

# 福建李家坊金矿床磁铁矿成因及其对金矿化过程的指示\*

陈娟<sup>1</sup>, 赵骏峰<sup>1,2,3</sup>, 刘文元<sup>1\*\*</sup>, 邢波<sup>1</sup>, 肖政<sup>1</sup>, 周小深<sup>1</sup>, 卢林<sup>4</sup>

(1 福州大学紫金地质与矿业学院, 福建 福州 350108; 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 广州 510640; 3 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049; 4 中化地质矿山总局福建地质勘察院, 福建 福州 350013)

**摘要** 福建泰宁李家坊金矿床位于武夷山成矿带中段, 为闽西北何宝山矿田内新发现的一个中型金矿床, 成因类型尚未明确。磁铁矿是该矿床中常见的氧化物, 文章应用磁铁矿微量元素特征对李家坊金矿床成矿过程与成因类型进行约束。基于野外地质踏勘和钻孔岩芯编录, 结合室内详细的岩相学观察, 依据磁铁矿的结构和矿物共生组合, 文章将其分为4种类型(Mt1a、Mt1b、Mt2和Mt3)。其中, Mt1a位于铜金矿脉边缘, 呈板柱状, 与绿泥石共生; Mt1b位于铜金矿脉边缘, 呈自形-半自形粒状, 与绿泥石-赤铁矿共生; Mt2位于铜金矿脉中, 呈脉状产出, 穿插早阶段的石英-黄铁矿脉, 与绿泥石-绿帘石共生; Mt3位于铜金矿脉中, 呈半自形-他形粒状, 与绿帘石-赤铁矿共生, 被后阶段黄铜矿包裹、交代。金主要以自然金和银金矿的形式赋存于Mt3中。原位微区分析结果表明, 李家坊金矿不同类型磁铁矿均属于热液型磁铁矿。此外, 从Mt1a型到Mt3型磁铁矿,  $w(\text{Ti})$ 呈逐渐降低的趋势, 指示热液流体逐渐向低温条件演化;  $w(\text{V})$ 表现出先降低后升高再降低的变化规律, 暗示热液流体的氧逸度有明显波动, 但总体呈升高趋势。磁铁矿的显微结构和化学组成具矽卡岩型矿化特征, 是判断矿床成因类型的证据。其中, Mt3型磁铁矿与Au矿化密切相关, 其矿物组合与微量元素特征可指示金在低温高氧逸度的环境下沉淀。

**关键词** 地球化学; 磁铁矿; 矿物化学; 流体演化; 成因类型; 李家坊金矿

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

## Genesis of magnetite and its implication of gold mineralization process in Lijiafang gold deposit, Fujian

CHEN Juan<sup>1</sup>, ZHAO JunFeng<sup>1,2,3</sup>, LIU WenYuan<sup>1</sup>, XING Bo<sup>1</sup>, XIAO Zhen<sup>1</sup>, ZHOU XiaoShen<sup>1</sup> and LU Lin<sup>4</sup>  
(1 Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2 CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3 College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4 Fujian Geological Exploration Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Fuzhou 350013, Fujian, China)

### Abstract

The Lijiafang gold deposit is located in the Hebaoshan district in the Middle of the Wuyi Metallogenic Belt in Northwest Fujian. It is medium-sized gold deposit newly discovered and the type of deposit is obscure. Magnetite is a common oxide mineral in the deposit. The characteristics of trace elements in magnetite are applied to restrict the mineralization process and genetic type of Lijiafang gold deposit. This paper divided the magnetite of this deposit into four different types (Mt1a, Mt1b, Mt2 and Mt3) according to its structure and mineral assem-

\* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41672035)资助

第一作者简介 陈娟, 女, 1998年生, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。Email: 201620002@fzu.edu.cn

\*\* 通讯作者 刘文元, 男, 1982年生, 博士, 副教授, 从事矿床矿物学和微束分析研究。Email: 15146@163.com

收稿日期 2022-07-21; 改回日期 2022-10-11。赵海杰编辑。

blage. The plate-columnar Mt1a type magnetite grains coexist with chlorite on the edge of the copper and gold veins, whereas the euhedral-subhedral granular Mt1b type magnetite grains is intergrown with chlorite and hematite on the edge of the copper and gold veins. The euhedral granular Mt2 type magnetite grains is symbiosis with chlorite and epidote located in a copper and gold vein and occurs as veins, whereas the subhedral-anhedral granular Mt3 type magnetite grains is intergrown with epidote and hematite and contains native gold and electrum located in a copper and gold vein. The results of in-situ microanalysis show that different types of magnetite in Lijiafang gold deposit belong to hydrothermal magnetite. In addition, the content of Ti showed a decreasing trend, indicating that hydrothermal fluids gradually evolved to low temperature conditions and the content of V showed a change rule of first decreasing, then increasing and then decreasing, suggesting that the oxygen fugacity of hydrothermal fluid had obvious fluctuations, but it showed an overall upward trend. Microscopic structure and chemical composition of magnetite have the characteristics of skarn, which can be used to provide evidence for genetic types of deposits. Among them, the Mt3 magnetite is closely related to Au mineralization and the mineral assemblage and trace element characteristics can be used to indicate the precipitation of gold in low temperature and high oxygen fugacity environment.

**Key words:** geochemistry, magnetite, mineral chemistry, fluid evolution, genetic type, Lijiafang gold deposit

磁铁矿属于尖晶石族矿物,化学通式为 $AB_2O_4$  (Bragg, 1914; Fleet, 1981),其中A位置由Mg、 $Fe^{2+}$ 、Ni、Mn、Co、Zn等二价阳离子占据,而B位置的 $Fe^{3+}$ 可以被Al、Ti、Cr、V、Mn、Ga等元素替代(Lindsley, 1976; Wechsler et al., 1984)。磁铁矿在地壳中分布非常广泛,是重要的成岩成矿矿物,既广泛存在于各种岩浆岩、沉积岩和变质岩中,也可以形成于岩浆型、IOCG型、斑岩型、矽卡岩型、BIF型等不同类型矿床中(Dupuis et al., 2011; Nadoll et al., 2014)。磁铁矿晶格中通常包含多种微量元素(如Ti、Si、Mg、Al、V、Mn、Cr、Co、Ni、Cu、Zn等),且微量元素的含量主要取决于磁铁矿形成环境的物理化学条件,如:围岩性质、流体/熔体的化学成分、温度、 $f(O_2)$ 及 $f(S_2)$ 等(Nadoll et al., 2014)。前人对不同成因类型的磁铁矿成分进行统计分析,建立了磁铁矿成分与矿床成因类型判别图解(Dupuis et al., 2011; Nadoll et al., 2014)。因此,通过研究磁铁矿的化学成分特征,可探讨矿床的成因类型和反演成矿流体的性质和演化规律等(李伟等,2016a; Li et al., 2019)。

武夷山成矿带是中国华南地区重要的金、铜、铅、锌、钨、锡、钼等贵金属、有色金属成矿带之一(Li et al., 2011),该地区经历了中国东部中生代成矿作用大爆发等构造-岩浆-成矿事件(毛建仁等,2014)。代表性的大-中型金矿床主要有紫金山铜金矿床(Liu et al., 2016)、东阳金矿床(Ni et al., 2018)、何宝山金矿床(Ma et al., 2022b)、双旗山金矿床(Bao et al., 2021)、邱村金矿床(Ma et al., 2022a)等。其中,何宝

山矿田位于该成矿带中段,前人对于矿床成矿时代、成矿流体性质、来源和演化、金赋存形式和沉淀机制等均开展研究(陈国建等,2015; Ni et al., 2018; Bao et al., 2021; Ma et al., 2022b)。目前,何宝山矿田已经发现多处金矿床,包括何宝山中型金矿(已探明Au资源量大于11.7 t,品位4.43 g/t;陈梦婷,2020)、长兴中型金矿(已探明Au资源量大于11.4 t,品位2.72 g/t;陈梦婷,2020),以及本研究区李家坊中型金矿(Au资源量大于5.3 t,品位~12 g/t;中化地质矿山总局福建地质勘察院,2020)等。关于何宝山矿田内的金矿床成因目前仍存在较大争议,矿田中的矿体主要赋存于变质岩中,部分赋存于花岗岩和混合岩中,而本研究区李家坊金矿大多数矿体赋存于加里东期白云母花岗岩中(陈梦婷,2020;赵骏峰等,2022)。有学者认为,何宝山矿田中何宝山金矿是在加里东期混合岩化过程中由变质流体形成的(Ma et al., 2022a; 2022 b),另有学者认为长兴金矿的成矿物质和流体来源于中生代岩浆活动,属于岩浆热液型金矿(Ni et al., 2018; Yuan et al., 2021; Bao et al., 2021)。赵骏峰等(2022)在该区域发现了燕山期侵入体,结合华南中生代大规模的金矿成矿事件及未发表的辉钼矿Re-Os年龄数据(~130 Ma),推测燕山期岩体可能为矿田内隐伏的成矿岩体。

李家坊金矿床是近年新发现的位于何宝山矿田的一个中型金矿床,整体研究程度较低,其成矿流体性质、来源和演化、金赋存形式和沉淀机制,以及矿床可能的形成过程尚不明确。已有研究仅初步涉及

该矿床基本地质特征(周延召等,2011;范云虎等,2018),及对矿区岩浆岩进行了年代学及岩石地球化学研究(赵骏峰等,2022),缺乏关于矿床成因及成矿过程方面的研究。作者在前期的研究工作中发现,该矿床磁铁矿大量发育,且与金的关系密切,是重要的载金矿物之一。为了进一步约束矿床的成因类型,查明成矿过程,作者在详细的野外地质和室内岩相学观察基础上,利用电子探针(EPMA)显微分析技术和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术,对该矿床中不同类型磁铁矿的显微结构和成分进行分析,以期通过磁铁矿的矿物化学特征,限定李家坊金矿床的成矿流体演化特征及成因类型,指示金矿化形成过程。

## 1 成矿地质背景

### 1.1 区域地质

何宝山矿田是福建省重要的金矿成矿区,位于华夏地块东南缘之武夷山成矿带的中段(图1a),大地构造位置处于崇安-石城断裂带和泰宁-龙岩断裂带交界处。矿田南部受建宁-梅州断裂带的影响(图1b)。属于建宁-泰宁地区重要的金、银多金属成矿远景区(中化地质矿山总局福建地质勘察院,2020)。

区内地层由新元古界结晶基底和显生宙盖层组成。其中,新元古界呈“天窗”出露于区域北部,由万全群黄潭组和下峰组组成,主要为一套变粒岩-片岩的中浅变质岩系(中化地质矿山总局福建地质勘察院,2020)。黄潭组原岩以富钠中酸性火山岩类为主,夹砂泥质碎屑岩类,且其 $w(\text{Au})$ 高达 $17 \times 10^{-9}$ ,因此常被认为是本区的金矿源层。区内主要出露侏罗系、白垩系、新近系和第四系等,地层由老到新包括:①侏罗系上统长林组分布于区域中西部主要发育砂岩、泥岩等;②侏罗系上统南园组发育一套陆相中酸性-酸性火山岩;③白垩系上统沙县组发育一套红色碎屑岩建造;④白垩系上统崇安组,岩性以砂砾岩、砾岩为主;⑤新近系佛县组为一套基性火山岩-沉积岩系;⑥第四系主要由新鲜的砂砾卵石组成。

区域内构造活动较为强烈,特别是断裂构造最为发育,走向以东北向为主,次为北北东向。这些断裂的性质为压扭性或张扭性,具多阶段活动的特点,总体属于崇安-石城断裂带和泰宁-龙岩断裂带的一部分(图1b、图2)。其中,东北向断裂沿走向一般延

伸2~20 km,倾向南东或北西,倾角 $40^\circ \sim 74^\circ$ ,与区内金矿的成矿关系密切。北北东向沿走向一般延伸5~17 km,倾向南东或北西,倾角 $50^\circ \sim 86^\circ$ 。后者穿切了早阶段形成的东北向断裂,但又被晚阶段形成的东北向断裂所穿切。

区域内岩浆活动强烈,总体以加里东期侵入岩为主(中化地质矿山总局福建地质勘察院,2020)(图2),是矿区内形成时代最早的侵入岩,规模较大,岩体主要呈岩基和岩株状产出,岩性包括黑云母石英闪长岩( $(436.6 \pm 1.1)\text{Ma}$ ;陈国建等,2015)、黑云母二长花岗岩( $(236 \pm 5)\text{Ma}$ ;覃晓云等,2017)、二云母花岗岩( $345\text{Ma}$ ;陈梦婷,2020)等,陈国建等(2015)认为其与成矿作用相关。赵骏峰等(2022)在该区发现了燕山晚期侵入体,主要为钾长花岗岩( $(133.2 \pm 0.8)\text{Ma}$ )及花岗斑岩( $(135.6 \pm 3.1)\text{Ma}$ ),推测是矿区内隐伏的成矿岩体。

截至目前,区内已发现多个不同规模的金矿床(点)(图2),如何宝山金矿、长兴金矿、李家坊金矿等中型金矿;梅桥、洋坑、五里亭等小型金矿点(中化地质矿山总局福建地质勘察院,2020)。

### 1.2 矿床地质

李家坊金矿床位于何宝山矿田西北部多条断裂带集中区(图1b),矿床由李家坊矿段、梨树坪矿段、初树下矿段3个部分组成。矿区内出露地层较简单,均为新元古界万全群黄潭组变质岩,其岩性以黑云斜长变粒岩、(二长)变粒岩夹云母(石英)片岩为主,同时为矿区赋矿围岩。岩石中发育多条花岗伟晶岩脉和闪长岩脉(图2),局部发生区域变质作用和混合岩化作用。李家坊矿床经历了多期次的构造运动,早期以加里东期韧性断裂为主,叠加后期的燕山期脆性断裂改造。矿区内主要发育3组断裂(图3a):东北向(F2、F8、F10、F11、F12)、近东西向和北西向(F9)。其中,主要控矿构造为东北向韧性剪切断裂(F2)和北北东向断裂,其次为李家坊矿段北部发育的近东西向断裂,表明其形成较晚。矿区内岩浆活动频繁,以加里东期和燕山期中酸性侵入岩为主(图3a)。其中,加里东期形成的白云母花岗岩分布最为广泛,占据矿区中部和南部大部分区域,黑云母花岗岩出露于矿区西北部(图3a),二者均为矿区主要的赋矿围岩,年龄介于 $446.6\text{Ma}$ 与 $424.5\text{Ma}$ (赵骏峰等,2022)。燕山期侵入体主要出露于矿区东北侧,少量位于矿区东南侧。岩性主要为钾长花岗岩( $(133.2 \pm 0.8)\text{Ma}$ ;赵骏峰等,2022)及花岗斑岩

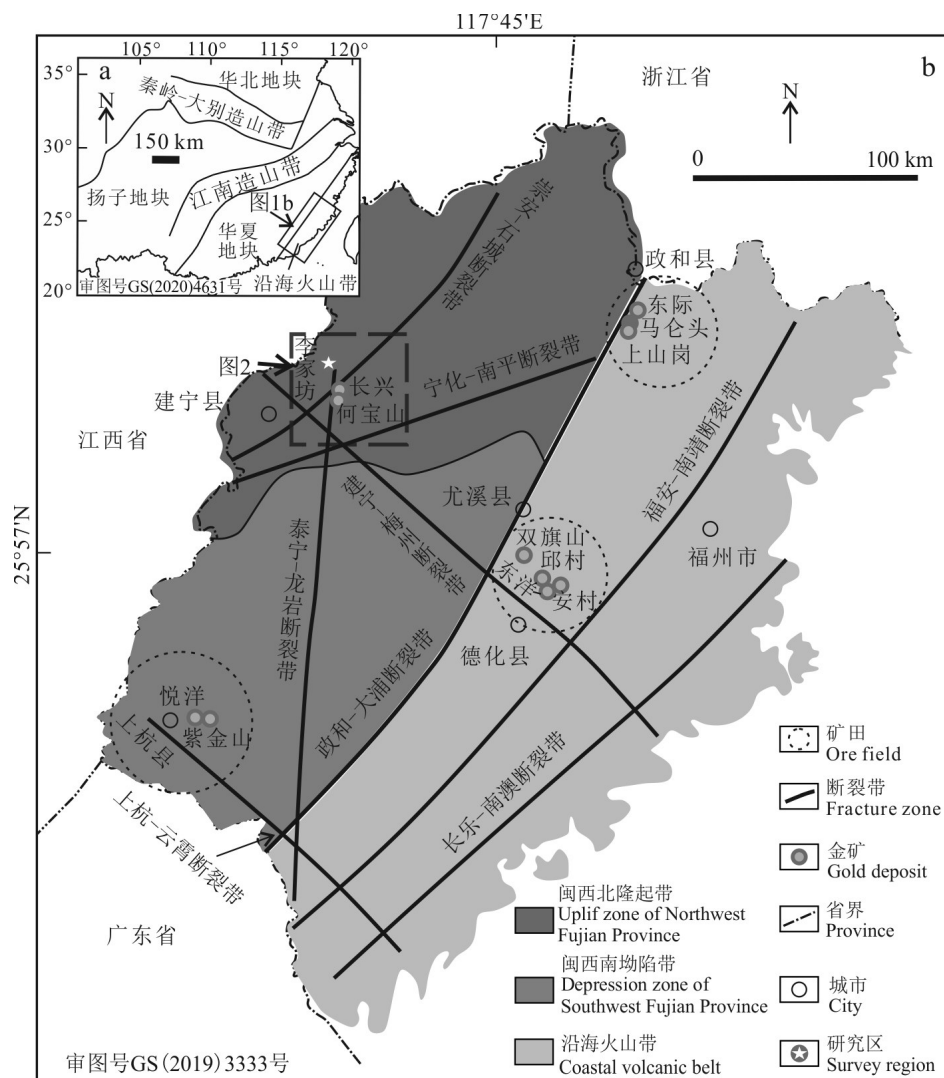


图1 华南板块简图(a)和福建省主要金矿区分布示意图(b)(据Ni et al., 2018; Yuan et al., 2021; 赵骏峰等, 2022 修改)  
Fig.1 Schematic map of South China Plate (a) and schematic distribution map of major gold areas of Fujian Province (b)  
(modified after Ni et al., 2018; Yuan et al., 2021; Zhao et al., 2022)

((135.6±3.1) Ma; 赵骏峰等, 2022)。

李家坊金矿床中共有4条矿体(中化地质矿山总局福建地质勘察院, 2020),呈透镜状和脉状产出于北东向断裂带中(图3a、b),主要赋存于加里东期的黑云母花岗岩和白云母花岗岩中。其中,③号矿体为区内主矿体,资源量1.4 t(中化地质矿山总局福建地质勘察院, 2020),位于梨树坪矿段,产于北东向F10断裂构造破碎带中,走向长度约111 m,延伸达192 m,呈透镜状产出(图3a、b),平均品位为3.55 g/t(范云虎等, 2018)。

根据野外和矿相学研究,李家坊金矿床热液成矿期分为绢英岩化-硅化阶段和青磐岩化阶段(图4)。矿石中金属矿物主要为黄铁矿、磁铁矿、黄铜

矿、自然金、银金矿等,含有少量方铅矿、针硫铋铅矿、硫铋银矿等含铅铋矿物和硫镍钴矿、硫铜钴矿等稀有含钴矿物,脉石矿物主要是绿泥石、绿帘石、石英等。矿床围岩蚀变广泛发育,且金矿化与围岩蚀变具有明显的依存关系,蚀变作用微弱的断层破碎带基本不含金或含金量较低;蚀变作用较强,多种蚀变、多期蚀变叠加部位金矿化较强。其中,绢英岩化-硅化阶段蚀变类型主要有绢英岩化、硅化和黄铁矿化,青磐岩化阶段蚀变类型主要有绿泥石化、绿帘石化等,次生氧化期可见大量铜蓝、赤铁矿、褐铁矿(图4)。

该矿床中金主要是以可见金的形式(自然金和银金矿)出现在石英脉、金属硫化物和磁铁矿中。作

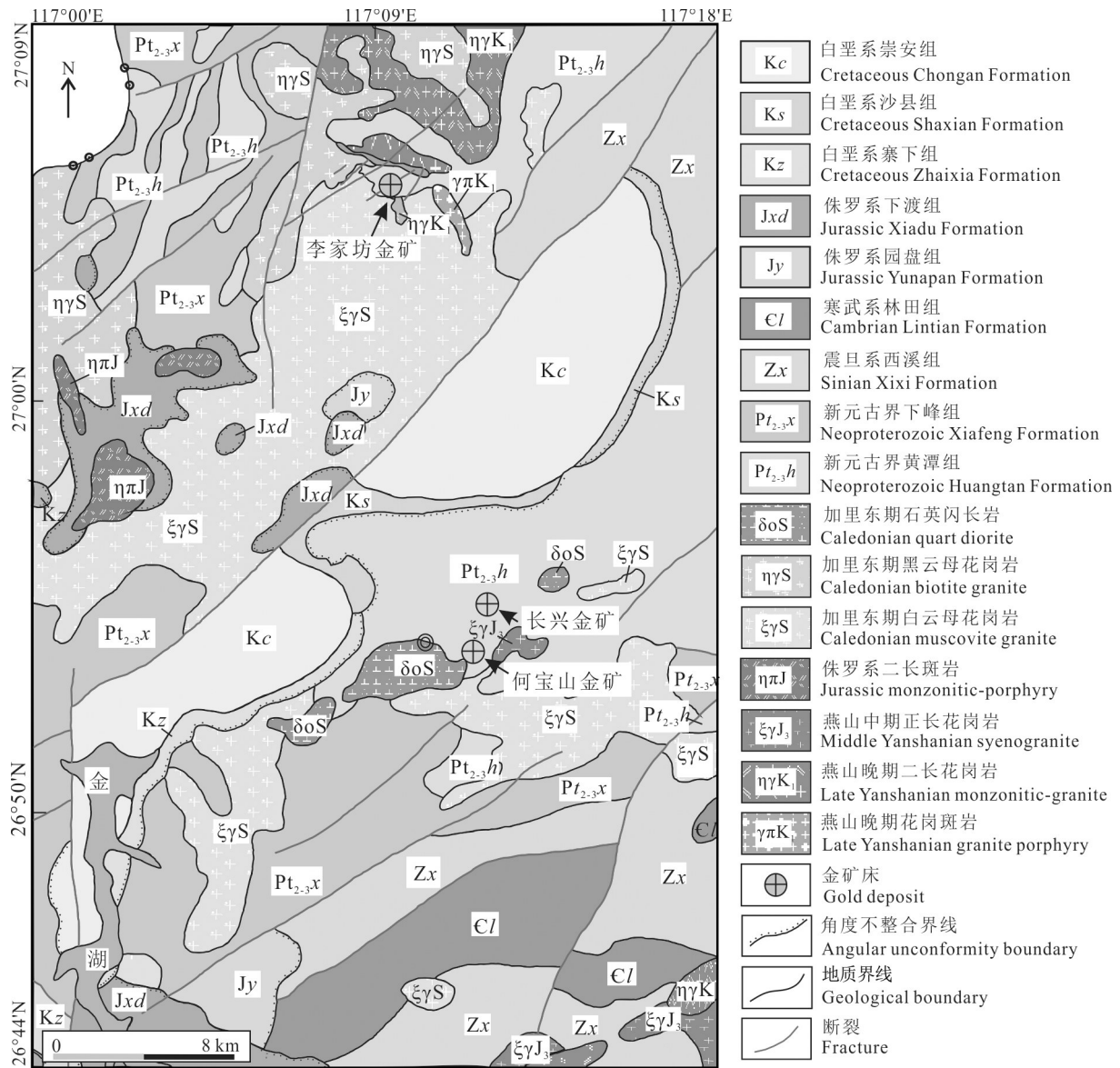


图2 何宝山矿田地质简图(改自中化地质矿山总局福建地质勘察院, 2020;赵骏峰等, 2022)

Fig.2 Simplified regional geological map and distribution of the gold deposits in the Hebaoshan ore field, Fujian Province (modified after Fujian Geological Exploration Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, 2020; Zhao et al., 2022)

者认为,自然金形成于绢英岩化-硅化阶段,呈浑圆粒状赋存于石英脉中;银金矿形成于青磐岩化阶段,与晚阶段形成的方铅矿、针硫铋铅矿、硫铋银矿等含铅铋矿物和硫镍钴矿、硫铜钴矿等稀有含钴矿物共生,部分充填到早阶段形成的磁铁矿中。

根据磁铁矿的结构和矿物共生组合,将磁铁矿分成3种类型: Mt1、Mt2和Mt3。Mt1型磁铁矿位于铜金矿脉边缘,呈团块状集合体产出,与大量绿泥石共生(图5b、c),交代早阶段的黄铁矿(图5d)。该类型磁铁矿可根据其结构特征进一步细分为板柱状

Mt1a和粒状Mt1b两种亚类。其中Mt1a型磁铁矿多呈放射状集合体形式产出(图6a),局部可见交代残余黄铁矿,但又被板柱状赤铁矿所交代(图6a)。值得注意的是,该亚类磁铁矿中包含大量空洞状硅酸盐矿物和少量白钨矿包裹体(图7a、图8a)。Mt1b型磁铁矿多呈自形-半自形粒状(约100~300 μm),交代充填早阶段中形成的黄铁矿(图6b),一般与绿泥石等硅酸盐矿物共生,局部被片状赤铁矿沿边缘或裂隙交代。该亚类磁铁矿核部包含大量空洞状硅酸盐矿物和少量硫化物矿物(如黄铜矿和黄铁矿)包裹体

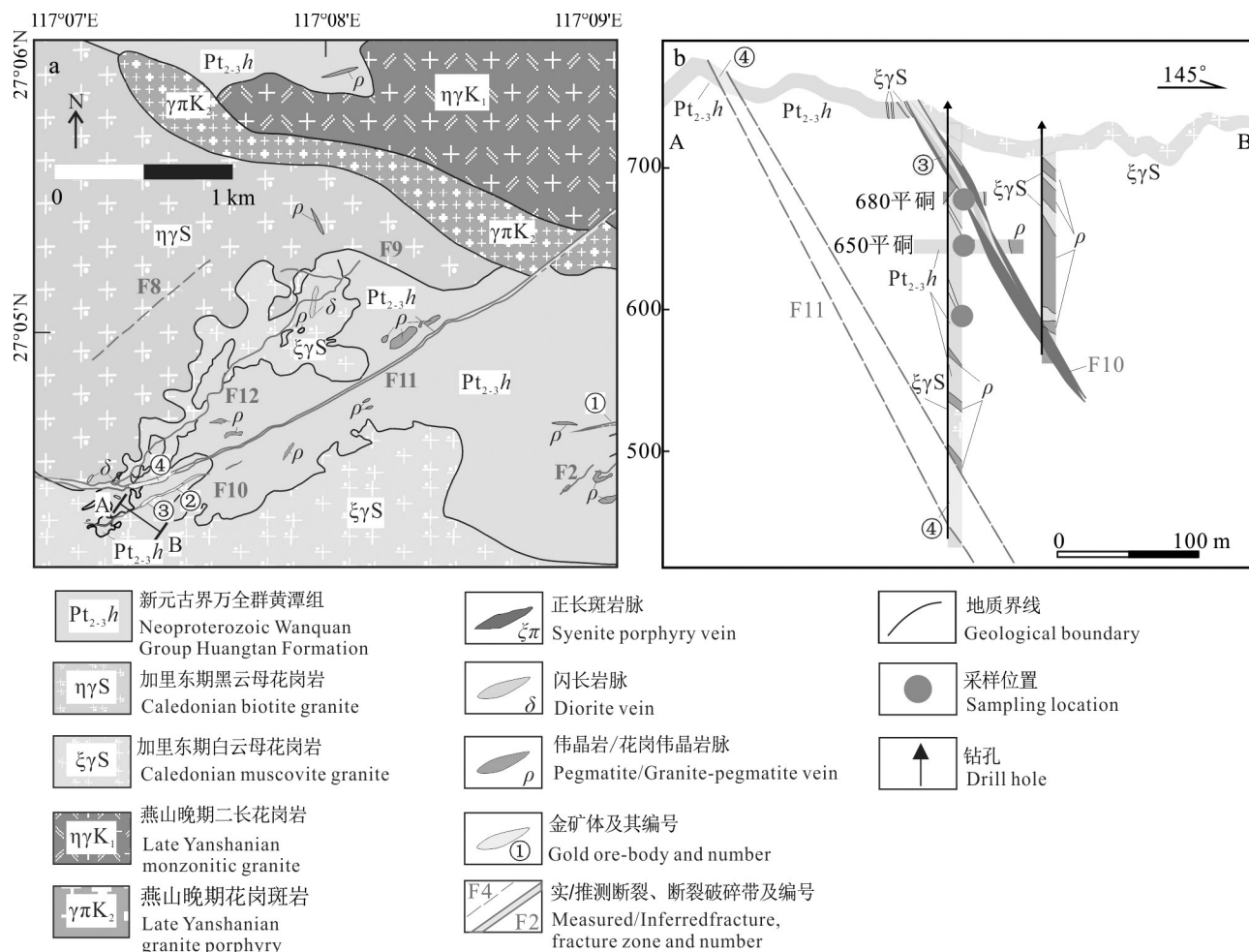


图3 李家坊金矿床地质图(a)和AB剖面图(b)(改自中化地质矿山总局福建地质勘察院, 2020; 赵骏峰等, 2022)

Fig.3 Geological map of the Lijiafang gold deposit (a) and AB section (b) (modified after Fujian Geological Exploration Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, 2020; Zhao et al., 2022)

(图6c)边部较均匀(图7b)。Mt2和Mt3型位于铜金矿脉中。Mt2型磁铁矿呈脉状产出, 穿插早阶段的石英-黄铁矿脉(图5f), 与绿帘石共生(图5e)。通过镜下观察发现, Mt2型磁铁矿具自形粒状结构, 粒径较大(约400  $\mu\text{m}$ ), 常与石英、绿泥石、绿帘石等矿物共生(图6d, e), 背散射图像中可见其发育明显的环带结构(图7c)。Mt3型磁铁矿多具半自形-他形粒状结构, 被后阶段黄铜矿包裹、交代(图5g、图6h、图6i), 背散射视域下可见清晰的三联点结构(图7d-f), 该型磁铁矿常与绿泥石和绿帘石共生(图5g), 局部可见黄铜矿、方铅矿等硫化物以及针硫铋铅矿、硫铋银矿以及硫铜钴矿、硫镍钴矿等含铅、铋和钴的矿物包裹体(图6h, i)。其中, Mt3型磁铁矿与Au的关系最为密切(图6g, h)。

## 2 样品采集和分析方法

本次研究的样品均采自李家坊矿区680 m和650 m平硐中(图5b~g)。样品主要来自于强蚀变带(图5b~e)以及磁铁矿-黄铜矿热液脉中(图5a, f, g), 其中包括蚀变较强的浸染状黄铁矿-磁铁矿-绿泥石矿石(图5b)、磁铁矿-赤铁矿-绿泥石矿石(图5c, d)、磁铁矿-绿泥石-绿帘石矿石(图5e), 磁铁矿呈团块状集合体或脉状产出; 矿化较强的磁铁矿-绿帘石矿石(图5f)、黄铜矿-磁铁矿-绿泥石-绿帘石矿石(图5g), 磁铁矿呈脉状产出。围岩均为白云母花岗岩(图5a~g)。

首先将样品磨制成光薄片, 经显微镜观察标注测试位置后, 进行电子探针(EPMA)分析。EPMA分析在福州大学紫金地质与矿业学院电子探针实验室

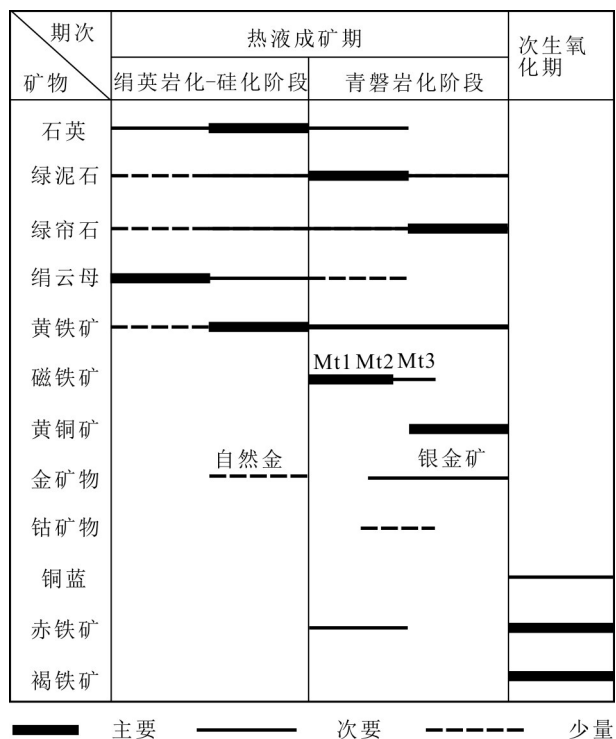


图4 李家坊金矿床矿物共生序列

Fig.4 Mineral formation sequence of Lijiafang gold deposit

完成,使用仪器为日本生产的JEOL JXA-8230型电子探针分析仪,配备四道波谱仪和能谱仪。波谱定量分析的工作条件如下:加速电压15 kV、探针电流20 nA,束斑直径5  $\mu\text{m}$ ,大部分元素检出限为0.01%。标样包括:方镁石(MgO)、刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化镍(NiO)、磁铁矿( $\text{FeO}$ )、氧化锰( $\text{MnO}$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、氧化铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、金红石( $\text{TiO}_2$ )、氧化钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、磷灰石( $\text{CaO}$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )。采用ZAF修正法进行数据矫正。定量分析过程中,通过电子探针直接得到的元素质量百分比中的铁含量是一个混合值,为区分 $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的含量,采用基于4个氧原子的电荷平衡法,得到晶体化学式。为便于观察磁铁矿中主量元素的分布规律,本次研究对4种类型的磁铁矿均开展了面扫描分析。电子探针测试为加速电压15 kV,电流50 nA,扫描范围依据磁铁矿颗粒大小设定,步长为1  $\mu\text{m}$ 。

磁铁矿原位微区LA-ICP-MS分析在广州市拓岩检测技术有限公司完成。实验室采用NWR 193 nm ArF准分子激光器和光学系统,ICP-MS型号为ICP RQ。激光剥蚀系统配置有信号平滑装置。剥蚀过程中采用He作为载气,通过一个Y型接口,与

Ar气混合,进入电感耦合等离子质谱仪中进行原始信号的采集。本次分析的激光束斑直径为32  $\mu\text{m}$ ,最大激光能量为85 mJ,频率为6 Hz,背景时间50 s,激光剥蚀时间40 s。微量元素含量处理过程中采用多外标无内标的校正方法,SRM 610和GSE-2G作为外标,分析精度优于10%。测试元素包括: $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{43}\text{Ca}$ 、 $^{49}\text{Ti}$ 、 $^{51}\text{V}$ 、 $^{53}\text{Cr}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{71}\text{Ga}$ 、 $^{88}\text{Sr}$ 、 $^{135}\text{Ba}$ 、 $^{184}\text{W}$ 和 $^{209}\text{Bi}$ 。对所测数据的离线处理(包括背景信号选择、样品有效区间选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量的计算)利用ICP-MS DataCal 11.5软件完成(Liu et al., 2008)。

### 3 分析结果

#### 3.1 电子探针分析结果

电子探针面扫描区域的背散射和元素分布图见图8。总体而言,不同类型磁铁矿的Si、Al和Ca含量的分布(图8c~d、g、h、k~m)存在着显著差异。低硅的板柱状磁铁矿Mt1a与高硅的赤铁矿共生,且Mt1a型磁铁矿中含大量孔洞状硅酸盐类包裹体,赤铁矿中含少量白钨矿包裹体(图8a);Mt1b型磁铁矿核部含硅酸盐类包裹体(绿泥石、绿帘石等)(图8e),边部较均匀,且边部Si的含量相对较高(图8h);Mt2型磁铁矿明显发育富Si的生长环带结构(图8h),Al元素也有微弱的环带特征(图8g),且Mt2型和Mt1b型磁铁矿Si含量相近(图8h),这与电子探针波谱分析结果一致(图9b);Mt3型磁铁矿明显与赤铁矿共生,核部含自然金包裹体(图7e~f、图8i),较大颗粒(最大可达50  $\mu\text{m}$ )不规则银金矿沿磁铁矿裂隙填充(图7e),且磁铁矿Si的含量较低(图8k)。

李家坊金矿床中各种类型磁铁矿的电子探针分析结果见表1和图9。为尽可能排除显微矿物包裹体的影响,电子探针的分析点选择磁铁矿中比较平整光滑的位置。电子探针波谱数据显示,4种类型的 $w(\text{FeO}_T)$ 分别为: Mt1a型磁铁矿90.08%~92.22%(平均值为91.03%), Mt1b型磁铁矿90.23%~91.99%(平均值为91.17%), Mt2型磁铁矿90.06%~92.30%(平均值为91.22%), Mt3型磁铁矿90.67%~92.87%(平均值为91.65%)。从Mt1a到Mt3型磁铁矿的 $w(\text{FeO}_T)$ 总体呈上升趋势(图9a)。此外,本次研究还检测到磁铁矿中包含一定量的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (表1)。其中, $w(\text{SiO}_2)$ 为: Mt1a型磁铁矿0.17%~1.71%(平均值为0.90%), Mt1b型磁铁矿0.43%~2.51%(平均值为

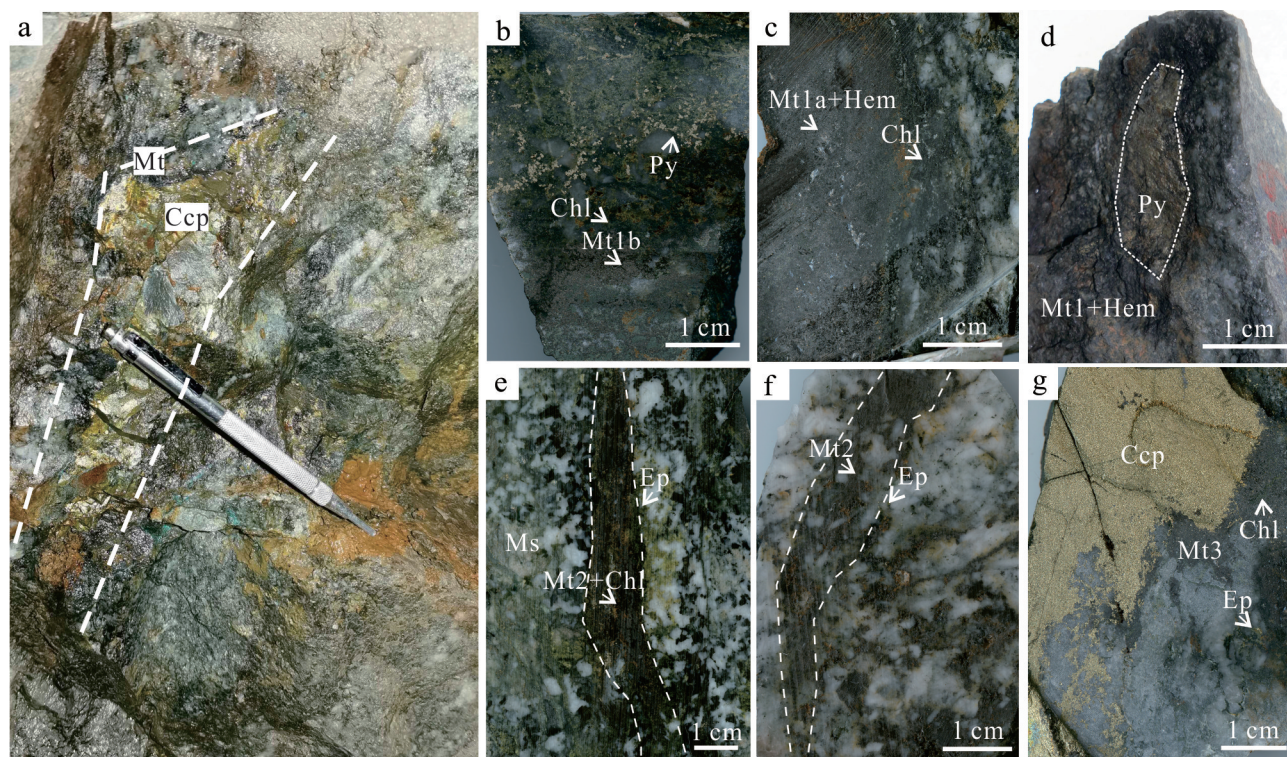


图5 李家坊金矿磁铁矿样品手标本照片

a. 磁铁矿-黄铜矿热液脉;b. 浸染状黄铁矿-磁铁矿-绿泥石矿石;c. 磁铁矿-赤铁矿-绿泥石矿石;d. 磁铁矿中包裹黄铁矿;e. 脉状磁铁矿-绿泥石-绿帘石矿石;f. 磁铁矿-绿帘石矿石;g. 黄铜矿-磁铁矿-绿泥石-绿帘石矿石  
Py—黄铁矿;Chl—绿泥石;Mt—磁铁矿;Ep—绿帘石;Ccp—黄铜矿;Qtz—石英

Fig.5 Specimens of magnetite at Lijiafang gold deposit

a. Mt-Ccp hydrothermal veins; b. Disseminated Py-Mt-Chl ore; c. Mt-Hem-Chl ore; d. Pyrite is encased in magnetite; e. Mt-Chl-Ep vein;  
f. Mt-Ep vein; g. Ccp-Mt-Chl-Ep ore

Py—Pyrite; Chl—Chlorite; Mt—Magnetite; Ep—Epidote; Ccp—Chalcopyrite; Qtz—Quartz

1.45%), Mt2 型磁铁矿 0.77%~2.48% (平均值为 1.50%), Mt3 型磁铁矿 0.04%~1.19% (平均值为 0.61%), Mt2 型磁铁矿  $w(\text{SiO}_2)$  最高, Mt3 型磁铁矿  $w(\text{SiO}_2)$  最低(图 9b)。Mt1a 型磁铁矿  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  平均值为 0.04%, Mt1b 型磁铁矿平均值为 0.09%, Mt2 型磁铁矿平均值为 0.13%, Mt3 型磁铁矿平均值为 0.04%, Mt2 型磁铁矿  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  最高, Mt1a 和 Mt3 型磁铁矿  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量相似, 均较低(图 9c)。

### 3.2 微量元素分析结果

4 种类型磁铁矿的微量元素测试数据见表 2, 其中 Mt1a 型磁铁矿共分析 7 个点, Mt1b 型磁铁矿共分析 23 个点, Mt2 型磁铁矿共分析 17 个点, Mt3 型磁铁矿共分析 18 个点。在各类磁铁矿 LA-ICP-MS 分析信号(图 10b、d、f)中, 元素 Ti、V、Cr、Co、Ni、Ga、Sn 的信号曲线均表现为连续的平稳曲线, 未见异常峰。Mt1a、Mt1b 和 Mt2 型磁铁矿中发现 Si、Mg、Al、Ca、

Mn 等元素的信号剥蚀曲线异常峰(图 10a、c)。Mt3 型磁铁矿中发现 Cu、Zn、Bi 等元素的信号剥蚀曲线异常峰(图 10e)。因此对李家坊金矿区的磁铁矿中 Al、Mn、Si、Mg、Cu、Pb、Bi、Zn 等微量元素测试结果进行讨论时, 应该对数据进行筛选(图 11), 以排除包裹体对磁铁矿中微量元素分析结果的干扰。总体而言, 李家坊金矿床中不同类型磁铁矿的微量元素组成具有以下特征:

(1) Ti、V 含量相对较低, 且不同类型磁铁矿含量不同, 本矿区不同类型磁铁矿中  $w(\text{Ti})$  分别为 Mt1a:  $(41\sim 101)\times 10^{-6}$ , 平均值  $65\times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(8\sim 107)\times 10^{-6}$ , 平均值  $38\times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(4\sim 74)\times 10^{-6}$ , 平均值  $39\times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(1\sim 14)\times 10^{-6}$ , 平均值  $6\times 10^{-6}$ , 总体  $w(\text{Ti})$  呈下降趋势(图 11a)。本矿区不同类型磁铁矿中  $w(\text{V})$  分别为 Mt1a:  $(20\sim 62)\times 10^{-6}$ , 平均值  $39\times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(0\sim 18)\times 10^{-6}$ , 平均值  $7\times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(2\sim 35)\times 10^{-6}$ , 平均



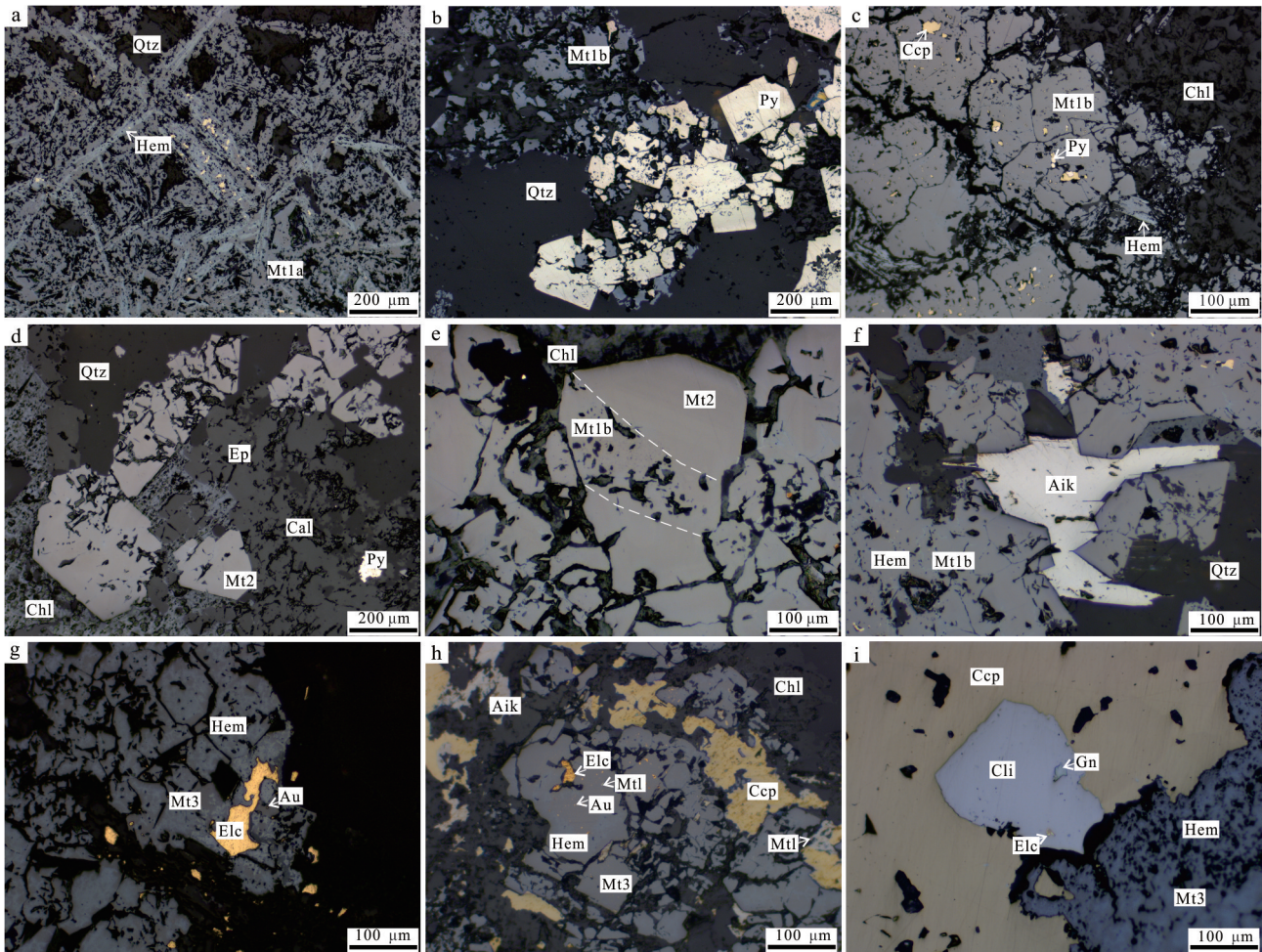


图6 李家坊金矿磁铁矿显微镜照片

a. 板柱状磁铁矿呈放射状集合体,含少量残余黄铁矿,边部被赤铁矿交代;b. 石英-黄铁矿脉中磁铁矿交代黄铁矿;c. 自形粒状磁铁矿包裹少量硫化物,边部被片状赤铁矿交代;d. 自形粒状磁铁矿与石英-绿帘石-绿泥石等矿物共生;e. 自形程度较好的磁铁矿被绿泥石交代;f. 自形粒状磁铁矿与针硫铋铅矿共生;g. 磁铁矿颗粒中含自然金包裹体和沿裂隙填充的银金矿;h. 磁铁矿颗粒中含自然金包裹体和沿裂隙填充的银金矿,可见少量针硫铋铅矿、硫铋银矿;i. 硫铜钴矿与磁铁矿共生,被黄铜矿包裹,其中还包含少量方铅矿和银金矿包裹体  
矿物缩写:Aik—针硫铋铅矿;Cli—硫铜钴矿;Elc—银金矿;Mtl—硫铋银矿

Fig.6 Microphotographs of different magnetite types at Lijiafang deposit

a. The plate-columnar magnetite shows as radial aggregate containing a small amount of residual pyrite and metasomatized by hematite at the edge; b. Magnetite metasomatized pyrite in quartz-pyrite veins; c. The euhedral granular magnetite is encapsulated with a small amount of sulfide, and the edge is metasomatized by lamellar hematite; d. Euhedral granular magnetite is symbiosis with Qtz-Ep-Chl; e. Euhedral granular magnetite is metasomatized by chlorite; f. Euhedral granular magnetite is symbiotic with aikinite; g. Magnetite particles contain native gold inclusions and electrum filled along cracks; h. Magnetite particles contain native gold inclusions and electrum filled along cracks, a small amount of aikinite and matilidite; i. Carrollite is symbiotic with magnetite and included by chalcopyrite and contains a small amount of galena and electrum inclusions

Mineral abbreviations: Aik—Aikinite; Cli—Carrollite; Elc—Electrum; Mtl—Matilidite

值 $20 \times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(0 \sim 9) \times 10^{-6}$ , 平均值 $2 \times 10^{-6}$ , 总体 $w(V)$ 呈波动下降趋势(图11b)。Co、Mn、Zn元素含量也有明显的变化(图11d~f),本矿区不同类型磁铁矿中 $w(Co)$ 分别为Mt1a:  $(16 \sim 323) \times 10^{-6}$ , 平均值 $22 \times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(31 \sim 85) \times 10^{-6}$ , 平均值 $44 \times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(31 \sim 38) \times 10^{-6}$ , 平均值 $35 \times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(183 \sim 313) \times 10^{-6}$ , 平均值

$255 \times 10^{-6}$ 。不同类型磁铁矿中 $w(Mn)$ 分别为Mt1a:  $(164 \sim 295) \times 10^{-6}$ , 平均值 $212 \times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(203 \sim 493) \times 10^{-6}$ , 平均值 $321 \times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(299 \sim 413) \times 10^{-6}$ , 平均值 $339 \times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(293 \sim 570) \times 10^{-6}$ , 平均值 $401 \times 10^{-6}$ 。不同类型磁铁矿中, $w(Zn)$ 分别为Mt1a:  $(12 \sim 26) \times 10^{-6}$ , 平均值 $18 \times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(11 \sim 39) \times 10^{-6}$ , 平均值 $19 \times$

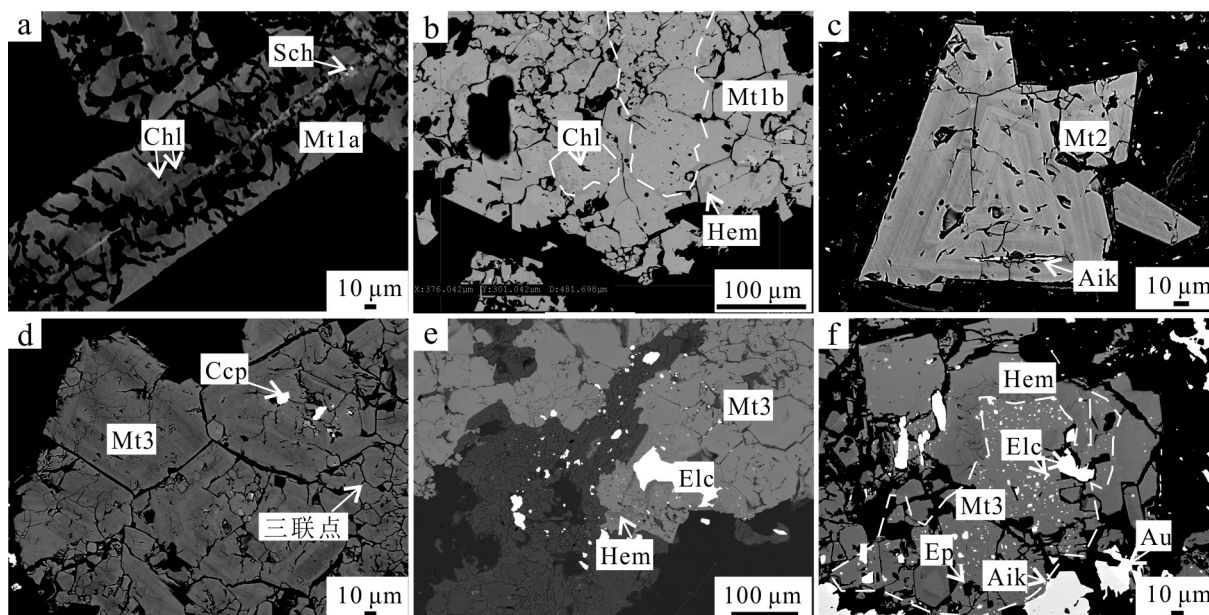


图7 李家坊金矿床中磁铁矿样品的典型背散射图像

a. Mt1a型磁铁矿; b. Mt1b型磁铁矿; c. Mt2型磁铁矿; d~f. Mt3型磁铁矿

Fig.7 Backscattered electron (BSE) images of typical magnetite grains of Lijiafang gold deposit

a. Mt1a type magnetite; b. Mt1b type magnetite; c. Mt2 type magnetite; d~f. Mt3 type magnetite

$10^{-6}$ ; Mt2:  $(11\sim 23)\times 10^{-6}$ , 平均值  $17\times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(49\sim 496)\times 10^{-6}$ , 平均值  $163\times 10^{-6}$ 。Mt3型磁铁矿 Co、Mn、Zn 含量明显比前3种类型含量高(图11d~f)。

(2) 不同类型磁铁矿中 Ca、Ni、Ga 含量相近(图11c、g、h), 本矿区不同类型磁铁矿中  $w(\text{Ca})$  分别为 Mt1a:  $(210\sim 1326)\times 10^{-6}$ , 平均值  $786\times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(307\sim 1325)\times 10^{-6}$ , 平均值  $811\times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(559\sim 1359)\times 10^{-6}$ , 平均值  $959\times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(319\sim 1188)\times 10^{-6}$ , 平均值  $736\times 10^{-6}$ ; 本矿区不同类型磁铁矿中  $w(\text{Ni})$  分别为 Mt1a:  $(20\sim 28)\times 10^{-6}$ , 平均值  $24\times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(7\sim 101)\times 10^{-6}$ , 平均值  $46\times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(5\sim 65)\times 10^{-6}$ , 平均值  $29\times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(14\sim 54)\times 10^{-6}$ , 平均值  $28\times 10^{-6}$ ; 不同类型磁铁矿中  $w(\text{Ga})$  分别为 Mt1a:  $(10\sim 15)\times 10^{-6}$ , 平均值  $12\times 10^{-6}$ ; Mt1b:  $(11\sim 24)\times 10^{-6}$ , 平均值  $16\times 10^{-6}$ ; Mt2:  $(15\sim 25)\times 10^{-6}$ , 平均值  $19\times 10^{-6}$ ; Mt3:  $(6\sim 14)\times 10^{-6}$ , 平均值  $10\times 10^{-6}$ (图11c、g、h)。

(3) LA-ICP-MS 数据结果表明, 李家坊金矿床中不同类型磁铁矿 Cr、W 和 Bi 元素的大部分数据均低于检出限(表2), 其他低于检出限的元素(如: Sc、U、Pb)含量未在该表列出。

综上所述, 本次研究的矿床磁铁矿以富集 Si、Ca、Co、Mn、Zn、Ni、Ga 等元素为特征, 其中不同类型的磁铁矿 Ca、Ni、Ga 含量相近; 而磁铁矿相对亏损 Ti、Al、

V、Sr、Ba 等元素, 且这些元素在不同类型磁铁矿中含量不同; 其中, Cr、W 和 Bi 等元素含量低于检出限(表2), 以及 Sc、U、Pb 等高场强元素含量低于检出限。

## 4 讨论

### 4.1 微量元素的赋存状态和替代机制

从磁铁矿原位微量分析结果(表2)可以看出不同类型的磁铁矿微量元素含量具有明显差异。这些微量元素一般以2种形式赋存: ① 通过离子交换或耦合替代进入磁铁矿晶格(Lindsley, 1976; Wechsler et al., 1984; Howie et al., 1992), 以这种形式赋存的微量元素可以指示磁铁矿的物质来源、物理化学条件(如: 温度、氧逸度)和成因等信息(Dupuis et al., 2011; Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014; 2015; Duan et al., 2017; 2019; Peng et al., 2021); ② 以纳米-微米级矿物包裹体的形式赋存(Nadoll et al., 2014; Zhao et al., 2015), 以这种形式赋存的微量元素能够反映流体的组成和演化规律(Dupuis et al., 2011; Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014; 2015)。因此, 在探讨磁铁矿的成因之前, 有必要优先讨论其中微量元素的赋存状态及其可能的替代机制(Xing et al., 2022)。

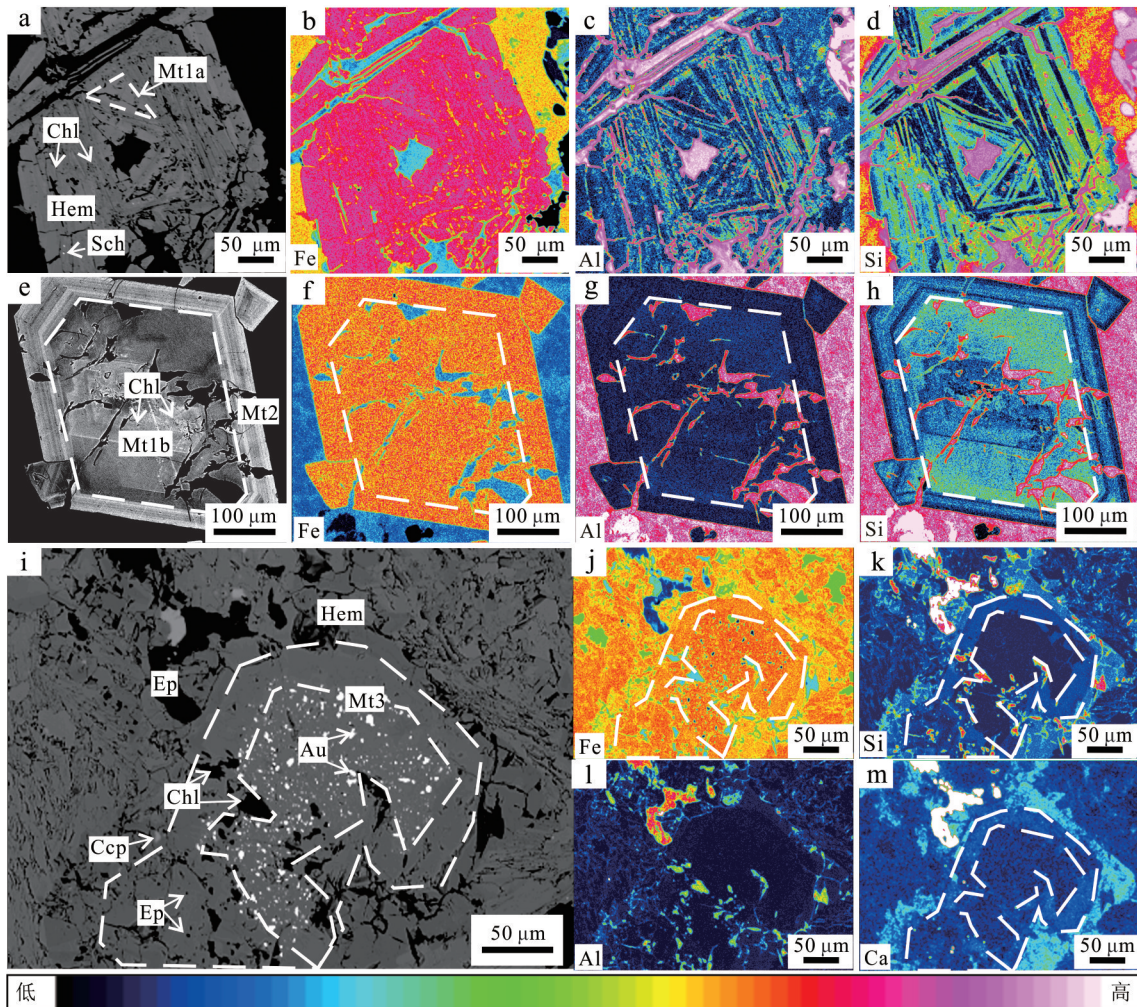


图8 李家坊金矿不同类型磁铁矿背散射图像以及相应区域的Fe、Si、Al和Ca等元素的面扫描图像

a. Mt1a型磁铁矿; b~d. Mt1a型磁铁矿 Fe、Al、Si 的分布特征; e. Mt1b 和 Mt2 型磁铁矿; f~h. Mt1b 和 Mt2 型磁铁矿 Fe、Al、Si 的分布特征;  
i. Mt3 型磁铁矿; j~m. Mt3 型磁铁矿 Fe、Si、Al、Ca 的分布特征

Fig.8 BSE images and mapping images of different magnetite types in Lijiafang gold deposit and surface scanning images of Fe, Si, Al and Ca elements in corresponding areas

a. Mt1a type magnetite; b~d. Distribution characteristics of Fe, Al, Si in Mt1a type magnetite; e. Mt1b at the core and Mt2 at the edge; f~h. Distribution characteristics of Fe, Al, Si in magnetite of type Mt1a and Mt2; i. Mt3 type magnetite; j~m. Distribution characteristics of Fe, Si, Al, Ca in type Mt3 magnetite

李家坊金矿床中不同类型的磁铁矿的Al、Mn、Si、Mg、Cu、Pb、Bi和Zn等微量元素的LA-ICP-MS分析结果易受显微矿物包裹体的影响。但是通过电子探针的BSE图像观察发现,本次研究的电子探针分析点均避开了矿物包裹体的区域,因此,电子探针分析数据均可以反映磁铁矿本身的性质。其中,仅Si、Al的微量元素含量较高,测试中有98%的数据高于检出限(0.01%),可进一步讨论分析磁铁矿中Si、Al的替代机制。根据电子探针波谱数据分析结果,在 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $(\text{Si}^{4+} + \text{Fe}^{2+})$ 与

$\text{Fe}^{3+}$ 的散点图中(图12a~d),随着 $\text{Si}^{4+}$ 含量增加,各种类型磁铁矿中 $\text{Fe}^{2+}$ 含量也随之增加,但 $\text{Fe}^{3+}$ 却随之减少,表明磁铁矿晶格中可能发生以下替代关系: ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} \rightarrow {}^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} + {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ 。同时,不同类型磁铁矿在散点图中表现出的斜率几乎一致(图12a~d),说明不同类型磁铁矿Si的替代程度相似。另有研究表明, $\text{Al}^{3+}$ 离子优先替代四配位的 $\text{Fe}^{3+}$ (Dupuis et al., 2011; Westendorp et al., 1991)。李家坊金矿床磁铁矿的 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Al}^{3+}$ 呈现明显的负相关关系(图12e), $\text{Al}^{3+}$ 与 $\text{Si}^{4+}$ 呈弱的正相关关系(图12f),表明在磁铁

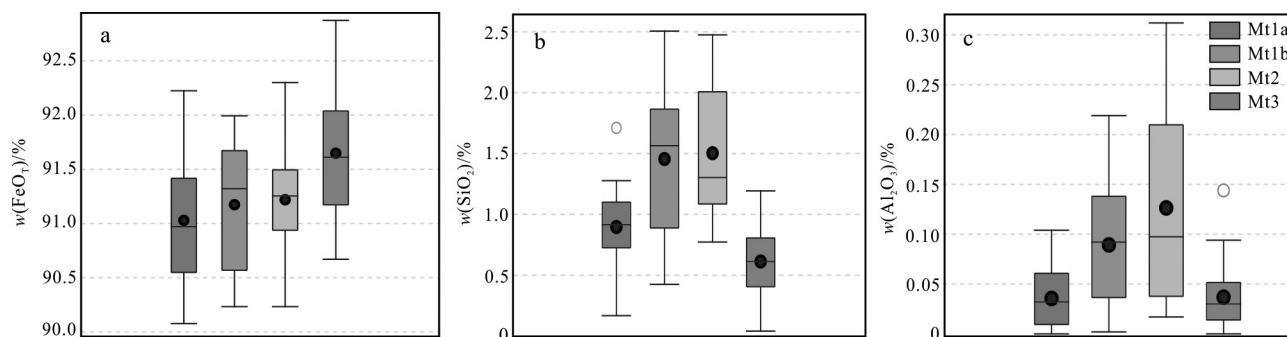


图 9 李家坊金矿磁铁矿主要元素含量箱线图

Fig. 9 Box plot of magnetite major elements from the Lijiafang gold deposit

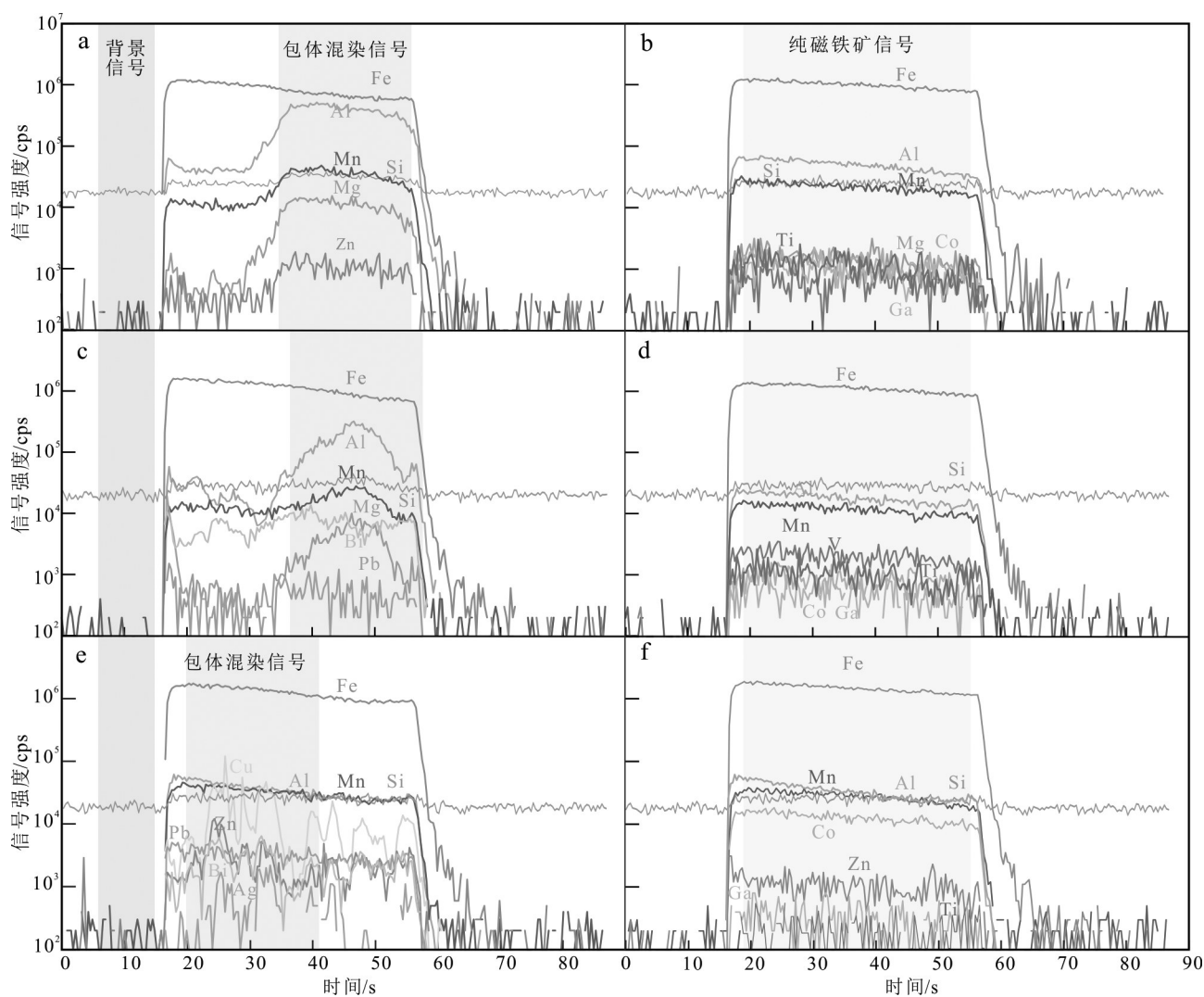


图 10 李家坊金矿磁铁矿 LA-ICP-MS 信号剥蚀曲线图

a, b. Mt1a 和 Mt1b 型磁铁矿; c, d. Mt2 型磁铁矿; e, f. Mt3 型磁铁矿

Fig.10 LA-ICP-MS signal denudation curve of magnetite in Lijiafang gold deposit

a, b. Type Mt1a and Mt1b magnetite; c, d. Type Mt2 magnetite; e, f. Type Mt3 magnetite

表1 李家坊金矿磁铁矿电子探针分析数据(w(B)/%)

Table 1 Electron probe analysis data(w(B)/%) of magnetite in Lijiafang gold deposit

磁铁矿类型		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	FeO	MnO	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
Mt1a(n=16)	平均值	0.02	0.01	0.04	0.02	91.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.07	0.01	0.90
	最小值	-	-	-	-	90.08	-	-	-	-	-	-	0.17
	最大值	0.09	0.10	0.10	0.09	92.22	0.08	0.09	0.04	0.05	0.31	0.05	1.71
Mt1b(n=17)	平均值	0.03	0.01	0.09	0.00	91.17	0.03	0.02	0.03	0.03	0.07	0.03	1.45
	最小值	-	-	-	-	90.23	-	-	-	-	-	-	0.43
	最大值	0.13	0.03	0.22	0.03	91.99	0.08	0.12	0.20	0.13	0.24	0.11	2.51
Mt2(n=30)	平均值	0.02	0.01	0.13	0.01	91.22	0.03	0.02	0.02	0.02	0.07	0.03	1.50
	最小值	-	-	0.02	-	90.06	-	-	-	-	-	-	0.77
	最大值	0.11	0.09	0.31	0.09	92.30	0.11	0.11	0.15	0.07	0.22	0.18	2.48
Mt3(n=36)	平均值	0.02	0.01	0.04	0.01	91.65	0.02	0.04	0.01	0.02	0.05	-	0.61
	最小值	-	-	0.01	-	90.67	-	-	-	-	-	-	0.04
	最大值	0.11	0.02	0.14	0.12	92.87	0.08	0.12	0.05	0.09	0.18	0.01	1.19

注：“n”为波谱点个数，“-”代表低于检出限(0.01%)。

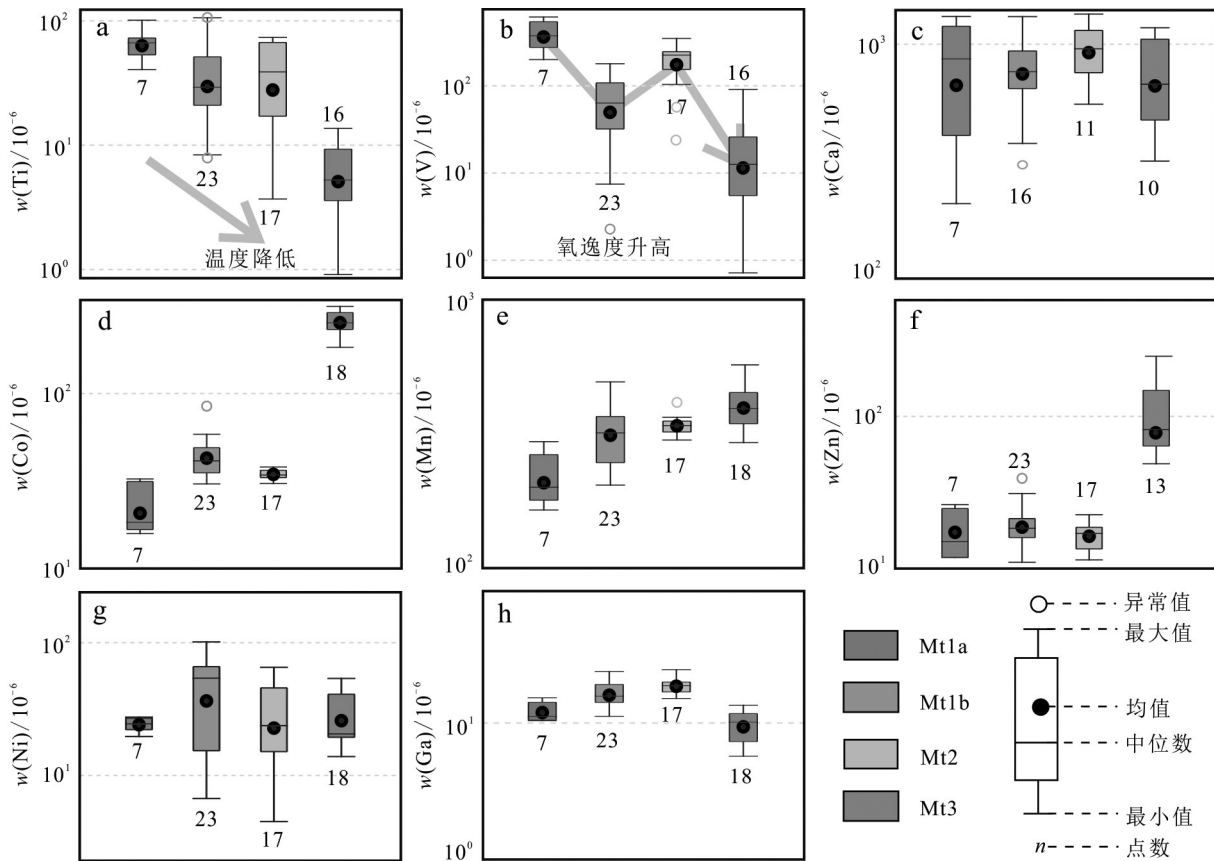


图11 李家坊金矿磁铁矿微量元素含量箱线图

Fig.11 Box plots of magnetite trace elements from the Lijiafang gold deposit

矿晶格中可能发生以下替代关系： ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+} \rightarrow {}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$ ，且不同类型磁铁矿在图 12e 和 12f 中表现出的斜率存在差别，说明不同类型磁铁矿 Al 的替代程度不同(邵辉等, 2020)。Si<sup>4+</sup>和 Al<sup>3+</sup>通过类质同象的方式进入磁

铁矿晶格，元素间替代的强弱存在着差异，说明物质成分、温度以及压力等物理化学条件对晶格替代的影响。

Ti 和 V 是磁铁矿中重要的微量元素，但是其替

表 2 李家坊金矿床不同类型磁铁矿的微量元素分析结果( $w(B)/10^{-6}$ )  
**Table 2 Analysis of trace elements ( $w(B)/10^{-6}$ ) of different types of magnetite magnetite**

类型	共生矿物	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga	Sr	Ba	Bi
Mt1a	绿泥石- (n=7) 黄铁矿	144.19	2048.59	10304.31	1326.32	53.35	30.73	-	199.75	16.86	24.41	14.95	10.55	1.95	2.15	1.83
		*290.71	*3604.20	*19385.24	889.09	40.53	19.98	-	263.85	17.89	27.00	22.37	14.18	4.45	6.50	8.16
		*475.53	*5458.10	*16828.02	1203.82	66.49	27.59	-	295.17	18.56	22.15	26.25	15.31	4.15	8.12	26.50
		33.29	707.76	7354.69	209.59	67.94	37.43	-	178.88	18.70	27.50	11.80	10.39	1.71	1.73	0.06
		39.88	1081.07	8436.57	410.90	101.25	39.10	25.19	179.54	16.00	24.47	11.83	11.09	2.74	3.15	0.29
		136.73	1203.32	4674.42	587.64	72.76	61.51	-	164.33	31.60	19.66	15.02	11.19	0.81	2.40	0.23
		*408.76	*2760.23	8231.11	873.29	55.64	54.15	14.18	202.54	32.70	24.54	24.73	11.70	0.30	1.38	17.74
Mt1b	绿泥石- (n=23) 绿帘石- 黄铁矿- 赤铁矿	*356.54	*1306.04	13519.24	1282.16	15.68	6.40	-	424.52	48.28	10.11	22.08	20.77	5.34	14.23	4.29
		8.00	746.55	11120.47	-	16.05	9.03	43.12	401.73	30.64	13.18	14.59	19.19	2.31	3.91	-
		*306.32	*1025.02	10342.63	-	7.90	3.01	-	325.14	35.45	6.71	18.48	19.63	0.22	1.59	-
		235.09	1012.76	9722.30	482.74	23.22	17.90	-	331.32	31.12	16.71	15.95	16.70	0.51	1.88	-
		*391.81	*2321.72	14751.94	1324.84	26.03	10.80	-	365.93	32.71	14.41	17.91	22.01	1.13	4.24	0.04
		287.95	1003.72	11394.53	709.96	22.17	14.90	-	340.13	31.41	15.38	12.42	16.72	0.49	1.78	0.02
		*372.96	*2140.92	13116.35	883.54	32.88	12.98	-	350.36	32.55	14.67	17.97	21.60	1.08	4.52	-
		378.15	436.91	8867.21	307.47	21.24	14.63	-	350.72	38.59	21.13	19.65	18.00	0.50	1.00	0.03
		*164.23	*1330.96	6464.24	709.94	30.22	6.17	26.81	259.58	52.20	70.47	16.32	14.50	1.46	4.21	7.55
		*1298.20	*10760.03	11411.94	964.69	34.60	6.36	-	492.59	58.67	65.82	39.13	16.35	1.55	5.64	5.68
		*173.92	*1155.35	6100.59	784.84	61.74	3.39	12.51	302.87	49.18	51.85	27.61	15.76	1.02	3.86	10.39
		44.42	703.60	4247.53	-	20.97	1.61	-	232.98	44.62	53.10	16.45	11.86	0.60	1.69	2.56
		*408.41	*3414.53	*23472.01	-	11.25	9.70	-	441.04	39.82	101.42	21.24	23.92	8.52	19.26	0.54
		46.10	591.33	3645.98	-	10.52	0.23	-	241.32	84.77	61.86	22.56	12.01	0.61	1.89	10.03
		*52.37	*1180.18	4550.05	634.27	21.92	0.75	-	246.75	40.80	55.47	16.90	12.82	1.09	3.52	2.84
		*346.73	*2025.72	7914.06	846.77	34.81	7.34	10.18	279.09	47.48	54.01	18.34	15.18	2.29	6.67	2.01
		*280.03	*2103.98	10184.80	1317.00	51.32	4.87	-	301.40	47.48	67.79	20.61	15.59	4.52	9.81	2.30
		*331.00	*2368.36	4913.77	874.56	85.11	3.20	-	272.60	51.37	59.86	19.87	14.37	1.48	8.53	39.37
		61.51	883.52	3942.57	379.46	40.40	5.67	-	216.04	41.41	67.46	13.97	13.03	1.28	3.39	3.14
		*1305.16	*7361.89	10734.14	-	106.52	9.94	10.99	445.54	52.30	65.95	31.08	16.22	1.98	5.38	12.48
27.21	467.57	2330.36	-	29.27	1.03	-	203.45	40.51	50.33	10.95	11.20	0.26	0.48	0.63		
*344.30	*2423.04	10391.45	754.28	103.50	11.56	-	318.26	44.76	66.41	19.18	14.33	4.31	10.83	10.39		
*66.64	*1316.95	4520.33	713.23	56.52	4.03	-	240.05	40.05	55.31	14.31	14.17	1.52	4.64	0.32		
Mt2	石英-绿泥 (n=17) 石-绿帘石	355.72	1658.31	13962.52	-	3.98	2.37	-	346.24	30.78	7.37	17.30	19.90	0.28	3.81	-
		300.90	979.93	10962.11	803.52	38.84	24.19	-	362.43	34.00	52.07	16.95	18.35	0.55	1.29	-
		245.31	877.45	8434.35	-	24.94	20.42	-	340.77	36.07	20.85	21.61	19.83	0.54	1.80	0.03
		546.15	2070.94	14971.85	1124.79	25.52	10.36	-	413.28	36.52	16.72	22.54	24.66	1.14	6.37	0.10
		185.31	884.62	7416.43	762.30	24.61	27.07	-	326.93	32.05	29.12	13.40	17.42	0.56	0.60	-
		332.71	1997.37	10554.15	1358.87	73.69	24.51	-	357.34	34.11	45.47	19.48	19.77	1.37	4.74	0.08
		167.50	1189.49	9987.47	558.63	46.51	22.54	-	304.19	36.01	48.03	18.43	17.60	0.47	1.35	0.18
		326.46	2048.40	10821.61	964.73	70.49	24.74	-	344.52	33.34	23.72	16.87	20.92	1.54	3.86	-
		205.57	2013.54	11042.87	1258.14	63.70	20.31	-	299.36	33.25	19.49	14.33	20.10	1.65	5.96	-
		206.80	871.37	8140.10	756.39	3.69	5.69	-	338.39	32.10	5.17	14.33	15.15	0.35	1.49	-
		331.64	992.61	7334.88	998.35	11.91	22.49	-	346.66	36.58	4.50	18.01	15.89	0.72	1.94	1.01
		324.90	1285.93	10734.44	805.34	56.29	22.50	-	309.64	33.43	45.63	13.46	19.01	0.70	1.67	0.12
		234.84	1235.80	9103.64	1156.29	72.28	34.93	-	363.81	36.64	29.30	18.81	20.29	6.20	15.50	-
		259.34	846.00	8975.47	-	72.29	19.69	-	326.82	34.42	65.25	13.37	18.35	0.50	1.06	-
		143.99	319.41	6559.30	-	25.31	26.53	-	333.07	36.78	23.30	11.36	16.22	2.66	5.28	-
		280.25	458.31	9325.90	-	6.86	12.07	-	314.85	36.78	13.71	13.07	16.44	0.11	0.46	-
		267.01	*1025.58	9983.68	-	42.30	22.15	-	338.79	38.23	45.61	17.97	18.83	0.60	1.17	0.03

续表 2

Continued Table 2

类型	共生矿物	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga	Sr	Ba	Bi
		27.95	450.93	6573.11	-	12.19	1.42	-	444.57	312.69	19.76	51.29	7.56	4.73	4.49	0.09
		34.42	550.59	4640.51	661.88	9.97	0.39	-	407.25	275.91	19.44	130.42	8.66	5.67	7.20	3.30
		37.41	504.91	5934.46	320.08	3.88	0.52	-	407.87	305.46	13.88	86.44	8.44	1.65	3.23	6.52
		21.46	321.26	4560.04	-	0.91	-	7.48	355.04	245.11	20.53	*252.52	6.59	3.48	3.40	4.87
		16.94	175.26	-	-	-	0.07	-	376.93	247.09	20.38	135.80	6.12	1.04	2.48	10.09
		29.81	428.10	4809.24	-	5.27	-	-	324.73	220.13	17.97	48.78	5.70	2.04	3.19	0.19
		21.56	297.53	5336.17	-	5.05	0.54	-	355.71	233.85	20.18	138.85	5.93	1.47	1.24	2.67
		130.96	909.62	6651.70	-	-	1.70	-	292.66	195.14	43.05	66.71	10.32	3.78	2.33	0.73
Mt3	黄铜矿-赤铁矿-绿泥石-绿帘石	68.32	607.96	5356.23	-	4.61	0.61	-	345.01	287.87	24.00	*178.66	9.55	1.10	1.75	14.58
(n=18)		69.70	1203.73	12318.11	1179.51	9.96	3.38	-	413.63	269.29	40.62	82.60	10.83	4.74	8.36	2.28
		67.31	1143.15	11477.09	865.65	7.51	2.66	-	408.00	262.57	41.54	145.66	10.73	2.69	8.32	6.04
		54.65	900.26	9296.70	699.88	5.22	0.65	-	354.29	287.85	39.21	*463.64	11.35	2.48	9.80	23.78
		49.96	866.21	9877.69	546.73	2.05	1.14	-	343.16	223.46	47.89	*289.39	10.66	2.73	9.67	18.92
		109.65	1132.79	7108.92	318.80	6.65	1.38	-	303.91	183.08	53.81	*495.87	9.94	1.87	5.73	10.87
		78.64	837.18	7338.38	1022.87	2.84	0.86	-	569.98	295.42	18.61	154.74	13.11	10.63	15.86	12.37
		43.63	625.51	7441.77	561.02	5.38	4.23	-	464.28	255.14	20.51	73.02	13.08	9.55	8.99	0.63
		52.61	501.92	5429.90	-	13.67	9.06	-	486.99	242.19	19.30	62.04	12.91	5.94	4.85	0.20
		84.37	1176.79	9162.76	1187.38	3.50	2.40	7.33	559.46	248.50	25.74	80.00	13.51	5.84	10.75	2.29

注：“n”为点数；“-”为低于检出限，“\*”代表可能受包裹体影响。

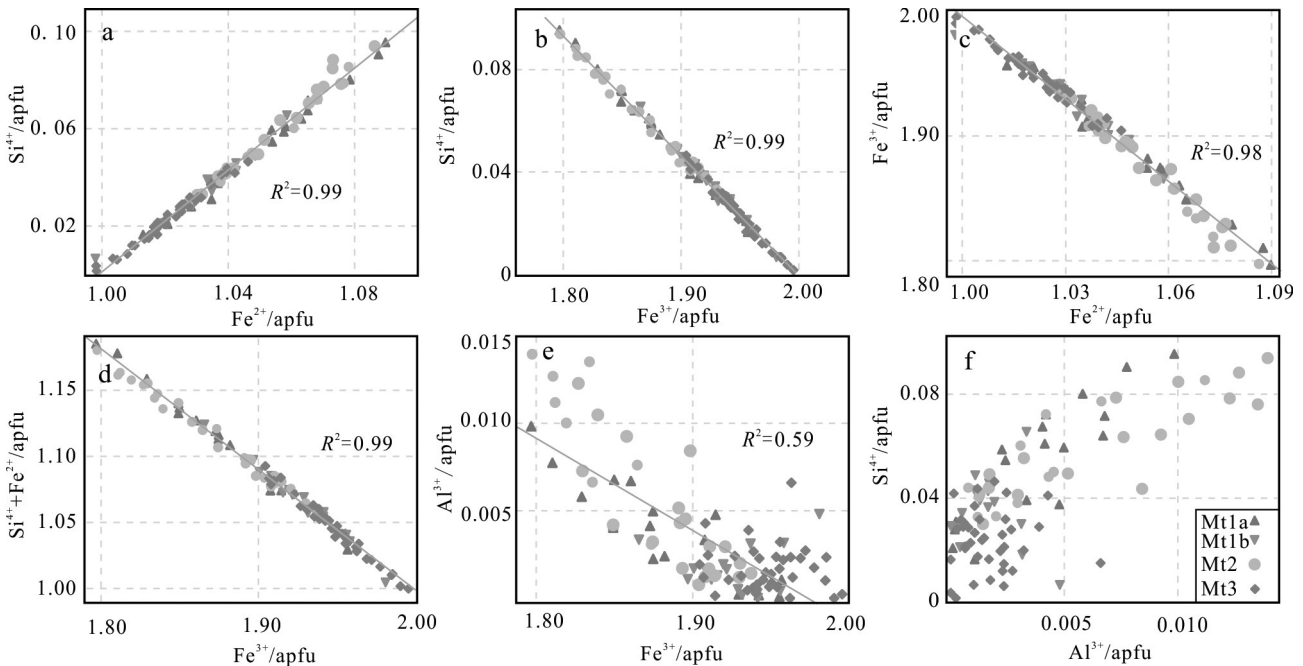


图 12 李家坊金矿床不同类型磁铁矿的相关性图解

Fig.12 Correlations of different types of magnetite from the Lijiafang gold deposit

代机制往往不同, Ti<sup>4+</sup>可以与二价阳离子(如: Fe<sup>2+</sup>)耦合替代 Fe<sup>3+</sup>进入到磁铁矿晶格中(Newberry et al., 1982; Wechsler et al., 1984; Nadoll et al., 2014; Xu et

al., 2014); V<sup>3+</sup>一般直接替代 Fe<sup>3+</sup> (Nadoll et al., 2014; Canil et al., 2016)。在某些情况下, 磁铁矿中 Ti 元素的含量也会受包裹体(如: 钛铁矿的影响)

(Huang et al., 2021; 2022)。而李家坊金矿中磁铁矿  $w(\text{Ti}) < 106.52 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{V}) < 61.51 \times 10^{-6}$  (表2), 且Ti和V的LA-ICP-MS信号曲线表现为连续的平稳曲线, 未见异常峰(图10b、d), 表明 $\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{V}^{3+}$ 分别通过耦合替代和离子交换进入磁铁矿晶格中。除此之外,  $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 受离子替代位置和离子半径控制(Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014), 直接替代 $\text{Fe}^{2+}$ (Carew, 2004; Ding et al., 2018; Dupuis et al., 2011)。本研究区中磁铁矿Co的LA-ICP-MS信号曲线表现为连续的平稳曲线, 未见异常峰(图10b、d、f), 而Mt3型磁铁矿中Zn元素出现异常峰(图10e), 说明晚阶段形成的磁铁矿中含富Zn矿物包裹体, 暗示晚阶段热液流体中可能富Zn元素。

#### 4.2 对成矿流体演化的指示

前人研究表明, 影响磁铁矿微量元素组成的因素主要包括: 温度、氧逸度、流体成分、水岩反应、围岩性质、磁铁矿中发育的微细包裹体以及与磁铁矿共生的矿物组合等(Toplis et al., 2002; Carew, 2004; Dupuis et al., 2011; Acosta-Góngora et al., 2014; Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014; Chen et al., 2015; Huang et al., 2021; 2022)。李家坊金矿床中磁铁矿均赋存于加里东期的白云母花岗岩中。磁铁矿中Ti、V、Ga、Co、Zn等元素含量之间呈现出一定的规律性变化, 暗示成矿过程中成矿流体体系的动态演化, 控制这种变化的主要原因可能是流体组成及物理化学性质的变化。

已有的研究显示, 元素在流体中的溶解度主要取决于温度(McIntire, 1963)。对于磁铁矿而言, Ti、Al、V、Mn、Ga和Sn等元素对温度的变化较为敏感, 即温度降低, 元素以类质同象形式进入磁铁矿晶格的比例就会减少(Nadoll et al., 2014; Knipping et al., 2015)。在李家坊金矿床中, 从Mt1a到Mt3型磁铁矿, Ti、V含量总体上呈下降趋势(图11a、b), 指示热液流体的温度逐渐降低; 对于 $w(\text{Ga})$ 而言, 在Mt1a、Mt1b和Mt2数值相近, 而在Mt3型磁铁矿中数值明显较低(图11h), 说明在Mt3型磁铁矿结晶过程中成矿热液流体温度急剧降低。

已有研究显示, 氧逸度会在一定程度上影响磁铁矿中V、Cr等元素的含量(Nadoll et al., 2014)。以V元素为例, 其在矿物中的价态变化较大, 可以从+2一直变化到+5, 其中以 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 和 $\text{V}^{5+}$ 最为常见(Takeno, 2005)。由于 $\text{V}^{3+}$ 具有与 $\text{Fe}^{3+}$ 相同的价态和相似的离子半径, 因此它更容易替代 $\text{Fe}^{3+}$ 进入磁铁矿的

晶格(Nadoll et al., 2014)。而且, 当热液流体的氧逸度稍有增加,  $\text{V}^{3+}$ 就会被氧化为 $\text{V}^{4+}$ 甚至 $\text{V}^{5+}$ , 从而导致磁铁矿结构中 $\text{V}^{3+}$ 含量降低(Acosta-Góngora et al., 2014)。因此, 磁铁矿中V的含量能够指示流体的氧逸度(Hu et al., 2014; Chen et al., 2015; Sun et al., 2017)。李家坊金矿床中磁铁矿从Mt1a到Mt3, V的含量表现出明显的波动, 但总体呈下降趋势, 表明热液流体的氧逸度呈波动上升趋势。结合镜下特征, 不同类型磁铁矿和赤铁矿的结构关系不同, Mt1a被板柱状赤铁矿交代(图6a), Mt1b被片状赤铁矿(图6c), Mt2中少见赤铁矿(图6e), Mt3与赤铁矿交互生长(图6i), 这种矿物组合同样可能暗示成矿流体氧逸度经历了波动上升的过程。

此外, Co和Ni在磁铁矿中属于强相容性元素。对于Ni元素而言, 其在不同类型磁铁矿中的含量相似(图11g), 表明其在成矿流体中的含量相对均一。不同于Ni元素, 不同类型磁铁矿中Co含量存在明显差异, Mt1a中Co含量明显较低, Mt1b和Mt2含量相近, 而Mt3相较于前3种类型, Co含量高出2个数量级(图11d)。结合镜下观察, Mt3型磁铁矿与硫铜钴矿( $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ )等稀有钴矿物共生(图6g~i), 且被黄铜矿包裹(图6g), 说明黄铜矿较晚于磁铁矿, 因此不会与磁铁矿竞争Co元素而使磁铁矿中Co元素明显较低。Dare(2014)研究认为磁铁矿在结晶过程中, 成矿流体与岩浆岩发生水岩反应会有Co和Ni元素的带入。由于磁铁矿围岩属性一致, 因此, Mt3可能受后阶段黄铜矿成矿流体的叠加改造作用而富Co。

综合上述分析, 李家坊金矿床中铁氧化物阶段中成矿流体经历了温度降低、氧逸度波动上升的变化过程, 其中, Mt3型磁铁矿的微量元素含量受后阶段低温高氧逸度流体叠加改造的影响, 具有富Co的特征, 可能与晚阶段富Cu、Co的成矿流体作用密切相关。

#### 4.3 对矿床成因类型及金矿化过程的指示意义

尽管前人已经对何宝山矿田内典型金矿进行不同程度的研究, 但对于金矿床的成因仍存在着较大争议。其中, 何宝山金矿的成矿作用表现出多期次、多阶段的特点(陈国建等, 2015; Ma et al., 2022b), 金矿化主要赋存于变质岩地层中, 少有矿体赋存于碱性长石花岗岩中(Ma et al., 2022b), 主要的蚀变类型和矿物组合包括: 硅化(多期石英脉)、绢云母化(石英-黄铁矿-绢云母)、绿泥石化(绿泥石-黄铁矿-石



英)、碳酸盐化(方解石-石英)(Ma et al., 2022b)。何宝山金矿床的成矿物质初步富集于加里东晚期混合岩化作用(陈国建等, 2015),在晚三叠世的区域变质作用下,变质流体与基岩相互作用成矿(Ma et al., 2022b)。长兴金矿中矿体主要赋存于加里东期钾长混合花岗岩(长兴岩体)中,但围岩与金矿化没有成因关系,成矿物质和成矿流体可能来源于中生代岩浆活动(Yuan et al., 2021),主要蚀变类型包括:硅化(石英-绿泥石-黄铁矿-金矿物)、绢云母化(绢云母-石英-黄铁矿)、绿泥石化(绿泥石-黄铁矿-金矿物)(陈梦婷, 2020),有学者认为该矿床为岩浆热液型矿床(Yuan et al., 2021)。对比李家坊金矿,矿床内赋矿花岗岩均为加里东期侵入岩,而中生代花岗斑岩与钾长花岗岩的成岩年龄与中生代大规模的金成矿事件相符,为矿床中隐伏的成矿岩体(赵骏峰等, 2022)。矿床内主要蚀变类型和矿物组合包括:绢英岩化(绢云母-石英-黄铁矿)、硅化(石英-绿泥石-白云母-黄铁矿-自然金)、绿泥石化(绿泥石-绿帘石-磁铁矿-黄铜矿-金矿物)(图4),均属于热液蚀变成因。

磁铁矿是多种矿床成因类型中常见的矿物,它既可以由岩浆直接结晶,也可以在热液流体中沉淀(Dupuis et al., 2011; Nadoll et al., 2014)。李家坊金矿床中所有类型的磁铁矿多以脉状构造产出,且均与绿泥石或绿帘石等热液矿物共生(图8a、b),这明显有别于岩浆型磁铁矿的矿物组合(张维峰等, 2018),表明其为热液起源。此外,前人通过大量测试研究发现,与岩浆型磁铁矿相比,热液型磁铁矿普

遍具有较低含量的 $w(\text{Ti}) < 2\%$ 、 $w(\text{Al}) < 1\%$ 及高场强元素(如Zr、Hf、Nb、Ta、Sc等)(Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014)。这些元素由于难以在热液蚀变中迁移(Van, 1993),因而在热液流体中含量较低。李家坊金矿床不同类型的磁铁矿均具有低Ti、Al及高场强元素(如Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、U、Pb等)的特征(表2),且Ti和V含量与闽中地区的丁家山和峰岩等矽卡岩型磁铁矿相近(图13a)(Xing et al., 2022)。因此,李家坊金矿床中的磁铁矿均应为岩浆热液成因,且与磁铁矿密切相关的Au矿化由热液流体主导,受外部环境条件的变化发生沉淀。

磁铁矿在各种地质过程中均有产出,且不同成因的磁铁矿由具有较大差异的微量元素组成。前人通过大量研究将磁铁矿的地球化学特征与矿床的形成环境和成因类型建立起联系,构建了不同的成因判别图(Dupuis et al., 2011; Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014),且得到了广泛的应用(Hu et al., 2014; Huang et al., 2015a; 2015b; 2016; 段超等, 2017)。Dupuis(2011)提出磁铁矿的 $w(\text{Ca}+\text{Al}+\text{Mn})$ 与 $w(\text{Ti}+\text{V})$ 二元图解可以作为矿床类型的判别图解。本研究区的磁铁矿在该图解中绝大部分投点落入了矽卡岩型磁铁矿的区域内(图13b)。Nadoll(2014)根据LA-ICP-MS数据,采用了 $w(\text{Ca}+\text{Al}+\text{Mn})$ 与 $w(\text{Ti}+\text{V})$ 成因判别图(图13c)。本矿区的磁铁矿在这一成因判别图解中同样落入矽卡岩型矿床磁铁矿区域。因此,李家坊金矿中磁铁矿微量元素特征可提供矿床成因类型的证据。

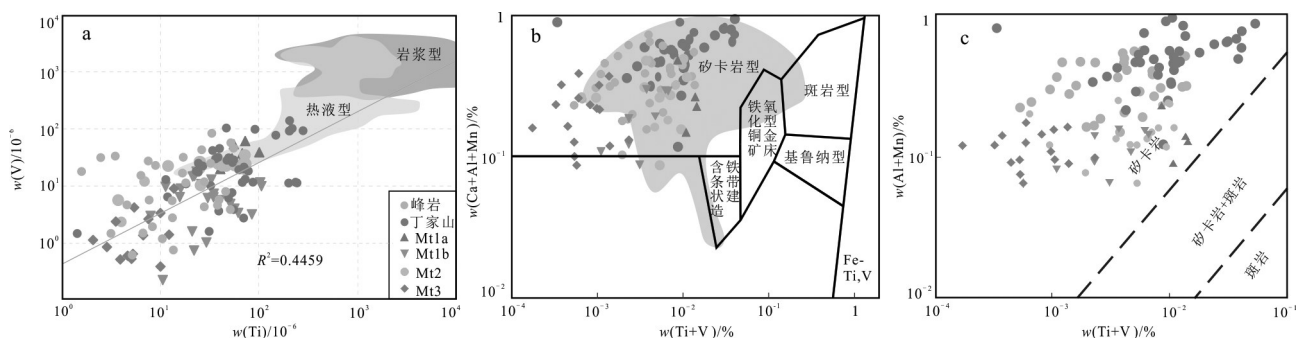


图13 磁铁矿成因判别图解

图a中丁家山和峰岩范围来自Xing (2022),岩浆型和热液型磁铁矿范围来自Nadoll et al. (2014);图b底图来自Dupuis et al. (2011),图中灰色区域表示Cu(Fe-Pb-Zn)矽卡岩范围(Huang et al., 2016);矽卡岩对比数据来自Xing et al. (2022);图c底图来自Nadoll et al. (2014)

Fig.13 Discrimination diagrams of magnetite

Data of Dingjiashan and Fengyan deposits are from Xing et al. (2022) in Fig.13a, the regions of magmatic and hydrothermal deposits are from Nadoll et al., 2014. Base map of Fig. 13b are from Dupuis et al.(2011), and the gray area represent Cu(Fe-Pb-Zn)skarn region (Huang et al., 2016) and the comparative skarn data are from Xing et al.( 2022). Base map of Fig. 13c are from Nadoll et al.(2014)

金在成矿热液中主要以络合物的形式运移富集 (Benning et al., 1996; Gammons et al., 1997), 当金的浓度达到饱和时发生沉淀。流体混合、沸腾、不混溶和水岩反应引起的热液物理化学条件变化会导致金络合物的溶解度降低, 发生金的沉淀 (Li et al., 2021; 李伟等, 2016b)。近几年的研究又提出了胶体吸附理论 (Pope et al., 2005)、As 对 Au 的富集作用 (An et al., 2009) 和铋熔体吸附机制 (Tooth et al., 2008; 2011)。当金以这些形式富集时, 金沉淀不需要热液中金浓度达到饱和就能发生。已有研究发现, 金可能沿磁铁矿裂隙充填, 或以铁氧化物的纳米级包裹体的形式赋存 (Rubin et al., 1997; Soloviev et al., 2013; Jowitt et al., 2014; Gao et al., 2015; Zhou et al., 2017)。

李家坊金矿床铜铁矿石中产出的磁铁矿中发现了自然金或银金矿颗粒, 以 Mt3 型粒状磁铁矿与 Au

的关系最为密切, 该型磁铁矿的矿物组合与微量元素特征指示其在低温高氧逸度的条件下结晶, 同时, 磁铁矿中包含大小不一的含 Au 矿物颗粒 (图 6h)。根据电子探针能谱分析结果, Mt3 型磁铁矿中的金有 2 种赋存形式: ① 包体 Au: Au 以浑圆粒状的自然金包裹体的形式赋存 (图 14c、d); ② 裂隙 Au: Au 沿磁铁矿的裂隙以不规则银金矿颗粒填充的形式赋存 (图 14b)。由于磁铁矿中金的浓度非常低, 通常  $w(\text{Au}) < 2 \times 10^{-6}$  (Simon et al., 2003), 因此, 含金矿物包裹体并不是通过出溶作用形成。

李家坊金矿床的磁铁矿中均发现早阶段残余的黄铁矿 (图 6b), 而黄铁矿作为李家坊金矿主要的载金矿物, 其含有数量可观的自然金颗粒 (未发表资料)。当低温、高氧逸度条件下形成的晚阶段 Mt3 型磁铁矿交代黄铁矿时, 早阶段黄铁矿中的 Au 颗粒会解离出来, 被磁铁矿包裹, 形成含自然金包裹体的磁

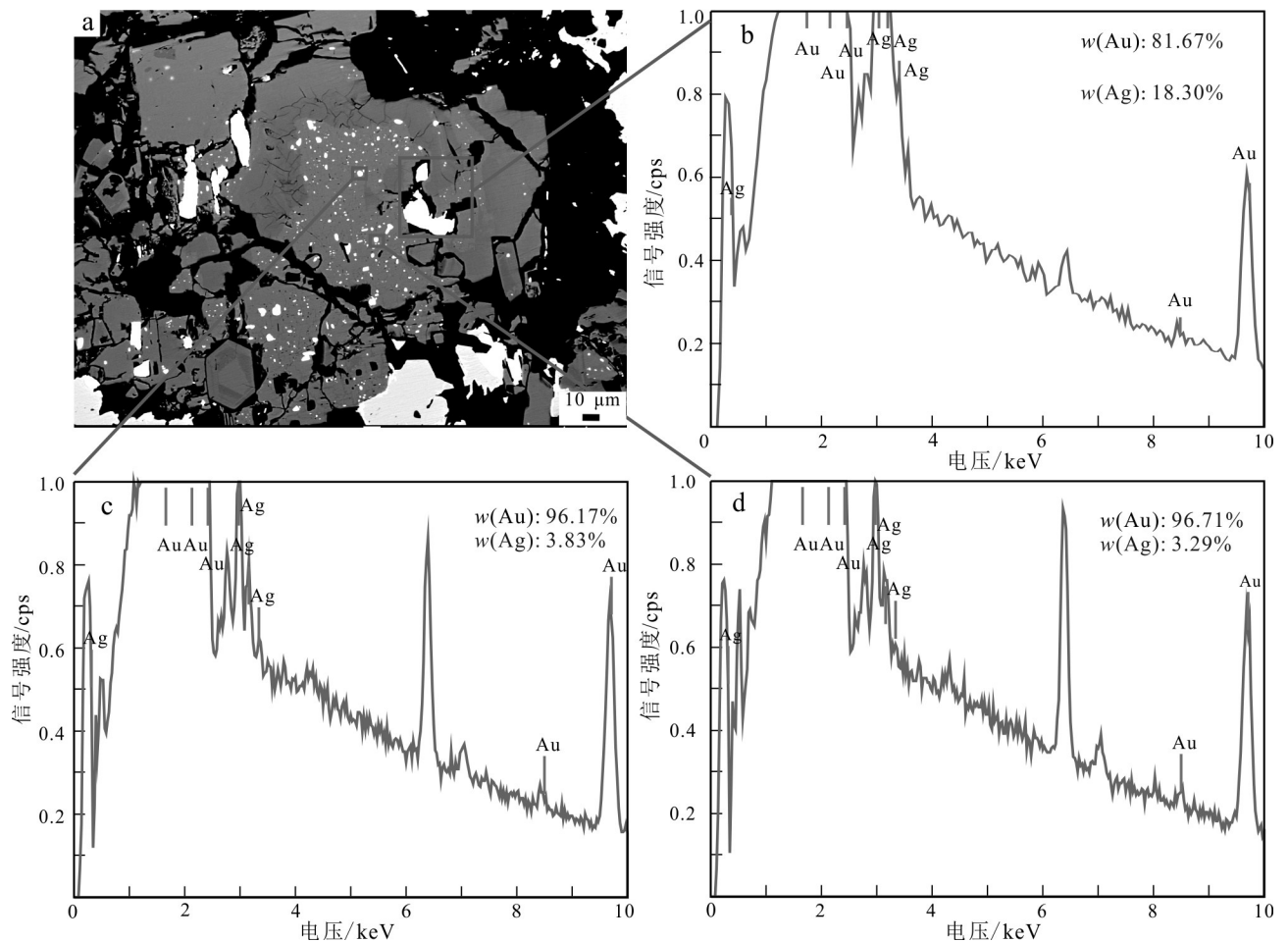


图 14 磁铁矿中金颗粒背散射图 (a) 和能谱鉴定结果 (b~d)

Fig. 14 BSE map (a) and results of EDS identification (b~d) of gold particles in magnetite

铁矿。根据不同类型磁铁矿的微量元素特征显示,只有Mt3型磁铁矿明显富Co,而晚阶段Au矿化与Co矿化同时发生,因此只有Mt3型磁铁矿中包裹金。Zhou(2017)通过研究云南北衙金矿床中早阶段自形的含Si磁铁矿和晚阶段多孔磁铁矿发现,后者是含Si磁铁矿经受溶解再沉淀作用的产物,而Au以纳米颗粒的形式赋存于多孔磁铁矿的纳米孔洞中。同时,在磁铁矿中发现自然铋、黑铋金矿、Bi-S族化合物和自然金的矿物组合(Zhou et al., 2017; 2021)。这代表了磁铁矿是从Au-Bi熔体中结晶的产物,表明Bi熔体捕获是金沉淀的有效机制(Zhou et al., 2017)。而李家坊金矿中与Au密切相关的Mt3型磁铁矿与方铅矿、针硫铋铅矿、硫铋银矿和硫铜钴矿等各种含Pb、Bi、Co的矿物共生(图6h、i),因此,Mt3型磁铁矿裂隙中充填的银金矿可能是这些Bi-S族矿物捕获,在后阶段低温高氧逸度流体的叠加改造作用下,导致金的络合物失稳、解体而发生金矿化。

## 5 结论

(1) 根据磁铁矿的结构和矿物共生组合,李家坊金矿床的磁铁矿可划分为Mt1a、Mt1b、Mt2和Mt3四种类型。其中,Mt3型磁铁矿与金矿的关系最为密切。随着磁铁矿的沉淀,李家坊金矿床铁氧化物阶段温度逐渐降低,而氧逸度波动上升,可能指示金矿化形成的外部条件。

(2) 李家坊金矿床的磁铁矿与绿泥石和绿帘石等热液矿物共生,具有较低的Ti、Al、V、Cr等元素含量,较高的Si、Mn、Mg、Ca、Zn、Co等元素含量,属于典型的岩浆热液型磁铁矿。根据矿物组合和磁铁矿的微量元素特征,推测李家坊金矿属于矽卡岩型矿化。

(3) 李家坊金矿床中矿物组合和磁铁矿的微量元素研究表明青磐岩化阶段的Au成矿流体具有低温高氧逸度,且富Cu、Co、Pb、Bi的矿化特征。

**致谢** 本文在基础地质资料收集和野外工作中得到了陈世永工程师及中化地质矿山总局福建地质勘察院李家坊矿区工作人员的支持与帮助;感谢福州大学紫金地质与矿业学院徐净老师、郑佳浩老师、朱律运老师在文章撰写之初提供的宝贵建议,陈素余老师在室内测试给予的帮助;两位匿名审稿人提出的修改建议及意见,使得本文质量得到了很大的提升,在此一并表示衷心的感谢!

## References

- Acosta-Góngora P, Gleeson S, Samson I, Ootes L and Corriveau L. 2014. 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]. *Econ. Geol.*, 109(7): 1901-1928.
- Bao T, Ni P, Dai B Z, Wang G G, Chen H, Li S N, Chi Z, Li W S, Ding J Y and Chen L L. 2021. Pyrite Rb-Sr geochronology, LA-ICP-MS trace element and telluride mineralogy constraints on the genesis of the Shuangqishan gold deposit, Fujian, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104158.
- Benning L G and Seward T M. 1996. Hydrosulphide complexing of Au (I) in hydrothermal solutions from 150-400°C and 500-1500 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(11): 1849-1871.
- Bragg W H. 1914. X rays and crystalline structure[J]. *Science (New York, N.Y.)*, 40(1040): 795-802.
- Canil D, Grondahl C, Lacourse T and Pisiak L K. 2016. Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 1116-1128.
- Carew M J. 2004. Controls on Cu-Au mineralisation and Fe oxide metasomatism in the eastern fold belt, NW Queensland, Australia[D]. James Cook University.
- Chen G J, Zhang W B and Liu J T. 2015. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating and geological features of Changxing intrusion in the Hebaoshan gold deposit, Taining County, Fujian Province[J]. *Geology in China*, 42(2): 547-555(in Chinese with English abstract).
- Chen M T. 2020. Early Mesozoic magmatic evolution and gold mineralization in the Shicheng-Chong'an district, South China[D]. Wuhan: China University of Geosciences. 19-39(in Chinese with English abstract).
- Chen W T, Zhou M F, Gao J F and Hu R Z. 2015. Geochemistry of magnetite from Proterozoic Fe-Cu deposits in the Kangdian metallogenic Province, SW China[J]. *Mineralium Deposita*, 50(7): 795-809.
- Dare S A S, Barnes S J, Beaudoin G, Méric J, Boutroy E and Potvin D C. 2014. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators[J]. *Mineralium Deposita*, 49(7): 785-796.
- Ding T, Ma D, Lu J and Zhang R. 2018. Magnetite as an indicator of mixed sources for W-Mo-Pb-Zn mineralization in the Huangshaping polymetallic deposit, southern Hunan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 65-78.
- Duan C, Li Y, Mao J, Hou K and Li W. 2019. Ore formation at the Washan iron oxide-apatite deposit in the Ningwu ore district, eastern China: Insights from in situ LA-ICP-MS magnetite trace element geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 112: 103064.
- Duan C, Li Y, Mao J, Wang C, Yang B, Hou K, Wang Q and Li W. 2017. Study on the ore-forming process of the Heshangqiao IOA deposit in the Ningwu ore district: Insight from magnetite LA-

- ICP-MS in-situ analysis data[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3471-3483.
- Duan C, Li Y H, Mao J W, Wang C L, Yang B Y, Hou K J, Wang Q and Li Wei. 2017. Study on the ore-forming process of the Heshang-qiao IOA deposit in the Ningwu ore district: Insight from magnetite LA-ICP-MS in-situ analysis data[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3471-3483(in Chinese with English abstract).
- Dupuis C and Beaudoin G. 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types[J]. *Mineralium Deposita*, 46(4): 319-335.
- Fan Y H and Chen S Y. 2018. Geological characteristics and genesis of Caojiafang gold deposit in Taining, Fujian Province[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 40(4): 212-217(in Chinese with English abstract).
- Fleet M. 1981. The structure of magnetite: Acta crystallographica section B[J]. *Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 37(4): 917-920.
- Fujian Geological Exploration Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau. 2020. General situation of gold exploration in Lijiafang mining area, Taining County, Fujian Province[R]. Internal report(in Chinese).
- Gammons C H, Yu Y and Williams Jones A E. 1997. The disproportionation of gold(I) chloride complexes at 25 to 200°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(10): 1971-1983.
- Gao S, Xu H, Zhang D, Shao H and Quan S. 2015. Ore petrography and chemistry of the tellurides from the Dongping gold deposit, Hebei Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 23-34.
- Howie R, Zussman J and Deer W. 1992. An introduction to the rock-forming minerals[M]. London: Longman London.
- Hu H, Li J W, Lentz D, Ren Z, Zhao X F, Deng X D and Hall D. 2014. Dissolution-precipitation 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*, 57: 393-405.
- Huang X W, Gao J F, Qi L and Zhou M F. 2015a. 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*, 65: 900-916.
- Huang X W, Zhou M F, Qiu Y Z and Qi L. 2015b. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: The Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 884-899.
- Huang X W, Gao J F, Qi L, Meng Y M, Wang Y C and Dai Z H. 2016. In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of magnetite: The Fenghuangshan Cu-Fe-Au deposit, Tongling, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 746-759.
- Huang X W, Beaudoin G and Yang Y. 2022. A HR-TEM study on two generations of magnetite from the Alemao IOCG deposit, Carajás, Brazil: Implication for Fe-Cu mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 146: 104934.
- Huang X W and Beaudoin G. 2021. Nano-inclusions in zoned magnetite from the Sossego IOCG deposit, Carajás, Brazil: Implication for mineral zoning and magnetite origin discrimination[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104453.
- Jowitt S M, Cooper K, Squire R J, Fisher L A, Cas R A and Pegg I. 2014. Geology, mineralogy and geochemistry of magnetite-associated Au mineralization of the ultramafic-basalt greenstone hosted Crusader Complex, Agnew Gold Camp, eastern Yilgarn Craton, Western Australia; a Late Archean intrusion-related Au deposit [J]. *Ore Geology Reviews*, 56: 53-72.
- Knipping J L, Bilinker L D, Simon A C, Reich M, Barra F, Deditius A P, Wille M, Heinrich C A, Holtz F and Munizaga R. 2015. 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*, 171: 15-38.
- Li Y J, Wei J H, Tan J, Yao C L, Peng L N, Xiao G L, Yan Y F and Ye Z F. 2011. Geochronologies of the Huaixi copper-gold deposit and the Caomen alkaline granite, SE China: Implications for tectonic evolution[J]. *International Geology Review*, 53(7): 785-801.
- Li W, Xie G Q, Zhu Q Q, Zheng X W, Zhang Z Y and Han Y X. 2016a. Multi-superimposed mineralization process in Chengchao iron deposit, southeastern Hubei Province: Evidence from the study of magnetite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(2): 471-492(in Chinese with English abstract).
- Li W, Xie G Q, Zhang Z Y and Zhang X K. 2016b. Constraint on the genesis of Gutaishan gold deposit in central Hunan Province: Evidence from fluid inclusion and C-H-O isotopes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3489-3506(in Chinese with English abstract).
- Li W, Xie G Q, Mao J W, Zhu Q Q and Zheng J H. 2019. Mineralogy, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Chengchao deposit, Hubei Province, eastern China: Implications for the formation of high-grade Fe skarn deposits[J]. *Econ. Geol.*, 114(2): 325-352.
- Li W, Cook N J, Xie G Q, Mao J W, Ciobanu C L and Fu B. 2021. Complementary textural, trace element, and isotopic analyses of sulfides constrain ore-forming processes for the slate-hosted Yuhengtang Au deposit, South China[J]. *Econ. Geol.*, 116(8): 1825-1848.
- Lindsley D H. 1976. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides[J]. *Oxide Minerals*, 1-60.
- Liu W Y, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y, Qiu X P and Chen Y C. 2016. Mineralogy of tin-sulfides in the Zijinshan porphyry-epithermal system, Fujian Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 682-698.
- Liu Y, Hu Z, Gao S, Gunther D, Xu J, Gao C and Chen H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- Ma Y, Jiang S Y, Frimmel H E and Zhu L Y. 2022a. In situ chemical and isotopic analyses and element mapping of multiple-generation pyrite: Evidence of episodic gold mobilization and deposition for the Qiucun epithermal gold deposit in Southeast China[J]. *American Mineralogist*, 107(6): 1133-1148.

- Mao Y, Jiang S Y, Frimmel H E, Zhu L Y, Xiong S F, Chen R S and Li X X. 2022b. Genesis of the Hebaoshan gold deposit in Fujian Province of Southeast China: Constraints from a combined fluid inclusion, HOCS-Pb-He-Ar isotope and geochronological study[J]. *Mineralium Deposita*, 57(1): 13-34.
- Mao J R, Li Z L and Ye H M. 2014. Mesozoic tectono-magmatic activities in South China: Retrospect and prospect[J]. *Science China: Earth Sciences*, 57(3): 2853-2877(in Chinese with English abstract).
- McIntire W L. 1963. Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(12): 1209-1264.
- Nadoll P, Angerer T, Mauk J L, French D and Walshe J. 2014. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 61: 1-32.
- Nadoll P, Mauk J L, Leveille R A and Koenig A E. 2015. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States[J]. *Mineralium Deposita*, 50(4): 493-515.
- Newberry N G, Peacor D R, Essene E J and Geissman J W. 1982. Silicon in magnetite: High resolution microanalysis of magnetite-ilmenite intergrowths[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(4): 334-340.
- Ni P, Pan J Y and Huang B. 2018. Geology, ore-forming fluid and genesis of the Qiucun gold deposit: Implication for mineral exploration at Dehua prospecting region, SE China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 195: 3-15.
- Peng H J, Hou L, Sun C, Zou H, Wang T R and Ma Z Z. 2021. Geochemistry of magnetite from the Hongniu-Hongshan Cu skarn deposit in Yunnan Province, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104237.
- Pope J, Brown K and McConchie D. 2005. Gold concentrations in springs at Waiotapu, New Zealand: Implications for precious metal deposition in geothermal systems[J]. *Econ. Geol.*, 100(4): 677-687.
- Qin X Y, Li W X, Cen T, Lü P L and Tao J H. 2017. Zircon U-Pb Geochronology of Zixi Guangze complexes in North Wuyishan region: Implications for temporal and spatial distribution and tectonic setting of the Indosinian magmatism in South China interior[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 41(4): 753-767(in Chinese with English abstract).
- Rubin J N and Kyle J R. 1997. Precious metal mineralogy in porphyry-, skarn-, and replacement-type ore deposits of the Ertsberg (Gunung Bijih) District, Irian Jaya, Indonesia[J]. *Econ. Geol.*, 92(5): 535-550.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M and Heinrich C A. 2003. Experimental determination of Au solubility in rhyolite melt and magnetite: Constraints on magmatic Au budgets[J]. *American Mineralogist*, 88(11-12): 1644-1651.
- Soloviev S G, Kryazhev S G and Dvurechenskaya S S. 2013. Geology, mineralization, stable isotope geochemistry, and fluid inclusion characteristics of the Novogodnee-Monto oxidized Au-(Cu) skarn and porphyry deposit, Polar Ural, Russia[J]. *Mineralium Deposita*, 48(5): 603-627.
- Sun X, Lin H, Fu Y, Li D, Hollings P, Yang T and Liu Z. 2017. Trace element geochemistry of magnetite from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its implications for the ore forming processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 91: 477-490.
- Takeo N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[R]. Research Center for Deep Geological Environments, 219.
- Tooth B, Brugger J I, Ciobanu C and Liu W. 2008. Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids[J]. *Geology*, 36(10): 815-818.
- Tooth B, Ciobanu C L, Green L, O' Neill B and Brugger J I. 2011. Bimelt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: An experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19): 5423-5443.
- Toplis M J and Corgne A. 2002. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1): 22-37.
- Van Baalen M R. 1993. Titanium mobility in metamorphic systems: A review[J]. *Chemical Geology*, 110(1): 233-249.
- Wechsler B A, Lindsley D H and Prewitt C T. 1984. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ( $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ ) [J]. *American Mineralogist*, 69(7-8): 754-770.
- Westendorp R W, Watkinson D H and Jonasson I R. 1991. Silicon-bearing zoned magnetite crystals and the evolution of hydrothermal fluids at the Ansil Cu-Zn mine, Rouyn-Noranda, Quebec[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 86(5): 1110-1114.
- Xing B, Mao J, Xiao X, Liu H, Yu L, Li H, Guo S, Li H and Huang W. 2022. Genesis of the Dingjiashan and Fengyan Zn-Pb polymetallic deposits in central Fujian, SE China: Evidence from magnetite geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 144: 104851.
- Xu H, Shen Z and Konishi H. 2014. Si-magnetite nano-precipitates in silicic magnetite from banded iron formation: Z-contrast imaging and ab initio study[J]. *American Mineralogist*, 99(11-12): 2196-2202.
- Yuan H X, Ni P, Chen H, Lv Z C, Yu X F, Bao T, Wang G-G, Hu R H and Du J W. 2021. Geology, fluid inclusion and H-O-S-Pb isotope constraint on the genesis of the Changxing gold deposit, Fujian, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 129: 103887.
- Zhang W F, Chen H Y, Wang Y F, Zhao L D and Lu W J. 2018. Mineral chemistry of magnetite from the Duotoushan deposit in the eastern Tianshan: Constraints on evolution of ore-forming fluids[J]. *Earth Science*, 30(5): 799-814(in Chinese with English abstract).
- Zhao J F, Wu X L, Chen J W, Liu W Y and Lu L. 2022. Zircon U-Pb age, geochemistry characteristic and its geological significance of

- igneous rock in Lijiafang gold deposit, Fujian[J]. Mineral Deposits, 41(2): 273-302(in Chinese with English abstract).
- Zhao W W and Zhou M F. 2015. 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, 65: 872-883.
- Zhou H, Sun X, Cook N J, Lin H, Fu Y, Zhong R and Brugger J. 2017. Nano- to micron-scale particulate gold hosted by magnetite: A product of gold scavenging by bismuth melts[J]. Econ. Geol., 112 (4): 993-1010.
- Zhou H, Wirth R, Gleeson S A, Schreiber A and Mayanna S. 2021. Three-dimensional and microstructural fingerprinting of gold nanoparticles at fluid-mineral interfaces[J]. American Mineralogist, 106(1): 97-104.
- Zhou Y Z and Huang X P. 2011. Geological features and cause analysis of the Lijiafang gold deposit in Taining County, Fujian Province[J]. Geology of Fujian, 30(2): 108-112(in Chinese with English abstract).
- 段超, 李延河, 毛景文, 王丛林, 杨秉阳, 侯可军, 王倩, 李伟. 2017. 宁芜和尚桥铁氧化物-磷灰石矿床(IOA)成矿过程研究: 来自磁铁矿 LA-ICP-MS 原位分析的证据[J]. 岩石学报, 33(11): 3471-3483.
- 范云虎, 陈世永. 2018. 福建泰宁曹家坊金矿地质特征及成因探讨[J]. 化工矿产地质, 40(4): 212-217.
- 李伟, 谢桂青, 朱乔乔, 郑先伟, 张志远, 韩颖霄. 2016a. 鄂东南程潮铁矿多世代叠加成矿作用: 磁铁矿证据[J]. 岩石学报, 32(2): 471-492.
- 李伟, 谢桂青, 张志远, 张兴康. 2016b. 流体包裹体和 C-H-O 同位素对湘中古台山金矿床成因制约[J]. 岩石学报, 32(11): 3489-3506.
- 毛建仁, 厉子龙, 叶海敏. 2014. 华南中生代构造-岩浆活动研究: 现状与前景[J]. 中国科学: 地球科学, 44(12): 2593-2617.
- 覃晓云, 李武显, 岑涛, 吕璞良, 陶继华. 2017. 北武夷资溪-光泽岩体锆石 U-Pb 年代学——对确定华南内陆印支期岩浆活动时空分布与形成环境的意义[J]. 大地构造与成矿学, 41(4): 753-767.
- 赵骏峰, 吴晓林, 陈镜文, 刘文元, 卢林. 2022. 福建李家坊金矿区火成岩岩体锆石 U-Pb 年龄、地球化学特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 41(2): 273-302.
- 张维峰, 陈华勇, 王云峰, 赵联党, 陆万俭. 2018. 东天山地区多头山铁铜矿床磁铁矿化学成分及其对成矿流体演化的指示[J]. 地球科学, 43(9): 2987-3000.
- 周延召, 黄新鹏. 2011. 福建泰宁李家坊金矿地质特征与成因分析[J]. 福建地质, 30(2): 108-112.
- 中化地质矿山总局福建地质勘察院. 2020. 福建省泰宁县李家坊矿区金矿勘查概况[R]. 内部资料.

#### 附中文参考文献

- 陈国建, 张伟波, 刘江涛. 2015. 福建省泰宁县何宝山金矿床长兴岩体锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 中国地质, 42 (2): 547-555.
- 陈梦婷. 2020. 闽北石城-崇安断裂带早中生代岩浆活动与金成矿作用[D]. 武汉: 中国地质大学. 19-39.