中国科学: 地球科学 2021 年 第 51 卷 第 9 期: 1477 ~ 1488
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

岩浆熔/流体中金的溶解度: 高温高压实验研究进展

刘星成[1,2,3*], 许婷[1,2,3], 熊小林[1,2,3], 李立[1,2], 李建威[4]

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640;
3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;
4. 中国地质大学资源学院, 武汉 430074
* 通讯作者, E-mail: liuxingcheng@gig.ac.cn

收稿日期: 2020-10-23; 收修改稿日期: 2021-04-30; 接受日期: 2021-05-10; 网络版发表日期: 2021-06-25
国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0600104)、国家自然科学基金项目(批准号: 41573053)和中国科学院青年创新促进会项目(编号: 2019344)资助

摘要 岩浆熔/流体中金的溶解度制约着岩浆-热液型金矿床成矿过程中金的富集和迁移. 大型金矿床需要巨量的金从上地幔-下地壳源区向浅部地壳迁移, 岩浆与热液中高的金溶解度有助于源区形成富金的岩浆并有效运移. 本文系统梳理了金在岩浆和热液流体中的络合形式以及金在岩浆熔体与流体间的分配行为及影响因素, 结合最新高温高压实验研究, 阐述了温度、压力、氧逸度、硫逸度、熔体组成与挥发分(水、二氧化碳、氯、硫)对岩浆中金溶解度的影响. 本文强调岩浆中金的溶解度主要受控于岩浆中的挥发分: 岩浆中还原性硫(S^{2-}和HS^{-})的含量越高, 金溶解度越高. 在高温、高压、富水及中等氧逸度条件下, 岩浆可以溶解更多还原性的硫, 因而提高了岩浆运移金的能力. 如果华北金矿床成矿元素来源于幔源熔/流体, 那么从巨量金运移的角度, 可以限定深部富金岩浆产生于中等氧逸度(S^{2-}与S^{6+}共存)的富水条件. 早白垩世古太平洋滞留板片脱水交代上覆大地幔楔, 不仅造成了华北克拉通减薄, 也创造了有利于巨量金迁移的物理化学条件.

关键词 岩浆-热液型金矿床, 金溶解度, 硫溶解度, 挥发分, 高温高压实验

1 引言

金是重要的战略储备, 长期以来受到矿床学家广泛关注. 金矿床类型多样, 其中一部分产于造山型金矿床, 这些金矿床的形成与岩浆活动并无直接关系(Mao等, 2002; Chen等, 2009; Groves和Santosh, 2016), 而另一些金矿床类型如斑岩型金铜矿床、浅成低温热液型金矿床、VMS富金铜矿床和卡林型金矿床等与岩浆活动的关系密切(Walshe和Cleverley, 2009; Heinrich和Candela, 2014; 朱日祥等, 2015). 其中岩浆-热液型金矿床成矿过程中, 需要岩浆和后续出溶流体将深部源区巨量的金运移到浅部成矿. 具体而言, 与成矿相关的岩浆过程中, 金等成矿物质需要随岩浆从交代岩石圈地幔抽离, 并穿过壳幔边界, 向上侵位并经历复杂的岩浆和热液演化, 最终形成含金流体, 在有利的构造部位沉淀成矿. 在此过程中, 富挥发分岩浆中

中文引用格式: 刘星成, 许婷, 熊小林, 李立, 李建威. 2021. 岩浆熔/流体中金的溶解度: 高温高压实验研究进展. 中国科学: 地球科学, 51(9): 1477–1488, doi: 10.1360/SSTe-2020-0295
英文引用格式: Liu X, Xu T, Xiong X, Li L, Li J. 2021. Gold solubility in silicate melts and fluids: Advances from high-pressure and high-temperature experiments. Science China Earth Sciences, 64(9): 1481–1491, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9788-0

© 2021 《中国科学》杂志社

金的溶解度控制着金的运移, 即高的金溶解度将有利于巨量的金搬运成矿. 此外, 岩浆中高的金溶解度将降低金在硫化物与岩浆之间的分配系数(Li等, 2019), 有利于在源区形成富金岩浆. 岩浆熔/流体中金的溶解度制约着成矿过程中金的富集和迁移, 因而厘清控制岩浆(硅酸盐熔体)与流体中金溶解度的物理化学因素, 有助于理解富金岩浆的形成与运移的有利条件. 随着LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子体质谱)测试技术的进步, 实验产物中微区痕量金的准确测定成为可能, 因而近年来前人开展了大量高温高压实验, 研究岩浆熔/流体中金的溶解度及分配行为(Borisov和Palme, 1996; Loucks和Mavrogenes, 1999; Frank等, 2002; Hanley等, 2005; Simon等, 2005, 2007; Bell等, 2009, 2011; Botcharnikov等, 2010, 2011; Jégo等, 2010, 2016; Zajacz等, 2010, 2012, 2013; Jégo和Pichavant, 2012; Li和Audétat, 2013; Li等, 2019; Pokrovski等, 2015; Brenan等, 2016; Sullivan等, 2018; Audétat, 2019). 本文将系统梳理岩浆熔/流中金的溶解度高温高压实验研究进展, 结合最新实验数据, 分别探讨温度、压力、氧逸度(fO_2)、硫逸度(fS_2)和岩浆成分(包括挥发分)等物理化学变量对岩浆中金溶解度的影响, 总结富金岩浆产生的有利物理化学条件, 为岩浆-热液型金矿成因, 特别是克拉通破坏型金矿成因提供实验约束.

2 流体中金的地球化学行为

前人对流体中金的价态、络合形式以及地球化学行为研究较多, 特别是原位观察的成果基本都来自于流体的相关研究. 岩浆-热液矿床成矿过程中, 岩浆上升减压作用和结晶分异作用都会导致流体从岩浆中出溶. 理解流体中金的地球化学行为有助于理解岩浆中金的溶解度控制因素. 因此, 本文首先梳理金在流体中的价态、络合形式以及岩浆热液流体对金的萃取及富集和迁移作用.

2.1 流体中金的价态与络合形式

金常见价态为Au^0、Au^{1+}和Au^{3+}. 自然金(Au^0)非常稳定, 通常不与酸碱反应,可以长期稳定存在. 但Au^0可以被硝酸等强氧化剂氧化, 形成Au^{3+}, 因而Au^0可以溶于王水中(硝酸与盐酸混合物, 摩尔比例为1:3): Au^0被氧化为Au^{3+}后与氯结合, 形成$AuCl_4^-$. 岩浆热液系统中, 金主要以Au^{1+}形式存在(Pokrovski等, 2009, 2015; Seward等, 2014; Brugger等, 2016; Sullivan等, 2018).

根据Pearson(1963)的软硬酸碱理论, 电子接收者为酸; 反之, 电子贡献者为碱. 其中Au^+和Au^{3+}属于软酸(soft ion), 更易与软碱(soft ligand)结合. 室温条件下, Au^+更易与HS^-、$S_2O_3^{2-}$、CN^-和SCN^-形成稳定的络合物(Williams-Jones等, 2009). 由于Au^{1+}和Au^{3+}在纯水中并不稳定, 流体中的金主要与氯和硫形成络合物运移(Williams-Jones等, 2009; Heinrich和Candela, 2014; Liu等, 2014; Seward等, 2014; Pokrovski等, 2015). 如表1所示, 当温度小于350℃时, 金最重要的配体(ligand)为HS^-(Seward, 1973; Williams-Jones等, 2009). 如果温度进一步升高, 那么H_2O的介电常数将降低, 有利于静电作用, 从而使Au^+可以与更硬一些的碱, 如Cl^-和OH^-结合. 成矿过程中的热液阶段(~<600℃), 在中酸性条件下, 金主要与HS^-形成络合物运移(Williams-Jones等, 2009; Seward等, 2014). 同步辐射X射线原位吸收光谱(XANES)的研究也表明, $Au(HS)_2^-$是中性含硫热液流体中最主要的络合物(Pokrovski等, 2009).

由于电荷平衡作用, 盐度高(富氯)的流体通常也是酸性的流体(Heinrich和Candela, 2014). 在酸性含硫流体中, 由于pH降低, HS^-稳定性下降, 虽然可以形成$AuHS^0$, 但是在热液中金溶解度会降低(Pokrovski等, 2009). 因而在酸性条件(和氧化条件)下, $AuCl_2^-$在流体中占主导(如大部分铜-金斑岩型矿床系统)(Heinrich和Candela, 2014; Pokrovski等, 2015); 但实验研究表明, 高温高压条件下(例如温度为1000℃, 压力为150MPa), HS^-也可能取代Cl^-, 成为流体中金的最重要络合物(Zajacz等, 2010). 这些热液中稳定的金络合物, 可能也在岩浆体系中扮演重要角色, 尽管目前还没有获得可靠的原位观察证据.

成矿热液中, 除了Cl^-和HS^-与金形成络合物, S_3^-近些年也被认为是高温高压条件下(200~700℃; ~3.0GPa)运移金的重要络合物(Pokrovski和Dubrovinsky, 2011; Pokrovski等, 2015). S_3^-具有以下特征: (1) 流体中更高的溶解度(>1000ppm, 1ppm=1mg kg^{-1}); (2) 存在于弱酸性到中性条件(pH=3~7); (3) 稳定于S^{2-}或SO_2与HS^-共存的氧逸度条件(Pokrovski等, 2015). 由于冷却过程中, S_3^-会分解成S^{2-}和S^{6+}, 因而目前只在金刚石压腔原位高压实验中, 才能探测到流体中存在S_3^-(Pok-

表 1　金在热液中的络合形式

热液温度	酸性条件	中酸性条件
<350℃	AuHS	$Au(HS)_2^-$
350~600℃	$AuCl_2^-$	$Au(HS)_2^-$, ± $Au(HS)S_3^-$, ± AuOH

rovski和Dubrovinsky, 2011; Colin等, 2020), 目前还没有证据证实S_3^-也能稳定存在于高温的岩浆体系中. 硫属于变价元素, 不同氧逸度条件下, 在流体中呈现不同价态. 例如与俯冲板片流体相关的构造背景下, 形成的熔流体通常偏氧化, 意味着+4价的硫(SO_2)可能比−2价的硫(H_2S)更稳定. 氧化条件的高温岩浆-热液系统中, 除了S^{2-}以外, S^{4+}(SO_2或者HSO_3^-和SO_3^{2-})也可能与金络合, 影响金的搬运. 因为高温条件下, SO_2比H_2S更"硬", 更易与金结合(Pokrovski等, 2009). 不过目前还没有直接的证据(例如同步辐射吸收光谱)支持S^{4+}与金的络合物的存在(von der Heyden, 2020). 需要注意的是, 很多金矿床的流体包裹体中通常也含有一定量的CO_2. 一般认为这些CO_2不会直接与金结合形成络合物, 而可能是控制流体pH以及影响流体出溶深度(Pokrovski等, 2013; Bodnar等, 2014). 综上所述, 流体中金的行为由挥发分主导(主要为氯和硫), 但不同温度、压力、氧逸度和酸碱条件下, 流体中金的络合物有所不同.

2.2　流体中金的溶解度与流体/熔体分配

在浅部地壳(<150MPa, 约6km)被捕获的流体包裹体, 按盐度可以分为中低盐度、低密度的蒸汽相(H_2O±HCl±H_2S±CO_2)和高盐度、高密度的卤水相(H_2O-NaCl±KCl)(Loucks和Mavrogenes, 1999; Pettke等, 2012; Pokrovski等, 2013; Heinrich和Candela, 2014; Audétat, 2019). 在蒸汽相和卤水相共存的情况下, 金更倾向进入高盐度的卤水相(分配系数见表2). 如Simon等(2005)高温高压实验研究了温度为800℃、压力为110~145MPa条件下, NaCl-KCl-$FeCl_2$-HCl-H_2O体系中金在流体和硅酸盐熔体间的分配系数(D_{Au}), 获得了$D_{Au}^{蒸汽相/硅酸盐熔体}$=8~72和$D_{Au}^{卤水相/硅酸盐熔体}$=56~100. 随着蒸汽相盐度增加, $D_{Au}^{蒸汽相/卤水相}$从0.21增加到0.72. 但是金与铜不同, 流体氯含量进一步升高, 金含量并未相应升高. 例如, 在不含硫但富氯(NaCl=20~70wt%)的实验中, 150MPa和600~800℃条件下, 随着Cl^-含量(盐度)增加, 金在流体中的溶解度反而从几千ppm降低到几ppm(Hanley等, 2005). 除了成分, 温度也会影响金在流体中的溶解度. 在无硫富氯的热液中, 盐度不变的情况下, 温度每增加100℃, 金的溶解度可以升高一个数量级(Hanley等, 2005).

与金矿床成矿相关的流体中, 除了氯, 通常还含有硫(Seo等, 2009; Seward等, 2014), 包括前面提到的HS^-同样是金重要的络合物. Loucks和Mavrogenes (1999)通过合成流体包裹体(合成条件为550~725℃、100~400MPa), 发现含氯流体中, 金的溶解度随着流体中H_2S逸度增加而升高, 揭示HS^-与金的络合作用. 不过其他研究认为流体中金含量随硫含量增加而升高可能与S_3^-相关(Pokrovski等, 2015). 相反, 也有实验发现800℃、120MPa条件下硫并不影响金在低盐度气相流体(2wt% NaCl)与流纹质硅酸盐熔体间的分配: 含硫体系中, $D_{Au}^{流体/硅酸盐熔体}$=12±0.3; 不含硫体系中, $D_{Au}^{流体/硅酸盐熔体}$=15±2.5(Simon等, 2007). 似乎流体中硫对于金溶解与分配行为的作用远小于氯的作用(表2). 需要注意的是, 由于硫是变价元素, 其价态受氧逸度控制. 还原条件下, 硫为S^{2-}; 氧化条件下为S^{6+}, S_3^-稳定于中间氧逸度. 其中S^{6+}不与金络合, 而这些含硫低盐度的实验基本上都是Ni-NiO氧逸度范围, 即主要为S^{2-}稳定的氧逸度范围, 因此S_3^-对$D_{Au}^{流体/硅酸盐熔体}$的影响并没有得到很好的限定. 此外, 目前大于0.5GPa条件下, $D_{Au}^{流体/硅酸盐熔体}$仍然较为匮乏, 因而深部流体出溶萃取

表 2　金在流体与硅酸盐熔体间的分配系数[a)]

实验初始物	压力(GPa)	温度(℃)	氧逸度(ΔFMQ)	硫逸度($\log fS_2$)	$D_{Au}^{蒸汽相/硅酸盐熔体}$	$D_{Au}^{卤水相/硅酸盐熔体}$	参考文献
人造花岗岩*	0.1~0.15	800	0.8	–	8~72	56~100	Simon等, 2005
人造花岗岩**	0.12	800	0.8	−3	12±0.3	–	Simon等, 2007
人造花岗岩*	0.12	800	0.8	–	15±2.5	–	Simon等, 2007

a) *, 含氯不含硫体系; **, 含氯含硫体系

效率并不清楚.

3 岩浆中金的溶解度

岩浆-热液型矿床中金和铜等成矿元素与流体通常来源于幔源基性岩浆(Mungall, 2002; Audétat和Simon, 2012; Richards, 2015; 朱日祥等, 2015; Wang等, 2020, 2021). 金在地壳中的丰度为3ppb(1ppb=1μg kg^{-1}), 在地幔源区含量为1~2ppb(Wang等, 2020, 2021). 要达到金矿中3~30ppm的品位(Yang等, 2003), 需要超过1000倍的富集. 根据前面提到的$D_{Au}^{流体/硅酸盐熔体}$, 通过岩浆热液出溶的萃取过程, 大致只能将金含量提高1~2个数量级, 意味着相对于地幔源区, 岩浆中的金含量也需要先富集1~2个数量级.

作为亲硫元素, 金在硅酸盐矿物和铁钛氧化物中溶解度很低(1000℃时橄榄石与单斜辉石中溶解度小于0.1ppm; 800℃时, 磁铁矿中溶解度约2ppm), 因而金在源区主要赋存在硫化物中(Simon等, 2003; Bell等, 2011; Kiseeva等, 2017; Li等, 2019). 如果源区部分熔融过程或者上侵岩浆结晶分异过程存在硫化物残留, 如何提高金在岩浆中的溶解度形成富金岩浆可能就是成矿与否的关键.

近年来前人做了大量实验地球化学的工作, 研究富金岩浆产生的有利条件(Borisov和Palme, 1996; Frank等, 2002; Simon等, 2005, 2007; Bell等, 2009, 2011; Botcharnikov等, 2010, 2011; Jégo等, 2010, 2016; Zajacz等, 2010, 2012, 2013; Jégo和Pichavant, 2012; Li和Audétat, 2013; Li等, 2019; Brenan等, 2016; Sullivan等, 2018). 但前人实验中多为上地壳压力条件(<0.4GPa), 下地壳条件高压实验有限(前人实验条件与结果总结请见表3.). 因此, 本文将结合作者开展的下地壳条件下高温高压实验结果(1.0GPa、950℃; 实验描述见网络版附录, http://earthcn.scichina.com), 系统剖析温度、压力、熔体成分、氧逸度、硫逸度和挥发分对岩浆中金溶解度的影响.

3.1 温度和压力的影响

如果不考虑挥发分的影响, 温度和压力对于岩浆中金溶解度的影响有限(Zajacz等, 2013; Brenan等, 2016). 高温高压实验研究表明, 升高温度可以提高岩浆中金的溶解度(图1). 具体而言, 流纹质硅酸盐熔体温度从800℃升高到1000℃, 金溶解度将升高1~2个数量级(Zajacz等, 2013). 与温度相比, 压力作用小很多, 前人0.1MPa到18GPa的实验结果显示, 压力变化对于金溶解度的影响几乎可以忽略(Brenan等, 2016). 但与岩浆-热液矿床相关的岩浆通常是富挥发分的, 并且温度和压力对于岩浆中挥发分的溶解度影响很大. 因此理解岩浆中金的溶解度与温度和压力的关系, 需要考虑挥发分的作用(见3.4节讨论).

3.2 硅酸盐熔体成分的影响

对于不含挥发分体系而言(200 MPa, 1000~1030℃, fO_2=FMQ, FMQ为铁橄榄石-磁铁矿-石英氧逸度缓冲对), 岩浆中金的溶解度很低且硅酸盐熔体成分影响微弱: 在玄武质、安山质和英安质熔体中溶解度分别为(56±12)ppb、(70±18)ppb和(31±7)ppb (Zajacz等, 2013). 此外金的溶解度随着硅酸盐熔体聚合程度的降低(NBO/T增高, 即造网离子硅、铝和Fe^{3+}含量降低)和铝饱和度指数的降低而升高(Zajacz等, 2013). 需要指出的是, 与金矿床相关的成矿岩浆通常也富碱(钠和钾)(Mungall, 2002; Yang等, 2003; Richards, 2015). 尽管我们的实验产物硅酸盐熔体含有高达13~16wt%的钾, 但相对于前人实验产物中玄武质到流纹质熔体成分, 熔体中金的溶解度并没有明显升高. 这表明硅酸盐熔体成分本身影响有限, 也就是岩浆是否富碱并不直接影响金的溶解度与岩浆运移金的能力. 这可能意味着富钾岩浆与富金岩浆的相关性与碱金属含量无直接关系, 更可能是因为富碱岩浆的产生受源区的部分熔融程度和挥发分含量影响, 而后者才是影响金溶解度的关键. 因而岩浆-热液型矿床成矿过程中, 岩浆演化伴随的温度、压力和熔体成分变化对岩浆中挥发分的溶解度影响更大, 对金的溶解度直接影响较小.

3.3 氧逸度的影响

研究表明岩浆中金主要为+1价, 并且可以以氧化物的形式($AuO_{0.5}$)溶解于岩浆中(Brenan等, 2016; Sullivan等, 2018):

$$Au(金属)+0.25O_2(气体)=AuO_{0.5}(硅酸盐熔体). \quad (1)$$

从反应(1)可知, 氧逸度升高将增加熔体中$AuO_{0.5}$含量.

表 3　硅酸盐熔体中金的溶解度高温高压实验条件与结果总结[a)]

实验初始物	压力	温度(℃)	氧逸度(ΔFMQ)	硫逸度($\log f_{S_2}$)	熔体水含量(wt%)	熔体硫含量(ppm)	熔体氯含量(wt%)	熔体金含量(ppm)	参考文献
钙长石-透辉石玻璃	1atm	1300~1480	4.9~6.2	–	不含水	不含硫	不含氯	31.3~51.6	Borisov和Palme, 1996
钙长石-透辉石玻璃	1atm	1300~1480	−4.2~3.0	–	不含水	不含硫	不含氯	0.3~11.7	Borisov和Palme, 1996
人造花岗岩	0.1GPa	800	0.8	–	3.5~7.9	不含硫	0.07~0.29	~1	Frank等, 2002
人造花岗岩	0.1~0.15GPa	800	0.8	–	5.1~7.7	不含硫	0.2	~0.5	Simon等, 2005
人造花岗岩	0.12GPa	800	0.8	−3	5.1~6.2	164~189	0.1	0.36~1.1	Simon等, 2007
人造花岗岩	0.12GPa	800	0.8	–	5.5~6.5	不含硫	0.1	1.1~4.7	Simon等, 2007
人造花岗岩	0.15GPa	800	0.8	−5.16~−0.19	7.3~8.5	74~245	0.09~0.21	0.02~0.65	Bell等, 2009
流纹岩~玄武岩	0.2GPa	800~1030	0	−3.03~−1.74	5.9~7.3	115~670	不含氯	0.06~4.3	Zajacz等, 2013
流纹岩~玄武岩	0.2GPa	800~1030	0	–	4.8~7.6	不含硫	不含氯	0.02~0.13	Zajacz等, 2013
安山岩	0.2GPa	1000	0.2	–	5.5	不含硫	不含氯	0.04	Zajacz等, 2012
安山岩	0.2GPa	1000	−0.9~2.5	–	5.1~6.8	不含硫	0.5~12.3	0.04~0.24	Zajacz等, 2012
安山岩	0.2GPa	1000	−0.9~2.5	–	4.6~6.7	67~2019	不含氯	0.22~1.54	Zajacz等, 2012
安山岩	0.2GPa	1000	0.2~4.7	–	4.2~6.6	207~1915	1.8~12.9	0.65~4.57	Zajacz等, 2012
粗安岩	0.2GPa	1000	0.4~7.4	–	4.2~4.7	不含硫	不含氯	0.15~3.85	Sullivan等, 2018
粗安岩	0.2GPa	1000	0.4~7.4	–	4.7~4.8	不含硫	0.4	0.15~9.8	Sullivan等, 2018
粗安岩	0.2GPa	1000	0.4~2.5	–	4.1~5.1	170~3000	不含氯	0.31~0.56	Sullivan等, 2018
玄武岩	0.2GPa	1000	0	–	6.6~7.3	不含硫	1.2~1.9	0.1~0.49	Bell等, 2011
玄武岩	0.2GPa	1000	4	–	6.4~8.1	不含硫	1.2~2.1	0.64~4.9	Bell等, 2011
安山岩~玄武岩	0.2GPa	1050	−0.4~2.9	−0.69~1.97	2.6~4.7	390~6020	不含氯	0.25~7.97	Botcharnikov等, 2011
流纹英安岩~安山岩	0.2GPa	1050	0.8	–	5.8~6.8	不含硫	0.2~1.0	0.28~0.86	Botcharnikov等, 2010
流纹英安岩~安山岩	0.2GPa	1050	0.8	–	2.5~6.6	20~410	不含氯	0.24~2.47	Botcharnikov等, 2010
英安岩~闪长岩	0.4GPa	1000~1090	−1~3.2	–	4.1~9.2	不含硫	不含氯	0.03~0.24	Jégo等, 2010
英安岩~闪长岩	0.4GPa	995~1090	−0.4	–	5.9~8.0	548~957	不含氯	1.2~4.3	Jégo等, 2010
英安岩~闪长岩	0.4GPa	995~1000	−0.6~4.1	−3.76~3.16	3.4~8.0	256~2422	不含氯	0.25~5.16	Jégo和Pichavant, 2012
英安岩~闪长岩	0.9~1.4GPa	950~1000	0~0.8	–	5.4~11.7	不含硫	不含氯	0.07~0.23	Jégo等, 2016
英安岩~闪长岩	0.9~1.4GPa	975~1000	0~0.8	0.55~3.84	8.2~14.8	261~3865	不含氯	0.3~47	Jégo等, 2016
流纹岩~安山岩	0.5~3.0GPa	950~1040	−1.7~2.7	−2.17~2.08	0~12.3	48~5536	不含氯	0.01~11	Li等, 2019

a) Zajacz等(2012, 2013)实验所得为合金中金的溶解度(金的活度分别为0.99和0.98), 近似于纯金溶解度

在不含硫和氯等挥发分、温度压力不变的情况下, 只要氧逸度不低于FMQ−4, 那么岩浆中金的溶解度将随着氧逸度升高而增加(图1). 一个大气压、1480℃条件下, 氧逸度从FMQ−2升高到FMQ+2, 金在不含挥发分的玄武质熔体中的溶解度从1.4ppm增加到11ppm(Borisov和Palme, 1996). 类似的, 200MPa、1000℃情况下, 氧逸度从~FMQ升高到FMQ+7, 金在含水粗面安山质熔体中(不含硫与氯)的溶解度从0.1ppm增加到3.8ppm (Sullivan等, 2018). 显然, 对于成矿岩浆来说, 由于$AuO_{0.5}$相对较低的溶解度, 巨量金不可能主要通过氧化物的形式运移, 而应该是与挥发分中阴离子络合运移.

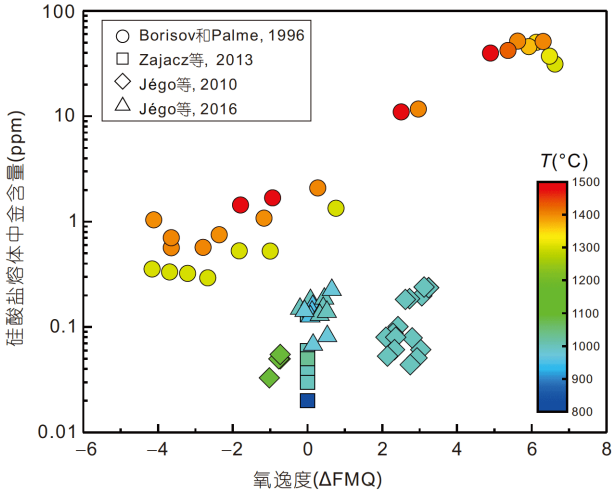

图 1　不含挥发分硅酸盐熔体中金的溶解度与氧逸度、温度间的关系

不含挥发分情况下, 金在硅酸盐熔体中主要以$AuO_{0.5}$形式存在, 因此相同温度下, 氧逸度越高, 金的溶解度也越高. 相同氧逸度条件下, 升高温度可以增加硅酸盐熔体中金的溶解度. 更多实验条件细节见表3

3.4　挥发分的影响

如表3所示, 相同温度、压力、熔体成分、氧逸度条件下, 挥发分的加入能显著提高岩浆中金的溶解度. 成矿岩浆中包含的挥发分包括水、硫、CO_2、氟和氯等(Audétat和Lowenstern, 2014). 与金在流体中行为类似, 金在岩浆中的溶解度主要受氯和硫两种挥发分的影响(Botcharnikov等, 2010; Zajacz等, 2010, 2012, 2013; Sullivan等, 2018):

$$\mathrm{Au(金属)+1/}x\mathrm{MeCl}_x\mathrm{(硅酸盐熔体)+0.25O_2(气体)=AuCl(硅酸盐熔体)+1/}x\mathrm{MeO}_{x/2}\mathrm{(硅酸盐熔体)}, \quad (2)$$

$$\mathrm{Au(金属)+FeS(硅酸盐熔体)+NaO_{0.5}(硅酸盐熔体)+0.25O_2(气体)=AuSNa(硅酸盐熔体)+FeO(硅酸盐熔体)}, \quad (3)$$

$$\mathrm{Au(金属)+FeS(硅酸盐熔体)+H_2O(硅酸盐熔体)=AuHS(硅酸盐熔体)+FeO(硅酸盐熔体)+0.5H_2(气体)}, \quad (4)$$

其中, Me是硅酸盐熔体中的变网金属; 反应(3)中Na也可以被K替代.

在含氯但不含硫的实验中, 金除了以$AuO_{0.5}$形式外, 还能以AuCl形式溶解(反应方程2); 如表3和图2所示, Cl的加入能提升金的溶解度. 研究表明体系中加入约0.4wt%氯时, 金的溶解度可增加1~2倍(Sullivan等, 2018). 我们部分实验中也加入了10~20wt%的氯化钠, 结果显示这些氯化钠的加入并没有显著增加金的溶解度(网络版附表1), 表明岩浆中的金与氯的络合十分有限, 远小于硫的影响.

相比于氯, 硫能显著增加金的溶解度(表3和图2). 所以近十年的高温高压实验研究中, 大量研究聚焦于岩浆熔体中硫对金溶解度的影响(Botcharnikov等, 2010, 2011; Jégo等, 2010, 2016; Zajacz等, 2010, 2012, 2013; Jégo和Pichavant, 2012; Li和Audétat, 2013; Sullivan等, 2018; Li等, 2019). 高温高压实验结果显示金溶解度随着硅酸盐熔体中还原性硫含量增加而增加, 但不同氧逸度条件下, 趋势有所差别(图3):

(1) 还原条件下(fO_2<~FMQ), 此时硅酸盐熔体中的硫均为还原性的硫(S^{2-}、HS^-)(Jugo等, 2010; Matjuschkin等, 2016; Nash等, 2019), 虽然硫溶解度不高, 但金的溶解度随硫的溶解度增加而增加, 显示还原性的硫与金的络合作用(反应方程3和4).

(2) 中等氧逸度条件下(fO_2=~FMQ+2), 此时硫溶解度远高于还原条件, 但金溶解度却没有同时大幅增加, 表明相对于还原条件, 中等氧逸度条件下硅酸盐熔体中增加的硫含量属于S^{6+}, 并不与金络合. 由于我们中等氧化实验中硫化物仍然稳定, 表明熔体中S^{2-}和S^{6+}共存. 因此基本上可以排除硅酸盐熔体中有S_3^-的存在, 因为并没有观察到金溶解度显著升高.

(3) 氧化条件下(fO_2=~FMQ+4.4), 由于氧逸度极高, 致使硫化物不稳定, 仅硫酸盐稳定. 此时硅酸盐熔体的硫含量虽然高, 但金的溶解度非常低, 与前人不含硫实验的金溶解度结果一致, 表明此时熔体中的硫全部为S^{6+}, 而金仅以$AuO_{0.5}$的形式溶解于熔体中(反应方程1).

前人实验研究表明硅酸盐熔体中金的溶解度可能受fS_2、fH_2S和fO_2控制(Botcharnikov等, 2011; Jégo和Pichavant, 2012; Jégo等, 2016). 实际上, 氧逸度与硫逸度的作用可以用硅酸盐熔体中还原性硫的含量解释. 因为熔体中还原性硫的含量除了受熔体的FeO含量影响外, 也受fS_2和fO_2控制. 如下列反应所示(Smythe等, 2017):

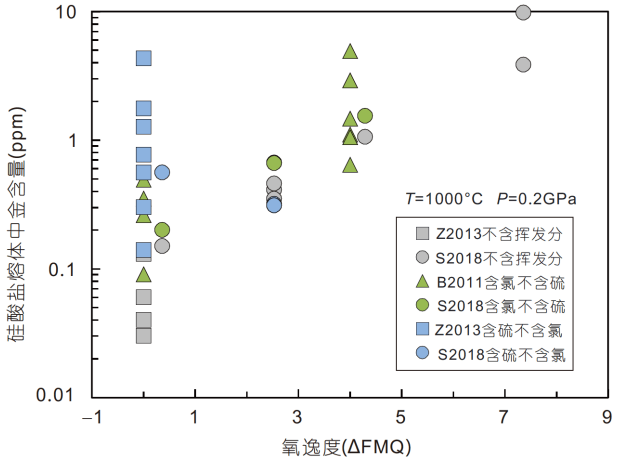

图 2　硅酸盐熔体中金的溶解度与氧逸度、挥发分氯和硫间的关系

图中前人数据实验温度压力条件为1000℃和0.2GPa(更多实验条件细节见表3). 相对于不含挥发分体系, 氯和硫的加入均能增加金的溶解度. 还原条件下(<FMQ+1), 还原性硫的加入比氯更有利于增加金在硅酸盐熔体中的溶解度; 而氧化条件下(~FMQ+3), 氧化态硫的加入并不能增加金的溶解度, 表明氧化条件下, 金仅以$AuO_{0.5}$或AuCl形式存在. 实验数据Z2013: Zajacz等(2013); Sullivan等(2018). B2011: Bell等(2011)

$$O^{2-}(\text{硅酸盐熔体})+0.5S_2(\text{气体})=S^{2-}(\text{硅酸盐熔体})+0.5O_2(\text{气体}). \quad (5)$$

硅酸盐熔体中还原性硫含量与fS_2/fO_2呈正相关关系, 表明金的溶解度可能由还原性硫含量直接控制(Li等, 2019). 不同的是, 在我们还原条件的实验中, 还原性硫的含量随fS_2/fO_2升高而降低 (网络版附图1), 因为贫Fe体系的硫化物溶解度可由下列反应控制(Baker和Moretti, 2011):

$$4FeS(\text{硫化物})+2O^{2-}(\text{硅酸盐熔体})+O_2=2S^{2-}(\text{硅酸盐熔体})+S_2+4FeO(\text{硅酸盐熔体}). \quad (6)$$

如网络版附图1所示, 富水实验中, 随着硅酸盐熔体FeO含量增加, 硫含量逐渐偏离趋势线, 暗示硫溶解机制从反应(6)向反应(5)转变. 但无论熔体是否贫铁, 甚至硫化物是否饱和, 熔体中的金含量都是随硫含量增加而增加(图3), 表明是硅酸盐熔体中还原性硫的含量直接控制了金的溶解度, 而不是由fS_2和fO_2控制, 后者只是硫溶解度影响因素之一. 由此我们可以推断: 有利于岩浆还原性硫含量提高的条件, 就是产生富金岩浆的有利条件.

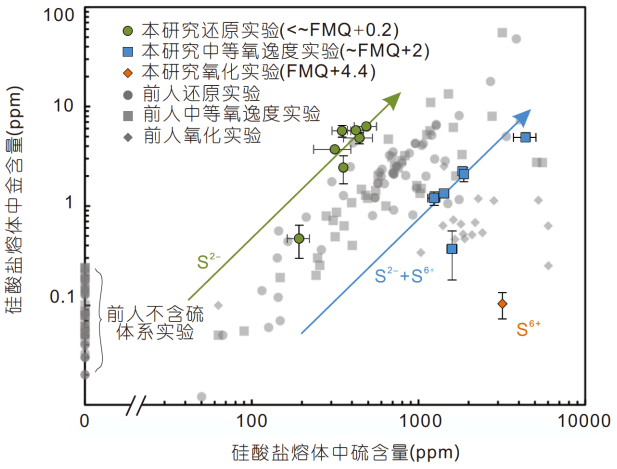

图 3　硅酸盐熔体中金的溶解度与硫含量的关系

由于熔体中金的溶解度由S^{2-}含量控制(绿色圆点), 因而含硫实验中金的溶解度明显高于不含硫实验. 当S^{2-}与S^{6+}共存时, 熔体的硫含量继续升高, 但不显著提高金的溶解度(蓝色方块), 表明硅酸盐熔体中没有中间价态的硫(如S_3^-)与金络合. 当硅酸盐熔体中的硫主要以S^{6+}存在时(橙色菱形), 金以$AuO_{0.5}$形式溶解, 此时金的溶解度与不含硫实验结果一致. 图中趋势线只为展示趋势, 并非拟合线. 本研究实验数据来自于网络版附表1(实验温度压力为1.0GPa, 950℃), 前人实验数据来自于Botcharnikov等(2011)、Jégo和Pichavant(2012)、Jégo等(2010, 2016)、Li等(2019)、Zajacz等(2013). 前人实验压力范围为0.2~3GPa, 温度范围为800~1090℃, 大部分为950~1050℃(表3). 由于硫的价态与温度和压力相关, 因此图中前人还原和氧化实验分别指代只含S^{2-}和S^{6+}的实验, 中等氧逸度实验为S^{2-}和S^{6+}共存的实验. 前人实验中硅酸盐熔体成分包含玄武质到流纹质范围

4　富金岩浆的产生以及对华北克拉通破坏型金矿成因的启示

4.1　华北克拉通破坏型金矿成矿模型

产于华北克拉通辽东、胶东等地区的金矿床是中国最重要的金矿床, 储量超过4000~5000吨(Yang等, 2003; Goldfarb和Santosh, 2014; 朱日祥等, 2015; Groves和Santosh, 2016). 虽赋存于古老克拉通内部和边缘带, 但矿床主要形成于早白垩世130~120Ma期间, 表明其成因可能与克拉通化过程中的造山作用无关; 金矿床成矿时代与华北克拉通破坏峰期的时间完全吻合, 因而被认为是与岩浆-热液有关的“克拉通破坏型金矿”(朱日祥等, 2015). 近年的综合研究表明, 华北克拉通破坏型金矿床成矿元素金和挥发分可能主要来源于富集地幔(Wang等, 2020, 2021). 约130Ma~120Ma前, 华北克拉通受古西太平洋滞留板块脱水影响, 导致克拉通破坏减薄, 引发富集地幔部分熔融产生含金富水

的玄武质岩浆, 这些岩浆上侵并演化为中酸性岩浆, 最终分异出富金流体并到浅部沉淀成矿(Sun等, 2007; Sun等, 2009; Fan等, 2011; Li等, 2012a, 2012b; 朱日祥等, 2015; Zheng等, 2019; Wang等, 2020). 因此, 理解何种物理化学条件有利于提高岩浆中金的含量对于理解克拉通破坏型金矿成因具有重要意义.

4.2 中等氧化条件有利于金与硫的运移

克拉通破坏型金矿床的主要物质与流体源自幔源岩浆(朱日祥等, 2015). 由于地幔硫化物是金的主要赋存矿物, 前人认为需要高氧逸度条件使深部硫化物转化为不含金的硫酸盐, 才能彻底破坏硫化物并释放出金(如Mungall, 2002). 实际上, 彻底的硫化物破坏很难发生. 最近的实验研究表明, 增大压力和降低温度可以使硫化物在更高氧逸度情况下保持稳定(Matjuschkin等, 2016; Nash等, 2019), 因此下地壳条件下, 即使岩浆氧逸度超过FMQ+3也难以将硫化物彻底转化为硫酸盐. 俯冲带环境是公认的高氧逸度环境, 其原始弧玄武岩产生的氧逸度范围也仅为FMQ+0.5~FMQ+2, 个别可达FMQ+3(Frost和McCammon, 2008; Richards, 2015; Wang等, 2019; 王锦团等, 2020), 所以克拉通破坏型金矿床源区氧逸度要超过FMQ+3比较困难. 其次克拉通厚的岩石圈(华北的克拉通破坏型金矿成矿时岩石圈厚度虽已经减薄, 但胶东地区仍有50~70km), 使得其源区石榴石含量增加, 而石榴石比例的增加会降低氧逸度(Wood等, 2013). 因而克拉通破坏型金矿床源区的岩浆作用可能难以彻底耗尽硫化物.

硫化物作为金的重要载体, 它如果在岩浆过程中饱和, 其实可以起到金的预富集作用, 对后续成矿过程带来正面影响(Botcharnikov等, 2011; Audétat和Simon, 2012; 熊小林等, 2020). 最近的研究表明, 随着岩浆中金溶解度的增加, 金在硫化物(MSS, 单硫化物固溶体)和岩浆间分配系数将降低, 甚至可以低至10(Li等, 2019), 因此硫化物在源区或岩浆过程中少量残留并不一定导致岩浆亏损金. 如何在硫化物存在条件下, 同时形成富还原硫的岩浆是形成富金岩浆的关键.

总的来说, 源区部分熔融或者基性岩浆结晶分异过程中, 环境氧逸度过高或者过低都不利于形成富金岩浆. 过高的氧逸度将使所有的硫都变成S^{6+}, 反而导致岩浆极低的金溶解度(图3), 难以为后续的出溶流体提供足够的金. 另一方面, 还原性硫的含量随氧逸度降低而降低, 过低氧逸度条件下, 岩浆中金的含量也会降低(反应方程3); 并且过低的氧逸度不利于产生中间价态的硫, 即不利于后续岩浆出溶富S_3^-的流体, 而S_3^-能极大提高流体萃取岩浆中金的能力(Pokrovski等, 2013). 所以中等氧化的环境总体有利于金从地幔源区迁移到上部地壳成矿. 另外, 大型金矿床的形成不仅需要大量的金, 还需要大量的硫(Li等, 2012a). 因此适度氧化的条件, 有利于岩浆中S^{2-}与S^{6+}共存, 这不仅可以保持金的运移能力(S^{2-}含量不减), 还能增加硫的运移能力(S^{6+}在岩浆中有更高的溶解度). 正如图3所示, 在中等氧逸度条件下, 有利于岩浆中金与硫的溶解度同时达到最大化.

华北克拉通破坏型金矿形成于克拉通破坏减薄阶段. 机制上, 克拉通减薄受控于古西太平洋滞留板块深部脱水(朱日祥等, 2012; 徐义刚等, 2018). 这些深部流体的加入与华北克拉通的减薄都一定程度提高了源区氧逸度. 并且由于还原性硫的含量随着温度增加和压力降低而升高(Smythe等, 2017), 早白垩世华北克拉通强烈伸展构造背景可能为幔源熔流体快速上升提供了有利条件, 有利于金与硫的运移.

4.3 高压富水环境有利于金与硫的运移

最新的硫溶解度实验表明, 岩浆中水含量的增加可以同时提高硫化物和硫酸盐的溶解度(Fortin等, 2015; Zajacz和Tsay, 2019; Liu等, 2021; Liu等, 2020). 富水岩浆的形成需要富水的源区和较高的压力(水在岩浆中溶解度主要受压力影响, Keppler, 2013). 对于华北克拉通破坏型金矿床源区来说, 这两点都能较好满足, 因为位于地幔转换带的古太平洋滞留板块脱水能带来大量的水(Liu等, 2018, 2019). 另一方面, 减薄的克拉通可以提供1.5GPa压力(50km的厚度, 熊小林等, 2011), 有利于富水岩浆的产生.

压力不仅影响岩浆中水的溶解度, 还影响金与硫的运移. 高压条件下, 硫化物为MSS, 相对于液态硫化物, 有着更低的$D_{Au}^{硫化物/岩浆}$, 意味着源区硫化物的残留可能不会导致岩浆亏损金(Li等, 2019). 随着压力增加, 硫在流体和熔体间分配系数从几百逐渐降低到小于10(Binder等, 2018; Colin等, 2020). 因此可以推断, 压力增加到一定程度, 分配系数可能降为1, 此时富水岩浆携带硫的能力可能与流体一样强, 并且高压下还可能

形成超临界流体(Ni等, 2017; 倪怀玮, 2020; 熊小林等, 2020). 考虑到流体中可以稳定存在S_3^-, 超临界流体可能将具有非常高的金和硫的溶解度以及出色的运移能力. 但超临界流体的形成条件及其地球化学性质研究目前还十分匮乏, 特别是原位高压实验亟待开展.

综上所述, 富金的幔源岩浆可能具有以下特征: (1) 中等氧逸度(~FMQ+2或硫化物与硫酸盐共存的氧逸度区间), 可以同时提高硫与金的溶解度; (2) 岩浆富水, 增加硫溶解度, 同时也为后续流体出溶提供物质基础. 另外, 如果初始岩浆十分富水, 则演化的岩浆有可能在下地壳直接发生流体出溶. 考虑到高的$D_{Au}^{流体/硅酸盐熔体}$和$D_S^{流体/硅酸盐熔体}$, 此时这些出溶流体将直接萃取和迁移大量金与硫. 需要注意的是, 金矿床的形成, 特别是大型-巨型金矿床的成矿过程是复杂的, 表现为成矿控制因素多, 可能需要诸多有利条件同时满足, 包括有利的构造背景和富含成矿元素的熔/流体的形成与顺利迁移、沉淀等(Richards, 2013). 本文仅从金的溶解度与熔/流体分配实验的角度, 约束了华北克拉通破坏型矿床成矿过程中富金岩浆产生与迁移的有利物理化学条件. 我们的模型还有待更多基于天然样品研究的验证.

5　主要认识和展望

本文系统梳理了岩浆-热液过程中金的价态和络合形式、金的流体/熔体分配、金在岩浆中的溶解度及影响因素, 结合最新的高温高压实验结果, 总结了巨量金从地幔源区迁移到浅部成矿的有利物理化学条件, 得到如下结论:

(1) 幔源玄武质岩浆及后续结晶分异过程衍生的中酸性岩浆中金的含量受控于岩浆中还原性硫(S^{2-}和HS^-)的含量.

(2) 源区氧逸度如果处于中等氧化条件(fO_2=~FMQ+2), 将更有利于运移金和硫. 一方面中等氧化条件有利于岩浆还原性硫溶解度的增加, 从而增加金的溶解度; 另一方面, 中等氧逸度有利于增加中间价态的硫(如S_3^-)和S^{6+}, 前者有利于流体出溶时高效萃取岩浆中的金, 后者有利于提供成矿所需要的大量硫.

(3) 形成富水岩浆将进一步提高岩浆的硫溶解度, 从而相应增加岩浆运移金的能力. 富水岩浆的形成也为尽早流体出溶提供物质基础. 流体出溶将进一步富集金和硫.

(4) 流体演化过程中, 高温阶段时, 金主要与S_3^-或者HS^-络合进行迁移, 随着温度的降低, $AuCl_2^-$可能是更主要的迁移形式.

尽管本文总结了岩浆-热液型矿床成矿过程中, 金富集与迁移的有利物理化学条件, 但针对华北克拉通地区深部巨量金的搬运问题, 许多深部过程仍不清楚, 相关高温高压实验也相对欠缺. 未来研究应当聚焦: (1) 超临界流体形成条件及其对于金与硫运移的影响; (2) 高压条件下(如下地壳条件), 流体是否可以出溶及其影响; (3) 高压条件下, 金与硫在不同氧逸度条件下, 在流体与熔体/硫化物间的分配系数以及不同挥发分的影响.

致谢　感谢编委和三位匿名审稿专家对本文提出的建设性修改意见. 感谢邢长明的讨论与建议.

参考文献

倪怀玮. 2020. 超临界地质流体的性质和效应. 矿物岩石地球化学通报, 39: 443–447

王锦团, 熊小林, 陈伊翔, 黄芳芳. 2020. 俯冲带氧逸度研究: 进展和展望. 中国科学: 地球科学, 50: 1799–1817

熊小林, 刘星成, 朱志敏, 李元, 肖万生, 宋茂双, 张生, 吴金花. 2011. 华北埃达克质岩与克拉通破坏: 实验岩石学和地球化学依据. 中国科学: 地球科学, 41: 654–667

熊小林, 刘星成, 李立, 王锦团, 陈伟, 阮梦飞, 许婷, 孙众星, 黄芳芳, 李建平, 张磊. 2020. 俯冲带微量元素分配行为研究: 进展和展望. 中国科学: 地球科学, 50: 1785–1798

徐义刚, 李洪颜, 洪路兵, 马亮, 马强, 孙明道. 2018. 东亚大地幔楔与中国东部新生代板内玄武岩成因. 中国科学: 地球科学, 48: 825–843

朱日祥, 徐义刚, 朱光, 张宏福, 夏群科, 郑天愉. 2012. 华北克拉通破坏. 中国科学: 地球科学, 42: 1135–1159

朱日祥, 范宏瑞, 李建威, 孟庆任, 李胜荣, 曾庆栋. 2015. 克拉通破坏型金矿床. 中国科学: 地球科学, 45: 1153–1168

Audétat A. 2019. The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. Econ Geol, 114: 1033–1056

Audétat A, Simon A C. 2012. Magmatic controls on porphyry copper genesis. Soc Econ Geol Spec Publ, 16: 553–572

Audétat A, Lowenstern J B. 2014. Melt inclusions. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. 2 ed. 143–173

Baker D R, Moretti R. 2011. Modeling the solubility of sulfur in magmas: A 50-year old geochemical challenge. Rev Mineral Geochem, 73: 167–213

Bell A S, Simon A, Guillong M. 2009. Experimental constraints on Pt, Pd and Au partitioning and fractionation in silicate melt -sulfide -oxide -aqueous fluid systems at 800°C, 150 MPa and variable sulfur fugacity. Geochim Cosmochim Acta, 73: 5778–5792

Bell A S, Simon A, Guillong M. 2011. Gold solubility in oxidized and reduced, water-saturated mafic melt. Geochim Cosmochim Acta, 75: 1718–1732

Binder B, Wenzel T, Keppler H. 2018. The partitioning of sulfur between multicomponent aqueous fluids and felsic melts. Contrib Mineral Petrol, 173: 18

Bodnar R J, Lecumberri-Sanchez P, Moncada D, Steele-Macinnis M. 2014. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposit. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. 2 ed. 119–142

Borisov A, Palme H. 1996. Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts. Mineral Petrol, 56: 297–312

Botcharnikov R E, Linnen R L, Holtz F. 2010. Solubility of Au in Cl- and S-bearing hydrous silicate melts. Geochim Cosmochim Acta, 74: 2396–2411

Botcharnikov R E, Linnen R L, Wilke M, Holtz F, Jugo P J, Berndt J. 2011. High gold concentrations in sulphide-bearing magma under oxidizing conditions. Nat Geosci, 4: 112–115

Brenan J M, Bennett N R, Zajacz Z. 2016. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation. Rev Mineral Geochem, 81: 1–87

Brugger J, Liu W, Etschmann B, Mei Y, Sherman D M, Testemale D. 2016. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? Chem Geol, 447: 219–253

Chen Y, Pirajno F, Li N, Guo D, Lai Y. 2009. Isotope systematics and fluid inclusion studies of the Qiyugou breccia pipe-hosted gold deposit, Qinling Orogen, Henan province, China: Implications for ore genesis. Ore Geol Rev, 35: 245–261

Colin A, Schmidt C, Pokrovski G S, Wilke M, Borisova A Y, Toplis M J. 2020. *In situ* determination of sulfur speciation and partitioning in aqueous fluid-silicate melt systems. Geochem Persp Let, Let: 31–35

Fan H R, Hu F F, Wilde S A, Yang K F, Jin C W. 2011. The Qiyugou gold-bearing breccia pipes, Xiong'ershan region, central China: Fluid-inclusion and stable-isotope evidence for an origin from magmatic fluids. Int Geol Rev, 53: 25–45

Fortin M A, Riddle J, Desjardins-Langlais Y, Baker D R. 2015. The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts. Geochim Cosmochim Acta, 160: 100–116

Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of Earth's mantle. Annu Rev Earth Planet Sci, 36: 389–420

Frank M R, Candela P A, Piccoli P M, Glascock M D. 2002. Gold solubility, speciation, and partitioning as a function of HCl in the brine-silicate melt-metallic gold system at 800°C and 100 MPa. Geochim Cosmochim Acta, 66: 3719–3732

Goldfarb R J, Santosh M. 2014. The dilemma of the Jiaodong gold deposits: Are they unique? Geosci Front, 5: 139–153

Groves D I, Santosh M. 2016. The giant Jiaodong gold province: The key to a unified model for orogenic gold deposits? Geosci Front, 7: 409–417

Hanley J J, Pettke T, Mungall J E, Spooner E T C. 2005. The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800°C: A laser ablation ICP-MS pilot study of synthetic fluid inclusions. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2593–2611

Heinrich C A, Candela P A. 2014. Fluids and ore formation in the Earth's crust. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. 2 ed. 1–28

von der Heyden B P. 2020. Shedding light on ore deposits: A review of synchrotron X-ray radiation use in ore geology research. Ore Geol Rev, 117: 103328

Jégo S, Pichavant M, Mavrogenes J A. 2010. Controls on gold solubility in arc magmas: An experimental study at 1000°C and 4 kbar. Geochim Cosmochim Acta, 74: 2165–2189

Jégo S, Pichavant M. 2012. Gold solubility in arc magmas: Experimental determination of the effect of sulfur at 1000°C and 0.4 GPa. Geochim Cosmochim Acta, 84: 560–592

Jégo S, Nakamura M, Kimura J I, Iizuka Y, Chang Q, Zellmer G F. 2016. Is gold solubility subject to pressure variations in ascending arc magmas? Geochim Cosmochim Acta, 188: 224–243

Jugo P J, Wilke M, Botcharnikov R E. 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. Geochim Cosmochim Acta, 74: 5926–5938

Keppler H. 2013. Volatiles under high pressure. In: Karato S, ed. Physics and Chemistry of the Deep Earth. Hoboken: Wiley Blackwell. 3–37

Kiseeva E S, Fonseca R O C, Smythe D J. 2017. Chalcophile elements and sulfides in the upper mantle. Elements, 13: 111–116

Li J W, Bi S J, Selby D, Chen L, Vasconcelos P, Thiede D, Zhou M F, Zhao X F, Li Z K, Qiu H N. 2012a. Giant Mesozoic gold provinces related to the destruction of the North China craton. Earth Planet Sci Lett, 349-350: 26–37

Li J W, Li Z K, Zhou M F, Chen L, Bi S J, Deng X D, Qiu H N, Cohen B, Selby D, Zhao X F. 2012b. The Early Cretaceous Yangzhaiyu Lode gold deposit, North China Craton: A link between craton

reactivation and gold veining. Econ Geol, 107: 43–79

Li Y, Audétat A. 2013. Gold solubility and partitioning between sulfide liquid, monosulfide solid solution and hydrous mantle melts: Implications for the formation of Au-rich magmas and crust–mantle differentiation. Geochim Cosmochim Acta, 118: 247–262

Li Y, Feng L, Kiseeva E S, Gao Z, Guo H, Du Z, Wang F, Shi L. 2019. An essential role for sulfur in sulfide-silicate melt partitioning of gold and magmatic gold transport at subduction settings. Earth Planet Sci Lett, 528: 115850

Liu W, Etschmann B, Testemale D, Hazemann J L, Rempel K, Müller H, Brugger J. 2014. Gold transport in hydrothermal fluids: Competition among the Cl^-, Br^-, HS^- and NH_3(aq) ligands. Chem Geol, 376: 11–19

Liu X, Matsukage K N, Li Y, Takahashi E, Suzuki T, Xiong X. 2018. Aqueous fluid connectivity in subducting oceanic crust at the mantle transition zone conditions. J Geophys Res-Solid Earth, 123: 6562–6573

Liu X, Matsukage K N, Nishihara Y, Suzuki T, Takahashi E. 2019. Stability of the hydrous phases of Al-rich phase D and Al-rich phase H in deep subducted oceanic crust. Am Miner, 104: 64–72

Liu K, Zhang L, Guo X, Ni H. 2021. Effects of sulfide composition and melt H_2O on sulfur content at sulfide saturation in basaltic melts. Chem Geol, 559: 119913

Liu X, Xu T, Xiong X. 2020. High sulfur solubility in hydrous felsic magma at coexistence of sulfide and sulfate. Goldschmidt Conference, doi: 10.46427/gold2020.1615

Loucks R R, Mavrogenes J A. 1999. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. Science, 284: 2159–2163

Mao J, Goldfarb R, Zhang Z, Xu W, Qiu Y, Deng J. 2002. Gold deposits in the Xiaoqinling-Xiong'ershan region, Qinling Mountains, central China. Miner Depos, 37: 306–325

Matjuschkin V, Blundy J D, Brooker R A. 2016. The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. Contrib Mineral Petrol, 171: 66

Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. Geology, 30: 915–918

Nash W M, Smythe D J, Wood B J. 2019. Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts. Earth Planet Sci Lett, 507: 187–198

Ni H, Zhang L, Xiong X, Mao Z, Wang J. 2017. Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physico-chemical properties. Earth-Sci Rev, 167: 62–71

Pearson R G. 1963. Hard and soft acids and bases, HSAB, Fundamental principles. J Am Chem Soc, 85: 581–587

Pettke T, Oberli F, Audétat A, Guillong M, Simon A C, Hanley J J, Klemm L M. 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. Ore Geol Rev, 44: 10–38

Pokrovski G S, Tagirov B R, Schott J, Hazemann J L, Proux O. 2009. A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from *in situ* X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling. Geochim Cosmochim Acta, 73: 5406–5427

Pokrovski G S, Dubrovinsky L S. 2011. The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. Science, 331: 1052–1054

Pokrovski G S, Borisova A Y, Bychkov A Y. 2013. Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors. Rev Mineral Geochem, 76: 165–218

Pokrovski G S, Kokh M A, Guillaume D, Borisova A Y, Gisquet P, Hazemann J L, Lahera E, Del Net W, Proux O, Testemale D, Haigis V, Jonchière R, Seitsonen A P, Ferlat G, Vuilleumier R, Saitta A M, Boiron M C, Dubessy J. 2015. Sulfur radical species form gold deposits on Earth. Proc Natl Acad Sci USA, 112: 13484–13489

Richards J P. 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes. Nat Geosci, 6: 911–916

Richards J P. 2015. The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: Implications for metallogeny. Lithos, 233: 27–45

Seo J H, Guillong M, Heinrich C A. 2009. The role of sulfur in the formation of magmatic-hydrothermal copper-gold deposits. Earth Planet Sci Lett, 282: 323–328

Seward T M. 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. Geochim Cosmochim Acta, 37: 379–399

Seward T M, Williamsjones A E, Migdisov A A. 2014. The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. In: Holland H D, Turekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. 2 ed. 29–57

Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2003. Experimental determination of Au solubility in rhyolite melt and magnetite: Constraints on magmatic Au budgets. Am Miner, 88: 1644–1651

Simon A C, Frank M R, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2005. Gold partitioning in melt-vapor-brine systems. Geochim Cosmochim Acta, 69: 3321–3335

Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2007. The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblages. Geochim Cosmochim Acta, 71: 1764–1782

Smythe D J, Wood B J, Kiseeva E S. 2017. The S content of silicate melts at sulfide saturation: New experiments and a model

incorporating the effects of sulfide composition. Am Miner, 102: 795–803

Sullivan N A, Zajacz Z, Brenan J M. 2018. The solubility of Pd and Au in hydrous intermediate silicate melts: The effect of oxygen fugacity and the addition of Cl and S. Geochim Cosmochim Acta, 231: 15–29

Sun W, Ding X, Hu Y H, Li X H. 2007. The golden transformation of the Cretaceous plate subduction in the west Pacific. Earth Planet Sci Lett, 262: 533–542

Sun X, Zhang Y, Xiong D, Sun W, Shi G, Zhai W, Wang S. 2009. Crust and mantle contributions to gold-forming process at the Daping deposit, Ailaoshan gold belt, Yunnan, China. Ore Geol Rev, 36: 235–249

Walshe J L, Cleverley J S. 2009. Gold deposits: Where, when and why. Elements, 5: 288

Wang J, Xiong X, Takahashi E, Zhang L, Li L, Liu X. 2019. Oxidation state of arc mantle revealed by partitioning of V, Sc, and Ti between mantle minerals and basaltic melts. J Geophys Res-Solid Earth, 124: 4617–4638

Wang Z, Cheng H, Zong K, Geng X, Liu Y, Yang J, Wu F, Becker H, Foley S, Wang C Y. 2020. Metasomatized lithospheric mantle for Mesozoic giant gold deposits in the North China Craton. Geology, 48: 169–173

Wang Z, Xu Z, Cheng H, Zou Y, Guo J, Liu Y, Yang J, Zong K, Xiong L, Hu Z. 2021. Precambrian metamorphic crustal basement cannot provide much gold to form giant gold deposits in the Jiaodong Peninsula, China. Precambrian Res, 354: 106045

Williams-Jones A E, Bowell R J, Migdisov A A. 2009. Gold in solution. Elements, 5: 281–287

Wood B J, Kiseeva E S, Matzen A K. 2013. Garnet in the Earth's mantle. Elements, 9: 421–426

Yang J H, Wu F Y, Wilde S A. 2003. A review of the geodynamic setting of large-scale Late Mesozoic gold mineralization in the North China Craton: An association with lithospheric thinning. Ore Geol Rev, 23: 125–152

Zajacz Z, Seo J H, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A, Guillong M. 2010. Alkali metals control the release of gold from volatile-rich magmas. Earth Planet Sci Lett, 297: 50–56

Zajacz Z, Candela P A, Piccoli P M, Wälle M, Sanchez-Valle C. 2012. Gold and copper in volatile saturated mafic to intermediate magmas: Solubilities, partitioning, and implications for ore deposit formation. Geochim Cosmochim Acta, 91: 140–159

Zajacz Z, Candela P A, Piccoli P M, Sanchez-Valle C, Wälle M. 2013. Solubility and partitioning behavior of Au, Cu, Ag and reduced S in magmas. Geochim Cosmochim Acta, 112: 288–304

Zajacz Z, Tsay A. 2019. An accurate model to predict sulfur concentration at anhydrite saturation in silicate melts. Geochim Cosmochim Acta, 261: 288–304

Zheng Y, Mao J, Chen Y, Sun W, Ni P, Yang X. 2019. Hydrothermal ore deposits in collisional orogens. Sci Bull, 64: 205–212

(责任编委: 倪怀玮)