МЕТОДИКА НА ИНФРАЧЕРВЕНАТА СПЕКТРОМЕТРИЯ И ПРИЛОЖЕНИЕ В ИЗСЛЕДВАНИЯТА НА ХИДРОТЕРМАЛНИТЕ ПРОМЕНИ ВЪВ ВИСОКОСУЛФИДНИ СИСТЕМИ

Мариана Трифонова
БММ ЕАД, София 1000; mariana.kasrheva@dpm-group.com

РЕЗЮМЕ. Отражателната спектроскопия е аналитична техника, използваща енергията на вълната във видимия, близкия до видимия и късовълновия инфрачервен диапазон на електромагнитния спектър. Абсорбцията на инфрачервени вълни от определени атоми и молекули е функция на техните атомни структури. Формирания спектрален отговор или отразен спектър се състои от зони на отражение и по-тесни зони на поглъщане, които със своята специфична форма, дълбочина и вълнова позиция са идентифициращ белег на минералните фази. Някои променителни минерали, съдържащи хидроксилна група, сулфатен или карбонатен радикал или вода са осособено чуствителни към късовълновата инфрачервена енергия. Всеки тип рудна минерализация се отличава със специфична минерална асоциация в зоните на хидротремална околорудна промяна и затова бързото и точно определение на променителните минерали е съществен момент в проучването особено във високосулфодни епитермални системи. В приложените примери от руден район Бор – Източна Сърбия и рудник Челопеч – Панагюрски Руден район, България е налице високосулфидна златно – медна минерализация и хидротермална промяна, представена от кварц, дикит, каолинит, алунит.Сравнително по-рядко в спектралните криви се установяват по-високотемпературни минерали като пирофилит, диаспор и топаз. Рудните зони с високи съдържания асоциират с кварц-дикитова промяна.

APPLICATION OF THE METHOD OF INFRA-RED SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF HYDROTHERMAL ALTERATIONS IN HIGH-SULPHIDE SYSTEMS

Mariana Trifonova
BMM, Sofia 1000; mariana.kasrheva@dpm-group.com

ABSTRACT. Reflectance spectroscopy is an analytical technique using the energy in the Visible, Near Infrared and Short Wave Infrared regions of the electromagnetic spectrum. Certain atoms and molecules absorb energy as a function of their atomic structures and form a reflectance spectrum, with absorption features identifying mineral phases. SWIR is particularly sensitive to the many alteration minerals consisting of hydroxyl, sulfate and carbonate radicals and water. Accurate and fast determination of the mineral assemblages assists the alteration- mineralisation type definition and is a very useful tool in mineral exploration particularly in the epithermal high sulphidation environment. In the examples included from Bor area – Eastern Serbia and Chelopech ore deposit, Panaguyrishte ore district high sulphidation mineralization associates with advanced argilic alteration (quartz, dikite, kaolinite, and alunite). Higher temperature minerals Pyrophillite, Diaspore and Topaz are less abundant in the spectral mineral data. High grade mineralisation is closely connected with quartz-dikite alteration assemblage.

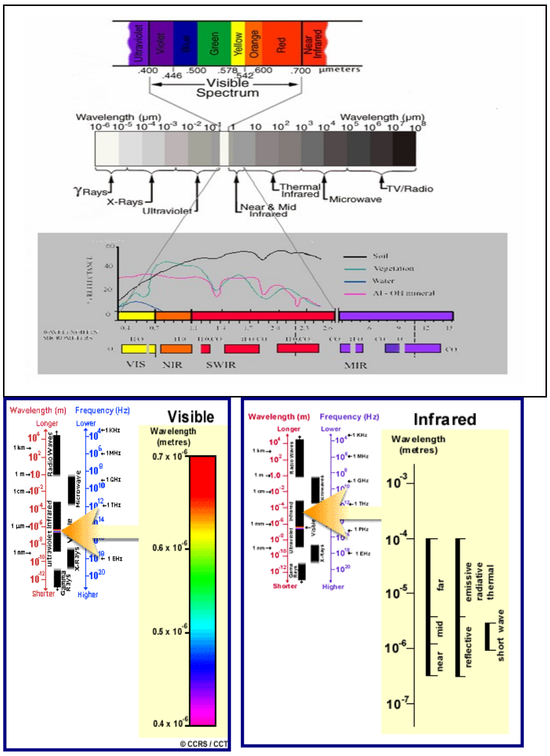
Въведение

Рефлекторната инфрачервена спектрометрия е аналитична техника, позната и използвана от химици и минералози още в началото на миналия век. До средата 40-те години на XX век приложението и е твърде ограничено – за научни изследвания в областта на минералогията и химията. През 70 -те – 90-те години на миналия век се появяват множество публикации върху теоретични и практически аспекти на инфачервената спектрометрия, създават се спектрални библиотеки въз основа на изследване на глинести минерали в почви и скали създадена е минерална спектрална дата в късовълновия инфрачервен диапазон (SWIR) на спектъра. (Hunt et al., 1971; Clark et al., 1990; Hauff, 1993; по Hauff, 1999).

Популяризирането на дистанционните методи на изследване върху сателитни платформи – Landsat TM, ASTER, AVIRIS и др. и все по-успешното им приложение в геоложкото картиране дава още по-силен тласък в развитието на направлението. Същевременно нараства нуждата от по-прецизни спектрални уреди с по-масова употреба и по-кратък цикъл на събиране и обработка на информация. Така се създават и полевите спектрометри GER – IRIS, ASD – Field Spec Pro и PIMA.

Методика и апаратура за спектрални изследвания с инфрачервена светлина

Техниката на инфрачервената спектрометрия използва енергията на отразената вълна във видимия (VIS 400 – 700 nm) и късовълновия инфрачервен (NIR 700 – 1300 nm ; SWIR 1300 – 2500 nm) диапазон на електромагнитния спектър (фиг. 1). Методът е базиран на абсорбционните и отражателни свойства на минералите, като функция на химичните връзки в тях. Спектралната отражателна способност на минералите се обуславя също и от някои физико-химични характеристики на минералните фази, степен на кристалинност и подреденост на структурите, размер и ориентировка на кристалите, наличие на вода в междуслойните протсранства и др.



Фиг. 1. Диапазони на електромагнитния спектър

Механизми на абсорбция. Енергията на инфрачервената вълна се разпространява в кристалните структури на минералите посредством електронни преходи от различни енергийни нива. Спектралния отговор се формира от абсорбцията на вълни в определена част на спектъра. Няколко електронни процеса обуславят абсорбционните свойства на минералните фази във видимия и късовълновия диапазон на спектъра (Таблица 1).

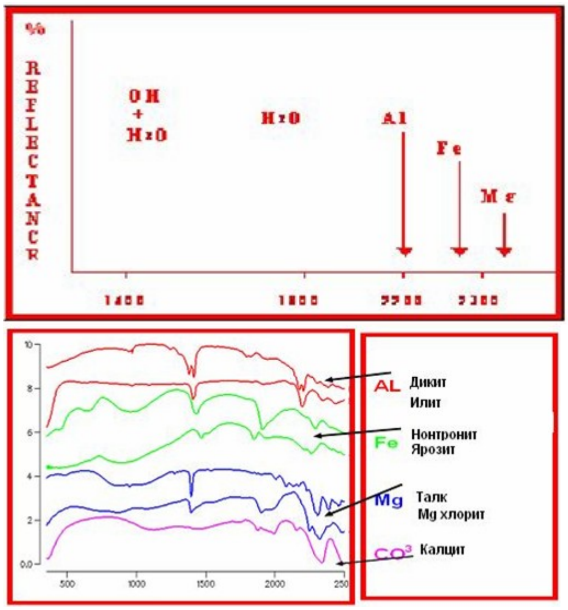
Таблица 1
Механизми на абсорбция в отделни диапазони на електромагнитния спектър

Диапазон от спектъра	Доминиращ абсорбционен механизъм
VIS (400 – 700nm)	Трансфер на заряди – катионни преходи
VIS/NIR (700 – 1300nm)	Дефекти в кристалната решетка, катионни преходи
SWIR (1300 – 2500nm)	Вибрационни преходи в химичните връзки геометрия на структурите на катиони координирани с OH, SO_4, CO_3

Доминиращия механизъм на абсорбция в късовълновия инфрачервен диапазон на спектъра (SWIR) са вибрационните процеси. Те са функция на химичния състав на минералите. Вибрационните състояния на различни енергетични нива и абсорбцията се проявяват при определени вълнови позиции (Табл. 2, фиг. 2)

Таблица 2
Основни абсорбционни характеристики

Всеки минерал, активен и детектуем във видимия и късовълнови инфрачервен диапазон притежава специфично съчетание от спектрални характеристики, комбинирани в уникален за минерала отразен спектър. Зоните на абсорбция, проявени като минимуми в спектралната крива притежават диагностични честота или вълнова дължина и ширина, измерена като разстояние между две инфлексни точки. Тези параметри се обуславят от йонните радиуси на елементите, които предопределят дължините на химичните връзки молекулите изграждащи съединението (минерала). Всяка химична връзка вибрира в специфично енергийно ниво, което се проектира в спектралния отговор в определена вълнова позиция.



Фиг. 2. Основни вълнови позиции (в нанометри) на някои катиони, детектуеми в SWIR при свързването им с вода, карбонати и хидроксилни групи и спектрални криви на някои от най-честите минерали

SWIR спектрометрия е особено чувствителна към структурите на глинестите минерали, съдържащи молекулярна вода и хидроксил в координация с алуминиеви катиони, а така също и към някои други минерали и групи, съставени от карбонатни и сулфатни радикали. Такива минерали са често асоциирани с процесите на хидротермални промени – карбонати, ярозит, алунити пирофилит, хлорити и др. Това прави метода особено ценен в проучвателните дейности при картиране

Вълнова позиция	Абсорбционен механизъм	Минерална група
~ 1.4 µm	OH и вода	Глинести минерали, сулфати, хидроксиди, зеолити, алумосиликати
~ 1.56 µm	NH_4	NH_4 – съединения
~ 1.8 µm	OH	Сулфати
~ 1.9 µm	Molecular water	Смектити, зеолити
~ 2.02 – 2.12 µm	NH_4	NH_4 – съединения
~ 2.2 µm	AL - OH	Алуминий съдържащи глини, сулфати, Al-слюди, Al- силикати
~ 2.3 µm	CO_3^{-2}, Fe - OH, Mg - OH	Карбонати, амфиболи, хлорити

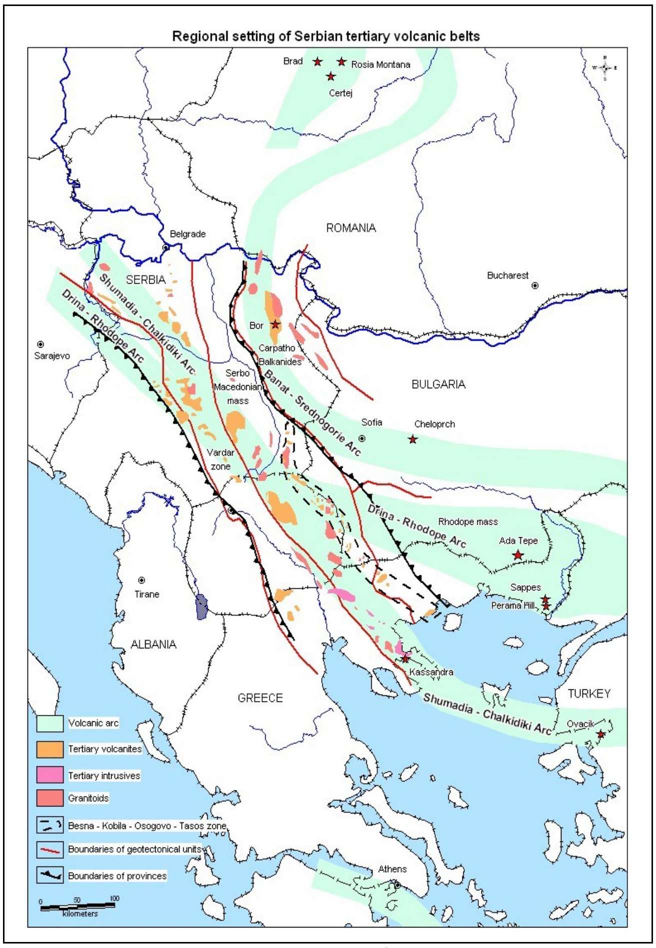
на хидротрермални промени и определяне на типовете минерализация.

Фиг. 3. Работа с полеви спектрометър TerraSpec™

Спектралните изследвания се извършват с полеви спектрометър Terra Spec™ (фиг. 3), произведен от американската компания ASD. Уредът работи в диапазона на видимите и инфрачервени лъчи, описан по-горе. Снабден е с три детектора: за видимия и близкия до видимия инфрачервен диапазон (VNIR: 350-1050 nm); и два детектора за късовълновия инфрачервен диапазон. (SWIR1: 900-1850 nm; SWIR2: 1700-2500 nm). Апаратурата включва генератор на лъчение, лампа за директно облъчване на обекта, свързана с фиброоптичен кабел към сензорите и компютър със софтуер за директно възпроизвеждане на спектралния запис във вид на крива. Фиброоптичния кабел провежда светлинната енергия към обекта на опробване и връща отразения сигнал, който се проектира върху холографска дифракционна решетка, като се разбива на отделни вълнови компоненти или канали. Последните се насочват към сензорите, които отчитат каква част от енергията е е преминала през пробата, погълната или отразена и композират спектралната крива.

Спектрални изследвания в района на гр. Бор, Източна Сърбия

Зоните на хидротермална промяна и минерализация в района на Бор, Източна Сърбия са тясно привързани към вулкански тела и структури от Тимокския магматогеген комплекс (Karamata, Knejevic – Djordevic, Milovanovic, 2002). Той е част от регионалната Банат-Средногорска металогенна зона (фиг. 4). Произхода му се свързва със субдукция на океанска литосфера в западната част на Вардарския океан. Изграден е от вулкански и субвулкански скали, продукт на двуфазно проявена магмена дейност: андезити и андезит – дацит порфирити от първата магматогенна фаза (турон – кониас) и амфибол – пироксенови андезитобазалти и монцонит – диоритови интрузиви от втората фаза на магмена дейност, проявена през маастрихт – кампан.

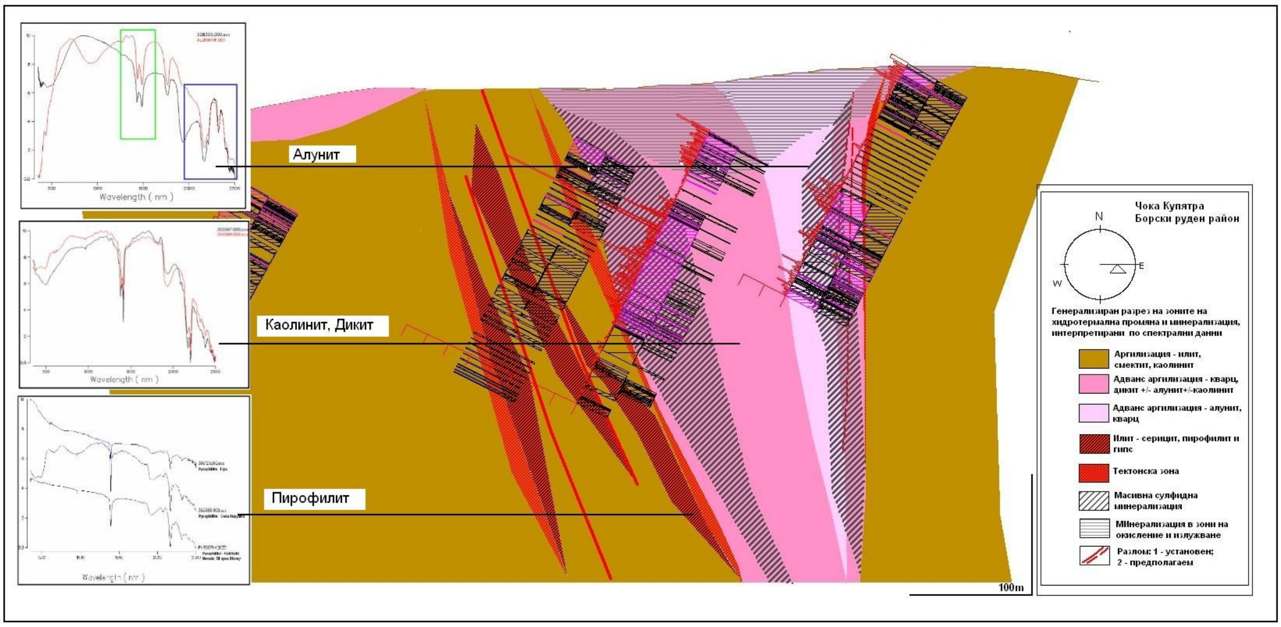


Фиг. 4. Металогенна карта на част от ЮИ Европа – България и Сърбия

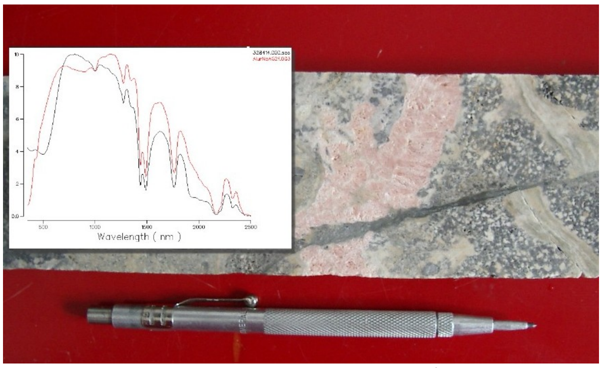
Андезитовите скали изграждат стратовулкани и големи маси от вулканокластичен материал и са повсеместно и интензивно засегнати от хидротермални промени (фиг. 5). В тясна връзка с тези процеси е и наличието на високосулфидна минерализация, вместена предимно във вулканските канали.

В централните части на вулканските структури се оформят стръмни и тесни зони на брекчиране с алунит – кварцова метасоматоза, като в дълбочина и в латерално направление минералната асоциация се допълва от дикит, каолинит, пирофилит, диаспор, топаз и др.

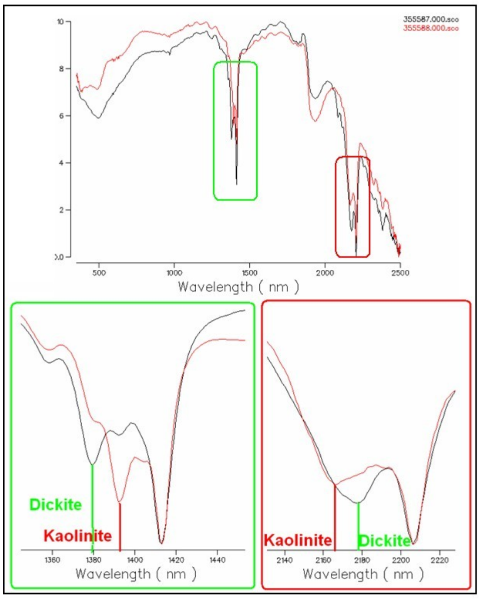
Алунит, установен по спектрален път е широко застъпен както в повърхностни разкрития в рамките на зоните на киселинно излужване ("кварцови шапки"), така и в дълбочина до 450 m, в стръмни зони на хидротремално брекчиране (по сондажни данни) (фиг. 6).



Фиг. 5. Генерализиран разрез на зоните на хидротермална промяна и минерализация, интрепретирани по спектрални данни, района на вр. Чока Купятра, Борска рудна зона



Фиг. 6. Едрикристален алунит в жила – вр.Чока Коруга, Борски руден район



Фиг. 7. Спектрални криви на дикит и каолинит. Двойни абсорбционни форми, проявени при дължини на вълни 1380 и 2178 nm за дикит и 1394 и 2165 nm за каолинит

По някои специфични детайли в спектрите на алунит от района на Бор (позиция на дублетите в 1400 nm вълнови диапазон; наличие на абсорбции в 2400 nm; форма на минимумите при 2200 nm дължина на вълната) може да се предположи че състава му варира от калиев – до набогатен на натрий, без да доминира някой от двата компонента, което от своя страна е индикация за произхода му като резултат от смесване на метеорни води и магматогенни флуиди (Hauff, 2003).

Масов минерал, детектиран в спектрите от района на Бор е дикитът. Спектралните му криви са с ясно изразени, дълбоки и тесни зони на абсорбция, които свидетелстват за висока степен на кристалинност и подреденост на структурата, резултат от кристализация във високотемпературен режим. Това е и принципната разлика между дикита и каолинита (фиг. 7), последния е по-нискотемпературен представител на каолинитовата група, в спектрално отношение продуцира по-неясни спектрални криви а в хидротремалния зонален модел оформя по-дистални зони или супергенно наложени промени.

Масивна сулфидна минерализация често с промишлено значение (Бор) е асоциирана с дикитовите интервали от аргилизитовата зона. В латерално направление минералната асоциация се променя към илит – смектит и каолинит, което е и своеобразен индикатор за понижаване на температурния режим и киселинността на средата с отдалечаване от хидротермалния източник. Много често двете аргилизитови зони се отделят чрез разломни системи, по които вероятно са се извършвали значителни придвижвания (вертикални и хоризонтални).

При спектралните изследвания в района западно от гр. Бор (вр. Чока Купятра, Чока Коруга) се установява специфична промяна по андезити, маркирана от появата на пирофилит +/- серицит +/- гипс, като се запазва първичната порфирна текстура на скалата.Този тип промяна е лимитиран от разломни нарушения със стръмно западане. Такава минерална асоциация се интерпретира като формирана в дълбочинна обстановка при високи температури (<300С°) и при възходящо движение и охлаждане на магматогенен флуид (Hemley, 1969; Sverievski et al., 1991, по Hedenquist et al. 1998). В цялостната концепция на хидротермалните системи този тип промяна е дефиниран като интермедиална аргилизация, маркираща прехода от епитермална към порфирна среда (Hedenquist et al., 2000)

Спектрални изследвания на зони на хидротремална промяна от р-к Челопеч, България

Находище Челопеч се намира в северната част на Панагюрския руден район, част от Банат – Средногорската металогенна зона (фиг. 4). Определено е като епитермално вискосулфиден тип находище (Strashimirov et al., 2002), вместено в субвулкански андезитиви туфи и туфобрекчи. Вместващите скали са датирани по циркони с $^{206}Pb/^{238}U$ изотопи и е определена възраст от 91.45±0.15 Ma (Chambefort et al., 2007), която се приема за максимална възраст на минерализацията.

Типичните за високосулфидните системи стилове и типове хидротремална промяна са застъпени в находището: прогресивна аргилизация – вторични кварцити с алунит, дикит, каолинит, асоцииращи с рудните тела и кварц – серицитова към пропилитова промяна в периферните участъци.

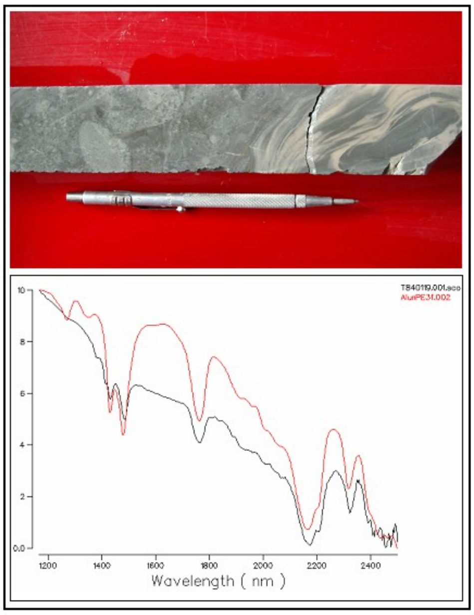
Спектрални изследвания са проведени и в двете рудни тела (централно и западно), на нива 330-260 m от подземните изработки, както и на образци от сондажна ядка.

Най-честият минерал, установен в спектрите е дикитът. Той се явява като заместване по порфири в андезитите, частично или пълно заместване на късове в кластичните разновидности, запълващ празнини на излужване или порови пространства, а също така и като жилки или налепи по пукнатини (фиг. 8). Дори и в малки количества в пробите, той е лесно детектуем поради силния спектрален отговор и ясно изразените двойни абсорбциоони зони (дублети) при дължини на вълната 1380 и 2175 nm.

Сулфидната минерализация във вид на впръснат и масивен пирит или пирит – енаргитови жилки е тясно привързана именно към интервалите с преобладавне на дикит и кварц.

Сравнително по-ограничено е разпространението на алунита. Засега той е установен като зона в само в зпадното рудно тяло. Явява се като финни впръслеци или финокристален кварц – алунитов матрикс и в единични случаи – като по-едри агрегати или жилки, но в асоциация с кварц. Придава леко розов оттенък на скалата, но е сравнително труден за макроскопско наблюдение. Спектралното му разпознаване обаче е твърде лесно, тъй като има силно изразени абсорбционни свойства и характерна спектрална крива (фиг. 9).

Фиг. 8. Дикит, заместващ порфирии класти и като секущи жилки във високоминерализирана зона в западното рудно тяло на нах. Челопеч.

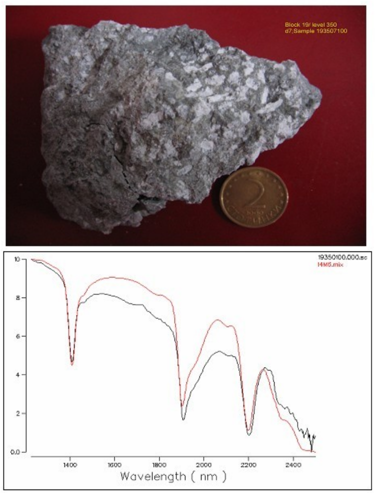


Фиг. 9. Финокристален алунит – кварцов матрикс с ламинирана текстура и спектър на пробата, сраванена с крива на аунит (100%) от спектралната библиотека

Абсорбцията при дължина на вълна 1400 nm е твърде специфична за алунитовите спектри. Проявява се под формата на дублет, като позицията на втория минимум се използва за относително разграничаване на калиевите и натриеви разноводности. Абсорбция между 1478 – 1486 nm е характерна за калиевите алунити, а над 1486 – до 1495+ nm – за натриевите. Наличието на два малки, но ясно изразени минимума в диапазона 2430-2470 nm са индикация също за калий доминиран състав. За съжаление обаче тези абсорбции не винаги са ясно изразени, поради появата на шум в края на резолюцията на спектрометъра. Анализирайки тези детайли от спектрите на алунит от нах.Челопеч можем да съдим за преобладаващо калиев състав, което според Hauff (2003) е указание за предимно магматогенния му произход. Алунит-кварцитовите зони асоциират с минерализация, но с относително по-ниски съдържания на злато и мед, в сравнение с минерализацията от кварц-дикитовите зони.

В централното рудно тяло се наблюдава тенеденция на заместване на дикита от каолинит и халоазит – по-нискотемпературните членове на каолинитовата група глинести минерали и слабо изразена зоналност в северозапад – югоизточно направление от каолинит–дикит–пирофилит. Пирофилит е определен в единични спектри, но появата му в асоциация с дикит и кварц е указание за повишаване на температурния режим и удълбочаване на средата при ниски стойности на pH.

Извън зоните на кварцова метасоматоза и прогресивна аргилизация, най-честият минерал, детектиран по спектрален път е илитът и илит-смектитотовите смесенослойни глини (фиг. 10).



Фиг. 10. Илит-смектит по плагиоклазови порфири в пропилитизиран андезит и спектрална крива на пробата, сравнена с компютърно генерирана микстура Смектит 60/Илит 40

Илитът е разпространен в обширни зони на повсеместна кварц–серицитова промяна с фино впръсната пиритизация. Прослояванатео на илитовата структура със смектотови слоеве или OH–групи се отразява на спектралната крива, като заглажда абсорбционните форми и намалява степента на подреденост на структурата. Такива спектри продуцират илитите от външните пропилитови зони или стрити и глинясали материали от тектонски зони. Последните обаче с а твърде шумни и деформирани поради силния матрикс ефект и разпръскване на сигнала.

Минералната асоциация в спектралната серия от нах. Челопеч се допълва от сулфати – най-често гипс и ярозит, като късни фази на хидротермална промяна и окисление на сулфиди и рядко – крабонати като жилна фаза в дисталните пропилитови зони.

Заключение и дискусия

Приложението на инфрачервената спектрометрия и използването на преносими спектрални уреди е безспорно предимство в картирането на хидротермални промени, свързани с високосулфиден тип минерализация. Бързото идентифициране в реално време на глинести минерали и някои сулфати с дискретна проява е от изключително важно значение за установяване на физикохимични параметри на средата (температура, дълбочина, киселинност, соленост, степен на окисление и др.), детерминиращи съответен тип минерализация и съответно ниво в хидротермалната система.Методът обаче все още има някои недостатъци, които затрудняват в известна степен геоложката интерпретация на получената спектрална дата и нейното коректно пространствено и обемно моделиране:

- ✓ Качествена информация – установява присъствието на даден минерал, но не и неговото количество; Особено важно в композитни спектри (микстури);
- ✓ Идентифицират се тези минерали, които са с най-силен спектрален отговор;
- ✓ Точността в идентификацията на спектрално активните минерали се ограничава в рамките на спектралните библиотеки, заложени в оперативния софтуер;
- ✓ Дискретно измерване, ограничено в сканиращото поле на лампата. Компенсира се с по-голям брой измервания.

ЛИТЕРАТУРА

Chambefort, I., Moritz, R., von Quadt, A. 2007. Petrology, geochemistry and U–Pb geochronology of magmatic rocks from the high-sulfidation epithermal Au–Cu Chelopech deposit, Srednogorie zone, Bulgaria. – *Mineraluim Deposita (e-version).*

Hauff, L. P., A. Thompson, A. J. Robytaille. 1999. Alteration Mapping in Exploration : Application of Short-Wave Infrared (SWIR) Spectroscopy: *SEGG Newsletter*, *39*.

Hauff, L. P., 2003. *Applied Reflectance Spectroscopy. Chapter* 3, p. 15.

Hedenquist, J. W., J. R. Arribas, J. Reynolds. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast – Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au Deposts, Philipines. – *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geologists, 93*, 4.

Hedenquist, J. W., J. R. Arribas, E. Gonzales-Urien. 2000. Exploration for Epithermal Gold Deposits. – *SEG Reviews, 13*, 245-277.

Karamata, S., V. Knejevic-Djordevic, D. Milovanovic. 2002. A Review of the evolution of Upper Cretaceous – Paleogene magmatism in the Timok Magmatic Complex and the associated mineralisation. – *Geology and Metallogeny of Copper and gold deposits in the Bor metallogenic zone. Reports,* 15-29.

Strashimirov, S., R. Petrunov, M. Kanazirski. 2002. Porhpyry copper mineralization in the Central Srednogorie zone, Bulgaria. – *Mineraluim Deposita*, *37*, 6/7, 587-598.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Приложна геофизика", ГПФ