



中印度洋Edmond热液区黄铁矿中银的赋存状态和富集机制研究：来自矿物学的证据

陈柯安, 张慧超, 方浩原, 陶春辉, 梁 锦, 杨伟芳, 廖时理

Mode of silver occurrence in pyrite from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge: mineralogical evidence

CHEN Kean, ZHANG Huichao, FANG Haoyuan, TAO Chunhui, LIANG Jin, YANG Weifang, and LIAO Shili

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022101101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

西南印度洋脊龙热液场金属硫化物的矿物学组成及指示意义

Mineralogical composition and its significance of hydrothermal sulfides from the Longqi hydrothermal field on the Southwest Indian Ridge

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(4): 179

西北印度洋天休热液区热液成因矿物特征与分布及其指示意义

Characteristics, distribution and implication of hydrothermal minerals in Tianxiu Hydrothermal Field, Carlsberg Ridge, northwest Indian Ocean

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(5): 36

西南印度洋中脊岩石地球化学特征及其岩浆作用研究

A review of studies on the magmatism at Southwest Indian Ridge from petrological and geochemical perspectives

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 126

东北印度洋85° E海脊的性质和起源：综述和新认识

Tectonic structure and origin of the 85° E ridge, Northeastern Indian Ocean: A review and new observations

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(4): 1

金在洋脊超镁铁质与镁铁质热液系统中的差异性聚集

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

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(1): 126

西南印度洋中脊扩张轴部(34.9° S)西翼沉积物地球化学分析及物源探讨

Geochemistry and provenance of the sediment from the west flank of the spreading southwest Indian Oceanic Ridge (34.9° S)

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(5): 14



关注微信公众号，获得更多资讯信息

陈柯安, 张慧超, 方浩原, 等. 中印度洋 Edmond 热液区黄铁矿中银的赋存状态和富集机制研究: 来自矿物学的证据 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(3): 84-92.

CHEN Kean, ZHANG Huichao, FANG Haoyuan, et al. Mode of silver occurrence in pyrite from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge: mineralogical evidence[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(3): 84-92.

中印度洋 Edmond 热液区黄铁矿中银的赋存状态和富集机制研究: 来自矿物学的证据

陈柯安¹, 张慧超^{1,2}, 方浩原^{1,3}, 陶春辉^{2,4}, 梁锦², 杨伟芳², 廖时理²

1. 河海大学海洋学院, 南京 210098

2. 自然资源部第二海洋研究所海底科学实验室, 杭州 310012

3. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023

4. 上海交通大学海洋学院, 上海 200240

摘要: 随着对海底热液多金属硫化物矿床的研究越来越深入, 贵金属金 (Au) 和银 (Ag) 的赋存形式和沉淀机制被科学家广泛关注。相比于 Au, 前人对大洋中脊热液区中 Ag 的产出状态和富集机制研究相对较少。中印度洋 Edmond 热液区 Ag 平均含量为 47×10^{-6} , 明显高于洋中脊环境产出的多金属硫化物中的平均 Ag 含量 (2.78×10^{-6})。通过光学显微镜和扫描电镜对 Edmond 热液区硫化物样品进行了详细的观察, 确定了该热液区矿物组合、分期以及自然银的赋存形式, 并初步探讨了自然银的沉淀机制。Edmond 热液区硫化物主要为闪锌矿, 其次是黄铁矿、黄铜矿和白铁矿, 此外还观察到针钠铁矾、重晶石、硬石膏以及自然银等矿物。根据矿物结构和共生组合, Edmond 热液区硫化物成矿过程大致可以分为 3 个阶段: 阶段 I 的主要矿物组合为一期黄铁矿 (Py1)、重晶石、硬石膏等; 阶段 II 主要矿物为白铁矿; 阶段 III 则有二期黄铁矿 (Py2)、黄铜矿、粗粒闪锌矿、等轴古巴矿等矿物结晶。自然银主要以细小颗粒的形式存在于 Py1 的边缘或者内部包体之中。Ag 在 Edmond 热液区的主要迁移形式为 AgCl_2^- , 高温热液与海水混合作用导致的温度和 Cl 浓度降低以及 pH 值的升高是导致自然银沉淀的主要影响因素。

关键词: 海底硫化物矿床; 银的赋存形式; 沉淀机制; Edmond 热液区; 中印度洋中脊

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022101101

Mode of silver occurrence in pyrite from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge: mineralogical evidence

CHEN Kean¹, ZHANG Huichao^{1,2}, FANG Haoyuan^{1,3}, TAO Chunhui^{2,4}, LIANG Jin², YANG Weifang², LIAO Shili²

1. College of Oceanography, Hohai University, Nanjing 210098, China

2. Key Laboratory of Submarine Geoscience, Second Institute of Oceanography, Ministry of Nature Resources, Hangzhou 310012, China

3. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing 210023, China

4. School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: With the increase in study on submarine polymetallic sulfides, the mechanisms of occurrence and precipitation of gold and silver have become a hotspot of research. Compared with gold, the precipitation mechanism of silver from the hydrothermal field at mid-ocean ridge is poorly studied. The sulfide samples from Edmond hydrothermal field were studied in optical microscopy and scanning electron microscopy. The mineral assemblage, stages of mineralization and the occurrence of native silver were determined, and precipitation mechanism of native silver were also discussed. Results show that the average silver content in the samples was 47×10^{-6} , which is significantly higher than that (2.78×10^{-6}) in sulfide ores from hydrothermal fields of the mid-ocean ridge. Sphalerite was the most abundant sulfide, followed by pyrite, marcasite and chalcopyrite; other minerals including ferrinatrite, barite, anhydrite, and native silver were also observed. In mineral texture and assemblages,

资助项目: 国家自然科学基金“新疆灰绿山-满硐山矿集区金成矿机制研究: 来自相平衡计算和硫化物微区分析的限定”(41802113), “深海热液系统孔域原位多参数探测-观测装置”(42127807); 中央高校基本科研业务费“西南印度洋中脊超基性岩赋存硫化物成矿作用研究”(2019B08214); 自然资源部第二海洋研究所及中央级公益性院所基本科研业务费专项资金(SZ2201); 中国大洋协会项目“多金属硫化物合同区资源勘探与评价”(DY135S1-01)

作者简介: 陈柯安 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究海底热液硫化物中金的成矿作用, E-mail: 1187937175@qq.com

通讯作者: 张慧超 (1990—), 男, 博士, 硕士生导师, 主要研究热液金成矿作用, E-mail: zhanghch2012@126.com

收稿日期: 2022-10-11; **改回日期:** 2023-01-13. 张琨荣编辑

the sulfide mineralization process could be divided into three stages. The mineral assemblages in first stage contained pyrite (Py1), barite, and anhydrite; the second stage contained marcasite, and the third stage included pyrite (Py2), chalcopyrite, coarse sphalerite, and isocubanite. Native silver existed mainly in the form of fine particles at the edge or inner inclusions of Py1. The main existing form of silver in the Edmond hydrothermal field was AgCl_2 . The decrease in Cl⁻ concentration, the increase in pH value, and the decrease in temperature caused by the mixing of high temperature hydrothermal and seawater were the main factors on the native silver precipitation.

Key words: submarine sulfide deposit; occurrence of silver; precipitation mechanism; Edmond hydrothermal field; central Indian Ridge

海底多金属硫化物矿床蕴藏着丰富的 Cu、Zn、Fe、Co、Au、Ag 等金属,是未来可供人类开发利用的重要资源^[1-2]。根据 Hannington 等^[3]的估算,现代海底热液作用形成的多金属硫化物矿床储量可达 6×10^8 t。在水深 1 500~5 000 m 的各类构造环境中均有发现多金属硫化物矿床^[4-5]。前人通过矿物学、岩石学以及地球化学等方面的研究^[6-8],对海底多金属硫化物矿床中的矿物结构、组合以及化学组成特征有了较为详细的认识。近年来海底多金属硫化物矿床中的贵金属 Au 和 Ag 的赋存形式和沉淀机制一直被广泛关注^[9-10]。前人对海底多金属硫化物中 Au 和 Ag 的研究表明,在富铜和富锌的矿石中均可以含有较高的 Au 含量,而 Ag 主要在富锌的矿石中富集^[11]。此外,洋中脊环境中超基性岩赋存的多金属硫化物矿床中的 Au 平均含量为 2.63×10^{-6} ($n=11$),高于玄武岩赋存的多金属硫化物中的 0.89×10^{-6} ($n=47$),但是超基性岩赋存的多金属硫化物矿床中的 Ag 含量为 30.4×10^{-6} ($n=11$),低于玄武岩赋存的多金属硫化物中的 60.6×10^{-6} ($n=48$)^[10-13]。这些统计结果表明,在海底热液中 Au 和 Ag 两种元素可能有着不同的地球化学行为和沉淀机制。Ye 等^[9]曾对西南印度洋龙旗热液区中的 Au 进行研究,得知该区域的 Au 主要是以 AuHS^0 的形式存在的。杨铭等^[14]对卡尔斯伯格脊天休热液区的研究表明,高温、强还原性条件下,Au 以 AuCl_2 的形式迁移并且发生沉淀。相比于 Au,前人对大洋中脊热液区中银的成矿作用研究相对较少,因此开展大洋中脊热液区银成矿作用研究具有重要的理论和经济意义。

在全球大洋中脊系统中,不同扩张速率的洋中脊均发育有热液喷口^[15-16]。相对于慢速和超慢速扩张洋中脊,中速和快速扩张洋中脊由于其频繁的火山和构造活动导致热液区发育程度低,金属资源量低^[17],但是中速扩张洋中脊中的 Edmond 热液区 Ag 含量为 47×10^{-6} ,明显高于洋中脊环境产出的多金属硫化物中的平均 Ag 含量 (2.78×10^{-6})^[10]。前人对 Edmond 热液区的研究主要聚焦于闪锌矿中 Ag 的赋存形式以及闪锌矿与银矿化之间的关系^[18-19],我们的研究发现 Edmond 热液区黄铁矿中也可以含有

大量的自然银包体,因此,本文主要聚焦于黄铁矿和自然银之间的关系。通过对 Edmond 热液区矿物结构、组合以及黄铁矿中银赋存形式的详细研究,探讨 Edmond 热液区中银元素的富集和沉淀机制,这对揭示大洋中脊环境下热液区银矿化作用具有重要意义。

1 地质背景

印度洋中脊呈“入”字形展布,根据扩张速率与洋盆演化过程可以分为西南印度洋中脊(SWIR)、中印度洋中脊(CIR)和东南印度洋中脊(SEIR)3段(图 1),其中 SEIR 的扩张速率最快,CIR 的扩张速率次之,SWIR 的扩张速率最慢^[20-21]。中印度洋中脊南起罗德里格斯三联点,北止于 2°N 附近,与卡尔斯伯格洋中脊相连,长约 4 000 km,扩张速率约为 47.5 mm/a,属于中速扩张洋中脊^[22]。中印度洋中脊广泛发育轴部中央裂谷,裂谷跨度为 5~8 km,整条洋中脊被众多非转换不连续带(NTD)和转换断层切割成若干条洋中脊段^[23]。该区域内岩浆活动异常频繁,可见洋中脊玄武岩广泛裸露于洋底^[24]。

Edmond 热液区(23°52.68'S、69°35.80'E)位于 CIR 段 S3 北端的东裂谷壁上,距相邻山脊轴约 6 km,深度范围为 3 290~3 320 m。Edmond 热液区是中印度洋上最早发现的活动热液系统之一^[23,25]。该热液区总面积约为 6 000 m²,除了有块状多金属硫化物堆积体之外,还常见被大量微生物覆盖的橙棕色铁氧化物沉积物,在洼地中积聚几厘米厚,并覆盖在许多硫化物结构和大部分坡积物上^[26]。多金属硫化物矿物主要有黄铁矿、闪锌矿、白铁矿和黄铜矿^[27]。Edmond 热液温度相对较高,喷口测量的热液流体温度最高可达 382 °C^[26]。前人从 Edmond 热液喷口收集的所有流体都具有低 pH 值(平均值为 3.2, $N=5$)、铁含量较高(平均值为 12.8 $\mu\text{mol/kg}$, $N=4$)和 H_2S 含量较高(平均值为 3.6 $\mu\text{mol/kg}$, $N=4$)的特征^[28-29]。最值得注意的是,由于海水在超临界条件下存在相分离过程,Edmond 热液流体的氯离子含量比环境海水高约 70%,使其成为迄今为止观察到

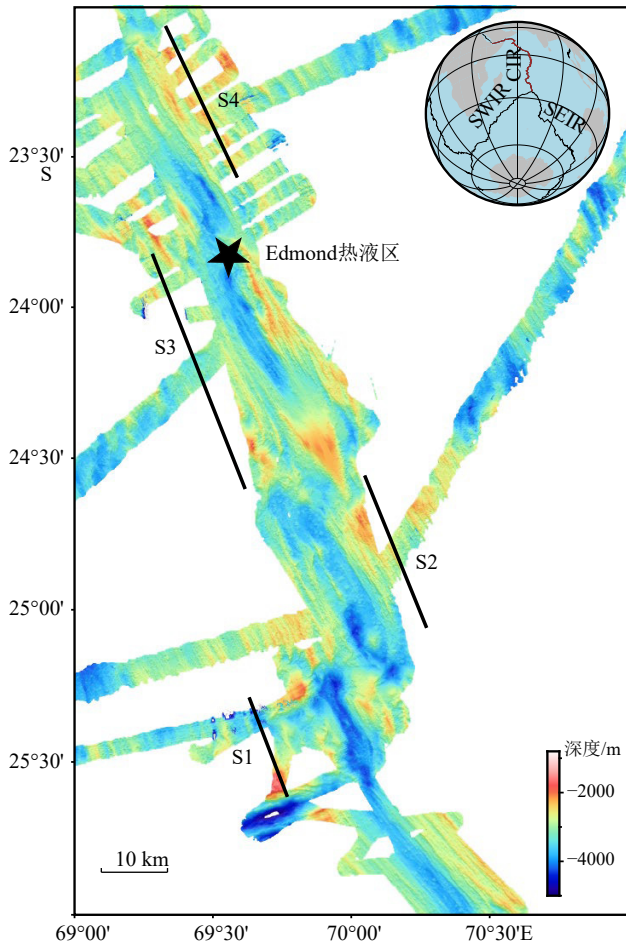


图1 中印度洋 Edmond 热液区地理位置^[26]

Fig.1 Geographical location of the Edmond hydrothermal field in the Central Indian Ocean^[26]

的大洋中脊热液系统排放的最热卤水,从而导致 Fe、Mn、Cu、Zn、Cd 等过渡族金属的浓度异常高^[28,30]。

2 样品及分析方法

本研究的 Edmond 热液区的样品(编号 17A-IR-TVG-12-1、17A-IR-TVG-12-2、17A-IR-TVG-12-3、

17A-IR-TVG-13-1、17A-IR-TVG-13-2、17A-IR-TVG-13-3、17A-IR-TVG-13-4、17A-IR-TVG-13-5)来自中国大洋 DY105-17 航次,通过电视抓斗采集。通过观察手标本可以发现,Edmond 热液区多金属硫化物质地比较致密,孔隙度较低,外观主要呈黄色或灰色,黄色矿物以黄铁矿为主(图 2a),灰色矿物以闪锌矿为主(图 2b),红褐色则主要是含铁矿物在表生风化作用下被氧化后形成的铁氧化物(图 2c)。

把研究的样品进行打磨制成标靶和薄片以便于在光学显微镜和扫描电镜下详细观察。光学显微镜、扫描电镜以及能谱分析全部在河海大学海洋科学研究中心实验室内完成,扫描电镜型号为 TESCAN MIRA3,工作电压 20.0 kV。使用光学显微镜初步观察标靶和薄片,利用反射光识别样品中所含的主要常见矿物,寻找一些特殊的现象(如共生现象、交代现象等),对视域内具有代表性的矿物和特殊现象进行标记并拍照记录。扫描电镜主要是对光学显微镜观察后在薄片和标靶上标记的区域进一步放大观察,同时寻找薄片是否存在稀有矿物以及贵金属矿物。能谱分析是对在扫描电镜下观察到的未知矿物进行元素半定量分析,从而确定矿物种类。

3 结果与讨论

3.1 Edmond 热液区硫化物的矿物学特征及其反应的流体演化过程

光学显微镜和扫描电镜的观察结果表明,Edmond 热液区硫化物样品中所包含的主要矿物有黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿和白铁矿,其次还有少量等轴古巴矿、针钠铁矾、重晶石、硬石膏以及自然银等矿物。

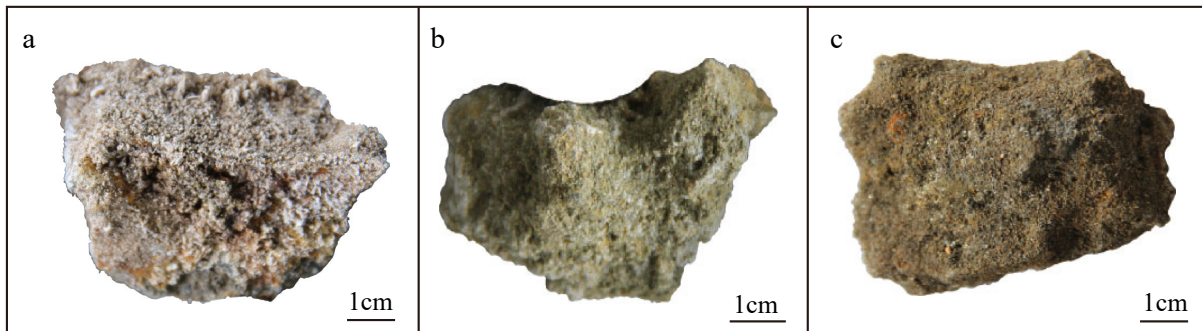


图2 中印度洋 Edmond 热液区代表性硫化物样品

Fig.2 Typical sulfide samples from the Edmond hydrothermal field in the Central Indian Ocean

根据结构、形态以及矿物组合等特征, 可知 Edmond 热液区硫化物中明显发育两期黄铁矿。一期黄铁矿 (Py1) 结晶较为松散, 发育富含缝隙和孔洞, 以细粒状和胶状形态分布 (图 3a)。因为在热液活动早期, 喷口产生的高温热液与较冷海水 (约 2 °C) 接触导致流体温度迅速降低, 结晶时间短暂, 形成细粒状和胶状黄铁矿, 并且此过程伴随着“烟囱体”的产生。“烟囱体”外壁主要由重晶石、硬石膏以及早期结晶的硫化物所组成^[31]。重晶石主要呈放射状, 硬石膏为长条状 (图 3b-d)。二期黄铁矿 (Py2) 通常呈自形—半自形, 粒径较大且杂质较少 (图 3e), 形成于热液活动中后期。该时期存在的

“烟囱体”阻滞了热液与海水的直接混合, 使金属硫化物等矿物有足够的时间沉淀, 矿物自形程度较高^[32]。自形程度较高的黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿等矿物组成了“烟囱体”的内壁。两期黄铁矿除了伴生之外, 还可以形成长条状或者椭圆形的包体 (图 3f-i), Py1 通常被 Py2 所包裹和交代。

Edmond 热液区的闪锌矿有细粒和粗粒之分, 并且他们多数都与 Py1 和 Py2 伴生。细粒闪锌矿主要存在于 Py1 和 Py2 的内部孔洞之中 (图 4a、b), 而粗粒闪锌矿可以包裹 Py2 或者以集合体的形式出现 (图 4c-f), 周围有时可见黄铁矿包裹体, 部分黄铁矿包裹体内部可出现针钠铁矾。

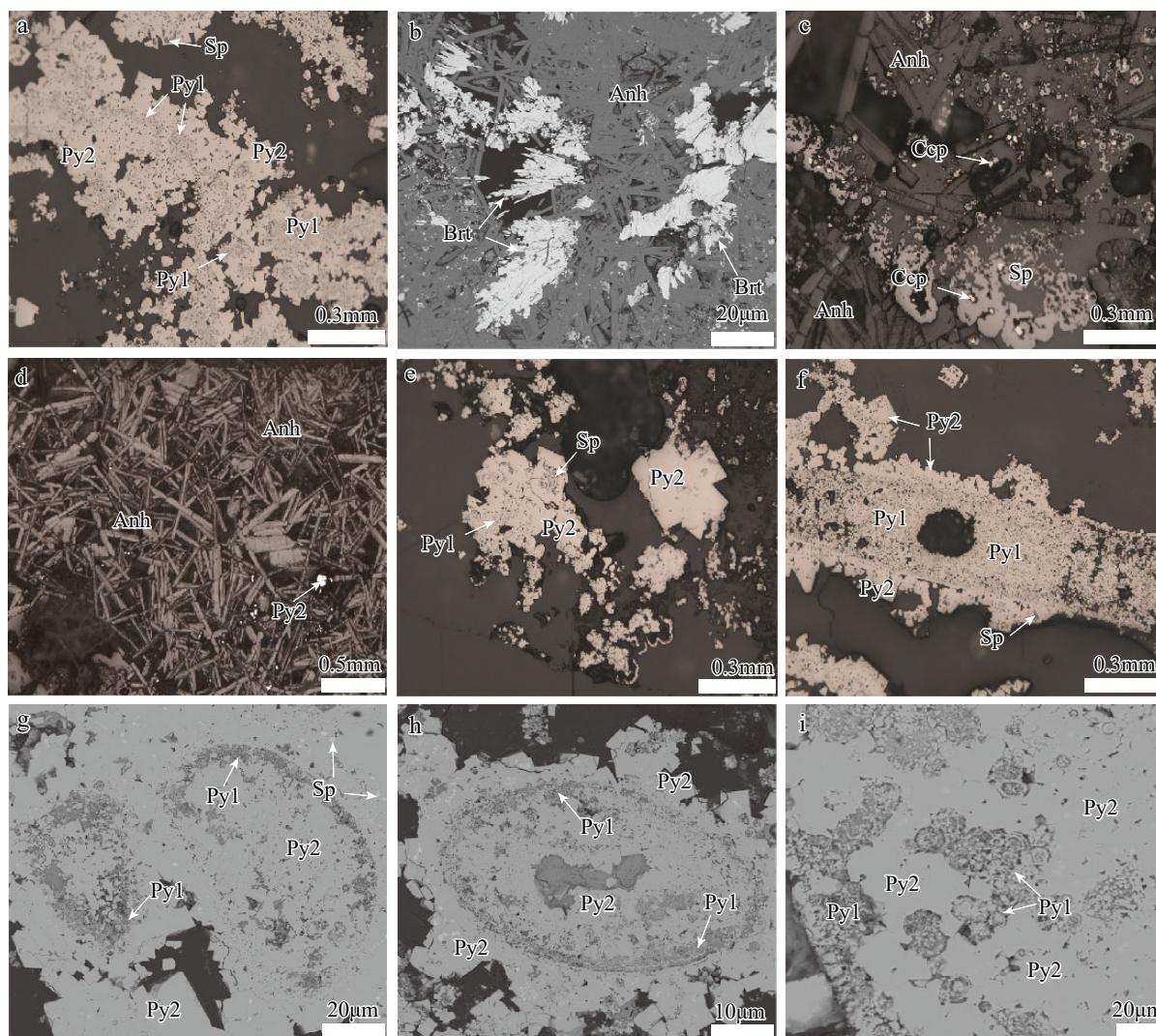


图 3 Edmond 热液区黄铁矿和其他矿物显微照片

a. 细粒黄铁矿, b-d. 重晶石和硬石膏, e. 自形—半自形黄铁矿, f-i. 两期黄铁矿共生所形成的长条状和椭圆形的包裹体。Py1—一期黄铁矿, Py2—二期黄铁矿, Sp—闪锌矿, Brt—重晶石, Anh—硬石膏。

Fig.3 Photomicrograph of minerals in the Edmond hydrothermal field

a: fine-grained pyrite; b-d: barite and anhydrite; e: euhedral-subhedral pyrite; f-i: elongated and elliptical inclusions formed by the symbiosis of two stages of pyrite. Py1: pyrite I; Py2: pyrite II; Sp: sphalerite; Brt: barite; Anh: anhydrite.

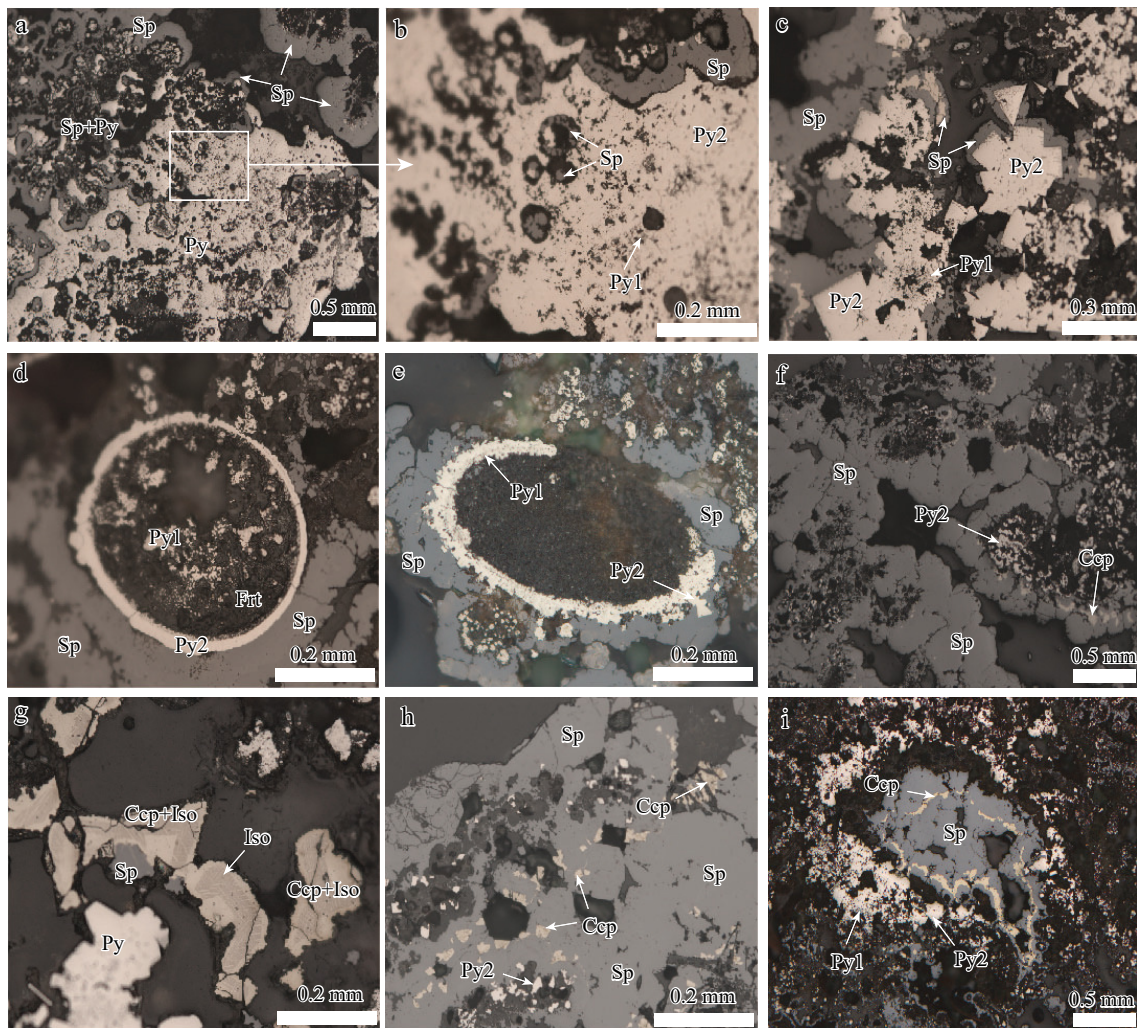


图4 Edmond热液区黄铜矿和闪锌矿显微照片

a、b. 存在于黄铁矿内部的细粒闪锌矿，c-e. 粗粒闪锌矿包裹黄铁矿，f. 黄铜矿集合体，并且出溶等轴古巴矿，g-i. 存在于闪锌矿内部的黄铜矿。

Py1-黄铁矿 I，Py2-黄铁矿 II，Sp-闪锌矿，Ccp-黄铜矿，Iso-等轴古巴矿，Frt-针钠铁矾。

Fig.4 Photomicrograph of chalcopyrite and sphalerite in the Edmond hydrothermal field

a-b: fine sphalerite in pyrite; c-e: coarse sphalerite surrounded by pyrite; f: chalcopyrite aggregate and exsolution texture of isocubanite; g-i: chalcopyrite exists in sphalerite. Py1: pyrite I; Py2: pyrite II; Sp: sphalerite; Ccp: chalcopyrite; Iso: isocubanite; Frt: ferritin.

黄铜矿主要有两种存在形式。第一种是以圆弧状集合体的形式出现(图4g)，并且部分集合体呈破碎状。第二种是与闪锌矿共生，以细小晶粒的形式出现在粗粒闪锌矿的内部(图4h、i)，表明黄铜矿和粗粒闪锌矿是同期结晶形成。除此之外，黄铜矿普遍出溶等轴古巴矿，出溶体具有明显的网格状结构(图4g)，并且与Py2和闪锌矿共生。等轴古巴矿作为一种高温矿物^[33]，其可以指示黄铜矿以及共生的矿物形成于高温环境($T > 335\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[34]。

白铁矿在Edmond热液区硫化物样品中也是普遍存在的，呈胶状甚至自形一半自形的形态填充于Py1和Py2之间。白铁矿与Py1有明显的边界，并且Py1被白铁矿包裹(图5a、b)，表明白铁矿的形成

时期晚于Py1。Py2则大多包裹在白铁矿的外部(图5c、d)，根据其包裹关系可知，Py2的形成时期晚于白铁矿。根据3种矿物之间的共生关系(图5e、f)，可以合理地推断出这些矿物形成的先后顺序为：Py1、白铁矿、Py2。

通过扫描电镜还可以观察到亮白色的自然银颗粒，其形状类似且粒径较小(图6)。大多数自然银颗粒位于Py1的边缘位置(图6a-c、f)，部分自然银颗粒赋存于Py1的缝隙之中(图6d-g)，少量自然银颗粒存在于Py2的包体矿物中(图6h、i)。根据自然银的晶体形态以及矿物共生组合关系可知，其形成时期应晚于Py1。

根据上述的矿物学特征以及共生关系，可将

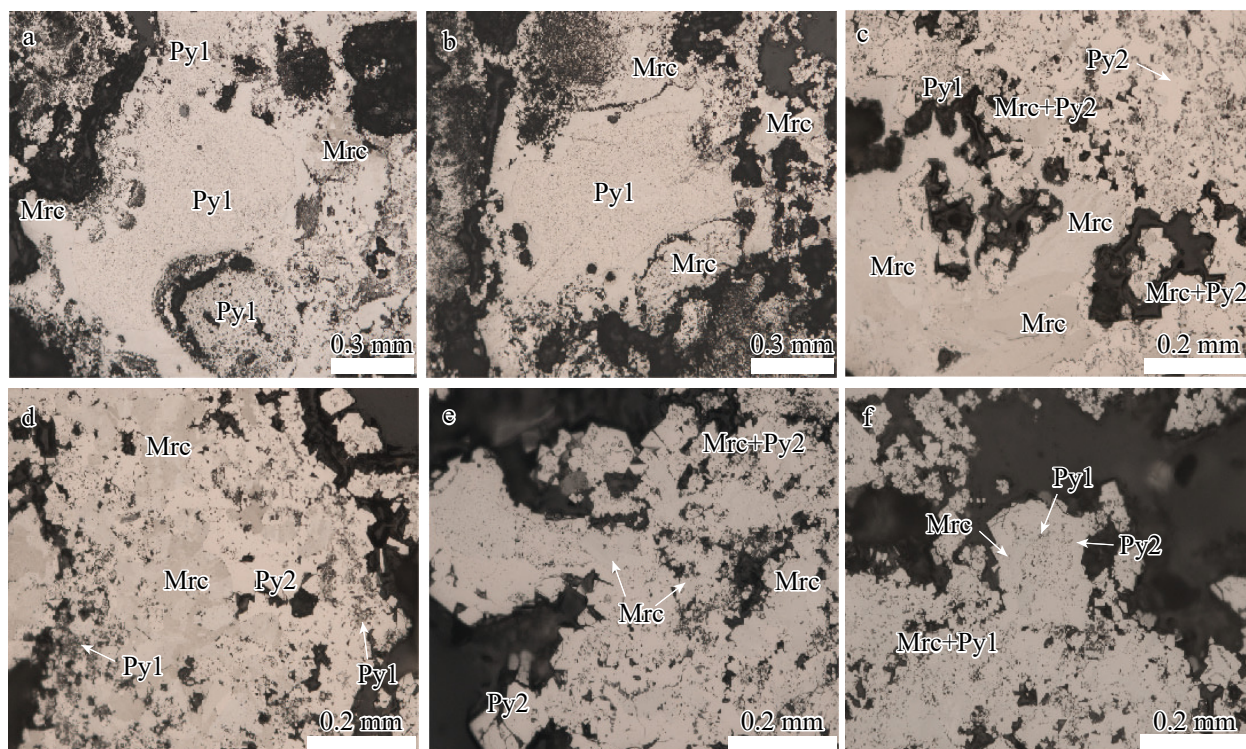


图 5 Edmond 热液区白铁矿显微照片

a, b. 白铁矿包裹在一期黄铁矿的外部, 存在明显界限; c, d. 二期黄铁矿包裹白铁矿, 存在界限明显; e, f. 两期黄铁矿与白铁矿伴生。Py1—一期黄铁矿, Py2—二期黄铁矿, Mrc—白铁矿。

Fig. 5 Photomicrograph of marcasite in the Edmond hydrothermal field

a-b: marcasite surrounded by pyrite I with a clear boundary; c-d: pyrite II surrounded by marcasite with a clear boundary; e-f: two stages of pyrite and marcasite symbiosis. Py1: pyrite I; Py2: pyrite II; Mrc: marcasite.

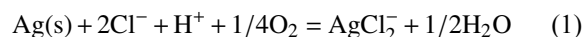
Edmond 热液区硫化物成矿过程大致分为 3 个阶段 (图 7): 第一阶段为早期低温环境矿物迅速结晶阶段, 热液与海水的混合导致温度迅速降低, 主要的结晶组合为 Py1、重晶石、硬石膏、细粒闪锌矿等; 第二阶段为中低温环境成矿阶段, 此阶段为热液活动早期和晚期的过渡阶段, 主要有白铁矿的结晶和交代; 第三阶段为晚期中高温成矿阶段, “黑烟囱”的存在阻隔了热液与海水的直接混合, 使得矿物有足够的时间结晶, 自形程度较高, 此阶段有 Py2、黄铜矿、粗粒闪锌矿、等轴古巴矿等矿物结晶, 并且具有明显的共生关系。

3.2 Ag 的迁移形式和沉淀机制

通过对 Edmond 热液区硫化物的矿物学特征进行研究, 探明了该热液区硫化物的成矿顺序以及流体演化过程, 并且在黄铁矿的周围发现了自然银颗粒。根据前人对热液流体中金属元素的研究, 结合 Edmond 热液区流体演化过程, 可以探究该热液区 Ag 的迁移形式和沉淀机制。

金属元素在热液流体中的迁移和沉淀是一个

非常复杂的物理化学综合过程。根据前人的研究可知, 热液流体中的贵金属主要以络合物的形式存在, 其络合物的种类取决于外界物理化学条件的变化, 包括温度、pH、压力以及流体成分等^[35-37]。在热液流体中可以与 Ag 形成络合物的配体主要有 HS⁻和 Cl⁻, 存在形式包括 AgHS⁰、Ag(HS)₂⁻和 AgCl₂⁻^[38-39]。在碱性、中高温及以上 (200~500 °C) 的热液流体中, 占主导作用的络合物为 Ag(HS)₂⁻^[18, 38-39]。在酸性至近中性、低氯化物浓度和中低温热液流体中, Ag 的主要络合物形式为 AgHS⁰^[38-40]。在酸性、弱酸性、中高温及以上 (200~500 °C) 的热液流体中, AgCl₂⁻是占主导作用的络合物, 其反应方程式如下^[18, 38]:



前人的研究表明, Edmond 热液区的热液温度较高, 最高达 382 °C, pH 为酸性^[24, 26], 所以该热液区 Ag 的存在形式为 AgCl₂⁻, 形成过程如反应式 (1) 所示。根据反应式 (1) 可知, 促进 Ag 沉淀的因素有 Cl⁻浓度降低, pH 值升高以及氧逸度降低。由于 Edmond 热液流体中 Cl⁻含量显著高于环境海水^[28, 30],

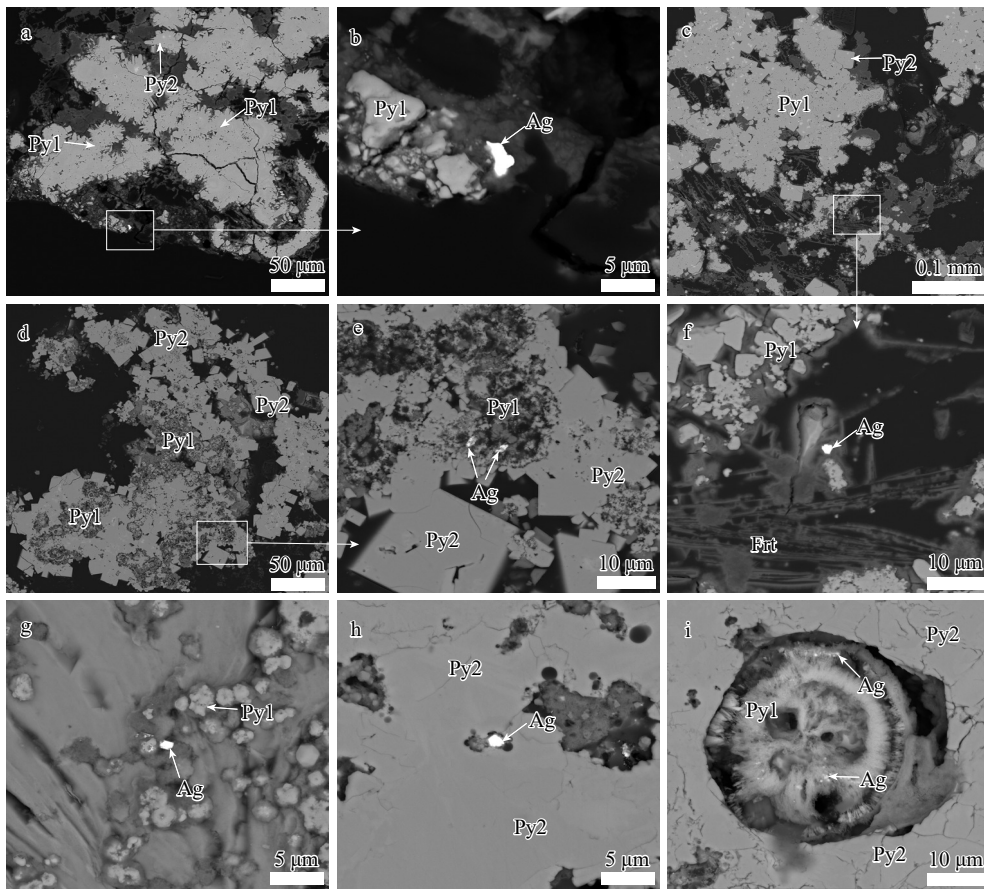


图6 Edmond热液区自然银显微照片

a-c、f. 存在于黄铁矿和其他矿物之间的自然银颗粒, d、e、g. 存在于一期黄铁矿缝隙的自然银颗粒, h、i. 存在于黄铁矿内部缝隙中的自然银颗粒。Py1-一期黄铁矿, Py2-二期黄铁矿, Ag-自然银, Frit-针钠铁矾。

Fig.6 Photomicrograph of native silver in the Edmond hydrothermal field

a-c and f: native silver particles in-between pyrite and other minerals; d-e and g: native silver particles present in the crevices of pyrite I; h-i: native silver particles present within internal crevices of pyrite. Py1: pyrite I; Py2- pyrite II; Ag: native silver; Frit: ferrinatrite.

成矿期 矿物类型	早期低温环境 ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)	中低温环境	晚期中高温环境 ($T > 335\text{ }^{\circ}\text{C}$)
一期黄铁矿	██████████		
重晶石	██████████		
硬石膏	██████████		
细粒闪锌矿	██████████		
自然银	██████████		
白铁矿		██████████	
二期黄铁矿			██████████
黄铜矿			██████████
粗粒闪锌矿			██████████
等轴古巴矿			██████████

图7 Edmond热液区矿物生成顺序及成矿阶段

Fig.7 The mineralization sequence of hydrothermal sulfide in the Edmond field

当高温热液与海水混合时 Cl^- 浓度会大幅度降低,从而促进了热液流体中 Ag 沉淀。混合作用也会导致 H^+ 浓度降低, pH 值升高,对 Ag 的沉淀起到促进作用。除此之外,混合作用会导致温度的迅速降低, AgCl_2^- 的溶解度随着温度的降低而减小^[39]。根据前人的研究可知^[41-42],海底热液中可用配体 (HS^- 和 Cl^-) 的浓度几乎都超过了形成稳定的 Ag 络合物所需的量, AgCl_2^- 在热液流体中达到了饱和的状态,所以 AgCl_2^- 溶解度的减少对 Ag 的沉淀起到了促进作用。前人对闪锌矿中的 Ag 研究表明,热液流体中的 Ag 主要以 AgCl_2^- 的形式存在,并且影响其沉淀的因素包括温度、 pH 以及流体的氧化还原条件,与本文对黄铁矿中 Ag 的迁移形式与沉淀机制的研究所得结论基本一致^[18-19]。

4 结论

(1) Edmond 热液区硫化物主要是闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿,黄铜矿出溶等轴古巴矿现象普遍。除此之外,还观察到针钠铁矾、重晶石、硬石膏以及自然银等矿物。自然银粒径较小,主要存在于 Py1 边缘和缝隙之中。

(2) 根据矿物组合和共生关系,Edmond 热液区硫化物成矿过程大致可以分为 3 个阶段:第一阶段的主要矿物结晶组合为 Py1 、重晶石、硬石膏等;第二阶段主要有白铁矿结晶;第三阶段则有 Py2 、黄铜矿、粗粒闪锌矿、等轴古巴矿等矿物结晶,并且具有明显的共生关系。

(3) Edmond 热液区 Ag 的主要迁移形式为 AgCl_2^- ,促进其沉淀的因素主要是高温热液与海水混合作用导致的 Cl^- 浓度降低、 pH 值的升高和温度的降低。

致谢: 感谢中国大洋 17 航次全体科考队员和船员的辛勤工作,感谢实验过程中老师和同学的帮助,感谢两名匿名审稿专家提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] Lin J, Zhang C. The first collaborative China-international cruises to investigate mid-ocean ridge hydrothermal vents [J]. *InterRidge News*, 2006, 15: 33-34.
- [2] 陶春辉,李怀明,金肖兵,等.西南印度洋脊的海底热液活动和硫化物勘探[J].*科学通报*,2014,59(19):2266-2276.[Tao C H, Li H M, Jin X B, et al. Seafloor hydrothermal activity and polymetallic sulfide exploration on the southwest Indian ridge [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(19): 2266-2276.]
- [3] 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. Littleton: Society of Economic Geologists, 2005: 111-141.
- [4] Herzig P M, Hannington M D. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor a review [J]. *Ore Geology Reviews*, 1995, 10(2): 95-115.
- [5] Connelly D P, Copley J T, Murton B J, et al. Hydrothermal vent fields and chemosynthetic biota on the world's deepest seafloor spreading centre [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 620.
- [6] Hannington M, Jamieson J, Monecke T, et al. The abundance of sea-floor massive sulfide deposits [J]. *Geology*, 2011, 39(12): 1155-1158.
- [7] Bach W, Banerjee N R, Dick H J B, et al. Discovery of ancient and active hydrothermal systems along the ultra-slow spreading Southwest Indian Ridge 10°-16°E [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3(7): 1-14.
- [8] Dias Á S, Barriga F J A S. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal sediments from the serpentinite-hosted Saldanha hydrothermal field (36°34'N; 33°26'W) at MAR [J]. *Marine Geology*, 2006, 225(1-4): 157-175.
- [9] Ye J, Shi X F, Yang Y M, et al. The occurrence of gold in hydrothermal sulfide at Southwest Indian Ridge 49.6°E [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 31(6): 72-82.
- [10] Fuchs S, Hannington M D, Petersen S. Divining gold in seafloor polymetallic massive sulfide systems [J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 54(6): 789-820.
- [11] Huston D L, Relvas J M R S, Gemmel J B, et al. The role of granites in volcanic-hosted massive sulphide ore-forming systems: an assessment of magmatic-hydrothermal contributions [J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46(5): 473-507.
- [12] 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.
- [13] 罗洪明,韩喜球,王叶剑,等.全球现代海底块状硫化物战略性金属富集机理及资源前景初探[J].*地球科学*,2021,46(9):3123-3138.[LUO Hongming, HAN Xiqiu, WANG Yejian, et al. Preliminary study on the enrichment mechanism of strategic metals and their resource prospects in global modern seafloor massive sulfide deposits [J]. *Earth Science*, 2021, 46(9): 3123-3138.]
- [14] 杨铭,王叶剑,韩喜球,等.超镁铁岩型海底热液成矿系统中Au的矿化:以卡尔斯伯格脊天体热液区为例[J].*地质论评*,2021,67(S1):173-174.[YANG Ming, WANG Yejian, HAN Xiqiu, et al. Gold mineralization in the ultramafic-hosted seafloor hydrothermal systems: examples from the Tianxiu Vent Field, Carlsberg Ridge [J]. *Geological Review*, 2021, 67(S1): 173-174.]
- [15] Hannington M D, Peter J M, Scott S D. Gold in sea-floor polymetallic sulfide deposits [J]. *Economic Geology*, 1986, 81(8): 1867-1883.
- [16] Herzig P M, Hannington M D, Fouquet Y, et al. Gold-rich polymetallic sulfides from the Lau back arc and implications for the geochemistry of gold in sea-floor hydrothermal systems of the Southwest Pa-

- cific [J]. *Economic Geology*, 1993, 88 (8): 2182-2209.
- [17] 张海桃, 杨耀民, 梁娟娟, 等. 全球现代海底块状硫化物矿床资源量估计 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2014, 34 (5): 107-118. [ZHANG Haitao, YANG Yaomin, LIANG Juanjuan, et al. A global estimate of resource potential for modern seafloor massive sulfide deposits [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2014, 34 (5): 107-118.]
- [18] 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.
- [19] Wu Z W, Sun X M, Xu H F, et al. Microstructural characterization and *in-situ* sulfur isotopic analysis of silver-bearing sphalerite from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 92: 318-347.
- [20] Mendel V, Sauter D, Parson L, et al. Segmentation and morphotectonic variations along a super slow-spreading center: the Southwest Indian Ridge (57° E-70° E) [J]. *Marine Geophysical Researches*, 1997, 19 (6): 505-533.
- [21] Geogren J E, Lin J, Dick H J B. Evidence from gravity anomalies for interactions of the Marion and Bouvet hotspots with the Southwest Indian Ridge: effects of transform offsets [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 187 (3-4): 283-300.
- [22] DeMets C, Gordon R G, Argus D F, et al. Effect of recent revisions to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21 (20): 2191-2194.
- [23] 王叶剑, 韩喜球, 金翔龙, 等. 中印度洋脊Edmond区热液硫化物的形成: 来自铅和硫同位素的约束 [J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2012, 42 (S2): 234-242,308. [WANG Yejian, HAN Xiqiu, JIN Xianglong, et al. Formation of hydrothermal sulfides precipitates in the Edmond field, Central Indian Ridge: lead and sulfur isotope constraints [J]. *Journal of Jilin University:Earth Science Edition*, 2012, 42 (S2): 234-242,308.]
- [24] Briais A. Structural analysis of the segmentation of the Central Indian Ridge between 20°30'S and 25°30'S (Rodriguez Triple Junction) [J]. *Marine Geophysical Researches*, 1995, 17 (5): 431-467.
- [25] Gamo T, Chiba H, Yamanaka T, et al. Chemical characteristics of newly discovered black smoker fluids and associated hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Central Indian Ridge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193 (3-4): 371-379.
- [26] Humphris S E, Fornari D J. Hydrothermal vents in an unusual geotectonic setting: the Kairei and Edmond vent fields, Central Indian Ridge [C]//AGU Fall Meeting. AGU, 2001: OS41A-0444.
- [27] 王叶剑, 韩喜球, 金翔龙, 等. 中印度洋脊Edmond热液区黄铁矿的标型特征及其对海底成矿作用环境的指示 [J]. *矿物学报*, 2011, 31 (2): 173-179. [WANG Yejian, HAN Xiqiu, JIN Xianglong, et al. Typomorphic characteristics of pyrite and its metallogenic environment of Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31 (2): 173-179.]
- [28] Gallant R M, Von Damm K L. Geochemical controls on hydrothermal fluids from the Kairei and Edmond Vent Fields, 23°-25°S, Central Indian Ridge [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (6): Q06018.
- [29] Kumagai H, Nakamura K, Toki T, et al. Geological background of the Kairei and Edmond hydrothermal fields along the Central Indian Ridge: implications of their vent fluids' distinct chemistry [J]. *Geo-fluids*, 2008, 8 (4): 239-251.
- [30] Van Dover C L, Humphris S E, Fornari D, et al. Biogeography and ecological setting of Indian Ocean hydrothermal vents [J]. *Science*, 2001, 294 (5543): 818-823.
- [31] 李军, 孙治雷, 黄威, 等. 现代海底热液过程及成矿 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2014, 39 (3): 312-324. [LI Jun, SUN Zhilei, HUANG Wei, et al. Modern seafloor hydrothermal processes and mineralization [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2014, 39 (3): 312-324.]
- [32] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (16): 4761-4791.
- [33] Sugaki A, Shima H, Kitakaze A, et al. Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350 degrees C and 300 degrees C [J]. *Economic Geology*, 1975, 70 (4): 806-823.
- [34] Lusk J, Bray D M. Phase relations and the electrochemical determination of sulfur fugacity for selected reactions in the Cu-Fe-S and Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 185 and 460 °C [J]. *Chemical Geology*, 2002, 192 (3-4): 227-248.
- [35] Benning L G, Seward T M. Hydrosulphide complexing of Au (I) in hydrothermal solutions from 150-400°C and 500-1500 bar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (11): 1849-1871.
- [36] Gibert F, Pascal M L, Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: experimental study of the stability of hydro-sulphide complex of gold (AuHS⁰) at 350 to 450°C and 500 bars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62 (17): 2931-2947.
- [37] Stefánsson A, Seward T M. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68 (20): 4121-4143.
- [38] Moss R, Scott S D. Geochemistry and mineralogy of gold-rich hydrothermal precipitates from the eastern Manus Basin, Papua New Guinea [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2001, 39 (4): 957-978.
- [39] Pal'yanova G. 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*, 2008, 255 (3-4): 399-413.
- [40] Gammons C H, Williams-Tones A E. The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300°C: new data on the stability of Au (I) chloride complexes in hydrothermal fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (17): 3453-3468.
- [41] Shikazono N, Shimizu M. The Ag/Au ratio of native gold and electrum and the geochemical environment of gold vein deposits in Japan [J]. *Mineralium Deposita*, 1987, 22 (4): 309-314.
- [42] Seward T M, Williams-Jones A E, Migdisov A A. The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 13: 29-57.