

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.221>



交代岩石圈地幔与金成矿作用

汪在聪¹, 王焰², 汪翔¹, 程怀^{1,3}, 许喆¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东广州 510640
3. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东广州 510075

摘要: 交代岩石圈地幔与大型金矿床之间的成因联系受到越来越多的关注. 研究成矿金属在地幔源区的富集程度和幔源岩浆中的金含量, 以及金从地幔源区释放、迁移并大规模富集成矿的机制和过程可以帮助我们更好地认识交代岩石圈地幔对金富集成矿的重要作用. 金是高度亲铜元素, 同时还具有流体活动性, 在地幔岩浆作用、岩浆热液演化和富集成矿等诸多过程中的行为较为复杂. 主要从金的地球化学行为出发, 通过梳理金在各类地幔岩石和幔源岩浆中的分布, 以及岩浆热液中金的主要行为及其受控因素, 探讨交代岩石圈地幔对巨量金成矿的关键控制机制. 主要认识包括: (1) 交代岩石圈地幔可能是形成大规模热液型金矿床的重要源区, 但金在源区的异常富集可能并不是成矿的必要条件; (2) 地幔交代组分 (特别是挥发分) 有助于金从地幔源区中有效释放、并通过跨岩石圈尺度的深大断裂迁移富集; (3) 富挥发分的岩浆热液中金的富集沉淀过程远比一个富金的地幔源区对大规模金成矿作用的贡献更大. 因此, 深刻理解岩石圈地幔长期演化过程中金在地幔交代和岩浆-热液演化过程中的行为与富集机制是解析大型金矿床成因的关键.

关键词: 岩石圈地幔; 交代作用; 金成矿; 亲铜元素; 挥发分; 地球化学.

中图分类号: P581

文章编号: 1000-2383(2021)12-4197-33

收稿日期: 2021-10-07

Metasomatized Lithospheric Mantle and Gold Mineralization

Wang Zaicong¹, Wang Christina Yan², Wang Xiang¹, Cheng Huai^{1,3}, Xu Zhe¹

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510075, China

Abstract: Metasomatized lithospheric mantle has been considered to play a key control on the formation of giant gold (Au) deposits. Investigating the extent of Au enrichment in the metasomatized lithospheric mantle source and Au contents of mantle-derived magmas, as well as the mechanisms that promote the transportation and enrichment of Au from mantle source to large Au mineralization, could help us to understand the major controls responsible for the formation of giant hydrothermal Au deposits. Gold is one of the highly chalcophile elements and is also mobile in fluids. The behavior of Au in many processes such as mantle melting/metamorphism, magmatic-hydrothermal evolution, and mineralization is complicated. In this study, it compiles Au contents of mantle rocks and their derivative mafic magmas, and attempts to clarify key factors that control the behavior of Au

基金项目: 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项项目(No.2016YFC0600103); 国家自然科学基金项目(Nos.41722302, 41673027).

作者简介: 汪在聪(1985-), 教授, 主要研究方向: 亲铁亲铜元素地球化学, 行星增生与壳幔演化. ORCID: 0000-0002-3584-1673. E-mail: zaicongwang@cug.edu.cn

引用格式: 汪在聪, 王焰, 汪翔, 等, 2021. 交代岩石圈地幔与金成矿作用. 地球科学, 46(12):4197-4229.

from mantle, magmatic-hydrothermal processes to gold mineralization. It suggests that the metasomatized lithospheric mantle is an important source for giant hydrothermal Au deposits, but the remarkable Au enrichment of such mantle source is not necessarily required. Metasomatic components, especially volatiles, enable efficient release of Au from the mantle source to hydrous magmas and promote subsequent transportation and enrichment during magmatic-hydrothermal processes through trans-lithospheric fault systems. It thus emphasizes the main role of the metasomatized lithospheric mantle as the source of giant Au deposits and highlight the importance of metasomatic volatiles and related magmatic-hydrothermal processes in Au enrichment rather than anomalously pre-enriched sources or primary magmas. Therefore, understanding the behavior of Au in mantle metasomatism and magmatic-hydrothermal processes during the long-term evolution of the lithospheric mantle is the key to decode the genesis of giant hydrothermal Au deposits.

Key words: lithospheric mantle; metasomatism; gold mineralization; chalcophile element; volatile; geochemistry.

0 前言

黄金是世界上最重要的经济矿产资源之一,也是我国重要的战略资源和稀缺矿种之一.大型金矿床的物质来源以及成矿机制是国际金矿床成因研究一直关注的重要议题,对进一步勘查找矿也具有重要的理论指导意义.目前关于热液型金矿床成因的模型,科学家们主要关注与沉积岩或火山岩相关的变质脱挥发分作用(Goldfarb *et al.*, 2001; Tomkins, 2013; Pitcairn *et al.*, 2021),中下地壳尺度的岩浆热液演化(Burrows and Spooner, 1989; Mueller *et al.*, 2007)以及岩石圈地幔交代改造作用(Hronsky *et al.*, 2012; Griffin *et al.*, 2013; Tassara *et al.*, 2017).近十年来,交代岩石圈地幔对大型金矿省的关键控制作用得到国内外学者们的密切关注(Griffin *et al.*, 2013; Goldfarb and Santosh, 2014; 侯增谦等, 2015; Tassara *et al.*, 2017; Holwell *et al.*,

2019; 王庆飞等, 2019; Deng *et al.*, 2020a; Wang *et al.*, 2020a; 王焰等, 2021; 朱日祥和孙卫东, 2021).国际著名矿床学家 Groves *et al.* (2019)最近提出了一个能够统一全球各种类型金矿床的综合成因模型(图1),包括汇聚板块边缘的斑岩型铜金矿床(Richards, 2009; Groves *et al.*, 2019),与侵入岩或铁氧化物相关的金矿床(Heinson *et al.*, 2006; Mair *et al.*, 2011),部分造山型金矿(Selvaraja *et al.*, 2017; Groves *et al.*, 2020; 王庆飞等, 2020; Wang *et al.*, 2021a),以及卡林型金矿(Muntean *et al.*, 2011).该模型以俯冲—地幔交代—金矿床成因为核心,强调俯冲作用以及地幔交代对形成大规模热液型金矿床的重要贡献,而受到俯冲物质交代的岩石圈地幔则被认为是形成巨量金矿床的关键源区.因此,全面了解金在交代岩石圈地幔中的迁移和富集行为及其受控因素,以及大规模金成矿作用的主控要素尤为重要.

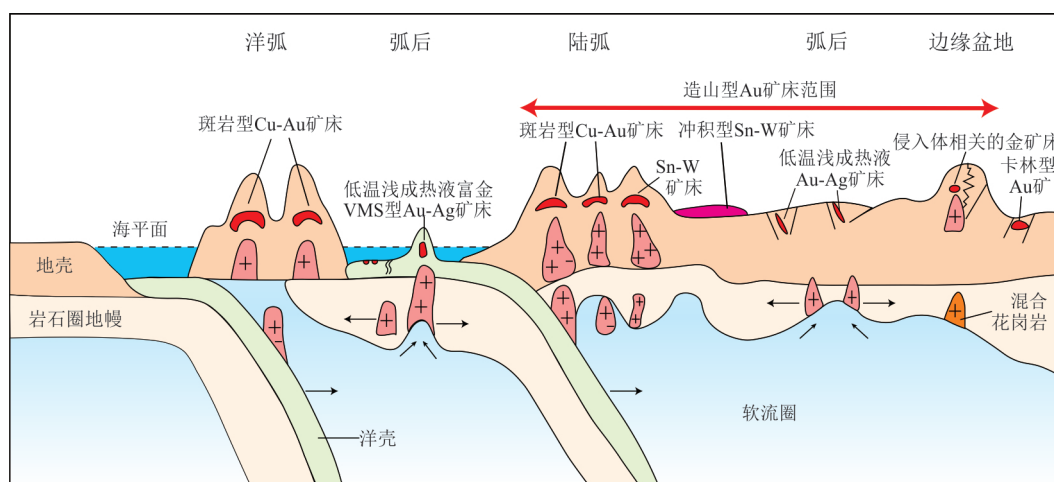


图1 俯冲循环和地幔交代控制的成矿构造模式

Fig.1 Schematic diagram of gold mineralization controlled by subduction structure and mantle metasomatism

不同类型(富)金矿床的形成均与汇聚板块边缘俯冲相关的构造体制和交代岩石圈地幔部分熔融形成的岩浆/流体有关,修改自 Groves *et al.* (2021)

理论上讲,经历过高程度熔体抽取作用的岩石圈地幔,尤其是大陆下的岩石圈地幔(Griffin *et al.*, 2008; Aulbach *et al.*, 2016),会显著亏损不相容性元素,包括轻稀土元素、大离子亲石元素及部分金属元素如 Au、Cu、S 等(Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Lorand *et al.*, 2013),这极大降低了其形成大型金矿床的潜力。然而,在克拉通长期演化历史中,大陆下的岩石圈地幔不仅会因高程度熔融作用而变得亏损,也会受到一系列来源于对流地幔或俯冲物质的交代作用(O'Reilly and Griffin, 2013)。这些交代作用可能会造成地幔中一些不相容性元素,包括金属和挥发分(H₂O、S、Cl 和 C 等)重新富集。此外,地幔交代过程甚至会造成地幔源区中金的异常富集,从交代地幔源区释放的金属和流体可能为大规模金成矿提供关键的成矿物质(Hronsky *et al.*, 2012; Griffin *et al.*, 2013)。一些交代地幔橄榄岩和辉石岩具有高的金含量以及其中自然金的发现,被认为是交代岩石圈地幔显著富金的关键证据(Saunders *et al.*, 2015; Tassara *et al.*, 2017; Holwell *et al.*, 2019; González-Jiménez *et al.*, 2020; Hou *et al.*, 2021; Lorand *et al.*, 2021;)。然而,全球地幔橄榄岩,包括受到强烈交代的样品,整体显示出较低的平均金含量(~1.2 ng/g)(Saunders *et al.*, 2018),与大陆地壳或正常对流地幔的金含量相似(1~2 ng/g)(Salters and Stracke, 2004; Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Saunders *et al.*, 2018),并未出现异常的富集。考虑到交代岩石圈地幔自身的不均一性,以及硫化物或自然金在交代脉中的不均一分布(Lorand *et al.*, 2013; Barnes *et al.*, 2015; Tassara *et al.*, 2018),这些富金的交代橄榄岩或辉石岩是否能反映交代岩石圈地幔普遍富金,还是其中非常局部的特征还不太清楚。

地幔交代作用不仅会加入金属,还会引入大量挥发分,甚至造成地幔氧逸度的显著变化(Wood *et al.*, 1990; McInnes *et al.*, 1999; Kelley and Cottrell, 2009; Evans *et al.*, 2012; 王锦团等, 2020)。高温高压实验和天然样品的研究表明,这种强烈水化且氧化的条件可能造成地幔中的金被有效释放到富水、较为氧化的岩浆中(Mungall, 2002; Botcharnikov *et al.*, 2011; Tassara *et al.*, 2018; Holwell *et al.*, 2019; 刘星成等, 2021)。同时,来源于交代岩石圈地幔的富水岩浆或流体能够为成矿提供大量的挥发分,进一步促进地壳尺度的岩浆热液过程

和后期成矿作用(Sun *et al.*, 2004; Heinrich, 2007; Pokrovski *et al.*, 2013; Audétat and Edmonds, 2020; Chang *et al.*, 2021)。因此,除了源区金异常富集所主导的模型之外,其他因素对金成矿也尤为重要,包括地幔源区金的有效释放(Mungall, 2002; Botcharnikov *et al.*, 2011; Li and Audétat, 2013; Wang *et al.*, 2020a, 2022),岩浆热液演化过程中金的富集(Zajacz *et al.*, 2010; Pokrovski *et al.*, 2013; Holwell *et al.*, 2019),成矿流体中金的高效沉淀(Simmons and Brown, 2006; Wang *et al.*, 2015; Chiaradia, 2020a; 范宏瑞等, 2021)。此外,成矿母岩浆中挥发分的含量(Chiaradia, 2020b; Rezeau and Jagoutz, 2020; Xu *et al.*, 2021)、与俯冲相关的构造动力学背景以及跨岩石圈尺度的深大断裂也被认为是促进大规模金属成矿的关键(Richards, 2015; 杨立强等, 2019; Deng *et al.*, 2020b; Chang *et al.*, 2021; Groves *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2021)。

而要厘清这些过程对巨量金成矿的影响,探究交代岩石圈地幔控制大规模金成矿的关键因素,首先需要查明成矿金属元素在各类地质过程中的迁移分配行为和受控因素。本文从金及其他亲铜元素的基本地球化学性质出发,尝试总结金在幔源岩石中的含量以及在地幔熔融、地幔交代、岩浆热液演化以及金富集沉淀等过程中的行为,探讨交代岩石圈地幔如何控制巨量金的富集成矿作用。

1 金在地幔和岩浆过程中的主要行为

金(Au)是一种高度亲铜元素,倾向于进入金属或硫化物相(Sarah-Jane, 2016),与铂族元素(PGE)或 Cu 等亲铜元素具有一定的相似性(在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间分配系数大小顺序 PGE> Au>Cu; 图 4)(Mungall and Brenan, 2014),同时还具有很强的流体活动性(Williams-Jones *et al.*, 2009; Pokrovski *et al.*, 2014)。已有大量关于 Au 在高温岩浆过程中行为的实验研究,结果表明 Au 主要与还原性硫(S)络合迁移(Botcharnikov *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2019a; 刘星成等, 2021)(图 2a)。因此,控制岩浆中还原性 S 溶解度的因素包括温度、压力、氧逸度、挥发分、碱金属含量等,也会间接影响 Au 的行为(Botcharnikov *et al.*, 2011; Fortin *et al.*, 2015; D'Souza and Canil, 2018; Li *et al.*, 2019a)(表 1),这些因素共同导致了 Au 在硫化物和硅酸盐相中的分配系数变化非常大(图 2b)。

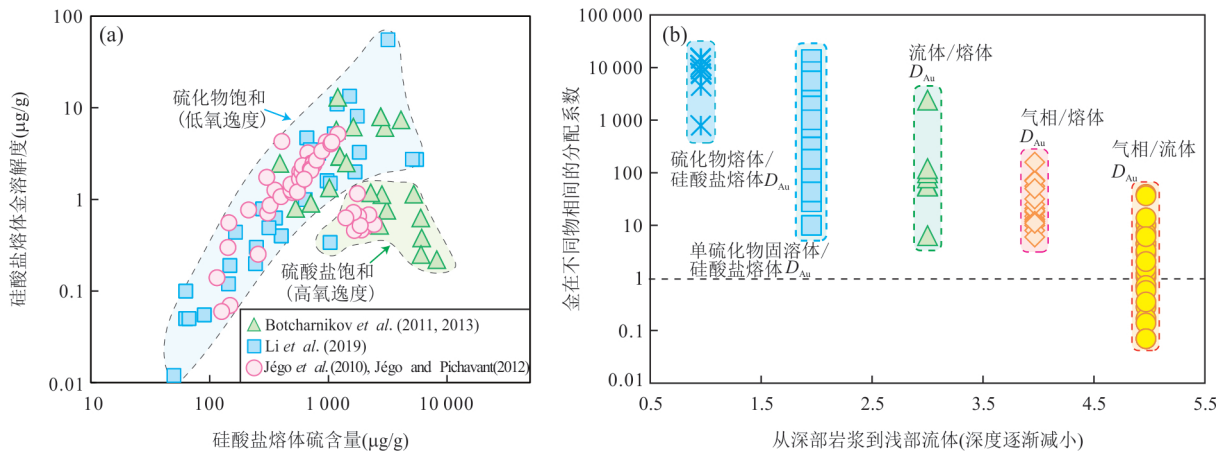


图 2 Au 在硅酸盐熔体中的溶解度以及在不同物相间的分配系数

Fig.2 The solubility of Au in silicate melts and partition coefficients of Au between different phases

a. 高温高压实验结果表明硅酸盐熔体中的 Au 主要受控于还原性 S 含量. 当氧逸度过高时, S 将转化为硫酸盐而失去对 Au 的控制作用; 数据引自 Botcharnikov *et al.* (2011); Jégo and Pichavant (2012); Zajacz *et al.* (2013); Botcharnikov *et al.* (2013); Li *et al.* (2019a); b. 天然样品及实验测定的 Au 在不同物相间的分配系数, 由于温度、压力、氧逸度以及熔/流体成分等条件的变化, Au 在各相之间的分配系数变化非常大. 数据引自 Ulrich *et al.* (1999); Simon *et al.* (2005); Williams-Jones and Heinrich (2005); Simon *et al.* (2007); Seo *et al.* (2009); Botcharnikov *et al.* (2011); Frank *et al.* (2011); Botcharnikov *et al.* (2013); Li and Audétat (2013); Zajacz *et al.* (2013); Li *et al.* (2019a)

在热液过程中, Au 的行为除了受控于还原性的硫 (S^{2-} 、 HS^- 和 S_3^{2-}), 高温下还受控于氯 (Cl) (图 3), 且由于温度、压力、氧逸度以及流体成分等因素的影响, Au 在气相—流体—硅酸盐熔体之间的分配系数变化也非常大 (Williams-Jones *et al.*, 2009; Zajacz *et al.*, 2010; Pokrovski *et al.*, 2014, 2015, 2021; Wei *et al.*, 2021) (图 2b 和表 2).

因此, 从 Au 的亲铜性、流体活动性以及易于与 S、Cl 等配体络合的性质出发 (图 2 和图 3), 可以有效认识 Au 在各类地质过程中的行为. 近年来高精度 Au 测试分析方法的开发为准确测定各类地质样品的金含量提供了可能 (Pitcairn *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2020), 特别是可同时分析 Au 和其他亲铜元素的方法 (Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2019), 这将有助于我们从天然样品出发, 深刻理解 Au 的地球化学行为, 从而更好地系统揭示金成矿的机理.

通常情况下, Au 在地幔或地壳岩石中的含量非常低, 且变化范围较大 (约为几个 ng/g) (Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Pitcairn, 2013; Saunders *et al.*, 2018), 但在岩浆热液或者流体包裹体中的含量尤为突出, 从几个 ng/g 到几十个 $\mu\text{g/g}$ 都存在 (Ulrich *et al.*, 1999; Simmons and Brown, 2006; Chambefort and Stefánsson, 2020). 因此, 要形成大规模高品位的金矿, 需要 Au 在各类地质过程中成百上千倍地富集才能形成富含金的矿脉 (“ $\mu\text{g/g}$ ”至“%”) (Mills

et al., 2015; Zhang *et al.*, 2020a; McLeish *et al.*, 2021). 为此我们先从基本原理出发对 Au 在地幔部分熔融、地幔交代、岩浆分异以及岩浆热液演化过程中的行为进行总结, 并进一步探讨交代岩石圈地幔控制大规模 Au 成矿的关键因素.

1.1 地幔部分熔融作用

在正常的地幔熔融温压条件下, 铂族元素 (PGE) 和 Au 等在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间具有较高的分配系数 ($10^3 \sim 10^5$) (Peach *et al.*, 1990; Fonseca *et al.*, 2009; Mungall and Brenan, 2014), 而 Te、Cu、Ag、Se、S、Re 等元素的分配系数逐渐递减 (从几千到几百) (Patten *et al.*, 2013; Brenan, 2015; Brenan *et al.*, 2016). 尽管温度压力等许多因素会影响这些元素的分配系数, 而且天然样品往往无法完全达到硫化物熔体和硅酸盐熔体之间的平衡, 但是这些元素的相对分配系数顺序基本不变, 表现为: $\text{PGE} > \text{Au} > \text{Te} > \text{Cu} \approx \text{Ag} > \text{Se} > \text{S} \geq \text{Re}$ (Jenner *et al.*, 2012; Wang and Becker, 2015; Becker and Dale, 2016) (图 4). 在地幔部分熔融过程中, Os、Ir 和 Ru 等元素 (IPGE) 会形成难熔的合金残留在地幔中 (Fonseca *et al.*, 2012; Lorand and Luguet, 2016); 而不相容的亲铜元素如 Au、S 等则会优先进入岩浆, 导致地幔源区亏损这些元素 (Fischer-Gödde *et al.*, 2011) (图 4). 同时, 地幔部分熔融不仅会导致地幔橄榄岩的亲铜元素亏损, 还会导致它们之间比值的变化, 如 Pd/Ir 和 Au/Pd 比值降低等 (图 4). 因此通

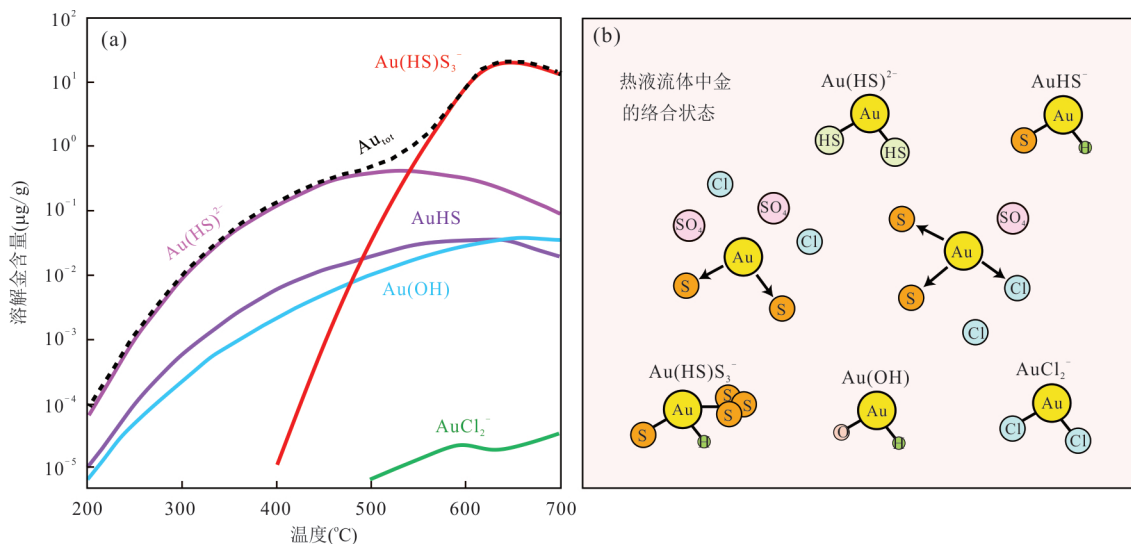


图 3 热液中 Au 的主要络合状态示意

Fig.3 Schematic diagram of speciation of gold in hydrothermal fluids

a. 图中显示在特定造山型变质流体中 Au 的主要络合形式 (黄铁矿-磁黄铁矿-磁铁矿矿物缓冲对, 3% NaCl, pH: 5~6 条件下), 该图主要用于指示热液中溶解的 Au 主要和还原性 S 络合, 在高温热液体系中 Au 还会与 Cl 络合. 需要注意的是, S、Cl 和 Au 的络合状态以及 Au 溶解度会随温度、压力、氧逸度或含 S 或 Cl 相浓度的改变而显著变化. 该图修改自 Pokrovski *et al.* (2015); b. 热液体系中 Au 的不同络合物的示意图, Au 主要受控于还原性 S, 而硫酸根 (SO₄²⁻) 对金没有控制作用. Au 可与 Cl 和 OH 有一定程度的络合

表 1 Au 在硅酸盐熔体中的含量和与硫化物之间的分配系数

Table 1 Experiment-determined Au contents in silicate melts and the partition coefficients between sulfide melts/monosulfide solid solution and silicate melts

实验熔体成分	温度 (°C)	压力 (GPa)	氧逸度 ΔFMQ	硫逸度 logf _{S₂}	硅酸盐熔体 S 含量 (10 ⁻⁶)	硅酸盐熔体 Au 含量 (10 ⁻⁶)	硫化物熔体/硅酸盐熔体 (D _{Au})	单硫化物固溶体/硅酸盐熔体 (D _{Au})	参考文献
含水玄武质熔体	1 175~1 300	1.5~2.5	-3.1~0.9	-2.4~2.0	1 500~14 400	0.02~1.08	790~4 070	60~360	Li and Audétat, 2012
含水玄武质熔体	1 200	1.5	-2.1~1.6	-1.1~2.1	<100~15 900	0.6~15.4	7 522~15 339	50~72	Li and Audétat, 2013
玄武质安山岩-流纹岩	950~1 050	0.5~3.0	-1.7~2.7	-2.17~2.08	48~5 536	0.012~55.300		10~14 194	Li <i>et al.</i> , 2019a
玄武质-安山质熔体	1 050	0.2	-0.70~3.16	-0.69~1.97	390~6 020	0.23~7.97	110~278		Botcharnikov <i>et al.</i> , 2013
玄武质熔体	1 050~1 200	0.2	0.1~1.3		1 200~6 110	0.22~13.04	~2 205	~170	Botcharnikov <i>et al.</i> , 2011
玄武质-流纹质熔体	800~1 030	0.2	0	-3.03~-1.74	115~670	0.06~4.30			Zajacz <i>et al.</i> , 2013
闪长岩-英安岩熔体	1 000~1 090	0.4	-1.0~3.2	1.00~2.03	548~957	1.21~4.25			Jégo <i>et al.</i> , 2010
闪长岩-英安岩熔体	995~1 000	0.4	-0.6~4.1	-3.76~3.16	256~2 442	0.25~5.16			Jégo and Pichavant, 2012
闪长岩-英安岩熔体	950~1 000	0.9~1.4	0~0.8	0.55~3.84	261~3 865	0.07~47			Jégo <i>et al.</i> , 2016

表 2 Au 在流体—气相—硅酸盐熔体之间的分配系数

Table 2 Partition coefficients of Au between silicate melts-fluids-vapors

实验初始物质	温度 (°C)	压力 (MPa)	气相/流体	气相/熔体	流体/熔体	参考文献
			D_{Au}			
花岗质熔体	323~492	9~48	0.28~14			Seo <i>et al.</i> , 2009
花岗质熔体	710	110~145	0.14~0.72	8~72	56~100	Simon <i>et al.</i> , 2005
花岗质熔体	800	100	0.07~0.58	70~160	20~2 400	Frank <i>et al.</i> , 2011
花岗质熔体	800	120		6~50		Simon <i>et al.</i> , 2007
花岗质熔体	375~680		1~37			Williams-Jones and Heinrich, 2005

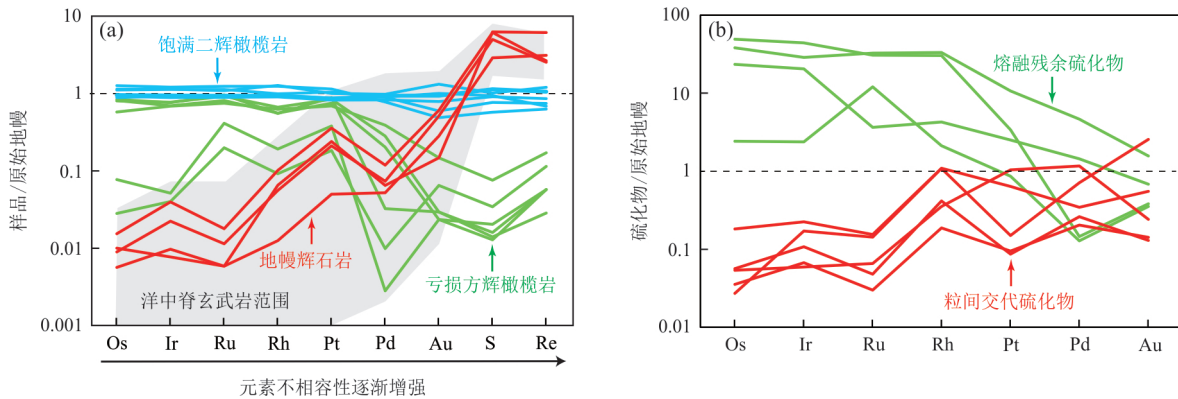


图 4 地幔橄榄岩、幔源熔体(a)以及地幔硫化物(b)中亲铜元素含量的典型分布

Fig. 4 Typical patterns of chalcophile element contents in mantle peridotites, magmas (a) and sulfides (b)

上地幔主要以饱满的二辉橄榄岩为主,具有与原始地幔类似的亲铜元素特征。由于部分熔融作用,不相容的亲铜元素会进入到岩浆中,造成方辉橄榄岩以及残余的硫化物中相对亏损这些不相容亲铜元素(如Pd、Au和S等);相反,地幔来源的熔体及结晶产物(如辉石岩和洋中脊玄武岩)以及熔体交代形成的粒间硫化物则表现出相对富集不相容亲铜元素的特征。地幔橄榄岩、地幔辉石岩以及洋中脊玄武岩数据引自 Fischer-Gödde *et al.* (2011), Wang and Becker (2015), 硫化物数据引自 Tassara *et al.* (2018)

过橄榄岩或幔源岩浆的亲铜元素含量以及比值(如Au/Pd和Cu/Au等)的变化可以示踪地幔熔融过程对Au的影响(Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Lorand *et al.*, 2013; Barnes *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2020a)。

金在地幔熔融过程中的行为主要受控于岩浆中还原性S的含量(Li *et al.*, 2019a; 刘星成等, 2021)(图2a)。在高程度地幔部分熔融过程中(>20%),地幔中的硫化物会完全溶解,除部分形成合金的PGE, Au等亲铜元素会随S几乎全部进入硫不饱和的硅酸盐熔体,形成富含金属的岩浆(Mungall, 2002),如科马提岩(Keays, 1995),并具有与地幔类似的亲铜元素分配模式和比值(如Au/Pb比值;图5b)(Barnes *et al.*, 2015)。而在低程度地幔部分熔融时(<15%),源区通常残存硫化物,与地幔平衡的熔体S含量接近于岩浆硫化物饱和时的S含量(SCSS)(Wallace and Carmichael, 1992; Fortin *et al.*, 2015; Smythe *et al.*, 2017),并且会显示出亲铜元素的显著分异,如洋中脊玄武岩和地幔辉石岩熔体(Rehkämper *et al.*, 1999; Barnes *et al.*, 2015;

Wang and Becker, 2015)(图4)。

岩浆的SCSS显著影响着Au的行为,岩浆中还原性的S含量(或硫逸度)越高,就能够溶解更多的Au(图2a); Au在地幔硫化物和硅酸盐熔体之间的分配系数也会相应地降低(Botcharnikov *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2019a)(图2b)。而岩浆中SCSS又受温度、压力、氧逸度—硫逸度、熔体成分等因素控制(Botcharnikov *et al.*, 2011; Li and Audétat, 2013; Mungall and Brenan, 2014; Fortin *et al.*, 2015; D'Souza and Canil, 2018),这些因素又会间接对Au的行为产生影响(表1)。在一些高温、低压、氧化、富含挥发分以及碱金属(如Na和K)的条件下,岩浆中易于溶解更多的S,从而有助于Au从地幔有效释放到岩浆中(Botcharnikov *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2019a; Mungall, 2002)(图2a)。此外,由于温度压力的变化,地幔硫化物的性质也会发生一定的变化(硫化物熔体或固溶体),进而对Au的行为造成显著影响(Ballhaus *et al.*, 2006; Jenner *et al.*, 2010; Li and Audétat, 2013; Harvey *et al.*, 2016; Kiseeva *et al.*,

2017). 大量的高温高压实验表明,在温度 1 000~1 250 °C,压力 1 bar~2.5 GPa 以及氧逸度 (f_{O_2}) $\Delta FMQ-3\sim+1$ 的条件下,Au 在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间的分配系数可以在 700~30 000 范围内变化 (Botcharnikov *et al.*, 2013; Li and Audétat, 2013);而在温度 800~1 250 °C,同样压力和氧逸度条件下,Au 在单硫化物固溶体和硅酸盐熔体中的分配系数在 40~10 000 范围内变化,整体低于 Au 在硫化物熔体中的分配系数 (Botcharnikov *et al.*, 2013; Li and Audétat, 2013; Zajacz *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2019a) (图 2b). 因此,如果在难熔、较冷的大陆岩石圈地幔中,地幔源区硫化物可能以单硫化物固溶体的形式存在,对 Au 的分配能力较弱,即使地幔源区不富集 Au,也能使得岩浆具有较高的 Au 含量 (Ballhaus *et al.*, 2006; Li and Audétat, 2013).

总的来说,Au 在地幔部分熔融过程中主要表现为轻微的不相容性,相对于 PGE 更容易进入到硅酸盐熔体相中. 但需要注意,Au 在地幔部分熔融中的分配系数并不是恒定的 (图 2b 和表 1),而是受到多种物理化学因素的共同控制. 正是这些因素使得 Au 在地幔中硅酸盐熔体和硫化物相之间的分配系数变化非常大,也使 Au 的行为更加复杂.

1.2 地幔交代作用

在地幔的长期演化过程中,其亲铜元素组成除了受控于地幔部分熔融 (熔体抽取) 作用的控制,还受地幔交代作用的影响 (O'Reilly and Griffin, 2013; Aulbach *et al.*, 2016). 地幔交代有多种方式,包括硅酸盐熔体交代 (Lorand *et al.*, 2010; Wang and Becker, 2015)、富水熔体/流体交代 (Alard *et al.*, 2000, 2011; Rielli *et al.*, 2018) 和碳酸盐熔体交代等 (Delpech *et al.*, 2012; Tassara *et al.*, 2018; Burness *et al.*, 2020). 这些过程不仅会不同程度地影响地幔岩石的亲铜元素含量,还会显著改变它们之间的比值.

金在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间的分配系数介于 Pd 和 Cu 之间,在硫化物饱和的硅酸盐熔体交代过程中,地幔橄榄岩的 Au 含量会由于硫化物的加入略微升高,交代橄榄岩的 Au/Pd 比值也可能因此而升高 (Au 比 Pd 更不相容;图 4) (Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2020a). 例如,意大利 Balmuccia 地区的地幔辉石岩,具有和交代地幔橄榄岩中粒间硫化物类似的亲铜元素配分形式和比值,暗示地幔辉石岩熔体的交代作用可能会导致

亏损地幔橄榄岩的不相容性亲铜元素 (如 Au 和 S) 的再富集 (Wang and Becker, 2015). 这种硫化物饱和的辉石岩/玄武质熔体交代地幔亏损的橄榄岩,会使得地幔中亏损的方辉橄榄岩向饱满的二辉橄榄岩转化,并伴随硫化物的沉淀 (多以粒间硫化物形式存在) (Le Roux *et al.*, 2007; Lorand *et al.*, 2010). 由于这种地幔熔体 (如辉石岩熔体) 通常具有比亏损地幔橄榄岩 (如方辉橄榄岩) 高的 Au 含量,熔体-围岩反应过程中硫化物的沉淀可能会造成橄榄岩的 Au 含量升高 (图 4a). 但是,由于交代成因的粒间硫化物的 Au 含量往往低于或与熔融残余硫化物相当,该交代过程通常难以显著提升全岩的 Au 含量 (图 4b).

Au 还具有很强的流体活动性,与 S^{2-} 或 S_3^{2-} 络合倾向于进入富还原性 S 的热液中 (图 3). 因此,在富含挥发分或水的熔/流体交代过程中,Au 和 S 相对 Pd 和 Cu 更加富集,交代地幔的 Au/Pd 或 Au/Cu 比值也会显著升高 (Maier *et al.*, 2012; Saunders *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2020a; Aulbach *et al.*, 2021; Lorand *et al.*, 2021). Os 在地幔熔体中的含量较低且活动性较弱,但在富 Cl 流体及氧化条件下活动性较强 (Sullivan *et al.*, 2018; Foustoukos, 2019). 因此,一些受到氧化且富含挥发分介质的交代地幔橄榄岩不仅具有相对较高的 Au/Pd、Au/Cu、Pd/Ir、Ru/Ir 比值,还可能具有较高的 Os/Ir 比值 (Alard *et al.*, 2011; Rielli *et al.*, 2018; Tassara *et al.*, 2018). 这些指标也可以很好地反映 Au 是在何种介质交代的情况下发生了富集或者亏损. 值得注意的是,地幔交代的强弱并不一定和 Au 的富集程度呈正相关,因为不同的熔体/围岩反应比例,硫化物不均匀的分布都会导致地幔中 Au 的不均一性 (Tassara *et al.*, 2018).

碳酸盐熔体交代作用广泛存在于岩石圈地幔 (邓黎旭等, 2019; 沈骥等, 2019), 一些观点认为碳酸盐熔体具有很强的氧化能力,能够迁移地幔中的金属,因而也可能对地幔中 Au 的迁移富集具有一定的影响 (Alard *et al.*, 2011; Delpech *et al.*, 2012; Burness *et al.*, 2020; He *et al.*, 2020). 最新的高温高压实验研究表明,相对于 PGE 在硫化物熔体与硅酸盐熔体中的分配系数 ($10^5\sim 10^6$) (Mungall and Brennan, 2014), PGE 在硫化物与碳酸盐熔体或碳酸盐化的硅酸盐熔体中的分配系数略低 ($10^4\sim 10^5$), 更易于进入到熔体中,因此幔源碳酸盐熔体或碳酸盐

化的硅酸盐熔体可能具有相对偏高的 PGE 含量 (Cai *et al.*, 2021; Chowdhury *et al.*, 2021). 同时, 碳酸盐熔体/流体交代形成的粒间硫化物也具有相对较高的 Au 含量 (Alard *et al.*, 2011; Tassara *et al.*, 2018), 暗示碳酸盐交代也会造成地幔 Au 的富集. 但值得一提的是, 无论是否有碳酸盐熔体参与, 在不同条件下获得的 PGE 在硫化物和熔体之间的分配系数均极高, 差异并不显著. 而且在较为还原的条件下, 碳酸盐熔体交代可能不会对地幔 S 含量产生显著的影响 (Woodland *et al.*, 2019). 因此, 碳酸盐熔体或硅酸盐熔体对地幔的交代对 Au 的影响可能没有显著区别.

一些火成碳酸岩的 PGE 含量非常低 (Xu *et al.*, 2008; Ackerman *et al.*, 2019), 而有一些却显示出类似于地幔橄榄岩的高 PGE 含量 (He *et al.*, 2020). 前者通常被认为是由于岩浆演化过程中的硫化物饱和和分异或是来源于低程度的地幔部分熔融作用, 而后者则被认为可能来源于一个氧化富集的地幔源区抑或是熔体不同程度地混染了岩石圈地幔的物质 (Cai *et al.*, 2021; Chowdhury *et al.*, 2021), 这些特征都暗示火成碳酸岩的源区以及演化历史的复杂性. 此外, 由于岩浆的 SCSS 与压力呈负相关, 来源于非常深的碳酸盐熔体能否具有较高的 SCSS 并能够溶解更多 S 和 Au 还不太清楚 (Chowdhury and Dasgupta, 2020). 因此, 关于碳酸盐熔/流体交代是否会对岩石圈地幔的硫化物以及金属富集/亏损产生显著影响还有待进一步研究.

理论上来看, 相对富集 Au 和 S 的介质 (硫化物饱和的硅酸盐熔体) 交代亏损的地幔橄榄岩时 (Wang and Becker, 2015; Saunders *et al.*, 2016), 可能会导致橄榄岩中 Au 的迁移和富集. 然而, 当熔体硫不饱和或与橄榄岩围岩存在显著的氧逸度差异时, 反而会破坏橄榄岩围岩中的硫化物, 造成其中的金属释放到熔体中 (Tassara *et al.*, 2020). 因此, 熔体交代橄榄岩是否能导致金属的显著富集主要取决于熔体与橄榄岩的成分、温度、压力和氧逸度以及熔体/围岩反应比例等条件. 地幔交代过程的复杂性及其伴随的 Au 的地球化学行为, 造成地幔橄榄岩以及熔体具有变化很大的 Au 含量 (图 6). 通过分析 Au 和其相关亲铜元素 (S, Cu, PGE) 的行为, 我们能够从其含量和比值来综合评估不同交代过程对交代岩石圈地幔 Au 含量的影响.

1.3 岩浆演化过程

Au 在硅酸盐矿物中的分配系数非常小, 且其行为主要受控于岩浆演化过程中的 SCSS. 当岩浆的 S 含量高于其 SCSS 时, 岩浆会达到硫化物饱和结晶并富集大部分高度亲铜元素, 硫化物相从体系中熔离会造成岩浆显著亏损 S 和金属 (Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2015). 相反, 当岩浆的 S 含量低于 SCSS 时 (即主要表现为硫不饱和演化), Au 等金属则保留在岩浆中, 并可能随着岩浆分异演化而富集.

硫化物在基性—超基性岩石中广泛存在, 如地幔橄榄岩 (Lorand and Luguet, 2016), 俯冲带和板内镁铁—超镁铁质岩石 (Aulbach *et al.*, 2012; Evans *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2020) 以及玄武岩等 (Wallace and Edmonds, 2011; Jenner *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2012; Hao *et al.*, 2021). 因此, 除了地幔高程度部分熔融形成的硫不饱和的科马提质岩浆 (Keays, 1995; Mungall and Brenan, 2014) 或受高氧逸度影响的岛弧岩浆外 (Jugo, 2009), 初始的幔源岩浆大多是硫化物饱和的 (即源区存在与熔体平衡的硫化物相). 当幔源岩浆向上迁移时, 可能出现 3 种演化情况: (1) 硫化物饱和演化 (如洋中脊玄武岩); (2) 硫化物不饱和演化 (如科马提岩、煌斑岩); (3) 硫化物先经历不饱和演化, 再经历饱和演化 (如岛弧岩浆岩) (图 5).

洋中脊玄武岩 (MORB) 岩浆主要经历硫化物饱和演化, 即岩浆中亲铜元素的含量随着岩浆演化而逐渐降低 (Mathez, 1976; Jenner *et al.*, 2010) (图 5a), 而一些高度亲铜元素如 Pd 和 Pt 并未随岩浆硫化物饱和演化而降低, 可能是由于轴向岩浆房中的熔体再补充 (Hao *et al.*, 2021). 一些较为原始的科马提岩和煌斑岩通常不会经历早期的硫化物饱和和分异 (Keays, 1995; Deng *et al.*, 2017), 这可能是由于熔体向上迁移过程中压力逐渐降低, 岩浆的 S 溶解度增大, 抑制了早期硫化物的饱和 (Mavrogenes and O'Neill, 1999; Smythe *et al.*, 2017). 此时 Au 主要表现为不相容性, 在演化的岩浆中进一步富集 (图 5a). 而对于大部分的岛弧岩浆, 由于岩浆具有富水、高氧逸度的特点, 岩浆的 SCSS 会升高而使得岩浆无法达到早期硫化物饱和 (Jugo, 2009; Fortin *et al.*, 2015). 直到岛弧岩浆演化到晚阶段, 由于磁铁矿的大量结晶 (Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010) 或是温度降低, 岩浆的 SCSS 迅速降低, 导致大量硫化物

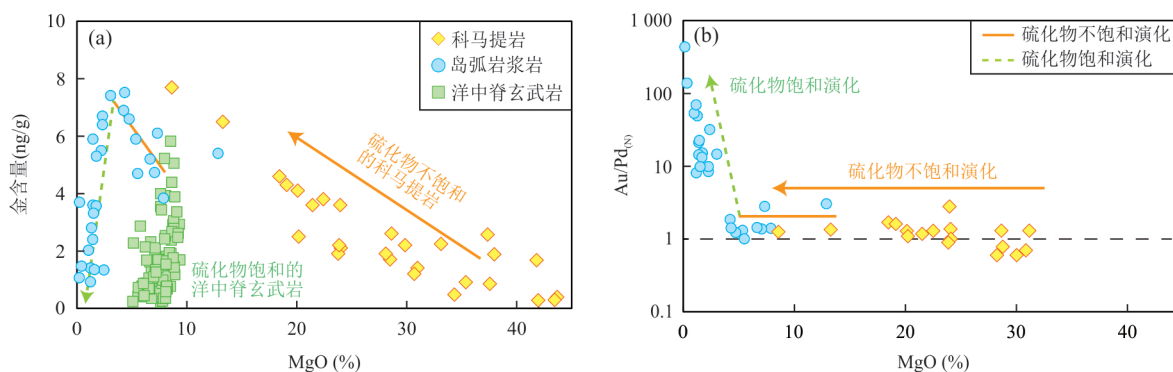


图5 岩浆演化过程中岩浆岩 Au 元素含量(a)和 Au/Pd_(N) 比值(b)随 MgO 降低的变化趋势

Fig.5 The variations of Au contents (a) and Au/Pd_(N) ratios (b) of magmas with decreasing MgO content during magmatic differentiation

岩浆达到硫化物饱和会造成残余熔体的 Au 含量下降,但由于 Au 相对于 Pd 在硫化物中更不相容,残余熔体的 Au/Pd 比值会逐渐升高.科马提岩数据引用自 Brügmann *et al.* (1987), Hofmann *et al.* (2017); 岛弧玄武质岩浆岩数据引用自 Park *et al.* (2013, 2015); 洋中脊玄武岩数据引用自 Jenner and O'Neill (2012). 图 b 黑色虚线代表原始地幔 Au/Pd_(N) 比值据 McDonough and Sun (1995)

结晶以及岩浆的 Au 含量迅速下降 (图 5a). 值得注意的是,由于各个亲铜元素的分配系数存在差异,硫化物饱和不仅会导致残余熔体的亲铜元素含量降低,也会导致亲铜元素之间的比值发生变化 (如 Au/Pd_(N); 图 5b).

硫化物的状态对岩浆中 Au 的行为也有明显的控制作用,在弧岩浆演化过程中,温度降低可导致单硫化物固溶体相的形成.相对于硫化物熔体相, Au 在单硫化物固溶体相的分配系数相对较低 (图 2b),因此,即使岩浆经历了单硫化物固溶体的饱和和分异,岩浆中仍然可以保留大量的金,并在岩浆晚期热液分配过程中进入到流体相进一步富集 (Li *et al.*, 2019a). 而 Au 分离的程度,主要取决于不同条件下单硫化物固溶体与硅酸盐熔体间的分配系数 (图 2b). 总的来说,如果岩浆在演化过程中未达到硫化物饱和, Au 及其他亲铜元素主要在硅酸盐熔体中经历不同程度的富集,并可能在岩浆演化到晚阶段达到挥发分饱和而富集在出溶的流体中.相反,当岩浆经历了早期硫化物饱和,其体系中的高度亲铜元素如 PGE、Au 就会出现显著的亏损,不利于 Au 在演化的岩浆中富集 (图 5a).

1.4 岩浆热液过程

早在 19 世纪,学者们就发现气体在爆发式岩浆喷发过程中扮演着关键角色.类似 CO₂ 溶于水,不同的气体相在高压下也溶解于硅酸盐熔体中,这些气体相统一被称为挥发分.随着岩浆上升,压力逐渐降低,挥发分的溶解度也会显著降低,大量的挥发分会从岩浆中出溶/脱气 (Wallace *et al.*, 2015; Ed-

monds and Mather, 2017). 而 Au、Cu、Ag 等亲铜元素由于具有较高的流体/熔体分配系数 (图 2b 和表 2),会显著地分配到出溶的流体相或气相中,形成富含金属的热液 (Pokrovski *et al.*, 2013). 大量的高温高压实验研究表明, Au 在热液与岩浆的分配中主要受 S 和 Cl 的影响,在富含 H₂O-S-Cl 的岩浆热液系统中主要以 Au(HS)₂⁻、AuHS 和 AuCl₂⁻ 等络合物的形式存在 (Frank *et al.*, 2002; Simon *et al.*, 2007; Williams-Jones *et al.*, 2009; Zajacz *et al.*, 2010; Pokrovski *et al.*, 2014), 或者与特殊的 S₃⁻ 形成络合物而迁移富集 (Pokrovski *et al.*, 2015) (图 3). 随着岩浆热液体系物理化学条件的改变, Au 在流体/熔体中的分配系数可以在 10~1 000 之间变化 (图 2b), 尽管一些异常高的分配系数 (~1 000) 可能是由于流体和熔体未达到平衡造成的 (Hanley *et al.*, 2005). 天然样品研究得到的流体与流纹质熔体 (NaCl: 1.2%~6.2%) 的分配系数在 8 左右 (Vikent'ev *et al.*, 2012), 与实验测定的最低值基本一致 (Simon *et al.*, 2005). 这些研究均表明 Au 在晚期岩浆挥发分出溶过程中会显著地分配到出溶流体或气相中 (图 2b).

这些出溶的流体进一步在断裂薄弱带中迁移演化,随着温度压力的降低或其他物理化学条件的改变,会经历一系列如流体冷凝、流体不混溶、(二次)沸腾、水-岩反应等过程,使得 Au 在出溶流体或气相中经历不同程度的富集 (Heinrich, 2007; Pokrovski *et al.*, 2014; Simmons *et al.*, 2016; Audétat and Edmonds, 2020; McLeish *et al.*, 2021). 最终由于出溶/脱气或水岩反应等过程消耗体系中

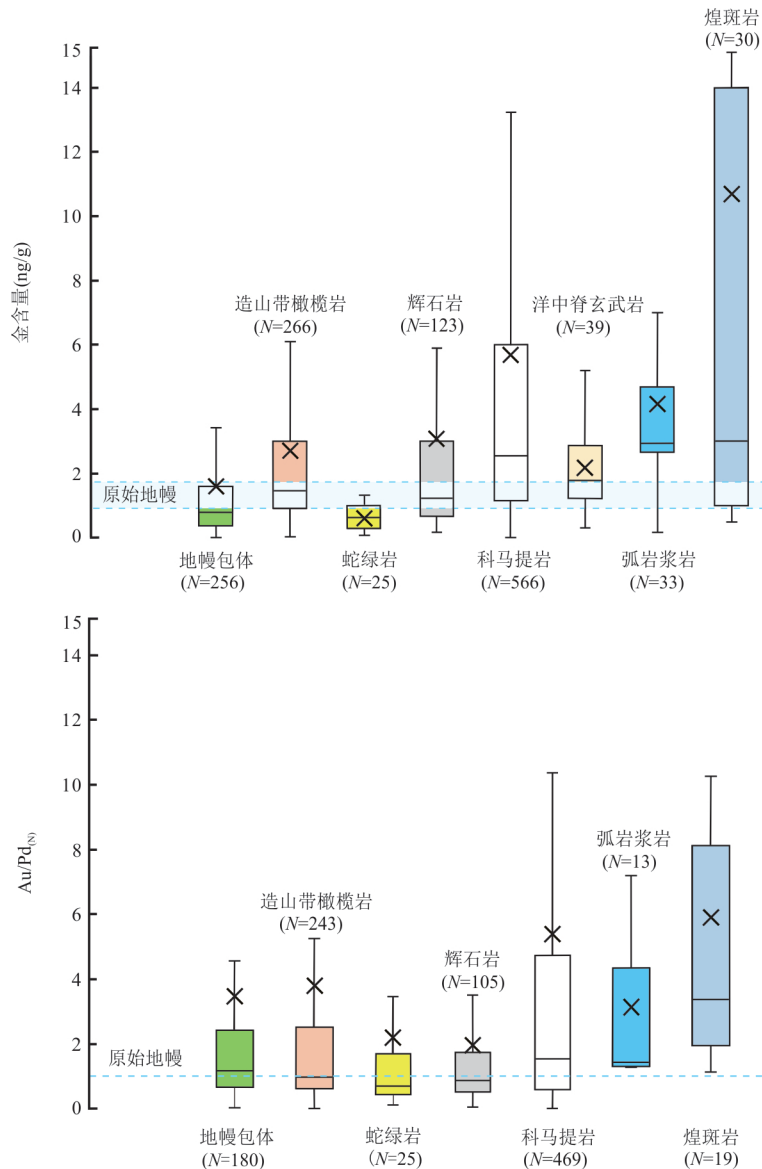


图 6 全球地幔岩的 Au 含量(a)和 Au/Pd_(N) 比值(b)箱型图

Fig. 6 The Au contents (a) and Au/Pd_(N) ratios (b) of global mantle rocks and magmas

图中显示全球地幔岩石及幔源岩浆的 Au 含量普遍在 1~2 ng/g, 引用数据见正文参考文献. 所有数据均剔除了 Au 含量大于 100 ng/g 的极端异常值; 箱内显示出平均值(叉线)和中值(横线)

的挥发分(如 H₂S 和 HCl 等)而促使 Au 经历快速、高效的沉淀, 形成具有经济价值的金矿床 (Mikucki, 1998; Simmons and Brown, 2006; Wang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2020a; 范宏瑞等, 2021). 综上所述, 在岩浆演化过程中, Au 的富集程度通常较为有限 (~1~8 ng/g) (图 5), 但在岩浆热液演化过程中, Au 可能会经历成百上千倍富集 (图 2b).

2 金在地幔岩石及幔源岩浆中的含量

我们统计了全球不同类型地幔岩石和幔源岩

浆的 Au 含量 (图 6 和图 7), 用于探讨异常富集 Au 的源区或者幔源岩浆是否普遍存在以及 Au 在地幔源区中的异常富集是否是形成大规模金矿床的关键因素.

2.1 地幔橄榄岩

橄榄岩是地幔中最主要的组成部分, 目前已有大量的 Au 含量数据报道. Saunders *et al.* (2018) 统计了全球地幔橄榄岩的 Au 含量, 我们在此基础上进一步对近几年新报道的地幔橄榄岩的 Au 含量数据进行了汇总 (Holwell *et al.*, 2019; Crossley *et al.*, 2020; Secchiari *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020a; Lo-

rand *et al.*, 2021). 结果显示, 全球的地幔橄榄岩 Au 含量变化非常大(0.01~41.20 ng/g, $N=547$; 图 6 和图 7), 平均值为 2.09, 中值为 1.10 ng/g. 这些橄榄岩来自不同构造背景, 包括地幔橄榄岩包体($N=256$), 造山带橄榄岩($N=266$)以及蛇绿岩(大洋橄榄岩, $N=25$). 其中地幔包体的 Au 含量平均值为 1.61, 中值为 0.80 ng/g; 造山带橄榄岩的 Au 含量平均值为 2.71 ng/g, 中值为 1.45 ng/g; 而大洋蛇绿岩的 Au 含量平均值为 0.62 ng/g, 中值为 0.64 ng/g(图 6 和图 7). 整体上, Au 在地幔橄榄岩中的含量非常不均一, 除了个别橄榄岩具有异常高的 Au 含量(>10 ng/g, $N=19$; 图 7)(Holwell *et al.*, 2019; Lorand *et al.*, 2021), 绝大多数橄榄岩都未显示 Au 的异常富集, 包括一些受到强烈交代的橄榄岩(McInnes *et al.*, 1999; Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Maier

et al., 2012; Wang *et al.*, 2020a).

全球地幔橄榄岩的 Au 含量以及 Au/Pd_(N)并未随 Al₂O₃以及 Ba/Nb 比值的升高而显著升高, 指示各类地幔交代过程中 Au 的加入非常有限(图 8). 例如, 华北克拉通的鹤壁和蒙阴橄榄岩包体, 尽管经历强烈的交代作用(La/Yb_(N): 16~38; Ba/Nb: 1~19; S: 140~510 μ g/g), 但其 Au 含量仅为 0.05~0.50 ng/g(Wang *et al.*, 2020a). 同样地, 来自南非 Kaapvaal 克拉通强烈交代的地幔橄榄岩显示出非常高的 Au/Pd_(N)比值和 S 含量(280~1 240 μ g/g), 但其 Au 含量仅为 0.9~1.4 ng/g, 有些甚至低于检测限(Maier *et al.*, 2012). 这说明地幔交代过程中虽然有大量的 S 等挥发分加入, 但 Au 的加入可能非常有限. 这是因为加入的硫化物(通常以粒间硫化物形式存在)尽管相对富含 Au, 但 Au 的绝对含量相对于

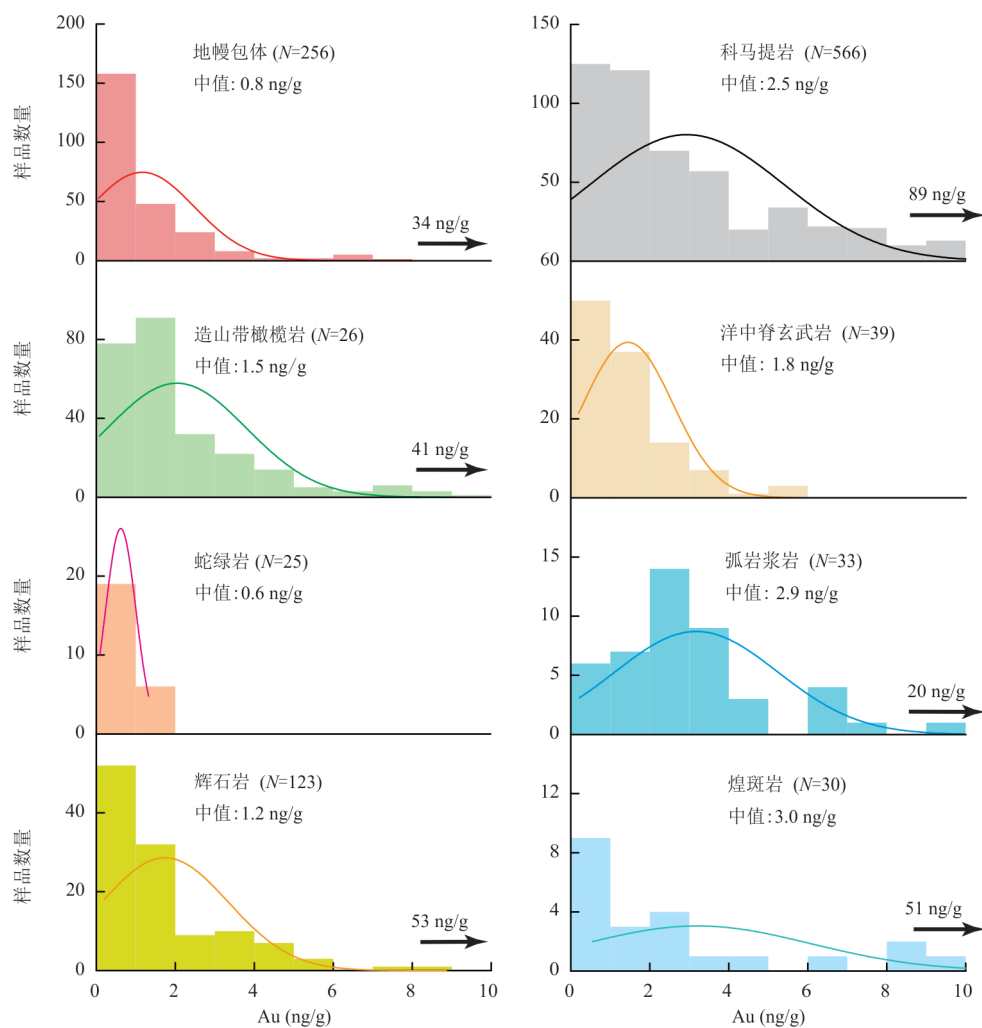


图 7 全球地幔岩石及幔源岩浆的 Au 含量频率分布直方图

Fig.7 The frequency distribution histograms of Au contents in global mantle rocks and magmas
箭头指示引用数据的最大值, 数据来源与图 6 一致

原始地幔并没有异常的高,可能对橄榄岩全岩 Au 含量的影响非常有限(图 4b). 在正常的地幔条件下,与 Cu, S 等较为不相容的亲铜元素不同, Au 在硫化物熔体与硅酸盐熔体之间的分配系数仅次于 PGE, 因此来源于地幔部分熔融的熔体 Au 含量也不会异常高(图 4a). 例如, Tassara *et al.* (2018) 对 Patagonia 交代橄榄岩进行了全岩和硫化物的详细测试, 发现尽管交代作用造成橄榄岩中存在大量交代成因的硫化物, 但全岩的 Pd, Re 等含量并没有显著地升高(Au 在硫化物和硅酸盐之间的分配系数介于两者之间), 且交代成因的硫化物与地幔熔融残余的硫化物 Au 含量并没有显著的差异(图 4b), 这进一步暗示地幔交代对橄榄岩全岩的 Au 含量影响非常有限. 此外, 古老岩石圈地幔通常受到来源于俯冲壳源物质的熔/流体交代作用. 然而, 这些壳源物质本身的 Au 含量可能并不高(Pitcairn, 2013), 通过它们脱水或熔融所释放的熔/流体的 Au 含量理论上与之相近或略高一点, 尤其是在较为还原的情况下. 这些因素可能是岩石圈地幔经历了强烈的地幔交代作用但仍然没有显著富集 Au 的主要原因.

含有自然金或具有异常高 Au 含量的橄榄岩也鲜有报道(Tassara *et al.*, 2017; Holwell *et al.*, 2019; Lorand *et al.*, 2021), 同一个地区同种类型的橄榄岩大多具有非常低的 Au 含量, 这暗示地幔橄榄岩的 Au 含量非常不均一, 一些异常高的 Au 含量可能代表局部特征, 而不是普遍现象(图 7). 这些不同类型的橄榄岩其 Al_2O_3 含量不同, 指示橄榄岩的饱满程度不同(图 8), 它们来自不同的地区并被不同时代的火山岩携带, 因此能够代表地幔长期演化过程中地幔 Au 含量的整体特征. 这些证据综合表明, 尽管橄榄岩在地幔长期演化过程中经历了复杂的熔体抽取和地幔交代作用, 这些过程也许都会导致 Au 的相对富集或亏损, 但其程度非常有限, 总体来说, 地幔的 Au 含量并没有发生显著的变化(1~2 ng/g; Saunders *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2022) (图 6). 因此, 地幔交代过程并不一定会导致地幔的 Au 异常富集, 交代岩石圈地幔的 Au 含量通常介于 0.5~2.0 ng/g, 与原始地幔的估计值在误差范围内基本一致(1~2 ng/g) (McDonough and Sun, 1995; Becker *et al.*, 2006; Fischer-Gödde *et al.*, 2011), 并

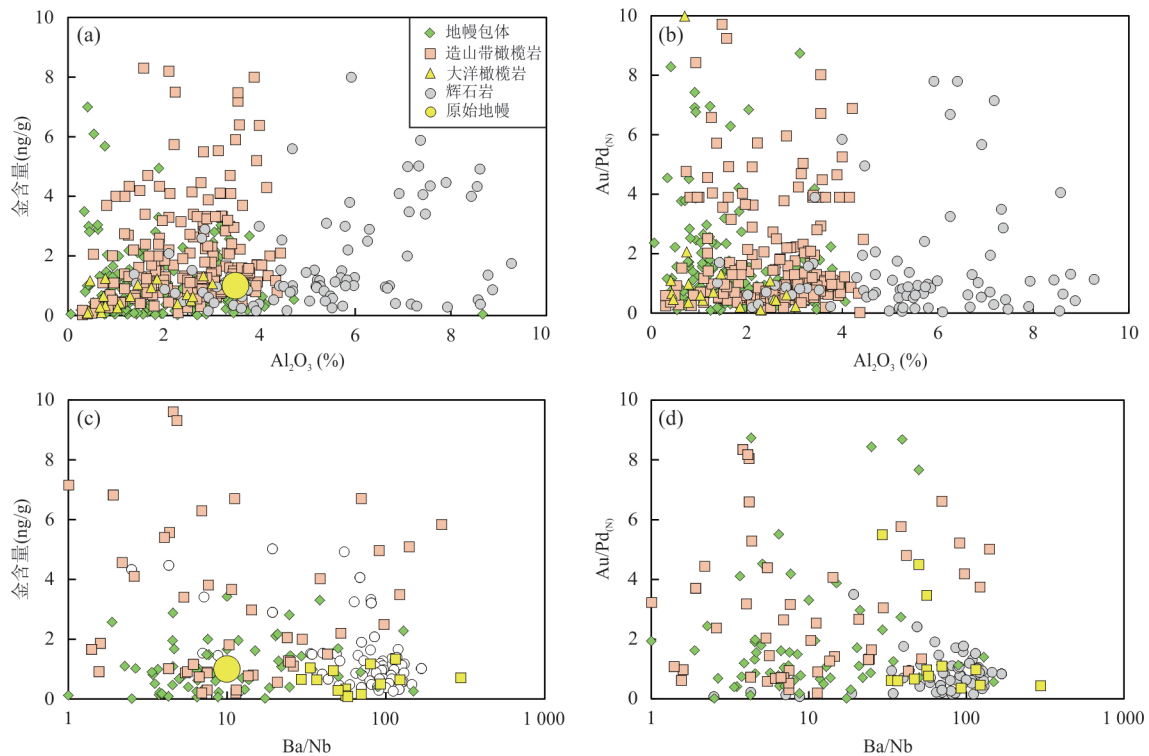


图 8 全球地幔岩石 Au 含量和 Au/Pd_(N) 比值与 Al_2O_3 含量(a, b)和 Ba/Nb 比值(c, d)

Fig. 8 The Al_2O_3 (a, b), Ba/Nb (c, d) vs. Au and Au/Pd_(N) ratios for global mantle rocks

地幔橄榄岩的 Au 含量理论上与地幔的饱满程度相关(Al_2O_3), 但地幔岩石的 Au 含量和 Au/Pd 比值总体上并没有随着 Al_2O_3 和 Ba/Nb 的升高而显著升高, 暗示地幔交代过程中 Au 的加入非常有限. 数据来源和图 6 一致, 其中原始地幔值来源于 McDonough and Sun (1995)

不存在异常的 Au 富集(这里的富集相对于正常饱满的地幔 Au 含量:1~2 ng/g,下同).

2.2 地幔辉石岩

辉石岩组分占上地幔的体积百分含量为 5%~10%,是上地幔的重要组成部分(Downes, 2007; Day *et al.*, 2009; O'Reilly and Griffin, 2013; Saunders *et al.*, 2016).辉石岩成因多样,通常形成于幔源基性熔体分异结晶、或橄榄岩与富集的再循环物质交代反应(Sobolev *et al.*, 2005; Wang and Becker, 2015; Yang *et al.*, 2016; Varas-Reus *et al.*, 2018).其中橄榄岩-熔体交代反应还会导致亏损的方辉橄榄岩向饱满的二辉橄榄岩转换(Le Roux *et al.*, 2007).因此,地幔辉石岩组分不仅能够提供交代介质的 Au 含量信息,也能够有效反映交代地幔易熔富集组分的信息.

我们从 Georoc 数据库中搜集了各类辉石岩的 Au 含量数据(<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>),同时排除了一些异常高 Au 含量的辉石岩(>100 ng/g).结果显示辉石岩($N=123$)的 Au 含量介于 0.16~53 ng/g 之间,平均值为 3.08 ng/g,中值为 1.24 ng/g,明显高于地幔橄榄岩的 Au 含量(图 6 和图 7).相比 PGE, Au 在地幔部分熔融过程中显示出轻微到中度不相容的性质(大体与 Al 或重稀土元素类似)(Ballhaus *et al.*, 2006; Fischer-Gödde *et al.*, 2011),会更容易分配到熔体中进一步富集.因此交代成因或从镁铁质熔体中分离形成的辉石岩熔体相对地幔橄榄岩通常具有较高的 Au 含量(Wang and Becker, 2015; Saunders *et al.*, 2016).一些辉石岩熔体交代橄榄岩也可能对岩石圈地幔的 Au 含量造成一定的影响(Saunders *et al.*, 2016).同样地,造山带橄榄岩通常代表俯冲折返时上盘刮擦地幔楔所带来的交代橄榄岩(Le Roux *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2015),这些地幔橄榄岩经历了来源于俯冲大陆地壳物质的熔体/流体交代作用,显示出相对较高的 Au 含量(图 7).

然而,尽管 Au 在辉石岩或造山带橄榄岩中存在一定的富集(主要反映熔体的信息),但富集程度通常非常有限,整体介于 1~2 ng/g,且与一些交代指标并无直接相关性(图 7 和图 8),暗示其源区 Au 含量应该更低.从 Au 含量的频率分布上来看,仅个别辉石岩具有异常高的 Au 含量,可能反映的是岩石圈地幔中显著的 Au 不均一性.这表明在交代岩石圈地幔中,交代富集组分在一些交代脉体中(辉

石岩/或角闪石岩脉)可能存在自然金(Tassara *et al.*, 2017; González-Jiménez *et al.*, 2020),但整体上 Au 的富集程度非常有限,也不存在异常的 Au 富集.

2.3 幔源基性岩石

相比于地幔橄榄岩或辉石岩,幔源岩浆岩能够反映更大范围的地幔源区特征,有效降低地幔源区岩石不均一的影响,且一些直接来源于交代岩石圈地幔的富水熔体还可以间接指示交代地幔来源的成矿母岩浆信息(Grondahl and Zajacz, 2017; Choi *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020a, 2022).因此,通过一些原始的幔源岩浆来约束地幔的 Au 含量可能更具代表性,同时也能够揭示不同地幔条件下 Au 释放的效率.我们从数据库中统计了全球的科马提岩、汇聚板块边界岛弧玄武岩、煌斑岩的 Au 含量数据(<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>),以及一些大洋中脊玄武岩的 Au 含量数据(Jenner and O'Neill, 2012),试图了解幔源岩浆岩的全球 Au 分布状态,探讨地幔中是否存在异常富 Au 的区域和岩浆岩.在这些数据中,我们剔除了 MgO 小于 8% 的数据,尽可能地排除岩浆演化带来的影响,并用这些样品来近似代表较为原始的幔源熔体组成.

2.3.1 科马提岩 科马提岩是地幔高程度部分熔融形成的,大多形成于 27 亿年前,能够有效揭示地幔源区的信息(Campbell and Griffiths, 1992; Maier *et al.*, 2009).由于高程度的部分熔融,地幔源区中的硫化物会完全熔融并释放 Au 进入科马提质岩浆中(Keays, 1995).统计的数据表明,科马提岩的金含量在 0.01~89 ng/g 之间变化($N=566$),平均值为 5.68 ng/g,中值为 2.54 ng/g(图 6).科马提岩 Au 含量的中值略高于地幔橄榄岩的相应值(图 6),但由于其代表的是幔源岩浆,其源区 Au 含量应该更低.更重要的是,由于科马提岩是硫不饱和的熔体形成的,在岩浆演化过程中 Au 会随着岩浆演化逐渐升高(图 5).原始的科马提岩($MgO>35%$)的 Au 含量主要集中于 1~2 ng/g,说明其地幔源区的 Au 含量应该更低(<2 ng/g).如图 5b 所示,科马提岩的 Au/Pd 比值与原始地幔值接近,指示科马提岩地幔源区与地幔橄榄岩的 Au 含量没有显著区别.

2.3.2 玄武岩 玄武岩来源于深部地幔不同程度部分熔融形成的一类基性岩浆岩,广泛分布在世界各地,为揭示深部地幔源区信息提供了关键约束(Hofmann, 1997).较为原始的大洋中脊玄武岩玻璃

($\text{MgO} > 8\%$, $N=39$) 的 Au 含量整体在 0.31~5.79 ng/g 之间, 平均值为 2.17 ng/g, 中值为 1.77 ng/g(图 6 和图 7)(Jenner and O'Neill, 2012). 值得注意的是, Jenner and O'Neill(2012)共测定了 616 个玄武岩玻璃样品, 但有近 504 个样品 Au 含量低于了检出限, 反映这些玄武岩整体的 Au 含量非常低, 可能与早期硫化物饱和及其分异结晶有关(图 5). 尽管关于洋中脊玄武岩的原始熔体是否发生过硫化物饱和还存在疑问(Ding and Dasgupta, 2017; Hao *et al.*, 2021), 但是其所代表的亏损地幔源区(软流圈)的 Au 含量大致为 1 ng/g(Salters and Stracke, 2004), 略低于原始地幔(Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Saunders *et al.*, 2018). 同时, 洋中脊玄武岩被认为是相对贫水且还原的(Christie *et al.*, 1986; Workman and Hart, 2005), 因此来自正常软流圈地幔的玄武岩的 Au 含量主要为 1~2 ng/g(图 7).

弧岩浆岩通常被认为来源于受到板片流体交代的地幔楔, 如果地幔楔中存在 Au 富集, 那么原始弧岩浆岩也应该表现出较高的 Au 含量. 我们所统计的相对原始的弧岩浆岩($\text{MgO} > 8\%$, $N=33$)的 Au 含量整体介于 0.2~20 ng/g, 平均值为 4.16 ng/g, 中值为 2.93 ng/g(图 6 和图 7). 其中大洋弧岩浆岩的 Au 含量整体低于 4 ng/g, 只有 1 个样品的 Au 含量为 10 ng/g(Cawood and Fryer, 1994), 而 5 个来自安第斯大陆弧的样品则显示出较高的 Au 含量(7~20 ng/g)(Redwood and Rice, 1997). 整体上看, 弧岩浆岩具有高于洋中脊玄武岩的 Au 含量(图 7). 但目前所报道的交代地幔楔橄榄岩普遍具有较低的 Au 含量(< 1 ng/g)(McInnes *et al.*, 1999; Secchiari *et al.*, 2020)(图 7), 暗示其高 Au 含量不太可能是源区的显著 Au 富集导致. 由于岩浆演化能够导致原始弧岩浆的 Au 含量升高, 这些 MgO 主要集中于 8%~10% 的弧岩浆岩能否真实反映其原始熔体的信息还不太清楚(图 5).

此外, 一些与地幔柱相关的、较为氧化的苦橄岩整体上具有较高的 Au 含量(0.21~36 ng/g, 在苦橄质玻璃中甚至发现了自然金)(Sisson, 2003; Zhang *et al.*, 2006; Webber *et al.*, 2013), 在一些受地幔柱岩浆交代的橄榄岩中也发现了自然金(Tassara *et al.*, 2017). 因此, 来源于地幔深部的岩浆也可能是富 Au 的, 并会使亏损的岩石圈地幔发生再富集(Hayden and Watson, 2007). 相比于洋中脊玄武岩, 弧岩浆和地幔柱岩浆普遍具有富水且氧化的特征,

揭示富水、高氧逸度地幔来源的岩浆岩可能具有相对较高的 Au 含量(图 7). 然而, 这些岩浆岩中较高的 Au 含量究竟是反映源区的异常高 Au 含量, 还是反映 Au 从源区有效释放到富水、氧化岩浆中还不清楚(Mungall, 2002; Botcharnikov *et al.*, 2011). 如图 9 模拟结果所示(修改自 Wang *et al.*, 2022), 假设地幔源区的 Au 含量仅为 0.5~1.5 ng/g, 幔源岩浆的 Au 含量可以在 1~16 ng/g 之间变化, 并主要受地幔熔融程度以及岩浆的 SCSS 控制. 而岩浆的 SCSS 又受控于温度、压力、氧逸度等条件(表 1). 因此, 在氧化且富水的条件下, 即使地幔源区并不富 Au, 也能够形成高 Au 含量的岩浆(图 9). 考虑到全球地幔橄榄岩整体较低的 Au 含量(图 7), 这些岩浆的高 Au 含量更可能反映 Au 从氧化、富水岩浆中的有效释放(Mungall, 2002; Botcharnikov *et al.*, 2011).

2.3.3 煌斑岩 钾质或一些碱性岩浆岩通常形成于汇聚板块边界或板内环境, 且与一些大型的 Au-Cu 矿床具有紧密的时空联系(Müller and Groves, 2019a), 研究这类岩石的成因以及金属元素含量有助于揭示交代岩石圈地幔控制大规模金成矿的关键机制(Grondahl and Zajacz, 2017; Wang *et al.*, 2022). 煌斑岩是交代岩石圈地幔低程度部分熔融形成的一类富水碱性岩浆岩, 其成分能够有效反映交代岩石圈地幔源区的信息(Rock, 1991; Foley, 1992; Ma *et al.*, 2014; Deng *et al.*, 2017; Dijkstra and Hatch, 2018; Wang *et al.*, 2020b). 煌斑岩与全球的热液脉型金矿床具有紧密的时空联系(Müller and Groves, 2019b), 这可能与成矿母岩浆来源于相似的交代岩石圈地幔源区有关(Choi *et al.*, 2020; Li and Yan, 2021; Wang *et al.*, 2022). 尽管煌斑岩岩浆并不直接参与成矿作用, 但其来源于交代岩石圈地幔较为富集的区域, 携带了岩石圈地幔交代组分的信息. 同时, 煌斑岩熔体通常富集强不相容性元素(大离子亲石元素, 轻稀土元素等)和挥发分(H_2O , CO_2), 并具有较高的氧逸度(Rock, 1991; Maria and Luhr, 2008; Dongre and Tappe, 2019; Liang *et al.*, 2019; Choi *et al.*, 2020), 能够优先溶解迁移地幔交代富集过程中形成的硫化物及相关金属(Botcharnikov *et al.*, 2011; Tassara *et al.*, 2018; Holwell *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019a), 这与一些成矿母岩浆的特征也非常相似(Grondahl and Zajacz, 2017; Holwell *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020a). 因此, 这类岩浆岩不仅能够近似反映原始成矿母岩浆的信息,

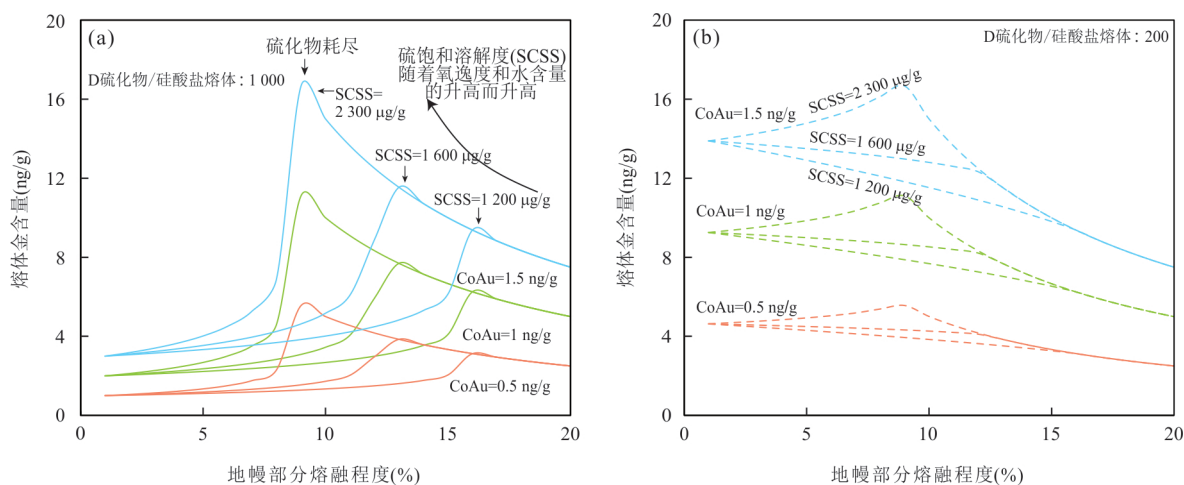


图9 地幔部分熔融程度与硅酸盐熔体 Au 含量的模拟结果

Fig.9 Fractional mantle melting models: primary melt Au contents as a function of degree of melting and SCSS in melts. Au 在地幔部分熔融过程中主要受控于岩浆硫化物饱和时的 S 含量 (SCSS), 随着氧逸度和水含量升高, 硅酸盐熔体的 SCSS 会升高 (假设为 1 200、1 600 和 2 300 $\mu\text{g/g}$), 同时 Au 在硫化物与硅酸盐熔体中的分配系数则显著降低 (假设为 1 000 和 200) (Botcharnikov *et al.*, 2011). 模拟假设地幔源区的 Au 含量为 0.5、1 和 1.5 ng/g , S 含量为 180 $\mu\text{g/g}$, 地幔硫化物含量为 0.06%, 部分熔融模型引自 Lee *et al.* (2012). 其中 Au 在地幔初始部分熔融时, 主要表现为轻微不相容性, 而当地幔硫化物完全耗尽时, 主要表现为强不相容性. 部分熔融模拟显示地幔在相对氧化和富水的条件下, 即使源区不富集 Au (0.5~1.5 ng/g), 也能够形成富 Au 的岩浆 (~1~16 ng/g), 该图修改自 Wang *et al.* (2022)

也能够为交代岩石圈地幔熔融过程中 Au 的释放效率提供关键约束.

全球煌斑岩 ($\text{MgO} > 8\%$, $N=30$) 的 Au 含量整体介于 0.4~51 ng/g 之间, 平均值为 10.68 ng/g , 中值为 3 ng/g (图 6 和图 7), 远远高于其他各种类型的幔源岩浆岩和地幔橄榄岩的 Au 含量 (图 6). 然而, 由于煌斑岩通常产出于大型金矿区, 且与矿脉具有紧密的时空关系 (Müller and Groves, 2019b), 因此很容易受到含金热液叠加的次生影响 (Taylor *et al.*, 1994; 李献华和孙贤铄, 1995; Li *et al.*, 2019b). Taylor *et al.* (1994) 发现靠近大型金矿区的煌斑岩经历了强烈的碳酸盐化蚀变, 且具有较高的 Au 含量 (~10~10 000 ng/g), 而远离矿区的煌斑岩的 Au 含量则非常低. 同样地, 在云南镇沅金矿出露的蚀变煌斑岩也具有异常高的 Au 含量 (~20~200 ng/g) (Li *et al.*, 2019b), 反映次生成矿热液叠加的结果. Choi *et al.* (2020) 在详细岩相学研究的基础上, 对澳大利亚 Yilgarn 克拉通中新鲜的煌斑岩进行了研究, 发现部分受到热液蚀变的煌斑岩具有较高的 Au 含量 (>10 ng/g), 而大部分未受到热液叠加的煌斑岩的 Au 含量则主要在 1~4 ng/g (图 7), 与一些岛弧岩浆岩的 Au 含量类似. Wang *et al.* (2022) 也对胶东大范围出露的煌斑岩进行了系统性的研究, 发现受到成矿热液叠加的煌斑岩的 Au 含量和 Au/

Cu 比值都显著提高, 而新鲜煌斑岩的 Au 含量主要集中于 1~3 ng/g . 这些研究都揭示了煌斑岩的原生 Au 含量可能并没有前人认为的异常高 (Rock and Groves, 1988).

由于煌斑岩通常形成于交代岩石圈地幔低程度部分熔融作用, 且多来自硫化物饱和的母岩浆, Au 在部分熔融过程中主要表现为不相容性 (Deng *et al.*, 2017; Gan and Huang, 2017; Choi *et al.*, 2020), 其源区的 Au 含量应该更低. 这些现象整体表明, 即使煌斑岩来源于与金成矿密切相关的、强烈交代的岩石圈地幔源区, 也并未显示出异常高的原生 Au 含量, 进一步指示岩石圈地幔可能并不存在 Au 的异常富集 (Saunders *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020a, 2022).

3 交代大陆岩石圈地幔控制金成矿的关键因素

3.1 交代岩石圈地幔源区对金成矿作用的主要贡献

虽然金在交代岩石圈地幔中的异常富集被认为是形成大型金矿床的关键因素 (Hronsky *et al.*, 2012; Griffin *et al.*, 2013; Tassara *et al.*, 2017; Holwell *et al.*, 2019), 但还存在两个不清楚的关键问题: (1) 局部所观察到的异常富金的橄榄岩是具

有代表性?(2)形成大型金矿是否都需要一个异常富 Au 的源区或初始岩浆?如果不是,那交代地幔在大规模金成矿作用中扮演了何种角色?

如上所述,全球的地幔橄榄岩除了极少数样品具有相对于软流圈地幔较高的 Au 含量(>10 ng/g, $N=19$;图 7),绝大多数橄榄岩的 Au 含量都比较低(<2 ng/g),包括一些受到强烈交代的橄榄岩,这些现象暗示交代作用强度与金的富集程度并无直接的相关性(图 8),地幔中并不存在整体异常富 Au 的区域(图 6).一些来自交代岩石圈地幔源区、与成矿母岩浆具有相似特征的碱性、富水、氧化的岩浆岩其 Au 含量也并不高($1\sim 4$ ng/g)(Grondahl and Zajacz, 2017; Choi *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020a, 2022),进一步揭示了幔源岩浆岩的 Au 含量整体上并无异常富集的现象.此外,交代成因的自然 Au 颗粒均发育在穿切橄榄岩的镁铁质交代脉体(如辉石岩、角闪石岩脉)中,这些脉体在交代地幔中的分布非常不均匀(Foley, 1992).脉体中交代成因的硫化物(Harte *et al.*, 1987)或硫酸盐矿物(Giuliani *et al.*, 2013)以及自然 Au 颗粒(Tassara *et al.*, 2017)的分布也极为不均匀(Lorand *et al.*, 2013; Barnes *et al.*, 2015; Tassara *et al.*, 2018).因此,通过个别富集 Au 的橄榄岩来反映交代岩石圈地幔整体的 Au 含量特征是存在争议的.岩浆代表着地幔源区更大范围的熔融,因此相对于橄榄岩更加均匀且更有代表性.统计的全球各种类型的幔源原始岩浆岩(科马提岩,玄武岩,煌斑岩)结果显示,地幔中来源于不同地区、不同时空、不同熔融程度的岩浆岩也并未显示出异常高的 Au 含量(图 7),暗示其地幔源区也没有异常富集 Au.

需要强调的是,没有异常富集 Au 的交代岩石圈地幔也能够促进大规模的 Au 成矿作用.例如,华北克拉通东部胶东半岛产有大于 5 000 t 的巨量 Au 矿床,爆发形成于 120 ± 5 Ma(陈衍景等, 2004; 翟明国等, 2004; 毛景文等, 2005; Goldfarb and Santosh, 2014; Li *et al.*, 2015; 宋明春等, 2018; Deng *et al.*, 2020a; Zhang *et al.*, 2020b).这些 Au 矿床的形成时间与华北克拉通破坏峰期、大规模地壳伸展变形以及幔源岩浆作用时间基本一致(朱日祥等, 2015; Zheng *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2019; Deng *et al.*, 2020a; 朱光等, 2021).成矿流体中多种同位素(S-C-H-O-He-Ar)组成与金属元素含量表明这些 Au 矿的成矿流体和物质主要来源于交代岩石圈地幔(Mao

et al., 2008; 朱日祥等, 2015; Tan *et al.*, 2018; Deng *et al.*, 2020a),而不是地壳岩石变质脱挥发分作用(翟明国等, 2004; Goldfarb and Santosh, 2014; Wang *et al.*, 2021b).该地区大陆岩石圈地幔在显生宙以来经历了多期交代作用(Zheng *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020b),并且局部可能含有自然 Au(Hou *et al.*, 2021),与阿根廷 Patagonia 地区地幔包体中发现的自然 Au 类似(Tassara *et al.*, 2017).然而,华北克拉通东部不同时代被强烈交代的地幔橄榄岩的全岩 Au 含量大多在 1 ng/g 以下,并没有异常富集;而且与成矿近同期的幔源富水玄武岩以及与成矿密切联系的煌斑岩也未显示异常高的 Au 含量(主要为 $1\sim 3$ ng/g)(Wang *et al.*, 2020a, 2022).这些证据进一步指示 Au 在交代岩石圈地幔或幔源初始岩浆中的强烈富集并不是形成超大型 Au 矿床的必要条件.

一些碱性岩浆岩虽然具有较高的 Au 含量并含有自然 Au(Sisson, 2003; Zhang *et al.*, 2006; Hou *et al.*, 2021),但被认为可能是由于其地幔源区具有较高的水含量或氧逸度,造成 Au 易于从地幔中高效释放到岩浆中(图 9 及下述)(Botcharnikov *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2019a).因此,尽管地幔整体并不异常富集 Au,但相对于强烈亏损的岩石圈地幔,交代岩石圈地幔更加富集挥发分等易熔组分,有利于金属的有效释放(图 9).假设受到交代作用后的岩石圈地幔 Au 含量仅为 1 ng/g,密度为 3.3 t/m³,如果有一半的 Au 能够释放到幔源富水岩浆中,仅需要 100 km \times 100 km(面积) \times 0.33 km(厚度)的岩石圈地幔即可提供胶东 5 000 t 的 Au.华北克拉通东部大陆岩石圈地幔在早白垩世经历了约几十公里的减薄(Zhu *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2019),这种条件是非常容易实现的.需要注意的是,这里并不是认为地幔源区 Au 的富集对成矿不重要,而是相对于地幔源区的 Au 异常富集,促使 Au 从地幔中有效释放的机制以及进一步迁移富集成矿的热液过程可能对成矿更为关键.

3.2 地幔源区的挥发分和氧逸度对金成矿作用的控制

地幔源区挥发分(H₂O、S、CO₂)的含量以及氧逸度对硫化物及其中金属的迁移起着关键控制作用(Mungall, 2002; Botcharnikov *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2019a; Blanks *et al.*, 2020; 王锦团等, 2020).

高温高压实验及天然样品研究表明,富含挥发分且较为氧化的幔源碱性岩浆具有较高的 SCSS,此时 Au 在硫化物和硅酸盐熔体之间的分配系数也会相应降低(200~1 000;图 2),更容易从地幔源区分配到硅酸盐熔体中(图 9).Wang *et al.* (2020a)发现来源于交代岩石圈地幔的富水玄武岩的 Au 含量(1~4 ng/g)明显高于软流圈地幔来源玄武岩(<1 ng/g Au),强调 Au 在富水且较为氧化的地幔源区的有效释放可能是形成大规模 Au 矿床的关键因素.最近,Wang *et al.* (2022)也发现来源于交代岩石圈地幔的煌斑岩具有明显高于新生岩石圈地幔来源的镁铁质脉岩的 Au 含量,这与同期玄武岩的特征基本一致,暗示交代岩石圈地幔相比于正常地幔可能更有利于 Au 的释放.因此,来源于交代岩石圈地幔的富水、氧化的玄武岩或煌斑岩,或来源于更深部的碱性玄武岩(地幔柱相关),其较高的 Au 含量与地幔源区具有较高的挥发分和氧逸度密切相关(Sisson, 2003;Botcharnikov *et al.*, 2011;Choi *et al.*, 2020)(图 9).然而,需要注意的是,这里有助于成矿作用的“氧化”特征指的是岩浆氧逸度略高,而非极端氧化的条件.由于在岩浆或流体中 Au 主要受控于还原性的 S(图 3),过高的氧逸度会使得还原性 S(HS^-)向氧化性的 S 转化(SO_4^{2-}),反而不利于 Au 的迁移富集.例如,高温高压实验结果表明,幔源岩浆氧逸度在 $\Delta\text{FMQ}+1$ 左右时,具有较高的还原性 S 含量,其迁移 Au 的能力显著增强(Botcharnikov *et al.*, 2011),有利于大型金矿的形成.这种氧逸度略高的岩浆所形成的金矿床整体上也是偏还原性的,如大型胶东金矿床(可见磁黄铁矿等以还原性 S 为主的矿物,氧逸度介于 FMQ 和 NNO 缓冲线之间)(范宏瑞等, 2021;朱日祥和孙卫东, 2021),这不同于一些斑岩型矿床的强氧化特征($\Delta\text{FMQ}>+2$;Sun *et al.*, 2015).

此外,虽然来源于交代岩石圈地幔的岩石没有异常高的 Au 含量,但它们通常具有较高的水或其他挥发分(S, Cl)含量(Grondahl and Zajacz, 2017; Choi *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020a; Xu *et al.*, 2021),而这些介质对 Au 在岩浆热液演化过程中的富集以及形成富含 Au 的成矿热液非常重要.对于一些大型斑岩型的富 Au 矿床,交代地幔来源的初始岩浆较高的水含量(2%~4%)对成矿金属在岩浆热液演化过程中的富集也非常重要(Chiaradia, 2020b;Rezeau and Jagoutz, 2020).因此,尽管交代岩

石圈地幔相对于软流圈地幔或饱满的上地幔并没有异常富集 Au(图 7),但通过消耗其自身的交代易熔组分能够提供大量的挥发分,这些来源于交代地幔的挥发分对成矿作用非常关键.挥发分的存在不仅能够有效地进一步富集地幔中的 Au(图 2b),还能够为成矿提供大量岩浆热液以及金属(Wang *et al.*, 2020a;Chang *et al.*, 2021),促进 Au 在成矿热液中的迁移富集以及沉淀(Zajacz *et al.*, 2010;Pokrovski *et al.*, 2013;Grondahl and Zajacz, 2017;Holwell *et al.*, 2019;范宏瑞等, 2021)(图 10).考虑到交代岩石圈地幔来源岩浆的 Au 含量一般只有几个 ng/g,要形成高品位的金矿床,岩浆后期的热液演化及相关的 Au 富集过程尤为关键.

3.3 岩浆热液演化过程对金成矿作用的贡献

硫不饱和岩浆的 Au 含量随着岩浆演化会不断富集,尽管程度较为有限(<1~8 ng/g;图 5).如果岩浆演化早期达到硫化物饱和,由于 Au 在硫化物中通常具有较高的分配系数($\sim 10^3\sim 10^4$;图 2),早期饱和结晶的硫化物会带走岩浆中大部分的 Au,大大削弱岩浆的成矿潜力(图 5).因此,促进大规模 Au 矿形成的母岩浆通常具有富水,较为氧化的特点(Grondahl and Zajacz, 2017; Holwell *et al.*, 2019; Chiaradia, 2020a; Wang *et al.*, 2020a),这些因素会显著提升岩浆的 SCSS(Jugo, 2009; Li *et al.*, 2019a; 刘星成等, 2021),抑制岩浆早期的硫化物饱和,使得岩浆中大量的金属能够保留到挥发分饱和阶段,并进入热液中进一步迁移富集(Sun *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2021).此外,如果岩浆早期饱和出溶的是单硫化物固溶体相,由于这种硫化物相对 Au 整体的分配系数较低(图 2b),残余岩浆在相对富水、氧化的条件下仍然能保留大量的 Au(Li *et al.*, 2019a).因此,岩浆演化晚期达到硫化物饱和,或是岩浆迁移时与围岩反应时的 Au 富集作用(Tassara *et al.*, 2020),有助于岩浆中保留大量金属、并可进一步分配到热液中,可能造成大规模 Au 富集成矿(图 5).

岩浆演化晚期阶段压力等条件的改变会引起挥发分出溶,大量挥发分从岩浆中分离出去并形成岩浆热液或蒸汽相(Audétat and Edmonds, 2020).而 Au 由于在热液—气相/硅酸盐熔体分配中具有较高的分配系数(图 2b),也会大量地进入到岩浆热液/气相中进一步迁移演化.这个过程会导致 Au 在热液/气相中进一步的富集,最终形成含 Au 的成矿

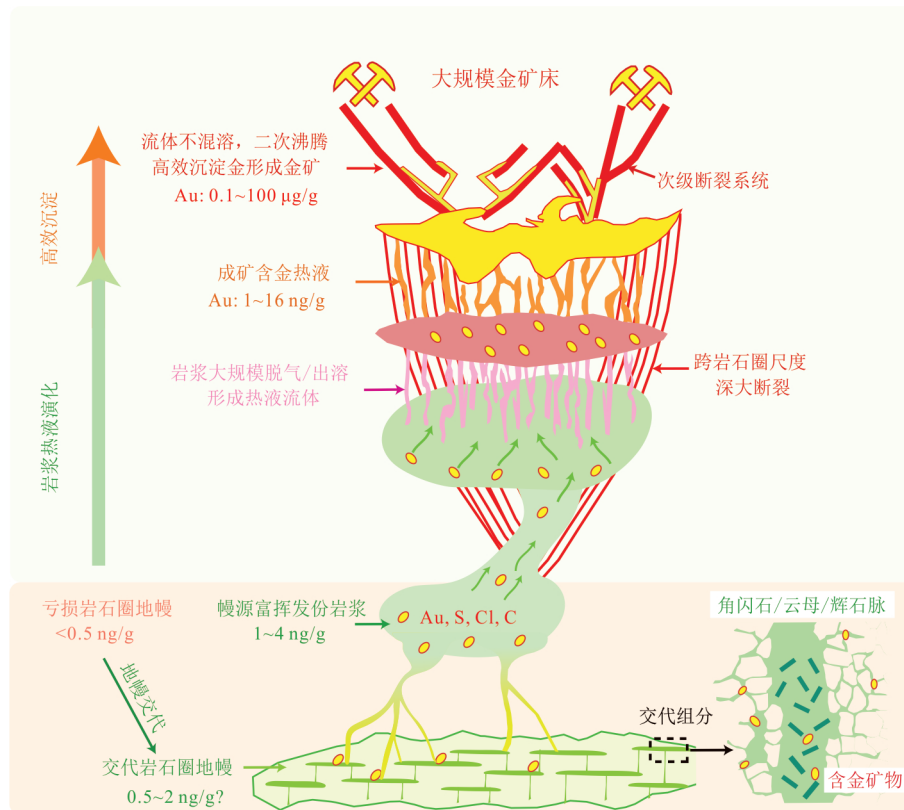


图 10 交代岩石圈地幔控制大规模金成矿的模式

Fig.10 The schematic cartoon of large-scale gold mineralization controlled by metasomatized lithospheric mantle

长期的地幔交代会使一部分 Au 以及大量挥发分进入亏损的岩石圈地幔 (<0.5 ng/g), 但这并不会造成地幔 Au 的异常富集 (<0.5~2 ng/g). 在交代地幔部分熔融条件下, 幔源富水岩浆能够有效迁移源区的易熔组分, 促使 Au 和挥发分 (H_2O 、S、Cl、C 等) 在岩浆中的初步富集. 富含挥发分的幔源岩浆沿着跨岩石圈尺度的深大薄弱构造向上迁移, Au 随着出溶的挥发分进入岩浆热液中. 这些成矿热液携带着幔源 Au 和挥发分沿着次级断裂进一步迁移, 并由于流体不混溶、沸腾脱气等作用而发生 Au 的高效沉淀, 最终形成大规模、高品位的金矿床

热液, 此时 Au 主要与 S、Cl 等元素发生络合 (图 3), 以络合物形式溶解迁移 (Pokrovski *et al.*, 2014). 此外, Au 可能还会以胶体的形式迁移 (McLeish *et al.*, 2021). 随着这些岩浆热液在构造断裂带中进一步向上迁移, 由于压力的降低或与围岩的不断反应, 成矿热液会经历一系列不同程度的水岩反应、沸腾脱气、气体冷凝以及流体不混溶作用, 含 Au 络合物发生失稳, 使 Au (过) 饱和发生高效沉淀或者絮凝作用, 从而形成高品位的 Au 矿床 (Simmons and Brown, 2006; Heinrich, 2007; 范宏瑞等, 2021; McLeish *et al.*, 2021) (图 10).

Simmons and Brown (2006) 对巴布新几内亚拉多拉姆 (Ladolam, >1 300 t) 金矿集区矿体下部 1 000 m 深度左右的岩浆热液直接钻孔取样, 发现成矿热液的 Au 含量仅为 16 ng/g (图 11a). 假设成矿流体具有稳定的 Au 含量和流速, 以及 100% 的 Au 沉淀效率, 考虑到 Ladolam 金矿整体的 Au 流量为

24 kg/a, 形成大规模的金矿 (1 300 t) 仅需约 5.5 万年. 因此 Simmons and Brown (2006) 认为, 持续的热液活动以及 Au 的高效沉淀作用可能是 Au 成矿作用的关键. 值得关注的是, 该 Au 矿下部的岩石圈地幔经历了太平洋俯冲板片组分强烈的地幔交代作用, 但大量来自其下部地幔楔的交代橄榄岩包体并未显示异常高的 Au 含量 (0.04~1.29 ng/g; 图 11a) (McInnes *et al.*, 1999). 这些实例进一步表明, 即使交代岩石圈地源区不富集 Au, 来源于交代地幔或幔源富水岩浆出溶的含金热液也不富含 Au, 仍然能够促进大规模 Au 矿床的形成. 其中, 幔源挥发分所介导的地幔源区中 Au 的有效释放 (图 9) 以及 Au 在热液过程中的高效迁移和沉淀过程更为重要 (图 10).

Chambefort and Stefánsson (2020) 对不同地区的地热流体钻孔样品的 Au 含量数据统计发现, 地热流体的 Au 含量主要在几个 ng/g 到几十个 ng/g (图 11b), 包括一些直接来源于金矿区下方活动的

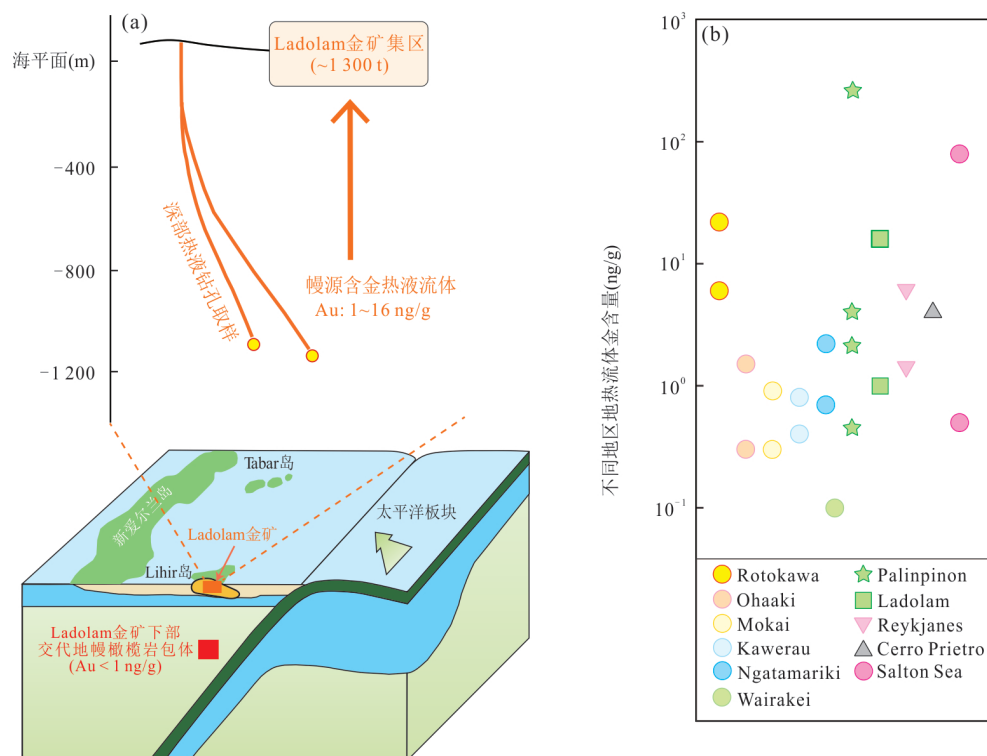


图 11 巴布亚新几内亚利希尔岛 Ladolam 大型金矿床(> 1300 t)的区域构造背景(a)和成矿热液的钻孔取样示意(b)

Fig.11 Schematic diagram of geological settings (a) and down-hole sampling of geothermal fluids (b) of the Ladolam gold deposits, Lihir Island, Papua New Guinea

该图修改自 McInnes *et al.* (1999); Simmons and Brown (2006). 该金矿的成矿流体具有和下部交代岩石圈地幔一致的 Os 同位素组成, 指示成矿金属和流体主要来自交代的岩石圈地幔源区 (McInnes *et al.*, 1999). 然而, 强烈交代的地幔橄榄岩包体和矿体下部 1 km 处成矿流体钻孔样品显示, 其下伏的交代岩石圈地幔源区 (< 1 ng/g) 以及成矿岩浆热液 (~ 16 ng/g) 并不异常富集金 (McInnes *et al.*, 1999; Simmons and Brown, 2006). 这意味着 Au 在交代岩石圈地幔源区以及成矿热液中的显著富集并不是形成大规模金矿床的必要条件, 而 Au 在热液中的高效迁移和沉淀可能更为关键. 巨大的交代地幔源区保证了充足的 Au 和热液. 其中橘黄色椭圆形代表 Ladolam 金矿集区. b 图为全球不同地区地热流体钻孔样品 Au 含量. 这些热液金含量整体与 Ladolam 大型金矿成矿热液的 Au 含量相当, 数据来源于 Chambefort and Stefánsson (2020)

岩浆热液 (Simmons and Brown, 2006), 暗示了成矿热液的 Au 含量可能并不高. Moncada *et al.* (2019) 对近 330 个热液型 Au-Ag 矿床的流体流速、成矿流体 Au 含量、成矿持续时间, 以及矿床品位和吨位进行了详细的统计和模拟计算研究, 发现成矿热液的 Au 含量和金矿的吨位规模并无直接关系, 并认为大型—超大型热液型矿床的形成并不需要成矿流体具有异常高的 Au 含量, 而长时间的热液活动以及较高的流体速率可能起着关键的作用. 从含几十个 ng/g Au 的成矿流体到矿石矿物 $\mu\text{g/g}$ 甚至百分比级别的 Au 含量, 还需要 Au 发生高效率的沉淀作用, 尤其是对一些超高品位的金矿脉的形成 (如银金矿) (McLeish *et al.*, 2021). 巨量的胶东 Au 矿床 (> 5 000 t) 成矿具有瞬时性 (~ 120 Ma), 是在同一成矿构造背景和同一流体成矿系统下完成的, 如此快速大规模成矿过程也反映了大规模的成矿热液

在有利的构造侵位空间快速、高效的 Au 沉淀作用 (范宏瑞等, 2021).

因此, 交代岩石圈地幔在大规模 Au 成矿作用中仍然扮演着非常重要的角色. 虽然交代的岩石圈地幔源区并不异常富集 Au (~ 0.5~2 ng/g), 幔源的初始富水岩浆也未显著富集 Au (~ 1~4 ng/g), 但由于交代岩石圈地幔以及地幔熔体的大规模体量, 足以提供形成大型金矿床所需的热液和金属 (Chang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020a, 2022). 这些幔源挥发分在成矿过程中起着至关重要的作用, 它们能够促使 Au 有效地从地幔中释放至幔源富挥发分岩浆中 (图 9), 并在岩浆热液演化过程中进一步地富集, 最终经历高效的沉淀作用 (图 10). 即使 Au 在成矿热液演化过程中可能会经历成百上千倍的富集, 但这并不意味着成矿热液一定需要非常高的 Au 含量 (图 11b). 而成矿热液虽然 Au 含量不高 (1~16 ng/

g), 仍然可以形成大规模高品位的金矿床($>1\ 300\ \text{t}$; 图 11a). 其中最为关键的可能是 Au 的高效沉淀作用, 该过程促使 Au 在有利的构造空间的源源不断地从流体中沉淀堆积, 最终形成高品位的 Au 矿体 (Simmons and Brown, 2006; Moncada *et al.*, 2019; Chiaradia, 2020a). 因此, 在大型金矿床的形成过程中, 相比于交代岩石圈地幔源区 Au 的异常富集, 大规模幔源富挥发分岩浆的演化 (如流体出溶, Au 的高效沉淀等) 扮演着更为重要的角色 (图 10).

3.4 跨岩石圈尺度的构造薄弱带对金成矿作用的贡献

幔源岩浆或热液的迁移演化离不开构造断裂或薄弱通道的介导, 因此构造控矿也一直被认为是成矿的关键部分, 直接控制着矿床的位置和规模 (毛景文等, 2004; Cooke *et al.*, 2005; 侯增谦等, 2006; Sillitoe, 2010; 宋明春等, 2011; Richards, 2013; Chiaradia, 2014; Fox *et al.*, 2015; 杨立强等, 2019; Piquer *et al.*, 2021). 世界上绝大多数大型 Au 矿或富含 Au 的矿床都产出于汇聚板块边界与俯冲作用相关的构造断裂带中, 受控于俯冲/碰撞带所形成的挤压—伸展构造体制 (Groves *et al.*, 2019) (图 1). 尤其是一些跨地壳甚至岩石圈尺度的大型构造断裂带 (Zhao *et al.*, 2016), 不仅能为地幔来源的大量岩浆提供迁移演化的通道, 其次级断裂系统也能够为岩浆出溶的热液提供进一步迁移演化沉淀的有利构造空间, 促使大规模 Au 矿床的形成 (图 10). 需要注意的是, 过强的挤压应力会关闭这些断裂通道而不利于岩浆或热液在中上地壳的迁移演化 (Richards, 2003). 另一方面, 单一且充分的伸展背景同样会直接导致幔源岩浆沿着伸展裂隙快速上升至地表, 形成火山喷发而不利于岩浆热液过程 (Luhr, 1997). Piquer *et al.* (2021) 提出当控制岩浆上升的断裂系统相对于当时的应力场 (挤压或转换挤压) 发生强烈的错位而重新激活时, 最有利于岩浆充分演化以及挥发分的富集, 并最终促进大规模的成矿作用.

在华北克拉通, 跨岩石圈尺度的大规模郯庐断裂带被认为是晚中生代大规模岩浆作用及成矿流体迁移演化的重要通道 (朱日祥等, 2015; Zhao *et al.*, 2016). 尤其在大型胶东 Au 矿集区, 各个矿区和各种矿化类型的金矿形成年龄非常一致 ($120 \pm 5\ \text{Ma}$) (陈衍景等, 2004; Deng *et al.*, 2020a; Zhang *et al.*, 2020b), 是短时间内在同一成矿构造背景和同一流体成矿系统下爆发性形成的 (范宏瑞等,

2021), 反映区域伸展构造控制下的流体中 Au 的快速沉淀过程. 因此, 最有利的构造环境应该是俯冲板片折返过程中区域应力条件由挤压向伸展构造转化的阶段 (范宏瑞等, 2005; Deng *et al.*, 2020a; 朱光等, 2021). 由俯冲/碰撞引发的构造体制转换以及跨岩石圈尺度的伸展断裂不仅能够诱发地幔或地壳的大规模熔融, 更能够使得岩浆及其出溶热液在挤压—伸展构造体制转换条件下充分地分异演化, 形成富含挥发分和金属的岩浆或流体, 并在有利的地壳次级断裂中进一步演化形成大规模的热液型 Au 矿床 (Richards, 2003; Groves *et al.*, 2019; Chang *et al.*, 2021) (图 10). 值得注意的是, 华北克拉通东部胶东半岛早白垩世出露有大规模的富挥发分 (H_2O 、S 和 Cl) 且较为氧化的镁铁质岩浆岩 (Hong *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020a, 2022), 理论上也有助于大型斑岩型铜矿床的形成 (Audétat *et al.*, 2012). 然而, 强烈的伸展构造背景 (朱光等, 2021) 并不利于幔源岩浆在地壳深部充分演化, 从而抑制了斑岩型铜矿床在胶东的形成 (Chang *et al.*, 2021).

4 主要认识和展望

本文梳理了 Au 在幔源岩浆和热液中的地球化学行为以及不同类型岩石和流体中的 Au 含量, 在此基础上对交代岩石圈地幔控制巨量 Au 成矿的重要机制和过程进行了剖析, 得到的主要认识包括: (1) 地幔岩石的 Au 含量变化很大, 但整体含量并不高 ($\sim 1\sim 2\ \text{ng/g}$), 地幔交代会引入一定量的 Au 和 S, 但并不会造成地幔异常富集 Au; (2) 交代岩石圈地幔不需要异常富集 Au 也可以促进大规模 Au 矿床的形成, 其中挥发分等交代组分以及有利的构造薄弱带可能对成矿起着决定性控制; (3) 相比于交代地幔源区金属的富集程度, 幔源岩浆热液的演化过程和 Au 的高效沉淀对于大规模 Au 成矿作用更加重要. 但是这并不是否认交代岩石圈地幔对 Au 成矿的作用, 虽然交代岩石圈地幔源区并未异常富集 Au, 但交代组分熔融易于释放源区的 Au, 而且由于其体积规模巨大, 足以提供成矿所需的巨量金属和热液.

尽管关于交代岩石圈地幔控制巨量 Au 成矿的研究已经取得了重要进展, 但是还存在一系列亟待回答的重要问题, 例如: (1) 已报道的地幔岩石的 Au 含量变化很大, 即使同一地区的样品变化都非常显著. 这究竟是反映样品的不均一性 (块金效应), 还是由于不同分析方法的准确性等因素造成的还有

待进一步研究;(2)幔源岩浆究竟是如何迁移演化促进大规模成矿的?岩浆演化过程中亲铜元素的行为已有大量研究,但是主要集中于洋中脊玄武岩和弧岩浆岩,而对板内岩浆中亲铜元素的演化行为,尤其是交代大陆岩石圈地幔来源的岩浆如何迁移演化促进 Au 成矿的相关研究非常薄弱;(3)交代地幔广泛存在,但是其控制的大规模金成矿作用鲜有发生.交代地幔源区、岩浆热液演化、构造薄弱带等各种关键因素如何匹配才能最终形成具有经济价值的 Au 矿床?

这些尚未解决的问题有助于我们理解壳幔长期演化和相互作用过程中金属元素的迁移循环以及资源矿产效应.同时,与金属密切络合的挥发分(S、Cl和C)在不同圈层的循环也对表生的生态环境产生显著的影响.因此,研究上述问题能够帮助我们建立深部岩浆热液过程与浅部资源环境效应的联系,值得后续工作进一步深入探索.

致谢:非常感谢杨进辉研究员对本研究项目的大力支持;非常感谢两位匿名审稿人所提出的建设性修改意见,感谢编委对文章的编辑工作.

References

- Ackerman, L., Polák, L., Magna, T., et al., 2019. Highly Siderophile Element Geochemistry and Re-Os Isotopic Systematics of Carbonatites: Insights from Tamil Nadu, India. *Earth and Planetary Science Letters*, 520: 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.05.035>
- Alard, O., Griffin, W.L., Lorand, J.P., et al., 2000. Non-Chondritic Distribution of the Highly Siderophile Elements in Mantle Sulphides. *Nature*, 407: 891–894. <https://doi.org/10.1038/35038049>
- Alard, O., Lorand, J.P., Reisberg, L., et al., 2011. Volatile-Rich Metasomatism in Montferrier Xenoliths (Southern France): Implications for the Abundances of Chalcophile and Highly Siderophile Elements in the Subcontinental Mantle. *Journal of Petrology*, 52(10): 2009–2045. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr038>
- Audétat, A., Edmonds, M., 2020. Magmatic-Hydrothermal Fluids. *Elements*, 16(6): 401–406. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.6.401>
- Audétat, A., Simon, A.C., 2012. Magmatic Controls on Porphyry Copper Genesis. *Geology and Genesis*. In: Hedenquist, J.W., Harris, M., Camus, F., eds., *Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World. A Tribute to Richard H. Sillitoe*. *Society of Economic Geologists*, 16: 553–572.
- Aulbach, S., Giuliani, A., Fiorentini, M.L., et al., 2021. Siderophile and Chalcophile Elements in Spinels, Sulphides and Native Ni in Strongly Metasomatised Xenoliths from the Bultfontein Kimberlite (South Africa). *Lithos*, 380–381: 105880. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105880>
- Aulbach, S., Mungall, J.E., Pearson, D.G., 2016. Distribution and Processing of Highly Siderophile Elements in Cratonic Mantle Lithosphere. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 239–304. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.5>
- Aulbach, S., Stachel, T., Seitz, H.M., et al., 2012. Chalcophile and Siderophile Elements in Sulphide Inclusions in Eclogitic Diamonds and Metal Cycling in a Paleoproterozoic Subduction Zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93: 278–299. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.027>
- Ballhaus, C., Bockrath, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., et al., 2006. Fractionation of the Noble Metals by Physical Processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(6): 667–684. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0126-z>
- Barnes, S.J., Mungall, J.E., Maier, W.D., 2015. Platinum Group Elements in Mantle Melts and Mantle Samples. *Lithos*, 232: 395–417. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.07.007>
- Becker, H., Dale, C.W., 2016. Re-Pt-Os Isotopic and Highly Siderophile Element Behavior in Oceanic and Continental Mantle Tectonites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 369–440. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.7>
- Becker, H., Horan, M.F., Walker, R.J., et al., 2006. Highly Siderophile Element Composition of the Earth's Primitive Upper Mantle: Constraints from New Data on Peridotite Massifs and Xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17): 4528–4550. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.004>
- Blanks, D.E., Holwell, D.A., Fiorentini, M.L., et al., 2020. Fluxing of Mantle Carbon as a Physical Agent for Metallogenic Fertilization of the Crust. *Nature Communications*, 11(1): 4342. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18157-6>
- Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Mungall, J.E., et al., 2013. Behavior of Gold in a Magma at Sulfide-Sulfate Transition: Revisited. *American Mineralogist*, 98(8–9): 1459–1464. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4502>

- Botcharnikov, R. E., Linnen, R. L., Wilke, M., et al., 2011. High Gold Concentrations in Sulphide-Bearing Magma under Oxidizing Conditions. *Nature Geoscience*, 4(2): 112–115. <https://doi.org/10.1038/ngeo1042>
- Brenan, J.M., 2015. Se-Te Fractionation by Sulfide-Silicate Melt Partitioning: Implications for the Composition of Mantle-Derived Magmas and Their Melting Residues. *Earth and Planetary Science Letters*, 422: 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.04.011>
- 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. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 1–87. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.1>
- Brügmann, G. E., Arndt, N. T., Hofmann, A. W., et al., 1987. Noble Metal Abundances in Komatiite Suites from Alexo, Ontario and Gorgona Island, Colombia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(8): 2159–2169. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90265-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90265-1)
- Burness, S., Smart, K. A., Tappe, S., et al., 2020. Sulphur-Rich Mantle Metasomatism of Kaapvaal Craton Eclogites and Its Role in Redox-Controlled Platinum Group Element Mobility. *Chemical Geology*, 542: 119476. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119476>
- Burrows, D.R., Spooner, E.T.C., 1989. Relationships between Archean Gold Quartz Vein-Shear Zone Mineralization and Igneous Intrusions in the Val D'or and Timmins Areas, Abitibi Subprovince, Canada. In: Keays, R. R., Ramsay, W.R.H., Groves, D.I., eds., *The Geology of Gold Deposits: The Perspective in 1988*. Society of Economic Geologists. McLean, Va, U. S. A.. <https://doi.org/10.5382/mono.06.33>
- Cai, R.H., Liu, J.G., Pearson, D.G., et al., 2021. Oxidation of the Deep Big Mantle Wedge by Recycled Carbonates: Constraints from Highly Siderophile Elements and Osmium Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295: 207–223. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.019>
- Campbell, I.H., Griffiths, R.W., 1992. The Changing Nature of Mantle Hotspots through Time: Implications for the Chemical Evolution of the Mantle. *The Journal of Geology*, 100(5): 497–523. <https://doi.org/10.1086/629605>
- Cawood, P., Fryer, B. J., 1994. Noble Metal Abundances in Backarc Basin Basalts (Lau Basin, Southwest Pacific). *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 135: 595–602. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.135.137.1994>
- Chambefort, I., Stefánsson, A., 2020. Fluids in Geothermal Systems. *Elements*, 16(6): 407–411. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.6.407>
- Chang, J., Audétat, A., Li, J.W., 2021. Tectono-Magmatic Controls on Decratonic Gold Deposits. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(9): 69. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01824-2>
- Chen, Y., Su, B., Guo, S., 2015. The Dabie-Sulu Orogenic Peridotites: Progress and Key Issues. *Science China: Earth Sciences*, 58(10): 1679–1699. <https://doi.org/10.1007/s11430-015-5148-9>
- Chen, Y. J., Pirajino, F., Lai, Y., et al., 2004. Metallogenic Time and Tectonic Setting of the Jiaodong Gold Province, Esatern China. *Acta Petrologica Sinica*, 20(4): 907–922 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, H., Wang, Z.C., Chen, K., et al., 2019. High-Precision Determination of Gold Mass Fractions in Geological Reference Materials by Internal Standardisation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 663–680. <https://doi.org/10.1111/ggr.12284>
- Chiaradia, M., 2014. Copper Enrichment in Arc Magmas Controlled by Overriding Plate Thickness. *Nature Geoscience*, 7(1): 43–46. <https://doi.org/10.1038/ngeo2028>
- Chiaradia, M., 2020a. Gold Endowments of Porphyry Deposits Controlled by Precipitation Efficiency. *Nature Communications*, 11(1): 248. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14113-1>
- Chiaradia, M., 2020b. How Much Water in Basaltic Melts Parental to Porphyry Copper Deposits? *Frontiers in Earth Science*, 8: 138. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00138>
- Choi, E., Fiorentini, M.L., Hughes, H.S.R., et al., 2020. Platinum-Group Element and Au Geochemistry of Late Archean to Proterozoic Calc-Alkaline and Alkaline Magmas in the Yilgarn Craton, Western Australia. *Lithos*, 374–375: 105716. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105716>
- Chowdhury, P., Dasgupta, R., 2020. Sulfur Extraction via Carbonated Melts from Sulfide-Bearing Mantle Lithologies: Implications for Deep Sulfur Cycle and Mantle Redox. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269: 376–397. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.002>
- Chowdhury, P., Dasgupta, R., Phelps, P.R., et al., 2021. Partitioning of Chalcophile and Highly Siderophile Elements

- (HSEs) between Sulfide and Carbonated Melt — Implications for HSE Systematics of Kimberlites, Carbonatites, and Melt Metasomatized Mantle Domains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 305:130–147. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.006>
- Christie, D.M., Carmichael, I.S.E., Langmuir, C.H., 1986. Oxidation States of Mid-Ocean Ridge Basalt Glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 79(3–4): 397–411. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(86\)90195-0](https://doi.org/10.1016/0012-821x(86)90195-0)
- Cooke, D.R., Hollings, P., Walshe, J.L., 2005. Giant Porphyry Deposits: Characteristics, Distribution, and Tectonic Controls. *Economic Geology*, 100(5): 801–818. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.5.801>
- Crossley, R.J., Evans, K.A., Evans, N.J., et al., 2020. Tracing Highly Siderophile Elements through Subduction: Insights from High-Pressure Serpentinites and ‘Hybrid’ Rocks from Alpine Corsica. *Journal of Petrology*, 61(2): ega030. <https://doi.org/10.1093/petrology/egaa030>
- Day, J.M.D., Pearson, D.G., MacPherson, C.G., et al., 2009. Pyroxenite-Rich Mantle Formed by Recycled Oceanic Lithosphere: Oxygen-Osmium Isotope Evidence from Canary Island Lavas. *Geology*, 37(6): 555–558. <https://doi.org/10.1130/g25613a.1>
- Delpech, G., Lorand, J.P., Grégoire, M., et al., 2012. In-Situ Geochemistry of Sulfides in Highly Metasomatized Mantle Xenoliths from Kerguelen, Southern Indian Ocean. *Lithos*, 154: 296–314. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.07.018>
- Deng, J., Liu, X.F., Wang, Q.F., et al., 2017. Isotopic Characterization and Petrogenetic Modeling of Early Cretaceous Mafic Diking: Lithospheric Extension in the North China Craton, Eastern Asia. *GSA Bulletin*, 129(11–12): 1379–1407. <https://doi.org/10.1130/b31609.1>
- Deng, J., Yang, L.Q., Groves, D.I., et al., 2020a. An Integrated Mineral System Model for the Gold Deposits of the Giant Jiaodong Province, Eastern China. *Earth-Science Reviews*, 208: 103274. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2020.103274>
- Deng, J., Wang, Q.F., Gao, L., et al., 2020b. Differential Crustal Rotation and Its Control on Giant Ore Clusters along the Eastern Margin of Tibet. *Geology*, 49(4): 428–432. <https://doi.org/10.1130/g47855.1>
- Deng, L.X., Liu, Y.S., Zong, K.Q., et al., 2019. Carbonate Metasomatism and Its Identification Characteristics in Mantle Peridotite. *Earth Science*, 44(4): 1113–1127 (in Chinese with English abstract).
- Dijkstra, A.H., Hatch, C., 2018. Mapping a Hidden Terrane Boundary in the Mantle Lithosphere with Lamprophyres. *Nature Communications*, 9(1): 3770. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06253-7>
- Ding, S., Dasgupta, R., 2017. The Fate of Sulfide during Decompression Melting of Peridotite—Implications for Sulfur Inventory of the MORB-Source Depleted Upper Mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 459: 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.020>
- Dongre, A., Tappe, S., 2019. Kimberlite and Carbonatite Dykes within the Premier Diatreme Root (Cullinan Diamond Mine, South Africa): New Insights to Mineralogical-Genetic Classifications and Magma CO₂ Degassing. *Lithos*, 338–339: 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.04.020>
- Downes, H., 2007. Origin and Significance of Spinel and Garnet Pyroxenites in the Shallow Lithospheric Mantle: Ultramafic Massifs in Orogenic Belts in Western Europe and NW Africa. *Lithos*, 99(1–2): 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.05.006>
- D’Souza, R.J., Canil, D., 2018. Effect of Alkalinity on Sulfur Concentration at Sulfide Saturation in Hydrous Basaltic Andesite to Shoshonite Melts at 1 270 °C and 1 GPa. *American Mineralogist*, 103(7): 1030–1043. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6404>
- Edmonds, M., Mather, T.A., 2017. Volcanic Sulfides and Outgassing. *Elements*, 13(2): 105–110. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.105>
- Evans, K.A., Elburg, M.A., Kamenetsky, V.S., 2012. Oxidation State of Subarc Mantle. *Geology*, 40(9): 783–786. <https://doi.org/10.1130/g33037.1>
- Evans, K.A., Tomkins, A.G., Cliff, J., et al., 2014. Insights into Subduction Zone Sulfur Recycling from Isotopic Analysis of Eclogite-Hosted Sulfides. *Chemical Geology*, 365: 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.026>
- Fan, H.R., Hu, F.F., Yang, J.H., et al., 2005. Fluid Evolution and Large-Scale Gold Metallogeny during Mesozoic Tectonic Transition in the Eastern Shandong Province. *Acta Petrologica Sinica*, 21(5): 1317–1328 (in Chinese with English abstract).
- Fan, H.R., Lan, T.G., Li, X.H., et al., 2021. Conditions and Processes Leading to Large-Scale Gold Deposition in the Jiaodong Province, Eastern China. *Scientia Sinica (Terrae)*, 51(9): 1504–1523 (in Chinese).
- Fischer-Gödde, M., Becker, H., Wombacher, F., 2011. Rhodium, Gold and Other Highly Siderophile Elements in Oro-

- genic Peridotites and Peridotite Xenoliths. *Chemical Geology*, 280(3–4): 365–383. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.024>
- Foley, S., 1992. Vein-Plus-Wall-Rock Melting Mechanisms in the Lithosphere and the Origin of Potassic Alkaline Magmas. *Lithos*, 28(3–6): 435–453. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(92\)90018-t](https://doi.org/10.1016/0024-4937(92)90018-t)
- Fonseca, R. O. C., Campbell, I. H., O' Neill, H. S. C., et al., 2009. Solubility of Pt in Sulphide Mattes: Implications for the Genesis of PGE-Rich Horizons in Layered Intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5764–5777. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.038>
- Fonseca, R. O. C., Laurenz, V., Mallmann, G., et al., 2012. New Constraints on the Genesis and Long-Term Stability of Os-Rich Alloys in the Earth's Mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 87: 227–242. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.002>
- Fortin, M. A., Riddle, J., Desjardins-Langlais, Y., et al., 2015. The Effect of Water on the Sulfur Concentration at Sulfide Saturation (SCSS) in Natural Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 100–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.022>
- Foustoukos, D. I., 2019. Hydrothermal Oxidation of Os. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.04.019>
- Fox, N., Cooke, D. R., Harris, A. C., et al., 2015. Porphyry Au-Cu Mineralization Controlled by Reactivation of an Arc-Transverse Volcanosedimentary Subbasin. *Geology*, 43(9): 811–814. <https://doi.org/10.1130/g36992.1>
- Frank, M. R., Candela, P. A., Piccoli, P. M., et al., 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3719–3732. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(01\)00900-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00900-0)
- Frank, M. R., Simon, A. C., Pettke, T., et al., 2011. Gold and Copper Partitioning in Magmatic-Hydrothermal Systems at 800 °C and 100 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9): 2470–2482. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.012>
- Gan, T., Huang, Z. L., 2017. Platinum-Group Element and Re-Os Geochemistry of Lamprophyres in the Zhenyuan Gold Deposit, Yunnan Province, China: Implications for Petrogenesis and Mantle Evolution. *Lithos*, 282–283: 228–239. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.03.018>
- Giuliani, A., Phillips, D., Fiorentini, M. L., et al., 2013. Mantle Oddities: A Sulphate Fluid Preserved in a MARID Xenolith from the Bultfontein Kimberlite (Kimberley, South Africa). *Earth and Planetary Science Letters*, 376: 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.06.028>
- Goldfarb, R. J., Groves, D. I., Gardoll, S., 2001. Orogenic Gold and Geologic Time: A Global Synthesis. *Ore Geology Reviews*, 18(1–2): 1–75. [https://doi.org/10.1016/s0169-1368\(01\)00016-6](https://doi.org/10.1016/s0169-1368(01)00016-6)
- Goldfarb, R. J., Santosh, M., 2014. The Dilemma of the Jiaodong Gold Deposits: Are They Unique? *Geoscience Frontiers*, 5(2): 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2013.11.001>
- González-Jiménez, J. M., Tassara, S., Schettino, E., et al., 2020. Mineralogy of the HSE in the Subcontinental Lithospheric Mantle: An Interpretive Review. *Lithos*, 372–373: 105681. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105681>
- Griffin, W. L., Begg, G. C., O'Reilly, S. Y., 2013. Continental-Root Control on the Genesis of Magmatic Ore Deposits. *Nature Geoscience*, 6(11): 905–910. <https://doi.org/10.1038/ngeo1954>
- Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., Afonso, J. C., et al., 2008. The Composition and Evolution of Lithospheric Mantle: A Re-Evaluation and Its Tectonic Implications. *Journal of Petrology*, 50(7): 1185–1204. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn033>
- Gron Dahl, C., Zajacz, Z., 2017. Magmatic Controls on the Genesis of Porphyry Cu-Mo-Au Deposits: The Bingham Canyon Example. *Earth and Planetary Science Letters*, 480: 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.09.036>
- Groves, D. I., Santosh, M., Deng, J., et al., 2020. A Holistic Model for the Origin of Orogenic Gold Deposits and Its Implications for Exploration. *Mineralium Deposita*, 55(2): 275–292. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00877-5>
- Groves, D. I., Santosh, M., Zhang, L., et al., 2021. Subduction: The Recycling Engine Room for Global Metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 134: 104130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104130>
- Groves, D. I., Zhang, L., Santosh, M., 2019. Subduction, Mantle Metasomatism, and Gold: A Dynamic and Genetic Conjunction. *GSA Bulletin*, 132(7–8): 1419–1426. <https://doi.org/10.1130/b35379.1>
- Hanley, J. J., Pettke, T., Mungall, J. E., et al., 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. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta*, 69(10): 2593–2611. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.11.005>
- Hao, H.D., Campbell, I.H., Arculus, R.J., et al., 2021. Using Precious Metal Probes to Quantify Mid-Ocean Ridge Magmatic Processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 553: 116603. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116603>
- Harte, B., Winterburn, P.A., Gurney, J.J., 1987. Metasomatic and Enrichment Phenomena in Garnet Peridotite Facies Mantle Xenoliths from the Matsoku Kimberlite, Lesotho. In: Menzies, H.C., ed., *Mantle Metasomatism*. Academic Press, London, 145–249.
- Harvey, J., Warren, J.M., Shirey, S.B., 2016. Mantle Sulfides and Their Role in Re-Os and Pb Isotope Geochronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 579–649. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.10>
- Hayden, L.A., Watson, E.B., 2007. A Diffusion Mechanism for Core-Mantle Interaction. *Nature*, 450: 709–711. <https://doi.org/10.1038/nature06380>
- He, D.T., Liu, Y.S., Moynier, F., et al., 2020. Platinum Group Element Mobilization in the Mantle Enhanced by Recycled Sedimentary Carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 541: 116262. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116262>
- Heinrich, C.A., 2007. Fluid-Fluid Interactions in Magmatic-Hydrothermal Ore Formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65(1): 363–387. <https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.11>
- Heinson, G.S., Direen, N.G., Gill, R.M., 2006. Magnetotelluric Evidence for a Deep-Crustal Mineralizing System beneath the Olympic Dam Iron Oxide Copper-Gold Deposit, Southern Australia. *Geology*, 34(7): 573–576. <https://doi.org/10.1130/g22222.1>
- Hofmann, A., Pitcairn, I., Wilson, A., 2017. Gold Mobility during Palaeoarchean Submarine Alteration. *Earth and Planetary Science Letters*, 462: 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.008>
- Hofmann, A.W., 1997. Mantle Geochemistry: The Message from Oceanic Volcanism. *Nature*, 385: 219–229. <https://doi.org/10.1038/385219a0>
- Holwell, D.A., Fiorentini, M., McDonald, I., et al., 2019. A Metasomatized Lithospheric Mantle Control on the Metallogenic Signature of Post-Subduction Magmatism. *Nature Communications*, 10: 3511. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11065-4>
- Hong, L.B., Xu, Y.G., Zhang, L., et al., 2020. Oxidized Late Mesozoic Subcontinental Lithospheric Mantle beneath the Eastern North China Craton: A Clue to Understanding Cratonic Destruction. *Gondwana Research*, 81: 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.11.012>
- Hou, Q., Yang, X.Y., Tang, J., et al., 2021. First Discovery of Gold in Kimberlite in Xuzhou, Northern Jiangsu Province. *Solid Earth Sciences*, 6(2): 246–248. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2020.08.001>
- Hou, Z.Q., Qu, X.M., Yang, Z.S., et al., 2006. Metallogenesis in Tibetan Collisional Orogenic Belt: III. Mineralization in Post-Collisional Extension Setting. *Mineral Deposits*, 25(6): 629–651 (in Chinese with English abstract).
- Hou, Z.Q., Zheng, Y.C., Geng, Y.S., 2015. Metallic Refertilization of Lithosphere along Cratonic Edges and Its Control on Au, Mo and REE Ore Systems. *Mineral Deposits*, 34(4): 641–674 (in Chinese with English abstract).
- Hronsky, J.M.A., Groves, D.I., Loucks, R.R., et al., 2012. A Unified Model for Gold Mineralisation in Accretionary Orogens and Implications for Regional-Scale Exploration Targeting Methods. *Mineralium Deposita*, 47(4): 339–358. <https://doi.org/10.1007/s00126-012-0402-y>
- Jégo, S., Nakamura, M., Kimura, J.I., et al., 2016. Is Gold Solubility Subject to Pressure Variations in Ascending Arc Magmas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 224–243. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.034>
- Jégo, S., Pichavant, M., 2012. Gold Solubility in Arc Magmas: Experimental Determination of the Effect of Sulfur at 1 000 °C and 0.4 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 560–592. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.027>
- Jégo, S., Pichavant, M., Mavrogenes, J.A., 2010. Controls on Gold Solubility in Arc Magmas: An Experimental Study at 1 000 °C and 4 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(7): 2165–2189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.012>
- Jenner, F.E., Arculus, R.J., Mavrogenes, J.A., et al., 2012. Chalcophile Element Systematics in Volcanic Glasses from the Northwestern Lau Basin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(6): Q06014. <https://doi.org/10.1029/2012gc004088>
- Jenner, F.E., O'Neill, H.S.C., 2012. Analysis of 60 Elements in 616 Ocean Floor Basaltic Glasses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(2): Q02005. <https://doi.org/10.1029/2011gc004009>
- Jenner, F.E., O'Neill, H.S.C., Arculus, R.J., et al., 2010. The Magnetite Crisis in the Evolution of Arc-Related Mag-

- mas and the Initial Concentration of Au, Ag and Cu. *Journal of Petrology*, 51(12): 2445–2464. <https://doi.org/10.1093/petrology/egq063>
- Jugo, P. J., 2009. Sulfur Content at Sulfide Saturation in Oxidized Magmas. *Geology*, 37(5): 415–418. <https://doi.org/10.1130/g25527a.1>
- Keays, R. R., 1995. The Role of Komatiitic and Picritic Magmatism and S-Saturation in the Formation of Ore Deposits. *Lithos*, 34(1–3): 1–18. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(95\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0024-4937(95)90003-9)
- Kelley, K. A., Cottrell, E., 2009. Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas. *Science*, 325(5940): 605–607. <https://doi.org/10.1126/science.1174156>
- Kiseeva, E. S., Fonseca, R. O. C., Smythe, D. J., 2017. Chalcophile Elements and Sulfides in the Upper Mantle. *Elements*, 13(2): 111–116. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.111>
- Le Roux, V., Bodinier, J. L., Tommasi, A., et al., 2007. The Lherz Spinel Lherzolite: Refertilized rather than Pristine Mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3/4): 599–612. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.026>
- Lee, C. T. A., Luffi, P., Chin, E. J., et al., 2012. Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-Mantle Differentiation. *Science*, 336(6077): 64–68. <https://doi.org/10.1126/science.1217313>
- Li, C., Yan, J., 2021. Geochemical, Mineralogy, and Sr-Nd-Pb Isotopic Compositions of the Gold-Related Lamprophyre in the Bengbu-Wuhe Area, Southeastern North China Craton: Implications for Gold Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 132: 104050. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104050>
- Li, J. L., Schwarzenbach, E. M., John, T., et al., 2020. Uncovering and Quantifying the Subduction Zone Sulfur Cycle from the Slab Perspective. *Nature Communications*, 11(1): 514. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14110-4>
- Li, L., Santosh, M., Li, S. R., 2015. The ‘Jiaodong Type’ Gold Deposits: Characteristics, Origin and Prospecting. *Ore Geology Reviews*, 65: 589–611. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.021>
- Li, X. H., Sun, X. S., 1995. Lamprophyre and Gold Mineralization: An Assessment of Observations and Theories. *Geological Review*, 41(3): 252–260 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Audétat, A., 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between Sulfide Phases and Hydrous Basanite Melt at Upper Mantle Conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 355–356: 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.08.008>
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.014>
- Li, Y., Feng, L., Kiseeva, E. S., et al., 2019a. An Essential Role for Sulfur in Sulfide-Silicate Melt Partitioning of Gold and Magmatic Gold Transport at Subduction Settings. *Earth and Planetary Science Letters*, 528: 115850. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115850>
- Li, H. J., Wang, Q. F., Groves, D. I., et al., 2019b. Alteration of Eocene Lamprophyres in the Zhenyuan Orogenic Gold Deposit, Yunnan Province, China: Composition and Evolution of Ore Fluids. *Ore Geology Reviews*, 107: 1068–1083. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.032>
- Liang, Y. Y., Deng, J., Liu, X. F., et al., 2019. Water Contents of Early Cretaceous Mafic Dikes in the Jiaodong Peninsula, Eastern North China Craton: Insights into an Enriched Lithospheric Mantle Source Metasomatized by Paleo-Pacific Plate Subduction-Related Fluids. *The Journal of Geology*, 127(3): 343–362. <https://doi.org/10.1086/702648>
- Liu, J. G., Cai, R. H., Pearson, D. G., et al., 2019. Thinning and Destruction of the Lithospheric Mantle Root beneath the North China Craton: A Review. *Earth-Science Reviews*, 196: 102873. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2019.05.017>
- Liu, X. C., Xu, T., Xiong, X. L., et al., 2021. Gold Solubility in Silicate Melts and Fluids: Advances from High-Pressure and High-Temperature Experiments. *Scientia Sinica (Terra)*, 51(9): 1477–1488 (in Chinese).
- Liu, Y. H., Wang, Z. C., Xue, D. S., et al., 2020. An Improved Analytical Protocol for the Determination of Sub-Nanogram Gold in 1–2 g Rock Samples Using GFAAS after Polyurethane Foam Pretreatment. *Atomic Spectroscopy*, 41(3): 131–140. <https://doi.org/10.46770/as.2020.03.006>
- Lorand, J. P., Alard, O., Luguet, A., 2010. Platinum-Group Element Micronuggets and Refertilization Process in Lherz Orogenic Peridotite (Northeastern Pyrenees, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1–2): 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.017>

- Lorand, J. P., Luguët, A., 2016. Chalcophile and Siderophile Elements in Mantle Rocks: Trace Elements Controlled by Trace Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 441–488. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.08>
- Lorand, J. P., Luguët, A., Alard, O., 2013. Platinum-Group Element Systematics and Petrogenetic Processing of the Continental Upper Mantle: A Review. *Lithos*, 164–167: 2–21. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.08.017>
- Lorand, J. P., Pont, S., Gutteriez-Narbona, R., et al., 2021. Chalcophile-Siderophile Element Systematics and Regional-Scale Magmatic Percolation in the Ronda Peridotite Massif (Spain). *Lithos*, 380–381:105901. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105901>
- Luhr, J. F., 1997. Extensional Tectonics and the Diverse Primitive Volcanic Rocks in the Western Mexican Volcanic Belt. *The Canadian Mineralogist*, 35(2):473–500.
- Ma, L., Jiang, S. Y., Hofmann, A. W., et al., 2014. Lithospheric and Asthenospheric Sources of Lamprophyres in the Jiaodong Peninsula: A Consequence of Rapid Lithospheric Thinning beneath the North China Craton? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124: 250–271. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.035>
- Maier, W. D., Barnes, S. J., Campbell, I. H., et al., 2009. Progressive Mixing of Meteoritic Veneer into the Early Earth's Deep Mantle. *Nature*, 460:620–623. <https://doi.org/10.1038/nature08205>
- Maier, W. D., Peltonen, P., McDonald, I., et al., 2012. The Concentration of Platinum-Group Elements and Gold in Southern African and Karelian Kimberlite-Hosted Mantle Xenoliths: Implications for the Noble Metal Content of the Earth's Mantle. *Chemical Geology*, 302–303: 119–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.06.014>
- Mair, J. L., Farmer, G. L., Groves, D. I., et al., 2011. Petrogenesis of Postcollisional Magmatism at Scheelite Dome, Yukon, Canada: Evidence for a Lithospheric Mantle Source for Magmas Associated with Intrusion-Related Gold Systems. *Economic Geology*, 106(3): 451–480. <https://doi.org/10.2113/econgeo.106.3.451>
- Mao, J. W., Wang, Y. T., Li, H. M., et al., 2008. The Relationship of Mantle-Derived Fluids to Gold Metallogenesis in the Jiaodong Peninsula: Evidence from D-O-C-S Isotope Systematics. *Ore Geology Reviews*, 33(3–4): 361–381. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.01.003>
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Li, X. F., et al., 2004. Mesozoic Large Scale Mineralization and Multiple Lithospheric Extension in South China. *Earth Science Frontiers*, 11(1):45–55(in Chinese with English abstract).
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Zhang, Z. H., et al., 2005. Mesozoic Large-Scale Metallogenic Pulses in North China and Corresponding Geodynamic Settings. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 171–190(in Chinese with English abstract).
- Maria, A. H., Luhr, J. F., 2008. Lamprophyres, Basanites, and Basalts of the Western Mexican Volcanic Belt: Volatile Contents and a Vein-Wallrock Melting Relationship. *Journal of Petrology*, 49(12): 2123–2156. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn060>
- Mathez, E. A., 1976. Sulfur Solubility and Magmatic Sulfides in Submarine Basalt Glass. *Journal of Geophysical Research*, 81(23): 4269–4276. <https://doi.org/10.1029/jb081i023p04269>
- Mavrogenes, J. A., O'Neill, H. S. C., 1999. The Relative Effects of Pressure, Temperature and Oxygen Fugacity on the Solubility of Sulfide in Mafic Magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7–8): 1173–1180. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(98\)00289-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00289-0)
- McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McInnes, B. I. A., McBride, J. S., Evans, N. J., et al., 1999. Osmium Isotope Constraints on Ore Metal Recycling in Subduction Zones. *Science*, 286(5439):512–516. <https://doi.org/10.1126/science.286.5439.512>
- McLeish, D. F., Williams-Jones, A. E., Vasyukova, O. V., et al., 2021. Colloidal Transport and Flocculation are the Cause of the Hyperenrichment of Gold in Nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(20): e2100689118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2100689118>
- Mikucki, E. J., 1998. Hydrothermal Transport and Depositional Processes in Archean Lode-Gold Systems: A Review. *Ore Geology Reviews*, 13(1–5): 307–321. [https://doi.org/10.1016/s0169-1368\(97\)00025-5](https://doi.org/10.1016/s0169-1368(97)00025-5)
- Mills, S. E., Tomkins, A. G., Weinberg, R. F., et al., 2015. Anomalous Silver-Rich Vein-Hosted Mineralisation in Disseminated-Style Gold Deposits, Jiaodong Gold District, China. *Ore Geology Reviews*, 68:127–141. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.12.014>
- Moncada, D., Rimstidt, J. D., Bodnar, R. J., 2019. How to Form a Giant Epithermal Precious Metal Deposit: Relationships between Fluid Flow Rate, Metal Concentration

- of Ore-Forming Fluids, Duration of the Ore-Forming Process, and Ore Grade and Tonnage. *Ore Geology Reviews*, 113: 103066. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103066>
- Mueller, A.G., Hall, G.C., Nemchin, A.A., et al., 2007. Archean High-Mg Monzodiorite-Syenite, Epidote Skarn, and Biotite-Sericite Gold Lodes in the Granny Smith-Wallaby District, Australia: U-Pb and Re-Os Chronometry of Two Intrusion-Related Hydrothermal Systems. *Mineralium Deposita*, 43(3): 337–362. <https://doi.org/10.1007/s00126-007-0164-0>
- Müller, D., Groves, D.I., 2019a. Direct Associations between Potassic Igneous Rocks and Copper-Gold Deposits on Craton Margins. In: Müller, D., Groves, D.I., eds., Potassic Igneous Rocks and Associated Gold-Copper Mineralization. Mineral Resource Reviews. Springer, Cham, 255–277. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92979-8_7
- Müller, D., Groves, D.I., 2019b. Indirect Associations between Lamprophyres and Gold-Copper Deposits. In: Müller, D., Groves, D.I., eds., Potassic Igneous Rocks and Associated Gold-Copper Mineralization. Mineral Resource Reviews. Springer, Cham, 279–306. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92979-8_8
- Mungall, J.E., 2002. Roasting the Mantle: Slab Melting and the Genesis of Major Au and Au-Rich Cu Deposits. *Geology*, 30(10): 915. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)0300915:rtmsma>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)0300915:rtmsma>2.0.co;2)
- Mungall, J.E., Brenan, J.M., 2014. Partitioning of Platinum-Group Elements and Au between Sulfide Liquid and Basalt and the Origins of Mantle-Crust Fractionation of the Chalcophile Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 265–289. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.002>
- Muntean, J.L., Cline, J.S., Simon, A.C., et al., 2011. Magmatic-Hydrothermal Origin of Nevada's Carlin-Type Gold Deposits. *Nature Geoscience*, 4(2): 122–127. <https://doi.org/10.1038/ngeo1064>
- O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., 2013. Mantle Metasomatism. In: Harlov, D., Austrheim, H., eds., Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. Springer, Berlin, 471–533. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28394-9_12
- Park, J.W., Campbell, I.H., Arculus, R.J., 2013. Platinum-Alloy and Sulfur Saturation in an Arc-Related Basalt to Rhyolite Suite: Evidence from the Pual Ridge Lavas, the Eastern Manus Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101: 76–95. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.001>
- Park, J.W., Campbell, I.H., Chiaradia, M., et al., 2021. Crustal Magmatic Controls on the Formation of Porphyry Copper Deposits. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(8): 542–557. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00182-8>
- Park, J.W., Campbell, I.H., Kim, J., et al., 2015. The Role of Late Sulfide Saturation in the Formation of a Cu- and Au-Rich Magma: Insights from the Platinum Group Element Geochemistry of Niutahi-Motutahi Lavas, Tonga Rear Arc. *Journal of Petrology*, 56(1): 59–81. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu071>
- Patten, C., Barnes, S.J., Mathez, E.A., et al., 2013. Partition Coefficients of Chalcophile Elements between Sulfide and Silicate Melts and the Early Crystallization History of Sulfide Liquid: LA-ICP-MS Analysis of MORB Sulfide Droplets. *Chemical Geology*, 358: 170–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.040>
- Peach, C.L., Mathez, E.A., Keays, R.R., 1990. Sulfide Melt-Silicate Melt Distribution Coefficients for Noble Metals and Other Chalcophile Elements as Deduced from MORB: Implications for Partial Melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12): 3379–3389. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90292-s](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90292-s)
- Piquer, J., Sanchez-Alfaro, P., Pérez-Flores, P., 2021. A New Model for the Optimal Structural Context for Giant Porphyry Copper Deposit Formation. *Geology*, 49(5): 597–601. <https://doi.org/10.1130/g48287.1>
- Pitcairn, I.K., 2013. Background Concentrations of Gold in Different Rock Types. *Applied Earth Science*, 120(1): 31–38. <https://doi.org/10.1179/1743275811y.0000000021>
- Pitcairn, I.K., Leventis, N., Beaudoin, G., et al., 2021. A Metasedimentary Source of Gold in Archean Orogenic Gold Deposits. *Geology*, 49(7): 862–866. <https://doi.org/10.1130/g48587.1>
- Pitcairn, I.K., Warwick, P.E., Milton, J.A., et al., 2006. Method for Ultra-Low-Level Analysis of Gold in Rocks. *Analytical Chemistry*, 78(4): 1290–1295. <https://doi.org/10.1021/ac051861z>
- Pokrovski, G.S., Akinfiev, N.N., Borisova, A.Y., et al., 2014. Gold Speciation and Transport in Geological Fluids: Insights from Experiments and Physical-Chemical Modeling. *Geological Society, London, Special Publications*, 402(1): 9–70. <https://doi.org/10.1144/sp402.4>

- Pokrovski, G. S., Borisova, A. Y., Bychkov, A. Y., 2013. Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 76(1): 165–218. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.76.6>
- Pokrovski, G. S., Escoda, C., Blanchard, M., et al., 2021. An Arsenic-Driven Pump for Invisible Gold in Hydrothermal Systems. *Geochemical Perspectives Letters*, 17: 39–44. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2112>
- Pokrovski, G. S., Kokh, M. A., Guillaume, D., et al., 2015. Sulfur Radical Species Form Gold Deposits on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(44): 13484–13489. <https://doi.org/10.1073/pnas.1506378112>
- Redwood, S. D., Rice, C. M., 1997. Petrogenesis of Miocene Basic Shoshonitic Lavas in the Bolivian Andes and Implications for Hydrothermal Gold, Silver and Tin Deposits. *Journal of South American Earth Sciences*, 10(3–4): 203–221. [https://doi.org/10.1016/s0895-9811\(97\)00024-2](https://doi.org/10.1016/s0895-9811(97)00024-2)
- Rehkämper, M., Halliday, A. N., Fitton, J. G., et al., 1999. Ir, Ru, Pt, and Pd in Basalts and Komatiites: New Constraints for the Geochemical Behavior of the Platinum-Group Elements in the Mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3915–3934. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00219-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00219-7)
- Rezeau, H., Jagoutz, O., 2020. The Importance of H₂O in Arc Magmas for the Formation of Porphyry Cu Deposits. *Ore Geology Reviews*, 126: 103744. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103744>
- Richards, J. P., 2003. Tectono-Magmatic Precursors for Porphyry Cu-(Mo-Au) Deposit Formation. *Economic Geology*, 98(8): 1515–1533. <http://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.8.1515>
- Richards, J. P., 2009. Postsubduction Porphyry Cu-Au and Epithermal Au Deposits: Products of Remelting of Subduction-Modified Lithosphere. *Geology*, 37(3): 247–250. <https://doi.org/10.1130/g25451a.1>
- Richards, J. P., 2013. Giant Ore Deposits Formed by Optimal Alignments and Combinations of Geological Processes. *Nature Geoscience*, 6(11): 911–916. <https://doi.org/10.1038/ngeo1920>
- Richards, J. P., 2015. Tectonic, Magmatic, and Metallogenic Evolution of the Tethyan Orogen: From Subduction to Collision. *Ore Geology Reviews*, 70: 323–345. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.11.009>
- Rielli, A., Tomkins, A. G., Nebel, O., et al., 2018. Sulfur Isotope and PGE Systematics of Metasomatised Mantle Wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 497: 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.06.012>
- Rock, N. M. S., 1991. Nature, Origin and Evolution of Lamprophyre Melts. In: Rock, N. M. S., ed., *Lamprophyres*, Boston, MA, Springer US, 125–149. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3924-7_8
- Rock, N. M. S., Groves, D. I., 1988. Do Lamprophyres Carry Gold as Well as Diamonds? *Nature*, 332: 253–255. <https://doi.org/10.1038/332253a0>
- Salters, V. J. M., Stracke, A., 2004. Composition of the Depleted Mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(5). <https://doi.org/10.1029/2003gc000597>
- Sarah-Jane, B., 2016. Chalcophile Elements. In: White, W. M., ed., *Encyclopedia of Geochemistry*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_220-1
- Saunders, J. E., Pearson, N. J., O'Reilly, S. Y., et al., 2015. Sulfide Metasomatism and the Mobility of Gold in the Lithospheric Mantle. *Chemical Geology*, 410: 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.016>
- Saunders, J. E., Pearson, N. J., O'Reilly, S. Y., et al., 2016. Gold in the Mantle: The Role of Pyroxenites. *Lithos*, 244: 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.12.008>
- Saunders, J. E., Pearson, N. J., O'Reilly, S. Y., et al., 2018. Gold in the Mantle: A Global Assessment of Abundance and Redistribution Processes. *Lithos*, 322: 376–391. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.10.022>
- Shen, J., Li, W. Y., Li, S. G., et al., 2019. Crust-Mantle Interactions at Different Depths in the Subduction Channel: Magnesium Isotope Records of Ultramafic Rocks from the Mantle Wedges. *Earth Science*, 44(12): 4102–4111 (in Chinese with English abstract).
- Secchiari, A., Gleissner, P., Li, C. H., et al., 2020. Highly Siderophile and Chalcophile Element Behaviour in Abyssal-Type and Supra-Subduction Zone Mantle: New Insights from the New Caledonia Ophiolite. *Lithos*, 354–355: 105338. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105338>
- Selvaraja, V., Caruso, S., Fiorentini, M. L., et al., 2017. Atmospheric Sulfur in the Orogenic Gold Deposits of the Archean Yilgarn Craton, Australia. *Geology*, 45(8): 691–694. <https://doi.org/10.1130/g39018.1>
- Seo, J. H., Guillong, M., Heinrich, C. A., 2009. The Role of Sulfur in the Formation of Magmatic-Hydrothermal Copper-Gold Deposits. *Earth and Planetary Science Letters*,

- 282(1): 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.036>
- Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105(1): 3–41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>
- Simmons, S.F., Brown, K.L., 2006. Gold in Magmatic Hydrothermal Solutions and the Rapid Formation of a Giant Ore Deposit. *Science*, 314(5797): 288–291. <https://doi.org/10.1126/science.1132866>
- Simmons, S.F., Brown, K.L., Tutolo, B.M., 2016. Hydrothermal Transport of Ag, Au, Cu, Pb, Te, Zn, and Other Metals and Metalloids in New Zealand Geothermal Systems: Spatial Patterns, Fluid-Mineral Equilibria, and Implications for Epithermal Mineralization. *Economic Geology*, 111(3): 589–618. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.3.589>
- Simon, A.C., Frank, M.R., Pettke, T., et al., 2005. Gold Partitioning in Melt-Vapor-Brine Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3321–3335. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.028>
- Simon, A.C., Pettke, T., Candela, P.A., et al., 2007. The Partitioning Behavior of As and Au in S-Free and S-Bearing Magmatic Assemblages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(7): 1764–1782. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.005>
- Sisson, T.W., 2003. Native Gold in a Hawaiian Alkalic Magma. *Economic Geology*, 98(3): 643–648. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.3.643>
- 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. *American Mineralogist*, 102(4): 795–803. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5800ccby>
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Sobolev, S.V., et al., 2005. An Olivine-Free Mantle Source of Hawaiian Shield Basalts. *Nature*, 434: 590–597. <https://doi.org/10.1038/nature03411>
- Song, M.C., Cui, S.X., Jiang, H.L., 2011. Metallogenic Structural System for Jiaojia Gold Field and Jiaoxibe Gold Deposits Concentrated Areas in Shandong Province, China. *Geological Bulletin of China*, 30(4): 573–578 (in Chinese with English abstract).
- Song, M.C., Song, Y.X., Ding, Z.J., et al., 2018. Jiaodong Gold Deposits: Essential Characteristics and Major Controversy. *Gold Science and Technology*, 26(4): 406–422 (in Chinese with English abstract).
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 231: 15–29. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.019>
- Sun, W., Arculus, R.J., Kamenetsky, V.S., et al., 2004. Release of Gold-Bearing Fluids in Convergent Margin Magmas Prompted by Magnetite Crystallization. *Nature*, 431: 975–978. <https://doi.org/10.1038/nature02972>
- Sun, W.D., Huang, R.F., Li, H., et al., 2015. Porphyry Deposits and Oxidized Magmas. *Ore Geology Reviews*, 65: 97–131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.004>
- Tan, J., Wei, J.H., He, H.Y., et al., 2018. Noble Gases in Pyrites from the Guocheng-Liaoshang Gold Belt in the Jiaodong Province: Evidence for a Mantle Source of Gold. *Chemical Geology*, 480: 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.027>
- Tassara, S., González-Jiménez, J.M., Reich, M., et al., 2017. Plume-Subduction Interaction Forms Large Auriferous Provinces. *Nature Communications*, 8(1): 843. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00821-z>
- Tassara, S., González-Jiménez, J.M., Reich, M., et al., 2018. Highly Siderophile Elements Mobility in the Subcontinental Lithospheric Mantle beneath Southern Patagonia. *Lithos*, 314–315: 579–596. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.06.022>
- Tassara, S., Reich, M., Konecke, B.A., et al., 2020. Unraveling the Effects of Melt-Mantle Interactions on the Gold Fertility of Magmas. *Frontiers in Earth Science*, 8: 29. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00029>
- Taylor, W.R., Rock, N.M.S., Groves, D.I., et al., 1994. Geochemistry of Archean Shoshonitic Lamprophyres from the Yilgarn Block, Western Australia: Au Abundance and Association with Gold Mineralization. *Applied Geochemistry*, 9(2): 197–222. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90007-8)
- Tomkins, A.G., 2013. On the Source of Orogenic Gold. *Geology*, 41(12): 1255–1256. <https://doi.org/10.1130/focus122013.1>
- Ulrich, T., Günther, D., Heinrich, C.A., 1999. Gold Concentrations of Magmatic Brines and the Metal Budget of Porphyry Copper Deposits. *Nature*, 399: 676–679. <https://doi.org/10.1038/21406>
- Varas-Reus, M.I., Garrido, C.J., Marchesi, C., et al., 2018. Genesis of Ultra-High Pressure Garnet Pyroxenites in Orogenic Peridotites and Its Bearing on the Composition-

- al Heterogeneity of the Earth's Mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 232: 303–328. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.033>
- Vikent'ev, I. V., Borisova, A. Y., Karpukhina, V. S., et al., 2012. Direct Data on the Ore Potential of Acid Magmas of the Uzel'ginskoe Ore Field (Southern Urals, Russia). *Doklady Earth Sciences*, 443(1): 401–405. <https://doi.org/10.1134/s1028334x12030300>
- Wallace, P., Carmichael, I.S.E., 1992. Sulfur in Basaltic Magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 1863–1874. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90316-b](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90316-b)
- Wallace, P.J., Edmonds, M., 2011. The Sulfur Budget in Magmas: Evidence from Melt Inclusions, Submarine Glasses, and Volcanic Gas Emissions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1): 215–246. <https://doi.org/10.2138/rmg.2011.73.8>
- Wallace, P.J., Plank, T., Edmonds, M., et al., 2015. Volatiles in Magmas. In: Sigurdsson, H., ed., *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edition). Academic Press, Amsterdam, 163–183. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00007-9>
- Wang, J.T., Xiong, X.L., Chen, Y.X., et al., 2020. Redox Processes in Subduction Zones: Progress and Prospect. *Scientia Sinica (Terrae)*, 50(12): 1799–1817 (in Chinese).
- Wang, Q.F., Deng, J., Weng, W.J., et al., 2020. Cenozoic Orogenic Gold System in Tibet. *Acta Petrologica Sinica*, 36(5): 1315–1354, 73–77 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Q.F., Deng, J., Zhao, H.S., et al., 2019. Review on Orogenic Gold Deposits. *Earth Science*, 44(6): 2155–2186 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X., Deng, J., Wang, Q.F., et al., 2021a. Contrast between Metamorphic and Ore-Forming Fluids in the Ailaoshan Belt, Southeastern Tibet: New Constraints on Ore-Fluids Source for Its Orogenic Gold Deposits. *Ore Geology Reviews*, 131: 103933. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103933>
- Wang, X., Wang, Z.C., Cheng, H., et al., 2020b. Early Cretaceous Lamprophyre Dyke Swarms in Jiaodong Peninsula, Eastern North China Craton, and Implications for Mantle Metasomatism Related to Subduction. *Lithos*, 368–369: 105593. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105593>
- Wang, X., Wang, Z.C., Cheng, H., et al., 2022. Gold Endowment of the Metasomatized Lithospheric Mantle for Giant Gold Deposits: Insights from Lamprophyre Dykes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 316: 21–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.10.006>
- Wang, Y., Wei, B., Tan, W., et al., 2021. The Distribution, Characteristics and Fluid Sources of Lode Gold Deposits: an Overview. *Scientia Sinica (Terrae)*, 51(9): 1457–1476 (in Chinese).
- Wang, Z.C., Becker, H., 2015. Fractionation of Highly Siderophile and Chalcogen Elements during Magma Transport in the Mantle: Constraints from Pyroxenites of the Balmuccia Peridotite Massif. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159: 244–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.036>
- Wang, Z.C., Cheng, H., Zong, K.Q., et al., 2020a. Metasomatized Lithospheric Mantle for Mesozoic Giant Gold Deposits in the North China Craton. *Geology*, 48(2): 169–173. <https://doi.org/10.1130/g46662.1>
- Wang, Z.C., Xu, Z., Cheng, H., et al., 2021b. Precambrian Metamorphic Crustal Basement cannot Provide Much Gold to Form Giant Gold Deposits in the Jiaodong Peninsula, China. *Precambrian Research*, 354: 106045. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.106045>
- Wang, Z.L., Yang, L.Q., Guo, L.N., et al., 2015. Fluid Immiscibility and Gold Deposition in the Xincheng Deposit, Jiaodong Peninsula, China: A Fluid Inclusion Study. *Ore Geology Reviews*, 65: 701–717. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.006>
- Webber, A.P., Roberts, S., Taylor, R.N., et al., 2013. Golden Plumes: Substantial Gold Enrichment of Oceanic Crust during Ridge-Plume Interaction. *Geology*, 41(1): 87–90. <https://doi.org/10.1130/g33301.1>
- Wei, B., Wang, C.Y., Wang, Z.C., et al., 2021. Mantle-Derived Gold Scavenged by Bismuth-(Tellurium)-Rich Melts: Evidence from the Mesozoic Wulong Gold Deposit in the North China Craton. *Ore Geology Reviews*, 131: 104047. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104047>
- Williams-Jones, A.E., Bowell, R.J., Migdisov, A.A., 2009. Gold in Solution. *Elements*, 5(5): 281–287. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.5.281>
- Williams-Jones, A.E., Heinrich, C.A., 2005. 100th Anniversary Special Paper: Vapor Transport of Metals and the Formation of Magmatic-Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology*, 100(7): 1287–1312. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.7.1287>
- Wood, B.J., Bryndzia, L.T., Johnson, K.E., 1990. Mantle Oxidation State and Its Relationship to Tectonic Environ-

- ment and Fluid Speciation. *Science*, 248(4953):337–345. <https://doi.org/10.1126/science.248.4953.337>
- Woodland, A. B., Girmis, A. V., Bulatov, V. K., et al., 2019. Experimental Study of Sulfur Solubility in Silicate-Carbonate Melts at 5–10.5 GPa. *Chemical Geology*, 505: 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.008>
- Workman, R. K., Hart, S. R., 2005. Major and Trace Element Composition of the Depleted MORB Mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1–2):53–72. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.005>
- Wu, F. Y., Yang, J. H., Xu, Y. G., et al., 2019. Destruction of the North China Craton in the Mesozoic. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 47(1):173–195. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-053018-060342>
- Xu, B., Hou, Z. Q., Griffin, W. L., et al., 2021. Recycled Volatiles Determine Fertility of Porphyry Deposits in Collisional Settings. *American Mineralogist*, 106(4): 656–661. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7714>
- Xu, C., Qi, L., Huang, Z. L., et al., 2008. Abundances and Significance of Platinum Group Elements in Carbonatites from China. *Lithos*, 105(3–4):201–207. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.03.008>
- Yang, L. Q., Deng, J., Song, M. C., et al., 2019. Structure Control on Formation and Localization of Giant Deposits: An Example of Jiaodong Gold Deposits in China. *Geotectonica et Metallogenia*, 43(3):431–446(in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. F., Li, J., Liang, W. F., et al., 2016. On the Chemical Markers of Pyroxenite Contributions in Continental Basalts in Eastern China: Implications for Source Lithology and the Origin of Basalts. *Earth-Science Reviews*, 157: 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.001>
- Zajacz, Z., Candela, P. A., Piccoli, P. M., et al., 2013. Solubility and Partitioning Behavior of Au, Cu, Ag and Reduced S in Magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 288–304. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.026>
- Zajacz, Z., Seo, J. H., Candela, P. A., et al., 2010. Alkali Metals Control the Release of Gold from Volatile-Rich Magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1–2):50–56. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.002>
- Zhai, M. G., Fan, H. R., Yang, J. H., et al., 2004. Large-Scale Cluster of Gold Deposits in East Shandong: Anorogenic Metallogenesis. *Earth Science Frontiers*, 11(1):85–98(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. W., Hu, F. F., Fan, H. R., et al., 2020a. Fluid Evolution and Gold Precipitation in the Muping Gold Deposit (Jiaodong, China): Insights from In-Situ Trace Elements and Sulfur Isotope of Sulfides. *Journal of Geochemical Exploration*, 218:106617. <https://doi.org/10.1016/j.jgeplo.2020.106617>
- Zhang, L., Weinberg, R. F., Yang, L. Q., et al., 2020b. Mesozoic Orogenic Gold Mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: A Focused Event at 120 ± 2 Ma during Cooling of Pregold Granite Intrusions. *Economic Geology*, 115(2):415–441. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4716>
- Zhang, Z. C., Mao, J. W., Wang, F. S., et al., 2006. Native Gold and Native Copper Grains Enclosed by Olivine Phenocrysts in a Picrite Lava of the Emeishan Large Igneous Province, SW China. *American Mineralogist*, 91(7): 1178–1183. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1888>
- Zhao, T., Zhu, G., Lin, S. Z., et al., 2016. Indentation-Induced Tearing of a Subducting Continent: Evidence from the Tan-Lu Fault Zone, East China. *Earth-Science Reviews*, 152: 14–36. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.11.003>
- Zheng, Y. F., Xu, Z., Zhao, Z. F., et al., 2018. Mesozoic Mafic Magmatism in North China: Implications for Thinning and Destruction of Cratonic Lithosphere. *Science China Earth Sciences*, 61(4): 353–385. <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9160-3>
- Zhu, G., Lu, Y. C., Su, N., et al., 2021. Crustal Deformation and Dynamics of Early Cretaceous in the North China Craton. *Science China: Earth Sciences*, 51(9):1420–1443 (in Chinese).
- Zhu, R. X., Fan, H. R., Li, J. W., et al., 2015. Decratonic Gold Deposits. *Science China: Earth Sciences*, 45(8): 1153–1168, 1–4(in Chinese).
- Zhu, R. X., Sun, W. D., 2021. The Big Mantle Wedge and Decratonic Gold Deposits. *Science China: Earth Sciences*, 51(9):1444–1456(in Chinese).
- Zhu, R. X., Xu, Y. G., Zhu, G., et al., 2012. Destruction of the North China Craton. *Science China: Earth Sciences*, 55(10):1565–1587. <https://doi.org/10.1007/s11430-012-4516-y>

附中文参考文献

- 陈衍景, Pirajno, F., 赖勇, 等, 2004. 胶东矿集区大规模成矿时间和构造环境. *岩石学报*, 20(4):907–922.
- 邓黎旭, 刘勇胜, 宗克清, 等, 2019. 地幔橄榄岩中碳酸盐熔体交代作用及其鉴定特征. *地球科学*, 44(4):1113–1127.

- 范宏瑞,胡芳芳,杨进辉,等,2005.胶东中生代构造体制转折过程中流体演化和金的大规模成矿.岩石学报,21(5):1317—1328.
- 范宏瑞,蓝廷广,李兴辉,等,2021.胶东金成矿系统的末端效应.中国科学:地球科学,51(9):1504—1523.
- 侯增谦,曲晓明,杨竹森,等,2006.青藏高原碰撞造山带:Ⅲ.后碰撞伸展成矿作用.矿床地质,25(6):629—651.
- 侯增谦,郑远川,耿元生,2015.克拉通边缘岩石圈金属再富集与金—钼—稀土元素成矿作用.矿床地质,34(4):641—674.
- 李献华,孙贤铄,1995.“煌斑岩”与金矿的实际观察与理论评述.地质论评,41(3):252—260.
- 刘星成,许婷,熊小林,等,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.
- 毛景文,谢桂青,李晓峰,等,2004.华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展.地学前缘,11(1):45—55.
- 毛景文,谢桂青,张作衡,等,2005.中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景.岩石学报,21(1):171—190.
- 沈骥,李王晔,李曙光,等,2019.俯冲隧道内不同深度的壳幔相互作用:地幔楔超镁铁质岩的镁同位素记录.地球科学,44(12):4102—4111.
- 宋明春,崔书学,姜洪利,2011.山东胶西北矿集区和焦家金矿田成矿构造系统.地质通报,30(4):573—578.
- 宋明春,宋英昕,丁正江,等,2018.胶东金矿床:基本特征和主要争议.黄金科学技术,26(4):406—422.
- 王锦团,熊小林,陈伊翔,等,2020.俯冲带氧逸度研究:进展和展望.中国科学:地球科学,50(12):1799—1817.
- 王庆飞,邓军,翁伟俊,等,2020.青藏高原新生代造山型金成矿系统.岩石学报,36(5):1315—1354,73—77.
- 王庆飞,邓军,赵鹤森,等,2019.造山型金矿研究进展:兼论中国造山型金成矿作用.地球科学,44(6):2155—2186.
- 王焰,魏博,谭伟,等,2021.脉状金矿床的时空分布、地质特征和成矿流体来源.中国科学:地球科学,51(9):1457—1476.
- 杨立强,邓军,宋明春,等,2019.巨型矿床形成与定位的构造控制:胶东金矿集区剖析.大地构造与成矿学,43(3):431—446.
- 翟明国,范宏瑞,杨进辉,等,2004.非造山带型金矿——胶东型金矿的陆内成矿作用.地学前缘,11(1):85—98.
- 朱光,陆元超,苏楠,等,2021.华北克拉通早白垩世地壳变形规律与动力学.中国科学:地球科学,51(9):1420—1443.
- 朱日祥,范宏瑞,李建威,等,2015.克拉通破坏型金矿床.中国科学:地球科学,45(8):1153—1168,1—4.
- 朱日祥,孙卫东,2021.大地幔楔与克拉通破坏型金矿.中国科学:地球科学,51(9):1444—1456.