体的均一温度峰值区间(310~350°C)非常接

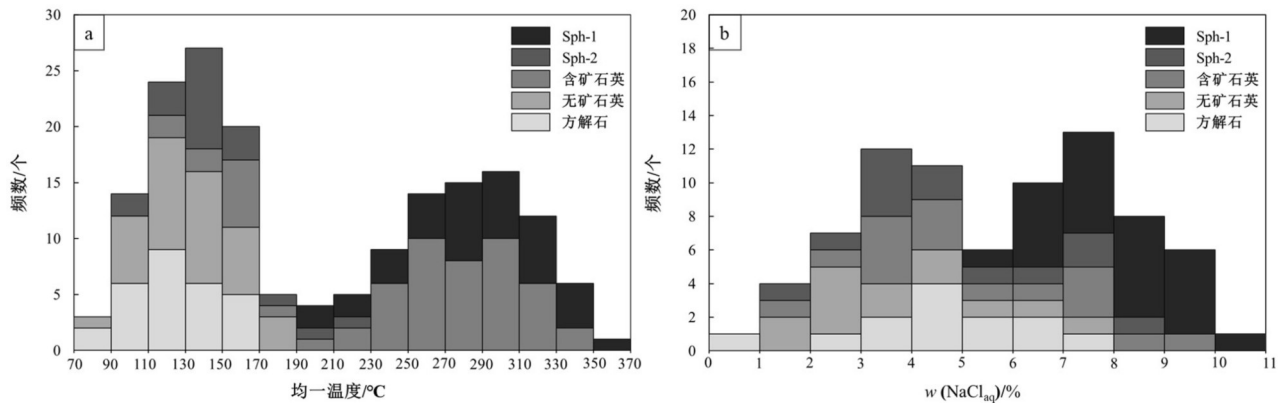


图7 康家湾铅锌金银矿床中不同矿物的流体包裹体均一温度(a)和盐度(b)直方图

Sph-1—早期闪锌矿; Sph-2—晚期闪锌矿

Fig. 7 Histograms of homogenization temperatures (a) and salinities (b) of fluid inclusions in different minerals of the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit

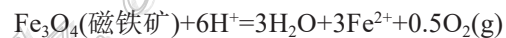
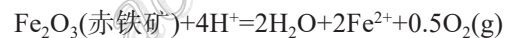
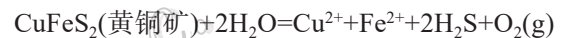
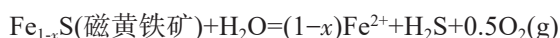
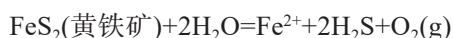
Sph-1—Earlier sphalerite; Sph-2—Later sphalerite

近。另外,据 Lusk 等(2004)报道,与磁黄铁矿和黄铁矿共生的闪锌矿含铁量在 20% 时,形成温度应高于 290°C。

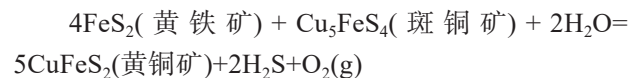
沉积成因的铅锌矿床,例如在中低温条件下由盆地卤水沉淀形成的 MVT 型矿床,成矿温度一般在 50~250°C 之间,多集中在 90~150°C 范围内,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{aq}})$ 在 10%~30% 之间,成矿深度小于 1 km (Leach et al., 1993; 刘英超等, 2008; 张长青等, 2009; 甄世民等, 2013; 韩润生等, 2020)。浅成低温热液矿床最初由林格伦在 1933 年提出,其定义为形成深度小于 1 km 和温度低于 200°C 的一类矿床(毛光武等, 2015)。后来的研究认为低硫型矿床的成矿温度介于 100~200°C,成矿深度小于 1 km;高硫型矿床的成矿温度介于 100~300°C,成矿深度小于 2 km (刘云飞, 2013)。因此,康家湾矿床的成矿温度和成矿压力范围均明显高于沉积成因和浅成中低温热液成因的矿床,指示该矿床的成因明显有别于上述 2 种类型。

5.2 矿物组合的热力学模拟计算

根据实验结果(温度、压力、盐度),以及康家湾矿床的矿化特征和矿物组合特征,本文进行了相关矿物组合的热力学模拟计算,进而讨论成矿流体特征及其演化。首先,通过 SUPCRT92 软件可计算得到以下矿物化学反应在不同温度和压力下的平衡常数:



其中,磁黄铁矿的理论化学组成为 $\text{Fe}_{63.53}\text{S}_{36.47}$,但实际上 $w(\text{S})$ 可达 39%~40%,因为磁黄铁矿中部分 Fe^{2+} 被 Fe^{3+} 代替,所以磁黄铁矿的通式以 Fe_{1-x}S 表示,式中 x 是成矿溶液中 Fe^{2+} 的活化系数,等同于 FeS 的摩尔分数(Barker et al., 1986)。如果磁黄铁矿与闪锌矿共生,那么两者的成分都是较为均一的,因为磁黄铁矿对 FeS 的活化性起到缓存作用(王跃武, 1991),磁黄铁矿和闪锌矿共生时的 FeS 含量及变化应该是统一的。另外,根据上述成矿温度和成矿压力,矿物热力学计算可以模拟各种硫化物达到平衡时的稳定区域,结果一般用 $\log f(\text{O}_2)$ -pH 图表示(图 8)。例如,在 H_2S 占主导的成矿流体中,黄铁矿与黄铜矿、斑铜矿会发生以下反应:



如图 8a 所示,在已知温度、压力等条件的情况下,此平衡反应仅受氧逸度影响,与 pH 值无关。同样的情况还会发生在黄铁矿与磁黄铁矿的化学平衡反应中,两者稳定区域的界线也仅与氧逸度有关,与 pH 值无关。由此可知,成矿流体中氧逸度的变化可导致黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿共生组合的形成。本文一共模拟了 6 种矿物组合的平衡反应:① 黄铁矿与磁黄铁矿;② 黄铁矿-斑铜矿与黄铜矿;③ 赤铁矿与磁铁矿;④ 赤铁矿与黄铁矿;⑤ 磁铁矿与磁黄铁

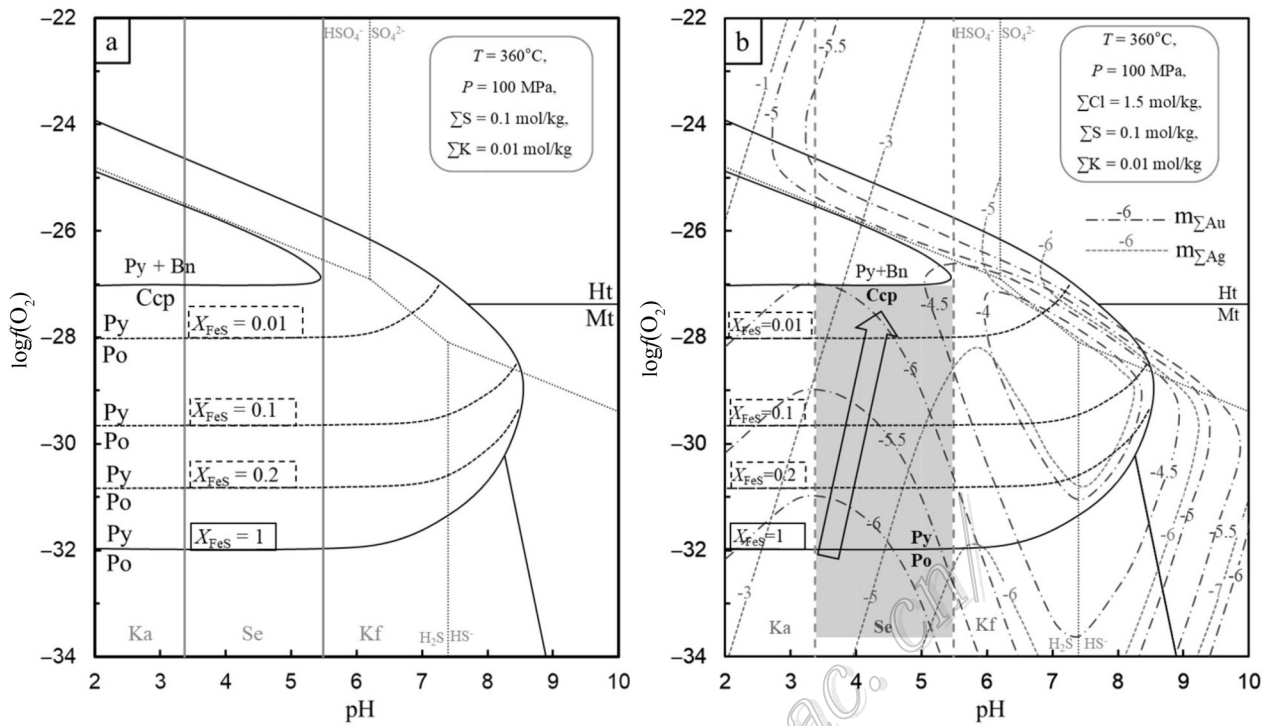


图 8 热力学模拟计算在 $\log(f(O_2))$ -pH 图中不同金属硫化物和氧化物的稳定区域(a)以及同等条件下金和银元素 ($m_{\Sigma Au}$ 和 $m_{\Sigma Ag}$) 的溶解度等值线图 (b)

图中成矿流体的部分物理化学条件均为: $T=360^\circ\text{C}$; $P=100\text{ MPa}$; $\Sigma\text{Cl}=1.5\text{ mol/kg}$; $\Sigma\text{S}=0.1\text{ mol/kg}$; $\Sigma\text{K}=0.1\text{ mol/kg}$; X_{FeS} 为磁黄铁矿的 FeS 摩尔分数(即二价铁离子在磁黄铁矿中的摩尔分数,最大值为 1),阴影区域为康家湾矿床的矿物组合区域,箭头为其成矿流体演化趋势
Py—黄铁矿;Ht—赤铁矿;Mt—磁铁矿;Po—磁黄铁矿;Bn—斑铜矿;Ccp—黄铜矿;Ka—高岭石;Se—绢云母;Kf—钾长石

Fig. 8 $\log(f(O_2))$ -pH diagram showing stability fields of different metal sulfides and oxides (a) and isogram of Au and Ag ($m_{\Sigma Au}$ and $m_{\Sigma Ag}$) solubility (b)

Simulated conditions of ore-forming fluids: $T=360^\circ\text{C}$; $P=100\text{ MPa}$; $\Sigma\text{Cl}=1.5\text{ mol/kg}$; $\Sigma\text{S}=0.1\text{ mol/kg}$; $\Sigma\text{K}=0.1\text{ mol/kg}$; X_{FeS} is FeS content (the molar fraction of Fe^{2+}) in pyrrhotite; transparent area is plotted by mineral association in Kangjiawan deposit; Arrow shows possible changes of ore-forming fluids

Py—Pyrite; Ht—Hematite; Mt—Magnetite; Po—Pyrrhotite; Bn—Bornite; Ccp—Chalcopyrite; Ka—Kaolinite; Se—Sericite; Kf—K-feldspar

矿;⑥ 磁铁矿与黄铁矿。结果如图 8a 所示,黄铁矿与磁铁矿的平衡状态主要与氧逸度有关,且受 x_{FeS} 的大小控制, X_{FeS} 值越大其平衡时的氧逸度越低,越具还原性。

模拟计算的结果表明黄铜矿-黄铁矿-磁黄铁矿的矿物组合应沉淀于以 H_2S 占主导地位的成矿流体(图 8a),仅氧逸度的变化亦可促使 3 种矿物的沉淀。值得注意的是,当磁黄铁矿中的 $X(\text{FeS})$ 从 0.01 增至 0.2 时,形成磁黄铁矿的成矿流体需要更低的氧逸度,即更具还原性的成矿条件。所以,早期闪锌矿的成矿流体因其含铁量更高而相对晚期更具还原性。而且,根据早期闪锌矿中黄铜矿数量明显多于磁黄铁矿的矿化特征,表明最初的成矿流体因还原性最强而形成少量磁黄铁矿,随后氧逸度升高导致大量

黄铜矿的形成。另外,康家湾矿床中蚀变产物包括大量的绢云母,而模拟的成矿流体证明绢云母的稳定区域主要在中酸性条件下, pH 值介于 3.4~5.5 之间,但温度降低会导致 pH 值逐渐升高。综上所述,基于矿物组合特征的热力学模拟计算结果显示,早期热液的成矿条件具有还原性和中酸性的特点,随后的氧逸度和 pH 可能升高。

5.3 成矿流体的热力学模拟计算

上述还原性和中酸性的成矿条件,与高温和高盐度一样,有利于提高金在成矿流体中的溶解度(Pal'yanova, 2008; Liang et al., 2015),因此更易于形成金银矿物的成矿溶液。本文采用 Liang 等(2015)的计算方法,基于实验结果获得的成矿流体特征,模拟计算了早期成矿流体中金和银的溶解度

(图8b)。根据康家湾矿床的矿物组合特征,早期的成矿流体应位于图8b中阴影区域,即黄铜矿-黄铁矿-磁黄铁矿与绢云母的共同稳定区域。在该区域内,金的溶解度主要受氧逸度控制,氧逸度越高,金的溶解度越高。因为早期的闪锌矿具有 X_{FeS} 较高的特点,最初的成矿流体还原性最强,所以金矿物更容易在此阶段沉淀。这个结论与康家湾矿床的相关文献中对含金矿物的研究结果相符(Zeng et al., 2000; 杨合营, 2008),即含金量较高的矿物主要为早期黄铁矿和砷黄铁矿,且均认为康家湾矿床中的金应该是成矿早期的产物。另外,据潘仁球(2013)报道,康家湾矿床随着矿体开拓的深入,黄铁矿的品位越来越高,证明与闪锌矿共生的含金黄铁矿在深部矿化作用更强烈。但是,随后黄铜矿的形成表明成矿流体的氧逸度有所增加,导致金的溶解度增高,不利于金的沉淀。因此,早期成矿流体中氧逸度增高的这个演化趋势可能是康家湾矿床中金品位较低和金矿物含量较少的主要原因之一。

含矿石英的流体包裹体均一温度范围介于120~330°C之间,峰值在270~310°C区间,低于早期闪锌矿但高于晚期闪锌矿,证明成矿流体的温度存在逐步下降的演化过程。因此,在早期闪锌矿和晚期闪

锌矿之间形成的方铅矿,其成矿流体特征应该介于早期闪锌矿和晚期闪锌矿之间。另外,由于大量绢云母的稳定存在,证明成矿流体的pH值很可能会随着成矿温度的下降而略微升高,从而使成矿流体一直处在绢云母的中酸性pH稳定区域。上述成矿过程中成矿流体特征及演化趋势可能如图8b中箭头所示,而银的溶解度在此趋势下变化较小,所以在早期成矿流体中并没有出现大量银矿化。康家湾矿床中含银的矿物主要为银黝铜矿(图3k)和少量的深红银矿(图3j),且与方铅矿的关系密切。因此,银矿物和方铅矿应形成于同一成矿阶段(图9),而成矿流体中温度、压力和盐度的下降可能是导致其沉淀的主要原因。以上成矿过程证明康家湾矿床的成矿流体在早期富含多种金属元素,但矿物的沉淀和物理化学条件的改变,尤其是温度、压力和盐度的下降,导致金属元素含量逐步下降,所以成矿流体的矿化产物也越来越少。

综上所述,康家湾矿床的矿化特征和矿物组合较复杂,热液成矿阶段较多,导致其成矿流体特征也较多样化,但是成矿流体的演化具有规律性。从早到晚的成矿流体特征应具有以下相对的演化趋势(图9):成矿温度和压力由高变低,盐度由中高变低,

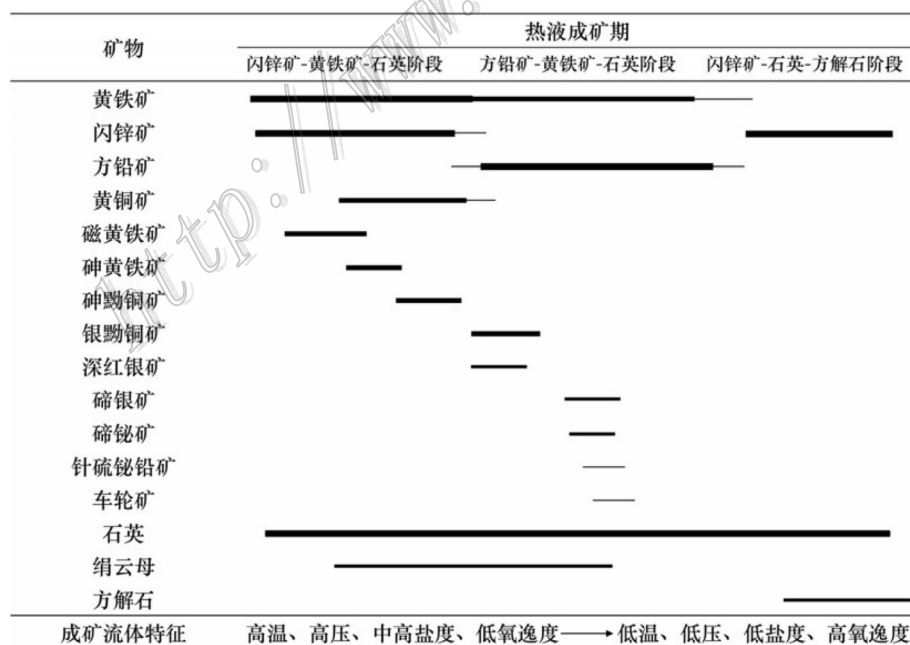


图9 康家湾铅锌金银矿床矿物生成顺序图及成矿流体特征变化趋势

图中矿物的线条粗细程度分为4级,分别代表其在矿石中的质量分数>5%、1%~5%、0.1%~1%和<0.1%。

Fig.9 Paragenetic sequence and variation trend of characteristics of ore-forming fluids in the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit
4 types of different thickness lines showing mineral's percentage compositions (>5%, 1%~5%, 0.1%~1%, <0.1%) in ores, respectively

氧逸度由低变高,pH值由低变高但均为中酸性,金属元素含量由多变少。由于成矿流体的不断演化,早期的闪锌矿和含金黄铁矿等矿物在最先的阶段形成,随后的方铅矿和含银的矿物则是成矿流体演化到一定阶段和条件的产物。根据上述成矿流体特征及演化,康家湾矿床的成因类型明显有别于沉积型或者浅成中低温热液型,而早期的成矿流体特征表现为矽卡岩成因类型。

康家湾矿床深处至今未发现大范围的岩浆岩体,但是韩润生(2020)报道的矽卡岩型铅锌矿床是赋存于碳酸盐岩或钙镁质岩石与中酸性侵入岩接触带或外带矽卡岩中的铅锌矿床,距离成矿侵入岩体往往较远,多属远端矽卡岩。康家湾铅锌矿床的矿石硫同位素研究表明成矿物质主要来自深部岩浆,而且氢、氧同位素研究也证实康家湾铅锌矿床的成矿流体早期主要来自岩浆热液(左昌虎等,2014)。另外,水口山矽卡岩型铅锌矿床中花岗闪长岩的锆石U-Pb年龄为157~163 Ma(马丽艳等2006;路睿,2013),表明其属于华南地区燕山早期岩浆事件的一部分。康家湾与水口山2个铅锌矿床具有相似的产出背景、矿床地质特征、热液蚀变特征以及相似的同位素地球化学组成(路睿,2013;左昌虎等,2014),这些能够说明2个矿床的成因都应和燕山早期的岩浆作用有关。同时,结合康家湾深部多处铅锌矿化的矽卡岩被揭露(屈金宝等,2015),笔者推测在康家湾隐伏矿床的壶天群灰岩层位深部很可能存在花岗岩体或其他中酸性侵入体。这种现象在其他矿区也有所见,如河南省光山县的千鹅冲大型钨矿床在矿区及周边都没有发现岩浆岩,但深部钻探和物探工作已证明距矿体较深部位存在花岗岩体(杨梅珍等,2010)。综上,康家湾矿床深部与岩浆岩有关的成矿作用有待进一步探索。

6 结 论

本文详细调查了康家湾铅锌金银矿床的矿化特征和矿物学特征,完成了矿物的EMPA测试和流体包裹体的测温与盐度测试,并对矿物组合和成矿流体特征进行了热力学模拟计算,获得以下结论:

(1) 矿物学研究发现康家湾矿床的矿化特征和矿物组合比较复杂,成矿阶段较多,方铅矿主要形成于早期闪锌矿与晚期闪锌矿之间,含金黄铁矿主要形成于早期闪锌矿-黄铁矿-石英阶段,含银的矿物主

要形成于方铅矿-黄铁矿-石英阶段;早期闪锌矿的含铁量($x(\text{FeS})$ 9%~19.1%)明显高于晚期闪锌矿的含铁量($x(\text{FeS})$ 0.1%~4%),与磁黄铁矿和黄铁矿共生的闪锌矿的含铁量($x(\text{FeS})$ 19.1%~21%)作为地压计估算成矿压力值范围为100~146 MPa。

(2) 流体包裹体研究表明早期闪锌矿和部分含矿石英的成矿流体具有较高的温度和盐度,而晚期闪锌矿、无矿石英和方解石的成矿流体具有较低的温度和盐度。

(3) 热力学模拟计算证实早期的成矿流体具有低氧逸度和中酸性的特征,为金的沉淀提供了有利因素;成矿流体具有压力、温度和盐度由高变低、氧逸度由低变高、pH值由低变高但均为中酸性的特征,金属元素含量由多变少的演化趋势。

综合以上结果及与典型矿床对比发现,康家湾矿床的成因类型明显有别于沉积型和浅成中低温热液型,而更具矽卡岩型的矿化特征和成矿流体特征。

致 谢 野外工作得到了湖南水口山有色金属集团有限公司的生产技术部领导及技术人员的大力支持和帮助,日本广岛大学理学研究科的Aya Katsube博士在实验和数据处理过程中给予了许多支持,审稿人对本文进行了详细的审阅并提出了宝贵的修改建议,在此一并表示衷心的感谢。

References

- Balabin A I and Urusov V S. 1995. Recalibration of the sphalerite cosmo-barometer: Experimental and theoretical treatment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1401-1410.
- Barker W W and Parks T C. 1986. The thermodynamic properties of pyrrhotite and pyrite: A re-evaluation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2185-2194.
- Bi H. 1995. A study on mineralization of Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit in Hunan[J]. *Gold Science and Technology*, 3(1): 19-23(in Chinese).
- Chu H X, Xu J H, Lin L H, Wei X F, Wang L L and Chen D L. 2010. Carbonic fluid of the Dadonggou lead-zinc ore deposit in Altay and its genesis[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, (2): 65-78(in Chinese with English abstract).
- Guilbert J M and Park C F. 1986. *The geology of ore deposits*[M]. New York: W. H. Freeman and Company.
- Han R S, Zhang Y R, Ren T, Qiu W L and Wei P T. 2020. A summary of research on carbonate-hosted, non-magmatic, epigenetic, hydrothermal type Pb-Zn deposits[J]. *Journal of Kunming University of*

- Science and Technology, 45(4): 29-40(in Chinese with English abstract).
- Hong G. 1992. The technology of mineral processing effected by the property of gold and silver in Kangjiawan Pb-Zn-Au deposit[J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing), (4): 1-5(in Chinese).
- Huang J C, Peng J T, Yang J H, Zhang B L and Xu C X. 2015. Precise zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating of the Shuikoushan granodiorite-related Pb-Zn mineralization, southern Hunan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 71:305-317.
- Hutchison M N and Scott S D. 1981. Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system[J]. Econ. Geol., 76:143-153.
- Leach D L and Sangster D F. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[J]. Geological Association of Canada - Special Paper, 40: 289-314.
- Li D F, Li Z and Yi Z. 2013. Fluid inclusion study and ore genesis of the Talate Fe-Pb-Zn deposit in Altay, Xinjiang[J]. Acta Petrologica Sinica, 29(1):178-190(in Chinese with English abstract).
- Li D P, Qu J B and Zuo C H. 2016. Metallogenic regularity and metallogenic prognosis of eastern Kangjiawan mine in Changning County, Hunan Province[J]. China Nonferrous Metallurgy, 6: 1-5 (in Chinese with English abstract).
- Li J Y, Yuan Q J, Wang Z, Li Z J and Chang D L. 2017. A study of fluid inclusions in Hongqi Pb-Zn deposit[J]. Heilongjiang Science and Technology Information, (15): 115(in Chinese).
- Li Y S, Zhen S M, Gong F Y, Gong X D, Jia D L and Du Z Z. 2011. Identification and meaning of metallogenic geological body in Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit, Hunan[J]. Acta Mineralogica Sinica, (S1): 964-965(in Chinese).
- Li Y S, Ye T Z, Zhen S M, Gong F Y and Gong X D. 2014. Characteristics and process of ore-forming fluids of the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit, Hunan Province, China[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 88(Supp.2):1124-1125
- Liang Y and Hoshino K. 2015. Thermodynamic calculations of $Au_{1-x}Ag_x$ -fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions[J]. Applied Geochemistry, 52: 109-117.
- Liu C W and Chen P B. 2020. Geological characteristics and prospecting direction of the second prospecting space of the Kangjiawan lead-zinc-gold-silver deposit in Shuikoushan ore field, Hunan Province[J]. Mineral Exploration, 11(2): 256-261(in Chinese with English abstract).
- Liu P, Zuo C H and Tan X F. 2011. On joint and ore-formation in the Kangjiawan deposit[J]. Acta Geologica Sichuan, (1): 38-40(in Chinese with English abstract).
- Liu Q S. 1996. A study of ore-forming geological conditions and ore genesis in Kangjiawan lead-zinc deposit, Hunan Province[J]. Geological Exploration for Non-Ferrous Metals, 5(6): 340-346(in Chinese).
- Liu S S. 2007. Geological characteristics of silicified Breccia in Shuikoushan lead zinc polymetallic ore field of Hunan and its association with mineralization[J]. Mineral Resources and Geology, 21 (2):186-191(in Chinese with English abstract).
- Liu W. 1994. Nature, source and convection path of the ore-bearing fluid in the Shoukoushan Pb-Zn-Au ore field[J]. Geotectonica et Metallogenia, 18(3): 209-218(in Chinese with English abstract).
- Liu X, Cao J J, Li Y K, Hu G and Wang G Q. 2019. A study of metal-bearing nanoparticles from the Kangjiawan Pb-Zn deposit and their prospecting significance[J]. Ore Geology Reviews, 105: 375-386.
- Liu Y C, Hou Z Q, Yang Z S, Tian S H, Song Y C, Yang Z M, Wang Z L and Li Z. 2008. Some insights and advances in study of Mississippi Valley-type (MVT) lead-zinc deposits[J]. Mineral Deposits, 27(2): 253-263(in Chinese with English abstract).
- Liu Y F. 2013. Mineralization of epithermal deposits in Gangdese metallogenic belt, Tibet[D]. Supervisor: Deng J. Beijing China University of Geosciences. 195p(in Chinese with English abstract).
- Lu R. 2013. Study of geological features and ore genesis in Shuikoushan Pb-Zn deposit, Hunan Province[D]. Supervisor: Lu J J. Nanjing: Nanjing University. 63p(in Chinese with English abstract).
- Luo X M. 2006. Study on Pb-Zn-Au ore flotation technology in Kangjiawan Mine[J]. Hunan Non-Ferrous Metals, 22(6): 4-8(in Chinese with English abstract).
- Lusk J, Brian O E and Calder V. 2004. The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu-Fe-Zn-S, Fe-Zn-S and Cu-Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535°C[J]. Chemical Geology, 203: 319-345.
- Ma L Y, Lu Y F, Mei Y P and Chen X Q. 2006. Zircon SHRIMP U-Pb dating of granodiorite from Shuikoushan ore-field, Hunan Province and its geological significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 22(10): 2475-2482(in Chinese with English abstract).
- Mao G W, Cao L, Yan X P, Shu W H, Zu J L and Wang B T. 2015. An overview of studies of epithermal gold deposits[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 30(1): 121-121(in Chinese).
- Martin J D and Gil A S I. 2005. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850°C and up to 1 GPa[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(4): 995-1006.
- Ouyang Z Q, Shao Y J, Lian C X and Zhang Y. 2014. Geological characteristics and prospecting directions of Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag polymetallic deposit in Hunan[J]. Mineral Resources and Geology, (2):148-153(in Chinese with English abstract).
- Ouyang Z Q and Lian C X. 2019. Geological and geochemical characteristics and genesis analysis of Kangjiawan Pb-Zn polymetallic deposit, Hunan[J]. Mineral Resources and Geology, (3): 419-426 (in Chinese with English abstract).
- Pal'yanova. 2008. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: Gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications[J]. Chemical Geology, 255: 399-413.
- Pan R Q. 2013. Study on the beneficiation test of a lead-zinc ore containing high sulfur in deep of Kangjiawan ore body[J]. Nonferrous

- Metals (Mineral Processing Section), (3): 23-26(in Chinese with English abstract).
- Qu J B, Zuo C H, Zuo Z Y and Zuo Z. 2015. Geological features and prospecting potential for the Kangjiawan Pb-Zn-Au deposit in the Shuikuoshan ore field[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 35(4): 501-504 (in Chinese with English abstract).
- Schwarz H P, Scott S D and Kissin A S. 1975. Pressures of formation of iron meteorites from sphalerite compositions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39:1457-1466.
- Tan J X and Kou K Y. 2008. Geochemical characteristics of the Shuikoushan Pb-Zn-Au-Ag deposit, Hunan[J]. *Mineral Resources and Geology*, 44(2): 22-27(in Chinese with English abstract).
- Tseng H Y, Robert J and Pottorf E. 2003. The application of fluid inclusion PVT analysis to studies of petroleum migration and reservoirs[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79: 433-436.
- Wang H Y. 1996. A genetic model for mineralization of the zinc-lead belts in eastern Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, (1): 7-23(in Chinese with English abstract).
- Wang H. 2013. Geochemistry of ore-forming fluids and estimation of depth in Huashaping Pb-Zn deposit[D]. Director: Beijing China University of Geosciences. 51p(in Chinese with English abstract).
- Wang J Y and Lai J Q. 2018. Study on the gold occurrence of Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit in Shuikoushan, Hunan Province[J]. *Mineral Resources and Geology*, 32(4): 702-721(in Chinese with English abstract).
- Wang Q Y, Liao F X and Yang H J. 1992. Research on physical and chemical deposit forming conditions of Kangjiawan gold deposit in Hunan[J]. *Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy*, 23(8): 254-259(in Chinese with English abstract).
- Wang Y W. 1991 Correction and application of sphalerite-pyrrhotite geologic barometer[J]. *Journal of Geoscience Translation*, (2): 3-6 (in Chinese).
- Xu D R, Liu J and Chen G. 2002. Petrochemical characters of silicified breccia in the Kangjiawan poly-metallic deposit, Changning, Hunan[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 37(3): 356-364(in Chinese with English abstract).
- Yang C Y. 1985. Discovery and ore genesis in Kangjiawan lead-zinc deposit, Hunan Province[J]. *Geology and Prospecting*, 21(5): 1-7 (in Chinese).
- Yang H. 2008. Study on flotation technology for Pb-Zn-Au-Ag polymetallic ore of Kangjiawan mine[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (5): 25-29(in Chinese with English abstract).
- Yang J H, Peng J T, Zheng Y F, Hu R Z, Bi X W, Zhao J H, Huang J C and Zhang B L. 2016. Petrogenesis of the Mesozoic Shuikoushan peraluminous I-type granodioritic intrusion in Hunan Province, South China: Middle-lower crustal reworking in an extensional tectonic setting[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 123: 224-242.
- Yang J H, Kang L F, Peng J T, Zhong H, Liu L and Gao J F. 2018. In-situ elemental and isotopic compositions of apatite and zircon from the Shuikoushan and Xihuashan granitic plutons: Implication for Jurassic granitoid-related Cu-Pb-Zn and W mineralization in the Nanling Range, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 93: 382-403.
- Yang M Z, Zeng J N, Qin Y J, Lin F Q and Wan S Q. 2010. LA-ICP-MS zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating for Qian'echong porphyry-type Mo deposit in northern Dabie, China, and its geological significance[J]. *Geological Science & Technology Information*, 29(5): 35-45(in Chinese with English abstract).
- Yin X Q, Lin H T, Su Z K and Zhao X F. 2021. Mineralization and subsequent overprint history of Dongchuan-type copper deposits: Constraints from in situ sulfur isotope of sulfides[J]. *Mineral Deposits*, 40(1): 34-52(in Chinese with English abstract).
- Zeng N, Izawa E, Motomura, Y and Lai, L. 2000. Silver minerals and paragenesis in the Kangjiawan Pb-Zn-Ag-Au deposit of the Shuikoushan mineral district, Hunan Province, China[J]. *Canadian Mineralogist*, 38(1):11-22.
- Zhang C Q, Yu J J, Mao J W and Rui Z Y. 2009. Advances in the study of Mississippi Valley-type deposits[J]. *Mineral Deposits*, 28(2): 195-210(in Chinese with English abstract).
- Zhang S G, Shi D F, Han S L and Li G X. 2011. Genetic mineralogical study of pyrrhotite in the Dingjiashan Pb-Zn ore district, Fujian Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 31(3): 11-17(in Chinese with English abstract).
- Zhang S Y. 1990. The occurrences of silver in the ore poor in Pb and rich in Ag, and its significance for exploration of Kangjiawan Pb-Zn-Au deposit[J]. *Mineral Resources and Geology*, 4(3): 44-49 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Lin G, Roberts P and Ord A. 2007. Numerical modelling of deformation and fluid flow in the Shuikoushan district, Hunan Province, South china[J]. *Ore Geology Reviews*, 31(1-4): 261-278.
- Zhao Z X, Xu Z W, Zuo C H, Lu J J and Lu R. 2014. Fluid inclusion and stable isotope studies on Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit, Hunan Province, South China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88(Supp.2): 1216-1217
- Zhen M T, Zhang S G and He Z C. 2017. Occurrence of gold and silver and their relation to metallogenic evolution in Kangjiawan Au-Ag polymetallic deposit, Hunan Province[J]. *Gold Science and Technology*, 25(6): 31-41(in Chinese with English abstract).
- Zhen S M, Zhu X Y, Li Y S, Du Z Z, Gong X D, Gong F Y and Qi F Y. 2013. A tentative discussion on Mississippi Valley-type deposits[J]. *Mineral Deposits*, 32(2): 367-379(in Chinese with English abstract).
- Zuo C H, Qu J B, Tan X F, Zuo Z. 2011. Ore-controlling factors and prospecting direction Kangjiawan lead-zinc-gold-silver deposit[J]. *Mining Research and Development*, 31(2): 1-3 (in Chinese with English abstract).
- Zuo C H, Miao B H, Zhao Z X, Xu Z W, Lu J J, Lu R and Chen J Q. 2014. A study on the isotopic geochemistry of Kangjiawan lead-zinc deposit, Changning County, Hunan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(3): 351-359(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 毕华. 1995. 湖南康家湾铅锌金矿床成矿作用探讨[J]. 黄金科学技术, 3(1):19-23.
- 褚海霞,徐九华,林龙华,卫晓锋,王琳琳,陈栋梁. 2010. 阿尔泰大东沟铅锌矿的碳质流体及其成因[J]. 岩石矿物学杂志, (2): 65-78.
- 韩润生,张艳,任涛,邱文龙,魏平堂. 2020. 碳酸盐岩容矿的非岩浆后生热液型铅锌矿床研究综述[J]. 昆明理工大学学报, 45(4): 29-40.
- 红钢. 1992. 康家湾铅锌矿中伴生金银的性质对选矿工艺的影响[J]. 有色金属(选矿部分), (4): 1-5.
- 李德鹏,屈金宝,左昌虎. 2016. 湖南常宁康家湾矿东部成矿规律及成矿预测[J]. 中国有色冶金, 6:1-5.
- 李登峰,张莉,郑义. 2013. 新疆阿尔泰塔拉特铁铅锌矿床流体包裹体研究及矿床成因[J]. 岩石学报, 29(1): 178-190.
- 李建源,袁秋菊,王泽,李志江,常德良. 2017. 红旗铅锌矿流体包裹体特征研究[J]. 黑龙江科技信息, (15):115.
- 李永胜,甄世民,公凡影,巩小栋,贾德龙,杜泽忠. 2011. 湖南省康家湾铅锌金银矿床成矿地质体的判定及其意义[J]. 矿物学报, (S1):964-965.
- 刘承炜,陈平波. 2020. 湖南水口山矿田康家湾铅锌金银矿床第二找矿空间地质特征及找矿方向[J]. 矿产勘查, 11(2):256-261.
- 刘萍,左昌虎,谭先锋,屈金宝. 2011. 康家湾矿床节理特征与成矿分析[J]. 四川地质学报, (1): 38-40.
- 刘清双. 1996. 康家湾铅锌矿床成矿地质条件及矿床成因探讨[J]. 有色金属矿产与勘查, 5(6):340-346.
- 刘省三. 2007. 湖南水口山铅锌多金属矿田硅化角砾岩体(带)地质特征与成矿关系[J]. 矿产与地质, 21(2):186-191.
- 刘伟. 1994. 水口山 Pb-Zn-Au 矿田含矿流体的性质, 来源及其环境历程[J]. 大地构造与成矿学, 18(3): 209-218.
- 刘英超,侯增谦,杨竹森,田世洪,宋玉财,杨志明,王召林,李政. 2008. 密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床: 认识与进展[J]. 矿床地质, 27(2): 253-263.
- 刘云飞. 2013. 西藏冈底斯成矿带浅成低温热液矿床成矿作用[D]. 中国地质大学(北京).195页.
- 路睿. 2013. 湖南省常宁市水口山铅锌矿床地质特征及成因机制探讨[D]. 南京:南京大学.63页.
- 罗新民. 2006. 康家湾铅锌金矿浮选工艺研究[J]. 湖南有色金属, 22(6): 4-8.
- 马丽艳,路远发,梅玉萍,陈希清. 2006. 湖南水口山矿区花岗闪长岩中的锆石 SHRIMP U-Pb 定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 22(10): 2475-2482.
- 毛光武,曹亮,严卸平,舒文辉,祖俊龙,王波涛. 2015. 浅成低温热液型金矿研究综述[J]. 地质找矿论丛, 30(1):121-121.
- 欧阳志强,邵拥军,练翠侠,张宇. 2014. 湖南康家湾铅锌金银多金属矿床地质特征与找矿预测[J]. 矿产与地质, (2):148-153.
- 欧阳志强,练翠侠. 2019. 湖南康家湾铅锌多金属矿床地质地球化学特征与成因分析[J]. 矿产与地质, (3):419-426.
- 潘仁球. 2013. 康家湾矿深部高硫铅锌矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), (3): 23-26.
- 屈金宝,左昌虎,左中勇,左宗. 2015. 水口山矿田康家湾铅锌金矿成矿特征及找矿潜力[J]. 四川地质学报, 35(4):501-504.
- 谭建湘,宛克勇. 2008. 湖南水口山铅锌金银矿床地球化学特征[J]. 矿产与地质, 44(2): 22-27.
- 王华云. 1996. 黔东铅锌矿的成矿规律及成矿模式[J]. 贵州地质, (1): 7-23.
- 王慧. 2013. 黄沙坪铅锌矿床成矿流体地球化学及深度估算[D]. (北京)中国地质大学.51页.
- 王金艳,赖健清. 2018. 湖南省水口山康家湾铅锌金银矿床金赋存状态研究[J]. 矿产与地质, 32(4):702-721.
- 王卿铎,廖凤先,杨焕杰. 1992. 湖南康家湾金铅锌矿床成矿物化条件的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 23(8):254-259.
- 王跃武. 1991. 闪锌矿-六方磁黄铁矿地质压力计的修正与应用[J]. 地质科学译丛, (2): 3-6.
- 许德如,刘静,陈广浩. 2002. 湖南常宁县康家湾铅锌金矿硅化角砾岩岩石地球化学特征[J]. 地质科学, 37(3): 356-364.
- 杨传益. 1985. 康家湾铅锌矿床的发现及成因[J]. 地质与勘探, 21(5): 1-7.
- 杨合营. 2008. 康家湾铅锌金银矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), (5):25-29.
- 杨梅珍,曾键年,覃永军,李法岭,万守权. 2010. 大别山北缘千鹤冲斑岩型钨矿床锆石 U-Pb 和辉钨矿 Re-Os 年代学及其地质意义[J]. 地质科技情报, 29(5): 35-45.
- 殷学清,林海涛,苏治坤,赵新福. 2021. 东川式铜矿的成矿作用及后期叠加改造:来自硫化物原位硫同位素的制约[J]. 矿床地质, 40(1): 34-52.
- 张术根,石得风,韩世礼,李桂秀. 2011. 福建丁家山铅锌矿区磁黄铁矿成因矿物学特征研究[J]. 矿物岩石, 31(3):11-17.
- 张顺英. 1990. 康家湾铅锌金矿"铅低银高"矿石中银的赋存状态及其找矿意义[J]. 矿产与地质, 4(3):44-49.
- 张长青,余金杰,毛景文,芮宗瑶. 2009. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 28(2): 195-210.
- 甄世民,祝新友,李永胜,杜泽忠,巩小栋,公凡影,齐钊宇. 2013. 关于密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床的一些探讨[J]. 矿床地质, 32(2): 367-379.
- 郑慕婷,张术根,贺忠春. 2017. 湖南康家湾金银多金属矿床金银赋存状态及其与成矿演化的关系[J]. 黄金科学技术, 25(6):31-41.
- 左昌虎,屈金宝,谭先锋,左宗. 2011. 康家湾铅锌金银矿控矿因素及找矿方向[J]. 矿业研究与开发, 31(2): 1-3.
- 左昌虎,缪柏虎,赵增霞,徐兆文,陆建军,路睿,陈进全. 2014. 湖南常宁康家湾铅锌矿床同位素地球化学研究[J]. 矿物学报, 34(3): 351-359.