



纳米地质学在海底热液成矿作用研究中的应用

吴仲玮^{1,2}, 孙晓明^{1,3*}, 王琰⁴

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室, 珠海 519082

2. 梧州学院宝石与艺术设计学院, 广西壮族自治区级宝石实验教学中心, 梧州 543002

3. 中山大学海洋科学学院, 广东省海洋资源与近岸工程重点实验室, 珠海 519082

4. 自然资源部南海发展研究院, 广州 510300

* 联系人, E-mail: eesxm@mail.sysu.edu.cn

2025-05-31 收稿, 2025-08-06 修回, 2025-10-05 接受, 2025-10-22 网络版发表

国家自然科学基金(92262304, 41273054, 42072084, 41702066, 41503036)和中国大洋矿产资源研究开发协会国家“十三五”规划项目(DY135-R2-1-01)资助

摘要 现代海底热液成矿作用是当前国际地学研究的前沿热点之一。然而, 海底热液硫化物矿床中富集的多种成矿元素(特别是金、银等贵金属)因赋存形式复杂多样、分布不均且独立矿物粒度细小, 使得我们对其赋存状态和地球化学行为的认识仍然相对薄弱, 亟需借助纳米地质学等先进原位微区分析手段, 深入揭示纳米尺度下的成矿元素矿化特征与分布规律。最新研究表明, 金及黄铁矿等硫化物在海底热液系统中可能以胶体/纳米颗粒形式迁移; 热液流体与海水混合、冷却以及沸腾作用, 是促使金胶体絮凝并与硫化物共沉淀的关键因素。金、银在海底多金属硫化物中主要以亚微米至纳米级包体微粒、晶格固溶态等“不可见”形式赋存, 并可能在沉积期后经历重结晶或次生富集; 其分布模式受闪锌矿、硫盐等载体矿物显微结构与热液多阶段演化协同控制。此外, 微生物广泛参与海底热液硫化物的风化-蚀变过程, 并通过生物诱导沉淀和氧化还原反应等纳米尺度的微生物矿化作用, 促进铁-锰氧化物、绿脱石等生物成因黏土矿物的形成以及块状硫化物矿体的后期改造。建议未来应加强对海底热液系统中关键金属元素赋存状态与富集机制的纳米地质学精细研究, 系统探索其与微生物-矿物相互作用之间的多尺度耦合机制, 为深海矿产资源勘探开发提供微观依据。

关键词 纳米地质学, 海底热液系统, 纳米颗粒, 贵金属矿化, 微生物矿化

“纳米地质学”(nanogeology/nanogeoscience)是一门高度综合的新兴交叉学科, 依托纳米科学与地球科学, 结合纳米技术与现代地学研究方法, 主要以各类地质体中已知或尚待探明的纳米颗粒和纳米孔隙为研究对象^[1]。该学科聚焦于固体地球系统乃至行星各圈层中纳米尺度微粒的形成机制、运移方式、聚集规律与赋存状态, 以及纳米孔隙发育和演化等亟待解决的科学问题^[1,2]; 强调通过精细化表征手段有效提取并解析物质的介观结构、形貌特征、化学组成及界面耦合关系等重要信息, 致力于从纳米尺度视角认识矿物在生长、

溶解、转变与演化过程中的关键控制因素, 进一步阐释矿物吸附等界面化学反应的本质, 尤其关注纳米颗粒表面效应与纳米孔隙结构对元素活化迁移、沉淀富集等地球化学行为的影响, 从而揭示各种地质作用中纳米效应与地质现象之间的内在联系及成因机理^[1,2]。

纳米地质学相关研究中常涉及“纳米矿物”(nanominerals)、“矿物纳米颗粒”(mineral nanoparticles)与“胶体微粒”(colloidal particles)等易混淆术语。三者虽均属于纳米尺度的物质形态, 但在结构性质与地球化学行为方面存在显著差异: (1) 纳米矿物通常是指仅能

引用格式: 吴仲玮, 孙晓明, 王琰. 纳米地质学在海底热液成矿作用研究中的应用. 科学通报, 2026, 71: 5995–6014

Wu Z, Sun X, Wang Y. Applications of nanogeology to submarine hydrothermal mineralization (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 5995–6014, doi: [10.1360/CSB-2025-0291](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0291)

在纳米尺度下稳定存在的矿物类型,常具有独特的表面结构、电子态及能量状态,在热液成矿过程中可能展现出不同于宏观物质的特殊反应活性,例如某些非晶态铁氧化物或结晶度较低的黏土矿物^[3,4]; (2) 矿物纳米颗粒是指常规矿物(如自然金、黄铁矿、磁铁矿等)以纳米级粒径析出或再沉淀形成的晶体颗粒,其形成机制和赋存状态受环境物理化学条件与矿物自身热力学稳定性等因素控制,是岩浆-热液成矿系统或表生环境中普遍存在的粒子形态^[3,4]; (3) 胶体微粒则特指能在液相中稳定悬浮、常具有高比表面积、较强迁移能力和表面反应活性的亚稳态纳米颗粒,被认为是金、银等贵金属元素在热液流体中远距离运移的重要载体形式之一^[5,6]。需要指出的是,纳米微粒通常小于100 nm,而胶体的粒径范围一般介于1~1000 nm之间;二者虽尺寸相近,但胶体形成的关键在于这些粒子需以稳定状态分散于另一种介质中(如水溶液)^[6]。相较于传统意义上的胶体微粒,自然界中的纳米级矿物往往可以生长至更大的尺寸;如果其粒径大于100 nm,则被称为“矿物微粒”^[3]。在本论文中,“纳米地质学”范畴广义上涵盖了上述三类纳米级物质的成因特征、分布规律、迁移-沉淀机制及其结构演化过程等方面的综合研究。

进入21世纪,随着国内外同行对纳米地质学的关注持续升温,相关探索性工作不断拓展至地球科学的多个分支^[1,2]。目前,越来越多研究者将纳米技术引入矿物学、岩石学、地球化学与矿床学等领域,并在理论认识与方法应用层面均取得了不同程度的进展和突破^[7,8]。特别是近十余年来,以透射电子显微镜(TEM)为代表的高分辨率显微成像技术,以及基于各类谱学方法的矿物纳米结构表征手段,已被广泛应用于诸如卡林型金矿^[9,10]、铁氧化物-铜金(IOCG型)矿床^[11]等典型成矿系统的研究中,在查明稀贵金属超常富集过程、微量元素赋存状态、微生物矿化机制等方面成果斐然,展现出广泛适用性与巨大潜力。这些技术的革新与应用推动了观测尺度从宏观/微米级向纳米乃至原子量级跨越,显著加深了人们对全球各类成矿系统中纳米级物质结构与演化过程的认知^[11,12],进而催生出一系列新的科学理论和认识,为纳米地质学的快速发展奠定了坚实基础。

TEM凭借其超高空间分辨率与微区原位分析能力,可对物质在亚微米到纳米乃至原子尺度上的形貌、结构、化学成分和电磁特性进行系统表征,已成为当

前纳米地质学领域公认最重要的多功能、多尺度综合分析平台之一^[13,14]。近年来,随着聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)联用系统的普及与实用化,TEM样品的前处理效率得到大幅提升。FIB系统结合SEM实时观察,能够在可视化条件下对较为复杂的地学样品表面选定微区进行逐层精准切割/加工并实现三维重构成像分析,为TEM检测实验提供尺寸合适、厚度可控的超薄固体样品^[11,15]。此外,FIB-SEM双束系统作为一种高效、便捷的超薄切片样品制备工具、微纳尺度精细加工和原位显微分析设备,还可与其他多种先进技术协同配合使用,包括基于球差校正扫描透射电子显微镜的高角度环形暗场成像模式(HAADF-STEM)、高分辨率透射电子显微镜结合选区电子衍射(HRTEM-SAED)、原子探针层析技术(APT)、原子力显微镜(AFM)、电子探针配备能谱仪(EPMA-EDS)、纳米级二次离子质谱(NanoSIMS)、激光剥蚀(多接收)电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS/LA-MC-ICP-MS)、X射线吸收精细/近边结构光谱(EXAFS/XANES)、微区X射线荧光光谱(μ -XRF)以及同步辐射等大型高端精密仪器。多平台集成应用有望显著增强微观尺度下的材料结构识别、化学成分测定与元素价态分析能力,可谓相得益彰、如虎添翼,从而为纳米地质学的进一步发展提供强有力的技术支撑^[12,16]。

现代海底热液系统作为研究多金属硫化物成矿作用的重要天然实验室,具有剧烈的温度与地球化学梯度,以及活跃的生物-矿物-流体界面耦合反应过程。这一极端环境为探索金属元素在微观尺度下的迁移-富集规律、矿物纳米颗粒的形成演化机制,以及微生物诱导矿化作用提供了理想平台。近年来,纳米科技与海洋科学的交叉融合日益加深。深海热液成矿系统内普遍存在的纳米尺度现象及其在海洋地质过程中的作用正逐渐成为研究热点;与此同时,热液烟卤体/硫化物矿物的微组构研究也不断深化,对相关测试方法的适用性与仪器精度提出了更高要求。随着原位微区分析技术的迅速发展和持续完善,现代海底块状硫化物矿床研究已从传统的宏观构造观察与全岩化学检测,跃升到纳米尺度乃至原子量级的原位精细分析层面。相较于其他电子显微手段,聚焦离子束-透射电子显微镜(FIB-TEM)联用技术不仅具备获取原子级别分辨率晶格图像的能力,还可在1 nm甚至更高的空间分辨率下同步采集样品的化学成分、元素价态与晶体取向等多维信息,从而使得复杂多相的热液产物也能实现高质

量超薄切片制备、超微形貌观察与纳米结构解析^[13~16]。有鉴于此,本文聚焦当前海底热液成矿研究中常用的先进原位测试手段,以TEM-SAED、FIB-SEM和NanoSIMS联用技术为代表,系统梳理评述其在以下几个方面的最新应用与研究进展:①揭示金及黄铁矿、闪锌矿等金属硫化物可通过纳米颗粒形式迁移并参与热液成矿过程;②厘定矿石矿物中痕量稀贵金属及其他伴生元素的微纳尺度赋存状态;③识别多金属硫化物的超显微结构特征及其成矿指示意义;④阐明纳米尺度下的深海热液微生物诱导矿化机制。本综述旨在抛砖引玉,强调纳米地质学工具在海底热液成矿机制精细研究中的关键作用与未来发展潜力。

1 微纳尺度下的海底热液非生物成矿作用——以贵金属及铁-锌硫化物为例

1.1 海底热液系统中金属纳米颗粒的迁移与沉淀机制

实际上,矿物纳米颗粒广泛分布于现代海底热液系统与陆上火山成因块状硫化物(VMS型)矿床中^[17]。由于其极小的粒径、独特的微观结构和表面物理化学性质,这些纳米颗粒在与热液活动相关的矿物沉淀、生长以及元素的吸附-迁移等过程中发挥着关键作用^[3,4]。因此,亚微米至纳米级矿物的聚集过程被认为是深海热液成矿作用的重要组成部分。例如,Yücel等人^[18]首次利用TEM观察到东太平洋海隆(EPR)黑烟囱热液流体中存在大量黄铁矿纳米颗粒(粒径范围约为50~350 nm),并揭示其典型的团簇状或莓球状微晶集

合体形貌特征(图1(a, b)),为海底热液系统中金属硫化物的纳米矿物学研究提供了新视角。Gartman等人^[19]在大西洋中脊及西南太平洋Lau弧后海盆等多个热液区进一步证实了此类纳米颗粒的广泛存在(图1(c)),并拓展了对其矿物组成、结晶形貌与赋存状态的系统认知。在此基础上,该团队对Niua South热液区羽状流及沉积物中的纳米颗粒进行定量分析,识别出多种类型的亚微米至纳米级金属硫化物相(如黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿等),并指出海水-流体快速混合、传导冷却以及沸腾等物理过程对促进这些矿物微粒的成核、生长与聚集起到关键作用^[20]。

此外,Gartman和Luther^[21]系统比较了采自深海热液喷口与实验合成黄铁矿纳米颗粒的微观结构特征,发现通过缓慢硫化FeS形成的纳米级FeS₂颗粒在粒径、晶体结构和X射线衍射(XRD)图谱等方面与天然样品最为接近,表明自然条件下的黄铁矿纳米颗粒可能来源于非晶或亚稳态Fe-S中间相,经过多阶段成核与结晶过程逐步演化而成,为探究海底热液环境中黄铁矿的成核机制与演化路径提供了模拟实验证据。而Findlay等人^[22]则通过对EPR热液羽状流开展原位流体监测实验,同步记录了温度、pH以及Fe(II)、总Fe和硫化物浓度等参数的动态变化,揭示了Fe与S在羽状流初始混合阶段可于极短时间内发生反应,迅速结合生成纳米颗粒的动力学过程。该研究证实,海底热液系统中的金属硫化物可通过纳米态(前驱体)或胶体形式实现初始成核结晶,并强调了这一机制对羽状流早期元素分异、纳米微粒形成与沉淀行为的重要控制作用^[22]。类似地,Estes等人^[23]系统对比研究了EPR热液喷口附近

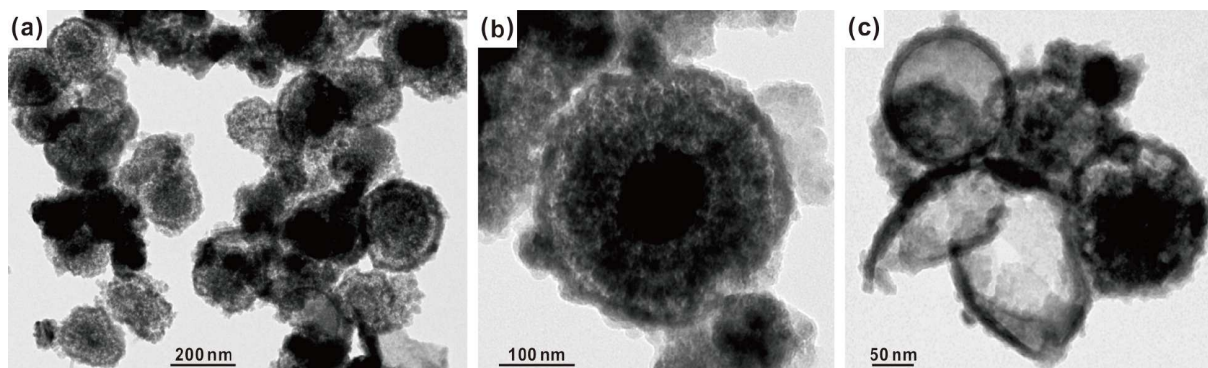


图1 海底热液系统中具有复杂显微结构/形貌特征的典型黄铁矿纳米颗粒TEM图像。(a, b) 东太平洋海隆黑烟囱热液流体中观测到的黄铁矿纳米颗粒^[18]。(c) Lau海盆热液喷口流体样品中识别出的黄铁矿纳米晶体^[19]

Figure 1 TEM images of typical pyrite nanoparticles in seafloor hydrothermal systems, exhibiting complex microstructural and morphological features. (a, b) Pyrite nanoparticles observed in hydrothermal fluids from a black smoker chimney at the East Pacific Rise^[18]. (c) Pyrite nanocrystals identified in hydrothermal fluid samples collected from the Lau Basin vent sites^[19]

羽状流与弥散流中金属硫化物纳米颗粒的分布和迁移行为差异,结合TEM观察与化学测量,发现不同粒径范围及其表面电荷特性对纳米颗粒的迁移稳定性、聚集趋势及最终沉淀位置会产生显著影响,并强调物理混合与温度条件是控制黄铁矿纳米颗粒形成的关键因素.上述研究共同揭示,不同沉淀机制(如沸腾/相分离、冷却和流体混合)会显著影响纳米颗粒在热液流体中的成核、生长、运移与沉淀过程,进一步反映出纳米尺度下金属元素在深海热液系统中的吸附-迁移、沉淀富集行为及其地球化学循环规律,从而为深入理解现代大洋多金属硫化物矿床的成矿机制提供了微观依据与理论支撑.

贵金属元素在热液流体中的运移与沉淀富集机制,历来是成矿作用研究中的关键科学问题之一.根据传统的矿床学理论模型,金在现代海底热液系统中的迁移形式往往被限定为金的硫氢根或氯络合物^[24].然而,越来越多的研究发现,金可以作为胶体微粒在成矿流体中运移并以絮凝方式沉淀^[25].直到近年来,“胶体金参与成矿”的假说才逐渐受到学界关注和重视,并被用于解释一些高品位浅成低温热液^[6]与造山型金矿床^[26]的超常富集成矿机制.无独有偶,来自美国地质调查局和德国亥姆霍兹海洋研究中心的有关专家学者也从微观层面提供了直接的化学测量实验证据,表明现代海底热液系统中的金不仅以溶解态络合物存在,还常以纳米胶体微粒形式悬浮于流体中^[20,27],并强调在构建完整的金热液成矿模型时,必须综合考虑溶解态与颗粒态两种形式的协同运移-沉淀机制^[28,29].

例如, Gartman等人^[27]在西南太平洋Lau盆地一处深海热液区“黑烟囱”流体中,首次直接观测到粒径小于50 nm~2 μm 的自然金颗粒,并发现其生成与高温热液喷口的相分离过程密切相关.研究表明,在喷口热液的沸腾作用诱导下,金以胶体形式快速析出并形成高度分散的纳米颗粒,部分附着于采样器表面或烟囱体外壁,其余则随流体向上运移,最终在低温弥散流中发生沉淀与局部富集.随后,该团队^[20]又进一步通过TEM-SAED分析,在捕获的热液产物中识别出一系列不同种类的亚微米至纳米级金属硫化物相,并发现金纳米颗粒常以细小包体或絮状物形式嵌布/伴生于这些硫化物微粒之间(图2),表明其絮凝沉淀可通过热液流体的混合、冷却或沸腾等物理过程来实现.在极端非平衡状态下,由于物理化学条件急剧变化,导致含矿溶液迅速达到过饱和状态,从而使矿物成核速率远高于晶体生长速率;在这种情况下,金属原子缺乏充足时间进行有序结晶,往往优先以纳米颗粒形式聚集,以最大限度降低其表面自由能并获得热力学稳定性^[19].

事实上,非平衡环境在深海热液系统演化过程中普遍存在,特别是在喷口附近频繁发生沸腾及热液与海水混合的位置.这些过程不仅有利于金属纳米颗粒形成,也提供促使其絮凝/共沉淀的物理-化学驱动因素^[27].沸腾过程可通过两种独立的方式促进絮凝:(1)物理扰动效应增加了纳米颗粒间的碰撞频率;(2)局部pH升高诱发含有阳离子絮凝剂(如 Fe^{3+})的矿物共沉淀,增强颗粒间的静电中和与吸附作用.另一方面,流体快速冷却会减缓 Au^+ 还原为 Au^0 的速率,并降低金纳

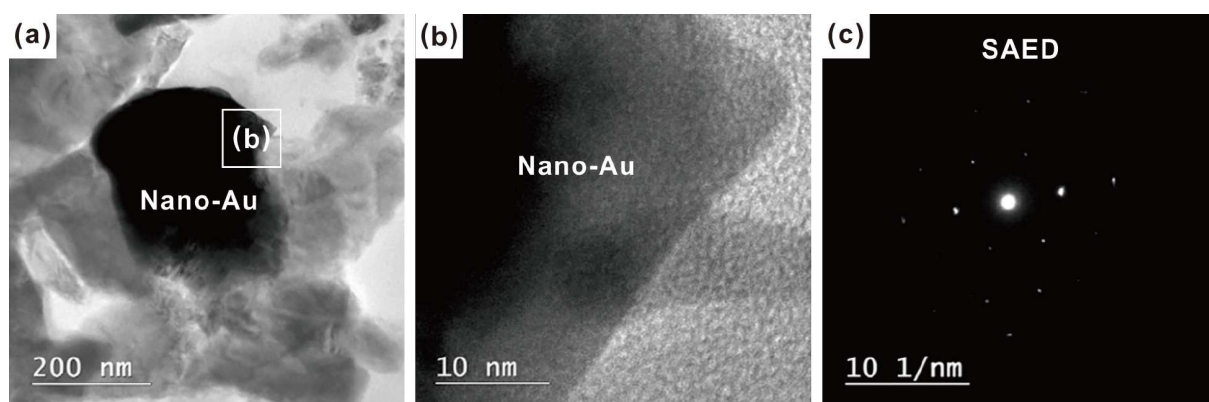


图2 西南太平洋Niua South热液活动区低温弥散流样品中观测到疑似以胶体微粒形式迁移的纳米级自然金颗粒. (a, b) 与硫化物共沉淀的金纳米颗粒TEM图像及其(c)选区电子衍射花样^[20]

Figure 2 Nanoscale native gold particles, probably transported in the form of colloidal particles, observed in low-temperature diffuse flow samples collected from the Niua South hydrothermal vent field, southwestern Pacific Ocean. (a, b) TEM images of gold nanoparticles coprecipitated with common sulfides, and (c) their selected-area electron diffraction pattern^[20]

米颗粒的成核中心数量,促使更容易絮凝的较大颗粒生成^[25]。酸性-中性的热液流体与偏碱性海水混合时,pH上升亦可使阳离子絮凝剂(如 Na^+)增加,促进胶体金絮凝沉淀。对于富含金的海底VMS型矿床而言,已公开发表的流体包裹体、硫同位素组成及区域地质证据显示,喷口流体在热液烟囱体形成过程中常经历周期性沸腾,这可能是诱发金胶体颗粒生成的重要控制因素^[27]。剧烈沸腾后,含矿热液与周围海水发生混合,是触发胶体金絮凝并与晚期硫化物共沉淀结晶的主要原因。

类似的胶体金迁移-沉淀机制在现代地热系统中亦得到实证支持。Hannington和Garbe-Schönberg^[28]在冰岛Reykjanes地热区的深部热液样品中测得金浓度高达21 ppb,远超其在相应温压条件下的理论溶解度(约1 ppb),这一“金过饱和”现象难以用传统的络合物迁移-沉淀模型加以解释。为了确认热液流体中普遍存在胶体金微粒,Hannington等人^[29]采用微量进样与高时间分辨率信号检测相结合的方法,利用ICP-MS技术成功识别出分散于液相中的大量金纳米颗粒(粒径普遍小于200 nm),进一步验证了纳米颗粒在金成矿过程中的关键作用。相关研究还指出,储层内压力骤降引发的流体沸腾可促使金以纳米颗粒或胶体形式从热液中迅速析出,并在富 SiO_2 环境中形成大量表面带负电的胶体金微粒,即便在350°C高温条件下仍能保持稳定悬浮状态,而非直接沉淀于喷口或地表。这些胶体金更倾向于在沸腾带以下的储层中长期聚集,并在pH变化或接触矿物表面时发生絮凝沉淀,进而实现局部高品位的矿化富集^[28]。上述成果不仅挑战了以络合态为主的金迁移理论,也为揭示纳米尺度下的贵金属热液成矿机制提供了有益补充。综上所述,金在现代海底热液系统中能以稳定悬浮的纳米胶体微粒状态远距离运移,并可在特定物理-化学条件下通过絮凝方式与其他矿物相发生共沉淀,从而证实了长期以来关于贵金属元素在成矿热液中可能经历胶体微粒运移过程的假说^[6]。

1.2 贵金属元素赋存状态与载体矿物的超显微结构特征

尽管多年来关于全球各大洋热液硫化物中发现自然金颗粒的报道屡见于文献,但实际上,除个别海底VMS型矿床中含金量极高的样品可在矿相显微镜下直接识别出明金外^[30],绝大多数热液产物即使在常规扫描电子显微镜下放大至4000倍以上,仍难以观察到显

微可见金矿物产出^[31]。相比之下,金更常以所谓的“不可见”(invisible gold)形式存在,主要以纳米级包体或晶格固溶态赋存于黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等载金硫化物中;其中一部分“不可见金”在后期演化过程中可进一步聚合为粒径更大的金纳米颗粒,并吸附于硫化物表面,或与银等伴生元素共沉淀,形成亚微米至微米级的银金矿包体^[32]。作为海底热液喷流-沉积初始阶段的原生产物,这些纳米级或超显微金银矿物包体通常未遭受明显的后期热液叠加改造,其成分(如Au/Ag比值变化)、微形貌与产状特征保留了早期热液流体的物理化学信息,包括温度、氧/硫逸度、pH与金属离子浓度等^[32];而粒度较大、成色更高的自然金则可能经历了晚期流体的二次沉淀或重结晶过程^[33]。因此,前者在不同期次载体硫化物中的形成、保存与空间分布状况,反映出热液流体在喷口附近所经历的复杂演化过程,可能记录了成矿系统内诸如海水混合、传导冷却及沸腾等作用所引起的局部物理化学环境变化,进而为揭示这些控制因素对贵金属沉淀-富集机制的影响提供了微观尺度的地球化学线索。

现代海底热液硫化物矿床中以金、银为代表的稀贵金属元素,因其显著的矿化潜力与重要经济价值,具有十分诱人的资源开发前景,早已引起国内外海洋地质学家的极大兴趣和广泛关注^[31,34]。然而,这些伴生有用组分往往由于其存在形态复杂、分布离散不均且品位较低、独立矿物粒度细小,从而造成综合开发利用的难度加大;上述“稀”“伴”“细”等特点,决定了人们对其赋存状态认识的薄弱。因此,有必要借助FIB-TEM、NanoSIMS、LA-ICP-MS等一系列先进的原位微区表征手段来克服贵金属本身固有性质给岩矿鉴定过程带来的困难和挑战。近年来,越来越多的精细化研究成果已系统揭示出这些“不可见”贵金属的赋存状态、空间分布及其演化过程,为深入理解海底热液系统中贵金属元素初始沉淀机制提供了关键的微观证据^[32]。这些新发现不仅有力补充和拓展了传统“络合态迁移-沉淀”模式,也为系统探讨纳米尺度下的贵金属热液成矿机制奠定了理论基础。

相比于已开展大量航次科考调查的太平洋和大西洋热液成矿系统^[34],长期以来前人对印度洋热液硫化物中金、银的分布规律、赋存状态与富集机制了解甚少^[31];直到最近几年,相关研究报道才有所增多^[35,36]。有鉴于此,国内一些学者对采自印度洋中脊VMS型矿床的典型热液产物进行了细致的矿物学和地球化学综

合研究. 以目前研究程度较高的中印度洋脊Edmond热液活动区为例, 前人研究发现^[32], 其富锌-硫酸盐烟囱壁碎块的金、银含量分别可高达18.7 ppm Au和1450 ppm Ag; 其中, 偶见少量成色较高、粒径粗大的自然金与闪锌矿、黄铁矿、硬石膏以及重晶石紧密共生, 推测伴生的贵金属元素大多呈“不可见金/银”形式存在, 仅通过传统光学显微镜和低分辨率扫描电子显微镜往往难以识别确认其赋存状态. 因此, 本课题组利用HRTEM技术对上述样品进行了微纳米尺度表征, 首次在闪锌矿-黄铜矿-砷黝铜矿或Cu-Pb-As硫盐矿物共生组合中发现大量呈细脉状、叶片状或不规则粒状的亚微米至纳米级自然银和次生自然铜(图3所示), 以及具有较低Au/Ag比值的银金矿产出于原生硫化物粒间边界、外缘或内部发育的微孔洞附近. 这些超显微金银矿物包体的成分、产状及分布特征, 可视作热液产物对海底成矿流体演化与后期蚀变改造、表生氧化过程的微观地球化学响应, 从而为进一步揭示纳米尺度下金、银在沉积期后可能经历再活化迁移、次生富集作用提供了直接证据^[32]. 此外, Zhang等人^[37]结合LA-ICP-MS和NanoSIMS等手段, 对Edmond热液区富铁硫化物中“不可见银”的分布规律和富集成矿机制开展深

入研究, 揭示了银主要以晶格替代与亚微米级包体形式赋存于胶状黄铁矿中, 其沉淀过程主要受控于热液流体与海水混合所引起的pH升高和冷却效应.

最近, Okada等人^[38]针对西太平洋伊豆-小笠原岛弧一处破火山口热液区所产出的自然金颗粒, 借助TEM与FIB-SEM联用技术开展了高分辨率形貌结构分析, 首次在自然金颗粒表面识别出大量粒径约为5~50 nm的银金矿纳米团簇微晶, 附着于自然金颗粒边缘及其周围的纳米孔隙中, 且整体呈现出明显的多晶结构特性(图4). 研究还发现, 银在这些纳米团簇微晶中的分布具有明显的不均匀性, 表现出选择性富集趋势. 在此基础上, 他们提出了由纳米颗粒介导的金矿物结晶生长机制: 多个分散的金纳米颗粒首先发生聚集成核, 随后在颗粒界面处经历晶格结构重排过程, 最终共同参与与自然金的结晶与成矿^[38]. 这一成果不仅挑战了以“溶解-再沉淀”为主导的传统金矿化模式, 也为理解现代深海热液系统中自然金的成核、生长及微观富集机制提供了关键的纳米尺度结构. 更为重要的是, 上述研究揭示了金的沉淀过程可能经历了多个温度阶段的多期成矿作用, 这一演化历程促使银在后期发生再分异甚至二次活化迁移, 进一步深化了对贵金属元素

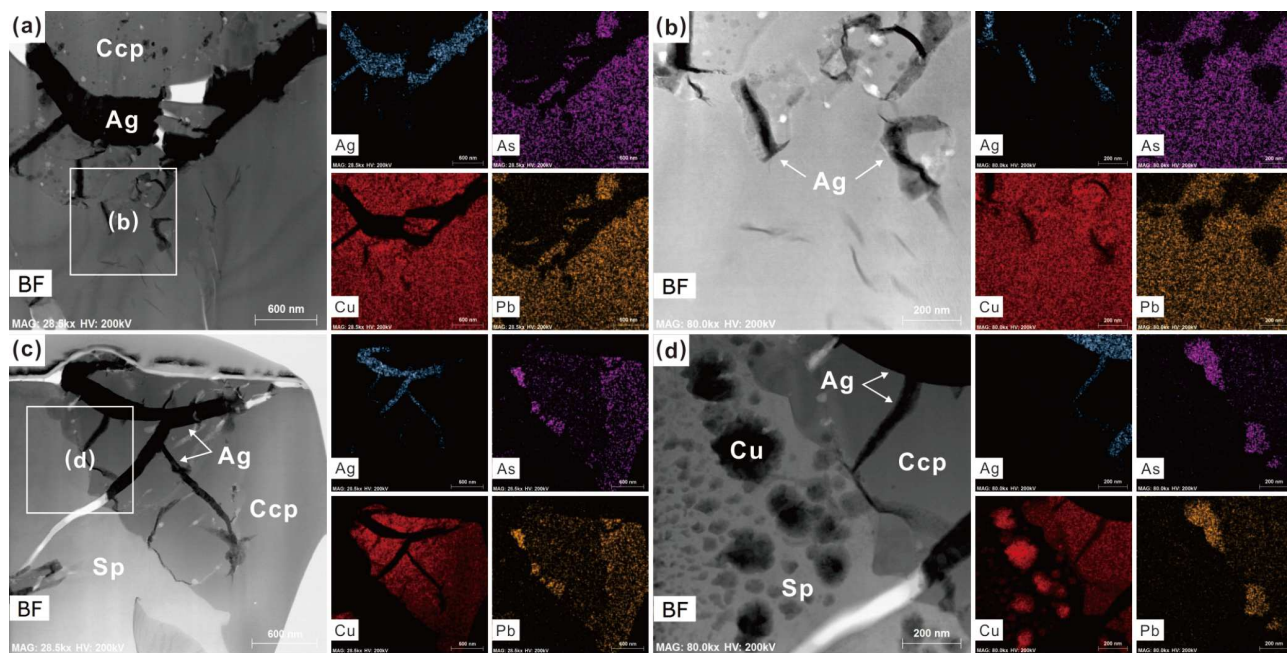


图3 (网络版彩色)Edmond热液区闪锌矿(Sp)-黄铜矿(Ccp)-硫盐矿物共生组合中发现的大量富银-铜矿物微粒TEM明场像及其对应的Ag-As-Cu-Pb元素EDS面扫描分布图. (a, b) 呈细脉状或叶片状的亚微米级自然银(Ag). (c, d) 呈不规则粒状的纳米级自然铜(Cu)包体

Figure 3 (Color online) TEM bright-field images and corresponding EDS elemental maps of Ag, As, Cu, and Pb showing abundant Ag-Cu-rich fine-grained mineral particles within sphalerite (Sp)-chalcopyrite (Ccp)-sulfosalt assemblages from the Edmond hydrothermal field. (a, b) Submicroscopic native silver (Ag) occurring as veinlet-like or lamellar forms. (c, d) Irregularly shaped nanoscale native copper (Cu) inclusions

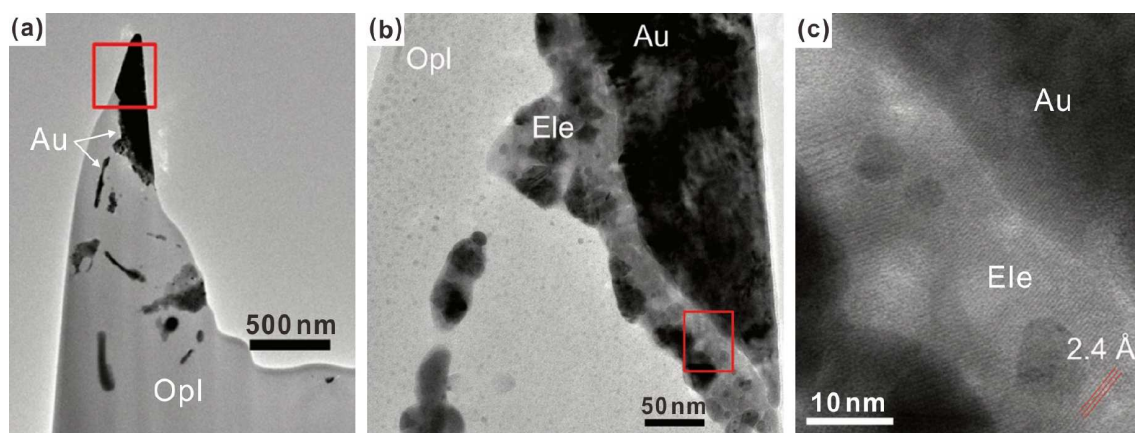


图4 (网络版彩色)海底热液硫化物中由纳米颗粒介导结晶生长的自然金微形貌产状。(a) 通过FIB制备的自然金(Au)截面典型TEM图像。(b) 附着于自然金颗粒边缘及其周围蛋白石(Opl)纳米孔隙中的大量银金矿(Ele)纳米团簇微晶。(c) 呈多晶结构特性的银金矿纳米颗粒高分辨率晶格条纹像^[38]

Figure 4 (Color online) Microscopic morphological evidence for nanoparticle-mediated growth of native gold in seafloor hydrothermal sulfide deposits. (a) Representative TEM image of a cross-section of native gold (Au) grain prepared by FIB. (b) A cluster of electrum (Ele) nanocrystals attached to the grain boundaries of native gold and adjacent opal (Opl) nanopores. (c) High-resolution lattice fringe image of electrum nanoparticles showing polycrystalline structural characteristics^[38]

在热液环境中赋存形式与地球化学行为的认识。

除了聚焦于贵金属纳米颗粒本身的赋存状态研究,国内外也有不少学者积极应用各种先进的纳米地质学分析手段,重点关注载体硫化物的微纳尺度形貌结构特征如何影响贵金属或其他成矿元素的产状分布与地球化学行为。例如,东北大学黄菲课题组与德国地学中心(GFZ)积极开展国际合作,在南大西洋中脊德音热液区块状硫化物矿床成因研究方面取得重要进展^[39],揭示了多种稀散元素在不同类型硫化物中的分布具有显著差异性;部分元素以纳米级包体或扩散吸附态聚集于晶体缺陷区或矿物界面,说明其在热液成矿过程中的沉淀富集受晶体化学控制及流体演化机制的共同影响。该研究表明,LA-ICP-MS与FIB制样设备、TEM-EDS联用技术相结合,是深入查明现代/古代海底VMS矿床形成过程中微量元素分布规律以及关键金属矿化富集机制的有力工具,从而为全球大洋中脊热液系统的成矿模式建立、完善和硫化物勘探提供了微观矿物学依据^[39]。此外,以韩国海洋科学技术院(KIOST)为首的科研团队围绕从Tonga岛弧一处新发现热液区采集到的矿石样品开展了详细的矿物学和地球化学研究工作^[40],并运用场发射透射电子显微镜(FE-TEM)与FIB-SEM双束系统、LA-ICP-MS痕量元素微区原位分析手段相结合,重点对富金-银烟卤体中形成于晚期低温热液阶段的锌硫化物进行微量元素分布状况及其赋存状态表征。在HAADF-STEM模式下,可观察到大量富含

As、Sb、Hg、Se等易挥发性元素的亚微米至纳米级Cu-Pb-Ag硫盐矿物包体沿闪锌矿晶粒间界产出,该矿物共生组合以闪锌矿+方铅矿+黝铜矿-砷黝铜矿固溶体系列为主。由此推断,热液流体与海水之间大规模的混合相互作用会引起硫化物快速结晶和Ag过饱和,从而促使金-银矿物纳米颗粒吸附并沉淀。上述发现也为进一步揭示火山岛弧岩浆来源挥发组分对海底热液系统内贵金属矿化富集的潜在物质贡献提供了有用信息和重要证据^[40]。

迄今为止,前人已从全球多个热液成矿系统中,初步发现金、银与富锌-铁硫化物之间存在密切联系^[24,34]。其中,与重晶石伴生的贫铁闪锌矿-硫盐矿物组合被认为是贵金属元素的重要载体矿物之一^[30-32]。然而,这些载银闪锌矿对控制不可见金/银的分布到底起什么作用?其超显微结构构造及纳米矿物学特征在海底热液贵金属成矿过程中究竟扮演着何种角色?至今仍然缺乏清晰和深刻的认识。近年来,Wu等人^[41]在Edmond热液区富硫酸盐烟卤壁中识别出一种具有掺杂六方习性无序晶体结构的贫铁闪锌矿。该类型闪锌矿中Ag、Cu、Pb和As等元素含量可高达几千乃至上万ppm水平,主要呈胶状或球状集合体形态。通过微区XRD结合HRTEM,进一步厘定了上述闪锌矿的同质多象变体类型、晶体化学特征及其相转变机制,并最终确认其实际上是由无数纳米级闪锌矿团簇微晶聚集结合而成,同时伴随着大量晶格缺陷形成,包括代表薄片

状纤锌矿的纳米级堆垛层错与沿{111}方向生长的孪晶界。TEM还观察到数量可观的亚微米级银金矿和自然银纳米颗粒,倾向于沿硫盐矿物包体与闪锌矿晶粒间界分布,或选择性充填于微孔隙内以及沉淀、吸附在洞壁上。贵金属以及其他亲铜元素的不均匀分布状况总体上与闪锌矿基质的重结晶程度、内部孔隙率及其结构有序度(即面缺陷密度)相一致。这种成分与微结构的耦合关系,指示在胶状闪锌矿快速结晶生长过程中,所形成的晶格缺陷和纳米尺度界面可能在一定程度上有利于外界杂质元素的同时掺入^[41]。

值得注意的是,这类独特的载银闪锌矿多晶集合体在超显微形貌特征上,与西太平洋PACMANUS热液区内普遍发育多型变体交生混合结构的富金硫化锌样品具有一定的相似性^[42]。一般认为,海底热液系统内广泛存在海水的混合-冷却与沸腾作用,可能导致胶状硫化锌在溶液过饱和条件下发生快速沉淀、结晶,从而引起高密度面缺陷的发育并趋向于由六方纤锌矿结构相转变为较稳定的立方闪锌矿。类似地,Hu等人^[43]利用电子背散射衍射(EBSD)与同步辐射X射线荧光分析技术(SXRF)等高分辨率表征手段,系统解析了现代海底热液烟囱体中球状闪锌矿的微晶结构与多阶段生长演化过程。研究显示,这类闪锌矿普遍呈现出壳层状构造,不同壳层之间的晶体取向发生显著变化,反映出成矿热液流体在沉淀过程中经历了多期脉冲式注入与物理化学条件的剧烈波动。此外,Cd、Pb等微量元素往往富集于晶体边界和生长界面,提示其在沉淀过程中受控于晶体结构缺陷及局部环境演化。总而言之,上述闪锌矿产状类型及其微组构特征的形成机制,反映出深海极端环境下的不平衡过程以及热液体系的物理化学条件演化,会对贵金属或其他成矿元素迁移、富集等地球化学行为乃至其载体矿物性质产生显著影响^[41~43]。

2 纳米地质学视角下的海底热液系统生物矿化作用

2.1 深海热液喷口底栖生物群落的微纳尺度矿化现象

深海热液喷口及其独特生物群落的发现,是过去四十年来全球海洋地质调查取得的最重大科学成就之一^[44]。在海底热泉生态系统中,以管状蠕虫、腹足类、双壳贝类和盲虾等为代表的大型底栖无脊椎动物,与紧密共生的化能自养微生物共同构成复杂的生态网络,

分别占据着不同的生态位^[45]。这些生物群落驱动的成矿作用是联结地圈与生物圈之间物质-能量交换的桥梁纽带,也是地球科学与生命科学交叉研究的关键环节^[46]。探讨现代海底热液系统中的生物矿化机制,不仅有助于揭示地球早期历史、生命演化及深部生物圈奥秘,也为理解极端环境下的地球化学循环提供重要线索^[47]。进入21世纪以来,随着分子生物学、纳米矿物学和电子显微学等先进技术的引入,聚焦深海热液生物微纳尺度矿化现象的跨学科研究迅速发展,成为生物地质学领域备受关注的前沿方向,并有望在可预见的未来推动地学与生命科学的深度融合、创新,进一步丰富人们对地球历史、生命起源和演化过程以及天体生物学等重大科学问题的认识^[48]。近年来,随着冷冻透射电子显微镜(Cryo-TEM)和三维电子断层扫描(Cryo-ET)等原位分析手段的发展,生物诱导形成的超显微矿化结构得以在单细胞尺度上被更精细地解析与表征^[49],为识别矿物沉淀过程中生物与无机界面的空间耦合关系提供了更高分辨率的观测依据。尤其是海底“黑烟囱”喷口周围最具代表性的底栖生物群落与典型热液产物之间在亚细胞层面乃至纳米尺度下的复杂相互作用,日益成为研究焦点。到目前为止,相关研究在生物调控机制识别、超微结构解析及矿化模型构建等方面均取得了一系列重要进展。

以大西洋中脊热液喷口盲虾(*Rimicaris exoculata*)为例,近年来多项研究系统揭示其鳃腔内附生细菌与铁氧化物之间存在复杂的耦合共生生成矿关系,逐步构建起“宿主-微生物-矿物”三元协同体系的典型模型。Zbinden等人^[50]报道,该类盲虾鳃腔内细菌与矿化产物在空间分布上呈现显著差异,推测部分附生菌可通过铁氧化过程获取能量,代表一种区别于传统硫或甲烷氧化型的共生代谢模式。在此基础上,Gloter等人^[51]率先利用透射电子显微镜结合电子能量损失谱(TEM-EELS)技术,对盲虾颚舟叶表面细菌附着的团簇状铁氧化物进行精细表征,首次确认该矿物为富含杂质元素、具混合价态的二线水铁矿(2-line ferrihydrite)纳米颗粒,并指出其成因可能与微生物调控下的局部氧化还原条件密切相关,或作为磁铁矿生物矿化的前驱体。随后,Anderson等人^[52]基于能量过滤式透射电子显微镜(EF-TEM)和三维电子断层成像技术,发现上述二线水铁矿的形貌结构特征难以用纯化学沉淀过程解释,由此提出“细菌诱导成核-无机延续生长”的纳米尺度成矿模型,有力支持了深海热液系统中微生物驱动铁氧化-还

原行为的机制假说。此外, Corbari等人^[53]进一步揭示了盲虾体表附生菌群的时空演替特征, 认为铁氧化物的沉积分布及矿化过程可能受到宿主释放的内源性无机成分与细菌代谢活动协同调控, 从而改变特定区域的微环境性质并影响矿物结构演化路径。

类似地, 作为深海热液喷口附近特有的标志性物种, 管状蠕虫(tube worm)分泌形成的有机管体不仅为微生物群落提供了栖息和繁殖场所, 也成为促进金属矿物沉淀的重要界面^[54]。多项研究借助TEM等手段揭示, 这些蠕虫管体内部普遍存在与丝状菌共生的Zn-Fe硫化物微晶^[54]及富含Fe-P-O的纳米颗粒^[55], 表明宿主-微生物代谢活动有助于重金属在微观尺度的矿化富集。Peng等人^[56,57]进一步识别出管体内壁空隙层中残留的丝状菌体及其降解产物, 其表面常包覆有机质薄层与纳米级含硫球粒, 被视为潜在的生物矿化标志物; 而外壁区域则相对富集Fe、P、Ca、Si等元素, 局部可见胞外纳米沉淀层并伴有草莓状黄铁矿产出, 指示管状蠕虫早期矿化过程主要受微生物诱导与管壁有机质降解的双重作用控制。Georgieva等人^[58]则发现保存良好的丝状菌落遗迹、胞外聚合物(EPS)及微叠层结构与纳米级Fe-S沉淀物共存, 据此提出管体由外向内逐层矿化的成因模型, 并通过热液环境下的原位实验证实, 该生物诱导矿化过程可在一年内完成。

除管状蠕虫和盲虾外, 鳞足螺(scaly-foot gastropod)作为印度洋热液区特有的底栖腹足类软体动物, 展现出极具特色的生物矿化能力。其腹足表面被由黄铁矿(FeS_2)和胶黄铁矿(Fe_3S_4)构成的矿化鳞片覆盖^[59], 鳞片表面定殖有多样化的共生菌群, 与宿主形成紧密协同的代谢网络, 推测可通过微生物活动诱导铁硫化物优先沉积^[60]。日本专家学者结合同位素示踪、FIB-TEM超微结构成像(图5)与NanoSIMS原位分析, 首次揭示该矿化过程并非单纯被动依赖环境条件, 而是通过一种生物调控的纳米成矿机制实现^[61,62]: 宿主在鳞片有机基质中构建出柱状通道结构, 用于持续输送自身代谢过程产生的还原性硫, 并引导来自周围海水或热液流体的外源 Fe^{2+} 扩散进入鳞片内部; 二者在富硫有机通道中发生反应, 诱导纳米级黄铁矿和胶黄铁矿在低温条件下沉淀, 从而促进其独特的铁硫化物外骨骼形成。上述研究表明, 这三类大型底栖动物通过自主生理调控与共生细菌群落协同作用, 在热液系统中塑造局部矿化微环境并诱导纳米金属矿物沉淀。该机制加深了对海底极端环境下生物-矿物相互作用的理

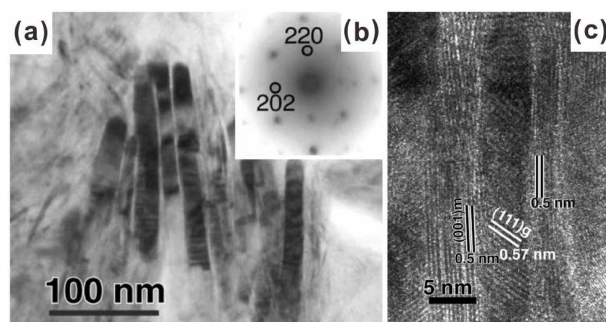


图5 印度洋热液活动区鳞足螺腹足表面生物成因矿化鳞片的超微结构特征。(a) 铁硫化物层中近似平行排列的棒状纳米颗粒TEM图像。(b) 层间胶黄铁矿纳米颗粒的单晶选区电子衍射花样及其(c)高分辨率晶格条纹像^[61]

Figure 5 Ultrastructural features of biogenic mineralized sclerites on a scaly-foot gastropod from the Indian Ocean hydrothermal vent fields. (a) TEM micrographs showing subparallel rod-shaped nanoparticles formed in the iron sulfide layer. (b) Single-crystal SAED pattern and (c) high-resolution lattice fringe image of the interstitial iron sulfides, identifying the rod-shaped particles as greigite nanocrystals^[61]

为判定古代地质记录中生命活动迹象与成矿作用的时空伴生关系提供重要参考。

2.2 典型热液产物形成中的微生物矿化作用

2.2.1 铁-锰氧化物形成中的微生物矿化作用

深海热液喷口附近普遍存在的Fe-Mn-Si氧化物、有机质残留物及微体化石, 其显微结构与已知微生物的形貌特征较为相似, 长期以来引发了国内外学者对其沉淀机制和潜在生物成因的广泛关注^[63-66]。这一领域的研究为理解现代及古代海底热液环境中可能存在的微生物矿化作用提供了重要参考依据^[48,67]。其中, 无定形羟基氧化铁的沉淀过程被视为微生物参与矿化的典型代表, 尤其是在低温弥散流区, 常可见到丝缕状、鞘状或螺旋柄状铁氧化物, 其微观形貌与嗜中性铁氧化细菌(FeOB)所形成的矿化结构高度一致^[68-70]。在海底热液系统中, 广泛分布的 FeOB 是主导铁氧化物沉积的关键因子, 其诱导的矿化过程对海洋环境中Fe元素的地球化学循环具有重要调节作用^[71]。这类化能自养型微生物通常栖息于pH中性且溶解氧含量有限的微氧环境中, 通过酶促反应将热液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 并诱导其在细胞表面水解沉淀, 形成一系列围绕细胞壁、胞外聚合物(EPS)及其附属器官生长的富铁氧化物壳层。该过程既是其获取维持自身代谢所需能量的主动行为, 也是促进矿物沉淀的被动结果^[67,70]。

研究显示, FeOB 细胞表面富含羧基、磷酸基等带

负电荷的官能团,能够通过静电吸附与化学键合有效捕获含矿流体中的可溶性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等阳离子,从而为后续异质成核与矿物沉淀提供关键界面条件^[72].该成矿机制受到热液喷口环境中离子活度、氧化还原状态及微生物群落代谢特性等因素共同影响,不仅限制了铁氧化物颗粒的布朗运动和晶体转化,也促使其在成矿早期以低结晶度的隐晶质形式(如二线水铁矿)稳定存在^[69].此外,FeOB还可通过胞外转运机制将 Fe^{3+} 排出,以避免被沉淀物包覆致死.上述过程会在其细胞表面或某种附属器官上形成富含羟基氧化铁外壳,进而塑造出与菌体自身形态高度相似的各种丝缕状结构^[48],而同时伴随出现的不规则球粒状铁氧化物多为无机作用直接导致的氧化沉淀产物;这两类结构常呈交互共生状态,表明生物因素与无机过程相互交织、协同作用,其演化可能遵循“先占先得”原则^[67].前人还发现,微生物活动诱导形成的富Fe-Si质显微结构不仅限于常见的丝缕体形态,还包括螺旋丝带状、分叉树枝状及中空长杆状等高度仿生的独特形貌;这些特殊微组构已成为识别FeOB的重要指示标志^[70].综上所述,该微纳尺度下的生物成矿机制揭示了现代乃至古海底热液系统中典型铁氧化物沉积的生物成因模式.

近些年来,国内外不少学者在全球多处海底热液区广泛报道了富Fe-Si质丝缕体的产出,其形貌特征与不同种类微生物诱导生成的沉淀产物高度一致,部分样品中还可见共生的微生物细胞或残留物^[67].例如,在东北太平洋Juan de Fuca洋脊Axial火山口^[73]、西南太平洋Lau弧后海盆Valu Fa洋脊^[66]以及北冰洋Jan Mayen热液区^[74]等多个代表性区域,前人采集的硅烟囱碎块和低温热液产物中普遍发育形态各异的鞘状、螺旋柄状或丝缕状富Fe-Si氧化物结构,其形成初期主要受FeOB诱导及温度条件等环境因素的影响,后期则伴随非晶质蛋白石共沉淀.除了上述铁氧化物在地质记录中保留了FeOB的典型形貌特征外,二线水铁矿包壳与微生物细胞之间紧密的空间耦合关系也被视为识别海底热液系统中生物参与成矿的重要标志之一.这一系列发现表明,微生物活动与无机过程在含硅水铁矿的沉积演化中具有显著的协同控制作用.类似地,一些国内同行在中印度洋脊Edmond热液区^[64,65]与超慢速扩张西南印度洋脊^[75]富Fe-Si热液沉积物样品中,亦观察到大量与FeOB形貌相似的胞外矿化结构,即呈现出由FeOB介导形成的典型包壳状微组构特征;部分细胞内部还识别出针状富铁纳米颗粒,指示铁氧化物的沉淀

过程可能同时发生在胞内与胞外,表明其成因机制具复杂性与多样性.此外,Ta等人^[76,77]则进一步揭示了以胞外聚合物为模板构建的类有机框架结构,其表面包覆纳米级铁氧化物壳层,体现了微生物诱导矿化与有机质共沉淀之间复杂而精细的协同机制.这些研究借助FIB-TEM和NanoSIMS等原位分析手段,从显微组构、微区成分到晶体结构对铁氧化物开展多尺度系统解析,不仅有助于深入理解海底极端环境中的微生物成矿机制及其地质意义,也为追溯地质历史时期潜在的生物矿化作用提供了关键的纳米尺度观测证据.

除铁氧化物外,海底热液系统内广泛分布的锰氧化物同样深受微生物活动的影响^[78].尽管 Mn^{2+} 在热力学上易被氧化为高价锰氧化物($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$),但其在自然条件下的非生物氧化速率极其缓慢,因此生物催化被认为是控制现代海洋中锰氧化物沉积形成的主要机制之一,尤其是锰氧化细菌(MnOB)对促进 Mn^{2+} 氧化-沉淀所发挥的关键作用日益受到关注^[79,80],其地位与重要性不逊于FeOB.迄今为止,前人已识别出多种具有Mn(II)氧化能力的微生物^[81,82],可产生特定胞外酶与超氧自由基以催化Mn(II)氧化,介导形成一系列低结晶度或非晶态的层状锰氧化物(如水羟锰矿、水钠锰矿、钡镁锰矿),或通过代谢活动引起周围环境的pH、Eh变化,进一步调控结晶度与矿物组成并影响其后期演化路径^[48,83,84].这类由微生物诱导生成的锰氧化物通常具有极高的比表面积且富含阳离子空位,表现出极强的金属吸附能力与氧化还原活性,在金属元素的地球化学循环及其海底沉积成矿过程中扮演关键角色^[79,85].

锰氧化物的生物成因不仅体现在其氧化机制上,还可通过纳米尺度下的微观结构与空间分布特征加以识别.得益于现代纳米地质学工具赋能助力,研究者揭示出多种与微生物活动密切相关的锰矿物显微结构特征,包括不规则(无序)片层状结构、低结晶度纳米颗粒、沿细胞表面沉积的凝聚体,或包覆细菌残留形成的纳米薄膜等“微生物模印”现象^[84,86,87].例如,Cowen等人^[88]较早提出并初步证实了深海热液羽状流中普遍存在微生物-金属相互作用,认为细菌荚膜等胞外特殊微组构会对锰的吸附富集及其颗粒态分布产生显著影响.类似地,Dick等人^[89]发现Guaymas盆地热液羽状流中的溶解态 Mn^{2+} 在微生物酶催化下快速氧化沉淀,并通过同步辐射XRD和EXAFS技术确认其主要产物为低结晶度、具有生物成因特征的 $\delta\text{-MnO}_2$ 型锰氧化物.此外,Peng等人^[87]综合运用FIB-TEM、同步辐射

XANES、NanoSIMS及分子生物学方法等多种精细表征手段,在南大西洋中脊低温热液沉积物中识别出由生物成因羟基氧化铁和锰氧化物共同构成的独特球状结构,分别为自养型FeOB与异养型MnOB的代谢产物。其中,TEM-SAED观察到疑似矿化MnOB的豆状细胞结构,其表面包覆有 δ -MnO₂纳米薄膜,并检测出C、N元素局部富集,通常与杆状形态羟基氧化铁伴生;这一发现直接证实了FeOB与MnOB在相似环境下可能共存并协同参与成矿过程,为纳米尺度下微生物诱导的铁-锰氧化物共沉淀机制提供了新的视角。值得一提的是,Taitel-Goldman等人^[90]通过HRTEM在红海热液沉积物中识别出一系列富含硅及其他多种杂质元素的铁-锰氧化物固溶体,呈弯曲褶皱状、短程有序的纳米薄层结构;其形成过程主要受控于低温热液条件下的无机结晶作用,而非前文所强调的微生物诱导机制。上述成果不仅拓展了对微生物矿化在空间尺度与结构复杂性方面的认知,也为探讨深海热液区锰富集成矿作用的微生物驱动机制奠定理论基础。

2.2.2 硅酸盐矿物形成中的微生物矿化作用

除了铁-锰氧化物外,微生物与不同结构硅酸盐(尤其是黏土矿物)之间的复杂相互作用也日益受到地学界重视^[48,91]。其中,与微生物活动密切相关、最引人关注的典型代表是绿脱石(nontronite)——一种独特的二八面体型富铁黏土矿物^[92],通常呈黄绿色或褐绿色,广泛分布于深海热液沉积物中,氧同位素组成指示其形成的温度范围介于约20~90℃之间^[93]。根据已有文献报道,绿脱石作为现代海底热液喷口附近最常见的天然层状硅酸盐矿物之一,在全球各大洋中脊、海山、弧后盆地、岛弧体系及陆缘裂谷等不同构造背景下的多个热液活动区均有发现(如:东北太平洋Southern Explorer洋脊^[63]、西南印度洋中脊^[75]、南大西洋中脊^[94]、西南太平洋Lau弧后盆地Valu Fa洋脊^[95]、Woodlark盆地Franklin海山^[96]、Eolo海山^[97]、马里亚纳海槽^[98]、冲绳海槽Iheya盆地^[72]),并常与由低温弥散流形成的铁-锰羟基氧化物或以无定形二氧化硅/蛋白石为主的“硅烟囱”共生。

长期以来,关于这类蒙脱石亚族黏土矿物的形成机制,学界众说纷纭、争议不断。前人曾提出多种成因假说,主要可归纳为三类:“热液原生成因说”认为,绿脱石可在弥散流与海水混合的低温还原环境下,通过无机沉积作用由热液流体中的铁离子和硅酸根直接共同沉淀形成,而非后期蚀变、交代或成岩作用的产

物^[93]。“蚀变次生成因说”则强调其源于后期对块状硫化物、深海含金属沉积物或火山岩等基质的表生风化、蚀变交代或成岩作用叠加改造^[99],同时还可能涉及铁氧化物与热液-海水混合流体或无定形二氧化硅之间的反应。此外,近年来有越来越多学者开始关注微生物在绿脱石形成过程中所扮演的角色,并提出区别于传统“热液原生”或“蚀变次生”模式的微生物诱导成因机制,已逐渐成为解释此类黏土矿物形成的新兴研究方向。SEM和TEM显微观察结果显示,大多数绿脱石以丝缕状、球状或鳞片状集合体形态产出,常伴随中空管状结构发育,或呈弯曲褶皱状、薄片状微晶围绕中心空穴向内定向生长,指示这些疑似微生物矿化遗迹的特殊形貌可能源于细菌胞体(如FeOB)降解后形成的模印结构^[96-98]。如前所述,微生物细胞壁及其胞外聚合物(EPS)表面含有羧基、羟基、磷酸基等活性官能团,能够选择性吸附富集热液流体中的可溶性Si、Fe、Mn^[72,85]。这些功能基团通过离子键合与配位作用形成稳定络合物,并在低温弥散流环境中作为成核模板促进非晶质Fe-Si氧化物(前驱体)快速沉淀。在此过程中,Fe³⁺被认为是连接EPS表面的活性位点与硅酸根阴离子的关键桥联离子,有助于在微生物界面诱导形成定向排列的富铁硅酸盐纳米颗粒,呈现丝缕状、片层状或包膜状等典型微组构特征^[63,72]。

尽管残留的微生物模印结构与绿脱石在空间上密切共生的产状特征被部分学者视为潜在的生物矿化迹象^[48,78],但目前对这一过程背后的生物地球化学机制及成因联系尚缺乏系统认识,微生物活动与流体-矿物界面的耦合反应亦有待厘清。此外,绿脱石的形成是否确为多种机制协同作用的结果,仍需进一步深入探讨。围绕上述科学问题,中国科学院深海科学与工程研究所彭晓彤课题组^[94]以南大西洋中脊低温热液活动区层状沉积物中典型的绿脱石与铁-锰氧化物共生组合为研究对象,综合采用TEM-EDS和NanoSIMS等技术,从分子生物学、地球化学、纳米矿物学和超显微形态结构等多层面对其进行原位微区表征。研究发现,绿脱石多呈片层状、丝状、球状或杆状形态,常以不同类型显微结构包覆或嵌套于原始微生物细胞及其EPS残体表面(图6),SAED分析确认其矿物种类为绿脱石;NanoSIMS高分辨率成像则显示,包裹绿脱石的非晶质Fe-Si氧化物中显著富集C、N等生物元素信号,支持其可能为细胞表面或EPS诱导沉淀形成的产物。这与前人研究结论基本一致,表明微生物不仅可通过调控Fe、Si富集

和局部化学环境影响绿脱石的沉淀过程,还能在纳米尺度上引导其晶体结构的形成与定向生长^[63,72]。此外,该研究还构建了绿脱石与铁-锰氧化物共生组合的演化序列及其多尺度成矿模型,为进一步印证绿脱石的微生物诱导成因机制提供了有力佐证^[94]。上述成果揭示了深海低温热液系统内普遍存在微生物介导的矿化过程,可能在绿脱石及其伴生铁-锰氧化物形成与演化中发挥关键作用,对认识现代/古海底极端环境中黏土矿物的微生物成矿机制、微体化石保存方式及微生物-硅酸盐矿物的纳米尺度相互作用具有重要科学意义。

除绿脱石外,深海热液系统内与微生物矿化作用相关的层状硅酸盐还包括皂石、沸石等其他类型黏土矿物^[48,78]。前人研究表明,除以细胞壁作为成核模板并通过离子键合促使矿物质在其表面直接沉淀外,微生物诱导黏土矿物形成过程还可能涉及其他尚未明确的复杂机制。例如,Tazaki和Fyfe^[100]在西太平洋伊豆-小笠原弧前盆地海相沉积物中识别出以海绿石和绿磷石为主的绿色黏土;综合TEM、红外光谱和X射线光电子能谱分析显示,这类球粒状纳米结构常与石墨化丝状细菌残体及富含多种活性官能团的有机代谢产物共生,

推测形成于火山碎屑物在微生物介导下经历的热液蚀变反应中。Geptner等人^[101]在冰岛一处浅海热泉中识别出大量生物成因的低结晶度皂石,呈现典型的丝缕状或球链状显微结构,揭示其可能由含有机质的凝胶状前驱体经重结晶逐步转化为层状富镁硅酸盐矿物。Ivarsson等人^[102]在Emperor海山发育次生碳酸盐脉的玄武岩样品中,发现富含碳质的丝状、球状和薄膜状微体化石附着于钙十字沸石表面;该类具有疑似细菌残留胞体或生物膜形态特征的微纳尺度模印结构,可能为微生物在低温热液蚀变过程中诱导沸石类黏土矿物沉淀提供有利的成核界面。此外,迄今已有大量研究通过TEM或SEM显微观察并结合全基因组测序方法,证实微生物广泛参与洋壳玄武岩/火山玻璃和热液沉积物的后期风化-蚀变过程^[86,103]。

需要指出的是,深海热液区内黏土矿物的形成机制具有多样性,并不完全依赖于微生物矿化作用。事实上,从成因类型、结晶特征、沉积序列到产出环境,不同黏土矿物共生组合反映出显著的成矿差异性,其所承载的多尺度地球化学信息为研究热液系统演化及流体-围岩相互作用提供了重要窗口^[92,93]。作为大洋中脊或岛弧-弧后扩张中心热液活动与洋壳蚀变交代反应

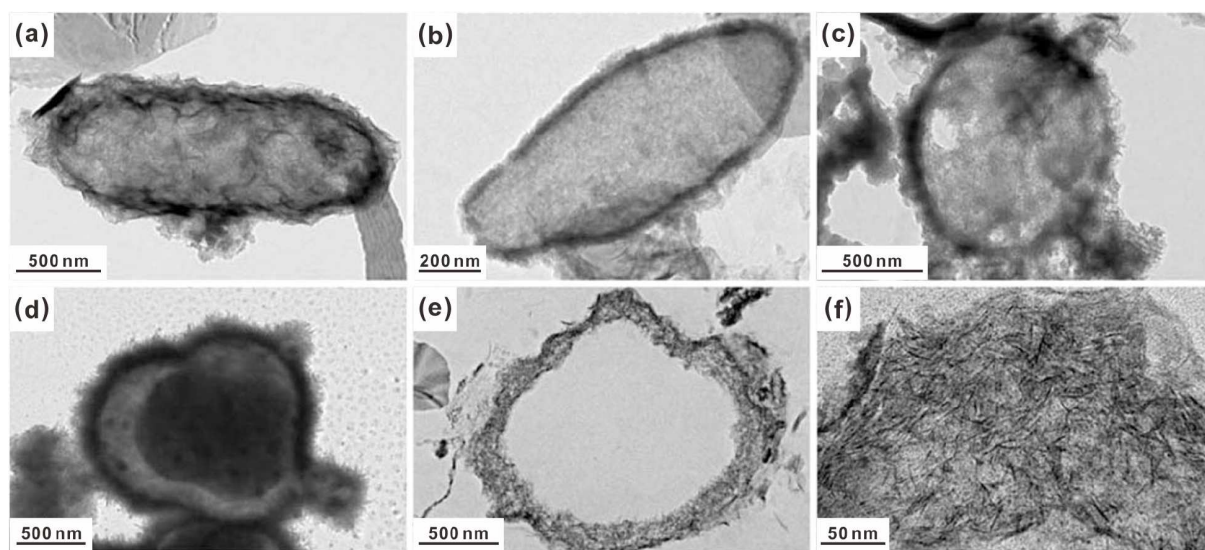


图6 南大西洋中脊富含绿脱石低温热液沉积物中不同类型微生物成因矿化结构的TEM图像。(a) 被片层状物质包覆的棒状微生物。(b) 呈零星矿化的芽孢杆菌型细胞壁。(c) 发生局部矿化的球菌型细胞壁。(d) 被绿脱石基质包裹的类孢子状细胞。(e) TEM超薄切片样品中疑似由细胞内物质降解而产生的椭圆形空隙。(f) 被片层状绿脱石包裹的微生物表面显微结构特征局部放大图^[94]

Figure 6 TEM images displaying different types of biogenic mineralized structures in hydrothermal nontronite deposits from the low-temperature diffuse flow at the South Mid-Atlantic Ridge. (a) The rod-shaped microbe coated by lamellar materials. (b) The bacillus-type cell wall sparsely mineralized. (c) The coccus-type bacterial cell wall partly mineralized. (d) The spore-like cell encrusted by matrix of nontronite. (e) TEM ultrathin section showing an oval void probably caused by degradation of intracellular components. (f) Selective enlargement showing detailed microstructural features of microbial surfaces encrusted by lamellar nontronite^[94]

的产物,几种常见的自生黏土矿物类型(以伊利石、蒙脱石、绿泥石为主),其形成受温度、水/岩比值等条件约束,对沉积热力学环境变化尤为敏感,因此被广泛视为探究现代海底热液循环的理想示踪对象^[99]。例如,国外学者^[104,105]曾对Manus弧后盆地PACMANUS热液区浅部英安质熔岩进行了详细的矿物学和岩石结构特征研究,在遭受强烈蚀变的酸性火山玻璃基质中,利用TEM-EDS识别出沿裂隙或气孔边缘发育的纳米级薄片状、三八面体型富镁蒙皂石类黏土矿物,常与锐钛矿、磷灰石及少量高岭石伴生。该发现揭示了火山玻璃在低温热液叠加改造影响下,通过溶解-再沉淀机制转变为蒙脱石-贝得石系列层状硅酸盐微晶的演化路径,表明火山玻璃与热液流体之间的相互作用导致原生矿物中碱性元素活化迁移(包括 K^+ 的选择性吸附、 Na^+ 的流失以及 Mg^{2+} 的外源补给),并引发Ti在反应界面的纳米尺度重分布与局部富集。因此,这类黏土矿物的形成过程反映出一种受流体通道、赋矿围岩性质和开放体系条件控制的早期蚀变响应机制^[104,105]。类似地,以自然资源部第一海洋研究所为首的研究团队^[106]近期对采自南大西洋中脊多个热液区的表层沉积物开展了系统的纳米矿物学和地球化学分析,借助HAADF-STEM与TEM-SAED,在部分XRD无法解析的样品中识别出以蒙脱石为主的低结晶度自生黏土矿物。这类层状硅酸盐通常与非晶质羟基氧化铁和二氧化硅紧密共生,展现低温热液条件下多相混杂与原位沉淀的典型纳米结构特征,指示其可能由针铁矿与热液成因或碎屑来源的铝硅酸盐相互作用形成^[106]。上述成果凸显了纳米地质学表征手段在识别复杂沉积体系中低结晶度矿物组成、解析其超显微结构以及实现高分辨率形貌观察等方面的独特优势,不仅弥补了传统岩矿鉴定和物相检测方法的局限性,也为揭示海底热液环境中自生黏土矿物的多重成因机制及纳米尺度演化模式提供了新视角和关键微观证据。

2.2.3 热液硫化物沉淀与表生风化过程中的微生物作用

在现代海底热液系统中,硫化氢(H_2S)和金属硫化物等各类还原态含硫物质为化能自养型微生物群落提供了主要的能量来源。通过介导这些还原性组分的氧化反应,微生物不仅获取能量维持自身代谢活动,还在海洋碳-硫生物地球化学循环中发挥关键作用^[78]。研究表明,深海热液喷口这一极端环境下普遍存在着大量硫化细菌(SOB),既能够有效介导硫化物矿物的溶解

过程,又能显著加快其风化速率^[48]。微生物参与的硫化过程可诱导诸如有机硫、金属硫化物及(亚)硫酸盐等多种矿物沉淀^[78]。其中,作为 H_2S 与 O_2 交汇带中典型的SOB代谢产物,丝状单质硫是热液活动区内最显著的生物矿化现象之一,通常以白色絮状沉积物形式产出于热液喷口周围(如EPR^[107])。TEM超薄切片显微观察揭示这些絮凝物主要由不规则丝状单质硫与细菌残体共同构成,可能源于SOB通过代谢氧化流体中的 H_2S 产生单质硫,并以丝状形式排出胞外后直接沉淀^[108]。该过程不仅体现了此类微生物在氧化-还原过渡界面诱导矿物形成的能力,也反映其在深海热液喷流系统中的分布广泛性与重要生态功能。

另一方面,在海底块状硫化物矿床长期自然氧化的表生过程中,微生物(尤其是FeOB)作为关键的外源性影响因素,也发挥着不可或缺的营养作用,不仅深刻改变了非活动硫化物烟卤体的化学组成和形貌特征,同时还促进了硫化物的氧化溶解以及含金属(次生)沉积物的形成^[109-111]。现代块状硫化物堆积丘体形成后,经历漫长的后期演化过程(例如低温水-岩反应、次生富集作用)叠加改造;残留的多金属硫化物既遭受着微生物持续风化蚀变作用,同时也为深海热液喷口微生物群落提供了稳定而可靠的能量补给来源^[78,111]。这种海底极端环境下复杂的微生物-矿物相互作用,已经逐渐成为目前地球科学与生命科学交叉研究的重要方向之一^[112]。近二十年来,随着TEM-SAED、FIB-SEM、NanoSIMS及同步辐射EXAFS/XANES等先进原位分析技术的持续发展与广泛应用,极大推动了深海热液区微生物成矿机制的研究,并拓展了人们对微观尺度下生物与金属硫化物相互作用过程的理解^[109,113]。总体而言,当前有关海底热液喷口系统中微生物成矿作用的报道,主要聚焦于矿化反应过程的微观机理及其微生物多样性等方面^[110],但对于纳米尺度下微生物在热液硫化物形成阶段及后期矿体改造方面的影响仍缺乏系统研究,目前仅有为数不多的相关论文正式发表^[114,115]。

研究海底热液喷流系统中微生物与金属之间的相互作用,既有助于我们了解生命在现代深海极端环境下的适应机制,也为寻找早期生命的生物标志、认识生命演化历史,以及开发潜在的深海探矿和采矿技术提供了重要启示。例如,Zierenberg和Schiffman^[116]在Gorda洋脊热液区发现部分丝状细菌结构被砷矿银矿、黄铜矿及方铅矿等矿物选择性交代,指示铜、银、砷等金属元素的富集和共沉淀过程可能与微生物介导的

氧化反应密切相关,推测该催化作用可能在某些海底热液硫化物矿床中促进了贵金属的优先沉积与矿化富集.近年来,澳大利亚CSIRO矿产资源部胡斯宇研究员^[114]在Manus海盆Satanic Mills黑烟囱中首次发现富As-Pb丝状聚合体,具有典型的壳核结构(内核为Pb-As硫酸盐,外壳富含C、N、P等生源元素)并呈网状形态分布. Hu等人^[114]综合应用FIB-TEM、STEM-EDS与同步辐射XANES等先进表征手段,系统揭示上述结构为微生物代谢活动诱导形成的矿化产物,表明微生物可能通过氧化二价砷或还原海水硫酸盐以获取能量,同时促使金属硫酸盐在胞外聚合物中发生沉淀. 这项研究提供了微生物在富砷-铅热液环境中诱导矿化的直接地质证据,不仅展示了纳米地质学方法在解析微生物与矿物交互界面成矿过程中的关键作用,还丰富了人们对深海热液区微生物矿化机制的认识,也为理解极端环境下有毒金属的生物响应机制拓展了新视角.

值得注意的是,微生物介导的纳米成矿作用并不局限于正处在活跃期的热液喷口与周围不断形成的硫化物堆积丘体浅表层区域. 在海底块状硫化物矿体的后期演化过程中,烟囱体通道内壁具有低渗透性的矿物晶粒边界处被认为是保存微生物活动痕迹及其矿化产物的潜在部位. 例如, Takamiya等人^[115]在马里亚纳海槽南部一处非活跃热液烟囱体内,观察到大量粒径约200 nm的超小型球状细胞产出黄铜矿晶粒边界,其表面均匀包覆赤铜矿(Cu_2O)纳米晶体. 该研究通过FIB-TEM、NanoSIMS结合显微拉曼光谱与质谱成像技术,确认这些细胞遗体富含C、N、P等多种生源元素与典型生物有机官能团,由此推测其来源于某类厌氧古菌. 这一发现表明,非光合微生物可在相对封闭的局部还原性微环境中存活并诱导纳米级金属矿物沉淀,揭示了深海热液成矿系统内部隐蔽生态位中的微生物-矿物相互作用过程以及界面结构调控机制,也为重建早期地球非光合生命系统的演化路径提供了关键地质证据.

此外,纳米尺度下微生物与矿物之间的复杂成矿作用,已在古海底热液喷流-沉积系统中得到直接证实. 例如, Foriel等人^[113]运用质子激发X射线荧光分析(PIXE)和多种同步辐射成像技术,系统对比了现代热液喷口丝状微生物与古老原核生物微化石,并实现对多种潜在生物标志物的高分辨率空间成像表征,为识别古热液系统中硫循环以及微生物活动所遗留的成矿痕迹提供了新的地球化学判据. 无独有偶, Rasmus-

sen^[117]在西澳大利亚一处太古代VMS型矿床中首次发现大量被硅质胶结物包裹、保存完好的丝状体,疑似早期“黑烟囱型”热液生物矿化结构. Wacey等人^[118]随后进一步识别出与黄铁矿共生、富含C和N的微结构,其形貌特征高度类似于现代嗜热化能自养型原核生物的胞体残迹,再次凸显古热液系统在生命起源与早期微生物成矿过程中的关键作用. 在此基础上, Baumgartner等人^[119]利用HAADF-STEM、飞行时间二次离子质谱仪(ToF-SIMS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)观察到有机质与纳米级铁氧化物的共沉淀结构,推测该过程受微生物代谢产物释放的有机配体与铁离子的络合反应控制. 这些富含官能团的有机质为微生物参与地质历史时期硫化物成矿提供间接证据,也深化了我们对早期地球极端环境中有机质-金属协同机制的理解.

3 总结与展望

现代海底热液活动及其关键金属矿产资源的勘查与成矿研究,已成为国际地学界广受关注的前沿热点. 研究表明,以一系列稀有、稀散及贵金属元素为代表的伴生组分,在全球不同构造背景下的热液系统中均表现出不同程度的富集,显示出较大的资源潜力^[34,44]. 除了金、银外,与基性-超基性岩有关的大洋中脊热液喷流-沉积作用也可导致钨^[120]、锡^[34]等典型亲石元素的局部超常富集,这无疑颠覆了过去对于此类稀有元素“唯花岗岩成矿”专属性的传统认知,不但提升了海底块状硫化物矿床的潜在经济价值,还为非常规战略性矿产资源开发利用提出了新命题,对于重新认识陆上VMS型矿床伴生关键金属成矿机制也具有重要科研意义. 然而,由于这些元素的“稀”“伴”“细”等特征,导致我们对其在海底热液系统中的分布规律、地球化学行为与富集机制仍缺乏清晰的认识. 因此,有必要借助更加精细化的分析手段,深入揭示包括钨、锡在内的关键金属微观矿化特征和赋存形态,查明影响其迁移、沉淀的物理化学条件,进而探讨控制关键金属源-运-聚的动力学机制. 随着纳米地质学方法的广泛应用,将非传统稳定同位素、微量元素原位分析与高分辨率微区观测技术相结合(如FIB-TEM+NanoSIMS+LA-MC-ICP-MS)实现“三位一体”协同联用,已成为未来发展趋势^[12]. 该集成化体系不仅有望为识别宏观尺度下难以探测的“不可见”成矿元素赋存状态提供技术突破,也将加深对关键金属物质来源、流体演化及微纳尺度矿

化机制的认识。

如前所述,以化能自养型细菌为代表的微生物不仅主导了深海热液系统内的元素循环,其在多金属硫化物沉积成矿与表生风化过程中的介导作用也日益受到关注^[48,78]。未来结合纳米地质学与分子生态学的交叉研究,将进一步揭示其在现代海底VMS型矿床形成演化中的潜在贡献。近年来,关于这一领域的微生物成矿作用研究,已逐步聚焦于四个相互关联的重要方向^[110]:(1)宏观尺度上探讨微生物对矿体结构及组分演化的改造机理;(2)纳米尺度上揭示微生物与矿物之间的复杂相互作用及诱导矿化行为;(3)追踪微生物活动引发的金属迁移、再分配及同位素分馏效应;(4)识别与生物矿化过程相关的功能微生物类群与有机生物标志物,以期建立反映生物参与热液成矿的地球化学示踪体系。而纳米地质学研究手段的引入,有望为这些前沿问题带来实质性突破。一方面,聚焦块状硫化物矿

体边缘的蚀变结构与风化序列,借助原位微区元素分布成像技术(如 μ -XRF、LA-ICP-MS)和纳米结构解析工具(如FIB联合TEM-SAED)可揭示不同类型硫化物在微生物选择性作用下的蚀变路径与次生矿物演化规律;另一方面,亚细胞层面的微生物附着、矿物溶解与胞外聚合物对重金属吸附行为的三维空间结构,可通过冷冻TEM、高分辨质谱和电子断层成像技术实现精确定量表征,从而厘清胞外电子转运、局部溶蚀与生物膜形成之间的内在联系。此外,纳米地球化学方法可用于示踪关键金属在微生物代谢驱动下的迁移、富集与再沉淀过程,并有助于探讨Fe-S体系中非均质界面反应与同位素分馏的微观调控机制。最后,结合二次离子质谱(如ToF-SIMS)与拉曼或红外光谱,可识别出海底蚀变带中典型嗜铁/硫微生物的生物标志物与成矿指示物质,为进一步理解深海极端环境下“生物-矿物”协同演化提供关键线索。

参考文献

- Ju Y W, Sun Y, Wang Q, et al. Nanogeology: a revolutionary challenge in geosciences (in Chinese). *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2016, 35: 1–20 [据宜文, 孙岩, 万泉, 等. 纳米地质学: 地学领域革命性挑战. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35: 1–20]
- Hochella M F. Nanogeoscience: from origins to cutting-edge applications. *Elements*, 2008, 4: 373–379
- Hochella Jr M F, Lower S K, Maurice P A, et al. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science*, 2008, 319: 1631–1635
- Ju Y, Li X, Ju L, et al. Nanoparticles in the Earth surface systems and their effects on the environment and resource. *Gondwana Res*, 2022, 110: 370–392
- Hough R M, Noble R R P, Reich M. Natural gold nanoparticles. *Ore Geol Rev*, 2011, 42: 55–61
- Saunders J, Burke M. Formation and aggregation of gold (electrum) nanoparticles in epithermal ores. *Minerals*, 2017, 7: 163
- Ju Y, Huang C, Sun Y, et al. Nanogeology in China: a review. *China Geol*, 2018, 1: 286–303
- Wang Y. Nanogeochemistry: nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chem Geol*, 2014, 378–379: 1–23
- Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. “Invisible” gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *Am Miner*, 2004, 89: 1359–1366
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, et al. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geol Rev*, 2011, 42: 32–46
- Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, et al. Focussed ion beam–transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: bridging micro-and nanoscale observations. *Ore Geol Rev*, 2011, 42: 6–31
- Liu P, Jiang C, Zhao F. The progress and prospect of *in-situ* observation and microanalysis techniques applied in the ore deposit research (in Chinese). *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2025, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240154 [刘鹏, 江丞曜, 赵凤上. 原位观测与微区分析技术在矿床研究中的进展与展望. *矿物岩石地球化学通报*, 2025, 44, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240154]
- Li J H, Pan Y X. Applications of transmission electron microscopy in the earth sciences (in Chinese). *Sci Sin-Terrae*, 2015, 45: 1359–1382 [李金华, 潘永信. 透射电子显微镜在地球科学研究中的应用. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45: 1359–1382]
- Tang X, Li J H. Transmission electron microscopy: new advances and applications for earth and planetary sciences (in Chinese). *Earth Sci*, 2021, 46: 1374–1415 [唐旭, 李金华. 透射电子显微镜技术新进展及其在地球和行星科学研究中的应用. *地球科学*, 2021, 46: 1374–1415]
- Wirth R. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem Geol*, 2009, 261: 217–229
- Gu L X, Li J H. The focused ion beam (FIB) technology and its applications for earth and planetary sciences (in Chinese). *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2020, 39: 1119–1140 [谷立新, 李金华. 聚焦离子束显微镜技术及其在地球和行星科学研究中的应用. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39: 1119–1140]

- 17 González-Jiménez J M, Yesares L, Piña R, et al. Polymetallic nanoparticles in pyrite from massive and stockwork ores of VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol Rev*, 2022, 145: 104875
- 18 Yücel M, Gartman A, Chan C S, et al. Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. *Nat Geosci*, 2011, 4: 367–371
- 19 Gartman A, Findlay A J, Luther Iii G W. Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. *Chem Geol*, 2014, 366: 32–41
- 20 Gartman A, Findlay A J, Hannington M, et al. The role of nanoparticles in mediating element deposition and transport at hydrothermal vents. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 261: 113–131
- 21 Gartman A, Luther Iii G W. Comparison of pyrite (FeS₂) synthesis mechanisms to reproduce natural FeS₂ nanoparticles found at hydrothermal vents. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 120: 447–458
- 22 Findlay A J, Estes E R, Gartman A, et al. Iron and sulfide nanoparticle formation and transport in nascent hydrothermal vent plumes. *Nat Commun*, 2019, 10: 1597
- 23 Estes E R, Berti D, Findlay A J, et al. Differential behavior of metal sulfides in hydrothermal plumes and diffuse flows. *ACS Earth Space Chem*, 2020, 6: 1429–1442
- 24 Hannington M D, Peter J M, Scott S D. Gold in sea-floor polymetallic sulfide deposits. *Economic Geol*, 1986, 81: 1867–1883
- 25 McLeish D F, Williams-Jones A E, Vasyukova O V, et al. Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e2100689118
- 26 Petrella L, Thébaud N, Fougereuse D, et al. Nanoparticle suspensions from carbon-rich fluid make high-grade gold deposits. *Nat Commun*, 2022, 13: 3795
- 27 Gartman A, Hannington M, Jamieson J W, et al. Boiling-induced formation of colloidal gold in black smoker hydrothermal fluids. *Geology*, 2018, 46: 39–42
- 28 Hannington M, Garbe-Schönberg D. Detection of gold nanoparticles in hydrothermal fluids. *Economic Geol*, 2019, 114: 397–400
- 29 Hannington M, Harðardóttir V, Garbe-Schönberg D, et al. Gold enrichment in active geothermal systems by accumulating colloidal suspensions. *Nat Geosci*, 2016, 9: 299–302
- 30 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 Pacific. *Economic Geol*, 1993, 88: 2182–2209
- 31 Fuchs S, Hannington M D, Petersen S. Divining gold in seafloor polymetallic massive sulfide systems. *Miner Depos*, 2019, 54: 789–820
- 32 Wu Z, Sun X, Xu H, et al. Occurrences and distribution of “invisible” precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge. *Ore Geol Rev*, 2016, 79: 105–132
- 33 Hannington M D, Thompson G, Rona P A, et al. Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, 1988, 333: 64–66
- 34 Herzig P M, Hannington M D. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor a review. *Ore Geol Rev*, 1995, 10: 95–115
- 35 Choi S K, Pak S J, Kim J, et al. Gold and tin mineralisation in the ultramafic-hosted Cheoemum vent field, Central Indian Ridge. *Miner Depos*, 2021, 56: 885–906
- 36 Chen K, Zhang H, Cook N J, et al. Gold enrichment mechanism in mid-ocean ridge hydrothermal systems: an example from the Longi hydrothermal field on the ultraslow-spreading southwest Indian Ridge. *Economic Geol*, 2024, 119: 1413–1431
- 37 Zhang H, Chen K, Tao C, et al. Occurrence and precipitation mechanism of silver in pyrite from chimney fragments in the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge. *Ore Geol Rev*, 2023, 158: 105471
- 38 Okada S, Torimoto J, Kuribayashi T, et al. Microscopic evidence for nanoparticle-mediated growth of native gold in sulfide deposits at the Higashi-Aogashima Knoll Caldera hydrothermal field. *PLoS One*, 2025, 20: e0317220
- 39 Ren Y, Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Huang F, et al. Distribution of trace elements in sulfides from Deyin hydrothermal field, mid-Atlantic ridge—implications for its mineralizing processes. *Ore Geol Rev*, 2021, 128: 103911
- 40 Choi S K, Pak S J, Park J W, et al. Trace-element distribution and ore-forming processes in Au–Ag-rich hydrothermal chimneys and mounds in the TA25 West vent field of the Tonga Arc. *Miner Depos*, 2023, 58: 135–160
- 41 Wu Z, Sun X, Xu H, et al. Microstructural characterization and *in-situ* sulfur isotopic analysis of silver-bearing sphalerite from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge. *Ore Geol Rev*, 2018, 92: 318–347
- 42 Bortnikov N S, Evstigneeva T L, Trubkin N V. Structural features of ZnS from modern submarine sulfide ores of the Manus Basin (Pacific Ocean): results of electron microscope study. *Dokl Earth Sc*, 2007, 415: 922–925
- 43 Hu S Y, Barnes S J, Glenn A M, et al. Growth history of sphalerite in a modern sea floor hydrothermal chimney revealed by electron backscattered diffraction. *Economic Geol*, 2019, 114: 165–176
- 44 Hannington M D, de Ronde C E J, Petersen S. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. *Econ Geol*, 2005, 100: 111–141

- 45 Tarasov V G, Gebruk A V, Mironov A N, et al. Deep-sea and shallow-water hydrothermal vent communities: two different phenomena? *Chem Geol*, 2005, 224: 5–39
- 46 Dick G J. The microbiomes of deep-sea hydrothermal vents: distributed globally, shaped locally. *Nat Rev Microbiol*, 2019, 17: 271–283
- 47 Martin W, Baross J, Kelley D, et al. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol*, 2008, 6: 805–814
- 48 Zhang L, Sun Z, Geng W, et al. Advances in the microbial mineralization of seafloor hydrothermal systems. *China Geol*, 2019, 2: 227–238
- 49 Comolli L R, Luef B, Chan C S. High-resolution 2D and 3D cryo-TEM reveals structural adaptations of two stalk-forming bacteria to an Fe-oxidizing lifestyle. *Environ Microbiol*, 2011, 13: 2915–2929
- 50 Zbinden M, Le Bris N, Gaill F, et al. Distribution of bacteria and associated minerals in the gill chamber of the vent shrimp *Rimicaris exoculata* and related biogeochemical processes. *Mar Ecol Prog Ser*, 2004, 284: 237–251
- 51 Gloter A, Zbinden M, Guyot F, et al. TEM-EELS study of natural ferrihydrite from geological–biological interactions in hydrothermal systems. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 947–957
- 52 Anderson L, Halary S, Lechaire J P, et al. Tomography of bacteria–mineral associations within the deep-sea hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, 11: 268–280
- 53 Corbari L, Cambon-Bonavita M A, Long G J, et al. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. *Biogeosciences*, 2008, 5: 1295–1310
- 54 Zbinden M, Martinez I, Guyot F, et al. Zinc-iron sulphide mineralization in tubes of hydrothermal vent worms. *Eur J Mineral*, 2001, 13: 653–658
- 55 Lechaire J, Shillito B, Frébourg G, et al. Elemental characterization of microorganism granules by EFTEM in the tube wall of a deep-sea vent invertebrate. *Biol Cell*, 2002, 94: 243–249
- 56 Peng X T, Zhou H Y, Tang S, et al. Early-stage mineralization of hydrothermal tubeworms: new insights into the role of microorganisms in the process of mineralization. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 251–261
- 57 Peng X, Zhou H, Yao H, et al. Ultrastructural evidence for iron accumulation within the tube of Vestimentiferan *Ridgeia piscesae*. *BioMetals*, 2009, 22: 723–732
- 58 Georgieva M N, Little C T S, Ball A D, et al. Mineralization of *Alvinella* polychaete tubes at hydrothermal vents. *Geobiology*, 2015, 13: 152–169
- 59 Warén A, Bengtson S, Goffredi S K, et al. A hot-vent gastropod with iron sulfide dermal sclerites. *Science*, 2003, 302: 1007
- 60 Goffredi S K, Warén A, Orphan V J, et al. Novel forms of structural integration between microbes and a hydrothermal vent gastropod from the Indian Ocean. *Appl Environ Microbiol*, 2004, 70: 3082–3090
- 61 Suzuki Y, Kopp R E, Kogure T, et al. Sclerite formation in the hydrothermal-vent “scaly-foot” gastropod—possible control of iron sulfide biomineralization by the animal. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 242: 39–50
- 62 Okada S, Chen C, Watsuji T, et al. The making of natural iron sulfide nanoparticles in a hot vent snail. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 20376–20381
- 63 Fortin D, Ferris F G, Scott S D. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the Northeast Pacific Ocean. *Am Miner*, 1998, 83: 1399–1408
- 64 Peng X T, Zhou H Y, Yao H Q, et al. Microbe-related precipitation of iron and silica in the Edmond deep-sea hydrothermal vent field on the Central Indian Ridge. *Chin Sci Bull*, 2007, 52: 3233–3238
- 65 Peng X, Zhou H, Li J, et al. Intracellular and extracellular mineralization of a microbial community in the Edmond deep-sea vent field environment. *Sediment Geol*, 2010, 229: 193–206
- 66 Sun Z, Zhou H, Glasby G P, et al. Mineralogical characterization and formation of Fe-Si oxyhydroxide deposits from modern seafloor hydrothermal vents. *Am Miner*, 2013, 98: 85–97
- 67 Sun Z L, Li J, Sun Z X, et al. Formation mechanism of biogenic Fe-Si oxide deposits in seafloor hydrothermal systems (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2010, 25: 1325–1336 [孙治雷, 李军, 孙致学, 等. 热液喷口系统中Fe-Si氧化物沉淀体的形成及微生物的作用. *地球科学进展*, 2010, 25: 1325–1336]
- 68 Fortin D, Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Sci Rev*, 2005, 72: 1–19
- 69 Toner B M, Santelli C M, Marcus M A, et al. Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents: Juan de Fuca Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 388–403
- 70 Chen S, Peng X, Zhou H, et al. Iron oxidizing bacteria and its biomineralization in deep-sea hydrothermal environment (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2010, 25: 746–752 [陈顺, 彭晓彤, 周怀阳, 等. 深海热液环境中的铁氧化菌及其矿化. *地球科学进展*, 2010, 25: 746–752]
- 71 Emerson D, Moyer C L. Neutrophilic Fe-oxidizing bacteria are abundant at the Loihi seamount hydrothermal vents and play a major role in Fe oxide deposition. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68: 3085–3093
- 72 Ueshima M, Tazaki K. Possible role of microbial polysaccharides in nontronite formation. *Clays Clay Miner*, 2001, 49: 292–299
- 73 Kennedy C B, Scott S D, Ferris F G. Characterization of bacteriogenic iron oxide deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, Northeast Pacific Ocean. *Geomicrobiol J*, 2003, 20: 199–214

- 74 Johannessen K C, McLoughlin N, Vullum P E, et al. On the biogenicity of Fe-oxyhydroxide filaments in silicified low-temperature hydrothermal deposits: implications for the identification of Fe-oxidizing bacteria in the rock record. *Geobiology*, 2020, 18: 31–53
- 75 Sun Z, Li J, Huang W, et al. Generation of hydrothermal Fe-Si oxyhydroxide deposit on the Southwest Indian Ridge and its implication for the origin of ancient banded iron formations. *J Geophys Res-BioGeosci*, 2015, 120: 187–203
- 76 Ta K, Wu Z, Peng X, et al. Formation and origin of Fe–Si oxyhydroxide deposits at the ultra-slow spreading Southwest Indian Ridge. *Deep Sea Res Part I-Oceanogr Res Papers*, 2021, 170: 103491
- 77 Ta K, Chen S, Du M, et al. Iron oxides (oxyhydroxides) associated with biogenic iron-organic framework structures in deep-sea hydrothermal vents of the Indian Ocean. *Chem Geol*, 2024, 650: 121980
- 78 Sun Z, He Y, Li J, et al. The recent progress of submarine hydrothermal biomineralization (in Chinese). *Mar Geol Quaternary Geol*, 2011, 31: 123–132 [孙治雷, 何拥军, 李军, 等. 洋底热液喷口系统的微生物成矿研究进展. 海洋地质与第四纪地质, 2011, 31: 123–132]
- 79 Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2004, 32: 287–328
- 80 Tebo B M, Johnson H A, McCarthy J K, et al. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends Microbiol*, 2005, 13: 421–428
- 81 Templeton A S, Staudigel H, Tebo B M. Diverse Mn(II)-oxidizing bacteria isolated from submarine basalts at Loihi seamount. *Geomicrobiol J*, 2005, 22: 127–139
- 82 Templeton A S, Knowles E J, Eldridge D L, et al. A seafloor microbial biome hosted within incipient ferromanganese crusts. *Nat Geosci*, 2009, 2: 872–876
- 83 Buatier M D, Guillaume D, Wheat C G, et al. Mineralogical characterization and genesis of hydrothermal Mn oxides from the flank of the Juan the Fuca Ridge. *Am Miner*, 2004, 89: 1807–1815
- 84 Learman D R, Wankel S D, Webb S M, et al. Coupled biotic–abiotic Mn(II) oxidation pathway mediates the formation and structural evolution of biogenic Mn oxides. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 6048–6063
- 85 Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles. *Elements*, 2005, 1: 223–226
- 86 McLoughlin N, Wacey D, Kruber C, et al. A combined TEM and NanoSIMS study of endolithic microfossils in altered seafloor basalt. *Chem Geol*, 2011, 289: 154–162
- 87 Peng X, Ta K, Chen S, et al. Coexistence of Fe(II)-and Mn(II)-oxidizing bacteria govern the formation of deep-sea umber deposits. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 169: 200–216
- 88 Cowen J P, Massoth G J, Baker E T. Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid-to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, 1986, 322: 169–171
- 89 Dick G J, Clement B G, Webb S M, et al. Enzymatic microbial Mn(II) oxidation and Mn biooxide production in the Guaymas Basin deep-sea hydrothermal plume. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 6517–6530
- 90 Taitel-Goldman N, Ezersky V, Mogilyanski D. High-resolution transmission electron microscopy study of Fe-Mn oxides in the hydrothermal sediments of the Red Sea Deeps system. *Clays Clay Miner*, 2009, 57: 465–475
- 91 Dong H, Jaisi D P, Kim J, et al. Microbe-clay mineral interactions. *Am Miner*, 2009, 94: 1505–1519
- 92 Cuadros J, Michalski J R, Dekov V, et al. Crystal-chemistry of interstratified Mg/Fe-clay minerals from seafloor hydrothermal sites. *Chem Geol*, 2013, 360–361: 142–158
- 93 Severmann S, Mills R A, Palmer M R, et al. The origin of clay minerals in active and relict hydrothermal deposits. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 73–88
- 94 Ta K, Peng X, Chen S, et al. Hydrothermal nontronite formation associated with microbes from low-temperature diffuse hydrothermal vents at the South Mid-Atlantic Ridge. *J Geophys Res-BioGeosci*, 2017, 122: 2375–2392
- 95 Sun Z, Zhou H, Glasby G P, et al. Formation of Fe–Mn–Si oxide and nontronite deposits in hydrothermal fields on the Valu Fa Ridge, Lau Basin. *J Asian Earth Sci*, 2012, 43: 64–76
- 96 Bogdanov Y A, Lisitzin A P, Binns R A, et al. Low-temperature hydrothermal deposits of Franklin Seamount, Woodlark Basin, Papua New Guinea. *Mar Geol*, 1997, 142: 99–117
- 97 Dekov V M, Kamenov G D, Stummeyer J, et al. Hydrothermal nontronite formation at Eolo Seamount (Aeolian volcanic arc, Tyrrhenian Sea). *Chem Geol*, 2007, 245: 103–119
- 98 Köhler B, Singer A, Stoffers P. Biogenic nontronite from marine white smoker chimneys. *Clays Clay Miner*, 1994, 42: 689–701
- 99 Haymon R M, Kastner M. The formation of high-temperature clay minerals from basalt alteration during hydrothermal discharge on the East Pacific Rise axis at 21°N. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1933–1939
- 100 Tazaki K, Fyfe W S. Microbial green marine clay from Izu-Bonin (west Pacific) deep-sea sediments. *Chem Geol*, 1992, 102: 105–118
- 101 Geptner A, Kristmannsdóttir H, Kristjansson J, et al. Biogenic saponite from an active submarine Hot Spring, Iceland. *Clays Clay Miner*, 2002, 50: 174–185

- 102 Ivarsson M, Lindblom S, Broman C, et al. Fossilized microorganisms associated with zeolite-carbonate interfaces in sub-seafloor hydrothermal environments. *Geobiology*, 2008, 6: 155–170
- 103 Knowles E, Wirth R, Templeton A. A comparative analysis of potential biosignatures in basalt glass by FIB-TEM. *Chem Geol*, 2012, 330–331: 165–175
- 104 Giorgetti G, Monecke T, Kleeberg R, et al. Low-temperature hydrothermal alteration of silicic glass at the Pacmanus hydrothermal vent field, Manus Basin: an XRD, SEM and AEM-TEM study. *Clays Clay Miner*, 2006, 54: 240–251
- 105 Monecke T, Giorgetti G, Scholtysek O, et al. Textural and mineralogical changes associated with the incipient hydrothermal alteration of glassy dacite at the submarine PACMANUS hydrothermal system, eastern Manus Basin. *J Volcanol Geotherm Res*, 2007, 160: 23–41
- 106 Hu Q, Yang B, Liu J, et al. Geochemical and mineral composition characteristics of hydrothermal-related clay-sized surface sediments from southern Mid-Atlantic Ridge: implications for hydrothermal depositional environment. *Ore Geol Rev*, 2023, 162: 105674
- 107 Taylor C D, Wirsén C O, Gaillardet F. Rapid microbial production of filamentous sulfur mats at hydrothermal vents. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65: 2253–2255
- 108 Taylor C D, Wirsén C O. Microbiology and ecology of filamentous sulfur formation. *Science*, 1997, 277: 1483–1485
- 109 Edwards K J, McCollom T M, Konishi H, et al. Seafloor bioalteration of sulfide minerals: results from *in situ* incubation studies. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 2843–2856
- 110 Glynn S, Mills R, Palmer M, et al. The role of prokaryotes in supergene alteration of submarine hydrothermal sulfides. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 244: 170–185
- 111 Sun Z L, Dou Z Y, Huang W, et al. Key issues for microbial weathering study in modern submarine hydrothermal sulfides (in Chinese). *Mar Geol Quat Geol*, 2014, 34: 65–74 [孙治雷, 窦振亚, 黄威, 等. 现代海底热液硫化物矿体微生物风化的几个重要研究方向. *海洋地质与第四纪地质*, 2014, 34: 65–74]
- 112 Runge E A, Mansor M, Kappler A, et al. Microbial biosignatures in ancient deep-sea hydrothermal sulfides. *Geobiology*, 2023, 21: 355–377
- 113 Foriel J, Philippot P, Susini J, et al. High-resolution imaging of sulfur oxidation states, trace elements, and organic molecules distribution in individual microfossils and contemporary microbial filaments | Associate editor: n. E. Ostrom. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 1561–1569
- 114 Hu S Y, Barnes S J, Pagès A, et al. Life on the edge: microbial biomineralization in an arsenic-and lead-rich deep-sea hydrothermal vent. *Chem Geol*, 2020, 533: 119438
- 115 Takamiya H, Kouduka M, Furutani H, et al. Copper-nanocoated ultra-small cells in grain boundaries inside an extinct vent chimney. *Front Microbiol*, 2022, 13: 864205
- 116 Zierenberg R A, Schiffman P. Microbial control of silver mineralization at a sea-floor hydrothermal site on the northern Gorda Ridge. *Nature*, 1990, 348: 155–157
- 117 Rasmussen B. Filamentous microfossils in a 3,235-million-year-old volcanogenic massive sulphide deposit. *Nature*, 2000, 405: 676–679
- 118 Wacey D, Saunders M, Cliff J, et al. Geochemistry and nano-structure of a putative ~3240 million-year-old black smoker biota, Sulphur Springs Group, Western Australia. *Precambrian Res*, 2014, 249: 1–12
- 119 Baumgartner R J, Teece B L, Rasmussen B, et al. Exceptional preservation of organic matter and iron-organic colloidal mineralization in hydrothermal black smoker-type sulfide mineralization from the Paleoproterozoic seafloor. *Chem Geol*, 2023, 618: 121296
- 120 Kishida K, Sohrin Y, Okamura K, et al. Tungsten enriched in submarine hydrothermal fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 819–827

Summary for “纳米地质学在海底热液成矿作用研究中的应用”

Applications of nanogeology to submarine hydrothermal mineralization

Zhongwei Wu^{1,2}, Xiaoming Sun^{1,3*} & Yan Wang⁴¹ School of Earth Sciences and Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Geodynamics and Geohazards, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China² School of Jewelry and Art Design, Guangxi Autonomous Region-Level Gemstone Experimental Teaching Center, Wuzhou University, Wuzhou 543002, China³ School of Marine Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Marine Resources and Coastal Engineering, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China⁴ South China Sea Development Research Institute, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510300, China* Corresponding author, E-mail: ceessxm@mail.sysu.edu.cn

Modern submarine hydrothermal mineralization represents one of the most dynamic frontiers in contemporary geoscience research. Over the past few decades, seafloor massive sulfide (SMS) deposits discovered along mid-ocean ridges, back-arc basins, and arc volcanoes have attracted increasing attention due to their enrichment in a variety of ore-forming elements, particularly precious and critical metals such as gold and silver. However, the occurrences of these metals are often highly complex, with uneven spatial distributions and ultrafine grain sizes. They typically exist in “invisible” forms—such as nanoscale inclusions, lattice-bound states, and metastable submicroscopic particles—rather than as discrete mineral grains. These features make it difficult to constrain their geochemical behavior and enrichment mechanisms using conventional petrographic and bulk geochemical analyses. In this context, nanogeology and advanced *in-situ* microanalytical techniques have emerged as essential tools to decipher ore-forming processes at the nanoscale. Recent studies employing high-resolution methods such as transmission electron microscopy (TEM), focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM), and nanoscale secondary ion mass spectrometry (NanoSIMS) have provided novel insights into the mineralization characteristics of these metals in submarine hydrothermal systems. For instance, gold has been shown to occur in colloidal or nanoparticulate phases within hydrothermal fluids, where physicochemical processes such as vent fluid-seawater mixing, cooling, and boiling promote colloid flocculation and coprecipitation with sulfide minerals. Subsequent recrystallization, secondary enrichment, or even remobilization may further modify their distribution patterns, which are strongly influenced by the crystallographic structures and microtextures of host minerals such as sphalerite and sulfosalts, as well as by the multistage evolution of hydrothermal fluids. Moreover, microorganisms also play indispensable roles in the alteration and transformation of hydrothermal precipitates through nanoscale biomineralization pathways. These include redox cycling, extracellular mineral precipitation, and dissolution-reprecipitation reactions, which collectively promote the formation of Fe-Mn oxyhydroxides, biogenic clay minerals (e.g., nontronite), and other authigenic phases during supergene weathering of massive sulfide deposits. Ultrastructural evidence from vent fauna (e.g., scaly-foot gastropods) further demonstrates that biological mediation can facilitate the nucleation and growth of iron sulfide nanoparticles at low temperatures, providing a unique perspective on the biogeochemical coupling of life and mineralization in extreme environments. In summary, this review synthesizes recent progress in the application of nanogeology to submarine hydrothermal mineralization from four major perspectives: (1) evidence that gold, pyrite, and other sulfides can migrate and participate in nanoparticulate form within SMS deposits; (2) constraints on the nanoscale occurrence modes of trace elements (such as precious and critical metals) in ore minerals; (3) identification of ultrastructural features of polymetallic sulfides and their metallogenic implications; and (4) elucidation of microbial mediation in hydrothermal mineralization processes at the nanoscale. By systematically integrating mineralogical, geochemical, and microbiological evidence, this review emphasizes the pivotal role of nanogeological tools in advancing our mechanistic understanding of seafloor hydrothermal metallogenesis. Looking ahead, future research should focus on developing quantitative nanoscale analytical protocols, integrating multiscale datasets from field, experimental, and modeling studies, and clarifying the multistage evolution of ore-forming fluids. Particular attention should also be given to the nanoscale coupling between microbial activity, mineral surfaces, and hydrothermal fluid chemistry. Such efforts will not only deepen our knowledge of ore-forming processes in modern seafloor hydrothermal systems but also provide a robust framework for reconstructing the genesis of ancient land-based volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits. Ultimately, these advances will contribute to refined metallogenic models and offer a micro-to-nanoscale foundation for the sustainable exploration and assessment of deep-sea mineral resources.

nanogeology, submarine hydrothermal mineralization, nanoparticles, precious-metal mineralization, microbial mineralization

doi: [10.1360/CSB-2025-0291](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0291)