

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2019060501

金在洋脊超镁铁质与镁铁质热液系统中的差异性聚集

黄威^{1,2,3}, 陶春辉^{3,4}, 廖时理⁴, 路晶芳^{1,2}, 崔汝勇^{1,2}, 丁雪^{1,2}

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266071
2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 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. 自然资源部第二海洋研究所, 自然资源部海底科学重点实验室, 杭州 310012

摘要: 洋脊是地球上规模最大的山脉体系, 主要由超镁铁质和镁铁质岩所组成, 因构造和岩浆作用, 这两类岩层分别孕育了超镁铁质和镁铁质含金热液系统。金首先通过水岩反应从洋脊源区岩层内迁移出来, 再经历运移堆积作用汇聚到硫化物堆积体内, 最后遭受后期蚀变活化迁移改造。以上过程构成了金在这两类热液系统中的完整演化历程。超镁铁质热液系统内的金在汇源端岩间的比值远高于镁铁质热液系统。这种差异性聚集暗示了这两类热液系统分别演化出了独具特色的载金属性特征及富集迁移机制。相比于镁铁质热液系统, 超镁铁质热液系统内围岩普遍具有的高金含量和高孔高渗特征、热液流体中溶解态非生物有机质和气态物质含量高、硫化物堆积体所处区域裂隙发育及构造稳定等因素, 都是造成两者之间存在显著差异性聚集过程的主要原因。持续性地对洋脊热液系统各深部结构体进行更多更精细有关金的丰度、赋存状态及演化变迁的测试分析及模拟研究工作, 是未来量化揭示金在不同类型热液系统内的物源贡献及各演化阶段中富集亏损的关键, 也将为未来人工海底干预富集成矿工程累积信息。

关键词: 金; 洋脊热液系统; 超镁铁质岩; 镁铁质岩

中图分类号: P744

文献标识码: A

Differential deposition of gold in mafic-hosted and ultramafic-hosted hydrothermal systems on the mid-ocean ridge

HUANG Wei^{1,2,3}, TAO Chunhui^{3,4}, LIAO Shili⁴, LU Jingfang^{1,2}, CUI Ruyong^{1,2}, DING Xue^{1,2}

1. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China
3. Institute of Geophysics and Geomatics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
4. Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Key Laboratory of Submarine Geosciences, Hangzhou 310012, China

Abstract: The global mid-ocean ridge, where the gold-bearing hydrothermal circulation occurs by tectonic and magmatic processes, is the largest mountain chain on the Earth. It consists predominantly of ultramafic and mafic rocks. A significant amount of gold is initially leached out from the two types of source rocks, and then move by similar physical-chemical processes of transportation and precipitation, and finally incorporate into the massive sulfide deposits. After formation, the sulfide deposits will suffer from extensive dissolution, remobilization and reprecipitation. It is observed that the gold ratios between the sulfide deposits and the source rocks in the ultramafic-hosted hydrothermal systems are much greater than those in the mafic-hosted hydrothermal systems. Such differences in the two types of hydrothermal systems suggest that they have significant distinctions in the occurrence, evolution and enrichment of gold in the hydrothermal circulation on the mid-ocean ridge. Four factors in favor of such distinctions in the ultramafic-hosted hydrothermal systems have been identified: 1) the nature of the surrounding rocks; 2) abiotic organic compounds and gaseous species in the vent fluids; 3) permeability of the hydrothermal fluids upflowing zones; 4) incidence of the volcanic event. For the gold deposits on the mid-ocean ridge, in-situ and micro-area analyses of high-precision for the composition, species and properties in different components of the hydrothermal systems together with the experimental and thermodynamic modelling are critical to revealing quantitatively the extent of the source contributions and enrichment or depletion of gold in different

资助项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室自主课题“帕劳海脊两侧海盆锰结核的铂族元素和铼同位素记录的海脊形成演化事件”(MMRZZ201808); 国家自然科学基金项目“铂族元素和铼同位素在西南印度洋脊龙旂热液区硫化物烟卤体中的组成及物源示踪”(41506074); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190578, DD20191010); 大洋“十三五”资源环境类课题“硫化物合同区热液硫化物成矿作用与成矿规律”(DY135-S1-1-02-03); 国家重点研发计划课题“蛟龙号载人潜水器在热液区的科学应用”(2017YFC0306603)

作者简介: 黄威(1981—), 男, 高级工程师, 研究方向为海底贵金属成矿作用, E-mail: huangw@mail.cgs.gov.cn

收稿日期: 2019-06-05; **改回日期:** 2019-10-22. 蔡秋蓉编辑

evolutionary stages of gold, and provide significant insight into the enrichment process of gold on the mid-ocean ridge under the intervention of mankind.

Key words: gold; hydrothermal systems on the mid-ocean ridge; ultramafic-hosted rocks; mafic-hosted rocks

黄金(以下简称金)在人类经济生活中占据着重要地位,因其具有强抗腐蚀性、极佳的导电导热性等特征而在现代高新技术产业中被广泛应用。地球上的金基本都深藏在地核中,难以被利用。现代勘探开发技术所能及的地壳金含量又极低,往往需要富集千倍以上才具有经济价值。火山成因块状硫化物(VMS)矿床是金的重要赋存载体,目前已知的最古老的 VMS 矿床形成于 34.5 亿年前^[1-2],在相当长的一段时间内 VMS 矿床一直是金的主要产出源之一^[3],在金的勘探开发中占据着重要的位置。现代洋脊热液系统是古代 VMS 成矿系统的现代类比物,调查研究程度较低却极具经济潜力和科学价值。洋脊热液系统正持续不断地将散布在洋壳和上地幔岩石中的金运载富集到海底表面,未来很可能成为重要的金供给源。

洋脊是地球上规模最大的山脉体系,贯穿四大洋,蜿蜒起伏约 6 万 km^[4-5],主要由镁铁质和超镁铁质类岩石所组成。海水下渗被加热后对这些岩石的淋滤反应,是包括金在内的众多金属物质在海底硫化物堆积体中富集的主要起因。金在洋脊硫化物堆积体中的分布极不均一,形成在超镁铁质围岩中的硫化物堆积体远比镁铁质围岩硫化物堆积体富集金,但金在这两类围岩中的含量差异并不明显。这种反差暗示了围岩中金含量的多少并不是决定金在洋脊硫化物堆积体中富集与否的主要因素。洋脊热液系统具有复杂的成矿作用过程,其控制金在这两类硫化物堆积体中富集的因素都有哪些,彼此间的差异和联系如何,地位孰轻孰重?针对这些问题,本文对金在这两种洋脊热液系统内各阶段的聚集演化作用过程进行深入梳理和详细探讨剖析。研究表明,由热液流体从深部围岩中运移出来的金,仅有极少部分堆积在了当前具备开发利用可行性的硫化物堆积体内^[6-7],这一现状表明加深

对洋脊热液贵金属成矿机制和控矿因素的理解具有现实紧迫性。这不仅将有利于我国洋脊硫化物资源环境调查研究工作,也可以为未来海底人工干预富集成矿进行必要的知识储备,尽可能避免贵重资源的流失。

1 聚集过程各阶段的差异性表现

1.1 水岩反应差异

超镁铁质和镁铁质热液系统在洋脊金成矿作用间的差异,首先体现在参与水岩反应的围岩属性特征的不同上(表 1)。洋脊热液硫化物堆积体内的成矿物质主要来自反应源区围岩中的各种金属。围岩属性特征的差异会直接导致成矿热液流体在物理化学组成上的变化,并最终传导到赋存在海底的硫化物堆积体内金属物质的含量高低分布^[8]。金在大洋岩石圈内属于痕量元素,分布极不均一,目前的测试研究工作尚欠全面和系统,难以准确地勾勒出其在洋壳和上地幔各层位中的含量分布特征。当前通过对全球各地上地幔辉石岩、橄榄岩等的测试,并借助理论成分模型及假想加权计算,得出的原始地幔中金的平均含量值约为 1.7×10^{-9} ^[9-10]。考虑到洋壳与上地幔间质量相差近两个数量级^[11]且洋壳并不富集金,所以许多研究者也认为金在现今上地幔或亏损地幔中的含量值与此相当^[12-13]。而代表着洋壳上部岩层的洋脊玄武岩具有更多的实测金含量数据,显示金的平均含量值低于上地幔,约为 $1.0\times10^{-9}\sim1.2\times10^{-9}$ ^[14-17]。

金在超镁铁质和镁铁质围岩中的分布会受到岩浆作用过程的影响。金在地幔岩浆熔融过程中一般展示出的是中等不相容性^[9, 13],但在因氧逸度较低而呈现出硫饱和性的洋脊区域,金则主要展示

表 1 超镁铁质和镁铁质热液系统在水岩反应阶段对金在海底富集的不同影响
Table 1 Different effects for the gold enrichment during the seafloor fluid-rock interaction in the mafic-hosted and ultramafic-hosted hydrothermal systems

热液系统类型	围岩的金含量/ 10^{-9}	相容性	附着上浮	围岩物理属性	额外热源
镁铁质	1.0~1.2 (-)	-	+	致密 (-)	-
超镁铁质	1.7 (+)	+	-	多孔 (+)	蛇纹石化放热 (+)

注: +表示相对有利于富集, -表示相对不利于富集, 数据来源见正文。

出相容性元素的特征^[18],这是因为金具有在岩浆硫化物相内比硅酸盐相富集3~4个数量级的能力^[12,19-21],会使之随着熔离出来的密度较大的硫化物而下沉富集,从而导致金被隔离在亏损地幔源岩中。但硫化物熔体珠滴能附着在岩浆挥发分气泡底部借以上浮漂移,又使金具备一定程度向上富集的能力^[22]。因此,以上这些因素大大降低了金在现今洋壳和上地幔各垂向岩层中出现含量巨大差异的可能性,这也已经在对全球各洋壳深部层位多个航次的钻探研究工作中得到印证^[23]。在上述条件的约束下,洋脊热液系统中的超镁铁质源岩与席状岩墙和深成杂岩体层段等镁铁质源岩^[7,8,24-25]的平均金含量比值应该不超过1.7。

不同洋脊喷口流体的物质组成间存在着显著差异。发生在洋脊超镁铁质和镁铁质热液系统内的水岩反应,会在海底之下形成上涌的含金流体,这种成矿流体的成分会因为自身与围岩间的物质交换而不断发生变化。通过对这种流体进行测试研究,可以很好地弥补当前无法直接观测深部反应区内各种作用过程的缺陷。但遗憾的是,受测试分析能力和样品极易遭受污染等条件的制约,到目前为止仅在东太平洋海隆21°N热液区进行过一例现代洋脊热液流体的金含量精确测试研究工作^[26]。根据已有经验,与其他微量元素一样,全球洋脊不同热液区热液流体中的金含量也存在巨大差异^[27-29]。在海底之下反应区的最深处,初始状态时的超临界流体温度最高可达数百乃至上千摄氏度^[30-31]。根据软硬酸碱理论,软阳离子 Au^+ 容易与比软阴离子 HS^- 更硬的 Cl^- 离子结合,形成稳定的络合物,此时的金可能大量以 AuCl_2^- 的形式存在^[31-32]。当热液流体不断上涌运移,因传导性和混合冷却使温度降至到约500~150℃, H_2S 含量为约0.001~1 mol/kg时,金才主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2$ 和 AuHS 的形式存在^[31,33-34]。此时,金的溶解度与温度、 H_2S 的浓度呈明显正相关关系,且现代洋脊热液流体中的金应该远未达到饱和^[26,31,35]。因此,理论上温度更高或 H_2S 含量更高的热液流体,与赋存有更多岩浆硫化物且金含量

更高的超镁铁质围岩相互作用,能从围岩中淋滤出更多的金。

此外,超镁铁质岩与镁铁质岩在物理属性特征上也不一样。广泛存在的超镁铁质岩蛇纹石化反应会导致该类岩石体积膨胀、密度变小、裂隙增多^[28,36],这使得热液流体在不断遭受改造中有了更多与围岩发生反应的机会;且蛇纹石化放热反应还能提供更多的热源,对围岩中金的淋滤效率和淋滤程度都将提升,也更容易与围岩达到缓冲平衡。与镁铁质热液系统相比,以上这些因素更有利于金持续地从围岩内迁移出来,并汇聚到上涌热液流体中,因此,超镁铁质热液系统内的成矿流体应该赋存着更多的金。

1.2 运移堆积差异

金在超镁铁质与镁铁质洋脊热液硫化物堆积体中的分布差异,并不仅仅受到成矿热液流体金含量的影响。金在随这两种形成于不同类型围岩中的流体向海底面迁移扩散,以及与硫化物一起从流体中析出堆积的过程中,还受到其他多种因素的制约,这也最终传导到这两类硫化物堆积体中金的迥异赋存状态上(表2)。首先,金在超镁铁质和镁铁质热液系统中的运移,明显受控于热液流体上涌的强弱程度及持续时间。热液区喷口流体的温度并非稳定不变,在不少热液区,喷口流体的温度在短短数年乃至数月内就会发生极大的变化^[27,37-38]。这其中,规模较大的洋脊热液系统内一个完整的流体喷发过程包括受火山-岩浆事件启动的初始期、高强度热液喷发和化学组分大幅度变化的演化期、随后较长时间内流体化学和热量的相对稳定期、最后热量释放完毕喷发事件终止,等待下一个火山-岩浆事件的开启^[8,39]。因此,即使在同一个喷口,金的运移受热液活动周期性变化的影响巨大,这必然导致该时期内沉淀在热液硫化物中的金在含量和规模上出现差异。

其次,不同类型热液系统流体中的溶解态有机化合物和气体物质可以影响金的富集运移过程。

表2 超镁铁质和镁铁质热液系统在运移堆积阶段对金在海底富集的不同影响

Table 2 Different effects for the gold enrichment during the seafloor migration and accumulation of the metallogenic material in the mafic-hosted and ultramafic-hosted hydrothermal systems

热液系统类型	流体中非生物有机化合物含量	还原性环境	丘体形态	构造活动
镁铁质	低(-)	低(-)	高耸(-)	强(-)
超镁铁质	高(+)	高(+)	平坦(+)	弱(+)

注: +表示相对有利于富集, -表示相对不利于富集, 数据来源见正文。

超镁铁质与镁铁质热液流体喷口温度间没有明显的差异^[35, 40-44], 但超镁铁质热液流体常具有高含量的溶解态碳氢化合物、氢气以及低含量的 Si^[8, 40, 45-46], 这与形成在镁铁质围岩系统内的热液流体不同。H₂ 和如 CH₄ 等简单有机物与成矿流体内的金可能不会发生反应, 但其相对高含量却有利于热液流体发生相分离。目前已有研究表明溶解态非生物有机化合物和更具还原性的环境也许会利于金的富集运移^[31, 40, 47]。此外, 在洋脊热液系统中常见的富硫酸性环境下, 硫含量和温度高低对于金在蒸汽相和流体相间的分配影响巨大, 热液流体内的金具有明显地倾向于富集在蒸汽相中的特征^[31]。热液流体中高浓度的硫非常有利于金的富集运移, 此时流体以 AuHS 以及可能存在的 AuHSH₂S 形式赋存的金含量相对较高。这两种含金物质不带电荷, 挥发性较强, 相分离后更容易上涌到海底面的相对低氯度的富蒸汽相流体, 很可能会比残留卤水相携带出更多的金^[31]。实验表明, 金在蒸汽相和流体相间的分配系数最高值并不是出现在温度可高达 800 ℃ 的富硫岩浆环境中, 而是在温度约为 350~500 ℃ 的富硫热液环境下^[48-50]。但是由于采样的困难, 目前尚难以获得不同热液区海底面之下各深度层段内运移流体中的硫与金的含量及相关性特征, 仅依靠已知的洋脊喷口流体中的少量 H₂S 数据, 难以确定哪种围岩类型的热液流体对金的富集运移更有利。但与镁铁质热液流体相比, 超镁铁质热液流体中更富集的溶解态非生物有机化合物和气态物质确实更利于金的富集运移。

最后, 不同热液系统内含金硫化物堆积体的形成模式差异也会影响金的富集程度。在热液成矿流体与海水混合形成硫化物的过程中, 金会伴随硫化物一同堆积在近喷口区域内。从现代海底多金属结核和结壳中金的含量分布来看^[51], 相对吸附能力较差的热液硫化物, 在形成过程中从海水内吸附的金含量可以忽略不计。因此, 硫化物堆积体中金的吨位由成矿热液汇入的金的规模决定。在含金硫化物堆积体持续性形成和生长过程中, 热液区

的构造环境会直接制约其形态及规模。与镁铁质热液系统不同, 超镁铁质围岩环境下热液流体的喷发集中度较低, 难以形成真正的丘状体, 热液区内高温成矿流体的“弥散性”喷发导致了其形成的硫化物堆积体相对平坦, 与镁铁质热液区内常见的圆锥形硫化物堆积丘体明显不同^[40], 这必然会影响到金的展布特征。超镁铁质围岩环境下热液流体的弥散性喷发是近海底面高温流体循环广泛存在的必然结果, 这会造成岩层的高度蚀变, 并使得海底面之下硫化物的沉淀作用、大范围的网脉状成矿作用以及块状硫化物完全交代超镁铁质岩石的作用增强^[40]。蜂窝状烟囱体能给金的沉淀堆积带来更多有利因素, 当它出现在超镁铁质围岩热液区时, 也许会因为热液流体的弥散性低速喷发而比集中式喷发的镁铁质围岩热液区更有利于金的富集^[47]。东太平洋海隆等快速扩张洋脊发育着镁铁质热液系统, 其岩浆喷发速度过快, 占据了热液喷口最发育的洋脊裂谷, 熔岩阻碍热液活动的持续, 并将已经形成的硫化物堆积体就地掩埋。超镁铁质热液系统基本都发育在慢速—超慢速扩张的洋脊上, 火山活动频率相对较低且缺乏岩浆喷发事件^[35, 40, 52], 所以能持续性地形成规模巨大的硫化物堆积体, 从而富集更多的金。前人的测试分析工作也证实了以上观点, 即 12 个洋脊超镁铁质围岩硫化物堆积体的平均金含量高达 6.9×10⁻⁶, 51 个无沉积物覆盖的洋脊镁铁质围岩硫化物堆积体的平均金含量仅为 1.3×10⁻⁶, 而洋脊位置靠近大陆受陆源沉积稀释影响的 3 个硫化物堆积体的平均金含量则更低, 只有 0.4×10⁻⁶^[53]。

1.3 后期活化差异

洋脊热液硫化物堆积体在其形成中及形成后, 由于处在氧化性环境下, 堆积体内裂缝和裂隙发育, 上涌的还原性热液流体以及氧化性海水的循环作用, 会持续不断地对其进行充填和交代改造(表 3)。金在硫化物堆积体不同层位中的分布差异极大, 几乎无一例外地展示出深部含量远低于浅部的特

表 3 超镁铁质和镁铁质热液系统在后期活化阶段对金在海底富集的不同影响
Table 3 Different effects for the gold enrichment during the seafloor weathering and migration of the sulfide deposits in the mafic-hosted and ultramafic-hosted hydrothermal systems

热液系统类型	趋外活化迁移	丘体形态	水力压裂
镁铁质	+	高耸 (+)	弱 (+)
超镁铁质	-	平坦 (-)	强 (-)

注: +表示相对有利于富集, -表示相对不利于富集, 数据来源见正文。

征^[54],揭示了金在堆积体形成后会从深部向浅部活化迁移。此特点已经在对诸如 TAG、SnakePit 以及 Middle Valley 硫化物堆积体的钻探研究工作中得到了证实(图 1)。硫化物烟囱体微尺度上金的内外层含量差异,也许是由形成温度的不同而导致其溶解度降幅不一造成的,但堆积体数百米尺度下金含量的内外差异只能表明硫化物形成后会经历广泛的蚀变再改造。这个过程中发生的持续性重结晶作用,尤其是斑状变晶生长过程会导致金从早期形成的硫化物内迁移出去^[55-56],从而进入残余流体中。

在热液流体与冷海水混合而形成硫化物的过程中,金会以以下几种形式与硫化物一同沉淀出来:①进入硫化物晶格中;②在硫化物从晶雏开始不断生长过程中被吸附在其内外层面上;③以包体的形式赋存在硫化物的缺陷内。不同的赋存形式所对应的金在形成后所遭受的微环境改造差异巨大^[57-59],包体金和吸附金更容易大规模地从硫化物中被迁移出来。在硫化物形成后,由于类似于盖层的遮蔽效应而阻碍高温热液流体与冷海水的继续

有效混合,使得这些流体滞留在年轻而极多孔隙的硫化物内。这种溶解态金并未饱和的高温流体与硫化物接触面广,比较容易再次从硫化物中淋滤出金。除非这些高温流体被彻底封闭在某个空间内缓慢降温,使得其赋存的金完全沉淀出来,否则海底浅表层连通性渗透性极佳的环境以及持续不断的高温、高浮力流体的大量供给,必然会不断淋滤刚形成的硫化物,带走刚形成的金,继而新的海底表面与冷海水混合达到过饱和而沉淀。周而复始,就会使得金始终趋向于富集在海底表面最新形成的硫化物中,直到整个区域的热液活动熄灭为止。由于海底之下先期形成的金被后期热液流体反复淋滤,大量迁移到海底表面,这必然会造成包括金在内的众多与温度呈正相关关系的金属元素进一步汇入海洋水体中,而无法被海底硫化物所捕获,从而严重降低成矿效率。因此,热液硫化物堆积体中金的大规模趋外性富集迁移几乎与硫化物的形成同步。大规模向上迁移并串联堆积体内各部位的热液流体停止喷发后,以孤立溶液的渗滤及与硫化物的交代置换反应为主。虽然这些反应会伴随着从硫化物堆积体诞生到消亡的整个过程^[60-62],但只会造成金的区域性富集或亏损,而难以造成这种贯穿整个堆积体的规律性分布现象。前期巨大的热液堆积形成作用过程结束后,堆积体内部的交代作用及外部的风化作用的影响开始变得重要起来,硫化物等含金物质的溶解和重沉淀作用会造成金的长时间、多频次活化迁移,且硫化物堆积体被海水所包围,内部裂隙裂缝发育的特征更适合后期交代改造作用的发生,因此,可能在远离原位置的堆积体其他层位形成含高品位金的富矿体^[63]。此时,超镁铁质热液堆积体平坦的分布特征使得堆积体能更多地与海水接触,从而释放出更多的金进入海水中。

洋脊处围岩的硅化蚀变和流体通道内硅质物的沉淀析出,常会造成流体超压及岩石爆裂。在超镁铁质围岩环境下,围岩的硅化蚀变会形成关键的低渗透率盖层,导致出现诱发水力压裂所必需的超压现象,使得水力压裂作用颇为活跃^[40]。这也会进一步加剧超镁铁质热液流体喷溢活动的分散性,加之无处不在的海底之下的流体循环,必然使得超镁铁质围岩硫化物堆积体内的金在垂向和水平的分带性上都不如镁铁质围岩硫化物堆积体那么明显,可能是造成金的后期活化迁移与镁铁质围岩硫化物堆积体迥然不同的重要原因之一。虽然现在尚无对超镁铁质围岩硫化物堆积体进行精细钻探研

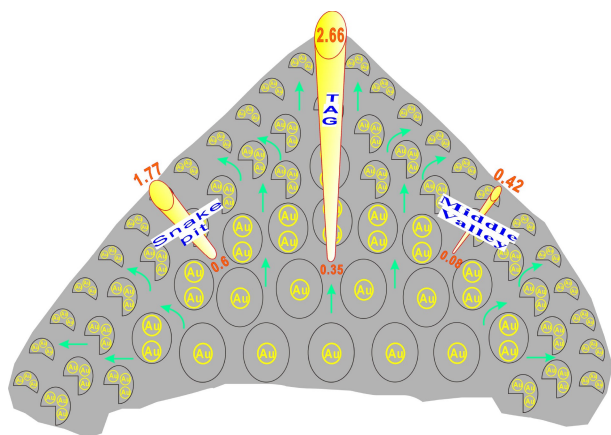


图 1 洋脊硫化物堆积体内金的分布及活化迁移示意图
硫化物堆积体从内到外其赋存矿物的粒径逐步变小,结晶度变差,而金的含量则逐步升高。图中 Snakepit、TAG 以及 Middle Valley 热液丘体表层样和内部钻探取心样品中金平均含量的数据(单位: 10^{-6})引自文献^[54]。图中的绿色箭头表示金从堆积体内部层位向外部层位的活化迁移。

Fig.1 Schematic diagram showing the occurrence, remobilization and redistribution of gold within a hydrothermal sulfide deposit from mid-ocean ridge

From the inner toward the outer in the sulfide deposit, the mineral grains become smaller, their crystal forms become imperfect, but the content of gold increases systematically. The average bulk concentrations (unit: 10^{-6}) of surface samples and the drill core samples from the Snakepit, TAG and Middle Valley massive sulfide deposits are from^[54]. The features of the remobilization and redistribution of gold within the sulfide deposit are shown with green arrows.

体中的金含量远大于镁铁质围岩硫化物堆积体。金在洋脊热液系统中的迁移演化过程十分复杂,影响因素极多。通过细致归纳,总结出以下4种造成金在超镁铁质围岩硫化物中的富集程度远比镁铁质围岩硫化物高的主要因素,即①围岩的物理化学属性优势;②热液流体中的溶解态非生物有机质及气态物质含量高;③形成区域的裂隙发育;④堆积体所处位置构造稳定。

在以上4种主要因素中,围岩的物理化学属性对于金在洋脊超镁铁质围岩硫化物堆积体内的相对富集,可能起着最为关键性的控制作用。相比于镁铁质围岩,超镁铁质围岩与下渗被加热改造的海水之间的相互作用,不仅会使得岩层中的金更多地迁移进入热液流体内,导致上涌的成矿热液流体内更富含金,而且还会大量形成有利于金向海底面快速上涌的溶解态非生物有机化合物和气态物质,同时以上反应所处的更具还原性的环境也有利于金的活化迁移。其次,蛇纹石化放热反应和蛇纹石族矿物自身的孔隙等因素造成的裂隙发育、渗透率高的属性特征,既有利于水岩相互作用大面积、长时间、更彻底地从围岩内淋滤出金,有效避免水岩反应缓冲平衡的实现,又十分有利于金随热液流体的向上迁移及在海底面的堆积形成。再次,超镁铁质围岩内热液流体喷溢活动的分散性,以及形成的硫化物堆积体展布更广更平坦的特征,更有利于金的后活化迁移,这很可能会造成超镁铁质围岩硫化物堆积体表层样品中金的高丰度,同时也会造成金在水平和垂向分带性上可能都不如镁铁质围岩硫化物堆积体那么显著。金的这种趋外富集效应在硫化物从热液流体内刚沉淀形成时就开始,堆积体外部层位硫化物中的金,可能相当部分来自于对内部早期形成硫化物的淋滤。此外,最近对海底硫化物堆积体内金的平均含量与无沉积物覆盖洋脊扩张速率之间关系的统计学研究工作,揭示了它们之间存在的明显负相关关系^[47]。而超镁铁质岩主要分布在慢速—超慢速扩张洋脊上的特征,也印证了超镁铁质热液系统对于金富集的独特优势。

洋脊硫化物堆积体所处位置的构造特征对于金的富集同样十分重要。构造的稳定性使得整个堆积体可以长期存在,这既能让它有充分的空间和时间来生长壮大,容纳更多包括金在内的各种金属资源,又给后期活化迁移等作用的发生创造了充足条件。这对于慢速—超慢速扩张洋脊上超镁铁质热液系统内金的大规模形成堆积十分有利,反之则可能出现诸如东太平洋海隆那样,硫化物堆积体在

形成之初规模尚小时,就面临着被火山或岩浆活动破坏的危险^[8,40]。此外,对于单个的硫化物堆积体而言,其赋存区热液活动的强弱与周期性变化、分布位置和堆积体形貌的优劣等众多因素,都会直接影响到金的聚集,甚至可能导致部分镁铁质围岩硫化物堆积体富集金,而一些超镁铁质围岩硫化物堆积体并不富集金现象的出现^[64-66]。

3 结语与展望

孕育洋脊热液系统和极具经济价值的硫化物堆积体的围岩,主要由超镁铁质和镁铁质侵入岩所组成。金首先被下渗加热的水从这些围岩中淋滤出来,接着随热液流体上浮运移,在近海底面与冷海水混合,而从流体中析出并赋存在硫化物堆积体内,然后在形成中及之后的漫长岁月里接受不同程度的活化迁移改造。在以上相近的作用过程中,超镁铁质和镁铁质热液系统却各自具有迥异的载金属性特征及富集演化历程,最直观的差异即这两类不同热液系统内的金在汇源端岩间的比值高低相差数倍。造成以上差异性聚集现象的原因在于超镁铁质热液系统相对于镁铁质热液系统具有以下有利因素:①围岩具有高金含量和高孔高渗等物理化学属性优势;②热液流体中的溶解态非生物有机质及气态物质含量高;③形成区域的裂隙发育;④堆积体所处位置构造稳定。这些因素造成了超镁铁质热液系统在源区岩层端就更富集金,裂隙裂缝发育使得水岩反应更彻底、对金的淋滤效率更高,导致热液流体中更富金,且热液流体内有机质和气态物质的高含量,使金在热液流体的上涌运移过程中更具有优势,而所处区域构造相对稳定和硫化物堆积体的独特结构特征,也利于金的长时间富集堆积和趋外富集活化迁移。理解掌握以上诸多信息,对于我们在洋脊处勘探开发热液成因的贵金属资源具有重要意义。

当然,受限於当前我们的研究程度和认知能力,可能还有很多暂不为我们所知的因素,扩大或者缩小了金在这两类洋脊热液系统中的聚集差异,这也驱使着我们进一步对全球各洋脊热液活动区内的围岩、热液流体、硫化物堆积体中金的含量及赋存特征做更多更精细的测试分析工作。尤其是目前严重缺乏热液流体中金的含量、形态及垂向演化变迁的精确信息,这直接制约了我们对贵金属在海底热液区的成矿作用和找矿规律的认识。此外,经历水岩反应、热液流体的运移堆积以及后期

活化迁移后,在不同构造环境下随着硫化物一同形成而赋存在硫化物堆积体中的金,还带有多少围岩的印记?对于该问题仍众说纷纭,未有定论,金的迁移演化之路迄今为止也是扑朔迷离。更多的精确、原位测试分析及模拟研究工作,将是精准量化揭示金在不同类型热液系统内的各种物源贡献及演化阶段中富集亏损的关键。这些信息的清晰掌握,也将为未来人类在海底对包括金在内的热液成因金属的人工干预富集成矿创造条件,以期大幅减少海洋水体的重金属输入,并创造更高的经济价值,为海洋环境保护提供借鉴和参考。

致谢: 由衷地感谢自然资源部第二海洋研究所韩喜球研究员对本文提出的大量建设性意见和建议。

参考文献 (References)

- [1] Huston D L, Pehrsson S, Eglington B M, et al. The geology and metallogeny of volcanic-hosted massive sulfide deposits: variations through geologic time and with tectonic setting [J]. *Economic Geology*, 2010, 105 (3): 571-591.
- [2] Hannington M D. Volcanogenic massive sulfide deposits [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 13: 463-488.
- [3] Mercier-Langevin P, Hannington M D, Dubé B, et al. The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46 (5-6): 509-539.
- [4] Hannington M, Jamieson J, Monecke T, et al. The abundance of seafloor massive sulfide deposits [J]. *Geology*, 2011, 39 (12): 1155-1158.
- [5] German C R, Petersen S, Hannington M D. Hydrothermal exploration of mid-ocean ridges: where might the largest sulfide deposits be forming? [J]. *Chemical Geology*, 2016, 420: 114-126.
- [6] Patten C G C, Pitcairn I K, Teagle D A H. Hydrothermal mobilisation of Au and other metals in supra-subduction oceanic crust: insights from the Troodos ophiolite [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 487-508.
- [7] Patten C G C, Pitcairn I K, Teagle D A H, et al. Mobility of Au and related elements during the hydrothermal alteration of the oceanic crust: implications for the sources of metals in VMS deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 2016, 51 (2): 179-200.
- [8] German C R, Seyfried Jr W E. Hydrothermal processes [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 8: 191-233.
- [9] Fischer-Gödde M, Becker H, Wombacher F. Rhodium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths [J]. *Chemical Geology*, 2011, 280 (3-4): 365-383.
- [10] Palme H, O'Neill H S C. Cosmochemical estimates of mantle composition [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 3: 1-39.
- [11] 陈骏, 王鹤年. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 418. [CHEN Jun, WANG Henian. *Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2004: 418.]
- [12] Mungall J E, Brenan J M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 125: 265-289.
- [13] Saunders J E, Pearson N J, O'Reilly S Y, et al. Gold in the mantle: the role of pyroxenites [J]. *Lithos*, 2016, 244: 205-217.
- [14] Crocket J H. Platinum-group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks[M]//Cabri L J. *Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-group Elements*. Montréal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2002: 177-210.
- [15] Arevalo Jr R, McDonough W F. Chemical variations and regional diversity observed in MORB [J]. *Chemical Geology*, 2010, 271 (1-2): 70-85.
- [16] Webber A P, Roberts S, Taylor R N, et al. Golden plumes: substantial gold enrichment of oceanic crust during ridge-plume interaction [J]. *Geology*, 2013, 41 (1): 87-90.
- [17] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth [J]. *Chemical Geology*, 1995, 120 (3-4): 223-253.
- [18] Pitcairn I K. Background concentrations of gold in different rock types [J]. *Applied Earth Science*, 2011, 120 (1): 31-38.
- [19] Peach C L, Mathez E A, Keays R R. Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54 (12): 3379-3389.
- [20] Fleet M E, Crocket J H, Stone W E. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (13): 2397-2412.
- [21] Crocket J H, Fleet M E, Stone W E. Implications of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid and basalt melt: The significance of nickel content [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (19): 4139-4149.
- [22] Mungall J E, Brenan J M, Godel B, et al. Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles [J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8 (3): 216-219.
- [23] 黄威, 陶春辉, 孙治雷, 等. 金在现代海底热液系统中的分布及演化 [J]. *地质论评*, 2017, 63 (3): 758-769. [HUANG Wei, TAO Chunhui, SUN Zhilei, et al. The occurrence and evolution of gold in modern seafloor hydrothermal systems [J]. *Geological Review*, 2017, 63 (3): 758-769.]
- [24] Alt J C, Laverne C, Coggon R M, et al. Subsurface structure of a submarine hydrothermal system in ocean crust formed at the East Pacific Rise, ODP/IODP Site 1256 [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11 (10): Q10010.
- [25] Jowitt S M, Jenkin G R T, Coogan L A, et al. Quantifying the release of base metals from source rocks for volcanogenic massive sulfide deposits: effects of protolith composition and alteration mineralogy [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 118: 47-59.

- [26] Kenison Falkner K, Edmond J M. Gold in seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 98 (2): 208-221.
- [27] Mottl M J, Seewald J S, Wheat C G, et al. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (4): 1013-1038.
- [28] 曾志刚. 海底热液地质学[M]. 北京: 科学出版社, 2011. [ZENG Zhigang. Submarine Hydrothermal Geology [M]. Beijing: Science Press, 2011.]
- [29] James R H, Green D R H, Stock M J, et al. Composition of hydrothermal fluids and mineralogy of associated chimney material on the East Scotia Ridge back-arc spreading centre [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 139: 47-71.
- [30] Mottl M J. Partitioning of energy and mass fluxes between mid-ocean ridge axes and flanks at high and low temperature[M]//Halbach P E, Tunncliffe V, Hein J R. Energy and Mass Transfer in Marine Hydrothermal Systems. Berlin: Dahlem University Press, 2003: 271-286.
- [31] Pokrovski G S, Akinfiev N N, Borisova A Y, et al. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2014, 402 (1): 9-70.
- [32] Pearson R G. Hard and soft acids and bases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85 (22): 3533-3539.
- [33] Akinfiev N N, Zotov A V. 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 [J]. *Geochemistry International*, 2010, 48 (7): 714-720.
- [34] Liu W H, Etschmann B, Testemale D, et al. Gold transport in hydrothermal fluids: Competition among the Cl^- , Br^- , HS^- and $\text{NH}_3(\text{aq})$ ligands [J]. *Chemical Geology*, 2014, 376: 11-19.
- [35] Hannington M D, De Ronde C E J, Petersen S. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems[M]//Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, et al. One Hundredth Anniversary Volume. Littelton, Colorado, USA: Society of Economic Geologists, 2005: 111-141.
- [36] Mével C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2003, 335 (10-11): 825-852.
- [37] Von Damm K L, Bray A M, Buttermore L G, et al. The geochemical controls on vent fluids from the Lucky Strike vent field, Mid-Atlantic Ridge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160 (3-4): 521-536.
- [38] Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, et al. Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR) [J]. *Chemical Geology*, 2002, 191 (4): 345-359.
- [39] German C R, Lin J. The thermal structure of the oceanic crust, ridge - spreading and hydrothermal circulation: how well do we understand their inter - connections?[M]//German C R, Lin J, Parson L M. Mid-Ocean Ridges: Hydrothermal Interactions Between the Lithosphere and Oceans. Washington, DC: American Geophysical Union, 2004: 148, 1-18.
- [40] Fouquet Y, Cambon P, Etoubleau J, et al. Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: a new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit[M]//Rona P A, Devey C W, Dymet J, et al. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges. Washington, DC: American Geophysical Union, 2010: 321-367.
- [41] Schmidt K, Garbe-Schönberg D, Koschinsky A, et al. Fluid elemental and stable isotope composition of the Nibelungen hydrothermal field (8°18'S, Mid-Atlantic Ridge): constraints on fluid-rock interaction in heterogeneous lithosphere [J]. *Chemical Geology*, 2011, 280 (1-2): 1-18.
- [42] Seyfried Jr W E, Pester N J, Ding K, et al. Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on seafloor alteration processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (6): 1574-1593.
- [43] Baumberger T, Früh-Green G L, Thorseth I H, et al. Fluid composition of the sediment-influenced Loki's Castle vent field at the ultra-slow spreading Arctic Mid-Ocean Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 187: 156-178.
- [44] Ji F W, Zhou H Y, Yang Q H, et al. Geochemistry of hydrothermal vent fluids and its implications for subsurface processes at the active Longqi hydrothermal field, Southwest Indian Ridge [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 122: 41-47.
- [45] Douville E, Charlou J L, Oelkers E H, et al. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids [J]. *Chemical Geology*, 2002, 184 (1-2): 37-48.
- [46] Schmidt K, Koschinsky A, Garbe-Schönberg D, et al. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: temporal and spatial investigation [J]. *Chemical Geology*, 2007, 242 (1-2): 1-21.
- [47] Knight R D, Roberts S, Webber A P. The influence of spreading rate, basement composition, fluid chemistry and chimney morphology on the formation of gold-rich SMS deposits at slow and ultraslow mid-ocean ridges [J]. *Mineralium Deposita*, 2018, 53 (1): 143-152.
- [48] Simon A C, Frank M R, Pettke T, et al. Gold partitioning in melt-vapor-brine systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (13): 3321-3335.
- [49] Pokrovski G S, Borisova A Y, Harrichoury J C. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 266 (3-4): 345-362.
- [50] Frank M R, Simon A C, Pettke T, et al. Gold and copper partitioning in magmatic-hydrothermal systems at 800 °C and 100 MPa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (9): 2470-2482.
- [51] Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 13: 273-291.
- [52] Fouquet Y. Where are the large hydrothermal sulphide deposits in the oceans? [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1997, 355 (1723): 427-441.
- [53] Petersen S, Krättschell A, Augustin N, et al. News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources [J]. *Marine Policy*, 2016, 70: 175-187.

- [54] Hannington M, Jamieson J, Monecke T, et al. Modern sea-floor massive sulfides and base metal resources: Toward an estimate of global sea-floor massive sulfide potential [M]//Goldfarb R J, Marsh E E, Monecke T. The Challenge of Finding New Mineral Resources: Global Metallogeny, Innovative Exploration, and New Discoveries. Littleton, Colorado: Society of Economic Geologists, 2010: 317-338.
- [55] Wagner T, Klemm R, Wenzel T, et al. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold [J]. *Geology*, 2007, 35 (9): 775-778.
- [56] Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Viljoen F, Petersen S, et al. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: an in-situ LA-ICP-MS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 159: 16-41.
- [57] 王琰, 孙晓明, 吴仲玮, 等. 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 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34 (12): 3327-3332. [WANG Yan, SUN Xiaoming, WU Zhongwei, et al. The enrichment characteristic and mechanism of gold-silver minerals in submarine hydrothermal sulfides from the ultra-slow-spreading SWIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34 (12): 3327-3332.]
- [58] 吴仲玮, 孙晓明, 戴瑛知, 等. 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 [J]. *岩石学报*, 2012, 27 (12): 3749-3762. [WU Zhongwei, SUN Xiaoming, DAI Yingzhi, et al. The discovery of native gold in massive sulfides from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge and its significance [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 27 (12): 3749-3762.]
- [59] Wu Z W, Sun X M, Xu H F, et al. Occurrences and distribution of "invisible" precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 79: 105-132.
- [60] Doyle M G, Allen R L. Subsea-floor replacement in volcanic-hosted massive sulfide deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, 2003, 23 (3-4): 183-222.
- [61] Fallon E K, Petersen S, Brooker R A, et al. Oxidative dissolution of hydrothermal mixed-sulphide ore: an assessment of current knowledge in relation to seafloor massive sulphide mining [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 309-337.
- [62] Wu Y F, Evans K, Li J W, et al. Metal remobilization and ore-fluid perturbation during episodic replacement of auriferous pyrite from an epizonal orogenic gold deposit [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 98-117.
- [63] Fougereuse D, Micklethwaite S, Tomkins A G, et al. Gold remobilisation and formation of high grade ore shoots driven by dissolution-reprecipitation replacement and Ni substitution into auriferous arsenopyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 178: 143-159.
- [64] Melekesteva I Y, Maslennikov V V, Tret'yakov G A, et al. Gold-and silver-rich massive sulfides from the semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13'N, Mid-Atlantic Ridge: a case of magmatic contribution? [J]. *Economic Geology*, 2017, 112 (4): 741-773.
- [65] Webber A P, Roberts S, Murton B J, et al. The formation of gold-rich seafloor sulfide deposits: evidence from the Beebe hydrothermal vent field, Cayman Trough [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18 (6): 2011-2027.
- [66] Webber A P, Roberts S, Murton B J, et al. Geology, sulfide geochemistry and supercritical venting at the Beebe Hydrothermal Vent Field, Cayman Trough [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16 (8): 2661-2678.