

金在现代海底热液系统中的分布及演化

黄威^{1,2,3)}, 陶春辉^{3,4)}, 孙治雷^{1,2)}, 李军^{1,2)}, 崔汝勇^{1,2)}

1) 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东青岛, 266071;

2) 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东青岛, 266071;

3) 中国地质大学地球物理与空间信息学院, 武汉, 430074;

4) 国家海洋局海底科学重点实验室, 国家海洋局第二海洋研究所, 杭州, 310012

内容提要: 现代海底热液系统内冷海水的下渗和热液流体的上涌及由此引发的水岩反应驱动着金的循环演化, 并可在海底形成极具经济前景的富金矿床。海底下覆基岩深部层位中的金会因为水岩反应而大量溶解迁移到热液流体中, 金含量可比海水高千倍的热液流体在向海底表面运移过程中发生的相分离作用会进一步富集金, 当遭遇冷海水发生混合作用后引发 H_2S 浓度和温度的降低, 由此导致金因溶解度降低而从热液流体中迁移出来并赋存在一同形成的硫化物矿物中。海底硫化物中金含量的分布受到围岩性质和构造环境的控制, 形成在岛弧和弧后环境中的硫化物一般比洋中脊环境中的硫化物的金含量高, 而在相似构造环境下形成在长英质围岩系统和超镁铁质围岩系统中的硫化物其金含量比镁铁质围岩系统中的高。相对于高温阶段形成的黄铜矿, 低温成因的黄铁矿和闪锌矿普遍更富集金。在分布最广的黄铁矿的晶格内, 固溶体态金的溶解度受到砷含量的控制, 当超过矿物的溶解度时则会出现纳米到微米级金颗粒聚集体。虽然热液硫化物中的金含量比热液沉积物高的多, 但由于受其捕获效率的制约, 随热液流体运移到海底表面的金还是有相当一部分最终随着羽状流扩散到了远端沉积物中或被海洋水体所接纳。若要更清晰甚至量化地厘清金在现代海底热液系统中的迁移演化过程及控制因素, 则微区、原位和高精度的实验方法、分析技术和模拟研究将是下一步工作的重点。

关键词: 海底; 热液系统; 金

金, 这种黄色的很不活泼的贵金属是地壳中最稀有、最珍贵的元素之一, 同时也是财富的象征。虽然我国从 2007 年起已连续 9 年成为世界最大的产金国, 但其产量仍远不足以支撑国内巨大的消费市场 (Street et al., 2016; 中国黄金协会, 2016)。目前从全球范围来看, 容易开采的大型金矿床已比较难寻。从 1977 年发现海底热液喷发事件起, 现代海底热液硫化物堆积体便成为了未来矿产资源勘探开发中极具经济价值的潜在目标, 由此对贵金属金在海底热液系统各结构体中的赋存状态及迁移演化的研究热度便一直经久不衰 (Hannington et al., 1986, 1993; Herzig et al., 1993; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Keith et al., 2016; Patten et al., 2016)。此外, 现代海底热液系统的成矿作用作为正在形成演化中且可以进行实时观测和过程

分析的“天然成矿实验室”, 研究金在该系统中的循环过程和富集机制对于理解陆上热液成因金矿床的成矿机理和控矿因素也具有重要的启示和借鉴意义。

金在地球各圈层中的分布极不均一, 因在熔融分异过程中表现出相容性而富集在地球深处, 故从地核到地壳其含量逐渐降低。广泛分布在大洋中脊、弧后弧前盆地等离散型板块边界以及板块内火山中心等现代海底区域环境中的热液活动正是将深部来源的金运移到海底表面的一种重要方式, 是地球系统金循环的一部分, 并能对海洋的金收支产生重要的影响。现代海底热液系统庞大且复杂, 赋存在其中的金的特征多变, 影响金在系统内迁移演化的因素也较多, 呈现出纷繁芜杂的表象特征。本文在此将现代海底热液系统分割为海水、围岩、热液流

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: 41506074)、国际海域资源调查与开发“十二·五”课题 (编号: DY125-22-QY-25)、中国地质调查局海域天然气水合物勘查工程 (编号: DD20160218) 的成果。

收稿日期: 2016-12-07; 改回日期: 2017-04-19; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.03.015

作者简介: 黄威, 男, 1981 年生。助理研究员, 在职博士生。研究方向为海底热液贵金属成矿作用。Email: qing_huangwei@sina.com。通讯作者: 陶春辉, 男, 1968 年生。研究员, 博士生导师。主要从事海底多金属硫化物成矿研究。Email: taochunhu@mail@163.com。

体和热液产物4个存在相互关联的结构体,其中海水和围岩是形成热液系统的两大物源端员,而热液流体和热液产物则可以理解为这两大物源端员在不同区域和不同阶段相互作用后的物质见证。对金在以上四大结构体中的赋存状态及在彼此间变迁过程特征进行详述将有利于我们更清晰地把握住控制现代海底热液系统中金的迁移演化的因素,并推动相似或相关地质环境中金的形成和富集机制的研究。

1 金在热液系统各结构体中的赋存形态

赋存在现代海底热液系统中并进行着动态迁移演化的金有多个物质来源,其中以围岩的供给量最大,此外岩浆挥发组分和海水也会向系统内供给一定量的金。金在热液系统内的运移主要依靠的是热液流体的循环,该作用会将深部源区内的金运移到海底表面并保存在各种热液产物堆积体中。在以上整个过程的不同阶段,各结构体中的金会表现出不同的地球化学行为特征(表1),现简述如下。

1.1 海水中的金

初始状态下现代海底热液成矿流体的成分主要是下渗的海水。由于金具有的诱人经济价值,从19世纪70年代起就开始有人尝试测试海水中金的含量(Sonstadt, 1872)。但由于分析测试流程和仪器设备的限制以及难以有效抑制样品的污染问题,直到上世纪80年代末起才有了第一批海水中金含量的准确数据(Koide et al., 1988)。对海水样品的分析结果显示金在开阔大洋的垂向水体剖面中的含量分布并不均匀,最大值与最小值之间存在数倍的差异,但整体上并没有展示出与营养盐相类似的分布特征,此外,海水中的金含量值在不同海区的分布也

有所不同(Koide et al., 1988; Kenison Falkner et al., 1990)。虽然我们还需要在水体深度和区域位置上更全面的数据来揭示海洋环境中金的行为特征,但现有的数据显示开阔大洋水体环境中金的含量范围约为 $10 \times 10^{-15} \sim 60 \times 10^{-15}$ (Koide et al., 1988; Kenison Falkner et al., 1990; Large et al., 2015)。

尽管金具有较宽泛的氧化性价态分布特征,从+1价到+7价均可存在,但溶液中金的地球化学价态常见的为 Au^0 、 Au^+ 、 Au^{3+} 三种。早期的研究工作认为金主要与氯结合组成 $[\text{AuCl}_2]^-$ 络合离子的形式或金参与水解反应而主要以 $\text{Au}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在于海水中(Kenison Falkner et al., 1990)。最近的研究工作则认为在氧化性的开阔大洋环境中,溶解性金会以 Au^+ 和 Au^{3+} 的形式共存,虽然与 Cl^- 相比 OH^- 更容易和 Au^+ 形成络合物,但由于海水中的 Cl^- 相对于 OH^- 而言在浓度上占压倒性优势,所以前者与 Cl^- 的强络合关系会导致海水中的 Au^+ 主要以 AuCl_2^- 的形式存在,其水解反应可以忽略不计,而后的化学组成形式似乎主要由混合配体氯羟基络合物所决定(如 $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ 、 $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ 、 $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ 等)(Byrne, 2002; Pokrovski et al., 2014)。与 Au^+ 不同, Au^{3+} 的存在需要强氧化性环境,且在室温和较宽泛的pH条件下都可能会发生水解,所以 AuCl_2^- 可能才是开阔大洋环境中金的主要存在形式(Pokrovski et al., 2009; Pokrovski et al., 2014)。Koide等对开阔大洋环境中未过滤和利用孔径 $1\mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜过滤后的海水样品进行金含量的测定后发现这两批值之间的差别基本处于分析误差范围内,这暗示出该环境中大部分的金都以溶解态或纳米颗粒的形式存在(Koide et al.,

表1 金在现代海底热液系统各结构体中的主要存在形态和基本含量特征

Table 1 The forms and composition of gold in the structures of modern seafloor hydrothermal systems

结构体名称	主要存在形态	基本含量范围	资料来源
海水	AuCl_2^-	$10 \times 10^{-15} \sim 60 \times 10^{-15}$	Koide et al., 1988; Kenison Falkner et al., 1990; Pokrovski et al., 2009, 2014; Large et al., 2015;
热液流体	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 AuHS	$7 \times 10^{-12} \sim 50 \times 10^{-12}$	Kenison Falkner et al., 1990; Liu et al., 2014; Pokrovski et al., 2014
洋壳	自然金属、金属互化物、吸附相、硫化物及固溶体态	$<0.01 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$	Nesbitt et al., 1987; Korobeynikov et al., 1995; Korobeynikov et al., 1996; Dill, 2010; Patten et al., 2016
热液硫化物		$<0.01 \times 10^{-6} \sim >70 \times 10^{-6}$	Hannington et al., 2005; Dill, 2010; 黄威等, 2011
热液沉积物		$<10 \times 10^{-9} \sim$ 热液硫化物的金含量值	Severmann et al., 2006; Gurvich, 2006; Dill, 2010

1988)。除此之外,海水中的金也许还会以胶体、水溶团簇、吸附在碎屑粘土上以及以含金有机络合物等的形式存在(Large et al., 2015)。

1.2 洋壳中的金

发育现代海底热液系统的围岩在垂向上常常由火山岩层段、过渡带、席状岩墙层段和深成杂岩体层段等所组成(Nesbitt et al., 1987; 桑隆康等, 2012; German et al., 2014; Patten et al., 2016)。可同时作为海底热液产物的源和汇的洋壳,其不同岩性层段中金含量差异较大,这既与洋壳中金的分布不均一性有关,也涉及到海水(及其后来演化形成的热液流体)在下渗进入洋壳的裂隙和上升返回海底表面的过程中,与洋壳发生的相互作用。金是高度亲硫亲铁元素,在洋壳岩浆系统内主要富集在硫化物中,金在硫化物与硅酸盐之间的分配差异可高达3~4个数量级(Peach et al., 1990; Fleet et al., 1996; Crockett et al., 1997; Mungall et al., 2014),其在洋壳中的赋存形态包括自然金属、金属互化物、吸附相、硫化物以及以上组成形式的超显微形态和固溶体态类质同象等(Dill, 2010)。不同构造环境中形成的岩石具有不同的金含量分布特征。从宏观上看,形成于岛弧或弧后环境中的岩石样品其金的含量要高于洋中脊环境中的金含量,在全球各大洋中脊内,赋存在超慢速—慢速扩张的诸如大西洋中脊上的玄武岩样品中的金丰度值往往要比快速扩张的东太平洋海隆的值高,而从微观上看,枕状玄武岩玻璃质外壳中的金含量也许要比内部结晶质的含量高(Keays et al., 1976; Nesbitt et al., 1987; Cawood et al., 1994; Pitcairn, 2011)。位于太平洋板块内钻穿了上部洋壳且获得了完整洋壳层段序列岩心样品的ODP 504B孔和1256D孔为我们提供了详细研究金在洋壳不同岩性层段内的分布和迁移演化的机会(图1),在以这两个孔为代表的洋壳垂向剖面上,金含量的差异超过千倍,其高值可达 10.0×10^{-9} ,低值低于 0.01×10^{-9} (Nesbitt et al., 1987; Korobeynikov et al., 1995; Korobeynikov et al., 1996; Patten et al., 2016)。Crockett、Arevalo等和Webber等分别给出的洋中脊玄武岩中金的平均含量值相差不大,介于 1.0×10^{-9} ~ 1.2×10^{-9} 之间(Crockett, 2002; Arevalo et al., 2010; Webber et al., 2013)。

洋壳上部的火山岩层段相对于下部的岩墙和杂岩体层段而言受热液作用的影响较弱,金在此层段中含量的变化更多的是源自于岩浆系统内诸如硫的

行为特征和氧逸度的差异以及部分熔融和结晶分异程度的不同(Pitcairn, 2011)。虽然某些赋存着低温蚀变产物的岩石样品其金的含量差别较大(Patten et al., 2016),但就整个层段而言这并非主要是热液蚀变作用的结果。金在504B孔和1256D孔所处的这两个火山岩层段中的含量差别较大,展示出了明显的不均一性分布特征,其丰度值的范围分别为低于 0.01×10^{-9} ~ 6.00×10^{-9} ($n = 60$)和 0.07×10^{-9} ~ 2.07×10^{-9} ($n = 25$),平均值分别为 1.85×10^{-9} 和 0.52×10^{-9} (Nesbitt et al., 1987; Korobeynikov et al., 1995; Patten et al., 2016)。

连接洋壳上部火山岩层段与下部岩墙和杂岩体层段的往往是一段厚度不大且存在着网脉状矿化迹象和次生脉体的过渡带,而此区域也常常对应着上升的热液流体与下渗的冷海水的混合矿化作用过程的开始(Alt et al., 2010; Harris et al., 2015),金在此层段中的迁移和局部再富集可能是造成金的分布显著不均一的主要原因。在504B孔的这个层段内,金含量的变化范围为 0.09×10^{-9} ~ 2.41×10^{-9} ($n = 10$),平均值为 0.66×10^{-9} (Nesbitt et al., 1987)。金在1256D孔过渡带中的含量变化范围则因为仅有4个样品的分析数据而显得代表性不足,但仍可以看出由于其样品中硫化物矿化碎屑的存在使得金含量的最高值比504B中的最高值高近4倍,金含量的波动范围也更大,为 0.15×10^{-9} ~ 8.21×10^{-9} ($n = 4$),平均值也因此较高,达到了 2.25×10^{-9} (Patten et al., 2016)。虽然过渡带也可以是热液流体运移来的包括金在内的金属的重要汇聚场所(Coogan et al., 2012; Hannington, 2013),但沉淀在过渡带中的金仅仅代表了赋存在向上运移的热液流体中的金总量的一小部分,其余绝大部分的金都被认为是运移到了海底表面(Nesbitt et al., 1987; Hannington et al., 1990; Alt et al., 2010)。

洋壳下部区域的席状岩墙和杂岩体层段是热液流体与岩石相互作用的主要场所,也是包括金在内的海底热液硫化物矿床中成矿物质的主要物源区域之一(Alt et al., 2010; Jowitt et al., 2012; German et al., 2014; Patten et al., 2016)。504B孔和1256D孔中过渡带以下约400 m深度范围内样品的金含量数据相对比较一致,两者的金含量范围差别不大,分别为低于 0.01×10^{-9} ~ 0.38×10^{-9} ($n = 16$)和 0.04×10^{-9} ~ 1.23×10^{-9} ($n = 31$),平均值也比较接近,依次为 0.19×10^{-9} 和 0.24×10^{-9} (Nesbitt et al., 1987; Patten et al., 2016)。在以上两孔中,从

上部的火山岩层段起随着深度的增加,金的含量分布逐渐显示出均一性且数值逐渐变低,这暗示了在此约400 m的层段内金遭受过活化迁移。Patten 等利用多个新鲜洋中脊玄武岩玻璃样品以模拟原岩成分所进行的定量研究工作显示金在1256D孔此层段中的亏损程度高达46% (Patten et al., 2016)。在504B孔1500 m深度以下约600 m的岩墙和杂岩体层段中,金的含量范围为 $0.3 \times 10^{-9} \sim 10.0 \times 10^{-9}$ ($n = 60$),平均值为 2.73×10^{-9} (Korobeynikov et al., 1995; Korobeynikov et al., 1996)。由于504B

孔在席状岩墙和杂岩体层段中对金的取心测试深度远大于1256D孔,缺乏更下部层段样品的金含量数据的1256D孔难以用于继续与504B孔进行比较研究,因此504B孔1500 m深度以下岩石样品中金含量的突然升高是否存在普遍性依旧存疑。

1.3 热液流体中的金

热液流体是海底之下包括水岩反应在内的各种热液作用的参与者,也是热液反应产物的接受者和运移的主要载体,在现代海底热液循环系统中具有非常重要的地位。热液流体的成分对发育在海底之

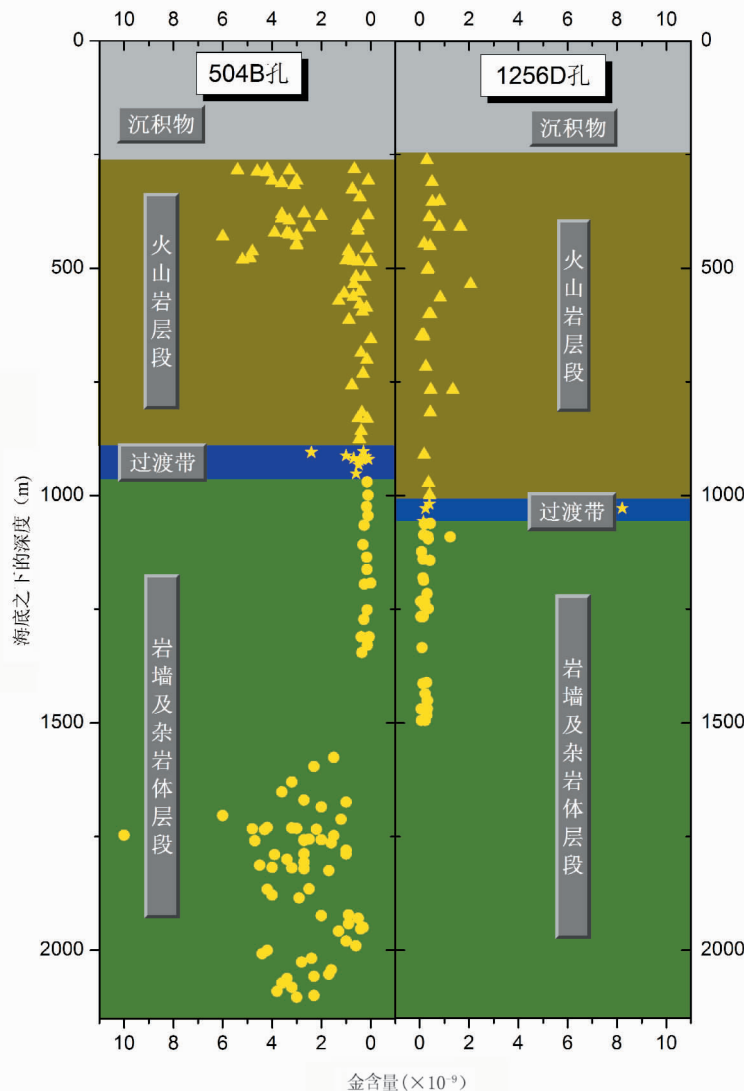


图1 ODP 504B孔和1256D孔所处洋壳的不同岩性层段中金含量分布
Fig. 1 Concentrations of gold in drill core samples from ODP Hole 504B and 1256D versus petrology

504B孔的数据引自 Nesbitt et al., 1987, Korobeynikov and Pertsev, 1995, 1996; 1256D孔的数据引自 Patten et al., 2016

The Hole 504B value for gold is from Nesbitt et al., 1987, Korobeynikov and Pertsev, 1995, 1996; the Hole 1256D value for gold is from Patten et al., 2016

下岩层中的地质作用而言是敏感且独一无二的指示剂,而且从目前来看,从包括包裹体在内的其它类似地质样品中获取到的信息的丰富程度仍远不足以与其相媲美 (German et al., 2014)。但由于取样和测试的困难性,对海底热液流体中的金含量进行的实际测试分析工作还很少,前人的许多研究工作仍停留在利用淋滤出的热液流体中的颗粒物含量进行推算或利用实验方法进行模拟计算的阶段,得出的数值介于 $50 \times 10^{-12} \sim 200 \times 10^{-12}$ 之间 (Hannington et al., 1993; Hannington et al., 2005; Pokrovski et al., 2014)。Campbell 等曾对东太平洋海隆21°N热液区端员流体中的金含量进行过初步分析,得出的数值为 200×10^{-12} (Campbell et al., 1987)。之后 Kenison Falkner 等对载人深潜器采集自相同热液区的两个不同喷口流体样品所进行的测试工作表明金的含量远没有那么高,仅分别为 7×10^{-12} 和 50×10^{-12} (Kenison Falkner et al., 1990),这也是到目前为止仅有的一例对现代海底热液流体进行金含量的详尽测试分析工作。

一般情况下还原性环境中的海底热液流体,其赋存的金的化学价态应该以+1价为主。流体在从热液系统的深部源区向海底表面迁移的过程中会与围岩发生的相互作用,且由于自身温度、压力、酸碱性和氧化还原电位等影响因素以及参与金的络合反应的 H_2S 的含量都可能发生变化,所以其运移的金含量以及赋存形态都可能处于一种动态变化过程中。同时,全球不同构造环境中的海

底热液系统,其形成的热液流体中金的含量及组成形态特征也可能具有较大的差异。实验模拟研究工作的结果显示,海底热液成矿流体中几乎不含硫酸根而硫主要以 H_2S 形态存在的现象使得溶解性金与海水中金的主要物质形态差别较大,在较宽泛的条件范围下以 $Au(HS)_2^-$ 和 $AuHS$ 为主(Liu Weihua et al., 2014; Pokrovski et al., 2014),这也与 $Au(HS)_2^-$ 和 $AuHS$ 的稳定性远高于 $AuCl_2^-$ 相一致(Akinfiyev et al., 2010),而只有在贫 H_2S 的酸性环境中, $AuCl_2^-$ 才可能成为热液流体中金的主要组成形态(Pokrovski et al., 2009; Liu Weihua et al., 2014)。

1.4 热液产物中的金

海底之下的热液流体在与围岩的相互作用过程中极大地改变了自身溶解态物质的组成形式,当流体运移到海底表面与冷海水发生混合作用后,就会在海底迅速堆积起以烟囱状、块状硫化物等为代表的热液产物。此外,非浮力热液羽状流的沉降也会在远端形成细颗粒的含金属沉积物。由于热液流体的运移,包括金在内的从围岩中淋滤出来的热液金属物质可能大部分都被运移到了海底表面之上(Alt et al., 2010)。

1.4.1 热液硫化物中的金

海底热液多金属硫化物作为一种重要的潜在矿产资源,其赋存的金的多寡也是评价其经济价值的一项关键指标,因此准确测定硫化物中的金含量成了分析测试工作中的一项必不可少的内容,并累积了大量的相关数据资料。海底热液硫化物中金的分布极不均一,含量值差别巨大,低值可不足 0.01×10^{-6} ,高值能超过 70×10^{-6} ,多数则位于 $0.1 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 的范围内(Hannington et al., 2005; 黄威等, 2011),这与陆上火山成因块状硫化物矿床中的金品位相似(Mercier-Langevin et al., 2011)。形成于不同海底构造环境中的热液硫化物其金的含量存在较大差异,一般认为,金在岛弧或弧后环境硫化物中的丰度值要远高于洋中脊环境中的丰度值(Herzig et al., 1995; Hannington et al., 2005; 黄威等, 2011)。从大尺度的海底热液硫化物堆积体的垂向剖面上看,金似乎呈现出主要富集在顶部区域的特征(图2),如采集自TAG热液区ODP 957C孔海底之下硫化物样品中的金含量值明显比赋存在该区海底表面硫化物中的值低的多(Hannington et al., 1998; Hannington et al., 2005; 黄威等, 2011),这与同为贵金属的钼的特征颇为相似

(Brüggemann et al., 1998; 黄威等, 2016),此现象的出现可能与热液流体将早期形成的金重新活化并将其迁移至顶部区域有关。从单个烟囱体内外环带的小尺度上看,金在外部环带中高含量的分布特征则可能与金主要富集在中低温成矿阶段的硫化物矿物内相关(Tao Chunhui et al., 2011)。

黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿是构成现代海底热液硫化物的主要矿物类型,金在硫化物样品中含量的高低往往由这些矿物中赋存的金的多寡来决定。前

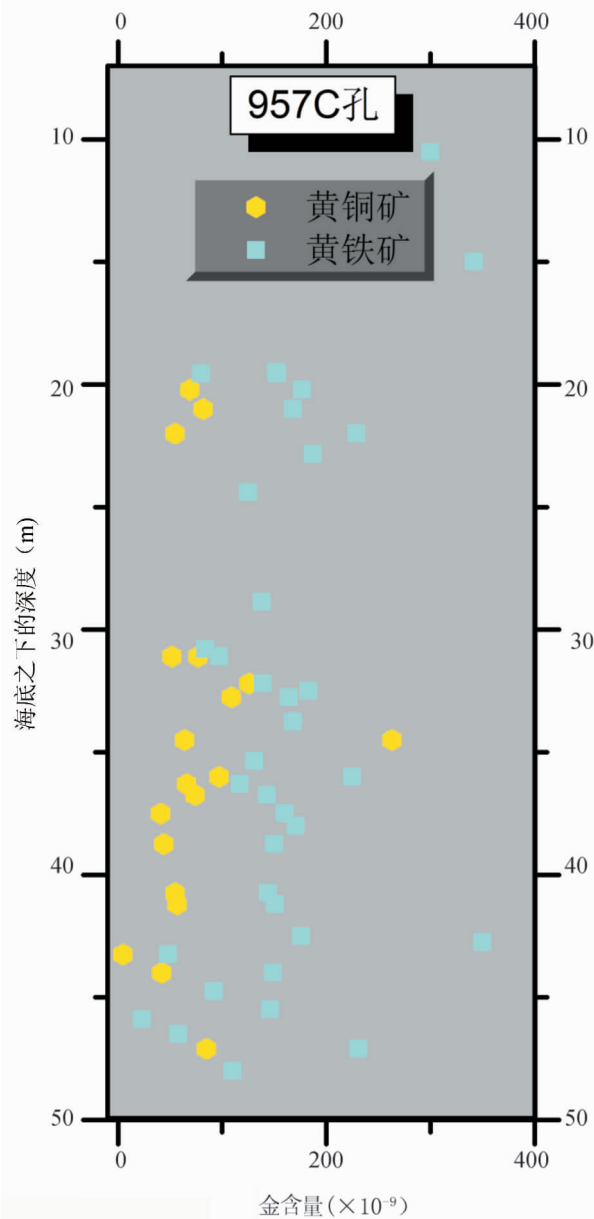


图2 ODP 957C孔硫化物样品中金的含量分布
Fig. 2 Concentrations of gold in drill core sulfide samples from ODP Hole 957C

数据引自 Hannington, 1998

The Hole 957C value for gold is from Hannington, 1998

人的研究工作已经指示出作为微量元素的金进入硫化物矿物中的方式包括化学当量比例的同像置换、非化学当量比例的同像置换以及赋存在微米级到纳米级包裹体中等 (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015)。作为地壳中最常见的硫化物矿物类型,黄铁矿在海底热液环境中的形成条件相对比较宽松,因此硫化物样品内的以上三种矿物中往往也以黄铁矿的丰度为最大。黄铁矿也是一种重要的载金矿物,最近 Wohlgemuth-Ueberwasser 等 (2015) 和 Keith 等 (2016) 近乎同时选择了赋存在不同海底构造环境中的热液成因黄铁矿样品为研究对象,对包括金在内的几种微量元素进行了原位的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICPMS) 的微区成分测试分析工作。这些来自南北大西洋中脊、中印度洋脊、西北和西南太平洋弧后盆地及岛弧环境中的 12 个海底热液区黄铁矿的 560 个金含量数据值分布在从低于 0.01×10^{-6} 的检测限到高达 85.40×10^{-6} 的宽阔范围内,平均值为 2.01×10^{-6} (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Keith et al., 2016)。以上海底热液区的选择也同时涵盖了超镁铁质岩、镁铁质岩和长英质岩这三种赋存现代海底热液系统的围岩。经历了与不同类型围岩的相互作用后形成的热液流体,其在海底表面沉淀出的黄铁矿在金含量值上也会留下围岩成分的印记,从整体上看长英质围岩海底热液系统中的黄铁矿其金的含量最高,镁铁质围岩的最低 (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Keith et al., 2016)。

海底热液成因的块状硫化物矿床与卡林型金矿床、造山带金矿床、浅成低温热液金矿床、斑岩铜矿床、铁氧化物铜金矿床等一样具有以下有趣的特征,即在上述不同类型矿床内宽泛的物理化学条件下形成的黄铁矿中的金与砷往往都具有强烈耦合的地球化学行为特征关系 (Reich et al., 2005; Deditius et al., 2014)。黄铁矿中赋存着的高含量的金往往与诸如从单质金到铁—砷—铋—铅—镍—金—银—硫—纳米合金相这些组分复杂性存在显著差异的含金颗粒相关 (Deditius et al., 2011; Hough et al., 2011), +1 价固溶体态金的摩尔含量与砷的摩尔含量之比一般低于 0.02 [即 $n(\text{Au}^+)/n(\text{As}) < 0.02$], 超过这个溶解度比值后金就会达到饱和从而以 0 价态颗粒聚合体的形式出现在黄铁矿的裂隙或晶格体缺陷等位置中,这可以在 LA-ICPMS 谱图、高分辨率透射电镜图像、二次离子探针的深度剖面、扫描隧道电子显微镜和扫描隧道谱以及同步辐射 X 射线光电子谱

上得到验证,这种颗粒态金的聚合体往往是由纳米粒子聚合而成的,与其他常见硫化物相比,这种聚合现象在黄铁矿身上尤为明显 (Reich et al., 2005; Mikhlin et al., 2007; Mikhlin et al., 2011; Deditius et al., 2014)。海底热液成因黄铁矿中的金大多数处于不饱和状态 (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Keith et al., 2016), 但纳米到微米级别的颗粒金聚合体的存在也很常见 (Herzig et al., 1993; Ye Jun et al., 2012; 吴仲玮等, 2012; 王琰等, 2014; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; 吴仲玮等, 2015; Keith et al., 2016; Wu Zhongwei et al., 2016), 这可能是因为运移 Au^+ 的热液流体在形成黄铁矿的过程中在局部区域内随之沉淀的金超过溶解度值后的那部分遭遇了还原作用的缘故。此外,从微观结构特征上看,黄铁矿在从多孔型向块状型转变的重结晶过程中,其赋存金的能力会急剧降低,这可以通过固溶体态金含量的快速降低反映出来 (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015)。砷在黄铁矿中置换的是硫这已为人所熟知,但固溶体态金在黄铁矿中的结构位置以及其置换机制尚不明确,最为大家所接受的观点是在畸变的八面体结构中置换铁 (Reich et al., 2005; Deditius et al., 2014)。

黄铜矿在这三种类型矿物中的载金能力可能相对最差,这在黄铜矿的金含量上体现的尤为明显。利用 LA-ICPMS 对来自超镁铁质围岩的 Logatchev 热液区、镁铁质围岩的 Turtle Pits 热液区和长英质围岩的 PACMANUS 热液区中的这三种矿物进行金含量的测试工作后,发现在以上三个由不同成分类别源岩所孕育的热液区中黄铜矿的平均金含量仅分别为 3.12×10^{-6} ($n = 29$)、 0.06×10^{-6} ($n = 15$) 和 4.88×10^{-6} ($n = 100$), 低于黄铁矿的 4.18×10^{-6} ($n = 23$)、 0.25×10^{-6} ($n = 40$) 和 7.75×10^{-6} ($n = 63$) 以及闪锌矿的 3.73×10^{-6} ($n = 10$)、 0.36×10^{-6} ($n = 20$) 和 39.07×10^{-6} ($n = 58$) (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015)。虽然以上研究工作中的实测数据量还不够多,不足以完全抵消金含量分布的不均一性所带来的统计误差,而这种不均一分布的特征又会因为微米级到纳米级金颗粒的存在而扩大化,但依旧可以指示出黄铁矿和闪锌矿在作为金的重要宿主矿物上的价值,且暗示了不管是海底热液成因的黄铁矿、黄铜矿还是闪锌矿,弧后盆地环境中的长英质围岩系统都能给其带来相对高含量的金,这也许还与岩浆挥发组分的供给有关 (Yang Kaihui et al., 1996; Wohlgemuth-Ueberwasser et al.,

2015)。不过,在某些以超镁铁质岩为基底和发育在弧后盆地环境的热液区内,也会出现金的矿化与黄铜矿密切相关的现象(Herzig et al., 1993; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Li Zhenggang et al., 2016),因此金在以上三种类型矿物中的分布是否具有足够代表性还需要做广泛深入地调查研究。一般情况下,在还原性环境主导的海底热液系统深部,热液流体内主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 和 AuHS 络合形式运移的金溶解度与温度和 H_2S 的含量成正相关关系,而在海底之上热液流体与海水发生混合时其溶解度则与氧逸度成负相关关系(Pokrovski et al., 2014)。黄铁矿和闪锌矿的成矿温度一般都要低于黄铜矿,且黄铁矿和闪锌矿在块状和烟囱状硫化物中的形成位置也往往比黄铜矿更靠外侧,这便有利于热液流体中的溶解态金在海底之上热液流体与冷海水发生充分混合成矿作用时,依靠更大程度的温度降低、 H_2S 含量的降低和氧逸度的升高达到饱和从而更多地沉淀进入黄铁矿和闪锌矿体内。

1.4.2 热液沉积物中的金

活动热液喷口附近赋矿块体物质的崩塌和浮力或非浮力热液羽状流细颗粒物质的沉降构成了在全球海底表面广泛分布的热液沉积物的主体(Mills et al., 1993; German et al., 2014)。前者的迁移距离一般比较近,与形成时的喷口区域位置的极限距离往往不超过数公里,而后者的迁移距离则很远,可达数千千米以上,因此可沉淀在广阔的海底区域范围内(Metz et al., 1988; German et al., 2014)。由于从海底热液系统深部源区内迁移出来的溶解态物质只有一部分会堆积在近喷口区域内,其余更多的部分还是以羽状流的形式随洋流向周边大范围扩散,所以热液沉积物在规模上也可能比热液硫化物大(German et al., 2014)。

对位于大西洋中脊上的TAG热液区中已经停止活动的阿尔文(Alvin)热液沉积物丘体所进行的重力柱取样研究显示,在长约230 cm的柱状剖面中,金的含量波动范围比较大,低值低于检测限,高值处于热液硫化物的金含量范围内,为 4.8×10^{-6} (Severmann et al., 2006)。这根柱状样从上到下主要由钙质软泥层、过渡层、以黄铁矿为主的硫化物薄层、铁氧化物及硅酸盐层以及仍以黄铁矿为主的硫化物厚层所组成,这两个硫化物层位的主要区别在于前者的氧化和重结晶现象比较明显(Severmann et al., 2006)。金在该柱状样中的富集均出现在这两个硫化物层位中,而其余三个层段中除了由钙质碳

酸盐和硫化物混合而成的过渡层中的金的含量可以高达 1.6×10^{-6} 外,其余两个层段中金的含量都低于 0.5×10^{-6} ,这表明热液沉积物中金的富集基本都与近喷口区域附近所形成的硫化物有关(Severmann et al., 2006),这也与红海亚特兰蒂斯二号(Atlantis II)深渊中热液沉积物的金含量分布特征一致(Laurila et al., 2014)。低温热液流体所形成的以铁硅氧化物为主的热液产物可能也不富集金,比如东太平洋海隆 21°N 热液区附近的一个小海山上的富蛋白石堆积物的金含量尚不足 1×10^{-6} (Hannington et al., 1993)。而在富氧海水中随羽状流漂移到远端后堆积起来的以氧化物为主的热液沉积物虽然在沉降过程中可以吸附海水中的金,但因为后者的含量太低,且对来自东太平洋海隆 21°N 和 11°N 以及挑战者洋脊热液区羽状流中的颗粒物样品进行分析后发现其金含量仅约为 $150 \times 10^{-9} \sim 200 \times 10^{-9}$ (Hannington et al., 1993),此外由于正常海洋沉积物即使在去除碳酸盐组分后金的含量一般也不超过 10×10^{-9} (Gurvich, 2006),所以远离喷口区域的由细粒羽状流沉降物在遭受了由碎屑组分和生物组分等构成的规模巨大的正常海洋沉积物的稀释作用后混合而成的热液沉积物自然难以形成富金的堆积体。

2 金在热液系统中迁移演化的控制因素

海底热液系统在金从固体地球向海洋迁移的过程中搭建起了一条重要的桥梁,热液流体将从围岩中淋滤出来的金运移到海底之上,一部分随硫化物的沉淀堆积在近喷口位置处,另一部分随羽状流扩散沉降在远端区域内,还有一部分则可能以溶解态的形式被海洋水体所接纳。在金从洋壳深部源区内被释放出来进入热液流体中开始其返回海底表面的迁移演化之路起,其在组成海底热液系统的不同物质体中的赋存形态、含量等特征必然受到很多因素的制约,这些因素包括围岩成分、热液流体的温度以及赋存在流体中的还原性 S 、 CO_2 的浓度、pH值、氧化还原电位、盐度、压力等。以上这些控制因素是相互影响而非相互独立的,在某一阶段或某一区域中可能是某一种因素占主导,也可能是多种因素共同施加影响。

从成矿系统的源、运、储三要素来看,围岩是赋存在海底表面的硫化物和热液沉积物堆积体中金的主要物质基础,其成分是控制金在热液系统中迁移

演化的基本因素。假设热液流体对各种类型围岩的淋滤效率相同,那么金在热液流体中的溶解度达到饱和之前,金含量高的围岩就应该能迁移出的更多的金,从而导致热液流体以及由热液流体遭受冷海水后沉淀形成的硫化物堆积体中出现高品位的金。孕育现代海底热液系统的围岩一般包括超镁铁质岩、镁铁质岩和长英质岩三种,前两者一般出现在洋中脊构造环境中,而后两者往往出现在弧后或岛弧环境中。金在不同类型岩石中的含量分布存在着较大差异,而即使是在相同类型的岩石中,由于所处构造环境的不同,其金含量值也可能有较大区别。比如由于洋中脊系统具有相对较低的氧逸度,其导致的硫饱和和特征使得洋中脊玄武岩比洋岛玄武岩和火山弧玄武岩的金含量都要低(Pitcairn, 2011; Li Zhenggang et al., 2016),且根据实验模拟研究的结果看,现代海底热液流体中的金远未饱和(Pokrovski et al., 2014),高金含量的围岩对于热液流体的淋滤和运移以至于形成富金矿床非常有利,这可能是诱发现代海底热液系统中的金主要富集在岛弧和弧后环境中而非洋中脊环境中的主要因素。因此,海底热液流体在不同构造环境下与不同类型围岩在较大范围内的相互作用必然会在热液流体中留下属于该类围岩金含量的印记,并将此种信息带入到海底热液产物堆积体中。

热液流体是成矿系统“运”这一要素的核心,其既参与水岩反应与岩石交换物质成分,又容纳从岩石中淋滤出来的各种金属组分并将其运移到海底之上,因此堪称现代海底热液系统的“主动脉”。在热液流体从深部区域向上运移并最终喷入上覆水体的整个过程中,热液流体中金含量与组成形态因为受各种控制因素的影响而始终保持着动态变化的特征。还原态硫的可利用性和温度是控制热液流体中金的行为特征的两大因素。首先,还原态硫的可利用性常常由热液流体中 H_2S 的生成与消耗之差所决定。 H_2S 能直接对所有金的硫氢络合物产生影响,这体现在溶液中高浓度 H_2S 的存在有利于金的硫氢络合物的稳定且能提高其溶解度(Pokrovski et al., 2014)。在热液流体中,还原态硫对金溶解度的影响与对其他贱金属溶解度的影响有本质上的不同,因为贱金属主要以氯络合物的形式运移但却以硫化物矿物的形式沉淀。因此,流体中高 H_2S 含量对于发挥铜、铅、锌、铁等贱金属的活性并无益处,但对于增强金的运移效益而言则非常有利。当然,热液流体中也可能存在着诸如多硫络合物等其他

金含硫物质形态,这些物质中还原态硫的可利用性对金的赋存及迁移演化也可能产生一定程度的影响。其次,作为控制物质溶解度最直接的因素,热液流体在其循环过程中温度的变化对金的含量影响也很大。在热液流体上升过程中, H_2S 的含量往往会受到围岩内常见硫化物矿物组合的缓冲平衡,此时,金的溶解度会随温度的降低而逐渐降低(Pokrovski et al., 2014)。而当热液流体上升到海底表面与冷海水发生混合时,因为温度的骤降,导致流体中含金物质和其他贱金属硫化物溶解度的急速降低并因此随贱金属硫化物从热液流体中沉淀出来赋存在高耸的烟囱状和块状建造体中。此外,在海底高温高压环境中发生的相分离作用会导致金在蒸汽相和流体相之间发生分异而富集在蒸汽相中,因此在捕获效率相似的情况下相分离作用的存在可以提升金富集成矿的可能性。

在控制海底热液流体中金含量与组成形态的非主要因素中,流体内浓度往往并不比 H_2S 低的 CO_2 的存在也是颇为有趣且具有一定作用的因素,因为 CO_2 往往会与别的因素交织在一起对共同施加影响(Pokrovski et al., 2014)。 CO_2 的影响范围比较广,在热液流体上升过程中,以 CO_2 为代表的蒸汽相的早期分离往往会对应着金分异进入富硫系统中,但因为流体中的 H_2S 组分也会逃逸进入蒸汽相中,这将降低流体相中金溶解度并因此削弱以上分异效果(Pokrovski et al., 2014)。其次,因为 CO_2 溶于水形成的是弱酸,所以 CO_2 的存在会影响流体的pH值,并进而影响以 $Au(HS)_2^-$ 的形式运移的金溶解度,但对于不带电荷的 $AuHS$,则不会受到pH值变化的影响,因为它们形成过程没有 H^+ 的参与。第三,因为溶剂化作用的存在,假设热液流体中存在高浓度的 CO_2 ,则较低的水活度会降低络合物的稳定性,并进而降低以 $Au(HS)_2^-$ 形式存在的金的溶解度。与之相反的是,中性的 $AuHS$ 络合物则不太会受到以上作用的影响。虽然流体中存在的 CO_2 对金的行为特征具有以上诸多影响,但综合来看与上文中讨论过的主要控制因素相比就显得颇有些微不足道了。此外,热液流体中包括氧化还原电位、盐度、压力等因素的变化对金的含量和赋存形态的影响程度也十分有限,往往只能在局部微环境中起到一定的控制作用。

海底表面的硫化物堆积体是由热液流体运移来的金的关键赋存场所,也是成矿系统“储”这一要素的主要空间环境。在热液流体上升到海底表面与周

边冷海水发生以稀释、氧化和冷却为代表的混合作用形成规模巨大的硫化物堆积体时,因为快速冷却作用的发生导致流体中几乎所有的 H_2S 被以金属硫化物的形式清扫干净,而又因为 H_2S 浓度的急速降低,导致金的溶解度出现降低,因此金会一同沉淀进入硫化物矿物中。在以上过程中,一个比较有趣的现象是单质金的出现。硫化物的沉淀作用过程中伴随着微区尺度内氧化还原环境的较大变化, Au^+ 也许在此过程中遭遇到了还原作用而形成了单质金。在先期已经形成的硫化物堆积体中,也可能因为遭受各种后期热液交代作用而出现重溶—重沉淀现象,并导致硫化物中的金再次出现迁移演化,这在硫化物烟囱体内外层位的金含量分布趋势中表现的尤为明显。在此过程中,矿物内的微裂隙和孔洞为金的活化迁移创造了运移和赋存空间。此外,堆积在海底的硫化物在经历氧化性风化过程中既可能造成金的富集,也可能造成金的扩散亏损。但最遗憾的是,虽然高温热液流体比正常海水富集上千倍的金含量特征(Kenison Falkner et al., 1990)使得大量的金会从洋壳中被淋滤出去,但可能只有一小部分最终会以海底热液硫化物成矿作用的形式从流体中沉淀富集出来(Patten et al., 2016)。

3 结语与展望

几千年来,金以其靓丽的外表和贵重的价值吸引着无数人的注意,它多以自然金属的形式存在于地球上各种环境下的固态物质中,且以其化学上的极端惰性而能与大部分流体和气体共存却不发生反应。然而,现代海底热液流体和堆积在海底表面的硫化物中含金物质的存在明确无误地证实了金也可能因为热液流体而富集、运移和沉淀,并形成具有相当经济价值的矿床。金在被从洋壳深部区域内运移到海底之上的漫长过程中,首先经历了热液流体与围岩的相互作用并因此进入热液流体中,该过程使得下部岩墙和杂岩体层段中的金出现极大地亏损,而热液流体中的金却因此高度富集,含量值可超其原始成分海水的值千倍。载金的还原性高温热液流体在向上运移过程中会主要因为 H_2S 浓度和温度的降低而出现金含量值的降低,该现象在海底表面热液流体与氧化性冷海水的混合过程中表现的尤为明显,这会使得热液流体中的金大量随硫化物的沉淀而进入其体内。海底热液硫化物中金含量的分布受到围岩性质和构造环境的控制,形成在岛弧和弧后环境中的硫化物一般比洋中脊环境中的硫化物的

金含量高,而在相似构造环境下形成在长英质围岩系统和超镁铁质围岩系统中的硫化物其金含量比镁铁质围岩系统中的高。在常见的硫化物矿物类型中,相对低温成因的黄铁矿和闪锌矿展示出了比相对高温成因的黄铜矿更富集金的特征。在分布最为广泛的热液成因黄铁矿中,固溶体态金的溶解度受到砷含量的控制,而当超过溶解度后则会出现纳米到微米级金颗粒聚合体。虽然热液沉积物相对于硫化物而言并不富集金,但因其巨大的展布空间和规模,从洋壳深部源区内迁移出来的金可能更多地还是随羽状流扩散到了远端的热液沉积物区域中,此外也可能有少部分金溶解在了海洋水体中。

尽管我们已经获得了现代海底热液系统中有关金的上述大量信息,但仍有相当多的问题亟待解决,这其中尤以如何量化研究金在热液流体中的迁移演化过程及富集成矿机制的问题最值得期待。此外,包括海水、热液流体以及硫化物中金的准确物质形态和赋存特征,围岩在遭受热液流体侵蚀作用和热液流体与冷海水混合成矿时金在各物质体中的详细迁移过程,以及从洋壳深部源区内迁移出来的金的最终归宿在内的一系列问题也都让人十分困惑,并促使我们做进一步的研究工作,尤其是需要在微区、原位和高精度实验方法、分析技术和模拟研究方面取得突破以帮助弥补以上知识方面的缺陷和不足。

参 考 文 献 / References

- 黄威,李军,陶春辉,孙治雷,崔汝勇,何拥军. 2011. 现代海底主要热液矿点贵贱金属元素组成及变化. 中南大学学报(自然科学版),42(S2): 56~64.
- 黄威,陶春辉,李军,孙治雷,邓希光,崔汝勇. 2016. 洋中脊热液系统中的钨及其同位素. 地球科学,41(03): 441~451.
- 桑隆康,马昌前. 2012. 岩石学. 北京:地质出版社. 1~620.
- 王琰,孙晓明,吴仲玮,邓希光,戴瑛知,林志勇. 2014. 西南印度洋超慢速扩张脊海底热液硫化物中金银矿物的富集特征及富集机制研究. 光谱学与光谱分析,34(12): 3327~3332.
- 吴仲玮,孙晓明,戴瑛知,石贵勇,王琰,芦阳,梁业恒. 2012. 中印度洋海岭 Edmond 热液区块状硫化物中自然金的发现及其意义. 岩石学报,27: 3749~3762.
- 吴仲玮,孙晓明,王琰,王琰,徐莉,梁业恒. 2015. 大西洋中脊 Logatchev 热液区多金属硫化物中超显微金银矿物包体的发现及其成矿指示意义. 矿物学报,34(S1): 796~797.
- 中国黄金协会. 2016. 中国黄金年鉴 2015. 北京:中国黄金协会. 1~94.
- Akinfiev N N, Zotov A V. 2010. Thermodynamic description of aqueous species in the system Cu—Ag—Au—S—O—H at temperatures of 0~600°C and pressures of 1~3000 bar. *Geochemistry International*, 48: 714~720.
- Alt J C, Laverne C, Coggon R M, Teagle D A, Banerjee N R, Morgan

- S, Smith-Duque C E, Harris M, Galli L. 2010. Subsurface structure of a submarine hydrothermal system in ocean crust formed at the East Pacific Rise, ODP/IODP Site 1256. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11 (10).
- Arevalo R, McDonough W F. 2010. Chemical variations and regional diversity observed in MORB. *Chemical Geology*, 271 (1~2): 70~85.
- Brüggemann G E, Birck J L, Herzig P M, Hofmann A W. 1998. Os isotopic composition and Os and Re distribution in the active mound of the TAG hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 158: 91~100.
- Byrne R H. 2002. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochemical Transactions*, 2 (2): 11~16.
- Campbell A C, Edmond J M, Colodner D, Palmer M R, Falkner K K. 1987. Chemistry of hydrothermal fluids from the Mariana Trough back arc basin in comparison to mid-ocean ridge fluids. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 68 (44): 1531.
- Cawood P A, Fryer B J. 1994. Noble metal abundances in backarc basin basalts (Lau Basin, southwest Pacific). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 135: 595~602.
- China gold association. 2016#. China gold yearbook 2015. Beijing: China gold association. 1~94.
- Coogan, L A, Dosso S. 2012. An internally consistent, probabilistic, determination of ridge-axis hydrothermal fluxes from basalt-hosted systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 323~324: 92~101.
- Crocket J H, Fleet M E. 1997. Implications of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid and basalt melt; The significance of nickel content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (19): 4139~4149.
- Crockett J H. 2002. Platinum-group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks. The geology, geochemistry, mineralogy, and mineral beneficiation of platinum-group elements. *CIM Special*, 54: 177~210.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Ewing R C, Hough R, Walshe J. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, 42 (1): 32~46.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chrysosulis S L, Walshe J, Ewing R C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644~670.
- Dill H G. 2010. The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100 (1~4): 1~420.
- Fleet M E, Crocket J H, Stone W E. 1996. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (13): 2397~2412.
- German C R, Seyfried Jr W E. 2014. Hydrothermal Processes. In: Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry* (second edition). Oxford: Elsevier; 191~233.
- Gurvich E G. 2006. Metalliferous sediments of the world ocean; fundamental theory of deep-sea hydrothermal sedimentation. Netherlands: Springer. 1~416.
- Hannington M D, Peter J M, Scott S D. 1986. Gold in sea-floor polymetallic sulfide deposits. *Economic Geology*, 81 (8): 1867~1883.
- Hannington M D, Herzig P M, Alt J C. 1990. The distribution of gold in sub-seafloor stockwork mineralization from DSDP hole 504B and the Agrokippa B deposit, Cyprus. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27 (11): 1409~1417.
- Hannington M D, Herzig P M, Scott S D. 1993. Auriferous hydrothermal precipitates on the modern seafloor. Foster R P. *Gold metallogeny and exploration*. Netherlands: Springer 249~282.
- Hannington M D, Herzig P M, Petersen S, Gregoire D C, Belanger P. 1998. Data report: major and trace element geochemistry of shipboard samples from Site 957, TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 158: 27~39.
- Hannington M D, de Ronde C D J, Petersen S. 2005. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Littleton, Colorado, USA: Society of Economic Geologists: 111~141.
- Hannington M D. 2013. The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 215~226.
- Harris M, Coggon R M, Smith-Duque C E, Cooper M J, Milton J A, Teagle D A H. 2015. Channelling of hydrothermal fluids during the accretion and evolution of the upper oceanic crust: Sr isotope evidence from ODP Hole 1256D. *Earth and Planetary Science Letters*, 416: 56~66.
- Herzig P M, Hannington M D, Fouquet Y, von Stackelberg U, Petersen S. 1993. Gold-rich polymetallic sulfides from the Lau back arc and implications for the geochemistry of gold in sea-floor hydrothermal systems of the Southwest Pacific. *Economic Geology*, 88 (8): 2182~2209.
- Herzig P M, Hannington M D. 1995. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor A review. *Ore Geology Reviews*, 10 (2): 95~115.
- Hough R M, Noble R R P, Reich M. 2011. Natural gold nanoparticles. *Ore Geology Reviews*, 42 (1): 55~61.
- Huang Wei, Li Jun, Tao Chunhui, Sun Zhilei, Cui Ruyong, He Yongjun. 2011&. Compositions and variations of precious and base metallic elements in major modern seafloor hydrothermal mineralized occurrence. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 42 (S2): 56~64.
- Huang Wei, Tao Chunhui, Li Jun, Sun Zhilei, Deng Xiguang, Cui Ruyong. 2016&. Osmium isotopic compositions and osmium distribution in the mid-ocean ridge hydrothermal system. *Earth Science*, 41(03): 441~451.
- Jowitt S M, Jenkin G R T, Coogan L A, Naden J. 2012. Quantifying the release of base metals from source rocks for volcanogenic massive sulfide deposits: Effects of protolith composition and alteration mineralogy. *Journal of Geochemical Exploration*, 118: 47~59.
- Keays R R, Scott R B. 1976. Precious metals in ocean-ridge basalts, implications for basalts as source rocks for gold mineralization. *Economic Geology*, 71 (4): 705~720.
- Keith M, Häckel F, Haase K M, Schwarz-Schampera U, Klemm R. 2016. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72: 728~745.
- Kenison Falkner K, Edmond J M. 1990. Gold in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 98 (2): 208~221.
- Koide M, Hodge V, Goldberg E D, Bertine K. 1988. Gold in seawater: a conservative view. *Applied geochemistry*, 3 (3): 237~241.
- Korobeynikov A F, Pertsev N N. 1995. Distribution of Au and Pd in basalts and diabases in Hole 504B, Leg 69 and 140. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 137/140: 117~120.

- Korobeynikov A F, Pertsev N N. 1996. Data report: gold content in upper crustal rocks from Hole 504B. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 148: 453 ~ 454.
- Large R R, Gregory D D, Steadman J A, Tomkins A G, Lounejeva E, Danyushevsky L V, Halpin J A, Maslennikov V, Sack P J, Mukherjee I, Berry R, Hickman A. 2015. Gold in the oceans through time. *Earth and Planetary Science Letters*, 428: 139 ~ 150.
- Laurila T E, Hannington M D, Petersen S, Garbe-Schönberg D. 2014. Trace metal distribution in the Atlantis II Deep (Red Sea) sediments. *Chemical Geology*, 386: 80 ~ 100.
- Li Zhenggang, Chu Fengyou, Dong Yanhui, Li Xiaohu, Liu Jiqiang, Yang Kehong, Tang Limei. 2016. Origin of selective enrichment of Cu and Au in sulfide deposits formed at immature back-arc ridges: Examples from the Lau and Manus basins. *Ore Geology Reviews*, 74: 52 ~ 62.
- Liu Weihua, Etschmann B, Testemale D, Hazemann J, Rempel K, Müller H, Brugger J. 2014. Gold transport in hydrothermal fluids: Competition among the Cl^- , Br^- , HS^- and $\text{NH}_3(\text{aq})$ ligands. *Chemical Geology*, 376: 11 ~ 19.
- Mercier-Langevin P, Hannington M D, Dubé B, Bécu V. 2011. The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits. *Mineralium Deposita*, 46 (5 ~ 6): 509 ~ 539.
- Metz S, Trefry J H, Nelsen T A. 1988. History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26° N. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 (10): 2369 ~ 2378.
- Mikhlin Y, Romanchenko A, Likhatski M, Karacharov A, Erenburg S, Trubina S. 2011. Understanding the initial stages of precious metals precipitation: nanoscale metallic and sulfidic species of gold and silver on pyrite surfaces. *Ore Geology Reviews*, 42 (1): 47 ~ 54.
- Mikhlin Y L, Romanchenko A S. 2007. Gold deposition on pyrite and the common sulfide minerals: An STM/STS and SR-XPS study of surface reactions and Au nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (24): 5985 ~ 6001.
- Mills R, Elderfield H, Thomson J. 1993. A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978 ~ 2012), 98 (B6): 9671 ~ 9681.
- Mungall J E, Brennan J M. 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle—crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 265 ~ 289.
- Nesbitt B E, St. Louis R M, Muehlenbachs K. 1987. Distribution of gold in altered basalts of DSDP hole 504B. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 24 (2): 201 ~ 209.
- Patten C G C, Pitcairn I K, Teagle D A H, Harris M. 2016. Mobility of Au and related elements during the hydrothermal alteration of the oceanic crust: implications for the sources of metals in VMS deposits. *Mineralium Deposita*, 51 (2): 179 ~ 200.
- Peach C L, Mathez E A, Keays R R. 1990. Sulfide melt—silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (12): 3379 ~ 3389.
- Pitcairn I K. 2011. Background concentrations of gold in different rock types. *Applied Earth Science*, 120 (1): 31 ~ 38.
- Pokrovski G S, Tagirov B R, Schott J, Bazarkina E F, Hazemann J, Proux O. 2009. An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 259 (1 ~ 2): 17 ~ 29.
- Pokrovski G S, Akiniev N N, Borisova A Y, Zotov A V, Kouzmanov K, Abbruzzese T. 2014. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical—chemical modelling. *Geological Society, London, Special Publications*, 402 (1): 9 ~ 70.
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Palenik C S, Chrysosoulis S L, Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (11): 2781 ~ 2796.
- Sang Longkang, Ma Changqian. 2012#. *Petrology*. Beijing: Geological Publishing Press. 1 ~ 620.
- Severmann S, Mills R A, Palmer M R, Telling J P, Cragg B, Parkes R J. 2006. The role of prokaryotes in subsurface weathering of hydrothermal sediments: a combined geochemical and microbiological investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 1677 ~ 1694.
- Sonstadt, E. 1872. On the presence of gold in sea water. *Chem. News*, 26 (671): 159 ~ 161.
- Street L, Gopaul K, Kumar M, Lu C, Hewitt A. 2016. Gold Demand Trends: Full year 2015, World gold council: 1 ~ 30.
- Tao Chunhui, Li Huaiming, Huang Wei, Han Xiqiu, Wu Guanghai, Su Xin, Zhou Ning, Lin Jian, He Yonghua, Zhou Jianping. 2011. Mineralogical and geochemical features of sulfide chimneys from the 49°39'E hydrothermal field on the Southwest Indian Ridge and their geological inferences. *Chinese Science Bulletin*, 56 (26): 2828 ~ 2838.
- Wang Yan, Sun Xiaoming, Wu Zhongwei, Deng Xiguang, Dai Yingzhi, Lin Zhiyong. 2014&. The enrichment characteristic and mechanism of gold—silver minerals in submarine hydrothermal sulfides from the ultra-slow-spreading SWIR. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 34 (12): 3327 ~ 3332.
- Webber A P, Roberts S, Taylor R N, Pitcairn I K. 2013. Golden plumes: Substantial gold enrichment of oceanic crust during ridge-plume interaction. *Geology*, 41 (1): 87 ~ 90.
- Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Viljoen F, Petersen S, Vorster C. 2015. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in-situ LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159: 16 ~ 41.
- Wu Zhongwei, Sun Xiaoming, Xu Huifang, Konishi H, Wang Yan, Wang Chi, Dai Yingzhi, Deng Xiguang, Yu Miao. 2016. Occurrences and distribution of “invisible” precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge. *Ore Geology Reviews*, 79: 105 ~ 132.
- Wu Zhongwei, Sun Xiaoming, Dai Yingzhi, Shi Guiyang, Wang Yan, Lu Yang, Liang Yeheng. 2012&. The discovery of native gold in massive sulfides from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge and its significance. *Acta Petrologica Sinica*. 27: 3749 ~ 3762.
- Wu Zhongwei, Sun Xiaoming, Wang Chi, Wang Yan, Xu Li, Liang Yeheng. 2015&. The discovery of ultramicroscopic gold and silver mineral inclusions in massive sulfides from the Logatchev hydrothermal field, MAR and its significance. *Acta Mineralogica Sinica*. 34(S1): 796 ~ 797.
- Yang Kaihui, Scott S D. 1996. Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system. *Nature*, 383 (6599): 420 ~ 423.
- Ye Jun, Shi Xuefa, Yang Yaomin, Li Naisheng, Liu Jihua, Su Wenchao. 2012. The occurrence of gold in hydrothermal sulfide at Southwest Indian Ridge 49.6° E. *Acta Oceanologica Sinica*, 31 (6): 72 ~ 82.

The Occurrence and Evolution of Gold in Modern Seafloor Hydrothermal Systems

HUANG Wei^{1, 2, 3)}, TAO Chunhui^{3, 4)}, SUN Zhilei^{1, 2)}, LI Jun^{1, 2)}, CUI Ruyong^{1, 2)}

1) *Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong, 266071;*

2) *Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong, 266071;*

3) *Institute of Geophysics & Geomatics, China University of Geosciences, Wuhan, 430074;*

4) *Key Laboratory of Submarine Geosciences, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou, 310012*

Abstract: The cold seawater penetrates down into the permeable crust and is heated to rise to the seafloor, these processes cause the water—rock interaction and drive the cycling of gold in modern seafloor hydrothermal systems, even the great commercial prospects for the gold-rich deposits thus can be accumulated on the seafloor. The significant amounts of gold is leached from deeper levels in the oceanic crust during hydrothermal alteration, and then dissolve in the hydrothermal fluids which may finally enrich about 1000 times with respect to seawater and subsequently rise rapidly to the seafloor. Phase separation may also occur at more than one location during the hydrothermal fluids' passage through the oceanic crust leads to gold enrichment in the vapour phase. The gold coprecipitates with the sulfide assemblages from the vent fluids as the effect of cooling and the decrease of H₂S concentrations from mixing with the seawater. The host rock compositions and the tectonic setting leave a strong imprint on the gold contents of the associated seafloor hydrothermal sulfides, the abundances of gold in hydrothermal sulfides collected from intra-oceanic arcs and back-arc systems are higher than from the mid-ocean ridge systems, furthermore, the gold has high contents in sulfides hosted by the felsic rocks and ultramafic rocks than mafic rocks in the similar tectonic setting. The sphalerite and pyrite generally have higher contents of gold compared to the chalcopyrite, which is characterized by higher precipitation temperatures. The solid solubility limit of gold in pyrite which is the most common sulfide in the Earth's crust controlled by the contents of arsenic, the concentrations data points of gold and arsenic above the saturated solubility implies that the nano-micro particulates of gold can accumulate in the pyrite structure. Although the gold contents in hydrothermal sulfides are much higher than the hydrothermal metalliferous sediments, the trapping mechanisms of the seafloor hydrothermal sulfides mineralization for gold are low, only a small portion gold is trapped into sulfides and the other may either form particles in the plumes and sediments or dissolve in the seawater. In spite of significant progress in understanding the transport and evolution of gold and the controlling factors in modern seafloor hydrothermal systems, much remains to be done. The future quantitative research on gold whose major near-future challenges are the high-precision in situ and micro-area analytical, experimental, and thermodynamic modelling.

Keywords: seafloor; hydrothermal systems; gold

Acknowledgements: This work was supported by National Natural Science Foundation of China (No. 41506074), China Ocean Mineral Resources R & D Association "Twelfth Five-Year" Program (No. DY125-22-QY-25) and Exploration Project of Marine gas hydrate in China Geological Survey (No. DD20160218).

First author: HUANG Wei, male, born in 1981, research assistant. His interest and research focus are the distribution, transport, evolution and the controlling factors of precious metals including PGEs and gold in seafloor hydrothermal systems. Address: No. 62, Fuzhounan Road, Qingdao, 266071. Email: qing_huangwei@sina.com.

Corresponding author: TAO Chunhui, male, born in 1968, research fellow, mainly engaged in seafloor hydrothermal processes and mineralization. Email: taochunhuimail@163.com

Manuscript received on: 2016-12-07; Accepted on: 2017-04-19; Edited by: ZHANG Yuxu.

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.03.015