华　东　地　质
EAST CHINA GEOLOGY

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2024.01.001
引用格式:黄小文,孟郁苗,漆亮,等. 磁铁矿:研究方法与矿床学应用[J].华东地质,2024,45(1):1-15.(HUANG X W,MENG Y M,QI L,et al. Magnetite: research methods and applications to ore deposit research[J].East China Geology, 2024, 45(1):1-15.)

磁铁矿:研究方法与矿床学应用

黄小文[1],孟郁苗[1],漆　亮[1],周美夫[1],高剑峰[1],谭侯铭睿[1,2],谢　欢[1,2],
谭　茂[1,2],杨志爽[1,2],高英辉[1,2],张　鑫[1,2]

(1.中国科学院地球化学研究所,矿床地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550081;
2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要: 磁铁矿在自然界普遍存在,其成岩和成矿作用研究备受关注。文章系统地总结了近年来磁铁矿的研究进展,介绍了磁铁矿的研究方法体系,并探讨了其在矿床学研究中的应用。磁铁矿的研究方法包括磁铁矿的年代学、显微结构、元素和同位素组成。在磁铁矿的方法学基础上,进一步探讨了磁铁矿 Re-Os 同位素定年在成矿年代学研究中的应用、磁铁矿有关的温度计和氧逸度计以及矿床类型判别等。此外,以铁氧化物-铜-金和铁氧化物-磷灰石矿床为例,讨论了磁铁矿微量元素组成对这些矿床成因的制约,并初步总结了磁铁矿微量元素组成在找矿勘查方面的应用。磁铁矿作为重要的矿床学研究对象,已助推矿床成因和找矿勘查研究,具有巨大的应用潜力,包括原位 U-Pb 年代学和非传统稳定同位素示踪(如 V 同位素)等。然而,磁铁矿中微量元素的赋存状态、分配行为以及磁铁矿地球化学数据库等是磁铁矿研究中较薄弱的环节,亟需进一步加强。

关键词: 磁铁矿;显微结构;微量元素;年代学;矿床类型;找矿勘查
中图分类号:P571　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**2096-1871(2024)01-001-15

磁铁矿可以形成于较宽的温度和氧逸度范围,广泛存在于自然界的各类岩石及矿床中。磁铁矿不仅作为矿石矿物赋存于岩浆 Fe-Ti-V、铁氧化物-铜-金(Iron-oxide Copper Gold,IOCG)、铁氧化物-磷灰石(Iron-oxide Apatite,IOA)、Fe-Cu 矽卡岩和条带状铁建造(Banded Iron Formation,BIF)等铁矿床中,而且作为副矿物出现在岩浆型 Ni-Cu-PGE、斑岩型 Cu ±Mo±Au、火山成因块状硫化物(Volcanogenic Massive Sulfide,VMS)等硫化物矿床中。因此,磁铁矿是典型的贯通矿物。此外,磁铁矿具有较强的抗风化能力,不易受低温蚀变影响,且在物理搬运过程中不易发生机械破碎,可作为重要的重砂矿物用于矿床成因和找矿勘查研究[1]。磁铁矿的研究历史悠久,我国学者在 20 世纪 70 年代提出了磁铁矿的物理和化学标型概念,其中物理标型包括晶胞参数、硬度、比重、反射率等,而化学标型主要指的是微量元素含量特征。利用这些物理和化学标型就可以区分不同类型的铁矿床[1]。近年来,随着原位分析技术尤其是激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(Laser Ablation Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry,LA-ICP-MS)的飞速发展[2-9],进一步推动了磁铁矿标型矿物的研究,主要集中在矿床成因、岩石成因和形成年龄等方面。值得一提的是,2015 年王汝成教授和周美夫教授在《Ore Geology Reviews》期刊以“现代分析技术在矿床中的应用”为主题组织了一期专辑[10],系

* **收稿日期:**2023-12-09　**修订日期:**2024-02-21　**责任编辑:**袁静
基金项目:国家自然科学基金(编号:42173070)、中国科学院百人计划项目、矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(编号:202101)、贵州省省级科技计划项目(编号:黔科合基础-ZK〔2023〕重点 050)和国家自然基金贵州省后补助经费(编号:GZ2020SIG、GZ2021SIG)联合资助。
第一作者及通讯作者简介:黄小文,1985 年生,男,研究员,博士,主要从事成因矿物学与关键矿产成矿作用研究工作。Email: huangxiaowen@mail.gyig.ac.cn。

统地总结了磁铁矿微量元素的研究方法和最新应用成果[11-16]，助推磁铁矿研究取得重要进展。

前人从不同角度对磁铁矿的研究进展进行了综述。NADOLL P 等[17]系统总结了热液磁铁矿的化学组成及其应用，包括磁铁矿的矿物学和结晶学、热液磁铁矿的定义、对成岩成矿作用的指示以及在源区示踪和勘查方面的应用。该文利用不同类型矿床(BIF、热液 Ag-Pb-Zn 脉、斑岩 Cu±Au±Mo)和花岗质岩石的磁铁矿化学组成，探讨了磁铁矿微量元素组成变化的控制因素，包括结晶学因素、岩浆和热液过程等[17]。陈华勇和韩金生[18]系统介绍了磁铁矿的微量元素组成在矿床成因机制研究方面的成果，并指出磁铁矿微量元素研究存在元素分析方法不一致、判别图解缺乏重要的铁矿床类型、物理结构和勘查应用研究还远远不足等问题。赵振华和严爽[19]也对磁铁矿在矿床类型判别以及找矿勘查方面的应用做了总结，并指出了次生磁铁矿以及磁铁矿中的纳米矿物包体等会影响磁铁矿微量元素的矿床类型判别。这些研究综述为国内外学者进一步研究磁铁矿提供了重要的参考资料。

本综述在前人对磁铁矿的研究基础上，结合本人近年的研究工作，系统介绍了磁铁矿的主要研究方法(图 1)，包括磁铁矿的年代学、显微结构、元素和同位素组成等；在方法学的基础上，探讨了磁铁矿 Re-Os 同位素定年在成矿年代学研究的应用、磁铁矿有关的温度计和氧逸度计、矿床类型判别以及再平衡过程对矿床类型判别的影响。此外，以 IOCG 和 IOA 型矿床为例，探讨了磁铁矿微量元素组成对这些矿床的成因制约，初步总结了磁铁矿微量元素组成在找矿勘查方面的应用。最后，就磁铁矿研究的发展方向提出初步想法，包括原位 U-Pb 年代学、微量元素的赋存状态和分配机制、非传统稳定同位素示踪(如 V 同位素)以及磁铁矿地球化学数据库等方面，供读者参考。

1 磁铁矿的研究方法

1.1 磁铁矿 Re-Os 同位素定年

成矿时代是矿床学研究的核心问题之一。精准的成矿年龄，可以将成矿事件与构造、岩浆等事件联系起来，为矿床成因研究提供制约。Re-Os 同位素体系是金属矿床成因研究的重要工具，兼具定年和示踪双重功能[20]。元素 Re、Os 具有强亲铜性，主要富集在硫化物中。因此，辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化物的 Re-Os 同位素定年已得到广泛应用[21-24]。

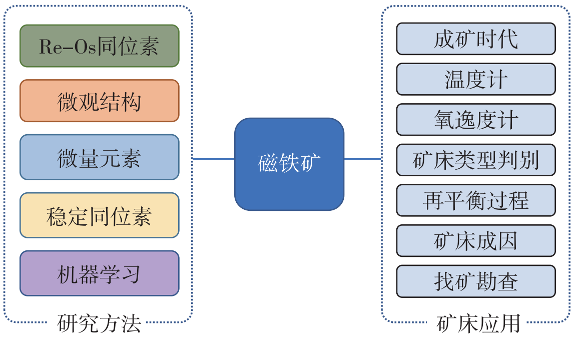


图 1 磁铁矿主要研究方法及其矿床应用

Fig. 1 Main research methods related to magnetite and its application to mineral deposit

除了硫化物，磁铁矿中也具有一定含量的 Re 和 Os 元素，具备 Re-Os 同位素定年的基本条件[25]。在岩浆 Fe-Ti-V 矿床或 BIF 中，几乎没有硫化物沉淀，磁铁矿 Re-Os 同位素定年可能是成矿时代研究的重要手段[26]。此外，在岩浆热液铁矿床中，硫化物通常出现在成矿作用的晚期，硫化物与磁铁矿非同时形成，硫化物 Re-Os 同位素定年难以限定铁成矿时间；磁铁矿在岩浆热液演化的多个阶段均有出现[27-29]，若对其进行 Re-Os 同位素定年研究，有望揭示磁铁矿的沉淀过程和矿床形成的持续时间。因此，磁铁矿 Re-Os 同位素定年是铁矿床年代学研究的理想选择。尽管 Re-Os 同位素分析方法比较成熟，但由于磁铁矿富铁和低 Re、Os 的特点(Re 含量集中在 10^{-10}～10^{-8}，Os 含量集中在 10^{-12}～10^{-11})[25]，需采用特殊的化学前处理流程，以保证分析方法的可靠性和稳定性。

1.2 磁铁矿的显微及晶体结构分析

1.2.1 扫描电镜和电子探针

扫描电镜和电子探针是微区原位分析的主要仪器。磁铁矿具有复杂的显微结构，通常需要在高对比度的背散射电子模式下并结合元素的面扫描才能准确识别[30-31]。例如，HUANG X W 和 BEAUDOIN G[31]利用扫描电镜和电子探针识别出 IOCG 和 IOA 型矿床磁铁矿具有氧化性出溶、溶解-再沉淀和重结晶 3 种不同的结构，据此划分出多个世代磁铁矿，揭示了多期的岩浆和热液作用，刻画了这些矿床的成矿过程，是磁铁矿精细结构研究的

典型案例。由于扫描电镜和电子探针属于近乎无损分析，利用这些仪器对磁铁矿的显微结构进行观察，正确划分磁铁矿的期次和世代，是进行晶体结构、元素和同位素组成等分析的前提。

1.2.2　电子背散射衍射

电子背散射衍射(Electron Backscatter Diffraction，EBSD)可对微米或纳米尺度的矿物进行晶体结构解析，实现矿物显微结构的精细化研究[32]。EBSD 是探讨矿物集合体或者共生矿物之间结晶生长关系的重要手段。例如，TAN W 等[33]利用 EBSD 分析了磁铁矿和钛铁矿的晶体取向关系，发现磁铁矿出溶体与寄主钛铁矿的特征结晶面具有平行关系，解释了自然钛铁矿中强烈的剩磁现象。但是该项分析存在一些技术难点，比如样品制备要求高，需要精细抛光以及准确控制喷碳或金的厚度(1～3 nm)[32]。

1.2.3　聚焦离子束-透射电镜

聚焦离子束样品制备结合透射电镜分析(Focused Ion Beam-Transmission Electron Microscopy，FIB-TEM)已广泛应用于复杂结构磁铁矿中微量元素的赋存状态和替代机制研究等[34-39]。利用透射电镜进行数据采集，仪器配备有明场、暗场、能量过滤器、高角度环形暗场(High-Angle Annular Dark-Field，HAADF)检测器以及 X 射线能谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer，EDS)。通常使用 HAADF 图像观察磁铁矿中纳米矿物的分布，采用 EDS 获取磁铁矿或纳米矿物中元素的含量或者分布，采用高分辨率透射电镜图像解析磁铁矿和纳米矿物的结构[36,38,40]。结合 WinWulff ©(JCrystalSoft)、CrystalMaker® 和 xHREMTM 等软件完成衍射图案的解析，生成晶体结构模型以及创建模拟图像[36,40]。

1.3　磁铁矿的元素分析

1.3.1　电子探针

磁铁矿化学式为 Fe_3O_4，其中 Fe 可被 Ti、V、Mn、Zn 等多种元素替代。早期主要使用电子探针分析磁铁矿中的主量元素及部分微量元素。为了提高微量元素的检测限，可以通过提高电流或者增加积分时间来实现[30-31]。例如，HUANG X W 和 BEAUDOIN G[31]采用 CAMECA SX-100 电子探针，使用 100 nA 电流，15～20 s 背景和 20～40 s 样品积分时间，获得 Zn 的平均检测限约为 100×10^{-6}，Cu 和 Ni 的平均检测限分别约为 80×10^{-6} 和 60×10^{-6}，V、Cr、Mn 和 Sn 的平均检测限约为 $(40～50)\times10^{-6}$，K、Ca、Ti、Al、Si、Mg 和 P 的平均检测限为 $(15～25)\times10^{-6}$。

磁铁矿中铁元素存在两种价态，但由于电子探针对价电子显示度较小，难以直接测定 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的占比。为解决这一难题，前人开发出了一系列计算方法，包括电价差值法、剩余氧计算法、直接测氧法和 Lβ/Lα 强度比值法[41-42]。杨琴等[43]从不确定度的角度评价了这四种方法，其认为电价差值法和剩余氧计算法是相对较准确的方法。YI L 等[44]在对祁漫塔格成矿带中典型矿床磁铁矿的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比值测定方法的对比研究也得出了相似的结论。电子探针可以准确测定磁铁矿中轻元素 O 的含量，所以根据全元素测定法和电价平衡原则也可计算出变价元素 Fe 的含量[45]。

1.3.2　激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱

随着微区分析技术的进步，使用 LA-ICP-MS 来分析磁铁矿中的主微量元素已逐渐成为主流，其优势在于检测限低($<10^{-6}$)、可分析元素多(>30 种)、分析速度快等。但是，由于分析束斑较大且分析时有损，所以无法分析颗粒较小的磁铁矿。而且，分析位置的选择在反射光下进行，无法识别具有特殊结构的磁铁矿。该技术在校正策略上主要存在两种方式：①单内标-(单或多)外标校正方法[3-5,46]；②无内标-多外标校正方法[7-9]。前者需要采用固定比例或者电子探针测定内标元素含量，而后者则无需已知含量的元素做内标。研究表明，以铁含量较高的玄武质玻璃 BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G 和 GSE-1G 作为外标建立的无内标-多外标校正方法，不仅无需测定铁氧化物的铁含量，还可以有效降低基体效应[7-9]。

基体匹配的磁铁矿微量元素监控样对于评价原位分析结果的准确性至关重要。以往研究主要采用产自南非 Bushveld 的天然岩浆磁铁矿 BC-28 作为监控样[46]，该监控样的 15 个元素具有推荐值，但是部分元素如 Cu 和 Sn 等表现出明显不均一性，可能是自然样品中不可避免的微-纳米矿物包体造成的。为了解决这一问题，HUANG X W 等[47]使用高温高压法(500 ℃、1.2 GPa)合成了一种用于磁铁矿原位分析基体匹配的监控样 MtTR-1，密度接近自然磁铁矿且可重复抛光使用。该磁铁矿的微量元素组成与热液磁铁矿相似，均一性良好，且 22

个元素具有推荐值，可与 BC-28 监控样优势互补。

1.4 磁铁矿的同位素组成分析

1.4.1 磁铁矿铁同位素分析

磁铁矿的铁同位素分析可分为溶液法和原位分析法。溶液法铁同位素分析通常分为样品纯化和质谱测定两个步骤。对于一些含铁矿物如磁铁矿、赤铁矿和黄铁矿等，Cr 和 Ni 的含量很低，干扰不明显，可以直接溶样上机测试，省去交换柱的环节[48]。目前溶液铁同位素主要采用高精度的多接收电感耦合等离子体质谱（Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer，MC-ICP-MS）测定，以 IRMM-014 纯铁标样作为参考标准。仪器的质量歧视校正的方法有标准-样品-标准交叉法（Standard-Sample Bracketing，SSB）、内标法和双稀释剂法[49-51]，其中 SSB 法最常用。溶液法 MC-ICP-MS 分析$^{56}Fe/^{54}Fe$ 的精度可达<0.1‰（2SD）[52]，部分国内外实验室的分析精度已提高到<0.03‰[53-54]。

德国汉诺威大学 HORN I 等[55]第一次使用了 196 nm 紫外飞秒激光（Femtosecond Laser Ablation，fsLA）对铁金属、硫化物、赤铁矿、菱铁矿、针铁矿和磁铁矿进行了测试，均使用 IRMM-014 作为校正标样，建立了 fsLA-MC-ICP-MS 测定铁同位素无需基体匹配标样的分析方法[55]，测试精度达 0.1‰。该方法已用于岩浆热液铁矿床的成矿过程解剖[56-57]，但是相继研究表明，无论是飞秒激光还是纳秒激光，在测定铁同位素组成时均存在明显的基体效应[58-61]。水蒸气或者氮气的引入，在一定程度上可以降低飞秒或者纳秒激光测定铁同位素组成时的基体效应[59,61]，无基体匹配标样的分析精度约为 0.1‰。尽管如此，基体匹配的磁铁矿原位铁同位素标样仍是亟需解决的关键问题。

1.4.2 磁铁矿氧同位素分析

传统的磁铁矿氧同位素分析通常是通过化学反应将氧转化成二氧化碳，并用气体稳定同位素质谱仪进行测定[62]。二次离子质谱（Secondary Ion Mass Spectrometry，SIMS）可以用来分析磁铁矿的氧同位素组成[63-64]，但是数据的重现性较差。HUBERTY J M 等[65]发现磁铁矿的 SIMS 氧同位素分析受到磁铁矿晶轴效应的影响。对于单个磁铁矿颗粒而言，$\delta^{18}O$ 的平均分析精度为±0.4‰（2SD），低于传统分析方法；但是磁铁矿颗粒间的平均精度相差 5 到 10 倍，为±2‰～3‰（2SD）。此外，电子背散射衍射分析表明，单个磁铁矿颗粒为单晶，而晶粒间的取向随机变化。通过减小入射 Cs^+ 光束的总冲击能，增大入射 Cs^+ 光束与样品表面的夹角，可以显著降低 SIMS 分析氧同位素时的晶轴效应，提高氧同位素分析精度[65-66]。

2 矿床应用

2.1 铁矿床的 Re-Os 同位素研究

磁铁矿 Re-Os 同位素体系已用于确定成矿时代和示踪金属来源，提高了我们对矿床成因的认识。MORGAN J W 等[67]获得波兰 Suwaøki Fe-Ti-V 矿床磁铁矿和硫化物的 Re-Os 年龄以及高初始 Os 同位素比值，认为成矿物质来源于太古代地壳。HUANG X W 等[68]获得新疆沙泉子 Fe-Cu 矿床中磁铁矿的 Re-Os 等时线年龄，与共生硫化物 Re-Os 同位素年龄一致，据此认为该矿床形成于晚石炭世弧后伸展环境。LIANG P 等[69]成功获得老山口 Fe-Cu-Au 矿床铁矿化阶段磁铁矿的 Re-Os 等时线年龄，结合黄铁矿 Re-Os 同位素年龄，认为该矿床经历两期成矿作用，即磁铁矿形成于～390 Ma，硫化物及铜、金形成于约 380 Ma。JIANG H 等[70]获得华阳川矿带 U-REE-Mo-Cu-Fe 矿床中的磁铁矿和黄铁矿的 Re-Os 模式年龄，揭示了华阳川成矿带的成矿作用从新太古代一直持续到中生代晚期。

磁铁矿 Re-Os 同位素体系在不同类型矿床的定年和示踪方面有着非常大的潜力，但是由于磁铁矿中 Re、Os 含量较低，且缺乏对磁铁矿 Re-Os 同位素体系的深入认识，成功获得磁铁矿 Re-Os 等时线年龄的案例并不多。如何保证磁铁矿 Re-Os 同位素定年的成功率，还需进一步研究。

2.2 温度计和氧逸度计

当磁铁矿与菱面体氧化物（$FeTiO_{3钛铁矿}$-$Fe_2O_{3赤铁矿}$）达到平衡时，磁铁矿（Fe_2O_3）-钛尖晶石（Fe_2TiO_4）固溶体会发生 Fe、Ti 组分的交换，是磁铁矿作为温度计和氧逸度计的基本条件[71-72]。通过分析磁铁矿与共生钛铁矿[72]或硅酸盐玻璃[73]的组成，可以得到磁铁矿结晶时的温度和氧逸度。由于在磁铁矿-钛尖晶石固溶体中 Mg^{2+} 可以替代 Fe^{2+} 且几乎不受压力的影响，磁铁矿中镁的摩尔分数（X_{Mg}）会随温度发生变化，CANIL D 和 LACOURSE T[74]根据

大量的实验数据获得磁铁矿的经验温度计：

$T_{Mg\text{-}mag}=-8\ 344(\pm 322)/[\ln X_{Mg}-4.13(\pm 0.28)]-273$，式中 T 为温度℃；$X_{Mg}=Mg/(Mg+Fe_t)$。

尽管计算的温度值存在较大的误差，但是在缺少合适温压计的情况下，利用磁铁矿的经验温度计估算火山岩或者热液蚀变岩石的形成温度仍具有一定的参考意义。需要注意的是，在用该温度计计算热液磁铁矿的温度时，可能会存在一些问题。热液流体中的 Mg 主要来自于交代的碳酸盐岩（比如矽卡岩矿床），反映的是流-岩相互作用程度，与温度可能没有直接相关关系，所以使用磁铁矿的 Mg 温度计会得到错误结果。

2.3　矿床类型判别

磁铁矿作为铁矿石中的重要矿石矿物之一，了解其来源不仅对矿床成因具有指示意义，而且有助于找矿勘查。早期的研究发现，不同地质环境的磁铁矿具有不同的物理和化学特征，根据这些特征可以区分矿床类型，并提出了物理和化学标型概念[1,75-76]。

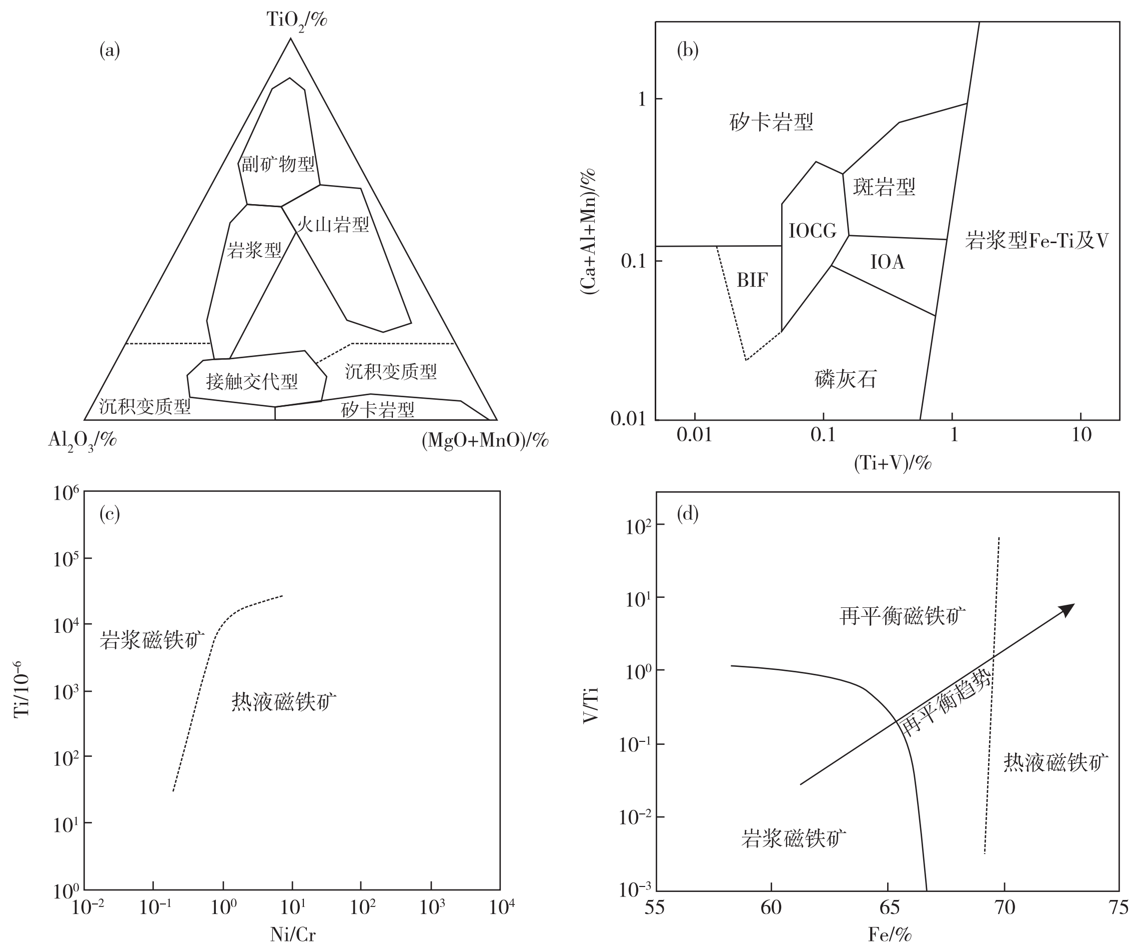
随着数据的积累，前人提出了一系列基于磁铁矿微量元素组成的矿床类型判别图解。20 世纪 70 至 80 年代，我国学者基于 3 000 多个磁铁矿化学组成数据的统计分析，提出了不同来源磁铁矿的判别图解[75]（图 2(a)）并得到了广泛的使用。近年来，随着原位分析技术的快速发展，磁铁矿来源判别图解也不断涌现。最具代表性的是 DUPUIS C 和 BEAUDOIN G[77]提出的不同类型矿床的一系列判别图解，首先利用 Ni+Cr-Si+Mg 二元图将 Ni-Cu-PGE 和 Cr 矿床与其他矿床类型分开，其次用 Al/(Zn+Ca)-Cu/(Si+Ca) 二元图将 Cu-Zn-Pb VMS 矿床与剩余矿床类型分开，最后用 Ca+Al+Mn-Ti+V(图 2(b)) 和 Ni/(Cr+Mn)-Ti+V 二元图区分矽卡岩、斑岩、铁氧化物-铜-金、条带状铁建造、基鲁纳型铁氧化物-磷灰石和 Fe-Ti-V 等不同矿床类型。为了区分岩浆和热液磁铁矿，DARE S A S 等[78]提出了 Ti-Ni/Cr 图解（图 2(c)）。WEN G 等[79]提出了 Fe-V/Ti 图解用于区分岩浆磁铁矿、再平衡磁铁矿以及热液磁铁矿（图 2(d)）。除此之外，磁铁矿的 V-Cr图用于从 IOCG、斑岩和岩浆 Fe-Ti-V 矿床中识别 IOA 矿床[80]，磁铁矿的 V-Ni、V-Ti、V-(Ni+Co) 和 V/Ti-Ni/Ti 图也用于区分 IOA 矿床与 BIF 和 Fe-Ti 氧化物矿床[81-82]。XIE H 等[83]分析了近1 300个磁铁矿微量元素数据，提出利用 Mg+Mn-Ga+Sn 图解来区分矽卡岩矿床中不同的矿化类型。

基于元素含量的判别图解使用方便，解释性强，但是对于一些样品的判别结果存在着不同矿床类型“重叠”的情况，即多解性。造成这种局限性的原因，一方面可能是数据量的问题，另一方面可能是有限的几个元素无法完整描述磁铁矿的化学组成特征。磁铁矿元素与多元统计或者机器学习相结合的矿床类型判别方法，为解决该问题提供了新的思路。例如，HUANG X W 等[84-85]引入了偏最小二乘判别分析（Partial Least Squares-Discriminant Analysis，PLS-DA），建立了基于机器学习的铁氧化物微量元素多元判别方法，并构建了根据磁铁矿微量元素组成确定矿床类型以及 IOCG 和 IOA 矿床亚类型的多元判别图解[85]（图 3）。相似的方法也用于矽卡岩矿床不同矿化类型的判别[83]。HONG S 等[86]的研究发现随机森林（Random Forest，RF）可以很好地将 IOCG 和 IOA 矿床区分开来，电子探针和 LA-ICP-MS 数据的预测精度分别为 0.76 和 0.91。HU B 等[87]应用主成分分析（Principal Component Analysis，PCA）和 t 分布式随机邻居嵌入（t-distributed Stochastic Neighbor Embedding，t-SNE）对 876 个原生高钛磁铁矿的微量元素数据进行分析，发现这些非监督方法可以区分岩浆和热液成因的高钛磁铁矿，并提出新的判别图解（lg(Al)+lg(Ti)+lg(V)-lg(Mn)/[lg(Co)+lg(Mg)]）。BÉDARD É 等[88]收集了 303 个不同矿床的两万多条磁铁矿微量元素数据，分别尝试了 3 种监督型机器学习算法，包括朴素贝叶斯、k 近邻法、RF，发现 RF 模型的判别效果最好。该研究同时对比了未经处理的原始含量数据和经过转换的数据，同一机器学习方法得到相似的判别效果，表明数据转换可能对这些机器学习的预测准确度没有影响。类似地，RF、支持向量机和多层感知器神经网络 3 种机器学习方法也用来区分不同的矿床类型[89]，具有良好的预测结果。

2.4　矿床成因

磁铁矿的化学组成可以反演成矿流体演化过程，进而揭示矿床成因。本文主要以 IOCG 和 IOA 型矿床为例进行介绍。

IOCG 型矿床以铜硫化物和金矿化为主，并伴随大量的磁铁矿±赤铁矿（>20%），热液特征明显，受构造控制，与侵入体无明显空间关系，成矿时



(a). TiO_2-Al_2O_3-MgO+MnO 三角图[75];(b). Ca+Al+Mn-Ti+V 图[77];(c). Ti-Ni/Cr 图[78];(d). Fe-V/Ti 图[79]

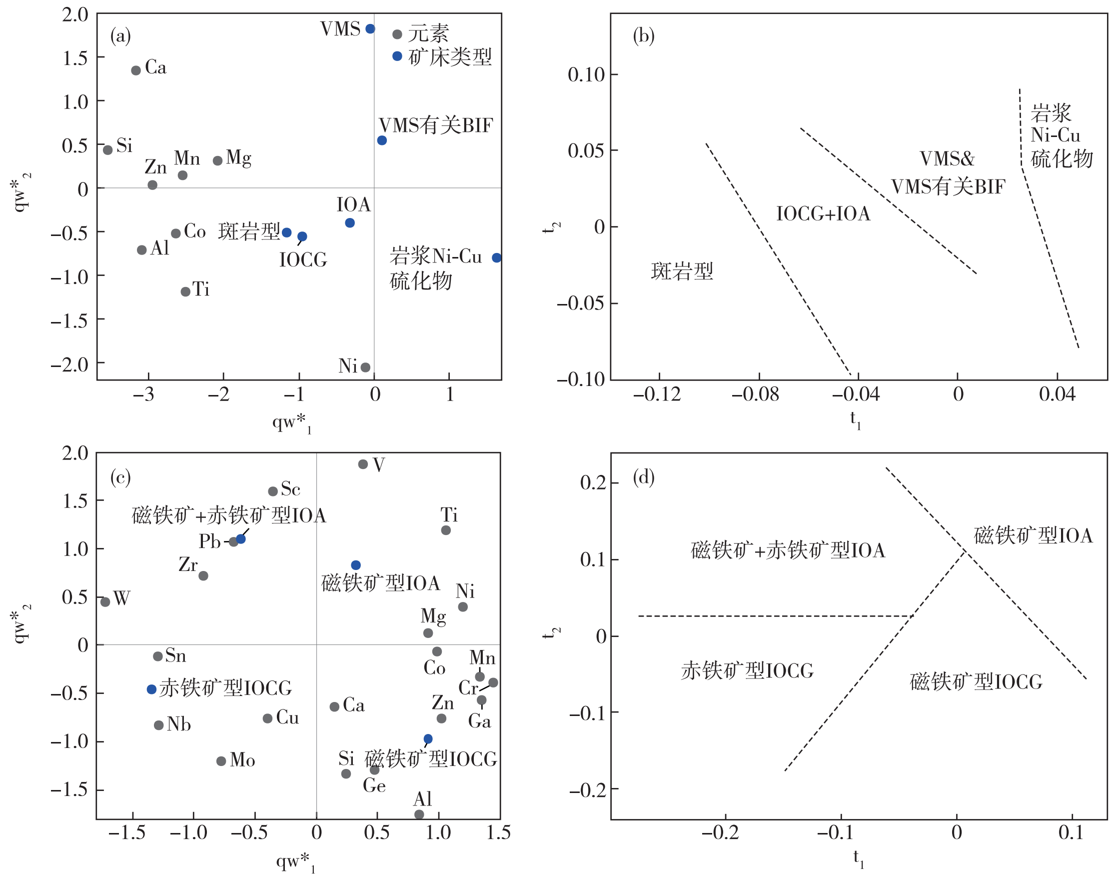
图 2 基于磁铁矿元素含量或者比值的矿床类型判别图解

Fig. 2 Discrimination diagrams of deposit types based on trace element contents or ratios in magnetite

代集中在晚太古代—中生代[90]。基鲁纳 IOA 型矿床以盛产块状磁铁矿石的瑞典 Kiruna 矿区命名,矿石为低钛磁铁矿±赤铁矿和磷灰石组合[91],常伴生稀土矿化,区别于基性岩和斜长岩有关的高钛磁铁矿和磷灰石组合。前人对它们经过了大量的研究,提出了不同的成因模式[85,92-93]。

通过对全球 7 个典型的 IOCG 和 IOA 型矿床磁铁矿的细致结构剖析发现,大多数 IOCG 型矿床磁铁矿具有核-边结构,核部富 Si,边部贫 Si,均为热液来源,支持 IOCG 型矿床主要为热液成因[31]。在少数 IOCG 型矿床中,核部由富 Ti 磁铁矿组成,且伴随钛铁矿出溶,可能是岩浆直接结晶的产物,支持了 IOCG 型矿床的岩浆贡献[31]。在 IOA 型矿床中发现了热液核-热液边结构,核部主要由富硅酸盐矿物包裹体的磁铁矿组成,边部由较纯的磁铁矿组成,支持了 IOA 矿床主要为热液成因。通过对 IOCG 和 IOA 型矿床亚类型的大数据判别分析发现,磁铁矿微量元素的组合特征不仅可以揭示成矿流体的物理化学条件(如温度和氧逸度等),还可以提供其原始岩浆的特征信息[85]。赤铁矿型 IOCG 铁氧化物相对亏损 V 和 Ti,指示其形成于相对高的氧逸度和相对低的温度。该类矿床铁氧化物相对富集 Nb、W 和 Sn 等特征,反映了高演化花岗质岩浆参与了成矿。磁铁矿型 IOA 矿床铁氧化物相对富集 V 和 Ti,指示较高的形成温度和较低的氧逸度;相对富集 Mg 和 Ni,说明有相对基性的岩浆热液参与其成矿。

在 IOCG(如 Sossego)和 IOA(如 Los Colorados)矿床均发现磁铁矿岩浆核+热液边结构[31,80],指示了这些矿床同时经历了岩浆和热液过程。通过对斑岩铜矿、IOCG、IOA 和矽卡岩矿床磁铁矿微量元素的



(a).元素及 6 个矿床类型的载荷图(第一和第二 PLS 组分)；(b).与图 3(a)对应的不同矿床类型样品得分图；(c).元素及 IOCG、IOA 矿床亚类型载荷图(第一和第二 PLS 组分)；(d).与图 3(c)对应的不同矿床类型样品得分图

图 3　磁铁矿微量元素与 PLS-DA 相结合的矿床类型判别图解[85]

Fig. 3　Discrimination diagrams of deposit types based on the combination of magnetite trace elements and PLS-DA [85]

PLS-DA 判别时发现，IOCG 与 IOA 矿床有较大重叠，反映了成矿流体具有一定的相似性[84]。因此，通过磁铁矿结构和微量元素组成的系统研究，揭示了 IOCG 和 IOA 型矿床均经历了岩浆和热液过程，但主要的矿石来自于热液过程，且 IOCG 和 IOA 存在地球化学上的相似性。但是，两者之间的成因联系需要进一步研究。

尽管磁铁矿对于低温热液蚀变具有较强的抵抗能力，但是磁铁矿仍会被高温热液改造形成新的磁铁矿，这种现象在一些热液铁矿床(如矽卡岩、IOCG)中非常普遍[30-31，94]。通过对典型 IOCG 和 IOA 型矿床磁铁矿的显微结构研究发现，该矿物存在 3 种再平衡结构，分别为氧化出溶、溶解-再沉淀及重结晶[31]。需要特别指出的是，不同矿床中单个磁铁矿颗粒通常都包含一种或者多种再平衡结构(图 4)，暗示磁铁矿经历了多期次的岩浆和热液流体作用。通过评估再平衡过程对矿床类型判别的影响发现，除了重结晶，其他再平衡过程均会造成原生磁铁矿微量元素组成的明显变化，使得判别结果出现偏差。为了进一步明确再平衡过程中微量元素组成变化的原因，HUANG X W 等[38-39]利用 FIB-TEM 对 Sossego 和 Alemao 矿床具有复杂结构的磁铁矿进行了解析，发现单个磁铁矿颗粒不同区域微量元素组成的差异，主要由其中纳米矿物包裹体的类型及其不均匀的分布造成(图 4)。磁铁矿中不同类型纳米包裹体的存在会不同程度地影响判别结果，比如钛铁矿纳米包体的存在会明显影响 Ti+V 含量，而辉石、角闪石和绿泥石纳米包体的存在会影响 Ca+Al+Mn 含量。因此，在分析磁铁矿的微量元素组成之前，需仔细观察磁铁矿的结构，识别原生磁铁矿和改造磁铁矿，在此基础上进行微量元素组成的相关矿床成因研究才具有意义。

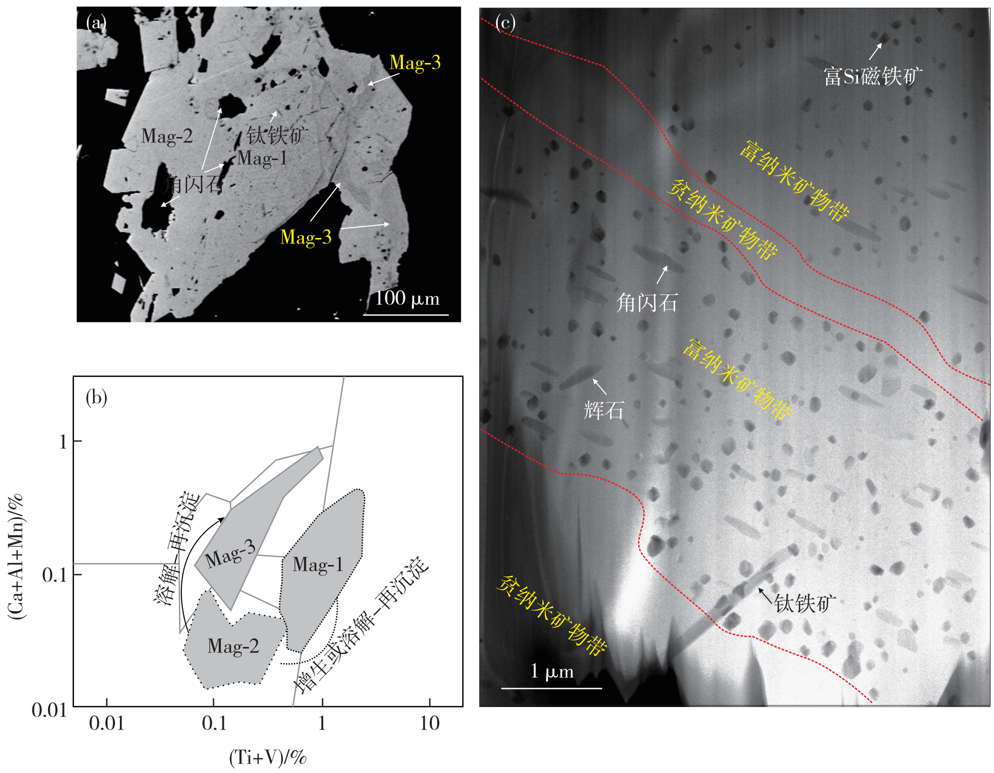


图 4 IOCG 矿床中磁铁矿复杂的结构(a)和成分特征(b)以及磁铁矿中的纳米矿物包体(c)[31,39]

Fig. 4 Complex textures(a), various chemistry (b) of magnetite and nanomineral inclusions (c) within magnetite in IOCG deposits [31,39]

2.5 找矿勘查

矿产勘查的两个重要任务是评估区域成矿潜力和精准定位矿化位置。磁铁矿作为重要的指示矿物,在矿产勘查方面体现出一定的潜力。ACOSTA-GÓNGORA 等[27]在研究加拿大 Great Bear 岩浆带的 NICO IOCG 矿床和其他 Cu-Bi-Co 多金属矿床时发现,无矿变沉积岩中的磁铁矿与成矿有关磁铁矿具有相似的 Ti+V 含量,但是具有显著不同的 Cr/Co、V/Co、Co/Ni 和 V/Ni 等比值。成矿前的磁铁矿和变沉积岩中的磁铁矿比成矿有关的磁铁矿具有更高的 Cr/Co 比值(Cr/Co>1),可以有效识别矿化。SIMPSON B 等[95]在研究澳大利亚 Avoca Tank Cu-Au 矿床时发现磁铁矿微量元素组成的变化与 Cu 品位具有相关关系,这种相关性可以通过一些三角图(Ni-Ti-V 和 100 * Sn-Zn-Ni)体现出来。例如,在 Ni-Ti-V 图解中成矿与不成矿的样品可以通过 Ni 含量进行区分,而 Ti 和 V 含量的相对高低则很好地对应了低品位、中等品位和高品位 Cu 的矿石样品。因此,在矿区尺度进行磁铁矿微量元素填图工作,是发现矿化的重要手段。

磁铁矿物理或者化学组成结合机器学习方法是矿床类型判别的新手段,助力了找矿勘查研究。MAKVANDI S 等[96]分析了不同地质环境下 VMS 矿床以及基岩样品中的磁铁矿微量元素组成,并建立了基于 PLS-DA 的磁铁矿来源判别方法,为区域找矿提供了重要的参考。PISIAK L K 等[97]利用冰碛物中磁铁矿的微量元素组成探讨了加拿大 Mount Polley Cu-Au 矿床外围的成矿潜力。作者利用线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)首先建立了斑岩 Cu 矿床中与成矿有关的岩浆磁铁矿、无矿岩浆磁铁矿和斑岩热液磁铁矿的分类图解,然后利用这些图解对冰碛物中磁铁矿的来源进行判别,发现了 Mount Polley 矿床外围存在两个 Cu 矿化异常点,与冰川运移的方向相吻合。该方法为寻找隐伏的斑岩型矿床提供了新的思路。相似的 LDA 模型用于河流沉积物中磁铁矿的来源判别,证实了碎屑磁铁矿的化学组成可用于斑岩型矿床的勘查[98]。MAKVANDI S 等[99]利用矿物自

动分析仪获得了不同类型样品中磁铁矿的矿物组合、颗粒大小等信息，结合 PCA 进行了磁铁矿的源区识别，为冰川/沉积物覆盖区矿产的发现提供了新的思路。从上述案例中可以看出，通过多元统计或者机器学习的分类算法，可以更加精确地进行矿化类型判别，为矿产勘查研究提供了新的手段。

3　未来展望

磁铁矿作为一个广泛分布的矿物，研究方法多样，研究内容丰富，其在地球科学尤其是矿床学研究中的作用有待进一步挖掘。本人基于有限的知识体系，提出以下几点值得进一步思考和探讨的问题。

（1）磁铁矿的年代学。磁铁矿 Re-Os 同位素定年在成矿年代研究方面呈现出巨大潜力，但是由于磁铁矿 Re、Os 含量总体较低，分析困难，实现低 Re 含量磁铁矿样品的高精度 Re-Os 同位素分析仍是需要努力的方向。另外，在保证分析方法基础上，如何提高磁铁矿 Re-Os 同位素定年的成功率，即磁铁矿 Re-Os 同位素体系封闭性的关键控制因素，也是值得研究的重要内容。除了 Re-Os 同位素体系，原位分析技术的发展也使得磁铁矿 U-Pb 同位素定年成为可能，是值得探索的方向，尤其是一些 IOCG 型矿床中相对富 U 的磁铁矿。

（2）磁铁矿中微量元素的赋存状态。以往研究主要通过元素相关性和 Goldschmidt 原则来推测微量元素在磁铁矿中的赋存状态及替代方式。最近的一些研究发现[34-35,38-39]，微量元素除了类质同象替代，还以纳米矿物包体的形式存在于磁铁矿中，这对微量元素以及同位素组成的研究提出了挑战。那么，纳米矿物的形成条件和机制是什么？磁铁矿中微量元素含量达到多少才会形成纳米矿物？不同元素在磁铁矿中的极限含量是多少？以上均是筛选有效的元素含量数据时亟待解决的关键问题。

（3）磁铁矿中微量元素的分配。磁铁矿-熔体中元素的分配行为研究比较广泛[100-101]，多数元素已有准确的分配系数[46]，但是磁铁矿-热液体系中元素的分配行为研究相对匮乏[102-103]。由于同一元素在岩浆和热液体系中的行为可能不同，甚至相反，例如 Si 在岩浆磁铁矿中属于强不相容元素，而在热液体系中却相容于磁铁矿，如果按照岩浆体系的分配理论去推测热液体系中元素的地球化学行为，可能会出现明显错误。因此，热液体系下元素在磁铁矿中的分配行为亟待解决。

（4）磁铁矿的同位素示踪。磁铁矿最常用的同位素示踪方法就是 Fe 和 O 同位素，但是磁铁矿中某些微量元素的同位素组成同样值得关注，例如 V 同位素。由于 V 具有多个价态，所以可用于指示岩浆中氧化还原环境的变化。实验研究表明，磁铁矿相对硅酸盐熔体具有偏轻的 V 同位素，且岩浆磁铁矿 V 同位素分馏受岩浆氧逸度影响，因此，V 同位素可以示踪原始岩浆的氧逸度[104]。磁铁矿 V 同位素的分析方法开发及分馏理论研究是发展磁铁矿 V 同位素示踪手段的重要内容。

（5）磁铁矿地球化学数据库。随着原位分析技术的发展，磁铁矿等矿物地球化学数据呈爆炸性增长，如何有效地对这些数据进行管理和再利用非常关键。磁铁矿微量元素大数据与机器学习方法相结合的研究思路已经应用于矿床学研究中，研究案例呈不断上涨趋势。因为数据是开展一切研究的基础，所以建立矿物地球化学数据库是开启磁铁矿大数据研究的必经之路。尽管前人已对部分磁铁矿的微量元素数据进行了汇总[105]，本文作者也已初步建立了矿物地球化学数据库（http://miner-geochem.com），但是鉴于矿物信息系统的复杂性，更加全面的集数据库、数据分析与数据应用于一体的多功能系统仍有待开发。

致谢：感谢《华东地质》期刊编委会的邀请撰写此文。感谢合作者加拿大拉瓦尔大学 Georges Beaudoin 教授以及加拿大地质调查局 Louise Corriveau 教授等在磁铁矿研究中给予的指导和帮助。由于作者知识体系有限，部分文献可能引用不全面，如有遗漏，敬请谅解。

参考文献

［1］　徐国风，邵洁莲．磁铁矿的标型特征及其实际意义［J］．地质与勘探，1979(3)：30-37.
XU G F，SHAO J L. Typical characteristics of magnetite and its practical significance［J］. Geology and Exploration，1979(3)：30-37.

［2］　LIU Y，HU Z，GAO S，et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard［J］. Chemical Geology，2008，257(1-2)：34-43.

[3] RAJU P V S, BARNES S J, SAVARD D. Using magnetite as an indicator mineral, step 1: calibration of LA-ICP-MS[C]. 11th international platinum symposium, Ontario Canada. 2010.
[4] NADOLL P, KOENIG A E. LA-ICP-MS of magnetite: methods and reference materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(9): 1872-1877.
[5] 黄海波,袁静,凌波,等.电弧发射光谱技术发展及其在地质领域的应用[J].华东地质,2023,44(1):103-117.
HUANG H B, YUAN J, LING B, et al. Technical development of arc-emission spectroscopy and its application in geological sample analysis[J]. East China Geology, 2023, 44(1): 103-117.
[6] SAVARD D, BARNES S J, DARE S, et al. Improved calibration technique for magnetite analysis by LA-ICP-MS[J]. Mineralogical Magazine, 2012, 76(6): 2329.
[7] HUANG X W, ZHOU M F, QI L, et al. Re-Os isotopic ages of pyrite and chemical composition of magnetite from the Cihai magmatic-hydrothermal Fe deposit, NW China[J]. Mineralium Deposita, 2013, 48(8): 925-946.
[8] GAO J F, ZHOU M F, LIGHTFOOT P C, et al. Sulfide saturation and magma emplacement in the formation of the Permian Huangshandong Ni-Cu sulfide deposit, Xinjiang, Northwestern China[J]. Economic Geology, 2013, 108(8): 1833-1848.
[9] 孟郁苗,黄小文,高剑峰,等. 无内标-多外标校正激光剥蚀等离子体质谱法测定磁铁矿微量元素组成[J]. 岩矿测试,2016,35(6):585-594.
MENG Y M, HUANG X W, GAO J F, et al. Determination of trace elements in magnetite by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using multiple external standards without an internal standard calibration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6): 585-594.
[10] WANG R C, ZHOU M F. Preface of special issue of "applications of modern analytical techniques in the study of mineral deposits" by Rucheng Wang and Mei-Fu Zhou (guest editors)[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(Part 4): 729-732.
[11] HUANG X W, ZHOU M F, QIU Y Z, et al. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: The Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(Part 4): 884-899.
[12] HUANG X W, GAO J F, QI L, et al. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite and Re-Os dating of pyrite: the Tianhu hydrothermally remobilized sedimentary Fe deposit, NW China[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(Part 4): 900-916.
[13] CHEN W T, ZHOU M F, LI X, et al. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: Cu-(Au, Fe) deposits in the Khetri copper belt in Rajasthan province, NW India[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(Part 4): 929-939.
[14] ZHAO W W, ZHOU M F. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: the Mesozoic Tengtie skarn Fe deposit in the Nanling Range, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65 (Part 4): 872-883.
[15] LIU P P, ZHOU M F, CHEN W T, et al. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: Fe-Ti-(V) oxide-bearing mafic-ultramafic layered intrusions of the Emeishan Large Igneous Province, SW China [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65 (Part 4): 853-871.
[16] CHUNG D, ZHOU M F, GAO J F, et al. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: the late Palaeoproterozoic Sokoman iron formation in the Labrador Trough, Canada [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(Part 4): 917-928.
[17] NADOLL P, ANGERER T, MAUK J L, et al. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review[J]. Ore Geology Reviews, 2014, 61: 1-32.
[18] 陈华勇,韩金生. 磁铁矿单矿物研究现状、存在问题和研究方向[J]. 矿物岩石地球化学通报,2015,34(4):724-730.
CHEN H Y, HAN J S. Study of magnetite: problems and future[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(4): 724-730.
[19] 赵振华,严爽. 矿物——成矿与找矿[J]. 岩石学报,2019,35(1):31-68.
ZHAO Z H, YAN S. Minerals and relevant metallogeny and exploration[J]. Acta Petrological Sinica, 2019, 35(1): 31-68.
[20] 蒋少涌,杨竞红,赵葵东,等. 金属矿床 Re-Os 同位素示踪与定年研究[J]. 南京大学学报:自然科学版,2000,36(6):669-677.
JIANG S Y, YANG J H, ZHAO K D, et al. Re-Os isotope tracer and dating methods in ore deposits research[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2000, 36(6): 669-677.
[21] STEIN H J, MORGAN J W, SCHERSTÉN A. Re-Os dating of Low-Level Highly Radiogenic (LLHR) sulfides: The Harnäs gold deposit, southwest Sweden, records continental-scale tectonic events[J]. Economic

Geology，2000，95(8)：1657-1671.

[22] ARNE D C，BIERLIN F P，MORGAN J W，et al. Re-Os dating of sulfides associated with gold mineralization in central Victoria，Australia[J]. Economic Geology，2001，96(6)：1455-1459.

[23] SELBY D，CREASER R A. Re-Os geochronology and systematics in molybdenite from the Endako porphyry molybdenum deposit，British Columbia，Canada[J]. Economic Geology，2001，96(1)：197-204.

[24] HUANG X W，ZHAO X F，QI L，et al. Re-Os and S isotopic constraints on the origins of two mineralization events at the Tangdan sedimentary rock-hosted stratiform Cu deposit，SW China[J]. Chemical Geology，2013，347：9-19.

[25] 黄小文，漆亮，刘莹莹. 磁铁矿 Re-Os 定年的可行性探讨[J]. 矿床地质，2010，29(A1)：825-826.
HUANG X W，QI L，LIU Y Y. Feasibility study on Re-Os dating of magnetite[J]. Mineral Deposits，2010，29(A1)：825-826.

[26] DAVIES J. Re-Os geochronology of oxide minerals [D]. Edmonton：University of Alberta，2010：1-155.

[27] ACOSTA-GÓNGORA P，GLEESON S A，SAMSON I M，et al. Trace element geochemistry of magnetite and its relationship to Cu-Bi-Co-Au-Ag-U-W mineralization in the Great Bear magmatic zone，NWT，Canada[J]. Economic Geology，2014，109(7)：1901-1928.

[28] HU H，LI J W，LENTZ D，et al. Dissolution-reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit：Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite[J]. Ore Geology Reviews，2014，57：393-405.

[29] HUANG X W，GAO J F，QI L，et al. In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of magnetite：The Fenghuangshan Cu-Fe-Au deposit，Tongling，Eastern China[J]. Ore Geology Reviews，2016，72：746-759.

[30] HU H，LENTZ D，LI J W，et al. Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits[J]. Economic Geology，2015，110(1)：1-8.

[31] HUANG X W，BEAUDOIN G. Textures and chemical composition of magnetite from iron oxide-copper-gold (IOCG) and Kiruna-type iron oxide-apatite (IOA) deposits and their implications for ore genesis and magnetite classification schemes[J]. Economic Geology，2019，114(5)：953-979.

[32] 刘俊来，曹淑云，邹运鑫，等. 岩石电子背散射衍射(EBSD)组构分析及应用[J]. 地质通报，2008，27(10)：1638-1645.
LIU J L，CAO S Y，ZOU Y X，et al. EBSD analysis of rock fabrics and its application[J]. Geological Bulletin of China，2008，27(10)：1638-1645.

[33] TAN W，HE H，WANG C Y，et al. Magnetite exsolution in ilmenite from the Fe-Ti oxide gabbro in the Xinjie intrusion (SW China) and sources of unusually strong remnant magnetization[J]. American Mineralogist，2016，101(12)：2759-2767.

[34] DEDITIUS A P，REICH M，SIMON A C，et al. Nanogeochemistry of hydrothermal magnetite[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology，2018，173：46.

[35] CIOBANU C L，VERDUGO-IHL M R，SLATTERY A，et al. Silician magnetite：Si-Fe-nanoprecipitates and other mineral inclusions in magnetite from the Olympic Dam deposit，South Australia[J]. Minerals，2019，9(5)：311.

[36] GAO W，CIOBANU C L，COOK N J，et al. Nanoscale study of titanomagnetite from the Panzhihua layered intrusion，Southwest China：Multistage exsolutions record ore formation[J]. Minerals，2019，9(9)：513.

[37] YIN S，WIRTH R，MA C，et al. The role of mineral nanoparticles at a fluid-magnetite interface：Implications for trace-element uptake in hydrothermal systems[J]. American Mineralogist，2019，104(8)：1180-1188.

[38] HUANG X W，BEAUDOIN G，YANG Y. A HRTEM study on two generations of magnetite from the Alemao IOCG deposit，Carajás，Brazil：Implication for Fe-Cu mineralization[J]. Ore Geology Reviews，2022，146：104934.

[39] HUANG X W，BEAUDOIN G. Nanoinclusions in zoned magnetite from the Sossego IOCG deposit，Carajás，Brazil：implication for mineral zoning and magnetite origin discrimination[J]. Ore Geology Reviews，2021，139：104453.

[40] VERDUGO-IHL M R，CIOBANU C L，COOK N J，et al. Nanomineralogy of hydrothermal magnetite from Acropolis，South Australia：genetic implications for iron-oxide copper gold mineralization[J]. American Mineralogist，2021，106(8)：1273-1293.

[41] ALBEE A L，CHODOS A A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Mn^{2+}/Mn^{3+} in oxides and silicates and its application to petrologic problems[J]. American Mineralogist，1970，55(3-4)：491-501.

[42] 陈克樵，欧阳菲. 电子探针定量分析直接测定含铁矿物中二价和三价铁[J]. 岩矿测试，1992，11(4)：

306-310.
CHEN K Q, OUYANG F. Determination of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) in iron-bearing minerals by eletron probe analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 1992, 11(4): 306-310.

[43] 杨琴，杨勇，宋俊磊. 电子探针定量分析测定 FeO 和 Fe_2O_3 含量常用方法的评定[J]. 岩矿测试，2007，26(3)：213-218.
YANG Q, YANG Y, SONG J L. Evaluation of the methods for quantitative determination of FeO and Fe_2O_3 by electron probe microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(3): 213-218.

[44] YI L, LI Q, LU A, et al. Determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios of magnetite using different methods: a case study from the Qimantag metallogenic belt[J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2022, 96(6): 2135-2147.

[45] 赵同新，崔会杰，胡晓春，等. 电子探针对磁铁矿中变价元素 Fe 的测试方法[J]. 物理测试，2020，38(3)：27-32.
ZHAO T X, CUI H J, HU X C, et al. Determination method of variable valence iron in magnetite using electron probe micro-analyzer[J]. Physics Examination and Testing, 2020, 38(3): 27-32.

[46] DARE S A S, BARNES S, BEAUDOIN G. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: Implications for provenance discrimination[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 88: 27-50.

[47] HUANG X W, MENG Y M, LIN S, et al. High-temperature and high-pressure sintering method to prepare magnetite reference material for in-situ microanalysis[J]. Atomic Spectroscopy, 2023, 44(2): 103-111.

[48] CHEN K, BAO Z, YUAN H, et al. Direct measurement of Fe isotope compositions in iron-dominated minerals without column chromatography using MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(2): 249-263.

[49] BELSHAW N, ZHU X, GUO Y, et al. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2000, 197(1-3): 191-195.

[50] DIDERIKSEN K, BAKER J A, STIPP S L S. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a ^{58}Fe-^{54}Fe double spike [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(1): 118-132.

[51] ARNOLD T, MARKOVIC T, KIRK G J, et al. Iron and zinc isotope fractionation during uptake and translocation in rice (Oryza sativa) grown in oxic and anoxic soils[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2015, 347(7-8): 397-404.

[52] BEARD B L, JOHNSON C M, VON DAMM K L, et al. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans[J]. Geology, 2003, 31(7): 629-632.

[53] DAUPHAS N, POURMAND A, TENG F Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? [J]. Chemical Geology, 2009, 267(3-4): 175-184.

[54] HE Y, KE S, TENG F Z, et al. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39(3): 341-356.

[55] HORN I, VON BLANCKENBURG F, SCHOENBERG R, et al. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(14): 3677-3688.

[56] GÜNTHER T, KLEMD R, ZHANG X, et al. In-situ trace element and Fe-isotope studies on magnetite of the volcanic-hosted Zhibo and Chagangnuoer iron ore deposits in the Western Tianshan, NW China [J]. Chemical Geology, 2017, 453: 111-127.

[57] KNIPPING J L, FIEGE A, SIMON A C, et al. In-situ iron isotope analyses reveal igneous and magmatic-hydrothermal growth of magnetite at the Los Colorados Kiruna-type iron oxide-apatite deposit, Chile [J]. American Mineralogist, 2019, 104(4): 471-484.

[58] 梁鹏. 地质样品中 Fe 同位素整体及原位分析方法研究及其地质应用[D]. 西安：西北大学，2017.
LIANG P. The analytical method of iron isotope using whole and in situ and its geological application [D]. Xi'an: Northwest University, 2017.

[59] ZHENG X Y, BEARD B L, JOHNSON C M. Assessment of matrix effects associated with Fe isotope analysis using 266 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(1): 68-83.

[60] 秦燕，徐衍明，侯可军，等. 铁同位素分析测试技术研究进展[J]. 岩矿测试，2020，39(2)：151-161.
QIN Y, XU Y M, HOU K J, et al. Progress of analytical techniques for stable iron isotopes[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 151-161.

[61] CHEN K，YUAN H，BAO Z A，et al. Accurate analysis of Fe isotopes in Fe-dominated minerals by excimer laser ablation MC-ICP-MS on wet plasma conditions[J]. Atomic Spectroscopy，2021，42(5)：282-293.

[62] CLAYTON R N，MAYEDA T K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，1963，27(1)：43-52.

[63] CHOI B G，MCKEEGAN K D，LESHIN L A，et al. Origin of magnetite in oxidized CV chondrites：in situ measurement of oxygen isotope compositions of Allende magnetite and olivine[J]. Earth Planetary Science Letters，1997，146(1-2)：337-349.

[64] CHOI B G，MCKEEGAN K D，KROT A N，et al. Extreme oxygen-isotope compositions in magnetite from unequilibrated ordinary chondrites[J]. Nature，1998，392(6676)：577-579.

[65] HUBERTY J M，KITA N T，KOZDON R，et al. Crystal orientation effects in $\delta^{18}O$ for magnetite and hematite by SIMS[J]. Chemical Geology，2010，276(3-4)：269-283.

[66] KITA N T，HUBERTY J M，KOZDON R，et al. High-precision SIMS oxygen，sulfur and iron stable isotope analyses of geological materials：accuracy，surface topography and crystal orientation[J]. Surface and Interface Analysis，2011，43(1-2)：427-431.

[67] MORGAN J W，STEIN H J，HANNAH J L，et al. Re-Os study of Fe-Ti-V oxide and Fe-Cu-Ni sulfide deposits，Suwalki Anorthosite Massif，northeast Poland[J]. Mineralium Deposita，2000，35(5)：391-401.

[68] HUANG X W，QI L，WANG Y C，et al. Re-Os dating of magnetite from the Shaquanzi Fe-Cu deposit，eastern Tianshan，NW China[J]. Science China：Earth Sciences，2014，57(2)：267-277.

[69] LIANG P，CHEN H，WU C，et al. Pyrite and magnetite Re-Os isotope systematics at the Laoshankou Fe-Cu-Au deposit in the northern margin of the East Junggar terrane，NW Xinjiang，China：Constraints on the multistage mineralization and metal sources[J]. Geological Journal，2020，55(6)：4265-4278.

[70] JIANG H，YANG C，WANG D，et al. Multiple-stage mineralization in the Huayangchuan U-REE-Mo-Cu-Fe ore belt of the Qinling orogen，Central China：geological and Re-Os geochronological constraints[J]. Journal of Earth Science，2022，33(1)：193-204.

[71] BUDDINGTON A F，LINDSLEY D H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents[J]. Journal of Petrology，1964，5(2)：310-357.

[72] GHIORSO M S，EVANS B W. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer[J]. American Journal of Science，2008，308(9)：957-1039.

[73] ARATÓ R，AUDÉTAT A. Experimental calibration of a new oxybarometer for silicic magmas based on vanadium partitioning between magnetite and silicate melt[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2017，209：284-295.

[74] CANIL D，LACOURSE T. Geothermometry using minor and trace elements in igneous and hydrothermal magnetite[J]. Chemical Geology，2020，541：119576.

[75] 林师整. 磁铁矿矿物化学、成因及演化的探讨[J]. 矿物学报，1982(3)：166-174.
LIN S Z. A contribution to the chemistry，origin and evolution of magnetite[J]. Acta Mineralogical Sinica，1982(3)：166-174.

[76] 陈光远，孙岱生，殷辉安. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆：重庆出版社，1987.
CHEN G Y，SUN D S，YIN H A. Genetic mineralogy and prospecting mineralogy[M]. Chongqing：Chongqing Publishing House，1987.

[77] DUPUIS C，BEAUDOIN G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types[J]. Mineralium Deposita，2011，46(3)：1-17.

[78] DARE S A S，BARNES S J，BEAUDOIN G，et al. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators[J]. Mineralium Deposita，2014，49(7)：785-796.

[79] WEN G，LI J W，HOFSTRA A H，et al. Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes：Insights from the Handan-Xingtai iron district，North China Craton[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2017，213：255-270.

[80] KNIPPING J L，BILENKER L D，SIMON A C，et al. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2015，171：15-38.

[81] HEIDARIAN H，LENTZ D，ALIREZAEI S，et al. Using the chemical analysis of magnetite to constrain various stages in the formation and genesis of the Kiruna-type chadormalu magnetite-apatite deposit，Bafq district，Central Iran[J]. Mineralogy and Petrology，2016，110(6)：927-942.

[82] BROUGHM S G, HANCHAR J M, TORNOS F, et al. Mineral chemistry of magnetite from magnetite-apatite mineralization and their host rocks: examples from Kiruna, Sweden, and El Laco, Chile[J]. Mineralium Deposita, 2017, 52(8): 1223-1244.

[83] XIE H, HUANG X, MENG Y, et al. Discrimination of mineralization types of skarn deposits by magnetite chemistry[J]. Minerals, 2022, 12(5): 608.

[84] HUANG X W, SAPPIN A A, BOUTROY É, et al. Trace element composition of igneous and hydrothermal magnetite from porphyry deposits: Relationship to deposit subtypes and magmatic affinity[J]. Economic Geology, 2019, 114(5): 917-952.

[85] HUANG X W, BOUTROY É, MAKVANDI S, et al. Trace element composition of iron oxides from IOCG and IOA deposits: relationship to hydrothermal alteration and deposit subtypes[J]. Mineralium Deposita, 2019, 54(4): 525-552.

[86] HONG S, ZUO R, HUANG X, et al. Distinguishing IOCG and IOA deposits via random forest algorithm based on magnetite composition[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2021, 230: 106859.

[87] HU B, ZENG L P, LIAO W, et al. The origin and discrimination of high-Ti magnetite in magmatic-hydrothermal systems: insight from machine learning analysis[J]. Economic Geology, 2022, 117(7): 1613-1627.

[88] BÉDARD É, DE VAZELHES V D B, BEAUDOIN G. Performance of predictive supervised classification models of trace elements in magnetite for mineral exploration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2022, 236: 106959.

[89] ZHANG P, ZHANG Z, YANG J, et al. Machine learning prediction of ore deposit genetic type using magnetite geochemistry[J]. Natural Resources Research, 2023, 32(1): 99-116.

[90] WILLIAMS P J, BARTON M D, JOHNSON D A, et al. Iron oxide copper-gold deposits: geology, space-time distribution and possible modes of origin[M]//HEDENQUIST J W. Economic Geology 100th Anniversary Volume. Littelton, Colorado: Society of Economic Geologists, 2005: 371-405.

[91] NASLUND H R, HENRÍQUEZ F, NYSTRÖM J O, et al. Magmatic iron ores and associated mineralization: examples from the Chilean high Andes and coastal Cordillera[M]//PORTER T M. Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: a global perspective. Adelaide: PGC Publishing, 2002: 207-226.

[92] SIMON A C, KNIPPING J, REICH M, et al. Kiruna-type iron oxide-apatite (IOA) and iron oxide copper-gold (IOCG) deposits form by a combination of igneous and magmatic-hydrothermal processes: evidence from the Chilean iron belt[J]. Economic Geology Special Publications, 2018, 21: 89-114.

[93] HUANG X W, BEAUDOIN G, DE TONI A F, et al. Iron-oxide trace element fingerprinting of iron oxide copper-gold and iron oxide-apatite deposits: a review[M]//CORRIVEAU L, POTTER E G, MUMIN A H. Mineral systems with iron oxide copper-gold (IOCG) and affiliated deposits. Toronto: Geological Association of Canada, 2022: 347-364.

[94] HUANG X W, ZHOU M F, BEAUDOIN G, et al. Origin of the volcanic-hosted Yamansu Fe deposit, Eastern Tianshan, NW China: constraints from pyrite Re-Os isotopes, stable isotopes, and in situ magnetite trace elements[J]. Mineralium Deposita, 2018, 53(7): 1039-1060.

[95] SIMPSON B, FITZHERBERT J, MOLTZEN J, et al. Magnetite trace element characteristics and their use as a proximity indicator to the Avoca Tank Cu-Au prospect, Girilambone copper province, New South Wales, Australia[J]. Mineralium Deposita, 2024, 59(1): 169-187.

[96] MAKVANDI S, GHASEMZADEH-BARVARZ M, BEAUDOIN G, et al. Partial least squares-discriminant analysis of trace element compositions of magnetite from various VMS deposit subtypes: application to mineral exploration[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 78: 388-408.

[97] PISIAK L K, CANIL D, LACOURSE T, et al. Magnetite as an indicator mineral in the exploration of porphyry deposits: a case study in till near the Mount Polley Cu-Au deposit, British Columbia, Canada[J]. Economic Geology, 2017, 112(4): 919-940.

[98] MCCURDY M W, PETER J M, MCCLENAGHAN M B, et al. Evaluation of magnetite as an indicator mineral for porphyry Cu exploration: a case study using bedrock and stream sediments at the Casino porphyry Cu-Au-Mo deposit, Yukon, Canada[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2022, 22(2): geochem2021-072.

[99] MAKVANDI S, BEAUDOIN G, MCCLENAGHAN M B, et al. PCA of Fe-oxides MLA data as an advanced tool in provenance discrimination and indicator mineral exploration: case study from bedrock and till from the Kiggavik U deposits area (Nunavut, Canada)[J]. Journal of Geochemical Exploration,

2019, 197: 199-211.

[100] SIEVWRIGHT R H, WILKINSON J J, O'NEILL H S C, et al. Thermodynamic controls on element partitioning between titanomagnetite and andesitic-dacitic silicate melts[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2017, 172(62): 1-33.

[101] SIEVWRIGHT R H, O'NEILL H S C, TOLLEY J, et al. Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in magnetite as a function of oxygen fugacity at 1 150 ℃[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2020, 175(40):1-21.

[102] ILTON E S, EUGSTER H P. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(2): 291-301.

[103] TAUSON V L, SMAGUNOV N V, LIPKO S V. Cocrystallization coefficients of Cr, V, and Fe in hydrothermal ore systems (from experimental data)[J]. Russian Geology and Geophysics, 2017, 58(8): 949-955.

[104] SOSSI P A, PRYTULAK J, O'NEILL H S C. Experimental calibration of vanadium partitioning and stable isotope fractionation between hydrous granitic melt and magnetite at 800 ℃ and 0.5 GPa[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2018, 173:27.

[105] 洪双，左仁广，胡浩，等. 磁铁矿元素地球化学大数据构建及其在矿床成因分类中的应用[J]. 地学前缘，2021，28(3): 87-96.
HONG S, ZUO R G, HU H, et al. Magnetite geochemical big data: Dataset construction and application in genetic classification of ore deposits[J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(3): 87-96.

Magnetite: research methods and applications to ore deposit research

HUANG Xiaowen[1], MENG Yumiao[1], QI Liang[1], ZHOU Meifu[1], GAO Jianfeng[1], TAN Houmingrui[1,2], XIE Huan[1,2], TAN Mao[1,2], YANG Zhishuang[1,2], GAO Yinghui[1,2], ZHANG Xin[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550081, *Guizhou, China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: As an ubiquitous mineral in nature, the diagenetic and mineralization studies on magnetite have attracted much attention. This article systematically summarizes recent years' research progress on magnetite, introduces magnetite research method system and its application in mineral deposit research. Magnetite research methodologies involve geochronology, microtexture, elemental and isotopic composition. On the basis of magnetite methodology, we discussed the application of magnetite Re-Os isotope dating in geochronology, magnetite-related thermometers and oxygen fugameters, as well as deposit type discrimination. In addition, taking iron oxide-copper-gold and iron oxide-apatite deposits as examples, the authors explored how trace elements in magnetite constrain their genesis, and summarized the participation of magnetite trace element in mineral exploration. As an important object in mineral deposit study, magnetite has been promoting ore genesis research and mineral exploration with much practical potential, involving its U-Pb geochronology and nontraditional stable isotopes (such as V isotopes). Nevertheless, the occurrence and partition behavior of trace elements in magnetite, and the magnetite geochemical database are still weak aspects which need enhancement in magnetite research.

Key words: magnetite; microtexture; trace elements; geochronology; deposit types; mineral exploration