

# 胶东焦家金矿床中黄铁矿拉曼光谱特征及其成因指示意义

姚畅<sup>1</sup>, 宋昊<sup>1,2\*</sup>, 李圻<sup>1</sup>, 李娜<sup>1</sup>, 张刚阳<sup>1</sup>

1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059

2. 四川省地学核技术重点实验室, 四川 成都 610059

**摘要** 黄铁矿是金矿床中重要的载金矿物, 它和金矿的形成有着密切的关系, 通过对黄铁矿开展矿物学研究可以提供矿床成因和找矿勘查等有用信息, 所以对于金矿床中黄铁矿的研究具有重要的意义。拉曼光谱是对物质分子进行结构分析和定性鉴定的微区分析技术, 近年来大量用于矿物以及包裹体研究中, 而拉曼光谱在黄铁矿方面的应用前人主要在于黄铁矿载金性的研究, 以及高温高压下对黄铁矿的分析等等。将黄铁矿激光拉曼研究和地质岩相学观察方法相结合, 来进一步探究矿物形成环境及空间变化特征。选取胶东焦家金矿中的黄铁矿, 通过对不同深度和蚀变带上样品的拉曼光谱特征进行研究, 探讨黄铁矿拉曼特征峰的位移以及半高宽(FWHM)变化特征及其地质意义。测试结果表明, 黄铁矿  $A_g$  拉曼位移随深度变化呈现出正相关分布特征。矿化带内的黄铁矿样品的谱峰半高宽(中位数)主要集中在  $3.3\text{ cm}^{-1}$  附近。绢云岩化带半高宽主要在  $3.2\sim 5.5\text{ cm}^{-1}$ , 而钾化带黄铁矿样品则位于  $4.1\sim 8.4\text{ cm}^{-1}$  之间。由于处在矿化带和不同蚀变带上的黄铁矿半高宽值存在着变化, 暗示了不同蚀变带中黄铁矿结晶度和有序度存在差异。越靠近矿化带, 黄铁矿的半高宽值越低, 其结晶度较蚀变带高。整体样品结晶有序度的分布呈现出矿化带 > 绢云岩化带 > 钾化带的特征, 从浅部钾化带的黄铁矿到矿化带内的黄铁矿, 半高宽逐渐降低, 代表了结晶度持续变好、有序度不断地增加, 指示黄铁矿形成的温度逐渐降低。远离矿化带到深部钾化带, 半高宽逐渐升高, 结晶有序度降低, 暗示着矿物形成温度增高。整体拉曼位移和半高宽数据暗示着上下对称出现的蚀变带中黄铁矿结晶度以及形成温度以矿化带为中心上下也呈现出对称性, 这和岩相学上蚀变带的分布相吻合。因此, 拉曼光谱对于热液矿床中不同蚀变带中黄铁矿形成压力以及温度的定性研究提供了一种有效而快捷的测试手段。

**关键词** 拉曼光谱; 黄铁矿; 蚀变带; 胶东; 金矿

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2479-05

## 引言

胶东地区是世界第三大岩金成矿区、中国最大的金矿集中区, 累计探明黄金资源储量超过 4 500 t, 年黄金产量约占全国的四分之一, 其中黄铁矿是胶东地区金矿床中重要载金矿物, 它和金矿床的形成有着密切的关系<sup>[1]</sup>。因此人们对黄铁矿开展矿物学研究可以提供大量金矿成因和找矿信息<sup>[2]</sup>。正是因为黄铁矿和金矿之间存在紧密的联系, 这使得黄铁矿相较于其他矿物更有研究价值, 前人通常利用二次离子质谱(SIMS)、电子探针(EMPA)等手段对胶东地区黄铁矿含量和微量元素的测定<sup>[3-4]</sup>, 揭示了胶东地区黄铁矿的结构组分、

构造环境及成矿作用。然而这些研究主要集中于元素地球化学分析, 这些方法往往存在着研究成本较高, 测试时间长等缺点。然而拉曼光谱特征分析作为一种快捷, 高效的研究工具为胶东地区黄铁矿提供了新思路。前人研究表明<sup>[5-6]</sup>, 拉曼光谱是对物质分子进行结构分析和定性鉴定的微区分析技术, 该技术能够快速有效地从微观尺度揭示黄铁矿的结构, 并反演其生成的环境条件。因此将拉曼光谱和地质岩相学观察方法相结合来研究胶东焦家金矿床不同深度及其蚀变带的黄铁矿拉曼光谱学特征, 揭示其在不同深度下的矿物结晶环境, 试图将激光拉曼作为对该区域不同深度蚀变带矿物形成条件和矿床成因等研究的一种快捷、实用的定性地质工具。

收稿日期: 2019-07-20, 修订日期: 2019-11-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0601505), 国家自然科学基金项目(41503037)资助

作者简介: 姚畅, 1996年生, 成都理工大学地球科学学院硕士研究生 e-mail: 870992943@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: songhao2014@cdut.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 样品及矿床介绍

焦家金矿为蚀变岩型金矿,围岩主要由玲珑花岗岩构成,主要的矿石矿物为黄铁矿,并且显示出较为明显的蚀变分带以及显著的构造控矿等特征<sup>[7]</sup>。

矿化带受断裂构造带控制,最大走向长 1 160 m,平均 854 m;最大倾斜长 2 470 m,平均 1 591 m,本次所测样品主要深度在 1 000~2 000 m。矿化带呈似层状、大脉状等特点,产状与主断裂面基本一致,走向 30°,倾向北西,倾角在 15°~30°间变化。

矿区内围岩蚀变作用发育,主要有钾长石化、黄铁绢英岩化等,蚀变的强度和规模取决于断裂、裂隙的性质和矿液动力的强度。其特点是:蚀变作用延续时间长,各蚀变作用相互叠加,蚀变分带明显,各带之间为渐变关系,并且上下蚀变带以中部矿化带为中心,上下近似呈对称关系<sup>[7]</sup>。

本次研究样品来自焦家金矿区 88ZK05 钻孔,从中选取不同深度(蚀变带)的黄铁矿样品进行研究,黄铁矿样品新鲜,无风化。

### 1.2 仪器和方法

样品 Raman 光谱的测定在成都理工大学拉曼实验室由法国 HORIBA JOBIN YVON 公司生产的 LabRAM HR Evolution 激光共聚焦显微拉曼光谱仪检测,所采用的光谱分辨率为 0.65 cm<sup>-1</sup>;光谱仪焦距 800 mm,激光波长的 532 nm,50 倍 Leica 物镜,扫描范围在 200~1 000 cm<sup>-1</sup> 进行扫描。

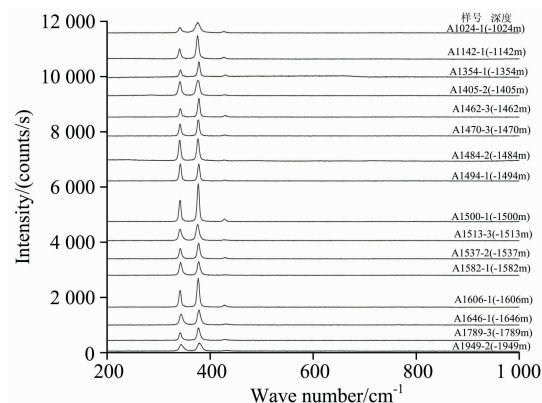


图 1 胶东焦家金矿不同深度黄铁矿拉曼光谱图  
Fig. 1 Raman spectra of pyrite from different depth in Jiaojia Gold Mine

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验现象

为研究该地区不同深度黄铁矿  $A_g$  位移变化,样品经激光拉曼仪器测试获得谱线之后,应用 fityk 软件进行扣除基线等处理后<sup>[8]</sup>,选取黄铁矿  $A_g$  位移中位数( $n=3$ )的样品谱线作出图 1,通过洛伦兹拟合之后获得各样品黄铁矿各散射峰的位移( $\Delta\nu_{1\sim3}/\text{cm}^{-1}$ )、强度( $I$ )和半高宽( $F/\text{cm}^{-1}$ )见表 1。同时结合采样深度和岩相学方法,本文对于胶东金矿不同蚀变带中黄铁矿光谱特征及其地质意义研究如下。

表 1 黄铁矿拉曼光谱数据  
Table 1 Raman spectrum data of pyrite

样号	深度/m	Fe-[S <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> 变形振动( $E_g$ )			Fe-[S <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> 伸缩振动( $A_g$ )			S-S 伸缩振动( $T_g$ )		
		$\Delta\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$I$	$F/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$I$	$F/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_1/\text{cm}^{-1}$	$I$	$F/\text{cm}^{-1}$
A1024-1	-1 024	342	196	5.7	377	293	9.6	427	44	7.8
A1142-1	-1 142	339	141	2.7	377	566	4.1	427	54	5.5
A1354-1	-1 354	342	262	4.5	379	297	3.4	429	54	5.2
A1405-2	-1 405	340	268	4.0	378	436	4.6	428	27	6.4
A1462-3	-1 462	341	198	3.1	379	532	3.1	429	58	5.7
A1470-3	-1 470	340	209	2.8	378	396	3.4	428	31	6.8
A1484-2	-1 484	340	519	3.0	378	501	3.6	427	19	2.8
A1494-1	-1 494	341	442	3.0	379	444	2.9	429	28	5.2
A1500-1	-1 500	340	456	2.7	379	1 018	2.8	428	96	5.1
A1513-3	-1 513	341	298	3.7	377	449	5.5	428	26	9.7
A1537-2	-1 537	341	229	3.0	379	430	4.3	429	40	7.0
A1582-1	-1 582	342	322	3.8	379	368	5.4	429	16	10.8
A1606-1	-1 606	342	489	3.2	378	792	3.4	428	73	6.4
A1646-1	-1 646	342	266	4.1	380	277	5.8	431	31	11.4
A1789-3	-1 789	341	150	2.5	379	302	5.8	429	37	8.1
A1949-2	-1 949	343	194	5.2	382	201	6.7	432	20	10.5

### 2.2 拉曼位移

表 1 是图 1 所对应的黄铁矿样品拉曼光谱特征数据总表。从图 1 和表 1 可以看出虽然不同深度上样品拉曼位移稍有所差别,通过和前人研究进行对比<sup>[9]</sup>,不同带上的样品均

指示出黄铁矿的 3 个主要特征峰( $\Delta\nu_1=343 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2=379 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_3=430 \text{ cm}^{-1}$ ),而 A1949 样品由岩相学研究表明,该样品与金矿化关系不明,故图 2—图 5 将其舍去。

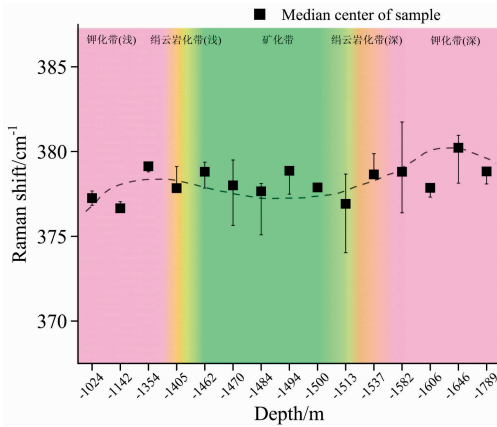


图 2 黄铁矿  $A_g$  位移中位数箱线图 (深度)

Fig. 2 Depth dependences of frequencies of the Raman mode  $A_g$  of the  $FeS_2$  pyrite

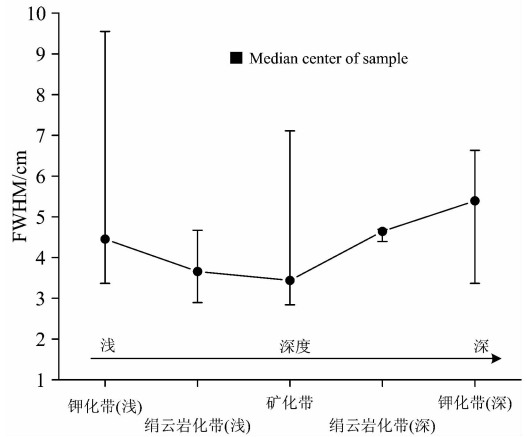


图 5 黄铁矿  $A_g$  峰拉曼半高宽位移箱线图 (蚀变带)

Fig. 5 Alteration zone dependences of widths (FWHM) of the Raman mode  $A_g$  of the  $FeS_2$  pyrite

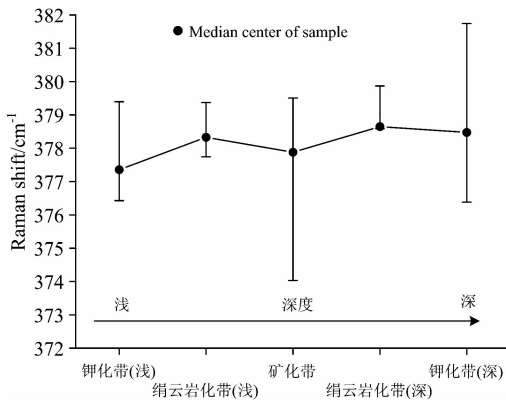


图 3 黄铁矿  $A_g$  位移中位数箱线图 (蚀变带)

Fig. 3 Alteration zones of dependences of frequencies of the Raman mode  $A_g$  of the  $FeS_2$  pyrite

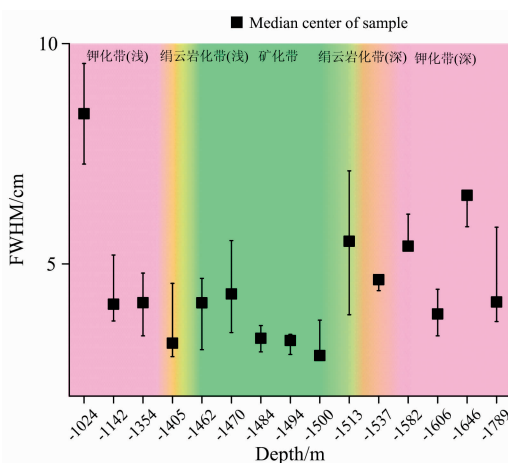


图 4 黄铁矿  $A_g$  峰拉曼半高宽位移箱线图

Fig. 4 Depth dependences of widths (FWHM) of the Raman mode  $A_g$  of the  $FeS_2$  pyrite

一般样品所承受的地质压力来源主要分为垂向的上覆静岩压力、静水压力和水平的构造附加压力，但通过对样品薄片岩相学观察，并未从该地区样品中发现水平矿化带和岩石受到的水力压裂等明显的强静水压力现象，此外前人研究认为造山型金矿成矿流体压力近似于静岩压力<sup>[10]</sup>，因此可暂时忽略静水压力影响。通过岩相学观察样品，认为该区域样品压力来源主要为上覆静岩压力，由于本文所研究样品周围的岩石岩性一致、密度近于相同，因此深度是影响静岩压力变化的最重要因素<sup>[11]</sup>，所以当深度不断地加深，样品所受压力也随之增大，从而导致拉曼位移的逐渐增加<sup>[12-13]</sup>。从图 2 箱线图可以看出，样品  $A_g$  拉曼位移和深度两者呈现出正相关关系，但是其整体相关性及其拟合度较弱，钾化带和绢云岩化带过渡位置样品拉曼位移值偏离拟合线较大。由于受到该地区构造附加压力的叠加影响，蚀变带过渡区域中某些构造作用力使得该位置上矿物的形成压力发生改变，在一定程度上增大或抵消了上覆静岩压力所带来的影响，使得样品所受的总压力值出现波动，导致某些样品  $A_g$  位移值偏离主拟合线(图 2)。

若按不同蚀变带分布来进行观察(图 3)，仍可以看出位移和蚀变带随深度加深仍呈现出正相关的关系，综上表明整个深度中静岩压力为主要的压力，指示着随着深度的不断地增加，矿物形成时承受的静岩压力持续增加，从而促使黄铁矿  $A_g$  位移在图 3 中逐渐地增大。

但图 3 在整体位移和深度呈现出正相关的趋势下，矿化带位置区域拉曼  $A_g$  位移出现了明显的下降，结合岩相学观察表明这很可能指示着构造运动产生的局部拉张可降低流体压力，一定程度上抵消了部分上覆静岩压力，导致总压力值有所降低，拉曼  $A_g$  位移有所下降。但随后  $A_g$  位移值又回到上升趋势，这表明流体压力减弱，上覆静岩压力再次成为主要影响压力。同时可以发现矿体两侧绢云岩化带位移均高于两端钾化带，这暗示着上下绢云岩化带样品形成压力可能较钾化带要大。

图 3 整体图像上呈现出左低右高倾斜对称的“海鸥图”，

位移值在图中总体呈上升趋势原因是受上覆静岩压力影响所致, 上文已述。并且位移值大致以矿化带为中心, 左右两边蚀变带对称, 这和岩相学中矿化带和两侧蚀变带所形成的空间对称关系(图 2)相吻合。同时若剔除静岩压力影响, 上下所对应蚀变带位移值大致对称相等, 暗示着上下相同种类蚀变带的形成压力大体相似, 这也与地质事实相吻合。

### 2.3 FWHM

据前人研究表明<sup>[14]</sup>, 黄铁矿在  $379\text{ cm}^{-1}$  附近的特征拉曼位移可以有效地揭示黄铁矿的结晶度和有序度, 并且如果其半高宽越小, 说明黄铁矿的有序和结晶度越高。

通过图 4 观察不同深度蚀变带的黄铁矿  $379\text{ cm}^{-1}$  附近峰的半高宽(FWHM), 可以从箱线图上看出, 位于矿化带内样品的黄铁矿的半高宽(取自箱线图中位数分布)主要集中在  $3.3\text{ cm}^{-1}$  附近, 中心矿化区域半高宽值波动较小。两侧绢云岩化带半高宽主要在  $3.2\sim 5.5\text{ cm}^{-1}$ , 而钾化带黄铁矿样品则位于  $4.1\sim 8.4\text{ cm}^{-1}$  之间, 从图中可以看出其波动较明显。并且结合图 5 看出从远离矿体的钾化带到绢云岩化带再到矿化带内, 半高宽值有着大致降低趋势, 表明黄铁矿结晶度以及有序度总体增高。矿体之下随着深度继续变深, 远离矿化带进入蚀变带, 黄铁矿的半高宽值(FWHM)又开始增大, 指示了结晶度和有序度降低。

对于同一种矿物而言, 有序度反映着矿物的不同结构和结晶状态, 伴随着有序度的不同, 矿物的形成温度以及形成环境会随之发生变化。从浅部钾化带到矿化带内的黄铁矿, 半高宽逐渐降低, 晶体内部排列逐渐向有序转变, 暗示着矿物形成温度逐渐降低, 而逐渐远离矿化带到深部钾化带的黄铁矿, 半高宽升高, 有序不断地无序化, 暗示着结晶程度较差, 矿物形成温度较高<sup>[15]</sup>。这和我们所测的流体包裹体温度数据结果相一致, 同时也和前人的研究成果吻合<sup>[16]</sup>。

若按不同蚀变带分布来进行观察(图 5), 我们发现不同

蚀变样品的谱峰半高宽也以矿化带为中心在两边大致呈现出左右对称的关系, 这和岩相学中矿化带和两侧蚀变带所形成的对称关系相吻合。同时可以发现深部钾化带和绢云岩化带半高宽值都分别要略高于浅部钾化带和绢云岩化带, 暗示深部蚀变带温度高于浅部蚀变带。这是由于各个蚀变带受地热梯度影响下不同深部温度增加程度影响不同所致, 当蚀变带深度越深, 所在位置地热梯度导致的温度升高越明显。因此位于深部的绢云岩化带和钾化带形成温度会略高于浅部蚀变带。

## 3 结 论

(1) 黄铁矿局部拉曼  $A_g$  位移表明, 受矿化带或矿化带附近蚀变带构造作用力影响, 使得矿化带中黄铁矿形成压力发生改变, 导致矿化带拉曼位移向低频略有偏移。

(2) 黄铁矿整体拉曼  $A_g$  位移仍可显现出, 在不同深度的变化趋势。随着深度越大, 拉曼  $A_g$  位移不断地增加, 指示了位移和深度呈正相关。

(3) 拉曼位移以矿化带为中心整体呈现出对称分布, 这和蚀变带空间分布关系相吻合。若不考虑上覆静岩压力, 暗示着上下同类蚀变带形成压力相似。

(4) 拉曼散射峰的半高宽(FWHM)特征指示, 该区域黄铁矿结晶有序度对应着不同蚀变带, 并呈现出近似对称的分布特征。从矿化带中的黄铁矿到上下两侧绢云岩化带和钾化带黄铁矿样品的结晶度和有序度越来越低, 黄铁矿形成的温度逐渐升高。

(5) 拉曼光谱学研究对于热液金矿床中黄铁矿的形成环境是一种有效的测试方法和研究手段。

## References

- [1] Fan H R, Zhai M G, Xie Y H, et al. Mineralium Deposita, 2003, 38(6): 739.
- [2] GAO Zhen-min, YANG Zhu-sen, LI Hong-yang, et al(高振敏, 杨竹森, 李红阳, 等). Geological Journal of China Universities(高校地质学报), 2000, 6(2): 156.
- [3] Mills S E, Tomkins A G, Weinberg R F, et al. Ore Geology Reviews, 2015, 71: 150.
- [4] Li X C, Fan H R, Santosh M, et al. Ore Geology Reviews, 2013, 53: 403.
- [5] Yoshida A, Kaburagi Y, Hishiyama Y. Carbon, 2006, 44(11): 2333.
- [6] Nestler K, Dietrich D, Witke K, et al. Journal of Molecular Structure, 2003, 661-662(none): 357.
- [7] BAO Zhong-yi, YANG Li-xin, TAN Jian-gang, et al(鲍中义, 杨立新, 谭建刚, 等). Shandong Land and Resources(山东国土资源), 2011, 27(10): 16.
- [8] Wojdyr M. Journal of Applied Crystallography, 2010, 43: 1126.
- [9] Kleppe A K, Jephcoat A P, Smyth J R. Physics and Chemistry of Minerals, 2006, 32(10): 700.
- [10] Kerrich R, Goldfarb R, Groves D, et al. Science in China Series D Earth Sciences, 2000, 43: 1.
- [11] SHA Xi, MA Rui, LIU Zheng-hong, et al(沙茜, 马瑞, 刘正宏, 等). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2010, 30(4): 43.
- [12] LÜ Gu-xian, LIN Wen-wei, GUO Tao, et al(吕古贤, 林文蔚, 郭涛, 等). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2001, 8(4): 253.
- [13] QIN Shan(秦善). Structural Mineralogy(结构矿物学). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2011. 35.
- [14] Morga R, Jelonek I, Kruszewska K. International Journal of Coal Geology, 2014, 134-135: 17.
- [15] LIU Shan-qi, LI Yong-bing, SHI Yao-lin(刘善琪, 李永兵, 石耀霖). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2018, 34(6): 1813.

[16] FAN Hong-rui, et al(范宏瑞, 等). 17th Annual Academic Conference of the Chinese Society of Mineral Petrology and Geochemistry(中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会), 2019.

## Micro Raman Spectral Characteristics and Implication of Pyrite in the Jiaojia Gold Deposit, Jiaodong Area, Shandong Province, China

YAO Chang<sup>1</sup>, SONG Hao<sup>1, 2\*</sup>, LI Qi<sup>1</sup>, LI Na<sup>1</sup>, ZHANG Gang-yang<sup>1</sup>

1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. Key Laboratory of Nuclear Techniques in Geosciences of Sichuan Province, Chengdu 610059, China

**Abstract** Pyrite is one of the most common metallic minerals in gold deposits. It not only has a close relationship with the gold mineralization, but also serves as the main gold-carrier. Therefore, pyrite can provide much information for growth and forming of gold. However, previous scholars study the pyrite in gold deposits by a series of geochemistry methods, such as EPMA or SIMS, to quantify the gold content and trace elements. Nevertheless, these methods are not only highly expensive but also time-consuming. Therefore, we need an efficient and reliable technology. Raman spectroscopy, more convenient and reliable, is used in materials science to identify molecules and study chemical bonding and intramolecular bonds. So, it might be regarded as an effective geological tool. Therefore, we will study the formation and structure of pyrite in different alteration zones by Raman spectrum and petrography in this paper. The Jiaojia gold deposit is located in Jiaodong area, the most important gold resources in China currently. Jiaojia gold mine is a typical altered rock type deposit, with the prominent alteration zonation and structural ore-control characteristics. The wall rock is the Linglong granite and pyrite is the main ore minerals. The wall rock alteration along the fault zone in the mining area, and the wall rock alterations are mainly composed of K-feldsparization, sericitization, pyritization. By studying the Raman spectral peak data of samples in different depths and alteration zones, we discuss the Raman shift and the half height width (FWHM) of the characteristic peak of pyrite including their geological significance. Analyzing result shows that though the Raman shift of Ag has some deviation in transforming part of different alterations, it has an obviously positive correlation with the depth roughly. Pyrite in the ore body and sericitization-zone FWHM value (median) are mainly concentrated in 3.3, 3.2~5.5  $\text{cm}^{-1}$  respectively. In the K-feldspathization-halo which is located away from the ore body, FWHM value (median) is concentrated in 4.1~8.4  $\text{cm}^{-1}$ . We can find that the FWHM declines from K-feldspathization-halo (shallow depth) to ore body firstly, then it increases gradually to K-feldspathization-halo (deep depth). We deem that from the K-feldspathization-halo to the ore body, the crystallinity and order degree of pyrite are becoming higher and higher, and the pyrite in K-feldspathization-halo has a trend to change into low crystallinity and disorder. On the other hand, it implicates that the pyrite in different alteration zones various forming temperature. So, it is not difficult to find that the pyrite in alteration zones is forming at a higher temperature with the low crystalline degree. Pyrite in the ore body are forming at a lower temperature with the high crystalline degree. This phenomenon agrees well with the petrographic study previously. In addition, we also assume that the formation temperature of pyrite for various depths is distributed symmetrically. It fits roughly to the distribution of alteration zones.

**Keywords** Raman spectra; Pyrite; Alteration zones; Jiaodong; Gold deposits

(Received Jul. 20, 2019; accepted Nov. 5, 2019)

\* Corresponding author