

湖南白云铺金矿含砷黄铁矿和毒砂环带的原位拉曼光谱研究

高尚^{1,2}, 黄菲^{2*}, 刘佳³, 苏丽敏⁴, 王伟¹

1. 石家庄铁道大学省部共建交通工程结构力学行为与系统安全国家重点实验室, 河北省金属矿山安全高效开采技术创新中心, 河北 石家庄 050043
2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819
3. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
4. 河北省地质矿产勘查开发局第六地质大队, 河北 石家庄 050081

摘要 含砷黄铁矿、毒砂是金矿床中重要的载金矿物, 常发育多阶段生长环带结构, 可为认识矿床成因和矿床形成过程提供大量信息。前人对含砷黄铁矿、毒砂环带结构的形貌、成分演化等研究较为充分, 但未见系统的原位拉曼光谱特征相关报道。同时, 不同环带拉曼谱峰偏移规律的研究也可为认识含砷黄铁矿、毒砂内部不可见金的赋存状态提供一定参考。电子探针结果显示, 含砷黄铁矿由内核到外环带(Py1→Py2→Py3), S和Fe含量先减少后增加, As先增加后减少(Py2中砷含量可达10.86%)。Au含量与As的变化呈典型正相关, 最多可达0.14%。毒砂由内核到环带(Apy1→Apy2), S和Fe含量减少, As相对增加。原位拉曼分析显示, 含砷黄铁矿不同环带均主要显示三个拉曼峰, 分别对应于黄铁矿的Fe-[S₂]²⁻变形振动峰(E_g)、Fe-[S₂]²⁻伸缩振动峰(A_g)和S-S伸缩振动峰(T_g)。内核Py1的拉曼位移集中在345.8~346.9, 382.0~382.9和434.6~434.8 cm⁻¹; 中间环带Py2为331.9~338.7, 359.2~365.4和404.3~414.2 cm⁻¹; 外环带Py3为343.0~344.9, 375.5~378.3和417.3~431.5 cm⁻¹。Py2的拉曼位移相对于Py1和Py3显著向低频偏移, 偏移量3.1~27.2 cm⁻¹。分析认为黄铁矿拉曼位移的偏移主要与As、Au离子的替代作用有关。含砷黄铁矿中不可见金可能以化学结合态形式进入晶格中, 引起化学键力常数和折合质量的变化, 导致拉曼谱峰振动频率变小, 向低频偏移。毒砂主要发育六个拉曼峰, 分别集中于136.2~139.8, 174.8~179.4, 198.9~200.7, 307.0~314.2, 338.5~343.9和407.8~410.5 cm⁻¹, 与RUEFF数据库中R050071样品以及相关文献报道的数据相似。此外, Apy2的拉曼位移相对于Apy1略向低频偏移, 偏移量0.7~5.4 cm⁻¹, 认为毒砂拉曼位移的变化主要与As离子类质同象置换S离子引起的振动偏移有关。白云铺含砷黄铁矿、毒砂环带结构中原位拉曼光谱特征的研究, 为不同成分黄铁矿、毒砂矿物的鉴定提供了丰富的拉曼谱学数据, 为揭示不同环带拉曼谱峰的偏移规律, 探讨不可见金的赋存形式提供了重要参考。

关键词 含砷黄铁矿; 毒砂; 生长环带; 原位拉曼光谱; 频率偏移

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2525-06

引言

含砷黄铁矿、毒砂等硫化物是多种类型金矿床中重要的载金矿物, 能提供大量矿床成因信息和找矿信息^[1-3]。部分学者曾表征过典型黄铁矿、毒砂样品的拉曼位移特征, 并研

究了温度、压力条件对黄铁矿拉曼位移的影响^[4-5]。金矿床中含砷黄铁矿、毒砂常发育多阶段生长环带结构, 前人通过扫描电镜、电子探针、激光原位等离子质谱、纳米离子探针等手段, 对含砷黄铁矿、毒砂环带结构的形貌和成分演化特征研究较为充分^[6-8], 但未见系统的原位拉曼光谱特征的相关报道。

收稿日期: 2019-07-13, **修订日期:** 2019-11-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41172047, 41272062), 河北省自然科学基金青年项目(D2019210272), 河北省交通工程结构力学行为演变与控制重点实验室开放课题(STKF201713), 省部共建交通工程结构力学行为与系统安全国家重点实验室自主课题(ZZ2020-23)资助

作者简介: 高尚, 女, 1989年生, 石家庄铁道大学地质工程系讲师 e-mail: gaoshang825@163.com

* 通讯联系人 e-mail: huangfei@mail.neu.edu.cn

此外,金矿床中金的赋存状态一般有可见金和不可见金两种形式。随着现代微区测试技术的应用和发展,目前在微米尺度下对裂隙金、包体金等显微可见金的赋存特征研究已较为成熟^[9-10]。而关于不可见金的赋存形式仍存在较大争议,主要提出了:(1)亚微米至纳米级(0.144~200 nm)的颗粒金^[11];以及(2)晶格金形式(又称化学结合态金或固溶体金)^[12]。其中,纳米金颗粒被认为可以物理或化学吸附作用附着于黄铁矿的晶格位错或晶隙中,而晶格金被认为主要以类质同象置换的方式进入黄铁矿中^[13]。以类质同象置换方式进入黄铁矿晶格中的不可见金必然引起矿物晶体结构、晶格参数和化学键的变化,从而影响晶格振动模式,改变矿物的拉曼谱峰特征,然而目前该方面研究还较为薄弱。

因此,为进一步认识湖南白云铺金矿中含砷黄铁矿和毒砂的拉曼光谱特征,本研究利用电子探针观测含砷黄铁矿、毒砂环带结构的微观形貌和成分演化特征,并通过原位拉曼光谱研究其不同环带的拉曼位移,分析谱峰偏移规律,为不同成分黄铁矿、毒砂矿物的鉴定提供丰富的拉曼谱学数据,为探讨不可见金的赋存形式提供一定借鉴。

1 实验部分

样品取自于湖南省新邵县白云铺金矿体中,选取含有含砷黄铁矿和毒砂的金矿石样品制成探针片。利用东北大学资源与土木工程学院日本 OLYMPUS BX51 光学显微镜进行系统观察,并圈定出含砷黄铁矿和毒砂颗粒。经干燥、喷碳后,利用东北大学分析测试中心德国蔡司 Ultra Plus 型场发射扫描电镜观察含砷黄铁矿、毒砂环带结构的微观形貌,利用配置的能谱仪进行元素面扫分析。

利用中科院矿床地球化学国家重点实验室日本岛津 EP-MA-1600 型电子探针,分析两种矿物不同环带区域的主、微量元素组成。测试条件:斑斑 10 μm ,电流 10 nA,加速电压 25 kV,标样来自美国国家标准局。

利用中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析室德国布鲁克 Senterra R200L 激光拉曼光谱仪进行原位拉曼光谱测试。测试参数:激发光波长 532 nm,分辨率 3~5 cm^{-1} ,测量范围 45~1 550 cm^{-1} ,积分时间 10 s,积分次数 5,光圈 50 \times 1 000 μm ,激光功率 20 mW。实验数据通过 Origin 软件作出相应的拉曼谱峰图。

2 结果与讨论

2.1 含砷黄铁矿和毒砂产状

白云铺金矿石中黄铁矿主要呈半自形、他形粒状结构,粒度大小不一。BSE 图像显示黄铁矿颗粒亮度不均匀,根据不同环带亮度差异,由内到外划分为 Py1, Py2 和 Py3 三个世代。其中,内核 Py1 亮度较暗,且孔隙发育,代表早期阶段产物。中间环带 Py2 亮度较高。最外侧 Py3 宽度较窄,仅有 10~60 μm ,亮度相对于 Py2 又有所降低,较为致密[图 1(a-c)]。部分含砷黄铁矿颗粒中未见内核 Py1,仅发育 Py2 和 Py3 两个世代[图 1(d-f)]。能谱元素面扫结果显示,黄

铁环带结构的形成主要是由于 As 和 S 含量的差异。同时,含砷黄铁矿中 Au 元素分布较为均匀,未呈现典型环带状,也未发现不均匀的亮点[图 1(j)]。

毒砂一般呈长柱状、矛头状或针状晶体形貌,横切面出现菱形、长方形或三角形等多种形态。BSE 图像显示,部分毒砂内外亮度明显不同,主要发育两层环带结构:内核 Apy1 一般不具有典型晶形,且亮度较暗;外环带 Apy2 亮度明显增加,且与内核接触边界曲折复杂[图 1(g-i)]。

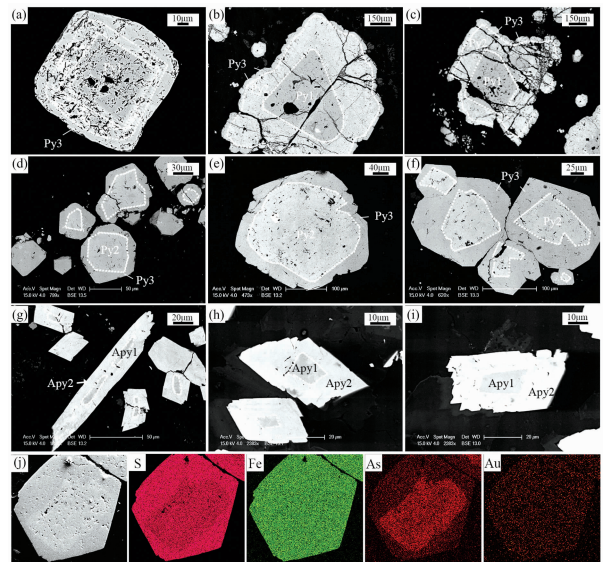


图 1 含砷黄铁矿和毒砂环带结构的 BSE 图像和元素面扫图

Fig. 1 BSE images and element mappings of zoned arsenian pyrite and arsenopyrite

2.2 成分分析

含砷黄铁矿和毒砂的电子探针数据如表 1 所示。由表可知,含砷黄铁矿不同环带的 S, Fe 和 As 含量具有显著差异。内核 Py1 中 S 介于 51.98%~53.09%,均值 52.42%,Fe 介于 45.52%~46.51%,均值 46.09%,As 介于 0.11%~0.81%,均值 0.51%;Py2 中 S 介于 45.89%~46.92%,均值 46.47%,Fe 介于 44.31%~45.00%,均值 44.56%,As 介于 9.13%~10.86%,均值 9.89%;Py3 中 S 介于 49.54%~51.95%,均值 51.09%,Fe 介于 44.66%~46.34%,均值 45.77%,As 介于 3.17%~5.26%,均值 3.83%。由内核到外环带(Py1 \rightarrow Py2 \rightarrow Py3),含砷黄铁矿的 S 和 Fe 含量均先减少后增加,相对应的 As 含量先增加后减少,在 Py2 中最多可达 10.86%。此外,黄铁矿不同环带的 Au 含量也有所变化,与 As 含量变化趋势呈正相关,在 Py2 中较为富集,最多可达 0.14%。

毒砂内核 Apy1 的 S 介于 29.40%~31.39%,均值 30.43%,Fe 介于 38.20%~38.72%,均值 38.42%,As 介于 29.34%~31.56%,均值 30.56%;外环带 Apy2 中 S 介于 22.85%~24.95%,均值 23.62%,Fe 介于 35.78%~36.31%,均值 36.10%,As 介于 38.91%~40.15%,均值 39.72%。由此可见,由 Apy1 \rightarrow Apy2, S 和 Fe 含量显著减少,As 含量有所增加,其他微量元素如 Au, Co 和 Ni 等无

表 1 含砷黄铁矿和毒砂不同环带区域的电子探针分析结果 (Wt%)

Table 1 Chemical compositions for layered zones in arsenian pyrite and arsenopyrite determined by EPMA (Wt%)

序号	编号	矿物名称	S	Fe	As	Sb	Ni	Au	Ag	Zn	Co	Total
1	g7-1-1	含砷黄铁矿 Py1	53.09	46.24	0.11	0.01	0.00	0.07	0.01	0.02	0.08	99.63
2	g7-2-2	含砷黄铁矿 Py1	52.20	46.51	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	99.59
3	g7-3-1	含砷黄铁矿 Py1	51.98	45.52	0.61	0.00	0.08	0.00	0.01	0.01	0.05	98.27
4	Average	含砷黄铁矿 Py1	52.42	46.09	0.51	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.06	99.16
5	g7-1-2	含砷黄铁矿 Py2	46.92	44.37	9.13	0.00	0.00	0.14	0.03	0.00	0.01	100.59
6	g8-1-2	含砷黄铁矿 Py2	46.61	44.31	10.86	0.00	0.01	0.08	0.02	0.02	0.01	101.92
7	g8-2-1	含砷黄铁矿 Py2	45.89	45.00	9.67	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	0.03	100.68
8	Average	含砷黄铁矿 Py2	46.47	44.56	9.89	0.00	0.01	0.09	0.02	0.01	0.02	101.06
9	g7-1-3	含砷黄铁矿 Py3	49.54	46.34	5.26	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.02	101.25
10	g7-1-4	含砷黄铁矿 Py3	51.95	46.02	3.36	0.00	0.05	0.01	0.05	0.01	0.06	101.49
11	g7-2-4	含砷黄铁矿 Py3	51.67	45.50	3.17	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	100.38
12	g7-3-3	含砷黄铁矿 Py3	51.15	44.66	3.74	0.06	0.00	0.06	0.00	0.00	0.01	99.68
13	g8-1-3	含砷黄铁矿 Py3	50.61	46.03	3.78	0.10	0.02	0.14	0.02	0.01	0.00	100.70
14	g8-2-2	含砷黄铁矿 Py3	51.59	46.09	3.68	0.00	0.01	0.04	0.02	0.00	0.01	101.43
15	Average	含砷黄铁矿 Py3	51.09	45.77	3.83	0.03	0.01	0.06	0.02	0.01	0.02	100.82
16	g9-3-3	毒砂内核 Apy1	30.49	38.33	30.79	0.00	0.03	0.07	0.00	0.01	0.02	99.72
17	g9-3-7	毒砂内核 Apy1	29.40	38.20	31.56	0.00	0.07	0.01	0.04	0.00	0.06	99.34
18	g9-4-1	毒砂内核 Apy1	31.39	38.72	29.34	0.00	0.02	0.06	0.00	0.02	0.02	99.57
19	Average	毒砂环带 Apy1	30.43	38.42	30.56	0.00	0.04	0.05	0.01	0.01	0.03	99.54
20	g9-3-4	毒砂环带 Apy2	23.07	36.31	40.15	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	99.63
21	g9-3-8	毒砂环带 Apy2	22.85	35.78	40.09	0.00	0.01	0.04	0.02	0.03	0.04	98.84
22	g9-4-2	毒砂环带 Apy2	24.95	36.20	38.91	0.00	0.10	0.07	0.00	0.00	0.09	100.31
23	Average	毒砂环带 Apy2	23.62	36.10	39.72	0.00	0.05	0.05	0.01	0.01	0.05	99.59

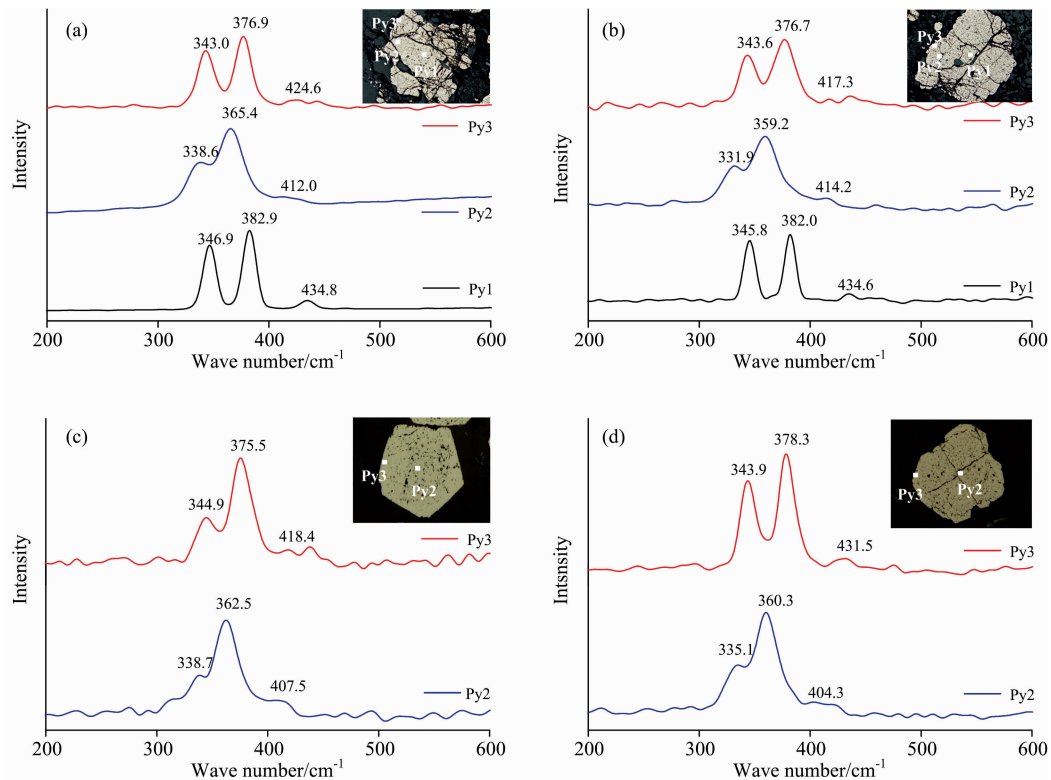


图 2 含砷黄铁矿不同环带区域的原位拉曼光谱图

Fig. 2 In situ Raman spectra of different zones in arsenian pyrite

明显变化。

2.3 拉曼光谱分析

2.3.1 含砷黄铁矿的拉曼光谱分析

拉曼测试显示,含砷黄铁矿具有 3 个较强的散射峰,集中在 331.9~346.9, 359.2~382.9 和 404.3~434.8 cm^{-1} (图 2), 分别对应于黄铁矿的 $\text{Fe}[\text{S}_2]^{2-}$ 变形振动峰(E_g)、 $\text{Fe}[\text{S}_2]^{2-}$ 伸缩振动峰(A_g)和 S-S 伸缩振动峰(T_g), 与 RUEFF 数据库中 R050070 样品的拉曼数据 [343.0, 379.1, 429.7 cm^{-1} (Unoriented 532 nm)]一致。

含砷黄铁矿不同环带区域测定的拉曼位移有所差别,并且呈现出一定的偏移规律(图 2)。Py1 的 E_g , A_g 和 T_g 峰分别集中在 345.8~346.9, 382.0~382.9 和 434.6~434.8 cm^{-1} ; Py2 的 E_g , A_g 和 T_g 峰分别集中在 331.9~338.7, 359.2~365.4 和 404.3~414.2 cm^{-1} , 与内核 Py1 相比, Py2 显著向低频偏移, 偏移量为 8.3~22.8 cm^{-1} 。Py3 的 E_g , A_g 和 T_g 峰分别为 343.0~344.9, 375.5~378.3 和 417.3~

431.5 cm^{-1} , 与 Py2 相比, 显著向高频偏移, 偏移量 3.1~27.2 cm^{-1} 。

2.3.2 毒砂的拉曼光谱分析

毒砂主要发育六个散射峰, 分别集中于 136.2~139.8, 174.8~179.4, 198.9~200.7, 307.0~314.2, 338.5~343.9 和 407.8~410.5 cm^{-1} (图 3), 明显不同于文献[5]中得到的光谱数据, 但与 RUEFF 数据库中 R050071 样品 (131.8, 197.4, 330.5, 410.0 cm^{-1}), 以及文献[14]中报道的毒砂的光谱数据 (129, 169, 192, 304, 332 和 407 cm^{-1}) 相似。这种差异可能主要由于定向测量所致[5]。毒砂不同环带的拉曼位移也显示一定的偏移规律: 其外环带 Apy2 相对于内核 Apy1 基本向低频偏移, 但偏移量较小, 介于 0.7~5.4 cm^{-1} 。部分样品内核 Apy1 不发育与标样 R050071 相一致的 197.4 和 410.0 cm^{-1} 谱峰, 可能与该样品内核区域孔隙发育, 信号采集较弱有关。因此, 在测试实验选择过程中, 应注意尽量选择均匀致密的样品, 避开孔隙或裂隙发育的区域。

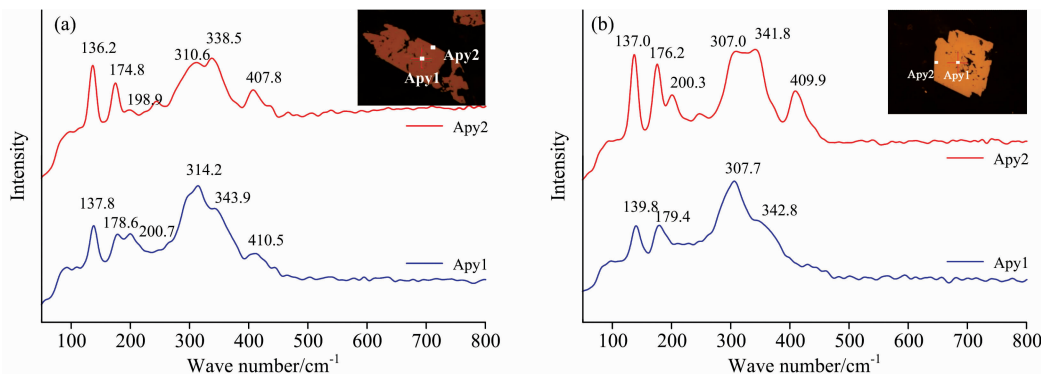


图 3 毒砂不同环带区域的原位拉曼光谱图

Fig. 3 In situ Raman spectras of different zones in arsenopyrite

研究结果显示,白云铺含砷黄铁矿和毒砂不同环带区域测定的拉曼位移具有明显差异,并显示一定的偏移规律,最大偏移量可达 27.2 cm^{-1} 。由于本次研究的矿石样品几乎采自同一深度,其形成的周围环境温度和压力条件影响不明显。因此,结合探针分析结果可知,不同环带区域拉曼谱峰的偏移可能主要与其成分变化相关(主要与 As、Au 含量变化相关),指示了成分变化引起的矿物晶体结构的改变,尤其是其化学键键能、键长和键角的变化[15]。

黄铁矿、毒砂等硫化物的化学键主要是共价键。金属原子 Fe 被成对的阴离子构成八面体配位,这是 SP^3 杂化而形成的充满的价键轨道,电子壳层构型在黄铁矿中为 $[\text{S}_2]^{2-}$, 毒砂中为 $[\text{AsS}]^{3-}$ 。对于双原子分子,其拉曼位移为[15]

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (1)$$

式(1)中, μ 为折合质量, c 为光速 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), k 为力常数 ($10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

$$k = \begin{cases} \frac{aZ_A Z_B Z / \text{CN}}{r^2} & (\text{离子键}) \\ \frac{a'Z / \text{CN} (\chi_A \chi_B)}{r^2} & (\text{共价键}) \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中, a 和 a' 分别为不同分子的结构常数; Z/CN 为键

级; Z 是原子的化合价或离子的电荷数; χ 为元素的电负性; CN 为配位数; r 为 A, B 两原子(或离子)间的距离[15]。

探针结果显示,含砷黄铁矿中 Au 与 As 含量的变化呈典型正相关,在中间环带 Py2 中明显富集。元素面扫分析中未见不均匀的金颗粒分布,指示其主要以不可见金形式存在。前人通过透射电镜、以及电子顺磁共振波谱、穆斯堡尔谱、X 射线吸收近边结构谱等多种谱学手段,研究提出黄铁矿中的不可见金包括:以类质同象置换的方式进入到黄铁矿中的晶格金以及可能以物理或化学吸附作用附着于黄铁矿中的纳米金[11, 13, 16]。

研究中黄铁矿拉曼位移随含金量增加发生显著偏移,指示不可见金可能进入黄铁矿晶格中,以化学结合态形式存在,从而引起了化学键的改变,导致拉曼谱峰的偏移。关于化学结合态金的赋存价态,大部分研究认为其主要以 Au^+ 形式占据铁位置[16]。因此,当 Au^+ 替代 Fe^{2+} 时,与 $\text{Fe}^{2+}-[\text{S}_2]^{2-}$ 键相比, $\text{Au}^+-[\text{S}_2]^{2-}$ 之间的电负性增大,共价键向离子键过渡,力常数 k 减小,从而使振动频率向低频方向偏移;同时,当 Au^+ 替代 Fe^{2+} 时,折合质量 μ 显著增大,也使振动频率减小[15],与本研究测试结果相符。由此可见,含砷黄铁矿中的不可见金可能以类质同象置换的方式进入晶格

中,从而导致拉曼峰振动频率明显向低频偏移。

毒砂是白铁矿型结构的衍生结构,将白铁矿结构中的 $[S_2]^{2-}$ 换成 $[AsS]^{3-}$, 就变成毒砂型结构。毒砂内外环带中金含量无明显变化,认为其拉曼峰的轻微偏移主要受砷变化影响。As 可能以类质同象置换方式替代 S 进入毒砂晶格中。由 $Apy1(Fe_1As_{0.62}S_{1.38}) \rightarrow Apy2(Fe_1As_{0.83}S_{1.17})$, As 替代 S 的量不断增加,元素电负性减小, Z/CN 不变,原子间距增大,键力常数 k 减小,同时折合质量 μ 增加,则拉曼振动频率减小,也向低频偏移。

3 结 论

(1)含砷黄铁矿和毒砂均发育环带结构:由内核到外环带(Py1 \rightarrow Py2 \rightarrow Py3),含砷黄铁矿的 S 和 Fe 含量先减少后增加,As 先增加后减少。Au 与 As 含量的变化呈正相关,均在

Py2 中相对富集。毒砂由内核到环带(Apy1 \rightarrow Apy2), S 和 Fe 含量显著减少, As 含量增加,其他微量元素无明显变化。

(2)含砷黄铁矿 Py1 的 E_g , A_g 和 T_g 峰分别为 345.8~346.9, 382.0~382.9 和 434.6~434.8 cm^{-1} ; Py2 为 331.9~338.7, 359.2~365.4 和 404.3~414.2 cm^{-1} ; Py3 为 343.0~344.9, 375.5~378.3, 417.3~431.5 cm^{-1} 。中间环带 Py2 拉曼峰较 Py1 和 Py3 显著向低频偏移。指示含砷黄铁矿中不可见金可能以化学结合态形式进入黄铁矿晶格中,置换 Fe^{2+} , 引起拉曼位移的偏移。

(3)毒砂主要出现六个拉曼谱峰,分别集中在 136.2~139.8, 174.8~179.4, 198.9~200.7, 307.0~314.2, 338.5~343.9 和 407.8~410.5 cm^{-1} , 外环带 Apy2 相对于内核 Apy1, 砷含量有所增加,拉曼谱峰略向低频偏移。认为毒砂中随 As 替代 S 的量不断增加,力常数 k 减小,折合质量 μ 增加,导致拉曼振动频率减小。

References

- [1] Agangi A, Hofmann A, Wohlgemuth-Ueberwasser C C. *Economic Geology*, 2013, 108(6): 1243.
- [2] Tanner D, Henley R W, Mavrogenes J A, et al. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2016, 171(4): 33.
- [3] Wu Yafei, Fougereuse D, Evans K, et al. *Geology*, 2019, 47(7): 641.
- [4] Utyuzh A. *Physics of the Solid State*, 2014, 56(10): 2050.
- [5] Kharbush S, Andr  s P. *Mineralogical Magazine*, 2014, 78(5): 1287.
- [6] Lawrence D M, Treloar P J, Rankin A H. *Economic Geology*, 2013, 108(2): 199.
- [7] Reich M, Deditius A, Chryssoulis S, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 104: 42.
- [8] Hou Lin, Peng Huijuan, Ding Jun, et al. *Economic Geology*, 2016, 111(2): 331.
- [9] Fougereuse D, Micklethwaite S, Tomkins A G, et al. *American Mineralogist*, 2016, 101(8): 1916.
- [10] Sayab M, Suuronen J P, Molnar F, et al. *Geology*, 2016, 44(9): 739.
- [11] Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, et al. *American Mineralogist*, 2012, 97(8-9): 1515.
- [12] Trigub A L, Tagirov B R, Kvashnina K O, et al. *American Mineralogist*, 2017, 102(5): 1057.
- [13] Reich M, Kesler S, Utsunomiya S, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781.
- [14] Mcguire M M, Edwards K J, Banfield J F, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(8): 1243.
- [15] GUO Gui-juan, ZHANG De-hui, LI Sheng-rong, et al(郭贵娟, 张德会, 李胜荣, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(8): 2435.
- [16] Simon G, Huang H, Penner-Hahn J E, et al. *American Mineralogist*, 1999, 84: 1071.

In Situ Raman Spectra Characterization of Zonal Arsenic-Bearing Pyrite and Arsenopyrite in the Baiyunpu Gold Deposit, Hunan

GAO Shang^{1, 2}, HUANG Fei^{2*}, LIU Jia³, SU Li-min⁴, WANG Wei¹

1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior and System Safety of Traffic Engineering Structures, Shijiazhuang Tiedao University, Hebei Province Technical Innovation Center of Safe and Effective Mining of Metal Mines, Shijiazhuang 050043, China
2. College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China
3. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
4. The Sixth Geological Team of the Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Shijiazhuang 050081, China

Abstract Arsenic-bearing pyrite and arsenopyrite are important gold-bearing minerals in various types of gold deposits. They often develop multi-stage concentric rings, which provide a lot of information for understanding the genesis and formation process of the deposit. The variation characteristics of morphology and composition of zonal arsenic-bearing pyrite and arsenopyrite grains had been fully studied, but no systematic in-situ Raman spectra data have been reported. Meanwhile, the study of Raman peak migration in layered zones can also provide some reference value for understanding the occurrence forms of invisible gold. Electron microprobe analysis results show that arsenic-bearing pyrite decreases first and then increases in S and Fe content from the core to the outer layer (Py1→Py2→Py3), and opposite in As content (up to 10.86% in Py2). The content of Au is positively correlated with that of As, and it is also relatively enriched in Py2 (up to 0.14%). From the core to the outer layer of arsenopyrite (Apy1→Apy2), the S and Fe content decreases, while the As content increases. In situ Raman spectra analysis shows that there are three main Raman peaks in different layered zones of arsenic-bearing pyrite, corresponding to Fe-[S₂]²⁻ deformation vibration peak (E_g), Fe-[S₂]²⁻ stretching vibration peak (A_g) and S-S stretching vibration peak (T_g) of pyrite, respectively. The Raman shifts of inner core Py1 are concentrated in 345.8~346.9, 382.0~382.9 and 434.6~434.8 cm⁻¹. That of intermediate zone Py2 are concentrated in 331.9~338.7, 359.2~365.4, 404.3~414.2 cm⁻¹; and that of outer zone Py3 are 343.0~344.9, 375.5~378.3 and 417.3~431.5 cm⁻¹. The Raman peaks of Py2 shift significantly to low frequency with the offset ranging from 3.1 to 27.2 cm⁻¹. It is concluded that the Raman shift change of pyrite is mainly related to the substitution of As and Au ions. The invisible gold in arsenic-bearing pyrite may enter the lattice in the form of chemical bonding state, resulting in the change of chemical bonding force constant and reduced mass, and it leads to the decrease of Raman peak vibration frequency and the shift to low frequency. There are six Raman peaks in arsenopyrite of 136.2~139.8, 174.8~179.4, 198.9~200.7, 307.0~314.2, 338.5~343.9 and 407.8~410.5 cm⁻¹, which is similar to the data of R050071 sample in RUEFF database and some reference value in relevant pieces of literature. In addition, the Raman peaks of Apy2 shift slightly to low frequency related to Apy1, and the offset ranges from 0.7 to 5.4 cm⁻¹. We thought that the change of Raman shifts in arsenopyrite is mainly related to the vibration migration caused by the isomorphic substitution of S ions by As ions. The study on in-situ Raman spectra characteristics of zonal arsenic-bearing pyrite and arsenopyrite from Baiyunpu samples provide abundant Raman spectra data for the identification of pyrite and arsenopyrite minerals with different compositions, and provide an important reference for revealing the frequency shift of Raman peaks measured in different layered zones and exploring the existence state of invisible gold.

Keywords Arsenic-bearing pyrite; Arsenopyrite; Growth zoning; In situ Raman spectra; Frequency shift

(Received Jul. 13, 2019; accepted Nov. 25, 2019)

* Corresponding author