

基于第一性原理的 Si 掺杂磁铁矿稳定性研究

朱洪涛¹, 黎广荣^{1,2}, 方 诚³, 周义朋¹, 方志杰⁴, 赵 凯¹

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093; 3. 东华理工大学 理学院, 江西 南昌 330013; 4. 广西科技大学 微电子与材料工程学院, 广西 柳州 545005)

摘要: 磁铁矿中出现的杂质元素及其赋存形式具有很好的环境指示意义。Si 是磁铁矿中常见的杂质之一, 尽管 Si 与 Fe 在离子半径、化合价、置换能量效应等方面均存在较大差别, 但无论磁铁矿的原位成分数据还是湿法化学分析数据均表明, 磁铁矿中含有一定数量(热液环境中生成的磁铁矿晶体的 SiO₂ 的质量分数可达 6.19%) 的 Si。为探究 Si 在磁铁矿中是否能稳定存在及其具体存在位置, 在 VASP 中建立 Si 在磁铁矿中不同位置的模型, 然后利用密度泛函理论第一性原理计算 Si 在磁铁矿晶体中不同位置的形成能, 以此判断 Si 在磁铁矿晶体中的稳定性。结果表明, Si 替代磁铁矿八面体中心的 Fe 的掺杂形成能为 -4.13 eV, 替代四面体中心的 Fe 的掺杂形成能为 -3.85 eV。值得注意的是, 1 个磁铁矿原胞内 2 个 Fe³⁺ (四面体中心) 全部被 Si 替代的形成能为 -8.87 eV。从掺杂形成能的角度来看, Si 在磁铁矿四面体及八面体的中心位置均可存在, 但 Si 代替四面体中心位置的全部 Fe³⁺ 得到的结构最稳定。

关键词: 第一性原理; 磁铁矿; 硅掺杂; 形成能

中图分类号: P578.4⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)05-0673-06

Stability study on Si doped magnetite based on the first principles

ZHU Hong-tao¹, LI Guang-rong^{1,2}, FANG Cheng³, ZHOU Yi-peng¹, FANG Zhi-jie⁴ and ZHAO Kai¹

(1. State Key Laboratory of Uranium Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. State Key Laboratory of Metallogenic Mechanism of Endogenetic Metal Deposits, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. School of Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 4. School of Microelectronics and Materials Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545005, China)

Abstract: The impurity elements and their occurrence forms in magnetite have good environmental indication significance. Si is one of the common impurities in magnetite. Although there are great differences between Si and Fe in ionic radius, valency, energy effect of replacement and other aspects, both the in-situ composition data of magnetite and the wet chemical analysis data show that, magnetite contains a certain amount of Si (the mass fraction of SiO₂ of magnetite crystals generated in hydrothermal environment can reach 6.19%). In order to explore whether Si can statically exist in magnetite and its specific form, the first principles of density functional theory was used to calculate the formation energy of Si in different positions of magnetite crystal, and the stability of Si in magnetite crystal was studied. The results show that the doping formation energy of replacing octahedral Fe with Si in magnetite is -4.13 eV, and the doping formation energy of replacing Fe in the tetrahedron center is -3.85 eV. It is noteworthy

收稿日期: 2022-09-19; 接受日期: 2023-07-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金(2018ZDB40001); 江西省援疆项目(07); 国家自然科学基金(41402028, 11864005, 42072285)

作者简介: 朱洪涛(2000-), 男, 本科, 资源勘查工程专业; 通讯作者: 黎广荣(1979-), 男, 教授, 主要从事矿物学研究工作, E-mail: liguangrong0086@ecut.edu.cn。

that the formation energy of both the two Fe^{3+} (tetrahedron center) in a magnetite cell are replaced is -8.87 eV . From the perspective of doping formation energy, Si can exist in the center of tetrahedron and octahedron of magnetite, but the structure obtained by replacing all Fe^{3+} in the center of tetrahedron with Si is the most stable.

Key words: first principles; magnetite; silicon doping; forming energy

Fund support: Central Guiding Local Science and Technology Development Special Fund (2018ZDB40001); Jiangxi Province-Xinjiang Counterpart Support Project (07); National Natural Science Foundation of China (41402028, 1864005, 42072285)

磁铁矿 (Fe_3O_4) 是各类沉积矿床、岩浆矿床、热液矿床中最常见的副矿物之一,其晶体化学特征对矿产勘查和矿床成因的研究都具有重要的指示意义(靳树芳等, 2018)。磁铁矿属等轴晶系的复杂离子晶体,由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 O^{2-} 通过离子键作用构成。磁铁矿晶体中 O^{2-} 排列围成的空隙有两种类型,分别为正四面体空隙和正八面体空隙。正四面体空隙中只有 $1/2$ 的 Fe^{3+} ,正八面体空隙被剩下 $1/2$ 的 Fe^{3+} 和全部的 Fe^{2+} 所充填。在磁铁矿晶体结构中混入大量微量元素如 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{4+} 、 W^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 As^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等(赵振华等, 2019)。Dupuis 等(2011)指出,磁铁矿中的 Fe 可与 Mg、Cr、Ti 组成完全固溶体,与 Ni、Zn、Mn、Al 组成不完全固溶体,但却没有提到 Si。前人研究(林师整, 1982; 徐国风等, 1979; 黎广荣等, 2013; 董斌斌等, 2017a, 2017b)表明在磁铁矿中掺杂 Si 的现象非常普遍。磁铁矿中 Si^{4+} 的存在受环境制约明显,在约 300°C 水热环境中形成的磁铁矿中 SiO_2 质量分数可达 6.19%; 矽卡岩矿床中磁铁矿具有高 Si, 贫 Al、Ca

和 Mg 的特点; 正岩浆矿床磁铁矿样品中(例如与 Bushveld 超基性岩浆有关的磁铁矿) Si 含量通常低于电子探针的检测极限,但富含 Al、V 和 Ti。总体来看,岩浆成因的磁铁矿中 Al 和 Ti 等金属元素含量相对较高,而与水热成因有关的磁铁矿晶体中 Si 含量相对较高(Shiga, 1989; Shimazaki, 2008; Dupuis and Beaudoin, 2011; 孟伟一, 2020)。综合分析前人研究成果,有关 Si 在磁铁矿中的存在形式主要有两种认识(王筱明等, 1987; 董斌斌等, 2017a): ① 以显微-超显微硅酸盐包裹体混入磁铁矿之中。硅酸盐包裹体通常是矿物在结晶过程中捕获的岩浆熔体,即磁铁矿在早期岩浆熔体阶段捕获硅酸盐岩浆熔体包裹于自身晶体颗粒之中; ② 类质同像替换。杂质元素如 Si、Ca、Al、Ti、Mg 等在不同成矿环境中有着不同的含量,一般以类质同像方式进入磁铁矿的晶格中。

在正常尖晶石晶体结构(图 1)中 $1/2$ 的八面体空隙被 Fe^{3+} 充填, $1/8$ 的四面体空隙被 Fe^{2+} 充填,磁铁矿的晶体结构为反尖晶石结构,晶体中只有半数的 Fe^{3+} 充填全部的四面体空隙,剩下的 Fe^{3+} 和全部的

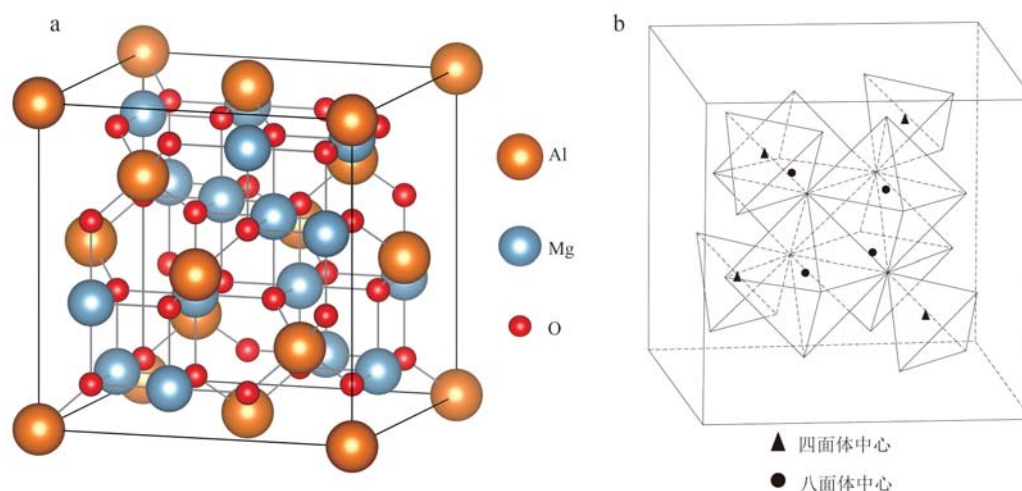


图 1 尖晶石晶体空间结构图(a)和多面体连接方式示意图(b)

Fig. 1 Schematic diagram of spinel crystal structure (a) and the connection mode of polyhedron in the structure (b)

Fe^{2+} 共同充填八面体空隙。这种现象不能运用一般情况下的晶体化学理论进行分析, 需要从晶体场理论考虑, 磁铁矿与正常尖晶石结构不同是因为 Fe^{2+} 的八面体择位能比 Fe^{3+} 的八面体择位能要高, 因此表现为 Fe^{2+} 对八面体空隙具有更高的亲和势, 更倾向进入八面体空隙之中, 从而使磁铁矿具反尖晶石结构 (Akimoto, 1954)。当前, Si 在磁铁矿中赋存状态的探究并不深入。在一般情况下 Si 在磁铁矿中只是作为微量杂质元素存在, 特别是在岩浆成因的磁铁矿晶体中 (胡浩等, 2014), 但对 Si 能否以类质同像的形式进入磁铁矿晶体的研究亦较少 (陈华勇等, 2015)。本文基于 Fe、O、Si 元素的化学性质并结合前人的研究成果 (Shiga, 1989; 黎广荣等, 2013; 董斌斌等, 2017a) 认为, Si 极有可能替代磁铁矿晶体中四面体和八面体中的 Fe, 因此设计了 4 个位置的掺杂模型, 通过密度泛函理论第一性原理计算的方法并综合已有成果, 从晶体形成能的角度研究了 Si 在磁铁矿中的赋存状态, 探讨了 Si 类质同像的晶格占位, 丰富磁铁矿掺杂离子的理论体系。

1 模型建立

使用 VASP 建立磁铁矿基本晶胞模型 (图 2) 并进行相关计算。VASP 是进行电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟的软件包, 是目前材料模拟

和计算物质科学研究流行的商用软件之一 (Kresse and Furthmüller, 1996)。磁铁矿基本模型建立后, 设计 4 个掺杂位置进行模拟试验, 即用 Si 分别替代磁铁矿晶体八面体中的 Fe (位置 1 及位置 2) 和磁铁矿晶体四面体中的 Fe (位置 3 及位置 4)。其中, 掺杂位置 1 为 1 个 Si 替换磁铁矿晶体中 1 个八面体中心的 Fe; 掺杂位置 2 为 2 个 Si 替换磁铁矿晶体两个八面体中心的 2 个 Fe; 掺杂位置 3 为 1 个 Si 替换磁铁矿晶体中 1 个四面体中心的 Fe; 掺杂位置 4 为 2 个 Si 替换磁铁矿晶体中 2 个四面体中心的 Fe (图 3)。

1.1 磁铁矿晶体模型

首先输入磁铁矿晶体结构参数并在 VESTA 中建立框架, 在磁铁矿晶胞框架中添加 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 O^{2-} , 设定离子基本参数和所处位置的原子坐标参数, 建立等轴晶系, 空间群为 $Fd3m$, 晶胞参数 $a=8.3861 \text{ \AA}$,

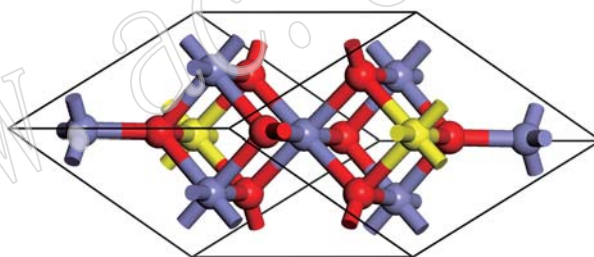


图 2 磁铁矿晶体原胞模型 (红色为氧原子, 蓝色为三价铁, 黄色为二价铁)

Fig. 2 Magnetite unite cell model (red one is oxygen atom, blue one is iron ion, and yellow one is ferrous ion)

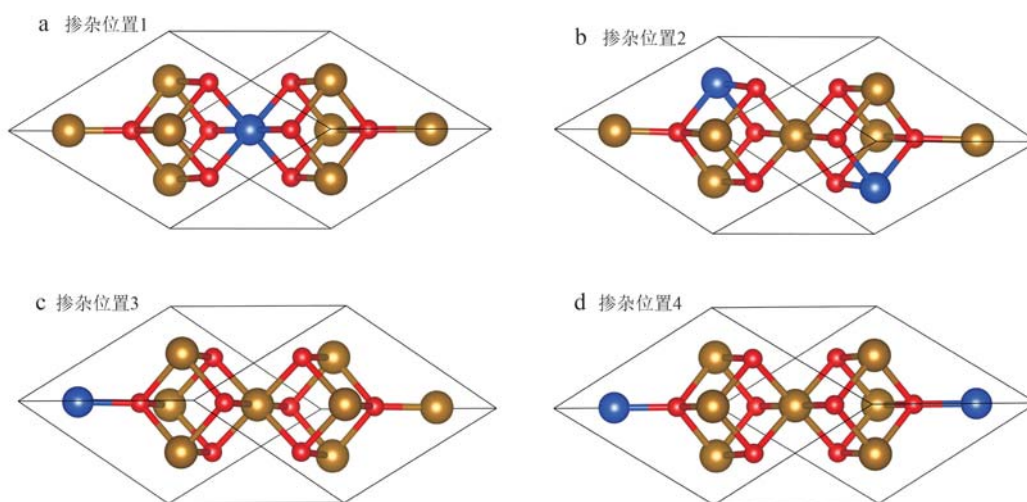


图 3 磁铁矿中 Si 的 4 个掺杂位置示意图 (蓝色为硅原子, 红色为氧原子, 黄色为铁原子)

Fig. 3 Four doping positions of Si in magnetite (the blue one is silicon atom, red one is oxygen atom, and the yellow one is iron atom)

晶面角 $\alpha=90^\circ$ 的磁铁矿晶胞。

1.2 掺杂模型

利用 QVASP 对磁铁矿晶胞进行优化和矫正,得到一个比较精确的磁铁矿晶体结构模型。QVASP 可以辅助处理 VASP 输入和输出,能够方便地按照使用者的使用目的生成输入文件和处理输出文件,能够极大的提高效率。此后的模拟都是以该模型为基础,用 Si 代替磁铁矿晶体结构模型四面体和八面体中的 Fe^{3+} , 然后对晶体进行优化。优化后可通过观察晶体结构和计算晶体掺杂形成能,判断掺杂后的物质能否稳定存在。提交晶胞优化的 INCAR 文件中的 ISIF=3,使晶体形态保持不变进行优化,最后进行收敛测试。在布里渊区中,使用平面波截断能 480 eV,采用 Monkhorst-Pack 方案选取 K 网格 $5\times 5\times 5$ 。

2 模拟结果与讨论

Si 替代磁铁矿晶体中的 Fe^{3+} 后是否稳定与形成能有直接关系(Zurek, 2016)。简单来说物质的形成能可以理解为 A 物质形成了 B 物质,而 B 物质的量子结构决定了 B 物质只能含有多少份的量子能。多余的能量不属于 B 物质,由于 B 物质已经把能量的载体全部占据了,只剩下没有载体的能量,以光能的形式扩散到空间中去。如果 A 物质形成 B 物质后, B 物质能量小于 A 物质能量,即形成能为负数,则 B 物质理论上可以稳定存在,反之则不稳定(莫曼等, 2019)。因此体系的形成能是判断有序结构体系稳定与否的重要依据之一。形成能是体系稳定性的量化,形成能越低,体系越稳定,形成能越高,掺杂就越不容易进行(Zurek, 2016)。其计算公式为:

$$\Delta E = E_1 - E_0 + n_1 \cdot \mu_1 - n_2 \cdot \mu_2 \quad (1)$$

其中, E_1 是替换后超原胞总能(eV), E_0 是原来的超原胞总能(eV),有无杂质时,超原胞的大小要一致, μ_1 是替换原子的化学势或原子能(eV), μ_2 是被替换原子的化学势或原子能(eV), n_1 是掺杂入超原胞的元素的原子个数, n_2 是从超原胞中拿出元素的原子个数。如果是替位掺杂: $n_1 = 1, n_2 = 1$, 表示从超原胞中拿出 1 个被替换原子,然后放入 1 个替换原子;如果是间隙掺杂: $n_1 = 1, n_2 = 0$, 则表示放入 1 个替换原子到超原胞,没有拿出被替换原子。

2.1 八面体中替代位置 1 和 2

对于八面体中替代位置 1 和 2, VASP 输出以下结果:

替代位置 1:

$$1F = -105.57595$$

$$E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = -105.57595$$

$$dE = 0.000000$$

$$\text{mag} = 22.0013$$

替代位置 2:

$$1F = -105.57610$$

$$E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = -105.57610$$

$$dE = 0.000000$$

$$\text{mag} = 22.0012$$

1F 为作用力, $E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4}$ 为新生成的 Si-Fe₃O₄ 超原胞的总能量, dE 为能量误差, mag 为总磁矩(下同)。位置 1 和 2 的模拟为 Si 替代磁铁矿八面体位置的 Fe^{3+} , 属于替位掺杂。由于只考虑低掺杂浓度(6.25%)对试验的影响,将 1 个 Si 替换 1 个 Fe^{3+} , 所以公式(1)中 $n_1 = 1, n_2 = 1$, 公式(1)变形为 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 1 \cdot \mu_{\text{Si}} - 1 \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}}$ 。掺杂形成能的大小能够反映原子替位掺杂的难易程度以及掺杂后体系的稳定性,使用化学势能代表原子能,于是形成能公式(1)可以变为:

$$\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{Fe}^{3+}} \quad (2)$$

其中, $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4}$ 表示 Si 单掺后的 Fe₃O₄ 经结构优化后得到的体系总能量(掺杂形成能)(eV), $E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4}$ 表示与掺杂体系大小相同的本征 Fe₃O₄ 优化后的总能量(eV), $E_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 表示初始原胞的总能量(eV), μ_{Si} 表示 Si 原子的能量(eV), $\mu_{\text{Fe}^{3+}}$ 表示被替换的 Fe^{3+} 能量(eV)。掺杂原子进入晶体晶胞后,由于原子性质的不同,不仅改变了原子的排列规则,还使晶格发生局部畸变,而局部畸变的大小又反映了掺杂的难易程度。通过查看优化后的 Si 替代磁铁矿晶体八面体的 Fe^{3+} 晶位, VASP 计算得到单个铁原子能量:

$$1F = -3.2532350$$

$$E_0 = -3.1436767$$

$$dE = -0.219117$$

$$\text{mag} = 4.0000$$

$$\mu_{\text{Fe}^{3+}} = -3.1436767$$

单个硅原子能量:

$$1F = -0.31693705$$

$$E_0 = -0.16267541$$

$$dE = -0.308523$$

$$\mu_{\text{Si}} = -0.16267541$$

未掺杂前的磁铁矿总能量:

$$\begin{aligned} 1F &= -104.42487 \\ dE &= 0.000000 \\ mag &= 24.0012 \\ E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} &= -104.42487 \end{aligned}$$

代入公式(2), 则替代位置 1 的 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = -4.13 \text{ eV}$, 替代位置 2 的 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = -4.13 \text{ eV}$ 。

替代位置 1 的化学式为 Fe_5SiO_8 , 替代位置 2 的化学式为 Fe_5SiO_8 。根据掺杂形成能的定义, 结合替代位置 1 和替代位置 2 的 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4}$ 小于 0 的结果, 从掺杂形成能来看这种物质是可能存在的, 即自然状态下 Si 掺杂磁铁矿晶体中八面体位置的 Fe^{3+} 是可能的。

2.2 四面体中替代位置 3 和 4

对于四面体中的位置 3 和位置 4, VASP 输出以下结果:

替代位置 3:

$$\begin{aligned} 1F &= -105.28554 \\ E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} &= -105.28554 \\ dE &= 0.000000 \\ mag &= 17.0774 \end{aligned}$$

替代位置 4:

$$\begin{aligned} 1F &= -107.33278 \\ E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} &= -107.33278 \\ dE &= 0.000000 \\ mag &= 15.9999 \end{aligned}$$

已计算出磁铁矿原胞总能量记为 $E_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (前面已得到 $E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -104.42487$)。替代位置 3 只考虑了将 1 个 Si 替换 1 个 Fe^{3+} , 所以 $n_1 = 1, n_2 = 1$, 公式(1)可以变形为 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 1 \cdot \mu_{\text{Si}} + 1 \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}}$ 。而替代位置 4 将 2 个 Si 替换 2 个 Fe^{3+} , 所以 $n_1 = 2, n_2 = 2$, 公式可以变形为 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 2 \cdot \mu_{\text{Si}} + 2 \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}}$ 。替代位置 3 的掺杂形成能为 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{Fe}^{3+}}$, 替代位置 4 的掺杂形成能为 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} - E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 2 \mu_{\text{Si}} - 2 \mu_{\text{Fe}^{3+}}$ 。代入相应数据, 得替代位置 3 的 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = -3.85 \text{ eV}$, 替代位置 4 的 $\Delta E_{\text{Si-Fe}_3\text{O}_4} = -8.87 \text{ eV}$, 对应的替代位置 3 的化学式为 Fe_5SiO_8 , 替代位置 4 的化学式为 Fe_2SiO_4 。

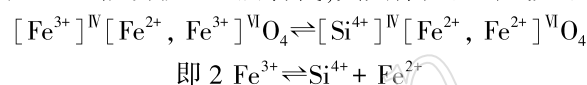
替代位置 3 和替代位置 4 的掺杂形成能小于 0, 指示自然环境中 Si 可以替代磁铁矿晶体四面体

Fe^{3+} , 并且稳定存在。

2.3 讨论

本模拟研究了 Si 掺杂 Fe_3O_4 的稳定性, 计算了 2 组(4 个掺杂位置) Si- Fe_3O_4 体系的掺杂形成能, 分别是 -4.13 eV 、 -4.13 eV 、 -3.85 eV 和 -8.87 eV 。

在不考虑其他因素的影响下, 限制 Si 掺杂浓度、本征缺陷等, 从计算结果来看, 理论上自然界中 4 种结构都可以存在。另外, 从晶体电价规则来看, 在替代位置 3 和 4 中 Si 可以取代四面体中心的 Fe^{3+} , 是因为 Si^{4+} 的离子半径小, 为了调节电价平衡, 在中心的 Fe^{3+} 可能会被 Fe^{2+} 所替代, 其具体反应公式如下:



Yagi 等(1974)从矿物晶体光学的角度对矿物单晶 X 射线实验数据进行分析, 认为 Si 在尖晶石相中几乎完全占据四面体的所有位置, 与本次模拟试验结果比较吻合。

3 结论

Si 在磁铁矿中可能以类质同像的方式替代晶格中的 Fe。在固定掺杂浓度影响的情况下, 替代位置 1、位置 2 和替代位置 3 计算表明, Fe-O 四面体中心的 Fe 被 Si 替代掺杂形成能为 -3.85 eV , Fe-O 八面体中心的 Fe 被 Si 替代掺杂形成能为 -4.13 eV , 指示两种掺杂结构均可以稳定存在, 八面体中心 Fe 替代掺杂更稳定。替换位置 4 在保持化学式为 Fe_2SiO_4 的情况下, 即 1 个磁铁矿原胞内 2 个四面体中心的 2 个 Fe^{3+} (四面体中心) 全部被替代的形成能为 -8.87 eV , 仅从掺杂形成能的角度来看, 这种结构比前三种都要稳定。

致谢 曲阜师范大学易文才教授提供了耐心指导, 在此表示衷心的感谢!

References

- Akimoto S. 1954. Thermo-magnetic study of ferromagnetic minerals contained in igneous rocks[J]. Journal of Geomagnetism and Geoelectricity, 6(1): 1~14.
- Chen Huayong and Han Jinsheng. 2015. Study of magnetite: Problems and future[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 34(4): 724~730(in Chinese with English abstract).

- Dong Binbin, Li Guangrong, Guo Fusheng, *et al.* 2017a. Recent progress on occurrence of silicon in magnetite: Crystal characteristics of magnetite from Yanmansu skarn-type iron deposit in Xinjiang Province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 23(2): 213~226(in Chinese with English abstract).
- Dong Binbin, Weng Qiang and Wang Hao. 2017b. Research status of isomorphism of impurities (Co, Si, Ga, Cu, Ni) in magnetite [J]. *West-China Exploration Engineering*, 29(6): 121~123(in Chinese with English abstract).
- Dupuis C and Beaudoin G. 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element finger printing of mineral deposit types[J]. *Mineralium Deposita*, 46(4): 319~335.
- Hu Hao, Duan Zhuang, Luo Yan, *et al.* 2014. Trace element systematics of magnetite from the Chengchao iron deposit in the Daye district: A laser ablation ICP-MS study and insights into ore genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1 292~1 306(in Chinese with English abstract).
- Jin Shufang. 2018. Geochemical Characteristics and Genesis of Pyrrhotite and Magnetite of the Jinchuan Cu-Ni Sulfide Deposit in Gansu Province[D]. Xi'an: Chang'an University (in Chinese with English abstract).
- Kresse G and Furthmüller J. 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Computational Materials Science*, 6: 15~50.
- Li Guangrong and Wu Changzhi. 2013. Recent advances in skarn forming models and the Yamansu skarn related deposits[J]. *Geological Journal of China Universities*, 19(3): 425~436(in Chinese with English abstract).
- Lin Shizheng. 1982. A contribution to the chemistry, origin and evolution of magnetite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2(3): 166~174 (in Chinese with English abstract).
- Meng Weiyi. 2020. Characteristics and Genesis of Magnetite in Fushan Iron Deposit, Shexian country, Hebei Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Mo Man, Zeng Jishu, He Hao, *et al.* 2019. The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped CuInO_2 [J]. *Acta Physica Sinica*, 68(10): 211~216 (in Chinese with English abstract).
- Shiga Y. 1989. Further study on silician magnetite[J]. *Mining Geolog*, 39: 305~309.
- Shimazaki H. 2008. On the occurrence of silician magnetites [J]. *Resource Geology*, 48(1): 23~29.
- Wang Xiaoming and Zhou Yunlian. 1987. Mossbauer studies of isomorphous substitution in natural magnetite[J]. *Journal of East China University of Technology(Natural Science)*, (3): 41~45(in Chinese with English abstract).
- Xu Guofeng and Shao Jieliang. 1979. Typomorphic characteristics of magnetite and its practical significance[J]. *Geology and Exploration*, 23(3): 30~37(in Chinese with English abstract).
- Yagi T, Marumo F and Akimoto S. 1974. Crystal structures of spinel polymorphs of Fe_2SiO_4 and Ni_2SiO_4 [J]. *American Mineralogist*, 59: 486~490.
- Zhao Zhenhua and Yan Shuang. 2019. Minerals and relevant metallogeny and exploration [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 31~68 (in Chinese with English abstract).
- Zurek E. 2016. Discovering new materials via a priori crystal structure prediction[J]. *Reviews in Computational Chemistry*, 29: 274~326.

附中文参考文献

- 陈华勇, 韩金生. 2015. 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*, 34(4): 724~730.
- 董斌斌, 黎广荣, 郭福生, 等. 2017a. 磁铁矿中硅的赋存状态研究进展: 兼论新疆雅满苏铁矿床中磁铁矿晶体化学特征[J]. *高校地质学报*, 23(2): 213~226.
- 董斌斌, 翁强, 汪浩. 2017b. 杂质 (Co, Si, Ca, Cu, Ni) 在磁铁矿中的类质同象研究现状[J]. *西部探矿工程*, 29(6): 121~123.
- 胡浩, 段壮, Luo Yan, 等. 2014. 鄂东程潮铁矿床磁铁矿的微量元素组成及其矿床成因意义[J]. *岩石学报*, 30(5): 1 292~1 306.
- 靳树芳. 2018. 甘肃金川铜镍硫化物矿床磁黄铁矿与磁铁矿地球化学特征及成因研究[D]. 西安: 长安大学.
- 黎广荣, 吴昌志. 2013. 矽卡岩成因模式研究进展——兼论新疆雅满苏铁矿的成因[J]. *高校地质学报*, 19(3): 425~436.
- 林师整. 1982. 磁铁矿矿物化学、成因及演化的探讨[J]. *矿物学报*, 2(3): 166~174.
- 孟维一. 2020. 河北涉县符山铁矿床中磁铁矿特征及成因[D]. 北京: 中国地质大学.
- 莫曼, 曾纪术, 何浩, 等. 2019. Be, Mg, Mn 掺杂 CuInO_2 形成能的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 68(10): 211~216.
- 王筱明, 周云莲. 1987. 天然磁铁矿类质同象替代的穆斯堡尔谱的研究[J]. *华东地质学院学报*, (3): 41~45.
- 徐国风, 邵洁涟. 1979. 磁铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *地质与勘探*, 23(3): 30~37.
- 赵振华, 严爽. 2019. 矿物——成矿与找矿[J]. *岩石学报*, 35(1): 31~68.